

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E
INFORMÁTICA INDUSTRIAL**

RICARDO ROSSASI GERALDO

**DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO RÁDIO-226 EM FOSFOGESSO USADO
COMO ADIAÇÃO AO CLÍNQUER POR MEIO DE MEDIDAS DE RADÔNIO-222**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2021

RICARDO ROSSASI GERALDO

**DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO RÁDIO-226 EM FOSFOGESSO USADO
COMO ADIAÇÃO AO CLÍNQUER POR MEIO DE MEDIDAS DE RADÔNIO-222**

**Determination of radium-226 activity in phosphogypsum used as an addition to clinker
by means of radon-222 measurements**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Ciências” – Área de Concentração: Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Sergei Anatolyevich Paschuk.

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Carvalho Barreto.

CURITIBA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



RICARDO ROSSASI GERALDO

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO RÁDIO-226 EM FOSFOGESSO USADO COMO ADIAÇÃO AO CLÍNQUER POR MEIO DE MEDIDAS DE RADÔNIO-222

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Área de concentração: Engenharia Biomédica.

Data de aprovação: 21 de Julho de 2021

Prof Sergei Anatolyevich Paschuk, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Hugo Reuters Schelin, Doutorado - Instituto de Pesquisa Pele Pequeno Principe - Ipppp

Prof.a Janine Nicolosi Correa, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Rafael Carvalho Barreto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Walmor Cardoso Godoi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 21/07/2021.

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu senhor, que me sustenta e me protege em todos os momentos da minha vida, pela provisão e misericórdia, pelos livramentos e pelas conquistas que me permitiu alcançar, a Ele toda honra e glória.

À Priscila, minha esposa amada e companheira, pelo apoio prestado nas horas mais difíceis.

À minha filha Eduarda amada que me faz sorrir todos os dias.

Aos meus pais que tanto amo, por uma vida de dedicação, amor e cuidado.

Ao meu orientador professor Sergei Anatolyevich Paschuk por todo conhecimento transmitido.

Ao meu co-orientador professor Rafael Carvalho Barreto pela grande ajuda e apoio na formalização empírico-matemática do trabalho.

À professora Janine Nicolosi Corrêa pelos ensinamentos, pelo apoio e sugestões.

Aos pesquisadores Guilherme Zahn e Paulo Sergio Cardoso Silva do IPEN pela ajuda nas análises de radiometria.

À UTFPR pelo curso ofertado.

Ao CPGEI pela oportunidade de fazer o curso.

Aos meus amigos do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UTFPR por terem contribuído direta ou indiretamente durante a realização do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento (001).

RESUMO

GERALDO, R. R. Determinação da atividade do rádio-226 em fosfogesso usado como adição ao clínquer por meio de medidas de radônio-222. 2021. 83 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

A utilização do fosfogesso pela indústria cimenteira é uma alternativa viável em substituição ao gesso natural na produção do clínquer usado na fabricação do cimento Portland e seu emprego pode resultar em benefícios econômicos. Este resíduo é um subproduto gerado em larga escala pelas indústrias de fertilizantes fosfatados durante a produção do ácido fosfórico pelo processo úmido. É um passivo ambiental constituído por impurezas como fluoretos, metais pesados além de apresentar radionuclídeos das séries do ^{238}U , ^{232}Th além do ^{40}K em sua composição. A estocagem deste insumo é feita a céu aberto nas proximidades das indústrias produtoras gerando impactos ambientais devido à poluição dos lençóis freáticos e nascentes e degradação do solo. Um dos elementos radioativos encontrado na composição do fosfogesso é o ^{226}Ra precursor do ^{222}Rn . Estes elementos são responsáveis pelo maior nível de exposição interna a radiação ionizante a que o ser humano é submetido ao longo da vida. O radônio é um gás que quando inalado se apresenta como um potencial causador de câncer pulmonar. Assim, o objetivo deste trabalho foi medir a concentração de ^{222}Rn usando o detector AlphaGUARD (Saphymo GmbH) em argamassa de gesso/fosfogesso e argamassa de cimento com diferentes composições e a partir dessas concentrações inferir a concentração de atividade do ^{226}Ra por meio da aplicação de um modelo físico-matemático simplificado. Os valores obtidos por este método foram comparados aos valores obtidos pela técnica de espectrometria gama a fim de mostrar a viabilidade do uso do modelo físico-matemático simplificado na determinação da concentração de atividade do ^{226}Ra em materiais. Os valores da concentração de atividade do ^{226}Ra , medidos em Bq/kg, obtidos pelo modelo físico-matemático para os corpos de prova analisados foram de $6,2\pm 0,8$; $6,0\pm 3,4$; $10,0\pm 5,1$; $4,3\pm 3,3$ e 22000 ± 43000 , respectivamente. Os valores obtidos pela espectrometria gama, em Bq/kg, foram de 8 ± 2 ; $16,7\pm 1,3$; $8,8\pm 0,7$; $7,7\pm 0,7$ e 927 ± 31 , respectivamente. Os valores encontrados para a concentração de atividade do ^{226}Ra por ambas as técnicas para os corpos de prova de argamassa de gesso/fosfogesso e para as argamassas são estatisticamente iguais, mostrando que a aplicação do modelo físico-matemático simplificado é uma alternativa economicamente viável em substituição a espectrometria gama na determinação da concentração de atividade do ^{226}Ra em materiais. A CNEN em sua norma nº 147 estabelece um valor limite de 1000 Bq/kg para a atividade do ^{226}Ra empregado na indústria cimenteira. Considerando os valores encontrados para a concentração de atividade deste radionuclídeo por ambas as técnicas estarem muito abaixo do limite estabelecido, não se observam restrições para seu emprego na indústria cimenteira.

Palavras chave: Rádio. Radônio. Fosfogesso. Modelo físico-matemático semi-empírico.

ABSTRACT

GERALDO, R. R. Determination of radium-226 activity in phosphogypsum used as an addition to clinker by means of radon-222 measurements. 2021. 83 p. Dissertation - Graduate Program in Electrical Engineering and Industrial Informatics, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

The use of phosphogypsum by the cement industry is a viable alternative to replace natural plaster in the production of clinker used in the manufacture of Portland cement and its use can result in economic benefits. This waste is a by-product generated on a large scale by the phosphate fertilizer industries during the production of phosphoric acid by the wet process. It is an environmental liability consisting of impurities such as fluorides, heavy metals in addition to presenting radionuclides from the ^{238}U , ^{232}Th series in addition to ^{40}K in their composition. The storage of this input is done in the open in the vicinity of the producing industries, generating environmental impacts due to the pollution of groundwater and springs and soil degradation. One of the radioactive elements found in the phosphogypsum composition is the ^{226}Ra precursor to ^{222}Rn . These elements are responsible for the highest level of internal exposure to ionizing radiation that human beings are subjected to throughout their lives. Radon is a gas that when inhaled presents itself as a potential cause of lung cancer. Thus, the objective of this work was to measure the concentration of ^{222}Rn using the AlphaGUARD detector (Saphymo GmbH) in plaster/phosphogypsum mortar and cement mortar with different compositions and from these concentrations to infer the activity concentration of ^{226}Ra by applying a simplified physical-mathematical model. The values obtained by this method were compared to the values obtained by the gamma spectrometry technique in order to show the feasibility of using the simplified physical-mathematical model in determining the activity concentration of ^{226}Ra in materials. The values of ^{226}Ra activity concentration, measured in Bq/kg, obtained by the physical-mathematical model for the analyzed specimens were 6.2 ± 0.8 ; 6.0 ± 3.4 ; 10.0 ± 5.1 ; 4.3 ± 3.3 and 22000 ± 43000 , respectively. The values obtained by gamma spectrometry, in Bq/kg, were 8 ± 2 ; 16.7 ± 1.3 ; 8.8 ± 0.7 ; 7.7 ± 0.7 and 927 ± 31 , respectively. The values found for the ^{226}Ra activity concentration by both techniques for the plaster/phosphogypsum mortar specimens and for the mortars are statistically equal, showing that the application of the simplified physical-mathematical model is an economically viable alternative in substitution gamma spectrometry in determining the concentration of ^{226}Ra activity in materials. CNEN in its norm n° 147 establishes a limit value of 1000 Bq/kg for the ^{226}Ra activity employed in the cement industry. Considering the values found for the activity concentration of this radionuclide because both techniques are well below the established limit, there are no restrictions for its use in the cement industry.

Keywords: Radium. Radon. Phosphogypsum. Semi-empirical physical-mathematical model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transporte do gás radônio através dos poros do material.....	28
Figura 2 - Processo de produção do ácido e geração do fosfogesso.....	37
Figura 3 - Lagoas de sedimentação de fosfogesso (A) e pilhas de fosfogesso a céu aberto (B)	37
Figura 4 - Moldagem dos corpos de prova de gesso/fosfogesso	43
Figura 5 - Corpos de prova de gesso/fosfogesso	44
Figura 6 - Corpos de prova de argamassa de cimento	45
Figura 7 - Corpos de prova de concreto	46
Figura 8 - Separação e pesagem dos materiais	47
Figura 9 - Corpos de prova em processo de cura	48
Figura 10 - Espectrômetro gama e sistema de aquisição de dados.....	49
Figura 11 - Ventilação em circuito aberto	51
Figura 12 - Sistema usado na medida da taxa de exalação de radônio.....	52
Figura 13 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento.....	58
Figura 14 - Curva obtida para os corpos de prova de concreto	59
Figura 15 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de gesso/fosfogesso	60
Figura 16 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento A.....	61
Figura 17 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento B.....	62
Figura 18 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento C.....	63
Figura 19 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento A*.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Série do Urânio.....	18
Tabela 2 - Série do Actínio.....	19
Tabela 3 - Série do Tório.....	19
Tabela 4 - Concentração do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em diferentes tipos de rochas.....	21
Tabela 5 - Concentrações médias da atividade dos radionuclídeos presentes no solo de diferentes países.....	22
Tabela 6 - Concentração dos elementos ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em materiais de construção.....	24
Tabela 7 - Composição do clínquer obtido por uma planta industrial.....	31
Tabela 8 - Composição química do cimento Portland constituído apenas por clínquer.....	31
Tabela 9 - Concentração de atividade de radionuclídeos presentes no cimento Portland.....	32
Tabela 10 - Concentração de atividade, em Bq/kg, do ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em cimento Portland de diversos países.....	32
Tabela 11 - Processos empregados na produção de ácido fosfórico.....	35
Tabela 12 - Percentual máximo permitido de fosfogesso adicionado ao gesso natural não radioativo.....	38
Tabela 13 - Composição química do fosfogesso obtido durante a produção do ácido fosfórico por dois processos.....	39
Tabela 14 - Materiais utilizados na fabricação de argamassa de cimento.....	45
Tabela 15 - Materiais utilizados na fabricação do concreto.....	46
Tabela 16 - Composição dos corpos de prova de argamassa de cimento.....	47
Tabela 17 - Grandezas associadas aos corpos de prova analisados.....	56
Tabela 18 - Concentração de atividade do ^{226}Ra	65
Tabela 19 - Atividade específica dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U e ^{40}K , para os materiais analisados.....	65
Tabela 20 - Comparação entre a atividade específica do ^{226}Ra obtida pelo modelo físico-matemático versus espectrometria de raios gama.....	66
Tabela 21 - Diferença entre os valores e o erros associados à atividade específica do ^{226}Ra obtidos pelas diferentes técnicas.....	66
Tabela 22 - Diferença entre os valores e o erros associados à atividade específica do ^{226}Ra obtidos pelos modelos.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Bq/kg	Bequerel por quilograma
Bq/m ³	Bequerel por metro cúbico
CaO	Óxido de cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio ou anidrite
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
DNA	Ácido desoxirribonucleico
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro ou óxido férrico
HPGe	Germânio hiperpuro
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
ICRP	<i>International Commission Radioation Protection</i>
IEN	Instituto de Energia Nuclear
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
K ₂ O	Óxido de potássio
LET	<i>Linear Energy Transfer</i>
LFNA	Laboratório de Física Nuclear Aplicada
MgO	Óxido de magnésio
MnO	Óxido de manganês
mSv	Mili sievert
NNDC	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
P ₂ O ₅	Pentóxido de fósforo
SiO	Óxido de silício
TiO ₂	Dióxido de titânio
UNSCEAR	<i>United Nations Scientific Committee and Effects of Atomic Radiation</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 MOTIVAÇÕES	13
1.2 OBJETIVOS	15
1.2.1 Objetivo Geral	15
1.2.2 Objetivos específicos	15
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 RADIOATIVIDADE NATURAL	17
2.2 ^{226}Ra EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO	23
2.2.1 Determinação da concentração de ^{226}Ra em materiais de construção	27
2.3 CLÍNQUER PORTLAND	30
2.3.1 Fosfogesso	34
2.3.2 Efeitos biológicos produzidos pela exposição à radiação ionizante	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 MATERIAIS E PREPARO DAS AMOSTRAS	42
3.2 ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA	48
3.3 MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE ^{222}Rn COM O DETECTOR ALPHAGUARD ...	49
3.4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO SEMÍ-EMPÍRICO	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 APLICAÇÃO DO MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO NA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO ^{226}Ra	56
4.2 MEDIDAS COM A ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA	65
5 CONCLUSÕES	68
Sugestões para trabalhos futuros	69
REFERÊNCIAS	70

APÊNDICE A: MEDIDA DA TAXA DE EXALAÇÃO DE RADÔNIO PELO MÉTODO LONGA-DURAÇÃO-MODELO-UNIDIMENSIONAL	78
APÊNDICE B: RESULTADOS DOS AJUSTES DOS DADOS A PARTIR DO MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO SIMPLIFICADO	79

1 INTRODUÇÃO

Em ambientes *indoor*, a exposição do ser humano à radiação externa natural decorre principalmente da radiação cósmica e das emissões gama advindas do elemento ^{40}K e dos radionuclídeos presentes nos materiais de construção e solo pertencentes às séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th . Os isótopos ^{226}Ra e ^{224}Ra , pertencentes às respectivas séries, são ambos precursores do ^{222}Rn e do ^{220}Rn , principais isótopos destes elementos (UNSCEAR, 2008; EISENBUD e GESELL, 1997; NNDC, 2015).

O radônio é um gás radioativo, que ao ser inalado decai probabilisticamente dentro dos pulmões por emissão de partículas alfa. Seus descendentes ou filhos interagem, também principalmente por emissão alfa, com o parênquima pulmonar ionizando o meio e gerando possíveis efeitos biológicos indesejáveis (WHO, 2004). A exposição interna dos seres humanos à radiação ionizante está relacionada principalmente à inalação do gás radônio que, junto com seus filhos de meia-vida curta, interagem de maneira danosa com as células do sistema respiratório humano (UNSCEAR, 2008; WHO, 2004).

Segundo a UNSCEAR (2008), a dose média anual estimada de radiação natural recebida pelo ser humano é de 2,4 mSv, sendo que desse total, 1,26 mSv corresponde principalmente à inalação do gás radônio e seus produtos de decaimento de meia-vida curta; 0,48 mSv corresponde a radiação gama externa; 0,39 mSv devido à exposição à radiação cósmica e 0,29 mSv pela ingestão de água e alimentos. Pode-se observar que a inalação do radônio representa cerca de metade da dose efetiva média anual.

Diferentes tipos de solos e rochas da crosta da Terra apresentam concentrações variadas de radônio a depender das concentrações de seus precursores na matriz rochosa. O radônio gerado no solo, por meio de processos de transporte difunde-se do solo e rochas para as águas subterrâneas e para a atmosfera. As concentrações de rádio no solo e as características físicas do mesmo como permeabilidade, por exemplo, influenciam na exalação do radônio para o ambiente. A série radioativa natural do ^{238}U tem como descendente imediato o ^{226}Ra , precursor do principal isótopo do radônio (^{222}Rn), responsável pela maior contribuição da concentração de radônio na atmosfera, desde que é o isótopo de maior meia-vida (3,8 dias) (UNSCEAR, 2008).

A presença de radônio *indoor* está relacionada ao solo no entorno da edificação e aos materiais usados na construção desses ambientes. Boa parte destes materiais são obtidos a partir do beneficiamento de rochas e solos. A concentração de radionuclídeos das séries

radioativas naturais em materiais de construção cuja matéria-prima é o solo está relacionada com a contribuição para a exposição humana (ATSDR, 2012). Esta contribuição se configura principalmente pela radiação alfa emitida no decaimento do radônio e filhos de meia-vida curta, dentro dos pulmões (UNSCEAR, 2008).

O fosfogesso é um material obtido pelo beneficiamento de rochas que compõe a crosta terrestre. Este material é gerado durante o processo de produção por via úmida do ácido fosfórico pelas indústrias de fertilizantes fosfatados (CANUT, 2006), no qual a rocha apatita ou fosforita é atacada quimicamente com ácido sulfúrico, gerando como produto de reação o ácido fosfórico e como subproduto o fosfogesso (AQUINO, 2005; PEREIRA, 2010). Durante o ataque químico da rocha ocorre a quebra do equilíbrio radioativo entre os radionuclídeos das séries naturais presentes nas rochas, fazendo com que estes sejam redistribuídos para as várias fases da reação de acordo com as suas propriedades físicas e químicas, afinidade, solubilidade, além das condições operacionais (SAUEIA *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2001). Assim, o urânio, o tório e o ^{210}Pb são redistribuídos preferencialmente para o ácido fosfórico, enquanto o ^{226}Ra , ^{228}Ra e o ^{210}Po para o fosfogesso (RUTHERFORD *et al.*, 1994; SAUEIA *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2001).

As indústrias de fertilizantes fosfatados são responsáveis pela maior parte do fosfogesso produzido mundialmente, sendo que para cada tonelada de ácido fosfórico produzido obtém-se aproximadamente 4,3 toneladas de fosfogesso (SILVA *et al.*, 2001). Devido ao grande volume de fosfogesso produzido, seu armazenamento é feito na maioria das vezes ao ar livre em áreas próximas da própria indústria produtora. Contudo, essa armazenagem pode gerar efeitos indesejáveis ao meio ambiente e à população que habita as proximidades desses locais. Entre os maiores problemas encontram-se: a contaminação atmosférica por fluoretos, a poluição de lençóis freáticos por ânions lábeis, acidez, elementos traços, além da emissão de radônio, inalação de poeira radioativa e a exposição direta à radiação gama (SANTOS *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2005).

Diante disso, a preocupação com a armazenagem, reutilização e reciclagem desse resíduo é um tema que tem gerado inúmeras discussões na comunidade científica nos últimos anos. Estudos desenvolvidos mundialmente mostram que de todo fosfogesso produzido, 58% são armazenados, 28% são descartados em lagoas de sedimentação e apenas 14% são reprocessados (RUTHERFORD *et al.*, 1994; LISANDROU e PASHALIDIS, 2008).

Assim, a reutilização do fosfogesso é de fundamental importância, pois esse resíduo apresenta potencial de uso em várias áreas, e sua aplicação resultaria em uma diminuição dos impactos econômico-ambientais gerados pela disposição inadequada do mesmo (CANUT,

2006). Para que o uso do fosfogesso seja possível do ponto de vista econômico-ambiental e radiológico, é necessário a realização de medidas da concentração de ^{226}Ra e seus produtos de decaimento presentes no fosfogesso.

No Brasil, este resíduo é considerado um passivo ambiental (SAUEIA, 1998; DAMASCENO e LIMA, 1994), pois devido a sua grande produção que chega a aproximadamente 5,5 milhões de toneladas por ano (MAZZILLI *et al.*, 2000) e baixa reutilização (apenas 10% do total produzido), o mesmo é armazenado em grandes áreas abertas nas proximidades das indústrias geradoras. A armazenagem inadequada é tida como um problema ambiental e radiológico, uma vez que este resíduo é uma fonte de contaminação atmosférica por fluoretos, polui os lençóis freáticos com ânions lábeis e elementos traços, além da emissão de radônio e a exposição direta à radiação gama (SANTOS *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2005).

Com o objetivo de minimizar os danos provocados pela armazenagem inadequada desse resíduo, órgãos nacionais e internacionais de proteção ambiental e radiológica vêm ao longo de vários anos desenvolvendo normas que regulamentam o seu uso na indústria cimenteira, na agricultura, na construção civil, entre outros. No Brasil o fosfogesso produzido tem seu principal emprego na produção de cimento, na agricultura e na construção civil (SAUEIA, 1998; DAMASCENO e LIMA, 1994). A aplicação do fosfogesso na indústria cimenteira e em artefatos da construção civil é uma alternativa viável e já utilizada. Na produção de cimento, a porção de gesso adicionado ao clínquer pode ser substituída por um teor máximo de 5% de fosfogesso, uma vez que ambos possuem propriedades físicas e químicas semelhantes (PEREIRA, 2010; CANUT, 2006).

Todavia, o fato deste material apresentar potencialmente quantidades significativas de rádio, e conseqüentemente contribuir para a concentração de radônio em ambientes, as agências reguladoras nacionais e internacionais impõem restrições sobre a concentração de rádio em materiais de construção que possuem fosfogesso em sua composição. Estas restrições estão focadas no isótopo ^{226}Ra pois o ^{222}Rn gerado tem maiores chances de chegar aos ambientes devido a sua meia-vida.

Outro fator de significativa relevância diz respeito aos níveis de contaminação ambiental produzidos pela estocagem inapropriada do resíduo fosfogesso, assim, o seu uso na indústria cimenteira regulamentada pela resolução nº 171/14 (CNEN, 2014) se mostra promissora a fim de minimizar os danos ambientais e radiológicos gerados por esse resíduo.

Contudo, para que sua reutilização seja possível, os níveis de radiação natural, que se dá principalmente pela presença de ^{226}Ra , não ultrapasse o valor de 1000 Bq/kg para atividade deste radionuclídeo (CNEN, 2014).

Assim, diante da grande disponibilidade desse recurso aliada ao seu potencial de uso em vários setores industriais, inúmeros grupos de pesquisas nacionais vêm desenvolvendo ao longo das últimas décadas estudos sobre a concentração de radionuclídeos naturais, em especial do ^{226}Ra e de seus produtos de decaimento, no fosfogesso usado especialmente na indústria cimenteira e de construção civil.

