

MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE RADÔNIO-222 EM CIMENTO, FOSFOGESSO E GESSO

Narloch, D.C.¹, Paschuk, S.A.¹, Casali, J. M.², Corrêa, J. N.¹, Del Claro, F.¹ e Macioski, G.¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná

² Instituto Federal de Santa Catarina

RESUMO

O cimento Portland é muito empregado na construção civil e apresenta em sua constituição o gesso natural. Para minimizar custos é possível substituir o gesso, em pequenas quantidades, pelo fosfogesso que é um resíduo originado das indústrias de fertilizantes. O fosfogesso é composto, principalmente, por cálcio dihidratado e algumas impurezas, como fluoretos, metais e radionuclídeos. Atualmente, toneladas de fosfogesso ficam armazenadas à céu aberto próximo as indústrias, ocasionando a contaminação do meio ambiente. O elemento ²²⁶Ra, presente nesses materiais, quando passa pelo processo de decaimento radioativo, transforma-se em gás ²²²Rn. Esse gás quando inalado decai no interior dos pulmões podendo causar câncer. Assim, o objetivo deste trabalho é medir os níveis de concentração do ²²²Rn em corpos de prova de argamassa de cimento Portland, fosfogesso e gesso natural, e a partir dos resultados estimar a concentração em um ambiente *indoor* hipotético. Além disso, realizar a caracterização elementar dessas amostras com o método de EDXRF. A produção dos corpos de prova (10cm de altura e 5cm de diâmetro) foi realizada de acordo com a norma técnica NBR 7215-1996. Os mesmos foram acondicionados em recipientes de vidro durante 40 dias, afim de obter o equilíbrio secular entre o ²²⁶Ra e o ²²²Rn. As medidas foram realizadas com o equipamento AlphaGUARD (SAPHYMO) e os resultados da concentração de ²²²Rn apresentaram 830,9±249,7 Bq/m³ para o corpo de prova de argamassa de cimento, 52,7±57,3 Bq/m³ para o de fosfogesso e 59,7±76,7 Bq/m³ para o de gesso. O limite de referência estipulado pela ICRP, para a exposição ao ²²²Rn em ambientes *indoor*, é de 200 Bq/m³. Esses valores foram relacionados com o ambiente hipotético (3mx4mx3m), o que resultou nas seguintes concentrações para revestimento com argamassa de cimento 3274,7±984,11 Bq/m³, fosfogesso 207,7±225,8 Bq/m³ e gesso 235,3±302,3 Bq/m³. Conclui-se que esses valores estão acima do estabelecido pela ICRP.

1. INTRODUÇÃO

Os seres humanos estão continuamente expostos à radiação ionizante emitida pelos materiais radioativos de ocorrência natural (NORM), também conhecida como radiação de fundo ou *background*. Grande parte da exposição a essas fontes ocorre devido às partículas altamente energéticas de origem cósmica que atingem a atmosfera da Terra e da crosta terrestre que é constituída, além de outros elementos, por alguns radionuclídeos. Dentre esses radionuclídeos encontra-se o rádio (²²⁶Ra), um radioisótopo relevante na contribuição da exposição dos indivíduos por originar o radônio (²²²Rn) [1].

O radônio (T_{1/2} = 3,8 d) é um gás nobre, inodoro, insípido e incolor. Origina-se da série radioativa do urânio (²³⁸U). Este é encontrado em quantidades distintas em rochas, solo e materiais de construção [1][2]. Um dos produtos do decaimento do urânio é o ²²⁶Ra que emite partícula alfa quando passa pelo processo de desintegração originando o ²²²Rn. Durante o decaimento do radônio surgem seus filhos ou progênitos que ficam suspensos no ar e podem

¹daninarloch@hotmail.com

ser inalados ou ingeridos podendo interagir, assim, principalmente com as células do tecido pulmonar [2]. Depois do cigarro, o radônio é considerado a segunda causa mais importante de câncer pulmonar. Da mesma forma, a água contém radônio e quando ingerida passa por decaimento radioativo no interior do organismo e os produtos originados desse decaimento podem interagir com as células sensíveis do trato gastrointestinal e outros órgãos por meio da corrente sanguínea [3][4].

Os materiais de construção apresentam importante contribuição para a exalação do gás radônio nos ambientes *indoor*, pelo fato de serem derivados do solo que é a maior fonte de radionuclídeos [5].

