

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

DESENVOLVIMENTO DE UM METODO DE BIODANALISE,
IN VITRO, PARA A DETERMINAÇÃO DE
TORIO NATURAL INCORPORADO

JANETE CRISTINA GONÇALVES GABURO



Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de "Mestre na Area de
Concentração em Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Gian-Maria Agostino Angelo Sordi

São Paulo

1989

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

A meus pais,
a meus irmãos,
ao Alvaro.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Gian-Maria A.A.Sordi, orientador deste trabalho, pelas discussões e sugestões.

Ao Dr. Laércio A.Vinhas, diretor de Segurança Nuclear, pela confiança e oportunidade.

A Dra. Joyce L. Lipsztein do Instituto de Radioproteção e Dosimetria do Rio de Janeiro, pelo apoio, amizade e facilidades concedidas.

Ao M.Sc. Goro Hiromoto, chefe da Divisão de Monitoração Individual, pelas sugestões.

A Dra. Linda V.E.Caldas, pela leitura e revisão do manuscrito.

Ao Dr. José Carlos Barbério, pelo incentivo na área nuclear.

Aos colegas do Laboratório de Bioanálises do IRD-CNEN/Rio de Janeiro, pela amizade e colaboração.

Aos amigos Orlando Rodrigues Júnior, pelas sugestões durante a composição do texto; Francisco L.Biazzini Filho e Fábio F.Suzuki, pelo apoio técnico em microcomputação.

A Sra. Dolores B. Pisani, pela organização das referências bibliográficas.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP, pela oportunidade de realização deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE BIOANÁLISE, IN VITRO, PARA A
DETERMINAÇÃO DE TÓRIO NATURAL INCORPORADO

Janete Cristina Gonçalves Gaburo

RESUMO

Um método simples e econômico foi desenvolvido utilizando a extração química por solvente, seletiva para o tório, seguida de espectrometria alfa. Como traçador utilizou-se o isótopo de ^{232}Th . Foram analisadas amostras de excretas (urina e fezes) para a determinação do ^{232}Th e a atividade mínima detectável foi de $(0,36 \pm 0,05)$ mBq/dm³ para urina e de $(0,52 \pm 0,12)$ mBq/dm³ para fezes. Dois grupos de servidores foram submetidos a esta análise, o primeiro grupo, A, constituído de pessoas não ocupacionalmente expostas e o segundo grupo, B, constituído de pessoas ocupacionalmente expostas. Os resultados apresentados pelo grupo A foram comparados com a dieta diariamente do tório sugerida pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica e o grupo B, com os limites de excreção derivados dos limites de incorporação anual recomendados pela própria Comissão Internacional. Constatou-se que todas as amostras analisadas apresentaram níveis de concentração de ^{232}Th inferiores aos limites derivados de excreção recomendados.

DEVELOPMENT OF AN IN VITRO BIOASSAY METHOD TO DETERMINE THE
INTAKE OF NATURAL THORIUM

Janete Cristina Gonçalves Gaburo

ABSTRACT

A simple and economic method for analytical determination of the Th-232 concentration in excreta samples (urine and feces) was developed, using Th-229 as a tracer. Solvent extraction followed by alpha spectrometry was employed. The minimum activity detectable for urine samples was $(0,36 \pm 0,05)$ mBq/dm³ and for fecal samples $(0,52 \pm 0,12)$ mBq/dm³. Two groups of persons were analyzed. The first one, A, constituted by persons non occupationally exposed and the second one, B, by workers occupationally exposed. The results of thorium concentration in excreta samples from group A were compared with the daily excretion due to alimentary diet of thorium and the results obtained from the second group were compared with the limits of excretion derived from the annual limits of intake recommended by the ICRP. All the samples analyzed showed thorium concentration levels bellow the limits recommended by the ICRP.