O grupo de pesquisa do laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Curitiba (UTFPR) com a colaboração de instituições como CDTN/CNEN, IPEN, USP e IEN vem desde o ano de 2003 desenvolvendo pesquisas sobre a concentração de radionuclídeos naturais que podem contribuir para um incremento na dose de radiação ionizante recebida pelos seres humanos, presentes em diferentes tipos de materiais, dos quais o fosfogesso faz parte.

A espectrometria gama, feita em laboratório, propicia conhecer as concentrações de ^{226}Ra em materiais. É um protocolo científico que requer equipamento e laboratórios de alta tecnologia, o que torna o procedimento dispendioso e demorado.

Uma maneira simplificada de se medir a concentração de ^{226}Ra em materiais de construção é a partir da medida direta da concentração de seu produto de decaimento, o ^{222}Rn . Para tal, utiliza-se uma técnica não destrutiva, onde a medida da concentração de radônio pode ser feita por um detector portátil AlphaGUARD (SAPHYMO GmbH, 2015) de alta sensibilidade. A partir da concentração de ^{222}Rn obtida em uma atmosfera confinada, aplica-se um modelo semi-empírico físico-matemático (BARRETO *et al.*, 2017) que permite inferir a concentração de ^{226}Ra .

Esta técnica já estabelecida no LFNA da UTFPR propicia, de forma mais rápida e econômica, com margem de certeza protocolar, a compreensão sobre a quantidade de ^{226}Ra no material estudado e seus níveis com relação aos limites estabelecidos pelas normas e regulamentações.

1.1 MOTIVAÇÕES

O fosfogesso é um subproduto gerado durante o processo de produção de ácido fosfórico por via úmida pelas indústrias de fertilizantes fosfatados. No Brasil, este resíduo é

considerado um passivo ambiental (SAUEIA, 1998; DAMASCENO e LIMA, 1994), pois devido a sua grande produção que chega a aproximadamente 5,5 milhões de toneladas por ano (MAZZILLI *et al.*, 2000) e baixa reutilização (apenas 10% do total produzido), o mesmo é armazenado em grandes áreas abertas nas proximidades das indústrias geradoras. A armazenagem inadequada é tida como um problema ambiental e radiológico, uma vez que este resíduo é uma fonte de contaminação atmosférica por fluoretos, polui os lençóis freáticos com ânions lábeis e elementos traços, além da emissão de radônio e a exposição direta à radiação gama (SANTOS *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2005).

Com o objetivo de minimizar os danos provocados pela armazenagem inadequada desse resíduo, órgãos nacionais e internacionais de proteção ambiental e radiológica vêm ao longo de vários anos desenvolvendo normas que regulamentam o seu uso na indústria cimenteira, na agricultura, na construção civil, entre outros. Contudo, para que sua reutilização seja possível, os níveis de radiação natural, que se dá principalmente pela presença de ^{226}Ra , não ultrapasse o valor de 1000 Bq/kg para atividade deste radionuclídeo (CNEN, 2014).

Assim, diante da grande disponibilidade desse recurso aliada ao seu potencial de uso em vários setores industriais, inúmeros grupos de pesquisas nacionais vêm desenvolvendo ao longo das últimas décadas estudos sobre a concentração de radionuclídeos naturais, em especial do ^{226}Ra e de seus produtos de decaimento, no fosfogesso usado especialmente na indústria cimenteira e de construção civil. O grupo de pesquisa do laboratório de Física Nuclear aplicada (LFNA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Curitiba (UTFPR) com a colaboração de instituições como CDTN/CNEN, IPEN, USP e IEN vem desde o ano de 2003 desenvolvendo pesquisas sobre a concentração de radionuclídeos naturais que podem contribuir para um incremento na dose de radiação ionizante recebida pelos seres humanos, presentes em diferentes tipos de materiais, dos quais o fosfogesso faz parte.

Portanto, no intuito de colaborar com a literatura bem como com o banco de dados de órgãos reguladores nacionais que estabelecem limites de exposição humana a radiação ionizante com a finalidade de minimizar riscos à saúde pública, o presente trabalho pretende inferir a concentração de ^{226}Ra no fosfogesso usado como aditivo ao clínquer na produção de cimento Portland a partir de medições da concentração de ^{222}Rn . Tal medida foi realizada a partir do modelo físico-matemático semi-empírico desenvolvido no LFNA por Barreto *et al.* (2017) que leva em consideração o fator de emissão do ^{222}Rn em atmosfera confinada. Outro fator de significativa relevância diz respeito aos níveis de contaminação ambiental produzidos pela estocagem inapropriada do resíduo fosfogesso, assim, o seu uso na indústria cimenteira

regulamentada pela Resolução nº 171/14 (CNEN, 2014) se mostra promissora a fim de minimizar os danos ambientais e radiológicos gerados por esse resíduo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo determinar a concentração de atividade de ^{226}Ra no fosfógeno usado como aditivo ao clínquer por meio de medições de ^{222}Rn .

1.2.2 Objetivos específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Aplicar o modelo físico-matemático semi-empírico simplificado para determinar a concentração de ^{226}Ra a partir de medidas diretas de ^{222}Rn .
- Determinar as concentrações dos isótopos de rádio nos materiais de estudo por meio de espectrometria gama.
- Determinar as concentrações de ^{222}Rn gerado exclusivamente por corpos de prova em ambiente livre do gás.
- Comparar os valores obtidos a partir da aplicação do modelo simplificado com os obtidos por espectrometria gama.
- Comparar os valores obtidos pelo modelo simplificado com o modelo geral estabelecido em pesquisa consolidada no LFNA.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O capítulo 1 é composto pela introdução, onde se apresenta o tema que fundamenta a pesquisa, além das motivações e dos objetivos geral e específicos.

O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica.

O capítulo 3 é composto pela metodologia que mostra os materiais e métodos utilizados durante o desenvolvimento da pesquisa.

O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões elaborados a partir das análises e medidas realizadas, comparando-os com os dados obtidos de normas e regulamentos.

O capítulo 5 é composto pelas conclusões obtidas a partir das análises realizadas além da sugestão de trabalhos futuros.

O trabalho é finalizado pelas referências, apêndices e anexos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo se ocupa da revisão bibliográfica, onde serão abordados de maneira sucinta conceitos sobre a radioatividade natural, propriedades e origem do ^{226}Ra e ^{222}Rn , concentração e determinação desses radionuclídeos em materiais de construção como gesso e fosfogesso além dos possíveis efeitos biológicos produzidos pela exposição a estes elementos.

2.1 RADIOATIVIDADE NATURAL

Os seres humanos são expostos diariamente a radiações ionizantes originadas de diversas fontes naturais. A radiação de fundo ou *background* tem origem na crosta terrestre bem como na interação de raios cósmicos altamente energéticos com a atmosfera da Terra. A radioatividade natural presente nos solos e rochas que constituem a crosta da Terra e que também está presente em águas subterrâneas, ar e nos materiais de construção constitui a parte mais significativa da exposição total à radiação ionizante que a maioria da população mundial é exposta ao longo da vida (UNSCEAR, 2008; EISENBUD e GESELL, 1997; NNDC, 2015).

Com relação à contribuição da radiação cósmica, essa, ao interagir com núcleos presentes na atmosfera da Terra produz partículas elementares e uma série de radionuclídeos cosmogênicos (cosmonuclídeos). Esta produção é maior na estratosfera superior, contudo, alguns nêutrons e prótons de raios cósmicos com energia suficiente chegam até a baixa atmosfera, produzindo radionuclídeos cosmogênicos que influenciam na dose de radiação a que os seres humanos estão expostos. Dentre os cosmonuclídeos produzidos os únicos que apresentam importância nas funções metabólicas dos seres humanos são: trítio (^3H), carbono (^{14}C), sódio (^{22}Na) e berílio (^7Be). Os demais não contribuem significativamente para a dose, apresentando importância como traçadores na atmosfera, e em sistemas hídricos após a deposição (UNSCEAR, 2008).

Os radionuclídeos primordiais têm origem na crosta terrestre e estão presentes em diferentes quantidades no solo, nas águas subterrâneas, no ar, nos materiais de construção beneficiados a partir de rochas e solos e também nos organismos vivos (UNSCEAR, 2008; EISENBUD e GESELL, 1997). Dentre os principais radionuclídeos primordiais encontram-se aqueles pertencentes às séries de decaimento do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K sendo este último de ocorrência isolada, não pertencendo às séries de decaimento supracitadas (UNSCEAR, 2000).

O ^{40}K apresenta meia-vida de $1,28 \times 10^9$ anos e abundância isotópica de 0,0118%, sendo o radionuclídeo isolado de ocorrência natural mais importante do ponto de vista biológico (KATHREN, 1998).

A UNSCEAR (2008) relata que a exposição à radiação acontece de duas formas, exposição externa e interna. A principal contribuição para a exposição externa vem dos radionuclídeos emissores gama pertencentes às séries de decaimento do ^{238}U e ^{232}Th além do ^{40}K presentes em rochas e solos, sendo que o potássio ocorre de forma isolada. A exposição interna ocorre devido à inalação e ingestão de radionuclídeos presentes no meio ambiente. A dose devido à inalação se dá pela ingestão do ar contendo radionuclídeos pertencentes às séries de decaimento do ^{238}U (meia-vida $4,5 \times 10^9$ anos e abundância isotópica de 99, 27%) e ^{232}Th (meia-vida de $1,4 \times 10^{10}$ anos e abundância isotópica de 100%) (UNSCEAR, 2008). O elemento que apresenta maior importância para a dose de radiação interna por inalação é o ^{222}Rn e seus produtos de decaimento rápido. A dose interna devido à ingestão ocorre principalmente pela exposição ao ^{40}K e aos radionuclídeos pertencentes às séries do ^{238}U e ^{232}Th presentes em águas e alimentos ingeridos pelos seres humanos. A ingestão de radionuclídeos naturais depende da concentração destes e das taxas de consumo de água e alimentos (UNSCEAR, 2008). As tabelas 1, 2 e 3 mostram as séries de decaimento do urânio, actínio e tório, os tempos de meia-vida dos radionuclídeos pertencentes a essas séries e o modo de decaimento radioativo (NNDC, 2021).

Tabela 1 - Série do Urânio

Série do Urânio				
Nuclídeo	Z	N	Meia-vida	Tipo de decaimento
^{238}U	92	146	$4,468 \times 10^9$ a	Alfa
^{234}Th	90	144	24,10 d	Beta
^{234}Pa	91	143	1,16 min	Beta
^{234}U	92	142	$2,455 \times 10^5$ a	Alfa
^{230}Th	90	140	$7,54 \times 10^4$ a	Alfa
^{226}Ra	88	138	1600 a	Alfa
^{222}Rn	86	136	3,8235 d	Alfa
^{218}Po	84	132	3,098 min	Alfa 99,98%
^{214}Pb	82	132	27,06 min	Beta
^{214}Bi	83	131	19,9 min	Beta 99,98%

Fonte: Adaptado de NNDC (2021).

Tabela 2 - Série do Actínio

Série do Urânio				
Nuclídeo	Z	N	Meia-vida	Tipo de decaimento
²³⁵ U	92	143	7,04 x 10 ⁸ a	Alfa
²³¹ Th	90	141	25,52 h	Beta
²³¹ Pa	91	140	3,276 x 10 ⁴ a	Alfa
²²⁷ Ac	92	138	21,772 a	Beta 98,62%
²³⁰ Th	90	140	7,54 x 10 ⁴ a	Alfa
²²⁷ Th	90	137	18,697 d	Alfa
²²³ Ra	88	135	11,43 d	Alfa
²¹⁹ Rn	86	133	3,96 s	Alfa
²¹⁵ Po	84	131	1,781 ms	Alfa
²¹¹ Pb	82	129	36,1 min	Beta
²¹¹ Bi	83	128	2,14 min	Alfa 99,72%
²⁰⁷ Pb	82	125	Estável	-

Fonte: Adaptado de NNDC (2021).

Tabela 3 - Série do Tório

Série do Tório				
Nuclídeo	Z	N	Meia-vida	Tipo de decaimento
²³² Th	90	142	1,4 x 10 ¹⁰ a	Alfa
²²⁸ Ra	88	140	5,75 a	Beta
^{228A} Ac	89	139	6,15 h	Beta
²²⁸ Th	90	138	1,9125 a	Alfa
²²⁴ Ra	88	136	3,6319 d	Alfa
²²⁰ Rn	86	134	55,6 s	Alfa
²¹⁶ Po	84	132	0,145 s	Alfa
²¹² Pb	82	130	10,64 h	Beta
²¹² Bi	83	129	60,55 min	Alfa36%/Beta 36%
²⁰⁸ Pb	82	126	Estável	-

Fonte: Adaptado de NNDC (2021).

A exposição externa ocorre ao ar livre (*outdoor*) onde os seres humanos são expostos à radiação exalada pelas rochas e solo que possuem radionuclídeos pertencentes às séries de decaimento do ²³⁸U e ²³²Th (UNSCEAR, 2008). A exposição interna ocorre em ambientes fechados (*indoor*) e apresenta maior contribuição para a exposição dos seres humanos a radiação gama quando comparada com a exposição externa, considerando que os indivíduos permanecem mais tempo nesse ambiente e, assim, ficam expostos à radiação exalada pelos materiais de construção que o compõem (UNSCEAR, 2008; EISENBUD e GESELL, 1997).

De uma maneira geral, a concentração de radionuclídeos específicos que contribuem para a exposição dos seres humanos a radiação depende da composição do solo, da proporção de urânio/tório que varia de lugar para lugar e que leva a variações significativas nas atividades de ²²⁶Ra/²²⁸Ra e da relação retenção/mobilidade dos radionuclídeos (UNSCEAR, 2008). No Brasil, os níveis de radiação de fundo são maiores em regiões como Guarapari,

localizada no Espírito Santo, devido os depósitos de areias monazíticas que apresentam grande quantidade de tório e Poços de Caldas, em Minas Gerais, devido às rochas que compõem o solo desta região serem de origem vulcânicas (UNSCEAR, 2000).

O radionuclídeo que mais contribui na dose de radiação interna é o ^{226}Ra juntamente com seus produtos de decaimento (IAEA, 1990). Entre os descendentes deste radionuclídeo, o radônio é um dos que mais se destaca. Este gás possui diversos isótopos, contudo, apenas três ocorrem naturalmente (CIGNA, 2005). O ^{219}Rn é conhecido como actinônio, pertence a série do ^{235}U e apresenta meia-vida de aproximadamente 3,96 s; o ^{220}Rn também conhecido como torônio é produto de decaimento do ^{232}Th e apresenta meia-vida de aproximadamente 55,6 s e por fim o ^{222}Rn que pertence a série do ^{238}U e apresenta meia-vida de aproximadamente 3,8 dias (UNSCEAR, 2008).

Devido à baixa abundância isotópica do actínio (apenas 0,72% do urânio natural) e também por possuir meia-vida muito curta o ^{219}Rn não apresenta importância do ponto de vista de proteção radiológica. Já se os materiais utilizados na construção de ambientes possuírem altas concentrações de tório, a taxa de exalação do ^{220}Rn apresenta importância, e seus níveis devem ser monitorados (SANTOS, 2010). O isótopo que apresenta maior contribuição para a exposição interna a radiação é o ^{222}Rn que possui a maior das meias-vidas dos isótopos do radônio e pertence a série de decaimento do ^{238}U que apresenta abundância isotópica de 99,27% (UNSCEAR, 2008).

A crosta terrestre é composta por três grandes grupos de rochas: as ígneas, as metamórficas e as sedimentares. Uma parcela significativa da dose de radiação externa que os seres humanos recebem diariamente provem do ^{40}K e dos radionuclídeos emissores gama pertencentes às séries do ^{238}U e ^{232}Th presentes nos diferentes tipos de rochas que compõem o solo e que também são beneficiadas para obtenção de uma gama de materiais de construção (UNSCEAR, 2008).

Sobre este aspecto, o conhecimento da radioatividade presente nesses grupos de rochas que compõem o solo é de fundamental importância do ponto de vista de proteção radiológica. Com isso, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas ao longo do tempo em vários países com o intuito de determinar a concentração de elementos radioativos presentes em diferentes tipos de rochas. Nos estudos desenvolvidos por Joshua *et al.* (2009) foram medidas as concentrações da atividade do ^{232}Th , do ^{226}Ra e do ^{40}K em 38 tipos de rochas oriundas do sudeste da Nigéria. Os valores medidos foram de 131 ± 43 Bq/kg para o ^{232}Th , 129 ± 38 Bq/kg para o ^{226}Ra e 880 ± 300 Bq/kg para o ^{40}K . Esses foram os maiores valores medidos para as amostras e correspondem ao granito.

No Brasil, Moura (2005) mediu as concentrações de atividade do ^{238}U , do ^{232}Th e do ^{40}K em 14 tipos de rochas de diferentes séries magmáticas encontradas em unidades geológicas dos estados de São Paulo e sul de Minas Gerais. Os valores medidos foram de 12,18 Bq/kg a 251,90 Bq/kg para o ^{238}U , de 9,55 Bq/kg a 347,47 Bq/kg para o ^{232}Th e de 407,50 Bq/kg a 1615 Bq/kg para o ^{40}K .

Além desses dados, a tabela 4 mostra a concentração de atividade, em Bq/kg, do ^{238}U , do ^{232}Th e do ^{40}K presentes em diferentes tipos de rochas (NCRP, 1994).

Tabela 4 - Concentração do ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em diferentes tipos de rochas

Tipos de rochas	Concentração em Bq/kg			
	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	
Rochas ígneas	Basalto	7-10	10-15	300
	Máfico	50-60	60-80	70-400
	Sáfico	50-60	60-80	1;100-1;500
	Granito	-	70	1,000
Sedimentar	Arenito	40	50	800
	Quartzo limpo	<10	<8	<300
	Quartzo sujo	40	10-25	400
	Arcóseo	10-25	<8	600-900
	Areia da praia	40	25	<300
Carbonadas		25	3	70
Superfície da crosta	Média	36	44	850
Continental	Solo	66	37	400

Fonte: Adaptado de NCRP (1994).

Rochas com elevadas concentrações de urânio e tório tendem a contribuir de maneira mais significativa com a contaminação de águas subterrâneas, solos, ar e materiais de construção que são obtidos a partir destas. Em levantamento realizado pela UNSCEAR (2008), a concentração média dos elementos ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K encontrados em solos de diferentes países foram de: 33 Bq/kg, 45 Bq/kg, 32 Bq/kg e 412 Bq/kg, respectivamente.

Ressaltando que, embora essas concentrações médias sejam consideradas baixas, as mesmas variam de acordo com o local, existindo relatos de valores de 1000 Bq/kg para o ^{238}U , 360 Bq/kg para o ^{232}Th e 3200 Bq/kg para o ^{40}K (UNSCEAR, 2008).

Na tabela 5 são apresentados dados sobre a concentração média de atividade, em Bq/kg, para o ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K em solos de diferentes países.

Tabela 5 - Concentrações médias da atividade dos radionuclídeos presentes no solo de diferentes países

Continentes	País	Concentração média (Bq/kg)			
		²³⁸ U	²³² Th	²²⁶ Ra	⁴⁰ K
África	Argélia	30	25	50	370
	Egito	37	18	50	320
América do Norte	Costa Rica	46	11	46	140
	Estados Unidos	35	35	40	370
Ásia Leste	Bangladesh			34	350
	China	33	41	32	440
	Hong Kong	84	95	59	530
	Índia	29	64	29	400
	Japão	29	28	33	310
	Cazaquistão	37	60	35	300
	Malásia	66	82	67	310
	Tailândia	114	51	48	230
Ásia Oeste	Armênia	46	30	51	360
	Irã		22	28	640
	Síria	23	20	20	270
Norte da Europa	Dinamarca		19	17	460
	Estônia		27	35	510
	Lituânia	16	25		600
	Noruega	50	45	50	850
	Suécia		42	42	780
Oeste da Europa	Bélgica		27	26	380
	Alemanha				
	Irlanda	37	26	60	350
	Luxemburgo		50	35	620
	Holanda			23	
	Suíça	40	25	40	370
Leste da Europa	Reino Unido			37	
	Bulgária	40	30	45	400
	Hungria	29	28	33	370
	Polônia	26	21	26	410
	Romênia	32	28	32	490
	Rússia	19	30	27	520
	Eslováquia	32	38	32	520
Sul da Europa	Albânia	23	24		360
	Croácia	110	45	54	490
	Chipre			17	140
	Grécia	25	21	25	360
	Portugal	49	51	44	840
	Eslovênia		35	41	370
	Espanha		33	32	

Fonte: Adaptado de UNSCEAR (2000).

Pode-se observar na tabela 5, que a quantidade de ²²⁶Ra presentes nos solos de diferentes países está relacionada as concentrações de ²³⁸U, assim, quanto maior forem os níveis de rádio no solo, mais altos serão os níveis de ²²²Rn exalados destes (EISENBUD, 1987; UNSCEAR, 2000; ATSDR, 2012; NNDC, 2015).

2.2 ^{226}Ra EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

As rochas que constituem a crosta terrestre bem como os diferentes tipos de solos possuem radionuclídeos pertencentes às séries do ^{238}U e ^{232}Th além do elemento ^{40}K que ocorre isoladamente. Uma gama de materiais de construção como tijolos, cimento, gesso, concreto, areia, além do fosfogesso que é produto de estudo do presente trabalho, tem como matéria-prima estas rochas e solos, conseqüentemente serão uma fonte de exposição à radiação (FATHIVAND *et al.*, 2006; TURHAN *et al.*, 2008). Segundo Popovic *et al.* (2006) as rochas vulcânicas, o granito e a ardósia possuem concentrações de radionuclídeos maiores do que a maioria dos solos que compõe o meio ambiente. Desta forma, a concentração de radionuclídeos nos materiais de construção depende do tipo de matéria-prima utilizada na sua obtenção (CAMPOS, 1994).

Inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas ao longo de vários anos pela comunidade científica a fim de se estimar a dose de radiação recebida pelos seres humanos provenientes dos radionuclídeos naturais presentes em diferentes materiais de construção que compõe ambientes *indoor*. De acordo com a EUROPEAN COMMISSION (1999), a dose efetiva anual de radiação recebida por um indivíduo que permanece aproximadamente 7000 horas por ano em uma residência feita de blocos de concreto que apresenta concentração de atividade para o ^{232}Th de 30 Bq/kg, para o ^{226}Ra de 40 Bq/kg e para o ^{40}K de 400 Bq/kg é de aproximadamente 0,25 mSv.