O fosfogesso é um subproduto originado a partir do ataque químico da rocha fosfática utilizada para a produção de fertilizantes [6]. O fosfogesso é um resíduo composto por cálcio dihidratado e de grande quantidade de impurezas como metais pesados (Cd, As, Pb, Cd e Zi), fluoretos e radionuclídeos das séries de desintegração do urânio e tório. A produção do fosfogesso ocorre em grande escala, pois cada tonelada produzida de ácido fosfórico gera 4,5 toneladas de fosfogesso. Por isso, o mesmo é amontoado a céu aberto, próximo às indústrias de fertilizantes[7].

O contato das impurezas do fosfogesso com o solo, águas subterrâneas e o ar, podem ocasionar contaminação ambiental. Uma solução encontrada para esse problema foi a reutilização deste resíduo na indústria da construção civil. Uma das aplicações do fosfogesso é na produção do cimento Portland, onde pequena porção do gesso natural presente no cimento é substituída pelo fosfogesso, já que ambos possuem propriedades similares [6]. Além do cimento Portland conter gesso e fosfogesso também apresenta uma mistura de cal de pedra (CaCO_3) com areia (SiO_2) e argila (silicato de alumina), e outros elementos secundários MgO , SO_3 , K_2O [6][8].

No Brasil, a resolução nº 147 da CNEN estipula o nível de isenção para uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira. O valor limite é de 1000 Bq/kg para a concentração de atividade de ^{226}Ra ou de ^{228}Ra , para cada radionuclídeo [9].

A ICRP estabelece os limites de concentração do gás ^{222}Rn em ambientes *indoor*, sendo que até 200 Bq/m³ é um valor considerado normal para a exposição, de 200 a 400 Bq/m³ é atenção, de 400 a 600 Bq/m³ é remediação e valor superior a 600 Bq/m³ é intervenção [10].

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi medir os níveis de concentração do gás ^{222}Rn em corpos de prova de argamassa de cimento Portland, de fosfogesso e de gesso natural provenientes do estado do Paraná, no Brasil. Além de realizar a análise elementar das amostras por meio do método de EDXRF.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Medida da concentração do gás radônio-222

Para verificar a concentração do radônio proveniente do cimento Portland, fosfogesso e gesso natural, foram confeccionados corpos de prova de argamassa desses materiais. Deste modo, foi

possível simular como o cimento é aplicado nas construções, considerando a porosidade do material que é responsável pelo transporte do radônio em seu interior o que provoca a sua exalação e consequente aumentados níveis de radônio no ar. Além disso, o uso da amostra sólida evita a contaminação do equipamento.

A produção das argamassas foi realizada no Laboratório de Agregados da UTFPR. Os materiais utilizados foram o cimento Portland do tipo CP V-ARI, fosfogesso e gesso natural procedente de uma fábrica cimenteira do Estado do Paraná, no Brasil.

A argamassa foi confeccionada segundo a NBR 7215:1996 com o objetivo de produzir 6 corpos de prova de cada material com dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura [11]. No preparo da argamassa utilizou-se o misturador mecânico da marca EMIC modelo AG5 que opera em duas velocidades. A tabela 1 apresenta os materiais, e suas respectivas quantidades, empregados no preparo dos corpos de prova.

Tabela 1. Materiais utilizados na confecção dos corpos de prova.

ELABORAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA					
Argamassa de fosfogesso		Argamassa de cimento Portland		Argamassa de gesso natural	
Material	Quantidade (g)	Material	Quantidade (g)	Material	Quantidade (g)
Fosfogesso	509	Cimento	624,4	Gesso natural	624,03
Areia fina	381,8	Areia fina	468,2	Areia fina	468,01
Areia média fina	381,8	Areia média fina	468,2	Areia média fina	468,03
Areia grossa	381,8	Areia grossa	468,4	Areia grossa	468,03
Areia média grossa	381,8	Areia média grossa	468	Areia média grossa	468,01
Água	244,3	Água	300	Água	300
Aditivo	12,2			Aditivo	31,07