SUMARIO

	PÁGINA
ILUSTRAÇÕES	1
TABELAS	ii
SIMBOLOS E ABREVIATURAS	iii
1 - INTRODUÇÃO	
1.1 - Necessidade de Monitorar a Radiação	01
1.2 - Aplicações do Tório	03
1.3 - Finalidade do Presente Trabalho	05
1.4 - Etapas a Serem Vencidas	06
2 - TORIO	
2.1 - Características Radioquímicas e Biológicas	09
2.2 - Metabolismo nos Tecidos Animais	14
2.3 - Experimentos em Seres Humanos	18
2.3.1 - Dados Ambientais	18
2.3.2 - Dados Experimentais	21
2.3.3 - Dados Ocupacionais	23
3 - DOSIMETRIA INTERNA	
3.1 - Modelo Dosimétrico da Publicação 30 da CIPR	25
3.2 - Modelo Dosimétrico do Tório, com Recirculação.	32

3.3 - Limites de Incorporação para o Tório	38
3.4 - Limites de Excreção para o Tório na Urina e nas Fezes de Trabalhadores Ocupacionalmente Expostos	42
4 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
4.1 Material e Métodos	49
4.2 - Escolha do Traçador	54
4.3 Equipamentos, Materiais e Reagentes	55
4.3.1 - Equipamentos e Materiais	55
4.3.2 - Reagentes	56
4.4 - Coleta das Amostras	57
4.5 - Preparação das Amostras	57
4.5.1 - Urina	57
4.5.2 - Fezes	58
5 - METODO ANALITICO PROPOSTO	
5.1 - Coprecipitação	59
5.2 Separação do Tório pelo Método de Extração por Solvente	61
5.3 Deposição Química	62
5.4 - Espectrometria Alfa	63
5.5 - Contagem da Radiação de Fundo	64

6 - RESULTADOS

6.1 - Determinação do Tório por Espectrometria Alfa	65
6.2 - Atividade Mínima Detectável	65
6.3 - Concentração de Tório na Urina e nas Fezes dos Grupos Analisados	67
6.3.1 - Urina	67
6.3.2 Fezes	67
7 - DISCUSSÃO e CONCLUSOES	75
SUGESTOES PARA NOVOS TRABALHOS	81
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	82

ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Modelo dosimétrico para o corpo humano, após absorção sistêmica de radionuclídeos, CIPR ⁽¹⁸⁾	26
Figura 2 - Modelo dosimétrico para o sistema respiratório CIPR ⁽¹⁸⁾	28
Figura 3 - Modelo dosimétrico para o trato gastrointestinal CIPR ⁽¹⁸⁾	31
Figura 4 - Modelo dosimétrico para o tório, após exposição por inalação, com recirculação, Lipsztein ⁽²⁷⁾	33
Figura 5 - Representação esquemática da exposição por inalação durante as horas de trabalho, Lipsztein ⁽²⁸⁾	37
Figura 6a - ²³² Th classe W - Excreção urinária diária, após inalação por incorporação crônica, CIPR ⁽¹⁷⁾	43
Figura 6b - ²³² Th classe Y - Excreção urinária diária, após inalação por incorporação crônica, CIPR ⁽¹⁷⁾	44
Figura 7 - Esquema analítico do método proposto . . .	60

TABELAS

Tabela 1	- Série radioativa natural do urânio	10
Tabela 2	- Série radioativa natural do tório	11
Tabela 3	- Características físicas dos isótopos de tório emissores alfa de maior interesse neste trabalho	13
Tabela 4	- Tempo de permanência no compartimento e fração mobilizável do sistema respiratório, CIPR ⁽¹⁷⁾	30
Tabela 5	- Limites de incorporação para inalação de tório, CIPR ⁽¹⁸⁾	41
Tabela 6	- Limites derivados para a concentração de ²³² Th em urina	47
Tabela 7	- Limites derivados para a concentração de ²³² Th nas fezes	48
Tabela 8	- Servidores ocupacionalmente expostos, da USAM, analisados para a concentração de tório em urina e fezes	52
Tabela 9	- Servidores ocupacionalmente expostos do IPEN, analisados para a concentração de tório em urina e fezes	53
Tabela 10	Concentração de ²³² Th na urina de domingo e rendimento químico do processo analítico utilizado.	

	Grupo A: servidores não ocupacionalmente expostos	69
Tabela 11	- Concentração de ^{232}Th na urina de domingo, tempo de exposição e rendimento químico do processo analítico utilizado. Grupo B ₁ : servidores ocupacionalmente expostos da USAM	70
Tabela 12	- Concentração de ^{232}Th na urina de domingo, tempo de exposição e rendimento químico do processo analítico utilizado. Grupo B ₂ : servidores ocupacionalmente expostos do IPEN	71
Tabela 13	- Concentração de ^{232}Th nas fezes e rendimento químico do processo analítico utilizado. Grupo A: servidores não ocupacionalmente expostos	72
Tabela 14	- Concentração de ^{232}Th nas fezes, tempo de exposição e rendimento químico do processo analítico utilizado. Grupo B ₁ : servidores ocupacionalmente expostos da USAM	73
Tabela 15	- Concentração de ^{232}Th nas fezes, tempo de exposição e rendimento químico do processo analítico utilizado. Grupo B ₂ : servidores ocupacionalmente expostos do IPEN	74