Popovic *et al.* (2006) realizaram estudos em ambientes *indoor* feitos de diversos tipos de materiais de construção com o intuito de se obter as doses efetivas anuais devido aos radionuclídeos presentes nestes. Os valores obtidos para a dose efetiva anual dos materiais feitos de concreto foi de 0,2 mSv; para os materiais feitos de pedra foi de 0,8 mSv e para os feitos de fosfogesso foi de 1,7 mSv, respectivamente.

Para mensurar a contribuição de cada radionuclídeo presente nos materiais de construção na dose efetiva recebida por um indivíduo em ambiente *indoor* é usado o índice de concentração de atividade (I), como mostra a equação (1). Nesta equação, C_{Ra} , C_{Th} e C_{K} representam as concentrações de atividade específica do ^{226}Ra , ^{232}Th e do ^{40}K , respectivamente (EUROPEAN COMMISSION, 1999).

$$I = (C_{\text{Ra}}/300) + (C_{\text{Th}}/200) + (C_{\text{K}}/300) \quad (1)$$

A composição dos materiais de construção influencia na concentração de atividade específica dos radionuclídeos e esta por sua vez influencia no índice de concentração de atividade (I). Para o concreto com $I \leq 0,5$ a dose correspondente é de 0,3 mSv/ano, enquanto que para o concreto com $I \leq 1$ a dose será de 1 mSv/ano. Já para materiais superficiais como telhas, placas, entre outros, se $I \leq 2$ a dose correspondente será de 0,3 mSv/ano e se $I \leq 6$ a dose correspondente será de 1 mSv/ano (EUROPEAN COMMISSION, 1999). No Brasil, a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) em sua norma 3,01 estabelece o limite de 1 mSv/ano como a dose efetiva máxima de radiação que um indivíduo do público pode receber (CNEN NN – 3,01, 2014).

A contribuição dos materiais de construção na exposição dos seres humanos a radiação ionizante se dá de duas formas: a exposição externa que corresponde à radiação gama emitida pelos radionuclídeos naturais presentes nos materiais e a exposição interna que se deve principalmente ao ^{226}Ra e seus descendentes (IAEA, 1990; UNSCEAR, 2008). A tabela 6 mostra as concentrações dos elementos ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em diferentes materiais de construção empregados em algumas pesquisas nacionais e internacionais.

Tabela 6 - Concentração dos elementos ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em materiais de construção

País/local	Material	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Referência
Brasil/Belo Horizonte	Brita	31,8±0,8	110,8±8,2	*ND	SANTOS, 2010
	Tijolo	48,7±0,9	147,7±12,3	*ND	
	Mistura para tijolo	38,4±0,1	135,4±12,3	*ND	
	Telha	75,5±1,4	114,9±8,2	*ND	
	Granito	33,2±1,2	86,2±4,1	*ND	
	Cimento	205±2,2	49,2±4,1	*ND	
	Gesso	0,7±0,1	<4,1	*ND	
Brasil/Curitiba	Cimento Portland	41,27±0,44	19,60±0,19	174,5±2,4	NARLOCH, 2015
	Gesso natural	1,91±0,1	1,14±0,06	*ND	
	Fosfogesso	18,34±0,34	17,43±0,21	*ND	
	Areia	11,4±0,2	12,2±0,1	620,2±4,5	
	Argamassa de cimento Portland	18,9±2,2	14,05±0,09	509±12	
	Argamassa de gesso natural	8,90±0,18	9,435±0,006	465±11	
Argamassa de fosfogesso	13,119±0,037	13,507±0,008	465±11		

(Continua)

Tabela 6 - Concentração dos elementos ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em materiais de construção

País/local	Material	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	(Conclusão)
					Referência
Israel/Yavne	Concreto	18-67	10-100	70-200	HAQUIN, 2008
	Concreto leve	10-60	6-66	51-870	
	Tijolo	7-140	8-127	227-1140	
	Cimento	13-107	7-62	48-564	

Fonte: Adaptado de NARLOCH (2015).

*ND: Não definido

Outro fator utilizado para avaliar o risco a saúde de indivíduos da população expostos a radiação proveniente dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K presente nos materiais de construção é o índice de atividade de rádio equivalente (Raeq), medido em Bq/kg, conforme a equação (2) (AL-SULAITI *et al.*, 2008). Os termos A_{226} , A_{232} e A_{40} representam as concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K , respectivamente. De acordo com a UNSCEAR (2008), o valor máximo para o Raeq não deve superar os 370 Bq/kg.

$$Ra_{eq} = A_{226} + (1,43 \cdot A_{232}) + (0,077 \cdot A_{40}) \quad (2)$$

O rádio é um elemento extremamente tóxico que ao decair por emissão de uma partícula alfa, produzirá elementos de comparável toxicidade. Diante disso, os órgãos de proteção radiológica impõem restrições quanto à concentração deste radionuclídeo principalmente em água encanada e materiais de construção. Segundo a IAEA (1990), o ^{226}Ra juntamente com seus produtos de decaimento representa a maior fração da dose de radiação interna recebida pelos seres humanos, uma vez que esses radionuclídeos estão presentes em diferentes concentrações não apenas em materiais de construção, mas também em rochas, solos, águas subterrâneas e ar.

São conhecidos 30 isótopos do elemento rádio com massas atômicas que variam entre 206 e 230, dos quais apenas quatro são encontrados na natureza: ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra e ^{223}Ra . Entre estes isótopos os mais importantes na esfera de proteção radiológica são: o ^{228}Ra e o ^{226}Ra , que pertencem as séries de decaimento do ^{232}Th e ^{238}U , respectivamente. Em se tratando de atividade, a quantidade de ^{232}Th (abundância isotópica de 100%) encontrado na natureza é maior que a de ^{238}U (abundância isotópica de 99,27%), contudo, fatores geoquímicos proporcionam na maioria das vezes uma concentração de ^{226}Ra maior do que de ^{228}Ra , fazendo deste isótopo um dos mais importantes do ponto de vista de proteção radiológica (EISENBUD e GESELL, 1997).

O ^{226}Ra é originado durante o processo de decaimento radioativo do ^{238}U por meio de três decaimentos alfa e dois decaimentos beta. Pertencente à família dos metais alcalinos terrosos o ^{226}Ra é encontrado na fase sólida e possui meia-vida de 1600 anos, sendo que ao decair radioativamente por emissão de uma partícula alfa origina o ^{222}Rn . Como citado anteriormente, o ^{226}Ra juntamente com seus produtos de decaimento representa a maior fração da dose de radiação interna recebida pelos seres humanos (IAEA, 1990).

O descendente do ^{226}Ra de maior importância radiológica é o ^{222}Rn . Este elemento pertence à família dos gases nobres e possui características bem específicas: é inodoro, insípido, incolor e tem meia-vida de aproximadamente 3,8 dias (ATSDR, 2012; NNDC, 2015). Segundo a ATSDR (2012), devido o solo da crosta terrestre ser rico em ^{238}U , o mesmo apresentará concentrações significativas de ^{226}Ra e conseqüentemente índice considerável de exalação de ^{222}Rn . Por meio de processos de transporte, o ^{222}Rn presente no solo e rochas difunde-se com facilidade para as águas subterrâneas, ar e materiais de construção (ATSDR, 2012). O ^{222}Rn é um gás radioativo que ao ser inalado decai probabilisticamente dentro dos pulmões por emissão de partículas alfa. Seus descendentes ou filhos interagem, também principalmente por emissão alfa com o parênquima pulmonar ionizando o meio gerando possíveis efeitos biológicos indesejáveis (WHO, 2004).

Depois do cigarro o maior causador de câncer pulmonar é o ^{222}Rn , pois ao ser inalado dificilmente será expelido por ser de sete a oito vezes mais pesado que o ar atmosférico (WHO, 2009), aumentando a probabilidade de decaimento dentro dos pulmões. Observa-se que os filhos de meia-vida curta deste gás são os principais contribuintes para a dose efetiva relacionada ao câncer de pulmão (ICRP, 1991; UNSCEAR, 2000). Como citado anteriormente, devido a sua natureza gasosa o ^{222}Rn é exalado do solo e rochas com relativa facilidade, aumentando assim, sua concentração em ambientes *indoor* com pouca ventilação (EISENBUD, 1987; UNSCEAR, 2008).

A concentração de ^{222}Rn em ambientes *indoor* é um indicativo que os materiais que constituem este ambiente apresentam taxas consideráveis de ^{226}Ra em sua composição. Com isso, é necessário determinar se a concentração de atividade de rádio encontra-se dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos regulamentadores, sendo o valor máximo de 370 Bq/kg (UNSCEAR, 2008). Uma das maneiras de determinar a concentração de ^{226}Ra em materiais de construção é através da medida da concentração de ^{222}Rn nesse material, que geralmente é feita com uma amostra do material disposta em uma atmosfera fechada.

No presente trabalho será aplicado um modelo físico-matemático semi-empírico desenvolvido no LFNA da Universidade Tecnológica Federal do Paraná por Barreto *et al.*

(2017), com o objetivo de determinar a concentração de ^{226}Ra em amostras de fosfogesso usado como aditivo ao clínquer.

2.2.1 Determinação da concentração de ^{226}Ra em materiais de construção

Materiais de construção como o concreto, areia, tijolo, gesso, entre outros, são uma fonte de exposição à radiação ionizante, uma vez que são obtidos a partir do beneficiamento de rochas e solos que compõem a crosta terrestre que apresentam quantidades significativas de radionuclídeos pertencentes às séries radioativas do ^{238}U e ^{232}Th (UNSCEAR, 2008). Como citado anteriormente, a exposição à radiação ocorre de duas formas: externa e interna. A externa é devido a radionuclídeos presentes em fontes fora do corpo humano, como é o caso do ^{226}Ra presente em materiais de construção; a interna ocorre principalmente pela inalação de ^{222}Rn e seus produtos de decaimento rápido além da ingestão de água e alimentos contaminados.

Segundo a UNSCEAR (2008), a dose média anual estimada de radiação natural recebida pelo ser humano é de 2,4 mSv, sendo que desse total 1,26 mSv corresponde principalmente a inalação do gás radônio (^{222}Rn) e seus produtos de decaimento rápido; 0,48 mSv corresponde a radiação gama externa; 0,39 mSv devido a exposição à radiação cósmica e 0,29 mSv pela ingestão de água e alimentos contaminados. Pode-se observar que a inalação do radônio e seus filhos representa praticamente metade da dose efetiva média anual devido à radionuclídeos naturais.

Altas taxas de ^{222}Rn em ambientes fechados indicam a presença de seu precursor ^{226}Ra em quantidades importantes nos materiais que constituem o ambiente. O processo de decaimento radioativo do rádio e do radônio se dá por emissão de partículas alfa, radiação que apresenta maior transferência linear de energia (LET), e que ao interagir com as células do sistema respiratório superior, especialmente as células de secreção e basal, apresentam maior probabilidade de gerar câncer pulmonar. Contudo, no geral, não se pode afirmar quais células do sistema respiratório são mais propensas ao desencadeamento de câncer de pulmão (UNSCEAR, 2008; WHO, 2004; ATSDR, 2012).

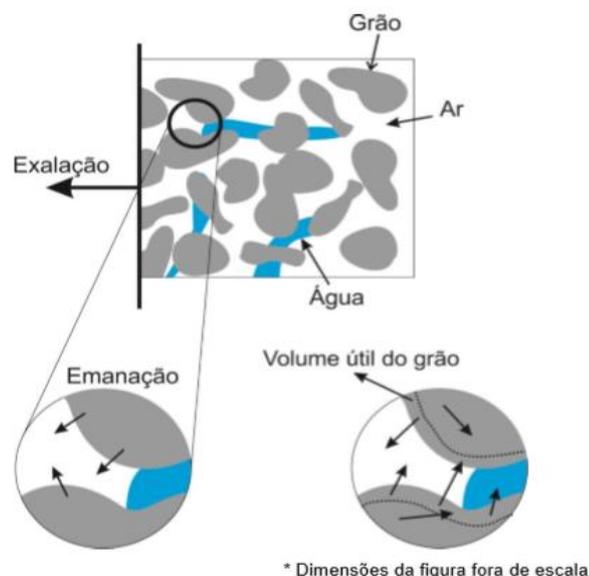
O nível de concentração de ^{222}Rn em ambientes internos depende da quantidade de ^{226}Ra no material de construção, do coeficiente de emanção, da taxa com que este gás é exalado do solo e dos materiais de construção, assim, em ambientes com pouca ventilação a concentração de ^{222}Rn pode atingir níveis elevados (UNSCEAR, 2008).

Considerando-se que o ^{226}Ra presente no material de construção decai para ^{222}Rn , a emissão ocorre quando este gás proveniente do grão mineral se desprende deslocando-se para os poros do material. A taxa com a qual o gás emana denomina-se coeficiente de emissão (f), que é medido na maioria dos casos com o material disposto em um recipiente fechado, sendo definido como o quociente entre a atividade do radônio que sai do material (n_1) e atividade de rádio dentro do material (n_0) obtido por meio da equação (3) (HASSAN, *et al.*, 2009).

$$f = Rn_{(n1)}/Ra_{(n0)} \quad (3)$$

A emissão do radônio depende da disposição do rádio nos grãos do material, isto é, o ^{222}Rn apresenta maior probabilidade de emanar quando o ^{226}Ra ocupa o volume útil (intervalo de recuo), que é a posição mais próxima da superfície do grão. Outros fatores como o tamanho e formato dos grãos, o teor de água, a temperatura, a pressão atmosférica e a porosidade interna e externa do material também influenciam na emissão do ^{222}Rn (SANTOS, 2008). Tais fatores controlam o recuo e a extensão da difusão do gás no interior dos grãos do material, assim, só haverá emissão se os átomos de radônio forem transportados de dentro do grão para os poros e não sofrerem recuo. A figura 1 ilustra o processo.

Figura 1 - Transporte do gás radônio através dos poros do material



Fonte: PERNA (2015).

A figura 1 mostra como ocorrem os processos de emanção e exalação do radônio, bem como a diferença entre eles. Em se tratando de materiais de construção a taxa de emanção depende do tipo e do processo utilizado na obtenção destes, que no geral apresentam valores entre 1% e 50% (SAKODA, 2011; KARDOS, 2015). Klover *et al.* (2011) determinaram a taxa de exalação de radônio em cimento Portland, o valor encontrado foi de 7,65%.

A exalação do ^{222}Rn representa à quantidade de átomos que se difundem através do material para o ambiente externo em função do tempo (taxa de exalação). Assim como a emanção, a exalação depende de fatores para ocorrer, dentre os quais pode-se citar a porosidade do material, o tamanho e forma dos grãos, o teor de água, a temperatura e a diferença de pressão interna e externa (COSTA, 2011). Vale ressaltar que a probabilidade de o radônio ser exalado para o ambiente depende do tempo que este processo demora a ocorrer, ou seja, se o tempo de ocorrência for maior do que a meia-vida deste radionuclídeo, este pode sofrer decaimento antes de ser exalado. Dentre os isótopos de radônio o que apresenta maior probabilidade de ser exalado do material é o ^{222}Rn por ser o que tem maior meia-vida entre os isótopos.

Devido ao ser humano estar 80% do seu tempo em ambientes fechados (ICRP, 2005), a dose de radiação recebida por estes nesses ambientes ocorre principalmente pela exposição ao ^{226}Ra e seus descendentes presentes nos materiais de construção (IAEA, 1990). Diante do perigo que estes radionuclídeos representam a saúde dos seres humanos, determinar a concentração destes em ambientes fechados é de extrema importância do ponto de vista de proteção radiológica.

Existem inúmeras técnicas na literatura utilizadas para determinar a concentração da atividade de ^{226}Ra em materiais de construção a partir da medida da concentração de ^{222}Rn . Entre estas, as principais levam em consideração a concentração média de ^{222}Rn variável no tempo em uma atmosfera confinada.

No modelo desenvolvido por Ferry *et al.* (2002) a concentração de ^{222}Rn é determinada com amostras de rochas confinadas em câmaras de acumulação, onde é necessário que o tamanho da amostra seja menor que o comprimento de difusão. Cumprindo-se essa exigência, é possível derivar uma equação para descrever a concentração de ^{222}Rn em função do tempo. Nesse modelo, a taxa de decaimento é efetiva e um parâmetro de ajuste.

O modelo matemático desenvolvido por Jang *et al.* (2004) mede a taxa de exalação de radônio do material a partir da sua concentração em equilíbrio em uma atmosfera externa. Por meio da taxa de exalação é possível obter uma expressão para a concentração média de radônio em uma atmosfera confinada em função do tempo. Este modelo tem como principal

característica a difusão reversa que é proporcional à concentração na câmara, ou seja, a partir da concentração média de radônio pode-se obter a taxa de exalação, sendo que o inverso também é possível.

O modelo físico-matemático simplificado usado no presente trabalho é uma equação derivada do modelo desenvolvido no LFNA da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Curitiba por Barreto *et al.* (2017) e será descrito em tópico subsequente.

Nos tópicos a seguir, serão abordados os principais conceitos sobre o clínquer Portland e o fosfogesso, suas aplicações na indústria da construção civil e cimenteira além dos danos provocados a saúde do ser humano exposto à radiação provenientes destes materiais.

2.3 CLÍNQUER PORTLAND

O clínquer é o principal componente dos vários tipos de cimento Portland disponíveis no mercado. A produção deste composto se inicia com a mineração da rocha calcária e da argila. Esses materiais são extraídos de jazidas a céu aberto por meio do desmonte devido à explosão. Após o processo de extração, a rocha calcária é transportada para a indústria onde passa pelo processo de britagem. Depois de britada, a rocha calcária é moída e misturada em proporções adequadas com argila também moída. A mistura segue para fundição (sinterização) em um forno rotativo com temperatura que pode chegar a 1450 °C dando origem a um novo composto, denominado clínquer, o qual se apresenta sob a forma de pelotas (ABCP, 2002).

Finalizado o processo de sinterização, inicia-se o processo final de moagem, onde o clínquer é misturado ao gesso, às adições ativas (escória de alto forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos) e ao filler calcário, seguindo posteriormente para um moinho feito geralmente de bolas de aço. Este processo de moagem reduz a mistura dos componentes supracitados a um pó ultrafino conhecido como cimento Portland (ABCP, 2002).

O clínquer é composto por silicatos [C_3S ($3CaO.SiO_2$), C_2S ($2CaO.SiO_2$)], aluminatos [C_3A ($3CaO.AlO_3$)] e ferro aluminatos cálcicos [C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$)], dos quais 75% de sua composição corresponde aos silicatos. O principal componente dentre os citados é o silicato tricálcico (C_3S), pois é este elemento o maior responsável por conferir a propriedade de resistência ao clínquer (ABCP, 2002). A tabela 7 mostra os principais constituintes do clínquer obtidos por uma planta industrial.

Tabela 7 - Composição do clínquer obtido por uma planta industrial

Espécie química	Quantidade da espécie química (mol/mol)
2CaO.SiO ₂	0,2215
3CaO.SiO ₂	0,5600
CaO.Al ₂ O ₃	0,0848
12CaO.7Al ₂ O ₃	0,0087
3CaO.Al ₂ O ₃	0,0816
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	0,0433
Total	0,9999

Fonte: Adaptado de SOUZA *et al.* (2015).

Uma das principais adições ao clínquer é o gesso, pois é este material que confere um maior intervalo de tempo ao clínquer antes que este endureça por completo quando misturado à água, ou seja, o gesso controla o tempo de pega do cimento. Se o gesso não fosse adicionado ao clínquer durante o processo de moagem, o cimento endureceria imediatamente quando em contato com a água, inviabilizando seu uso. A maioria dos cimentos Portland apresenta uma massa de 3% de gesso em sua composição (ABCP, 2002).

Estoková *et al.* (2013) realizou a caracterização elementar de 3 tipos de cimento Portland provenientes da Eslováquia constituídos apenas de clínquer através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X. Os dados são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Composição química do cimento Portland constituído apenas por clínquer

Espécie química	Concentração da espécie química por amostra (%)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
MgO	2,14	3,82	4,06
Al ₂ O ₃	3,91	4,39	4,06
SiO ₂	19,8	19,7	17,8
SiO ₃	3,13	3,17	3,25
K ₂ O	0,49	0,58	1,15
CaO	63,6	58,2	54,2
TiO ₂	0,23	0,21	0,21
MnO	0,33	0,35	0,33
Fe ₂ O ₃	2,73	3,25	2,63

Fonte: Adaptado de ESTOKOVA *et al.* (2013).

De acordo com os autores, a composição química das amostras analisadas se assemelha com a composição padrão de determinados tipos de cimento. Além disso, os mesmos relatam que a fração de óxidos nas amostras depende não apenas do tipo de matéria-prima utilizada na obtenção do cimento, mas também dos seus constituintes.

Por ser obtido de rochas e solos que compõem a crosta terrestre, o clínquer assim como outros materiais de construção apresenta em sua composição o elemento ⁴⁰K além de

radionuclídeos pertencentes às séries do ^{238}U e ^{232}Th . Considerando que a base de qualquer tipo de cimento Portland usado na indústria da construção civil é o clínquer, este se apresenta como uma importante fonte de radionuclídeos que contribuem para a dose de radiação externa e interna recebida por um indivíduo do público que ocupa um ambiente *indoor* (ESTOKOVÁ *et al.*, 2013). A tabela 9 mostra as concentrações da atividade dos radionuclídeos ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K presentes nas amostras de cimento Portland composto apenas de clínquer pesquisados por Estoková *et al.* (2013).

Tabela 9 - Concentração de atividade de radionuclídeos presentes no cimento Portland

Amostras	^{232}Th (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	Total
1	16,98	5,795	51,982	74,757
2	19,84	13,08	169,32	202,24
3	18,15	9,286	228,32	255,76

Fonte: Adaptado de ESTOKOVA *et al.* (2013).

Pode-se observar na tabela 9 que as concentrações dos radionuclídeos nas respectivas amostras tiveram uma pequena variação. Segundo os autores, esta variação nos teores de ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K é devido ao tipo de matéria-prima usada na obtenção do clínquer, uma vez que estas são obtidas de diversas fontes geológicas cujas características geoquímicas provavelmente são diferentes (ESTOKOVÁ *et al.*, 2013).