Antes de começar a produção da argamassa, os moldes cilíndricos foram untados internamente com óleo vegetal para que os corpos de prova, quando secos, fossem retirados com facilidade sem serem danificados. No preparo da argamassa toda a quantidade de água a ser utilizada foi colocada com o misturador à velocidade baixa por 30s e, simultaneamente, o cimento foi acrescentado. Da mesma forma, com o misturador ainda ligado, a areia, misturada em quatro frações, foi colocada gradualmente por 30s. Posteriormente, o equipamento foi desligado durante 1min e 30s e nos 15s iniciais a pá e a cuba foram raspadas, com uma espátula, a fim de deixar a argamassa homogênea. Após os 15s a cuba foi coberta com um pano limpo e úmido para que a mistura ficasse em repouso. O misturador foi ligado novamente, porém na velocidade alta durante 1 min. Para finalizar o processo a argamassa foi imediatamente colocada no molde em quatro camadas de mesma quantia. Entre cada camada realizou-se a compactação, usando um soquete, com 30 golpes. Os corpos de prova foram retirados dos moldes após 24 horas.

Para a confecção dos corpos de prova de argamassa de fosfogesso e de gesso natural não foi possível utilizar a mesmas proporções que as do cimento devido às diferentes características desses materiais. O tempo de desmoldagem também foi diferente, já que o fosfogesso é um material úmido que demora mais tempo para secar propiciando, assim, o aparecimento de bolor ou mofo. Para eliminar esse problema e reduzir a quantidade de água aumentando a resistência inicial da argamassa, foi adicionado à mistura o aditivo superplastificante sintético MC-PowerFlow 1102. Para a argamassa com gesso natural as mesmas etapas foram seguidas devido às propriedades semelhantes ao fosfogesso. Porém, o gesso natural apresenta-se na forma de pedra úmida e, por isso, precisou ser moído no moinho de bolas de porcelana Solotest pelo modo de Abrasão Losangeles e seco na estufa à temperatura de 60°C.

2.1.1. Medidas com o detector AlphaGUARD

As medidas de concentração do gás ^{222}Rn foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UTFPR. Um total de nove corpos de prova, sendo três de argamassa de cimento Portland, três de fosfogesso e três de gesso natural foram acondicionadas com filtro de papel descartável e lacradas em recipientes de vidro de volume 3.340ml, vedados com silicone, onde ficaram armazenadas por 40 dias, para que o ^{226}Ra e o ^{222}Rn atingissem o equilíbrio secular. A concentração do gás ^{222}Rn acumulado nos recipientes durante os 40 dias foi medida com o detector portátil AlphaGUARD da Saphymo.

As medidas foram realizadas conforme a metodologia empregada no trabalho de DELCLARO (2013) e ocorreram em duas etapas [12]. Na primeira foram lacradas 5 amostras e em um dos recipientes foi colocado o mesmo filtro de papel descartável utilizado para revestir os corpos de prova, representando o *background*. Na segunda etapa foi feito o mesmo procedimento, porém com 4 amostras. É fundamental mensurar o valor de *background* porque a constituição química do papel descartável pode apresentar radioatividade. Deste modo, há possibilidade de medir os níveis de concentração de ^{222}Rn somente dos corpos de prova.

Realizou-se o processo em três fases, a primeira foi a ventilação passiva em circuito aberto por 40 minutos, com o objetivo de reduzir o *background* do equipamento, removendo as impurezas presentes. A segunda fase foi a medida do *background* (recipiente com papel descartável) durante 1 hora em circuito fechado e com o AlphaGUARD ligado, para que os valores fossem registrados. A Terceira foi a medida da amostra, em circuito fechado, com duração de 2 horas, como mostra a Figura 1. Essas fases foram repetidas para cada amostra. Nas três fases a bomba de ar (AlphaPUMP), que faz parte do equipamento, permaneceu ligada com fluxo de 0,5 L/min e o AlphaGUARD foi operado no modo 1min/flow.

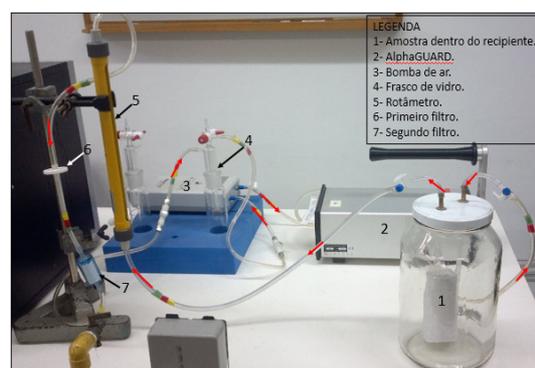


Figura 1. Medida da amostra com o equipamento AlphaGUARD em circuito fechado.