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	- ano
aCi	- atoCurie (10^{-10} Ci)
AMD	- atividade mínima detectável
Bq	- Becquerel (unidade internacional de atividade, equivalente a uma desintegração por segundo)
CIPR	- Comissão Internacional de Proteção Radiológica
cpm	- contagens por minuto
D	- compostos químicos cuja meia vida máxima de liberação na região pulmonar do sistema respiratório é menor que 10 dias.
d	- dia
DAMA	- diâmetro aerodinâmico médio de atividade
dm ³	- decímetro cúbico
dpm	- desintegrações por minuto
E _d	- eficiência de detecção
E.P.I.	- equipamento de proteção individual
E _r	- eficiência radioquímica
g	- grama
h	- hora

IPEN	- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IRD	- Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LAMA	- limite anual máximo admissível
LIA	- limite de incorporação anual
LID	- limite de incorporação diário
min	- minuto
MTN	- produção de nitrato de tório
NID	- nível de investigação derivado
NRD	- nível de registro derivado
pCi	- picoCurie
ppm	- partes por milhão
rpm	- rotações por minuto
s	- segundo
$t_{1/2}$	- meia-vida
TFM	- tratamento físico dos minérios
TQM	- tratamento químico da monazita
Th	- tório
USAM	- Usina de Santo Amaro, São Paulo

- W - compostos químicos cuja meia-vida máxima de liberação na região pulmonar do sistema respiratório está compreendida entre 10 e 100 dias
- Y - compostos químicos cuja meia-vida máx. a de liberação na região pulmonar do sistema respiratório é maior que 100 dias.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Necessidade de Monitorar a Radiação(13,14,18)

Com o avanço da tecnologia nuclear e a consequente disseminação do uso de radioelementos nos mais variados setores, tem sido gerada uma preocupação crescente, em relação aos riscos potenciais à saúde e segurança humana.

Se por um lado há numerosos benefícios advindos da energia nuclear, p r outro lado há necessidade de se evitar os danos à saúde causados por sua nocividade. Desta maneira deve-se criar meios seguros que permitam controlar a radiação e portanto os riscos à saúde.

E evidente que, uma vez que a radiação esteja sob controle, é necessário controlar a sua eficácia; isto é feito por uma técnica conhecida como monitoração. Na realidade existem dois tipos de monitoração: uma preventiva, que procura alertar o indivíduo quanto ao nível de radiação a que está submetido; e outra confirmatória, que determina a dose de radiação recebida pelo indivíduo e que portanto permite a determinação do risco potencial total a que o indivíduo foi submetido.

No primeiro tipo de monitoração, isto é, o preventivo, são determinados os níveis de radiação nos locais de trabalho do indivíduo. Isto permite que sejam estimadas as doses de radiação a que o indivíduo estará submetido e portanto, em caso de necessidade, poderão ser

limitadas a distância fonte-indivíduo, o tempo de permanência próximo às fontes de radiação, assim como a irradiação, por meio de blindagens ou ainda por dispositivos especiais como celas blindadas, capelas, caixas com luvas e por fim o uso de equipamentos de proteção individual(E.P.I).

Para o segundo tipo de monitoração, isto é, o confirmatório, são determinadas as doses realmente recebidas pelo indivíduo; deve-se inicialmente caracterizar duas situações diferentes de irradiação, a saber: irradiação externa e irradiação interna. A primeira situação ocorre quando o indivíduo se encontra num campo de radiação sem contacto com material radioativo. Neste caso, enquanto permanecer no local será irradiado, mas ao se afastar, isto é, quando sair do campo de radiação, a irradiação cessará. Neste caso, para se estimar a dose equivalente recebida por este indivíduo bastará o uso de um dosímetro, portado sobre o corpo, num local conveniente.

A segunda situação ocorre sempre que o campo de radiação é formado por aerossóis ou outras formas suspensas no ar e a presença do indivíduo no campo permite que parte deste material seja incorporada ao indivíduo por alguma via, como por exemplo inalação, ingestão ou penetração através da pele, etc.