Os valores das concentrações das atividades medidas por Estoková *et al.* (2013) foram comparadas a outros trabalhos da literatura sobre a concentração de radionuclídeos em amostras de cimento Portland de diversos países. Os dados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Concentração de atividade, em Bq/kg, do ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em cimento Portland de diversos países

País	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	Referência
Austrália	48,1	51,8	114,7	BERETKA e MATHEW (1985)
Áustria	14,2	26,7	210	SORANTIN e STEGER (1984)
Bangladesh	80	61	1133	ROY <i>et al.</i> (2005)
Brasil	58,5	61,7	564	MALANCA <i>et al.</i> (1993)
China	37	57	173	XINWEI (2005)
Egito	19	35	93	EL-BAHI (2004)
Finlândia	19,9	40,2	251	MUSTONEN (1984)

(Continua)

Tabela 10 - Concentração de atividade, em Bq/kg, do ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em cimento Portland de diversos países

País	^{232}Th	^{226}Ra	^{40}K	(Conclusão)
				Referência
Grécia	31	92	310	STOULOS <i>et al.</i> (2003)
Itália	42	46	316	SCIOCCHETTI <i>et al.</i> (1984)
Japão	21	36	139	SUZUKI <i>et al.</i> (2000)
Malásia	59,2	81,4	203,5	CHONG e AHMED (1982)
Holanda	19	27	230	ACKERS <i>et al.</i> (1985)
Noruega	18,5	29,6	259	STRANDEN e BERTEIZ (1980)
Paquistão	28,7	26,1	272,9	KHAN E KHAN (2001)
Peru	26	41	267	TURHAN (2008)
Eslováquia	18,3	9,39	149,9	ESTOKOVÁ <i>et al.</i> (2013)

Fonte: Adaptado de ESTOKOVA *et al.* (2013).

No Brasil, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de determinar a concentração de atividade de radionuclídeos em diferentes tipos de materiais de construção. Malanca *et al.* (1993) analisaram por meio da técnica de espectrometria de raios gama amostras de cimento Portland, encontrando valores de 58,5 Bq/kg para o ^{232}Th , 61,7 Bq/kg para o ^{226}Ra e 564 Bq/kg para o ^{40}K , respectivamente. De acordo com os autores, tais concentrações resultaram em um valor de 188,8 Bq/kg para o Raeq (MALANCA *et al.*, 2013). Narloch (2015) determinou a partir da técnica de espectrometria de raios gama as atividades específicas do ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K em amostras de cimento Portland, os valores encontrados foram de $19,60 \pm 0,19$, $41,27 \pm 0,44$ e $174,5 \pm 2,4$, respectivamente. Além das atividades específicas, a autora determinou o índice de atividade de rádio equivalente (Raeq) de $82,7 \pm 0,5$ Bq/kg para amostras de argamassa de cimento Portland. Segundo a autora o valor determinado encontra-se abaixo do limite de 1000 Bq/kg estabelecido pela Comissão Nacional de Energia Nuclear CNEN (2013).

Um material que apresenta grande potencial de uso na indústria cimenteira e de construção civil é o gesso químico, também conhecido como fosfogesso. Este material pode ser um substituto do gesso natural no processo de produção do clínquer. Tal aplicação resultaria em benefícios não apenas na esfera ambiental, mas também na economia. Diante do exposto, o tópico a seguir aborda as principais características químicas, físicas e radiológicas deste material.

2.3.1 Fosfogesso

O fosfogesso (CaSO_4) é um resíduo gerado durante o processo de produção do ácido fosfórico (H_3PO_4) pelas indústrias de fertilizantes fosfatados (CANUT, 2006). O ácido fosfórico é empregado não apenas nas indústrias de fertilizantes (MATOS, 2011), mas também em indústrias alimentícias e farmacêuticas (PAES, 2001; SANTOS, 2002). Este ácido é obtido por meio de dois processos distintos: por via seca e por via úmida. Por razões econômicas e industriais, toda a produção de ácido fosfórico no Brasil ocorre por via úmida (FREDDY, 2008). Neste processo, a rocha fosfática é atacada quimicamente com ácido sulfúrico, gerando como produto o ácido fosfórico e como subproduto o gesso, que apresenta de 0,7% a 0,9% de resíduos de fósforo em sua composição e por isso é chamado de fosfogesso.

A rocha fosfática da qual o fosfogesso é obtido, é minerada de jazidas a céu aberto por meio do desmonte da rocha bruta em grandes blocos. Após o processo de mineração, a rocha é britada e transportada para armazenagem. Depois de britada, a rocha é moída e levada a um separador magnético onde todo o minério fosfático é separado do óxido de ferro (magnetita). As rochas fosfáticas ocorrem na natureza de duas formas: sedimentares onde o teor de pentóxido de fósforo (P_2O_5) situa-se entre 25% e 33% e as rochas ígneas carbonatíticas cujo teor de P_2O_5 é da ordem de 10 a 11% (DNPM, 2014). As reservas de rochas fosfáticas brasileiras são predominantemente ígneas, sendo que a produção brasileira corresponde a um total de 3,0% da produção mundial.

Os estados brasileiros que mais produzem minérios fosfáticos são Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Bahia e Tocantins, cujos valores correspondentes à produção são de 49%, 36%, 10%, 4% e 1%, respectivamente. A cidade de Tapira localizada no Estado de Minas Gerais é a maior produtora de rocha fosfática do Brasil (DNPM, 2014). As principais empresas produtoras de concentrado de rocha fosfática no Brasil são FOSFÉRTIL/ULTRAFÉRTIL, BUNGE do Brasil e COPEBRÁS que juntas, produzem aproximadamente 96% de todo minério fosfático empregado principalmente na produção de fertilizantes fosfatados.

Um das principais características da rocha fosfática após beneficiada é sua alta insolubilidade, assim, para a obtenção do ácido fosfórico é necessário que se realize um ataque químico drástico na rocha com ácido sulfúrico. Como citado anteriormente, o ácido fosfórico é obtido por dois processos diferentes, o que se dá por via seca e o por via úmida. Nesse trabalho será dado ênfase no processo por via úmida, contudo, vale ressaltar que o ácido fosfórico obtido por via seca é de alta pureza e destinado às indústrias alimentícias e farmacêuticas. O baixo

empego do processo por via seca é devido ao seu alto consumo de energia (PAES, 2001; SANTOS, 2002).

O processo por via úmida é empregado por mais de 90% das indústrias mundiais (RUTHERFORD, 1994) que produzem ácido fosfórico e fosfatos industriais destinados tanto para a produção de fertilizantes fosfatados como de outros produtos onde a presença de impurezas é permitida. O emprego desse processo na produção de ácido fosfórico confere uma economia de energia de aproximadamente cinco vezes quando comparado com o por via seca (SANTOS, 2002). Em contraponto, a quantidade de resíduo gerado por este processo é maior do que a própria produção do ácido fosfórico.

Durante a produção de ácido fosfórico por via úmida, a reação do concentrado de rocha fosfática com ácido sulfúrico pode ocorrer em diferentes temperaturas, produzindo espécies distintas de fosfogesso com diferentes graus de hidratação (MATOS, 2011; SAUEIA, 2006). A tabela 11 mostra os diferentes processos empregados na produção de ácido fosfórico, o teor de P_2O_5 , a temperatura usada em cada processo e a quantidade de fosfogesso gerado para cada tonelada de ácido fosfórico produzido.

Tabela 11 - Processos empregados na produção de ácido fosfórico

Processo	P_2O_5 (%)	Temperatura (°C)	Fosfogesso (t)
Di-hidratado (DH)	28-30	70-80	4,9
Hemi-hidratado (HH)	38-42	93-132	4,3
Hemi-di-hidratado (HDH)	40-52	90-100	4,3
Anidro	50	120-130	3,5

Fonte: Adaptado de MATOS (2011).

No Brasil, assim como em grande parte do mundo, o processo di-hidratado é o mais empregado na produção de ácido fosfórico devido ao seu baixo custo de produção e fácil adaptação do processo produtivo. O negativo desse processo é a grande quantidade de fosfogesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) gerado, como pode-se observar na tabela 11, para cada tonelada de ácido fosfórico obtém-se aproximadamente cinco toneladas de fosfogesso, além disso, o fosfogesso gerado apresenta grande quantidade de impurezas como metais pesados e ácido sulfúrico (MATOS, 2011).

Já o processo hemi-hidratado produz fosfogesso ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) com menor teor de impurezas quando comparado com o di-hidratado, contudo, o grande consumo de energia gerado neste processo apresenta-se como uma barreira ao seu emprego. Países como o Japão,

África e grande parte da Europa produzem ácido fosfórico a partir deste processo (MATOS, 2011).

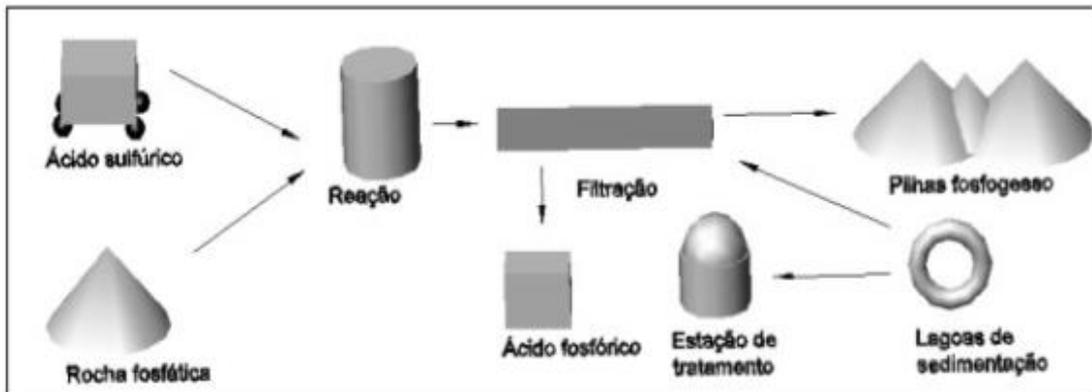
O processo hemi-di-hidratado é a junção dos processos hemi-hidratado e di-hidratado. Os benefícios obtidos com o emprego deste processo quando comparado aos demais são o baixo consumo de energia, maior teor de ácido fosfórico e fosfogesso com baixa concentração de impurezas, respectivamente. A desvantagem desse processo é o elevado custo de manutenção das máquinas quando comparado com o processo di-hidratado. Algumas indústrias japonesas e europeias usam este processo na produção de ácido fosfórico (MATOS, 2011).

De acordo com a tabela 11, o processo anidro é o que menos produz fosfogesso quando comparado aos demais métodos empregados na produção de ácido fosfórico. Vale ressaltar que todo o fosfogesso (CaSO_4) gerado neste procedimento não contém moléculas de água, isso ocorre devido à alta temperatura usada na reação do concentrado de rocha fosfática com o ácido sulfúrico. A desvantagem relacionada ao uso desse processo diz respeito ao alto custo de manutenção dos equipamentos devido à sua rápida corrosão. Além disso, o elevado consumo de energia também interfere em um maior emprego desse método (MATOS, 2011).

A rocha fosfática utilizada na produção de ácido fosfórico é uma fonte de radionuclídeos naturais. Assim, durante a reação da rocha fosfática com o ácido sulfúrico, ocorre a quebra do equilíbrio radioativo existente entre os radionuclídeos pertencentes às séries do ^{238}U e ^{232}Th de tal forma que estes sejam separados e redistribuídos para os produtos gerados durante a reação de acordo com a solubilidade e demais características químicas dos mesmos. Com isso, o urânio, o tório e o ^{210}Pb são incorporados ao ácido fosfórico, enquanto os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Po permanecem no fosfogesso (SAUEIA *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2001).

Devido ao grande volume de fosfogesso produzido atrelado ao seu baixo consumo, a armazenagem deste resíduo é feita de duas formas: em pilhas a céu aberto que ocupam grandes áreas próximas às indústrias ou através do bombeamento para lagoas de sedimentação (FREITAS, 1992). Na figura 2 é mostrado como o resíduo fosfogesso é obtido durante a produção do ácido fosfórico. Já na figura 3 (A) e (B) são mostradas as lagoas de sedimentação de fosfogesso e as pilhas de fosfogesso armazenadas a céu aberto, respectivamente.

Figura 2 - Processo de produção do ácido por via úmida e geração do fosfogesso



Fonte: CANUT (2006).

Figura 3 - Lagoas de sedimentação de fosfogesso (A) e pilhas de fosfogesso a céu aberto (B)



Fonte: COSTA (2011).

A armazenagem inadequada do fosfogesso é um problema ambiental, pois este resíduo é composto por contaminantes como metais pesados, fluoretos, além de radionuclídeos pertencentes às séries radioativas do urânio e tório. Essas impurezas contribuem efetivamente para a contaminação de solos e águas subterrâneas além de ocasionar exposição dos seres humanos a radiação externa e interna devido aos emissores alfa, beta e gama presentes no fosfogesso (COSTA *et al.*, 2012).

Diante deste cenário, uma maior utilização desse resíduo é de fundamental importância visando diminuir os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado. Uma potencial aplicação do fosfogesso é na indústria cimenteira devido este resíduo apresentar propriedades semelhantes ao gesso natural adicionado ao clínquer durante a produção de cimento. Segundo Aquino (2005) o uso do fosfogesso por parte das indústrias cimenteiras brasileiras chega a 1,7 milhões de toneladas por ano.

Para que o fosfogesso possa ser utilizado na indústria de cimento este deve apresentar um índice de acidez (pH) superior a 4 e uma concentração de ácido fosfórico menor

que 0,8%. O pH é um dos fatores relacionados a resistência do concreto, ou seja, se o fosfogesso usado como aditivo ao cimento apresentar um baixo valor de pH este pode contribuir para a despassivação em estruturas de concreto armado além de reduzir a resistência inicial do concreto. O ácido fosfórico é o agente controlador do tempo de pega do cimento, ou seja, controla o tempo que o cimento leva para endurecer. Assim, se o fosfogesso usado na indústria de cimento conter mais de 0,8% de ácido fosfórico, o tempo de pega do cimento aumentaria consideravelmente (CANUT, 2006).

Preocupada com o nível de radiação proveniente dos radionuclídeos naturais presentes em cimentos que possuem fosfogesso em sua composição, a CNEN (2013) criou a resolução nº 147, que estabelece um valor de referência de 1000 Bq/kg para a concentração de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes nesse material, vale ressaltar, que este valor também se aplica ao fosfogesso utilizado na agricultura. Segundo esta resolução, se os valores medidos para a concentração dos radionuclídeos supracitados for inferior ao valor de referência, estes materiais podem ser utilizados sem nenhuma restrição. Já se o valor for maior do que o estabelecido, medidas de controle e segurança devem ser tomadas (CNEN, 2013).

Além da resolução nº 147, a CNEN criou a resolução nº 171 publicada no dia 30 de abril de 2014, que autoriza à utilização do fosfogesso na construção civil como mistura ao gesso natural não radioativo, desde que respeitada os percentuais em massa de fosfogesso estabelecidas segundo a concentração máxima de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes nesse resíduo. Na tabela 12 encontram-se os dados referentes ao percentual máximo permitido de fosfogesso adicionado ao gesso natural não radioativo (CNEN, 2014).

Tabela 12 - Percentual máximo permitido de fosfogesso adicionado ao gesso natural não radioativo

Concentração máxima (Bq/kg) de ^{226}Ra no fosfogesso	Concentração máxima (Bq/kg) de ^{228}Ra no fosfogesso				
	≤400	≤300	≤200	≤100	≤50
≤50	50	65	85	100	100
≤100	45	50	60	85	100
≤150	35	40	50	65	75
≤200	30	35	40	50	55
≤300	25	30	30	35	40
≤400	20	25	25	25	30
≤600	15	15	15	20	20
≤800	15	15	15	15	15
≤1000	10	10	10	10	10

Fonte: Adaptado de CNEN (2014).

A substituição do gesso natural pelo fosfogesso como aditivo ao clínquer na produção de cimento Portland tem se mostrado viável, devido às propriedades químicas e físicas

desses compostos serem muito semelhantes. A adição do fosfogesso ao clínquer tem como objetivo controlar o tempo de pega do cimento, sendo que as normas regulamentadoras brasileiras estipulam um teor de fosfogesso no clínquer de até 5%. Embora essa seja uma opção viável para a utilização desse material, a mesma apresenta um entrave, pois as indústrias de fertilizantes fosfatados que são as principais produtoras desse resíduo ficam na maioria das vezes muito distantes das indústrias cimenteiras, o que resulta em uma utilização de apenas 10% de toda a produção nacional de fosfogesso (MAZZILLI *et al.*, 2000).

As densidades de partículas do fosfogesso e do gesso são muito semelhantes, sendo que os valores variam entre 2,27 g/cm³ e 2,40 g/cm³ (SENES, 1987). A morfologia do cristal do fosfogesso é influenciada por vários fatores, como o tipo de rocha fosfática, a granulometria da rocha, as impurezas na rocha fosfática, a concentração de ácido fosfórico, o conteúdo de sólidos na pasta de gesso além da concentração de ácido fosfórico na mesma e a temperatura e reação do sistema (razão volume-alimentação agitação e recirculação) (BECKER, 1989).

O tipo de processo por via úmida utilizado na obtenção do ácido fosfórico influencia diretamente a composição macroscópica do fosfogesso. A tabela 13 apresenta os macro constituintes do fosfogesso obtido por dois processos durante a produção do ácido fosfórico (RUTHERFORD, 1994).

Tabela 13 - Composição química do fosfogesso obtido durante a produção do ácido fosfórico por dois processos

Componente	Di-hidratado (%)	Hemi-hidratado (%)
CaO	32,5	36,9
SO ₃	44,0	50,3
P ₂ O ₅	0,65	1,50
F	1,2	0,8
SiO ₂	0,5	0,7
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	0,1	0,3
MgO	0,1	-
H ₂ O	19,0	9,0

Fonte: Adaptado de RUTHERFORD (1994).

Segundo pesquisas desenvolvidas por alguns autores (MAY e SWEENEY, 1984; BERETKA MATHEW, 1985; MOISSET, 1990) a maior parte do ²²⁶Ra encontrado no fosfogesso é devido as partículas desse resíduo serem muito finas.

A preocupação do ponto de vista de proteção radiológica associada ao fosfogesso é devido principalmente a presença do ²²⁶Ra em sua composição. Este radionuclídeo pertence à série de decaimento do ²³⁸U e possui meia-vida de 1600 anos. Ao decair por emissão de uma partícula alfa, o ²²⁶Ra dá origem ao gás radioativo ²²²Rn, que por ser um elemento de sete a oito

vezes mais pesado que o ar atmosférico se difunde com extrema facilidade podendo ser inalado. Quando inalado, o ^{222}Rn juntamente com seus produtos de decaimento rápido interagem com as células do sistema respiratório dos seres humanos, podendo produzir efeitos biológicos indesejáveis (UNSCEAR, 2008).

2.3.2 Efeitos biológicos produzidos pela exposição à radiação ionizante

A radiação ionizante é composta por dois diferentes grupos de radiações: eletromagnética e não eletromagnética. Os raios X e raios gama são exemplos de radiações eletromagnéticas. Os raios X são produzidos artificialmente quando os elétrons da eletrosfera do átomo são ejetados, enquanto os raios gama são produzidos naturalmente a partir do decaimento de núcleos radioativos, sendo estes de maior energia do que os raios X, por isso, apresentam maior poder de penetração (HALL, 2006).

As partículas alfa, beta e nêutrons pertencem ao grupo das radiações não eletromagnéticas. Esses tipos de radiações são produzidos durante o decaimento radioativo de núcleos instáveis, sendo as partículas alfa e os nêutrons as radiações que apresentam maior LET (transferência linear de energia). Contudo, essas radiações apresentam menor penetrabilidade quando comparadas as radiações eletromagnéticas (HALL, 2006).

Todos os tipos de radiações ionizantes possuem a capacidade de ionizar o meio a partir da ejeção dos elétrons dos átomos que o constituem. Ao interagir com o tecido biológico, essas radiações podem provocar danos às moléculas de DNA (ácido desoxirribonucleico) das células, sendo que essa interação pode ocorrer de duas formas: direta e indireta (HALL, 2006).

A ação direta ocorre quando a radiação interage diretamente com o DNA da célula provocando a ionização dos seus átomos. Esse tipo de interação ocorre em 30% dos casos e é mais comum com as partículas alfa e os nêutrons que apresentam maior LET. Já em 70% dos eventos, a interação ocorre de forma indireta, na qual a radiação provoca a quebra das moléculas de água da célula, processo conhecido como radiólise da água gerando como resultado a produção de radicais livres. No final das reações químicas ocorre a formação do peróxido de hidrogênio (água oxigenada) que é altamente nocivo à célula (HALL, 2006).

Dos danos celulares produzidos pela interação da radiação, os que afetam o DNA das células são os mais importantes. O DNA é composto por uma dupla fita denominada dupla hélice que quando exposta a radiação ionizante pode sofrer sucessivas quebras, contudo, o DNA pode gerar reparos utilizando as fitas opostas como modelo. Se o reparo for eficiente não serão

gerados danos biológicos, caso ocorra erro no processo de reparo, poderá acontecer morte celular ou mutações genéticas nas células sobreviventes aumentando a probabilidade de gerar danos biológicos em longo prazo como câncer radioinduzido ou má formação genética nos descendentes do indivíduo irradiado (HALL, 2006).

A exposição dos seres humanos a radiação ocorre a partir de diferentes fontes, sendo 85% devido principalmente à radionuclídeos como urânio, tório, rádio e radônio presentes em solos, águas subterrâneas, ar e materiais de construção além da fração da radiação cósmica; 14% são devido a tratamentos médicos e 1% ocorrem por meio de exposições ocupacionais, produtos de consumo e da indústria nuclear (UNSCEAR, 2008; WHO 2004).

Os danos biológicos devido à exposição à radiação ionizante dependem de fatores como a dose absorvida, a taxa de exposição e a forma de exposição, sendo que esta pode ser localizada ou de corpo inteiro. Contudo, ressalta-se que qualquer dose de radiação pode provocar danos biológicos importantes, até mesmo as doses devido à radiação natural. Entretanto, a probabilidade de os danos serem irreversíveis é maior para taxas de doses maiores (UNSCEAR, 2008; ATSDR, 2012).