A finalidade de medir diversas vezes o recipiente do *background* é verificar uma possível contaminação do AlphaGUARD entre as medidas realizadas das amostras. Portanto, para os cálculos utilizou-se como o valor de *background* de referência apenas a medida da concentração do ^{222}Rn realizada pela primeira vez

2.1.2 Caracterização elementar das amostras

2.1.2.1 EDXRF

A espectroscopia por dispersão de energia de fluorescência de raios X (EDXRF) é um método analítico que possibilita a análise qualitativa e quantitativa de elementos químicos que compõem diversos tipos de amostras, sendo líquidas ou sólidas, metálicas ou não-metálicas [13].

Neste trabalho foram utilizados os equipamentos de EDXRF localizados no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UTFPR e no Instituto de Física da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), com a finalidade de identificar os elementos químicos que constituem as amostras de argamassa de cimento Portland, fosfogesso e gesso natural. Primeiramente, os corpos de prova que foram confeccionados para as análises da concentração de radônio, foram moídos, umedecidos com EDTA e compactados para formar pastilhas delgadas.

A caracterização elementar foi realizada com o tubo de raios X modelo MINI X com alvo de Ag e detector modelo SDD-123, ambos da Amptek. Os parâmetros técnicos empregados foram de tensão de 30 kV, corrente de $5\mu\text{A}$, colimador de 1,0 mm e distância de 1,0 cm entre o conjunto tubo-detector e a amostra (Figura 2).

O equipamento ARTAX modelo 200, apresenta tubo de raios X com alvo de molibdênio. A técnica utilizada foi de tensão 18 kV, corrente $300\mu\text{A}$, tempo de exposição de 30s, colimador de 0,65 mm (Figura 2).

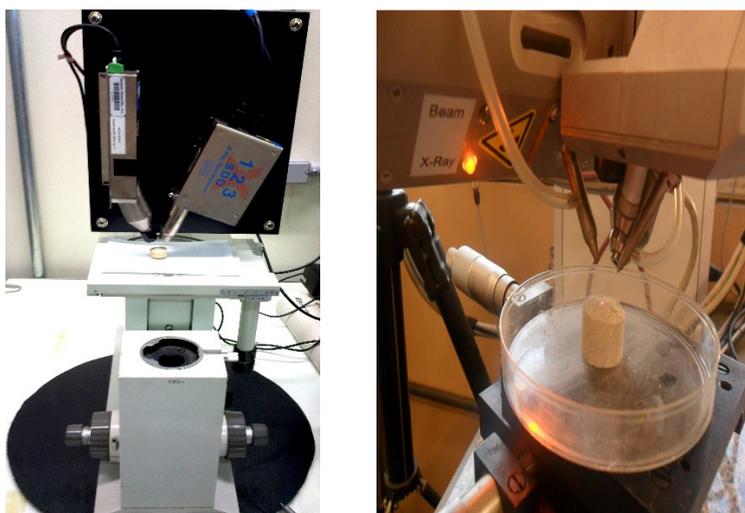


Figura 2. Equipamento de EDXRF da Amptek e 3equipamento de EDXRF da ARTAX, respectivamente

2.1 Resultados e discussões

2.2.1 Medidas realizadas com o equipamento AlphaGUARD

Os resultados adquiridos pelo equipamento AlphaGUARD foram visualizados no computador por meio do *software* DataEXPERT da SAPHYMO GmbH. As medidas das concentrações de radônio dos corpos de prova e do recipiente do *background* são apresentados na Tabela 2, bem como a concentração final de radônio que corresponde a subtração do valor do *background* da amostra associado ao erro que foi calculado pela propagação de erros [14].

Tabela 2. Concentração final de ^{222}Rn nas amostras de argamassa de fosfogesso, gesso natural e cimento Portland

Amostras	Concentração média do <i>background</i> (Bq/m^3)	Concentração média de ^{222}Rn das amostras (Bq/m^3)	Concentração final de ^{222}Rn (Bq/m^3)
Fosfogesso 1	41,02 ± 27,49	101,68 ± 114,68	60,66 ± 117,9
Fosfogesso 2	41,02 ± 27,49	82,72 ± 98,53	41,7 ± 102,3
Fosfogesso 3	15,22 ± 23,13	71,49 ± 82,12	56,27 ± 85,31
Gesso natural 1	15,22 ± 23,13	113,86 ± 154,69	98,64 ± 156,41
Gesso natural 2	41,02 ± 27,49	87,46 ± 101,69	46,44 ± 105,3
Gesso natural 3	41,02 ± 27,49	90,72 ± 157,60	49,7 ± 160
Cimento Portland 1	41,02 ± 27,49	1,04 x 10 ³ ± 468,4	995,8 ± 469,2
Cimento Portland 2	15,22 ± 23,13	0,9 x 10 ³ ± 433,4	882,35 ± 434
Cimento Portland 3	15,22 ± 23,13	0,68 x 10 ³ ± 401,12	665,81 ± 401,8