Neste caso, ainda que o indivíduo saia do campo de radiação, ele continua sendo irradiado, pois carrega consigo material radioativo que entrou no seu corpo.

Para se poder avaliar a dose recebida pelo indivíduo até a completa eliminação ou decaimento radioativo

do material, existem dois métodos de medida: o método direto e o método indireto. O primeiro, também chamado in vivo, envolve o uso de um detector de corpo inteiro, ou parcial para órgãos individuais, ou ainda partes do corpo. Estes equipamentos geralmente são muito caros e sofisticados; são chamados contadores de corpo inteiro. Eles são excelentes para detectar cerca de 95% dos radioisótopos que são emissores gama, o que não ocorre para os radioisótopos emissores beta e alfa, ainda que existam detectores especiais como os do tipo "phoswich", mas que apresentam resultados de difícil interpretação. No caso do tório, a medida é feita pela análise da atividade de ^{208}Tl no corpo humano e, a partir desta, infere-se a quantidade de tório.

O método indireto, também chamado in vitro, é feito pela análise de material biológico (sangue, urina, fezes, muco nasal, etc.) e, por meio de um modelo metabólico apropriado, pode-se inferir a quantidade de material radioativo incorporado pelo indivíduo. As análises em amostras de excretas (urina e fezes) são mais simples e requerem apenas uma análise química quantitativa da concentração de material radioativo.

1.2 Aplicações do Tório

Nas indústrias de exploração de areias monazíticas como a Usina de Santo Amaro, USAM, há presença de material radioativo, uma vez que a monazita é constituída, entre outros elementos, de tório e urânio.

Atualmente a monazita é explorada para a extração de terras raras e urânio, enquanto que o tório é separado como sub-produto da mineração.

O tório constitui uma importante reserva de material energético fértil, capaz de ser utilizado em reatores do tipo regenerador, onde o combustível é o gerador do material fissil. Além da sua importância como material fértil, ele foi e é muito utilizado na indústria convencional (para distingui-la da radioativa). A este respeito será apresentado um breve histórico de suas aplicações.

O tório é um elemento radioativo de número atômico 90, pertencente à série dos actinídeos. Foi descoberto em um minério norueguês, em 1828, por Berzelius.

No final do século passado, o tório foi utilizado principalmente na fabricação de camisas incandescentes para lâmpadas a gás ou querosene. Com o advento da iluminação elétrica em 1920, passou a ser utilizado na fabricação de filamentos e eletrodos para lâmpadas elétricas e tubos eletrônicos⁽⁴⁾.

De 1929 a 1945, o tório foi utilizado na Medicina como contraste radiográfico, sob a forma de dióxido, em suspensão coloidal (thorotrast). Seu uso foi suspenso, tanto pelas seqüelas originadas no local de sua injeção, como pelo reconhecimento de casos de câncer de fígado no homem⁽⁵⁰⁾.

O tório é utilizado também em material refratário na forma de ligas com magnésio e zinco e em lentes ópticas. No Brasil continua sendo largamente utilizado nos lâmpadas a

gás e atualmente existem muitas indústrias confeccionando mantas de tório para este fim.

Entretanto, o principal uso potencial do tório é como fonte de combustível nuclear e deve-se ressaltar que o Brasil é possuidor da segunda maior reserva mundial de tório, perdendo unicamente para a Índia. Neste caso, com o avanço tecnológico, em futuro próximo, poderá ser aproveitado como material fértil de elementos combustíveis, caso venha a ser desenvolvida a promissora tecnologia dos reatores regeneradores.

1.3 Finalidade do Presente Trabalho

No IPEN-CNEN/SP existe uma Usina de Purificação do Tório proveniente do beneficiamento das areias monazíticas. Atualmente são processadas cerca de duas toneladas de sulfato de tório, por mês, para a obtenção de nitrato de tório puro. Esse produto é vendido para as indústrias.

Até a presente data o Departamento de Proteção Radiológica só tinha condições de efetuar a monitoração de caráter preventivo e a executava de maneira rigorosa e eficiente, pelo fato de não poder confirmar as doses estimadas devido à falta de monitoração de caráter confirmatório.

Como o tório é um emissor alfa e emite raios-x de baixas energias, o método in vivo apresenta os problemas já mencionados.