Assim, é de fundamental importância desenvolver estudos a fim de verificar se as doses de radiação recebidas pelo ser humano em diferentes ambientes, em especial, em ambientes fechados são prejudiciais à saúde, uma vez que os materiais utilizados na construção destes apresentam quantidades significativas dos elementos rádio, radônio e seus descendentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho trata da medida da concentração dos elementos ^{222}Rn e ^{226}Ra em materiais de construção compostos de gesso e fosfogesso. No primeiro momento será exposta a metodologia de confecção dos corpos de prova para posterior medida da concentração dos elementos supracitados. A medida da concentração de radônio foi feita por um detector portátil AlphaGUARD, com os corpos de prova alocados em atmosfera fechada, e a partir dessas medidas, foi determinada a concentração de atividade do rádio no material aplicando-se o modelo físico-matemático simplificado descrito no tópico 3.4 deste trabalho.

Além dos corpos de prova compostos de gesso e fosfogesso foram realizadas medidas em corpos de prova de argamassa de cimento e de concreto, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com valores presentes na literatura. A escolha do gesso e fosfogesso são devido a estes materiais estarem presentes na produção de cimento Portland, além do que, a utilização do fosfogesso como aditivo ao clínquer em substituição ao gesso natural na indústria cimenteira se apresenta como uma alternativa viável na redução dos impactos econômicos e ambientais relacionados à estocagem inadequada deste resíduo. Por fim, os dados sobre a concentração de atividade de rádio calculados pelo modelo físico-matemático citado, serão comparados com os valores obtidos por espectrometria de raios gama, realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

3.1 MATERIAIS E PREPARO DAS AMOSTRAS

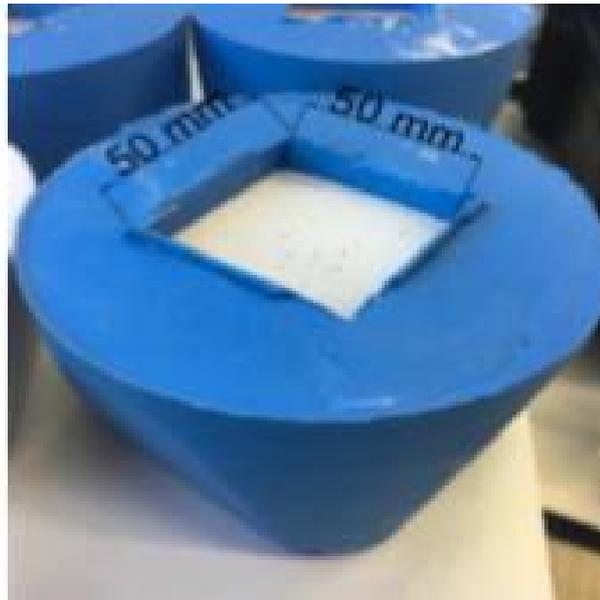
Os corpos de prova usados no presente trabalho foram confeccionados no Laboratório de Agregados do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da UTFPR sede Ecoville.

Os corpos de prova de gesso e fosfogesso foram preparados durante o desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso de Nakamura e Batista (2018). Segundo as autoras, para a preparação dos corpos de prova o gesso e o fosfogesso obtidos na forma de pó foram peneirados em uma peneira com abertura de 1,2 mm para separar as partículas maiores e as impurezas. Feito isso, levou-se os materiais para secagem em estufa a 150 °C onde permaneceram por 24 horas (NAKAMURA e BATISTA, 2018). Segundo Schadeck (2017) a

temperatura de 150 °C promove a obtenção de sulfato de cálcio hidratado a partir do di-hidratado. Não foram realizados outros tratamentos além dos supracitados.

Posteriormente o gesso foi misturado ao fosfogesso na proporção de 50/50. Após isso, essa mistura foi polvilhada sobre água durante 1 minuto até que se obtivesse uma pasta homogênea, que logo em seguida foi levada a seis moldes cúbicos cujas arestas possuem dimensões de 50 mm untados com cera desmoldante onde permaneceram por 24 horas, como mostra a figura 4. Passado o respectivo intervalo de tempo, os corpos de prova foram retirados dos moldes e colocados em uma estufa à baixa temperatura até a secagem completa. A figura 5 mostra os corpos de prova prontos para a realização do ensaio de exalação de ^{222}Rn (NAKAMURA e BATISTA, 2018).

Figura 4 - Moldagem dos corpos de prova de gesso/fosfogesso



Fonte: NAKAMURA e BATISTA (2018).

Figura 5 - Corpos de prova de gesso/fosfogesso



Fonte: NAKAMURA e BATISTA (2018).

Os corpos de prova de argamassa de cimento e concreto usados no presente trabalho para a medida da taxa de exalação de ^{222}Rn foram confeccionados por Perna (2015) durante a elaboração de sua dissertação de mestrado. Segundo o autor, a produção da argamassa de cimento foi realizada de acordo com a NBR 7215 (1996). Foi utilizado o traço 1:3:0,48 (cimento: areia: água), sendo o cimento do tipo CPV e a areia normalizada, fornecida para pesquisas em geral, pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) (PERNA, 2015).

A fabricação da argamassa de cimento foi realizada adicionando-se a água, o cimento e a areia na argamassadeira. O cimento foi adicionado à água nos primeiros 30 segundos e nos 30 segundos seguintes foram adicionados quatro tipos de areia: grossa, média grossa, média fina e fina. Enquanto os materiais eram adicionados, o misturador foi mantido na sua menor velocidade de rotação. Após o término de adição dos materiais, o misturador foi colocado na sua máxima velocidade de rotação, onde permaneceu por mais 30 segundos. Após este intervalo de tempo, o misturador foi desligado e assim permaneceu por 1,5 minutos. Com o misturador desligado, retirou-se, com o uso de uma espátula, o excesso de argamassa que ficou aderido às paredes e as pás do misturador, para ser misturada ao restante da massa que, a seguir, permaneceu em repouso. Para finalizar o processo, ligou-se o misturador na velocidade máxima durante um minuto. A tabela 14 mostra os materiais utilizados na fabricação da argamassa de cimento (PERNA, 2015).

Tabela 14 - Materiais utilizados na fabricação de argamassa de cimento

Material	Traço	Massa específica (g/cm ³)	Consumo (kg/m ³)	Massa (kg)
Cimento	1	3,12	487,683	0,843
Areia grossa				0,632
Areia média grossa	3	2,4	1463,049	0,632
Areia média fina				0,632
Areia fina				0,632
Água	0,48	1	234,0880	0,404

Fonte: Adaptado de PERNA (2015).

Para obtenção dos corpos de prova, adicionou-se a argamassa de cimento em moldes cilíndricos de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura. Os moldes foram untados com uma substância desmoldante e preenchidos com duas camadas de argamassa de cimento. A compactação do material no molde foi feita manualmente por meio de 12 golpes com haste de socamento. Inicialmente, mantiveram-se os moldes em uma atmosfera úmida para que ocorresse a cura inicial, e em seguida, os corpos de prova foram desmoldados e postos à cura em água saturada de cal até a data de ruptura (PERNA, 2015). A figura 6 mostra os corpos de prova de argamassa de cimento.

Figura 6 - Corpos de prova de argamassa de cimento

Fonte: PERNA (2015).

Já o concreto utilizado na produção dos corpos de prova foi preparado em uma betoneira de volume igual a 400 litros, utilizando-se o traço 1:2:3:0,5 (cimento: areia: brita: água), sendo o cimento do tipo CPV e a areia comum. Os materiais foram adicionados no misturador na seguinte ordem: brita, 80% de água, cimento, areia, 20% de água. O tempo de

mistura dos materiais permitiu a obtenção do concreto perfeitamente homogêneo. A tabela 15 mostra as especificações dos materiais utilizados na obtenção do concreto (PERNA, 2015).

Tabela 15 - Materiais utilizados na fabricação do concreto

Material	Traço	Massa específica (g/cm ³)	Consumo (kg/m ³)
Cimento	1	3,12	344,371
Areia	2	2,4	688,742
Brita 0	3	2,4	1033,113
Água	0,5	1	172,185

Fonte: Adaptado de PERNA (2015).

O concreto foi colocado nos mesmos moldes utilizados na obtenção dos corpos de prova de argamassa de cimento. Os moldes foram untados com uma substância desmoldante e em seguida colocou-se o concreto em 4 camadas, cuja compactação ocorreu por meio de 30 golpes manual com haste de socamento. Inicialmente, mantiveram-se os moldes em uma atmosfera úmida para que ocorresse a cura inicial, e em seguida, os corpos de prova foram desmoldados e postos à cura em água saturada de cal até a data de ruptura (PERNA, 2015). A figura 7 mostra os corpos de prova de concreto.

Figura 7 - Corpos de prova de concreto



Fonte: PERNA (2015).

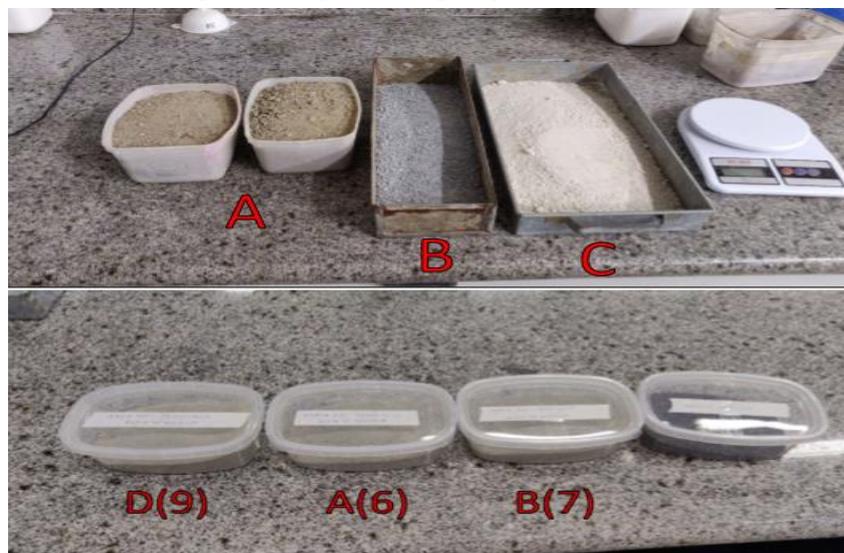
Além dos corpos de prova citados anteriormente, foram preparados quatro conjuntos de três corpos de prova de argamassa de cimento denominados A, B, C e A*. A tabela 16 mostra as especificações dos materiais utilizados na obtenção dos corpos de prova.

Tabela 16 - Composição dos corpos de prova de argamassa de cimento

Corpos de prova	Composição (areia)	Massa (kg)	Adicionais	Massa (kg)	Cimento (kg)	Relação água/cimento
A	Quartzo	1,800	-	-	0,450	0,6
B	Calcário	1,800	-	-	0,450	0,6
C	Resíduo de britagem	1,800	-	-	0,450	0,6
A*	Quartzo	1,665	Areia D(9) Areia A(6) Areia B(7)	0,045 0,045 0,045	0,450	0,6

Fonte: Autoria própria.

Os corpos de prova A, B e C são de argamassa de cimento elaborados a partir de diferentes materiais, como pode-se observar na tabela 16. Já nos corpos de prova A* além da areia normalizada fornecida para pesquisas em geral pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) foram adicionados três tipos de areias radioativas: D (9), A (6) e B (7). Inicialmente os materiais foram separados e pesados em uma balança de precisão SF – 400. Esta etapa do processo é mostrada na figura 8.

Figura 8 - Separação e pesagem dos materiais

Fonte: Autoria própria.

Posteriormente foi realizada a mistura dos materiais até a obtenção de uma pasta homogênea a qual foi colocada em moldes cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura previamente untados com uma substância desmoldante. A compactação da argamassa nos moldes foi feita manualmente por meio de 12 golpes com haste de socamento. A figura 9 mostra os corpos de prova em processo de cura.

Figura 9 - Corpos de prova em processo de cura



Fonte: Aatoria própria.

Após a cura, os corpos de prova foram desmoldados e aplicou-se sobre as superfícies laterais e a base inferior quatro camadas de uma substância seladora. Além disso, depois da secagem do selador as mesmas superfícies foram envoltas por filme PVC. A face superior foi envolvida apenas com papel filtro, pois é por ela que se deseja que o gás radônio seja exalado.

3.2 ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA

A espectrometria de raios gama é uma técnica não destrutiva que permite identificar os principais radionuclídeos emissores gama presentes em uma determinada amostra. Entre os radionuclídeos de maior importância radiológica encontram-se os pertencentes às séries do ^{238}U e ^{232}Th além do elemento ^{40}K . A radiação gama proveniente do decaimento radioativo de núcleos instáveis presentes na amostra possui espectros de energias distintos, com isso, é possível quantificar a atividade dos radionuclídeos analisando os seus espectros (SANTOS, 2010).

Para a implementação da espectrometria de raios gama, a amostra precisa estar no formato de pó, assim, foram moídos um corpo de prova de gesso/fosfogesso e um corpo de prova de cada tipo de argamassa de cimento, denominadas A, B, C e A*. As amostras foram enviadas para o Laboratório de Radiometria Ambiental do Centro de Metrologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), localizado na Cidade Universitária, São Paulo - SP. Os materiais foram depositados separadamente em um recipiente de polietileno de 100 mL, de forma que estes fiquem mais próximos do detector do equipamento para melhorar a sua eficiência de detecção (IPEN, 2019).

O espectrômetro gama usado na realização das medidas é da marca Canberra XtRa, coaxial de 3", energia estendida para detecção de radiação gama na faixa de 3 keV a > 10 MeV. Possui uma janela de composto carbônico e um detector semiconductor de germânio hiperpuro (HPGe) no estado sólido que fica no interior de uma blindagem de chumbo. Este detector possui eficiência relativa de 40% e alta resolução em suas medidas podendo detectar até mesmo, pequenas quantidades de radionuclídeos presentes em uma amostra (CANBERRA, 2019). A Figura 10 mostra o detector e o sistema de aquisição de dados utilizado no presente trabalho.

Figura 10 - Espectrômetro gama e sistema de aquisição de dados



Fonte: IPEN (2019).

A interação da radiação gama com os elétrons dos átomos do detector pode ocorrer pelo efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares, gerando dessa forma um pulso elétrico que será imediatamente convertido em um sinal analógico e posteriormente em um sinal digital, produzindo um espectro que é mostrado em uma tela de computador (SANTOS, 2010).

3.3 MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO DE ^{222}Rn COM O DETECTOR ALPHAGUARD

A medida da taxa de exalação de ^{222}Rn nos corpos de prova foi realizada pelo detector portátil AlphaGUARD produzido pela Saphymo GmbH e os resultados dessas medidas foram visualizados no computador através do software DataEXPERT. Este detector possui como principais características a alta sensibilidade e rápida resposta linear, operando na faixa

de 2 – 2.000.000 Bq/m³. Além de realizar a medida da concentração do gás radônio, este equipamento fornece medidas da temperatura, pressão e umidade (SAPHYMO GmbH, 2015).

As medidas da taxa de exalação de ²²²Rn foram feitas nos seguintes materiais: 3 corpos de prova de argamassa de cimento e 3 corpos de prova de concreto ambos preparados durante a elaboração da dissertação de mestrado de Perna (2015); 3 corpos de prova de gesso/fosfogesso na proporção de 50/50 preparados durante a elaboração do trabalho de conclusão de curso de Nakamura e Batista (2018), além de 4 conjuntos de 3 corpos de prova de argamassa de cimento denominadas A, B, C e A* contendo areia com diferentes composições confeccionados durante a realização deste trabalho.

Para evitar uma possível contaminação da câmara de ionização do equipamento por partículas que poderiam se desprender dos corpos de prova, estes foram embrulhados com filme PVC, pois tal contaminação poderia influenciar nas medidas realizadas pelo detector. Depois de embrulhados, os corpos de prova foram postos em recipientes de vidro com volume de aproximadamente 3,3 L, sendo os mesmos fechados hermeticamente por 40 dias com o objetivo de permitir que os radionuclídeos ²²⁶Ra e ²²²Rn entrassem em equilíbrio secular. O equilíbrio secular é atingido quando radionuclídeos pertencentes a uma mesma família passam a possuir a mesma concentração de atividade (KOVLER *et al.*, 2005). Depois de atingindo o equilíbrio secular, foram realizadas as medidas da concentração de ²²²Rn exalado pelos corpos de prova, com o auxílio do detector AlphaGUARD do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UTFPR.

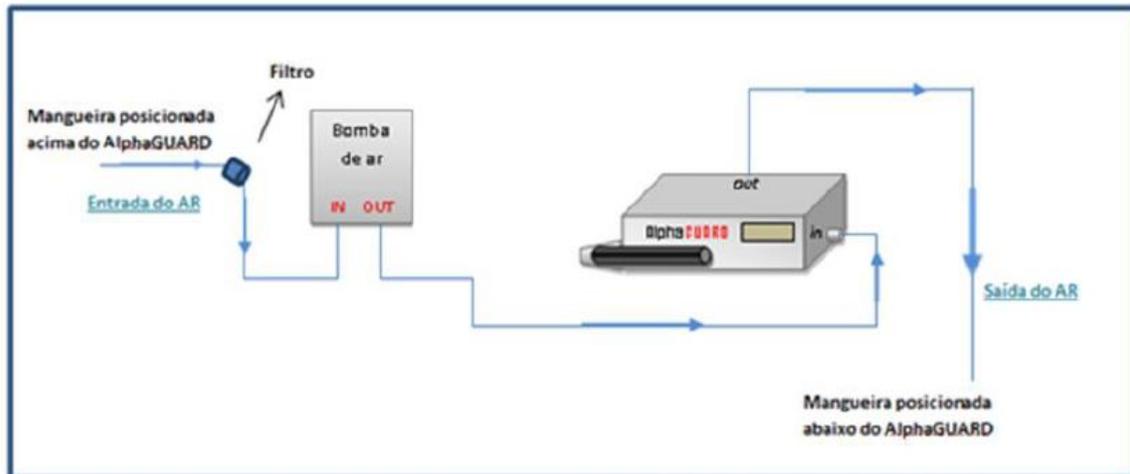
O modelo adotado para a realização das medidas de gás radônio exalado pelos corpos de prova foi o denominado longa-duração-modelo-unidimensional. Neste modelo apenas a superfície do corpo de prova pela qual se deseja que o gás seja exalado é recoberta com papel filtro, as demais superfícies são seladas e envoltas com papel filme. No presente trabalho foram utilizados corpos de prova de geometria cilíndrica e cúbica, sendo que nos corpos cilíndricos apenas a face superior foi envolta com papel filtro, pois é por esta que o gás será exalado. Já nos de geometria cúbica, cinco das faces foram seladas com papel filme e apenas a face superior foi recoberta com papel filtro, sendo o gás exalado por esta face.

Para realização das medidas adotou-se a metodologia estabelecida no trabalho Del Claro (2013), da qual foram aplicadas duas das três etapas constantes na mesma, a saber: ventilação passiva em circuito aberto e medida da amostra. A etapa de ventilação passiva é realizada com o intuito de reduzir e garantir que a concentração intrínseca do equipamento seja a menor possível.

Na etapa de ventilação aberta mostrada na figura 11, uma mangueira com filtro é conectada na entrada da bomba de ar (AlphaPUMP), sendo que o filtro impede que partículas

de poeira entrem no equipamento. Outra mangueira conectada a saída da bomba de ar é ligada ao AlphaGUARD e deste sai mais uma mangueira para o ambiente. Esta etapa tem duração de 60 minutos, e tem como objetivo renovar o ar do sistema para a realização das outras etapas de medidas. A bomba de ar é ligada no modo 0,5 L/min e o detector permanece desligado durante esta etapa.

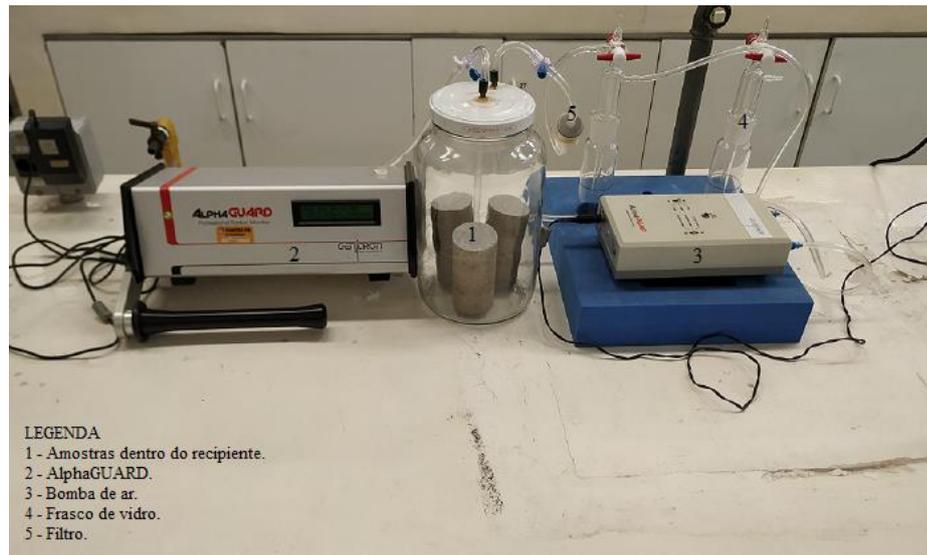
Figura 11 - Ventilação em circuito aberto



Fonte: DEL CLARO (2013).

Na etapa de medida das amostras, os corpos de prova de mesmo material, já em equilíbrio secular, foram colocados em recipientes separados, sendo realizadas as medidas de um recipiente por vez. Ligou-se o AlphaGUARD no modo 10 min/flow, e esperou-se até o equipamento indicar o início da medida. Após isso, ligou-se a bomba de ar no modo 0,5 L/min e deixou-se realizando as medidas durante 12 dias. Este procedimento foi repetido para cada tipo de material analisado, considerando que o modelo de medida adotado no presente trabalho é o denominado longa-duração-modelo-unidimensional. A figura 12 mostra o setup do sistema utilizado nas medidas das amostras.

Figura 12 - Sistema usado na medida da taxa de exalação de radônio



Fonte: Autoria própria.