Realizou-se o cálculo da média ponderada para cada tipo de amostra com a equação (1) [14].

$$y = \frac{\sum_{i=1}^n p_i y_i}{\sum_{i=1}^n p_i}, \quad p_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (1)$$

A incerteza σ_y associada à média é dada pela equação (2) [14].

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n p_i} \quad (2)$$

A Tabela 3 mostra os valores das concentrações médias de radônio em Bq/m^3 para os três tipos de amostras calculados pela equação (1).

Tabela 3. Valores da concentração média de ^{222}Rn nos corpos de prova de argamassa de fosfogesso, gesso natural e cimento Portland

Amostra	Concentração média de ^{222}Rn das amostras (Bq/m ³)
Fosfogesso	52,7±57,3
Gesso natural	59,7±76,7
Cimento Portland	830,9±249,7

A partir dos valores encontrados foi feita a relação entre os níveis de concentração do gás radônio emitidos pelos corpos de prova analisados com um ambiente hipotético de dimensões de 3m de altura, 4m de largura e 3m de profundidade, considerando que tal ambiente fosse revestido pelos materiais estudados. Primeiramente, foi realizado o cálculo do fator volume/área do frasco onde as amostras estavam armazenadas e o fator volume/área para o ambiente hipotético como mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Valor do fator volume/área no recipiente e no ambiente hipotético

Ambiente	Fator volume/área (m)
Recipiente	0,17
Ambiente hipotético	0,67

O valor do fator volume/área foi utilizado para fazer a regra de três com os valores da média da concentração do radônio que resultou nos valores apresentados pela Tabela 5.

Tabela 5. Resultado do cálculo da concentração média de ^{222}Rn para simular os ambiente com revestimento de argamassa de cimento, de fosfogesso e de gesso natural.

Revestimento do ambiente hipotético	Concentração média de ^{222}Rn das amostras (Bq/m ³)
Argamassa de cimento	3274,7±984,11
Argamassa de fosfogesso	207,7±225,8
Argamassa de gesso natural	235,3±302,3

2.2.2 EDXRF

Os resultados apresentados pelo equipamento de EDXRF da Amptek mostram que as pastilhas de argamassa de fosfogesso e de gesso natural obtiveram em sua composição os elementos Si, S, K, Ca, Ti, Fe, Sr e alguns elementos traços como o Mn e o Zn, como apresentado na Figura 4. Os espectros foram elaborados com o programa Portable Origin 8.5.

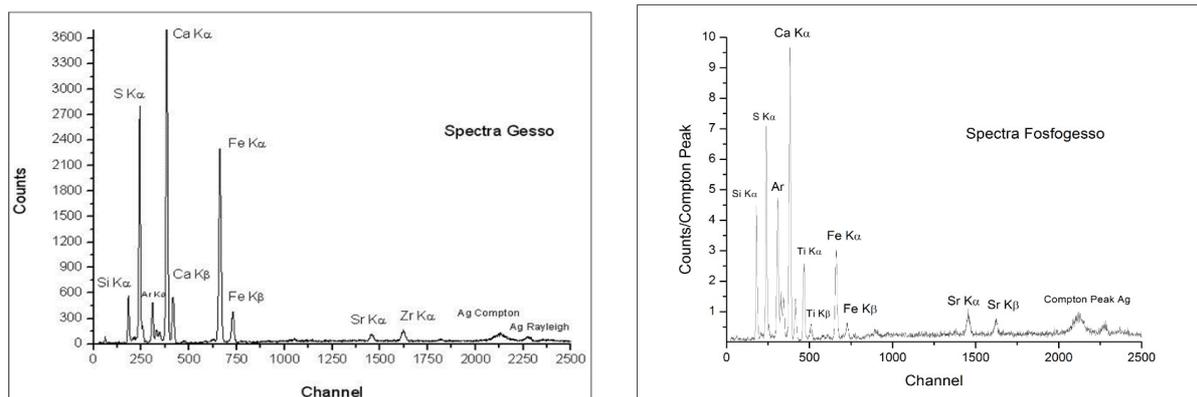


Figura 4. Espectro da pastilha de argamassa de fosfogesso e de gesso natural, respectivamente.