Optou-se, então, para a monitoração in vitro. E, exatamente, a finalidade do presente trabalho desenvolver um

método de bioanálise capaz de avaliar a quantidade de tório eliminado via excreta e estabelecer um programa de monitoração interna para os trabalhadores ocupacionalmente expostos a compostos do tório. No Cap.5 está apresentada a metodologia proposta e no Cap.6 os resultados obtidos.

Este programa poderá, em futuro próximo, ser estendido a todos os trabalhadores das indústrias, às quais o IPEK-CNEN/SP fornece o nitrato de tório puro.

1.4 Etapas a Serem Vencidas

Para atingir a finalidade deste trabalho é necessário que sejam cumpridas as seguintes etapas:

- a) Implantação de um método analítico para medida da concentração de tório em amostras de urina e fezes;
- b) Determinação dos parâmetros de desempenho e sensibilidade do método analítico;
- c) Determinação do nível de tório excretado diariamente, em função da quantidade incorporada via dieta, para pessoas não ocupacionalmente expostas;
- d) Interpretação dos resultados obtidos pelos métodos in vitro de bioanálise, em função dos limites anuais de incorporação sugeridos na Publicação 30 da CIPR⁽¹⁰⁾;
- e) Discussão sobre as estratégias apropriadas para aplicação de um programa de bioanálise eficiente para trabalhadores ocupacionalmente expostos a compostos de tório.

A importância da determinação dos parâmetros de desempenho consiste no fato de se determinar a precisão e a exatidão do método analítico. Para tanto adiciona-se às amostras uma atividade conhecida do isótopo ^{229}Th , efetua-se o procedimento analítico do método e verifica-se a eficiência de recuperação para cada amostra individual.

Quanto à sensibilidade do método, é necessário verificar também se a atividade mínima detectável (AMD) de tório em amostras de excreta pelo método escolhido se encontra no intervalo usado internacionalmente.

Quanto à determinação do nível de tório excretado diariamente, em função da quantidade incorporada via dieta para pessoas não ocupacionalmente expostas, deve-se salientar que o Brasil é rico em tório, possuindo grandes áreas com quantidades significativas de tório, muitas delas na forma de areias monazíticas, um mineral de terras raras contendo cerca de 6% de ThO_2 e 0,3% de U_3O_8 , segundo Costa Ribeiro, C. e cols.⁽²⁾ Praticamente todo o solo brasileiro possui, em porcentagens menores, tório. Em virtude disto, o tório entra facilmente na dieta alimentar.

Apesar do tório estar largamente distribuído no meio ambiente, na literatura existem poucos estudos a respeito das concentrações de tório na dieta ou nos tecidos. A maior parte dos estudos foi realizada por Lucas e cols.⁽²⁹⁾, por Wrenn e Singh⁽³⁰⁾, por Linsalata e Eisenbud⁽²⁸⁾. Baseado nos dados apresentados destes pesquisadores, a CIPR⁽²⁰⁾, apresenta os seguintes valores médios para o tório;

Incorporação diária via dieta...3,0 μg (12,2 mBq)

Excreção fecal diária.....2,8 μg (11,8 mBq)

Excreção urinária diária0,1 μg (0,4 mBq)

Disto resulta a importância de se efetuar esta medida no Brasil, o que possibilitará, além do valor estatístico como em outros países, obter uma exatidão melhorada, pois os limites de dose máxima admissível aplicam-se às incorporações advindas das atividades humanas e não do ambiente natural.

Quanto à interpretação dos resultados obtidos através de métodos de bioanálise in vitro, em função dos limites anuais de incorporação sugeridos na Publicação 30 da CIPR⁽¹⁸⁾, ela é de extrema importância, pois a Proteção Radiológica só pode avaliar o dano biológico se as doses equivalentes recebidas pelo indivíduo forem conhecidas⁽¹⁸⁾.

Quanto às estratégias apropriadas para aplicação de um programa de bioanálise eficiente para trabalhadores ocupacionalmente expostos a compostos de tório, o que se pretende é determinar a periodicidade da coleta e estabelecer quais os dias mais convenientes, em função do volume e do ciclo de trabalho do indivíduo^(18, 14, 19).

CAPITULO 2

TORIO

2.1 Características Radioquímicas e Biológicas

O tório encontra-se amplamente distribuído na natureza, em quantidades variáveis, em mais de cem minerais. É comumente encontrado associado ao urânio. Sua concentração média na crosta terrestre é de $8 \times 10^{-4} \%$ por unidade de massa⁽⁵³⁾, sendo duas vezes mais abundante do que o urânio. Na hidrosfera, a sua concentração varia entre 10^{-10} a 10^{-9} g/L ⁽⁵⁴⁾. No solo encontra-se uma concentração média de 0,7 pCi/g (6,4 ppm)⁽⁵²⁾.