A concentração de atividade do ^{222}Rn obtido pelo equipamento é dada em função da área/volume dos corpos de prova e do recipiente onde os mesmos foram dispostos durante a realização das medidas, assim, se essa relação sofrer alguma alteração, os valores obtidos para a concentração de atividade do radônio também muda.

A seguir é discutido de maneira sucinta o desenvolvimento do modelo físico-matemático usado no presente trabalho.

3.4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO MATEMÁTICO SEMÍ-EMPÍRICO

O modelo físico-matemático utilizado no presente trabalho é uma equação simplificada derivada do modelo físico-matemático semi-empírico desenvolvido por Barreto *et al.* (2017) no LFNA da UTFPR.

Este modelo baseia-se na lei de difusão de Fick, que neste caso em especial, sugere que o principal mecanismo de transporte do gás radônio em meios sólidos é a difusão. Em materiais de construção como concreto, tijolo, cimento e gesso existem pequenas quantidades de ^{226}Ra bem como de ^{222}Rn . Assim, foram adicionados a lei de Fick três termos. O primeiro denominado coeficiente de emanação (ω) leva em consideração a taxa de produção do radônio no material devido à presença do rádio. O segundo termo está relacionado com o negativo da divergência de densidade de corrente ($\nabla \cdot j$) e o terceiro termo está relacionado ao negativo da

densidade de atividade do radônio (λ_n). A equação (4) mostra como ficou a lei de Fick depois que os termos supracitados foram adicionados a mesma.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \omega - \vec{\nabla} \cdot \vec{j} - \lambda n \quad (4)$$

Como a concentração de radônio é medida com o corpo de prova disposto em ambiente fechado foram consideradas duas condições: (1) o coeficiente de difusão (D) no sólido é muito menor que na atmosfera externa, $D_I \ll D_E$; (2) que o corpo de prova encontra-se saturado de ^{222}Rn e a atmosfera está livre desse radionuclídeo, com isso, tem-se que o número de átomos no sistema é igual ao valor de equilíbrio no sólido, $N_0 = N_1 (\infty)$. Estas condições são satisfeitas se os corpos de prova forem deixados em um frasco hermeticamente fechado durante 40 dias para que os elementos pertencentes à mesma série de decaimento presentes no material atinjam o equilíbrio secular, e depois disso, os corpos de prova sejam transferidos para um novo frasco, de forma que a concentração inicial de radônio no ambiente seja zero, mas que o corpo de prova esteja saturado com este radionuclídeo.

Assim, depois de testes iniciais e aplicando-se as duas condições anteriores, Barreto *et al.* (2017) ajustou os dados experimentais e assim foi possível escrever o modelo físico-matemático equação (5) utilizado para calcular a concentração média de ^{222}Rn em uma atmosfera confinada bem como inferir a atividade específica de ^{226}Ra a partir da medida da concentração de radônio no material.

$$\bar{n}_B(t) = \beta^2 \frac{\omega}{\lambda} (1 - \gamma \beta^2 e^{-\lambda t}) - \bar{a}_1 e^{-\lambda_1 t} - \bar{a}_2 e^{-\lambda_2 t} \quad (5)$$

Nesta equação:

- $\beta = \sqrt{\frac{D_I}{D_E}}$, onde D_I e D_E são os coeficientes de difusão no sólido e na atmosfera externa;
- $\gamma = \frac{V_E}{V_I}$, com V_E e V_I sendo os volumes da atmosfera externa e do sólido, respectivamente;
- $\bar{a} = \frac{A_k}{V_E}$, sendo que A_k depende das condições de contorno;
- ω é o coeficiente de emanção do ^{222}Rn no sólido;
- λ é a constante de decaimento do ^{222}Rn em decaimentos por minuto;

- t é o tempo, em minutos, que a concentração de radônio foi medida pelo equipamento AlphaGUARD;
- $\lambda_1 = D_1 k_1^2 + \lambda$ e $\lambda_2 = D_1 k_2^2 + \lambda$, onde k_1 e k_2 representam a primeira e a segunda raiz da equação transcendental (6).

$$\beta \sin(\kappa \beta L_E) \cos(\kappa L_I) + \sin(\kappa L_I) \cos(\kappa \beta L_E) = 0 \quad (6)$$

A equação (6) é usada para determinar os valores de κ , que por sua vez, são utilizados para calcular os parâmetros \bar{a} da equação 5. Os valores de κ dependem das condições iniciais e de fronteira. Os termos L_E e L_I são os comprimentos da atmosfera externa e do sólido, respectivamente.

Ao tentar aplicar o modelo físico-matemático (eq.5) por inúmeras vezes sem sucesso na determinação da atividade específica do ^{226}Ra , percebeu-se que os expoentes da equação resultam em uma equação transcendental (eq.6) de difícil resolução, e por isso, a implementação do modelo se tornou inviável neste momento, optando-se pela utilização de uma equação simplificada (eq.7) derivada da equação (5).

A equação (7) é isenta dos expoentes que levam a equação transcendental (6). Com esta função foi possível ajustar os dados experimentais obtidos pelo equipamento AlphaGUARD e consequentemente obter a concentração de atividade do ^{222}Rn usada para inferir a atividade específica do ^{226}Ra nos corpos de prova analisados neste trabalho. O ajuste dos dados foi realizado a partir do programa gnuplot 5.2.

$$f(t) = A + B e^{-\lambda t} + C e^{-\lambda_1 t} \quad (7)$$

Na equação (7) A , B , C e λ_1 são os parâmetros ajustáveis e λ é a constante de decaimento do ^{222}Rn em decaimentos por minuto. Nesta equação temos que:

- $A = \beta^2 \omega$;
- $B = \beta^4 \gamma \omega$;
- $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$.

Assim, a equação (7) é usada para determinar o coeficiente de emanção (ω) do ^{222}Rn no material que compõe as amostras, sendo este diretamente proporcional a densidade de

atividade de ^{226}Ra no material, assim, encontrando o valor do ω inferimos a concentração de atividade do ^{226}Ra . Ressaltando que o significado dos termos β , ω e γ já foram discutidos anteriormente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 APLICAÇÃO DO MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO NA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO ^{226}Ra

A determinação da concentração de atividade do ^{226}Ra foi obtida a partir da medida da atividade do ^{222}Rn em corpos de prova isolados do meio ambiente. Para a aplicação da equação (7), os corpos de prova foram dispostos em recipientes separados para cada grupo de três amostras de cada tipo de material. A medição foi feita durante 12 dias ininterruptos, com medidas integradas a cada dez minutos pelo detector AlphaGUARD, sendo que uma bomba de ar AlphaPUMP ligada ao detector por um conjunto de tubos fez o ar circular dentro da atmosfera do sistema. A concentração de atividade é fornecida pelo equipamento em Bq/m^3 que leva em consideração, dentre outros fatores relativos ao transporte do radônio no sistema, a constante de decaimento do isótopo ^{222}Rn , de aproximadamente $1,26 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Na tabela 17 são mostrados os valores das grandezas dos corpos de prova analisados, a saber: a massa total do conjunto de 3 corpos de prova, o volume total dos mesmos (V_I), o volume da atmosfera externa (V_E), a área exposta (S) do conjunto dos corpos de prova, o comprimento efetivo dos corpos de prova (L_I) e o comprimento (L_E) da atmosfera externa.

Os corpos de prova cilíndricos apresentam $10,0 \pm 0,1$ cm de altura e diâmetro de $5,0 \pm 0,1$ cm. Já os corpos de prova cúbicos apresentam 50 ± 2 mm de aresta. Os comprimentos (L_I) dos corpos de prova foram medidos dividindo-se o volume total (V_I) pela área exposta (S), assim como o comprimento da atmosfera externa (L_E) foi determinado dividindo-se o volume da atmosfera externa (V_E) pela área exposta (S).

Tabela 17 - Grandezas associadas aos corpos de prova analisados

Materiais/Autor	Grandezas					
	Massa (kg)	Volume dos corpos de prova (cm^3)	Volume da atmosfera (cm^3)	Área exposta (cm^2)	Comprimento dos corpos de prova (cm)	Comprimento da atmosfera (cm)
Argamassa (PERNA, 2015)	$1,278 \pm 0,001$	589 ± 2	3300 ± 50	530 ± 1	$1,111 \pm 0,004$	$6,2 \pm 0,1$
Concreto (PERNA, 2015)	$1,278 \pm 0,001$	589 ± 2	3300 ± 50	530 ± 1	$1,111 \pm 0,004$	$6,2 \pm 0,1$
Argamassa (OLIVEIRA, 2017)	$1,278 \pm 0,001$	589 ± 2	3300 ± 50	530 ± 1	$1,111 \pm 0,004$	$6,2 \pm 0,1$

(Continua)

Tabela 17 - Grandezas associadas aos corpos de prova analisados

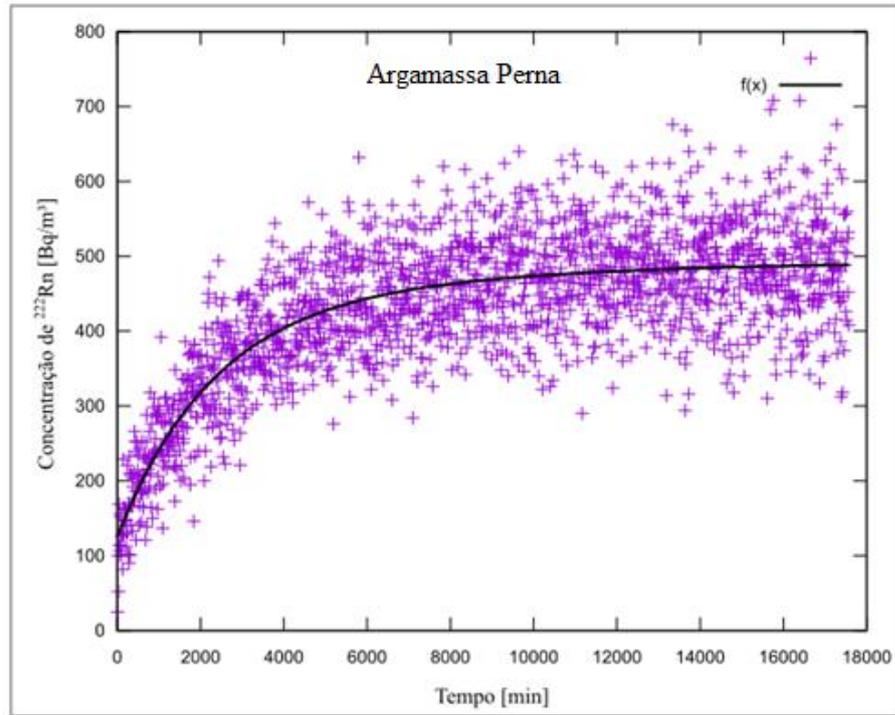
Materiais/Autor	(Conclusão)					
	Grandezas					
	Massa (kg)	Volume dos corpos de prova (cm ³)	Volume da atmosfera (cm ³)	Área exposta (cm ²)	Comprimento dos corpos de prova (cm)	Comprimento da atmosfera (cm)
Argamassa areia radioativa (OLIVEIRA, 2017)	1,278±0,001	589±2	3300±50	530±1	1,111±0,004	6,2±0,1
Argamassa*	1,278±0,001	589±2	3300±50	530±1	1,111±0,004	6,2±0,1
Argamassa/calcário*	1,278±0,001	589±2	3300±50	530±1	1,111±0,004	6,2±0,1
Argamassa/resíduo britagem*	1,278±0,001	589±2	3300±50	530±1	1,111±0,004	6,2±0,1
Argamassa/areias radioativas*	1,278±0,001	589±2	3300±50	530±1	1,111±0,004	6,2±0,1
Argamassa gesso/fosfogesso (NAKAMURA e BATISTA, 2018)	0,372±0,001	375±2	3300±50	25,0±0,6	5,0±0,1	132±6

Fonte: Autoria própria.

***Corpos de prova confeccionados durante a elaboração deste trabalho.**

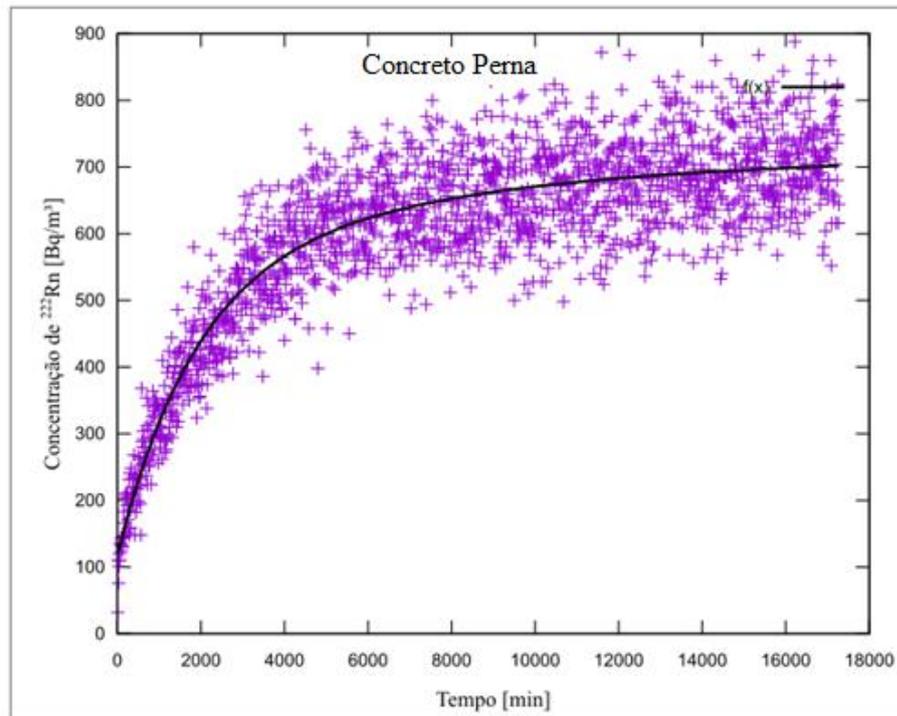
A partir dos dados experimentais (medida da concentração do gás ²²²Rn) obtidos pelo detector AlphaGUARD foi possível obter as curvas de ajuste por meio do modelo simplificado (eq. 7) para os corpos de prova analisados neste trabalho. As figuras 13 e 14 mostram as curvas ajustadas para corpos de prova de argamassa de cimento e concreto (que chamaremos de Argamassa Perna e Concreto Perna) confeccionados durante a elaboração de mestrado de Perna (2015). A figura 15 mostra a curva de ajuste para os corpos de prova de gesso/fosfogesso confeccionados durante o desenvolvimento do trabalho de conclusão de curso de Nakamura e Batista (2018). Por fim, as figuras 16, 17, 18 e 19 mostram as curvas ajustadas para os corpos de prova de argamassa de cimento A, argamassa de cimento B, argamassa de cimento C e argamassa de cimento A*, confeccionados durante a elaboração deste trabalho.

Figura 13 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento



Fonte: Autoria própria.

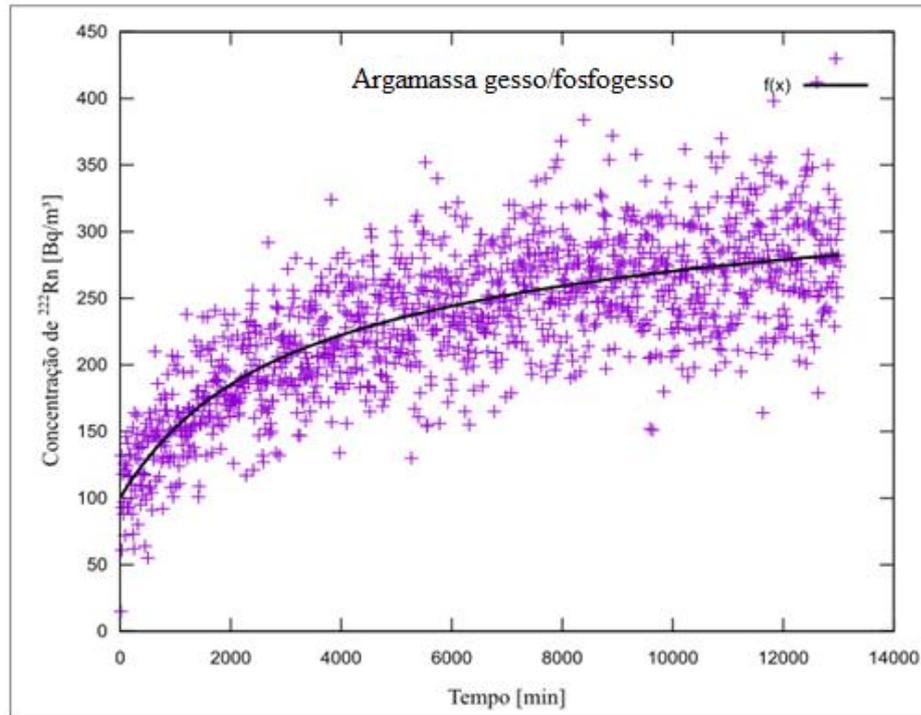
Na figura 13, pode-se observar que a taxa de exalação de radônio no material atinge um patamar de equilíbrio em aproximadamente 12000 minutos (200 horas) após o início da medida. Embora o modelo físico-matemático utilizado para a plotagem da curva seja uma versão simplificada do modelo inicialmente proposto (eq. 5), verifica-se que o ajuste da curva aos pontos experimentais encontra-se dentro do esperado segundo a limitação do modelo.

Figura 14 - Curva obtida para os corpos de prova de concreto

Fonte: Autoria própria.

O gráfico da figura 14 mostra que a taxa de exalação de radônio no material entra em um regime de equilíbrio em aproximadamente 11500 minutos (190 horas) após o início da medida. O ajuste da curva aos dados experimentais encontra-se dentro do esperado devido o modelo utilizado ser uma simplificação e apresentar algumas limitações em relação ao modelo físico-matemático inicialmente proposto.

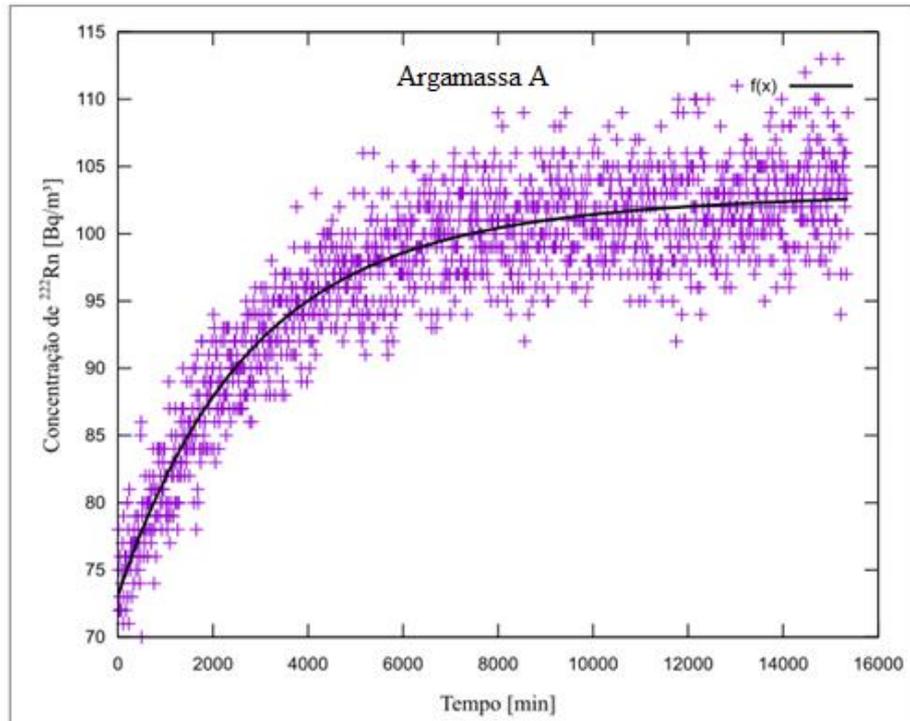
Figura 15 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de gesso/fosfogesso



Fonte: Autoria própria.

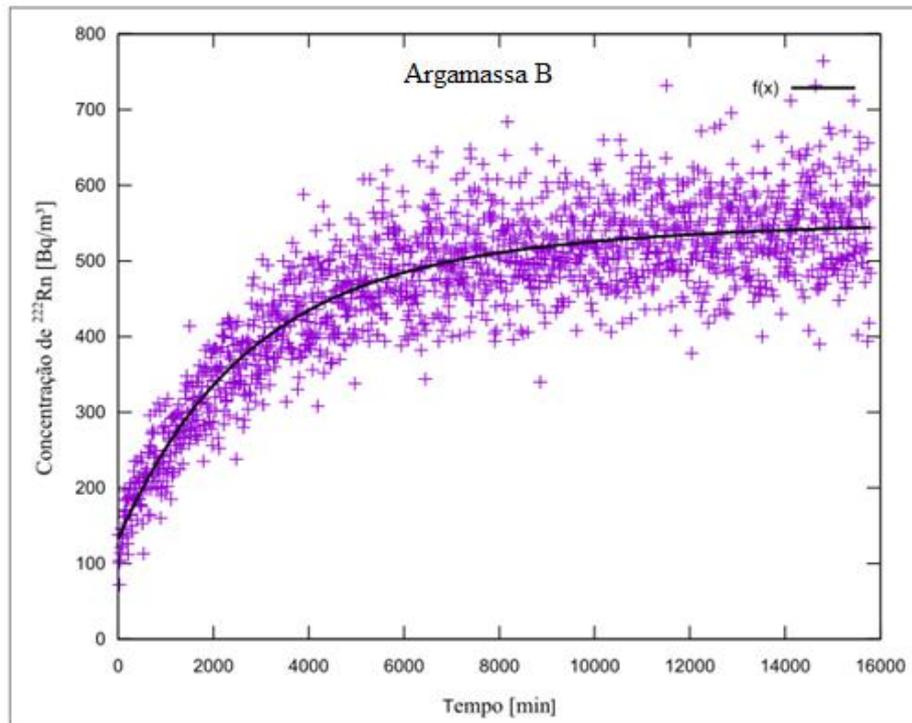
Na figura 15 é possível observar que a taxa de exalação de radônio no material não atingiu o patamar de equilíbrio durante os 13020 minutos (217 horas) de medida. Além disso, a probabilidade de se ter traços de radônio no recipiente no qual o material foi disposto durante a medida é considerável. Contudo, isso é irrelevante na determinação da concentração de atividade do rádio no material, devido o tempo de medida ser de longa duração. Mesmo o modelo físico-matemático simplificado apresentando limitações, o ajuste da curva aos dados experimentais encontra-se de acordo com o esperado.