No entanto, na pastilha de argamassa de cimento Portland os elementos presentes são o Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Sr e alguns elementos traços como o Ni, Cu e Mn (Figura 5).

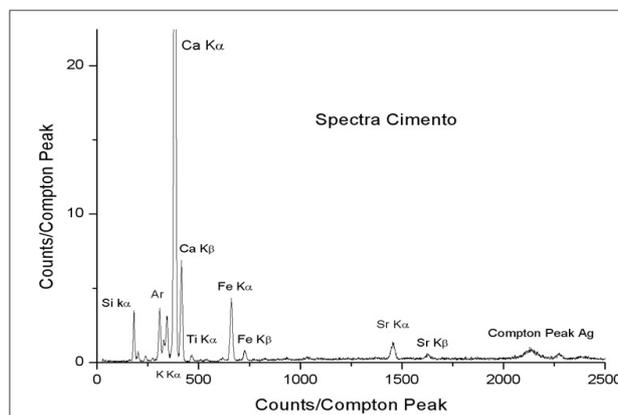


Figura 5: Espectro da pastilha de argamassa de cimento Portland.

Os três espectros apresentaram quantidade significativa de *background* por causa da permeabilidade relacionada à porosidade do material das pastilhas.

O resultado obtido com o alvo de Mo foi bastante semelhante ao resultado com o alvo de Ag. Porém, alguns elementos foram identificados apenas com o alvo de Ag como o Sr, Mn e Zn nas amostras de argamassa de fosfogesso e gesso natural e os elementos Ni, Cu, Sr e Cl nas amostras de argamassa de cimento Portland. Entretanto, o alvo de Mo identificou o V nas três amostras e o elemento P nas amostras de argamassa de gesso natural e cimento Portland (Figuras 6 e 7). O elemento Ge foi encontrado apenas na amostra de argamassa de gesso natural, sendo que este elemento pode ser a soma de linhas espectrais de outros elementos.

Os elementos principais que compõe o cimento Portland, como o Ca e o Si foram encontrados e identificados no espectro como um pico expressivo.