Figura 16 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento A



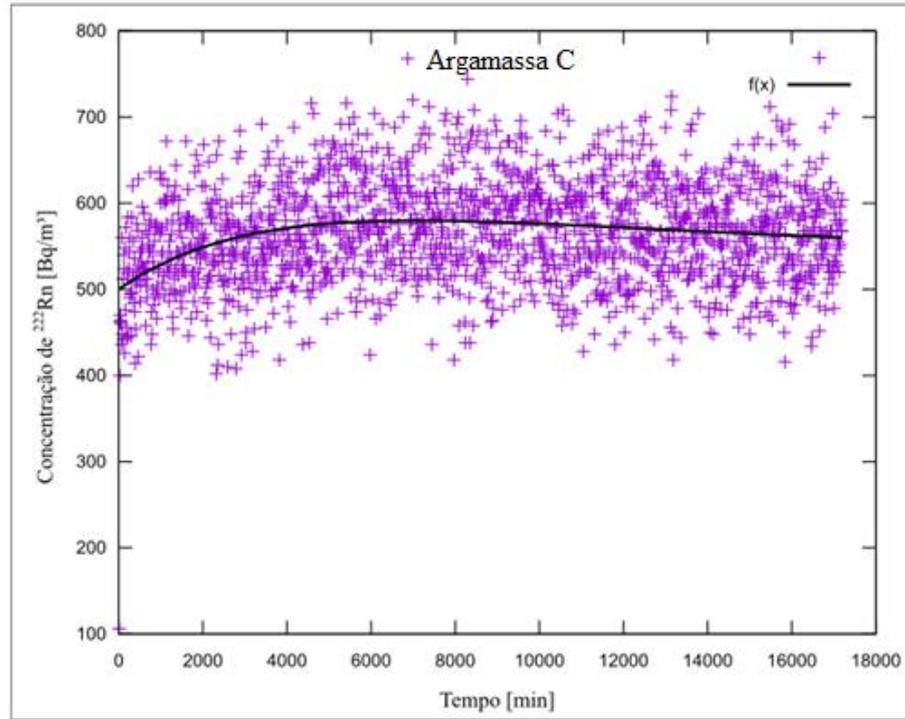
Fonte: Autoria própria.

Na figura 16 é possível observar que a curva obtida a partir dos dados experimentais através da aplicação do modelo físico-matemático simplificado encontra-se de acordo com o limite estabelecido pelo modelo simplificado. Também pode-se observar que o equilíbrio para a taxa de exalação de radônio no material é atingido em aproximadamente 10300 minutos (171 horas) de medida.

Figura 17 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento B

Fonte: A autoria própria.

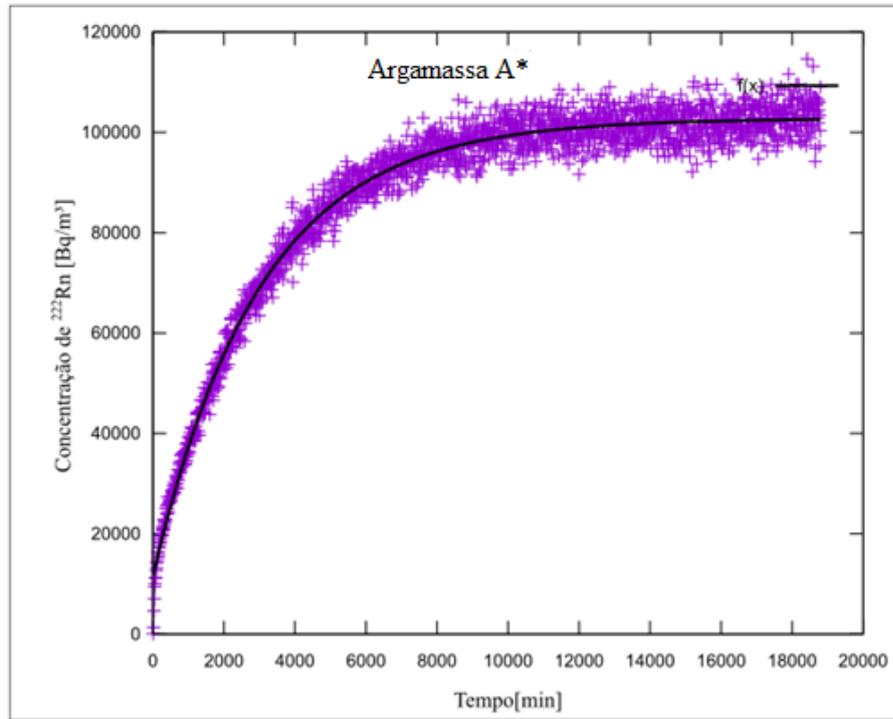
Todas as medidas foram realizadas usando o mesmo método denominado longa-duração-modelo-unidimensional, o qual foi explicado anteriormente. Na figura 17, é possível observar que a curva de ajuste obtida pela aplicação do modelo simplificado é semelhante as curvas das figuras 13, 14, 15 e 16, mostrando que o modelo simplificado se ajusta aos dados experimentais de acordo com suas limitações. Também é possível observar que a taxa de exalação de radônio no material entra no patamar de equilíbrio em aproximadamente 10500 minutos (175 horas).

Figura 18 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento C

Fonte: A autoria própria.

Na figura 18 a curva de ajuste obtida pelo modelo simplificado está de acordo com os dados experimentais, entretanto, pode-se observar que a aquisição dos dados realizada pelo detector AlphaGUARD sugere que uma nova medida deveria ser feita. Devido a limitações de tempo, tal medida não poderá ser realizada neste trabalho. Contudo, este problema não impediu que o cálculo da concentração de atividade do ^{226}Ra (tabela 18) fosse realizada pelo modelo empregado neste trabalho (eq. 7).

Figura 19 - Curva obtida para os corpos de prova de argamassa de cimento A*



Fonte: A autoria própria.

A figura 19 mostra a medida para argamassa de cimento com diferentes areias incluindo areia radioativa. Nela é possível observar que a curva obtida pelo modelo simplificado se ajusta não apenas a materiais com baixas concentrações de radioatividade, mas também a materiais com concentrações mais elevadas de radiação. A taxa de exalação de radônio no material atinge o patamar de equilíbrio em aproximadamente 12500 minutos (208 horas).

Nos gráficos das figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 19 é possível observar que no eixo da concentração de atividade do radônio (eixo y) a curva encontra-se deslocada da origem deste eixo. Isso poderia sugerir a existência de radônio nos recipientes no qual os materiais foram acondicionados durante a realização das medidas, contudo, esse deslocamento da curva é devido às limitações do modelo empregado.

A partir dos valores experimentais ajustados pela equação (7) e dos dados da tabela 17, foram determinadas as concentrações de atividade do ^{226}Ra juntamente com erros associados a esses valores conforme mostra a tabela 18. Inicialmente os valores da atividade foram obtidos em Bq/m^3 , então dividiu-se esses valores pela densidade do corpo de prova, obtendo-o em Bq/kg .

Tabela 18 - Concentração de atividade do ^{226}Ra

Amostra	Concentração de atividade do ^{226}Ra (Bq/kg)
Argamassa de cimento (PERNA, 2015)	10,3±5,2
Concreto (PERNA, 2015)	8,2±1,2
Fosfogesso (NAKAMURA E BATISTA, 2018)	6,2±0,8
Argamassa de cimento A	6,0±3,4
Argamassa de cimento B	10,0±5,1
Argamassa de cimento C	4,3±3,3
Argamassa de cimento A*	22000±43000

Fonte: Autoria própria.

4.2 MEDIDAS COM A ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA

A aplicação da espectrometria de raios gama foi realizada com o intuito de verificar a atividade específica dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U e ^{40}K presentes nos materiais que compõe os corpos de prova de argamassa de gesso/fosfogesso, argamassa de cimento A, argamassa de cimento B, argamassa de cimento C e argamassa de cimento A*, bem como comparar os valores da concentração de atividade do ^{226}Ra obtidos por esta técnica com os valores obtidos através da aplicação do modelo simplificado (eq. 7). Ressaltando que a atividade do ^{238}U é dada pela atividade do ^{210}Pb pois estes radionuclídeos encontram-se em equilíbrio secular. Os resultados da espectrometria de raios gama são mostrados na tabela 19.

Tabela 19 - Atividade específica dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U e ^{40}K , para os materiais analisados

Amostra	Atividade específica (Bq/kg)			
	^{226}Ra	^{228}Ra	^{238}U	^{40}K
Argamassa de gesso/fosfogesso	8±2	14±1	18±3	8±6
Argamassa de cimento A	16,7±1,3	75±12	15,3±3,6	206±10
Argamassa de cimento B	8,8±0,7	18,7±3,5	19,7±4,5	49±4
Argamassa de cimento C	7,7±0,7	6,5±1,8	8,3±3	133±7
Argamassa de cimento A*	927±31	1250±18	71±13	21±10

Fonte: Autoria própria.

A tabela 20 apresenta a comparação dos resultados encontrados para a concentração de atividade do ^{226}Ra nos corpos de prova analisados neste trabalho obtidos pelas técnicas de espectrometria de raios gama e pelo modelo simplificado (eq.7).

Tabela 20 - Comparação entre a atividade específica do ^{226}Ra obtida pelo modelo físico-matemático versus espectrometria de raios gama

Amostras	Técnica aplicada	
	Modelo simplificado	Espectrometria de raios gama
	Atividade específica do ^{226}Ra (Bq/kg)	
Argamassa de gesso/fosfogesso	6,2±0,8	8±2
Argamassa de cimento A	6,0±3,4	16,7±1,3
Argamassa de cimento B	10,0±5,1	8,8±0,7
Argamassa de cimento C	4,3±3,3	7,7±0,7
Argamassa de cimento A*	22000±43000	927±31

Fonte: Autoria própria.

Como base nos dados da tabela 20, foi possível calcular a diferença entre os valores da concentração de atividade do ^{226}Ra obtidos pelas técnicas aplicadas, bem como, a partir da equação (8) calcular o erro da diferença associado aos erros obtidos pelas técnicas. Esses valores são mostrados na tabela 21.

$$\sigma_{\text{diferença}} = \sqrt{(\sigma_1)^2 + (\sigma_2)^2} \quad (8)$$

Sendo que σ_1 e σ_2 representam os erros associados a cada técnica usada.

Tabela 21 - Diferença entre os valores e o erros associados à atividade específica do ^{226}Ra obtidos pelas diferentes técnicas

Amostras	Técnica aplicada			
	Modelo simplificado	Espectrometria de raios gama	Diferença na atividade (Bq/kg)	Erro da diferença (Bq/kg)
	Atividade específica do ^{226}Ra (Bq/kg)			
Argamassa de gesso/fosfogesso	6,2±0,8	8±2	1,8	±2,1
Argamassa de cimento A	6,0±3,4	16,7±1,3	10,7	±3,6
Argamassa de cimento B	10,0±5,1	8,8±0,7	1,2	±5,2
Argamassa de cimento C	4,3±3,3	7,7±0,7	3,4	±3,4
Argamassa de cimento A*	22000±43000	927±31	21000	±43000

Fonte: Autoria própria.

Os valores da tabela 21 para o erro da diferença mostram que a concentração de atividade do ^{226}Ra obtidos pelas técnicas aplicadas nos corpos de prova de argamassa de gesso/fosfogesso, argamassa de cimento B, argamassa de cimento C e argamassa de cimento A* são estatisticamente iguais. Já para os corpos de prova de argamassa de cimento A esses valores são diferentes estatisticamente com mais de 95% de certeza.

Embora o valor do erro da diferença para a argamassa de cimento A* torne os valores das concentrações de atividade do ^{226}Ra obtidos pelas técnicas aplicadas iguais

estatisticamente, o modelo físico-matemático simplificado se mostra ineficaz quando os materiais que compõe os corpos de prova apresentam altas concentrações dos radionuclídeos supracitados, necessitando este de uma revisão.

Barreto (2017) aplicou o modelo físico-matemático (eq.5) na determinação da concentração de atividade do ^{226}Ra nos corpos de prova de argamassa de cimento e concreto confeccionados por Perna (2015). Na tabela 22 é mostrada a diferença entre os valores da atividade específica do rádio para os mesmos corpos de prova obtidos a partir da aplicação da equação (5) e da equação (7) além do erro da diferença calculado pela equação (8).

Tabela 22 - Diferença entre os valores e o erros associados à atividade específica do ^{226}Ra obtidos pelos modelos

Amostras	Técnica aplicada			
	Modelo simplificado (eq.7)	Modelo físico-matemático (eq.5)	Diferença na atividade (Bq/kg)	Erro da diferença (Bq/kg)
	Atividade específica do ^{226}Ra (Bq/kg)			
Argamassa de cimento	10,3±5,2	22,0±8,0	11,7	±9,6
Concreto	8,2±1,2	17,0±3,0	8,8	±3,2

Fonte: Aatoria própria.

A partir dos valores dos erros da diferença mostrados na tabela 22, é possível observar que a concentração de atividade do ^{226}Ra calculados pelas diferentes abordagens do modelo físico-matemático (eqs. 5 e 7) aplicados nos corpos de prova de argamassa de cimento e concreto são diferentes estatisticamente com mais de 95% de certeza. Vale ressaltar que o modelo simplificado (eq.7) usado neste trabalho é uma abordagem aproximada do modelo físico-matemático (eq.5), então, essa diferença estatística entre os valores obtidos pelos modelos já era esperada.

5 CONCLUSÕES

As medidas da taxa de exalação de radônio foram realizadas adotando-se o método longa-duração-modelo-unidimensional no intuito de inferir a concentração de atividade do rádio proveniente dos materiais que compõe os corpos de prova analisados por meio da aplicação do modelo físico-matemático simplificado, bem como de comparar esses resultados com os valores obtidos pela técnica de espectrometria de raios gama. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo físico-matemático simplificado e a partir desses foram determinadas as concentrações de atividade do rádio.

A concentração de atividade do ^{226}Ra obtida pelo modelo físico-matemático simplificado, medida em Bq/kg, para a argamassa de gesso/fosfogesso foi de $6,2\pm 0,8$; para a argamassa de cimento A foi de $6,0\pm 3,4$; para a argamassa de cimento B foi de $10,0\pm 5,1$; para argamassa de cimento C foi de $4,3\pm 3,3$ e para a argamassa de cimento A* foi de 22000 ± 43000 , respectivamente.

A concentração de atividade do rádio em Bq/kg determinada pelo modelo físico-matemático simplificado para as amostras de argamassa de cimento e concreto confeccionados durante a elaboração da dissertação de mestrado de Perna foram de $10,3\pm 5,2$ e $8,2\pm 1,2$, respectivamente.

Os valores das concentrações de atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U e ^{40}K , medidas em Bq/kg, obtidos por espectrometria de raios gama para os materiais que compõe os corpos de prova de argamassa de gesso/fosfogesso foram de: 8 ± 2 , 14 ± 1 , 18 ± 3 e 8 ± 6 ; para a argamassa de cimento A foram de: $16,7\pm 1,3$, 75 ± 12 , $15,3\pm 3,6$ e 206 ± 10 ; para a argamassa de cimento B foram de: $8,8\pm 0,7$, $18,7\pm 3,5$, $19,7\pm 4,5$ e 49 ± 4 ; para a argamassa de cimento C foram de: $7,7\pm 0,7$, $6,5\pm 1,8$, $8,3\pm 3$ e 133 ± 7 e para a argamassa de cimento A* foram de: 927 ± 31 , 1250 ± 18 , 71 ± 13 e 21 ± 10 , respectivamente.

A CNEN na sua resolução n° 147 de 2013 estabelece um limite de 1000 Bq/kg para a concentração de atividade do ^{226}Ra presente no fosfogesso empregado nas indústrias cimenteiras. Com isso, pode-se observar que a concentração do ^{226}Ra na argamassa de gesso/fosfogesso obtida por ambas as técnicas empregadas encontra-se muito abaixo do limite estabelecido pelo órgão.

Os valores da concentração de atividade do ^{226}Ra para os corpos de prova de argamassa de gesso/fosfogesso, argamassa de cimento B, argamassa de cimento C e argamassa de cimento A* determinadas através da aplicação do modelo físico-matemático simplificado

são estatisticamente iguais aos valores obtidos pela espectrometria de raios gama. O mesmo não aconteceu com os corpos de prova de argamassa de cimento A, nos quais os valores obtidos pelas técnicas empregadas são estatisticamente diferentes com mais de 95% de certeza.

Na comparação entre os valores obtidos pelos modelos físico-matemático para a concentração de atividade do ^{226}Ra aplicados aos corpos de prova de argamassa de cimento e concreto, pode-se verificar que estes são estatisticamente diferentes com mais de 95% de certeza.

Assim, mesmo o modelo físico-matemático simplificado usado neste trabalho ser uma aproximação do modelo desenvolvido no LFNA, os resultados mostram que este pode ser empregado na determinação da concentração de atividade do ^{226}Ra em corpos de prova cuja os materiais componentes apresentam diferentes concentrações de radioatividade, sendo o seu emprego uma alternativa economicamente viável em relação ao uso da espectrometria gama.

A escolha do fosfogesso como objeto de estudo deste trabalho se deu devido a este material estar presente na fabricação do cimento Portland, além do que, a sua utilização como aditivo ao clínquer em substituição ao gesso natural na indústria cimenteira se apresenta como uma alternativa viável na redução dos impactos econômicos e ambientais relacionados à estocagem inadequada deste resíduo. As medidas da concentração de atividade do ^{226}Ra no fosfogesso analisado neste trabalho encontram-se muito abaixo do nível recomendado pela CNEN, podendo o mesmo ser empregado na indústria cimenteira sem restrições.

Sugestões para trabalhos futuros

- Aplicar o modelo físico-matemático simplificado a uma gama maior de corpos de prova de argamassa de gesso/fosfogesso com diferentes proporções de fosfogesso para comparar com os resultados já obtidos.
- Aplicar o modelo físico-matemático simplificado em materiais de construção com diferentes concentrações de radioatividade.
- Aplicar o modelo físico-matemático semi-empírico desenvolvido no LFNA na determinação da concentração de atividade do ^{222}Rn e do ^{226}Ra em materiais de construção com diferentes composições.

REFERÊNCIAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland. **Guia Básico de Utilização do Cimento Portland**. 7 ed. São Paulo, 2002.

AL-SULAITI, H.A.; REGAN, P.H.; BRADLEY, D.A.; MATTHEWS, M.; SANTAWAMAITRE, T.; MALAIN, D. **Preliminary Determination of Natural Radioactivity Levels of the State of Qatar using High-Resolution Gamma-ray Spectrometry**. In: IX Radiations Physics & Protection Conference. Nasr City – Cairo Egypt, 2008.

AQUINO, P.E. **A Produção de Ácido Fosfórico e a Geração de Fosfogesso**. In: Desafios Tecnológicos para o reaproveitamento do fosfogesso. Anais eletrônicos. Belo Horizonte. UFMG, 2005. Disponível em: <http://www.fosfogesso.eng.ufmg>. Acesso em: 22/11/2018.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry – US Department of Health and Human Services. **Radon Toxicity**. 2012. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts145.pdf>. Acesso em: 08/11/2018.

BARRETO, R.C.; PERNA, A.F.N.; NARLOCH, D.C.; DEL CLARO, F.; CORRÊA, J.N.; PASCHUK, S.A. **Determining Radium-226 Concentration From Radon-222 Emanation In Building Materials: A Theoretical Model**. In: International Nuclear Atlantic Conference – INAC. Belo Horizonte, MG, Brazil, 2017.

BECKER, P. **Phosphates and phosphoric acid; raw materials, technology and economics of the wet process**. Fert. Sci. Technol. Ser., v.6, p. 752, 2 ed.: Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.

BERETKA, J.; MATHEW, P.J. **Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products**. Health Physics, v.48, p.87-95, 1985.

CAMPOS, M.P. **Avaliação do impacto radiológico provocado por materiais de construção em moradores de casas populares**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1994.

CANUT, M.M.C. **Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Construção Civil – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. **Resolução nº 147**. Nível de isenção para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira. Rio de Janeiro, 2013.

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. **Resolução nº 171**. Nível de dispensa para o uso do fosfogesso na construção civil. Rio de Janeiro, 2014.

CNEN NN – 3.01 – Comissão Nacional de Energia Nuclear. **Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica**. 2014.

CIGNA, A.A. Radon in Caves. **International Journal of Speleology**, v.34, p.1-18, 2005.

COSTA, L.J.P. **Estudo da exalação de radônio em placas e tijolos de fosfogesso de diferentes procedências**. 2011. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear – Aplicações – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

COTA, S.D.S.; JACOMINO, V.M.F.; TADDEI, M.H.T.; NASCIMENTO, M.R. **Modelagem numérica do impacto ambiental associado à aplicação de fosfogesso como cobertura de aterros sanitários**. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS. Águas Subterrâneas. V.26. p.27-42. 2012.

DAMASCENO, E.C.; LIMA, J.R.B. **Aproveitamento de resíduos da indústria de mineração: o fosfogesso gerado pela solubilização de concentrados fosfáticos**. In: 3º Congresso Ítalo Brasileiro di Ingegneria mineraria, 26-27 settembre, p.229-230, Verona, 1994.

DEL CLARO, F. **Avaliação da concentração de radônio-222 no ar de postos de trabalho de Curitiba/PR**. 2013. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Ministério de Minas e Energia**. 2014. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/>. Acesso em: 09/10/2018.

EISENBUD, M. **Environmental radioactivity: from natural industrial and military sources**. 3 ed. New York: Academic Press, Inc. 1987.

EISENBUD, M.; GESSEL, T. **Environmental Radioactivity From Natural, Industrial and Military Sources**. 4 ed. California, USA: Academic Press, 1997.

ESTOKOVÁ, A.; PALASCAKOVÁ, L. **Study of natural radioactivity of Slovak cements.** Chemical Engineering Transactions. v.32. p.1675-1680. 2013.