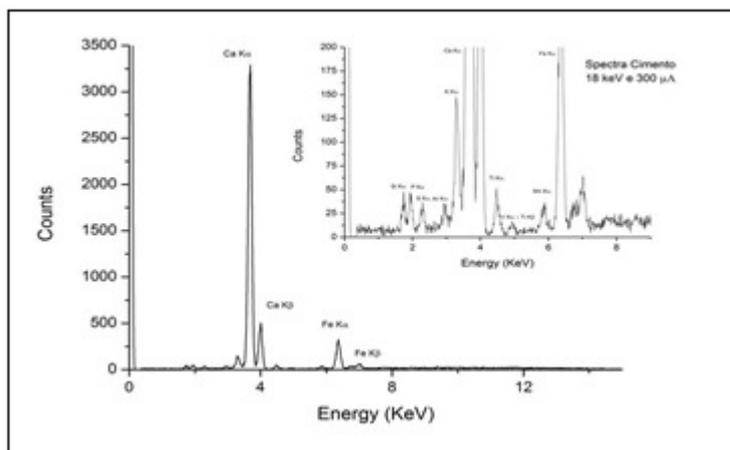


Figura 6. Espectro da pastilha de argamassa de cimento Portland

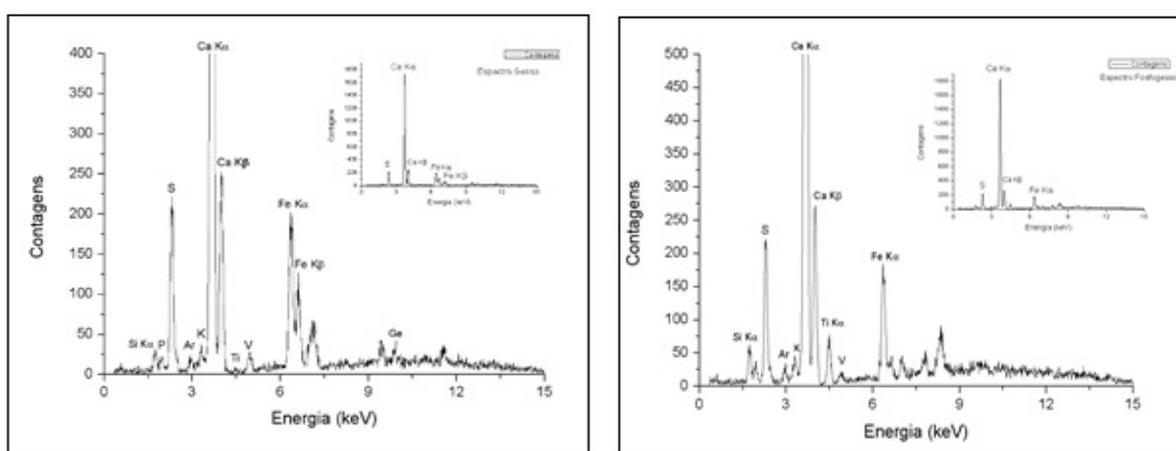


Figura 7. Espectro da pastilha de argamassa de gesso natural e de fosfogesso, respectivamente

A técnica de EDXRF, com ambos os equipamentos, permite a caracterização elemental, porém não determina a massa atômica dos elementos. Logo não foi possível identificar que tipo de K que foi encontrado, pois poderia ser o ^{40}K que é radioativo. A vantagem em utilizá-las foi a possibilidade de obter uma análise completa, pois alguns elementos foram encontrados utilizando apenas um dos equipamentos.

3. CONCLUSÕES

Os resultados encontrados para a concentração média do gás radônio nos corpos de prova de argamassa de fosfogesso e gesso natural, estão dentro dos limites estabelecidos pela ICRP, porém o corpo de prova de argamassa de cimento Portland excede o valor estabelecido de 600 Bq/m^3 e se enquadra no quesito intervenção. Convertendo esses valores para o ambiente *indoor* hipotético todos os resultados estão superiores à 200 Bq/m^3 , porém deve-se considerar que as

medidas foram realizadas em recipientes fechados, o que não acontece em uma residência devido a ventilação proveniente de portas e janelas.

Os métodos utilizados para a análise elementar das amostras apresentaram-se eficazes pois permitiram a identificação dos elementos presentes nas amostras. Além disso, o uso de dois equipamentos com alvos diferentes (Mo e Ag) foi importante para complementar a análise.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro. Ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada e Laboratório de Agregados, ambos da UTFPR e a UERJ pelos equipamentos fornecidos.

4. REFERÊNCIAS

1. UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionizing Radiation, 2000.
2. ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry – US Department of Health and Human Services. Radon Toxicity. . Washington D.C., 2000.
3. WHO – World Health Organization. Handbook on Indoor Radon. A Public Health Perspective, Switzerland: WHO press, 2009.
4. Hopke, P. K., Borak, T. B., Doull, J., Cleaver, J. E., Eckerman, K. F., Gundersen, L. C. S., Harley, N. H. , Hess, C. T., Kinner, N. E., Kopecky, K. J., Mckone, T. E., Sextro, R. G., Simon S. L. Health Risks Due to Radon in Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, v. **34**, n.6, 2000.
5. Eisenbud, M; Gessel, T. Environmental Radioactivity From Natural, Industrial, and Military Sources. 4 ed. California, USA: Academic Press, 1997.
6. Pereira, R.R. Incorporação do Fosfogesso Como Substituto do Gesso Natural no Processo de Fabrico de Cimento Portland. Dissertação de Mestrado. Lisboa, 2010.
7. 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
8. Nain, M., Chauhan, R. P., Chakarvarti, S. K. Alpha Radioactivity in Indian Cement Samples. *Iranian Journal of Radiation Research*. v.**3**. 171-176. 2006.
9. 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.
10. ICRP - International Commission on Radiological Protection. ICRP 65 - Protection Against Radon-222 at Home and at Work. Oxford: Pergamon Press, v. **23**, n. 2, 1993.
11. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro. 1996. NBR 7215.
12. Del Claro, F. Avaliação da concentração de radônio-222 no ar de postos de trabalho de Curitiba/PR. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
13. Batista, Rafaela T. Caracterização de um sistema de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia para Análise Quantitativa de Ligas Metálicas. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, 2012.
14. Vuolo, J. H. Fundamentos da Teoria de Erros. 2ªed. Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1995.