EUROPEAN COMMISSION. **Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Buildings Materials**, n° 112, 1999. Directorate – General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection.

FATHIVAND, A.A.; AMIDI, J. **The natural radioactivity in the bricks used for the construction of the dwelling in Tehran areas of Iran.** Radiation Protection Dosimetry Advanced Access, p.391-393, 2006.

FERRY, C.; RICHON, P.; BENEITO, A.; CABRERA, J.; SABROUX, J.C. **An experimental method for measuring the radon-222 emanation factor in rocks.** Radiation Measurements, vol. 35, n°6, pp.579-583, 2002.

FREITAS, J.B. **A disposição do fosfogesso e seus impactos ambientais.** In: Seminário sobre o uso do gesso na agricultura, Uberaba: IBRAFOS, p.325-339, 1992.

HALL, E.J.; GIACCIA, A.J. **Radiobiology for the Radiologist.** Lippincott Williams & Wilkins: USA. 6 ed. p.546. 2006.

HAQUIN, G. **Natural Radioactivity and Radon in Building Materials.** 12th International Congress of the International Radiation Protection Association, Buenos Aires, 2008. Disponível em: http://www.irpa12.org.ar/KL/III.4.4/Haquin_fd.pdf. Acesso em: 04/10/2018.

HASSAN, N.M.; HOSODA, M.; ISHIKAWA, T.; SORIMACHI, A.; SAHOO, S.K.; TOKONAMI, S.; FUKUSHU, M. **Radon migration process and its influence factors: review.** Japanese Journal of health physics. N.44, n.2, p.2018-231, 2009.

IAEA – International Atomic Energy Agency. **The environmental behaviour of radium.** Technical reports series n° 310. Vol.1. Vienna, 1990.

ICRP – International Commission on Radiological Protection. **ICRP 60 - Recommendations of the international commission on radiological protection.** Oxford: Pergamon Press, v.2, n.1-3, 1991.

ICRP – International Commission on Radiological Protection. **ICRP 99 - Low Dose Extrapolation of Radiation Related Cancer Risk.** Oxford: Pergamon Press, v.35, n.4, 2005.

JANG, M.; KANG, C.S.; MOON, J.H. **Estimation of radon-222 release from the phosphogypsum board used in housing panels.** Journal of Environmental Radioactivity, vol.80, n°2, pp.153-160, 2005.

JOSHUA, E.; ADEMOLA, J.; AKPANOWO, M.; OYEBANJO, O.; OLORODE, D. **Natural radionuclides and hazards of rock samples collected from southeastern Nigéria.** Radiation Measurements, 44 (4): 401 – 404, 2009.

KARDOS, R.; GREGORIC, A.; JÓNÁS, J.; VAUPOTIC, J.; KOVÁCS, T.; ISHIMORI, Y. **Dependence of radon emanation of soil on lithology.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 304, pp. 1321–1327, 2015.

KATHREN, R.L. **Norm sources and their origins.** Applied Radiation and Isotopes, 49:149-168, 1998.

KOVLER, K.; HAQUIN, G.; MANASHEROV, V.; NE'EMAN, E.; LAVI, N. **Natural radionuclides in building materials available in Israel.** Building and Environment, v. 37, p. 531-537, 2002.

KOVLER, K.; PEREVALOV, A.; STEINER, V.; METZGER, L.A. **Radon exhalation of cementitious materials made with coal fly ash: Part I – scientific background and testing of the cement and fly ash emanation.** Journal of Environmental Radioactivity. p. 321-334, 2005.

KOVLER, K. **Radiological constraints of using building materials and industrial by products in construction.** Construction and Building Materials. Article in Press, 2008.

LYSANDROU, M.; PASHALIDIS, I. **Uranium chemistry in stack solutions and leachates of phosphogypsum disposed at a coastal area in Cyprus.** Journal of environmental radioactivity, v. 99, p. 359-366, 2008.

MAY, A.; SWEENEY, J.M. **Assessment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida.** In. Kuntze, R.A. (Ed). The chemistry and technology of gypsum. ASTM Special technical publication: No 861, p. 116-139, 1984.

MALANCA, A.; PESSINA, V.; DALLARA, G. **Radionuclide content of building material and gamma ray dose rates in dwellings of Rio Grande do Norte, Brazil.** Radiation Protection Dosimetry. v. 48. n. 2. p. 199-203, 1993.

MATOS, T.H.C. **Caracterização hidro-mecânica do fosfogesso e das misturas solo-fosfogesso**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Brasília, 2011.

MAZZILLI, B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.H.R.; NISTI, M.B. **Radiochemical characterization of brazilian phosphogypsum**. Elsevier: Journal Environmental Radioactivity, n. 49, p. 113-122, 2000.

MOURA, C.L. **Radioatividade natural e emissão de Rn-222 em rochas ornamentais provenientes de diferentes séries magmáticas**. Geologia regional, Tese de Doutorado, UNESP, Rio Claro, 2005.

MOISSET, J. **Complete removal of radium from phosphogypsum**. In: Proceeding of the Third International Symposium on Phosphogypsum, Orlando, FL. FIPR, v. 1, p. 181-196, 1990.

NAKAMURA, F.S.; BATISTA, A.C. **Viabilidade Técnica da Utilização de Diferentes Proporções de Gesso e Fosfogesso como Material de Construção**. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento Acadêmico de Construção Civil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

NARLOCH, D.C. **Medidas de Concentração de Radônio Proveniente de Argamassa de Cimento Portland, Gesso e Fosfogesso**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

NCRP – **National Council on Radiation Protection and Measurements**. Technical report, National Council on Radiation Protection and Measurements, 1994.

NNDC – National Nuclear Data Center. **Chart of Nuclides from Brookhaven National Laboratory**. Disponível em: <http://www.nndc.bnl.gov/chart>. Acesso em: 26/05/2021.

PAES, V.P. **Caracterização radioquímica do ^{226}Ra , ^{40}K e dos isótopos de urânio e tório no fosfogesso**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

PEREIRA, R.R. **Incorporação do fosfogesso como substituto do gesso natural no processo de fabrico do cimento Portland**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

PERNA, A.F.N. **Determinação da Taxa de Exalação de Radônio de Materiais Utilizados na Construção Civil**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

POPOVIC, D.; TODOROVIC, D. **Radon Indoor Concentration and Activity of Radionuclides in Building Materials in Siberia**. FACTA UNIVERSITATIS. Series: Physics, Chemistry and Technology. v. 4. n° 1. p. 11-20, 2006.

RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. **Environmental impacts of phosphogypsum**. The Science Total Environmental, v. 149, p. 1-38, 1994.

SANTOS, A.J.G. **Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de ^{226}Ra e ^{210}Pb** . Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.

SANTOS, A.J.G.; SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, B.P.; FAVARO, D.I. **Radiological Characterization of disposed phosphogypsum in Brazil: Evaluation of the occupation exposure and environmental impact**. Radiation Protection Dosimetry, v. 121, p. 179-185, 2006.

SANTOS, C.E.L. **Determinação dos processos de enriquecimento e das concentrações de radônio em minas subterrâneas de fluorita e carvão do Estado de Santa Catarina: Critérios para avaliação dos riscos radiológicos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Geociências, Porto Alegre, 2008.

SANTOS, T.O. **Distribuição da concentração de radônio em residências e outras construções da Região Metropolitana de Belo Horizonte**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.

SCHADECK, J.D. **Análise comparativa entre as características químicas do gesso e do fosfogesso após beneficiamento térmico**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SAKODA, A.; ISHIMORI, Y.; YAMAOKA, K. **A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mill tailing and fly ash**. Applied Radiation and Isotopes, v. 69, n° 10, pp. 1422-1435, 2011.

SAUEIA, C.H.R. **Caracterização Radioquímica do Fosfogesso e implicações radiológicas de sua utilização como material de construção**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1998.

SAUEIA, C.H.; MAZZILLI, B.P.; FAVARO, D.I.T. **Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizer in Brazil**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 264, p. 445-448, 2005.

SAUEIA, C.H.R. **Distribuição elementar e de radionuclídeos na produção e uso de fertilizantes fosfatados no Brasil**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

SAPHYMO GmbH. **The Reference in Professional Radon Measurement – AlphaGUARD**. 2015. Manual do usuário, Saphymo. Disponível em: http://www.academia.edu/23518941/The_reference_in_professional_radon_measurement. Acesso em: 26/09/2018.

SENES – Consultants Limited. **An analysis of tohe major environmental and health concerns of phosphogypsum tailings in Canada and methods for their reduction**. Ontario. Min, Environ, and Environ. Canada, 1987.

SILVA, N.C.; FERNANDES, E.A.N.; CIPRIANI, M.; TADDEI, M.H.T. **The natural radioactivity of Brazilian phosphogypsum**. Journal Environmental Radioactivity, v. 249, p. 251-255, 2001.

SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, BP.; FAVARO, D.I.T. **Distribution of uranium and thorium decay series and rare earth elements in sediments of Santos Basin: correlation with industrial activities**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 264, p. 449-455, 2005.

SOUZA, H.M.; SOARES JR, A.P.; COSTA JR, E.F.; COSTA, A.O.S. **Predição da composição do clínquer industrial utilizando minimização da energia livre de Gibbs**. Cerâmica, v. 61, n° 357, pp. 23-30, 2015.

TURHAN, S.; GUNDUZ, L. **Determination of specific activity of ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K for assessment of radiation hazard from Turkish pumice samples**. Journal Environmental Radioactivity, v. 99, p. 332-342, 2008.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Ionizing Radiation: **sources and biological effects**. United Nations, New York, 1982.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources and Effects of Ionizing Radiation**, annex B, v. I, 2000. UNSCEAR Report to the United Nations General Assembly.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources and Effects of Ionizing Radiation**, annex B, v. I, 2008. UNSCEAR Report to the United Nations General Assembly.

VILLAVERDE, F.D. **Avaliação da Exposição Externa em Residência Construída com Fosfogesso**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

WHO – World Health Organization. **Radon and Health**. 2004. Disponível em: <http://www.who.int/phe/radiation/en/2004Radon.pdf>. Acesso em: 19/09/2018.

WHO – World Health Organization. **Handbook on Indoor Radon**. A Public Health Perspective, Switzerland: WHO Press, 2009.

APÊNDICE A: MEDIDA DA TAXA DE EXALAÇÃO DE RADÔNIO PELO MÉTODO LONGA-DURAÇÃO-MODELO-UNIDIMENSIONAL

1ª etapa – Preparação das amostras

- a) Escolher três corpos de prova de mesmo material;
- b) Selar as superfícies dos corpos de prova cilíndricos e cúbicos com verniz selador pela qual se deseja que o gás radônio não seja exalado, deixando apenas a face superior livre para a exalação do radônio;
- c) Repetir o item b por mais três vezes totalizando quatro camadas de verniz selador;
- d) Cobrir a face superior pela qual o gás radônio será exalado com papel filtro.

2ª etapa – Equilíbrio secular

- a) Acondicionar três corpos de prova de mesmo material dentro de um recipiente e selar hermeticamente por 40 dias até que se atinja o equilíbrio secular;
- b) Fechar e selar hermeticamente por 40 dias um recipiente vazio para que não ocorra contaminação com materiais indesejados.

3ª etapa – Medida da taxa de exalação do gás radônio dos materiais

- a) Transferir os corpos de prova de mesmo material para o recipiente vazio rapidamente;
- b) Fechar hermeticamente o recipiente com os corpos de prova de mesmo material;
- c) Conectar ao equipamento de medida todos os acessórios necessários para a realização das medidas de acordo com a figura esquemática;
- d) Ligar o detector AlphaGUARD na configuração 10 min/flow. Anotar os dados pertinentes como data, hora e o número da corrida;
- e) Aguardar o tempo de espera do equipamento e, em seguida, ligar a bomba de ar para funcionar com uma taxa de volume de 0,5 L/min;
- f) Transcorridos os 12 dias de medida, desligar o detector e a bomba de ar;
- g) Transferir os dados do detector para o computador para a realização das análises.

APÊNDICE B: RESULTADOS DOS AJUSTES DOS DADOS A PARTIR DO MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO SIMPLIFICADO

Os dados da concentração de atividade do radônio obtidos a partir das medidas realizadas pelo detector AlphaGUARD foram ajustados por meio da aplicação do modelo físico-matemático simplificado usando o programa gnuplot 5.2. Os ajustes para os materiais analisados no presente trabalho são mostrados a seguir.

Ajuste para o material denominado Argamassa Perna

```
*****
Tue Oct 06 10:50:40 2020

FIT:  data read from "Argamassa_Perna.txt" u 1:2
      format = x:z
      #datapoints = 1757
      residuals are weighted equally (unit weight)

function used for fitting: f(x)
      f(t)=A+B*exp(-L*t)+C*exp(-L1*t)
fitted parameters initialized with current variable values

iter  chisq    delta/lim  lambda  A          B          C          L1
     0 4.0612311022e+07  0.00e+00  2.41e+02  4.500000e+02 -3.600000e+02 -9.000000e+01  5.066865e-04
     5 6.5527540256e+06  -4.19e-06  2.41e-02  4.960068e+02 -6.578541e+01 -3.050231e+02  4.398614e-04

After 5 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 6.55275e+06
rel. change during last iteration : -4.18531e-11

degrees of freedom (FIT_NDF)          : 1753
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 61.1394
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 3738.02

Final set of parameters      Asymptotic Standard Error
-----
A          = 496.007          +/- 6.504          (1.311%)
B          = -65.7854         +/- 33.35          (50.69%)
C          = -305.023         +/- 24.46          (8.02%)
L1         = 0.000439861      +/- 5.153e-05     (11.71%)

correlation matrix of the fit parameters:
      A      B      C      L1
A      1.000
B     -0.947  1.000
C      0.893 -0.943  1.000
L1     0.794 -0.918  0.789  1.000
```

Ajuste para o material denominado Concreto Perna

```
*****
Tue Oct 06 14:07:34 2020

FIT: data read from "Concreto_Perna.txt" u 1:2
      format = x:z
      #datapoints = 1727
      residuals are weighted equally (unit weight)

function used for fitting: f(x)
      f(t)=A+B*exp(-L*t)+C*exp(-L1*t)
fitted parameters initialized with current variable values

iter  chisq    delta/lim  lambda  A          B          C          L1
     0 7.0033391124e+07  0.00e+00  3.43e+02  6.400000e+02 -5.120000e+02 -1.280000e+02  5.066865e-04
     5 6.2266852411e+06 -2.59e-03  3.43e-02  7.214462e+02 -1.732903e+02 -4.299972e+02  5.342140e-04

After 5 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 6.22669e+06
rel. change during last iteration : -2.59163e-08

degrees of freedom (FIT_NDF) : 1723
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 60.1154
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 3613.86

Final set of parameters      Asymptotic Standard Error
=====
A          = 721.446          +/- 5.54          (0.7679%)
B          = -173.29         +/- 24.01         (13.86%)
C          = -429.997        +/- 17.26         (4.013%)
L1         = 0.000534214      +/- 3.836e-05     (7.181%)

correlation matrix of the fit parameters:
      A    B    C    L1
A      1.000
B     -0.938 1.000
C      0.806 -0.859 1.000
L1     0.739 -0.880 0.609 1.000
```

Ajuste para o material Argamassa de Gesso/Fosfogesso

```
*****
Tue Oct 06 15:27:42 2020

FIT: data read from "Argamassa_gesso_fosfogesso.txt" u 1:2
      format = x:z
      #datapoints = 1302
      residuals are weighted equally (unit weight)

function used for fitting: f(x)
      f(t)=A+B*exp(-L*t)+C*exp(-L1*t)
fitted parameters initialized with current variable values

iter  chisq    delta/lim  lambda  A          B          C          L1
     0 1.5143984647e+07  0.00e+00  1.26e+02  2.300000e+02 -1.840000e+02 -4.600000e+01  5.066865e-04
     3 1.6871214624e+06 -2.85e-01  1.26e-01  3.086861e+02 -1.356487e+02 -7.261600e+01  6.929309e-04

After 3 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 1.68712e+06
rel. change during last iteration : -2.8522e-06

degrees of freedom (FIT_NDF) : 1298
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 36.0525
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 1299.79

Final set of parameters      Asymptotic Standard Error
=====
A          = 308.686          +/- 5.01          (1.623%)
B          = -135.649         +/- 15.54         (11.46%)
C          = -72.616          +/- 10.09         (13.89%)
L1         = 0.000692931      +/- 0.0001892     (27.3%)

correlation matrix of the fit parameters:
      A    B    C    L1
A      1.000
B     -0.964 1.000
C      0.772 -0.801 1.000
L1     0.758 -0.861 0.506 1.000
```

Ajuste para o material Argamassa A

```

*****
Wed Oct 07 15:55:36 2020

FIT: data read from "Argamassa_A.txt" u 1:2
      format = x:z
      #datapoints = 1536
      residuals are weighted equally (unit weight)

function used for fitting: f(x)
      f(t)=A+B*exp(-L*t)+C*exp(-L1*t)
fitted parameters initialized with current variable values

iter  chisq    delta/lim  lambda  A          B          C          L1
     0 2.2753846544e+06  0.00e+00  5.40e+01  1.000000e+02 -8.000000e+01 -2.000000e+01  5.066865e-04
     8 1.3699482005e+04 -1.80e-01  5.40e-03  1.033299e+02 -4.891930e+00 -2.532397e+01  3.881418e-04

After 8 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 13699.5
rel. change during last iteration : -1.79663e-06

degrees of freedom (FIT_NDF)          : 1532
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 2.99035
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 8.94222

Final set of parameters      Asymptotic Standard Error
=====
A          = 103.33          +/- 0.5219      (0.5051%)
B          = -4.89193       +/- 2.737      (55.96%)
C          = -25.324        +/- 2.049      (8.09%)
L1         = 0.000388142    +/- 3.559e-05  (9.169%)

correlation matrix of the fit parameters:
      A      B      C      L1
A      1.000
B     -0.969  1.000
C      0.952 -0.983  1.000
L1     0.868 -0.950  0.905  1.000

```

Ajuste para o material Argamassa B

```

*****
Wed Oct 07 16:09:29 2020

FIT: data read from "Argamassa_B.txt" u 1:2
      format = x:z
      #datapoints = 1579
      residuals are weighted equally (unit weight)

function used for fitting: f(x)
      f(t)=A+B*exp(-L*t)+C*exp(-L1*t)
fitted parameters initialized with current variable values

iter  chisq    delta/lim  lambda  A          B          C          L1
     0 3.5991855209e+07  0.00e+00  2.80e+02  5.200000e+02 -4.160000e+02 -1.040000e+02  5.066865e-04
     5 4.2273710436e+06 -6.16e-01  2.80e-02  5.564522e+02 -8.504780e+01 -3.391901e+02  3.930004e-04

After 5 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 4.22737e+06
rel. change during last iteration : -6.16392e-06

degrees of freedom (FIT_NDF)          : 1575
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 51.8078
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 2684.05

Final set of parameters      Asymptotic Standard Error
=====
A          = 556.452        +/- 8.252      (1.483%)
B          = -85.0478       +/- 43.6       (51.26%)
C          = -339.19        +/- 32.57      (9.603%)
L1         = 0.000393        +/- 4.433e-05  (11.28%)

correlation matrix of the fit parameters:
      A      B      C      L1
A      1.000
B     -0.966  1.000
C      0.946 -0.980  1.000
L1     0.858 -0.946  0.893  1.000

```

Ajuste para o material Argamassa C

```

*****
Wed Oct 07 16:20:52 2020

FIT: data read from "Argamassa_C.txt" u 1:2
format = x,z
#datapoints = 1720
residuals are weighted equally (unit weight)

function used for fitting: f(x)
f(t)=A+B*exp(-L*t)+C*exp(-L1*t)
fitted parameters initialized with current variable values

iter  chisq    delta/lim  lambda  A      B      C      L1
  0  9.6957955401e+07  0.00e+00  3.05e+02  5.700000e+02  -4.560000e+02  -1.140000e+02  5.066865e-04
 29  5.4774666285e+06  -9.96e-01  3.05e+01  5.403856e+02  2.131073e+02  -2.496856e+02  2.337509e-04

After 29 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 5.47747e+06
rel. change during last iteration : -9.95544e-06

degrees of freedom (FIT_NDF) : 1716
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 56.4978
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 3192

Final set of parameters      Asymptotic Standard Error
=====
A      = 540.386      +/- 15.13      (2.8%)
B      = 213.107      +/- 191.1      (89.68%)
C      = -249.686     +/- 172.4      (69.04%)
L1     = 0.000233751  +/- 8.775e-05  (37.54%)

correlation matrix of the fit parameters:
      A      B      C      L1
A      1.000
B     -0.975  1.000
C      0.973 -0.999  1.000
L1     0.936 -0.989  0.987  1.000

```

Ajuste para o material Argamassa *A

```

*****
Tue Oct 06 15:48:47 2020

FIT: data read from "Argamassa_A*.txt" u 1:2
format = x,z
#datapoints = 1880
residuals are weighted equally (unit weight)

function used for fitting: f(x)
f(t)=A+B*exp(-L*t)+C*exp(-L1*t)
fitted parameters initialized with current variable values

iter  chisq    delta/lim  lambda  A      B      C      L1
  0  1.0528782151e+12  0.00e+00  5.17e+04  9.700000e+04  -7.760000e+04  -1.940000e+04  5.066865e-04
  5  1.5460359433e+10  -7.58e-01  5.17e+00  1.028721e+05  -1.315621e+03  -8.993682e+04  3.344211e-04

After 5 iterations the fit converged.
final sum of squares of residuals : 1.54604e+10
rel. change during last iteration : -7.5776e-06

degrees of freedom (FIT_NDF) : 1876
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 2870.74
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 8.24113e+06

Final set of parameters      Asymptotic Standard Error
=====
A      = 102872      +/- 352.4      (0.3425%)
B      = -1315.62     +/- 2557      (194.4%)
C      = -89936.8     +/- 2055      (2.285%)
L1     = 0.000334421  +/- 7.875e-06  (2.355%)

correlation matrix of the fit parameters:
      A      B      C      L1
A      1.000
B     -0.953  1.000
C      0.939 -0.987  1.000
L1     0.849 -0.955  0.917  1.000

```