Existem 25 isótopos de tório. Os isótopos de maior meia-vida física, com exceção do ^{228}Th , são encontrados na natureza associados às séries radioativas naturais do urânio e tório.

Nas Tabelas 1 e 2 encontra-se esquematizado o decaimento dessas duas famílias radioativas⁽⁵⁷⁾.

Os isótopos ^{232}Th , ^{230}Th e ^{228}Th , emissores alfa, são os de maior importância industrial e ambiental, como fontes potenciais de riscos à saúde em decorrência de suas longas meias-vidas físicas.

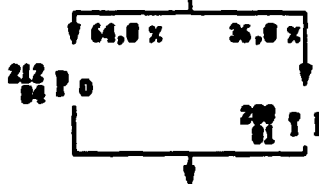
Os isótopos ^{232}Th e ^{228}Th encontram-se principalmente em minérios de tório, enquanto que o ^{230}Th , da série do urânio natural, costuma apresentar-se associado a minérios de urânio.

Tabela 1. SÉRIE FISIOLÓGICA NATURAL DO URÂNIO⁽¹⁹⁷⁾.

Meia-vida	Nuclídeo	Radiação emitida
$4,51 \times 10^9$ a	$^{238}_{92}\text{U}$	α
24,1 d	$^{234}_{90}\text{Th}$	β, γ
1,17 min	$^{234}_{91}\text{Pa}^m$	β, γ
6,75 h	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> $99,87 \times$ $^{234}_{91}\text{Pa}$ $0,13 \times$ </div>	β, γ
$2,47 \times 10^5$ a	$^{234}_{92}\text{U}$	α, γ
$8,0 \times 10^4$ a	$^{230}_{90}\text{Th}$	α, γ
1602 a	$^{226}_{88}\text{Ra}$	α, γ
3,82 d	$^{222}_{86}\text{Rn}$	α, γ
3,85 min	$^{218}_{84}\text{Po}$	α, β
26,8 min	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> $99,98 \times$ $^{214}_{82}\text{Pb}$ $0,02 \times$ </div>	β, γ
~ 2 s	$^{218}_{86}\text{At}$	α
19,7 min	$^{214}_{83}\text{Bi}$	α, β, γ
$1,6 \times 10^{-4}$ s	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> $99,98 \times$ $^{214}_{84}\text{Po}$ $0,02 \times$ </div>	α, γ
1,3 min	$^{214}_{81}\text{Tl}$	β, γ
21 a	$^{210}_{82}\text{Pb}$	α, β, γ
5,81 d	$^{210}_{83}\text{Bi}$	α, β
138,4 d	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> $\sim 100 \times$ $^{210}_{84}\text{Po}$ $0,00001 \times$ </div>	α, γ
4,19 min	$^{206}_{81}\text{Tl}$	β
Estável	$^{206}_{82}\text{Pb}$	

Tabela 2. SÉRIE FISIOLÓGICA NATURAL DO TÓRIO (^{232}Th).

Meia-Vida	Nuclídeo	Radiação emitida
$1,41 \times 10^{10}$ a	$^{232}_{90}\text{Th}$	α
6,7 a	$^{228}_{90}\text{Ra}$	β
6,13 h	$^{228}_{89}\text{Ac}$	β, γ
1,910 a	$^{228}_{90}\text{Th}$	α, γ
3,64 d	$^{224}_{88}\text{Ra}$	α, γ
55 s	$^{220}_{86}\text{Rn}$	α, γ
0,15 s	$^{216}_{84}\text{Po}$	α
18,64 h	$^{212}_{82}\text{Pb}$	β, γ
60,6 min	$^{212}_{83}\text{Bi}$	α, β, γ
304 ns	$^{212}_{84}\text{Po}$	α
3,10 min	$^{208}_{81}\text{Tl}$	β, γ
Estável	$^{208}_{82}\text{Pb}$	



O isótopo ^{227}Th , um outro emissor alfa, encontra-se nos minérios de urânio como um dos produtos de decaimento do ^{235}U . O isótopo ^{227}Th possui uma meia-vida física relativamente curta (18,7 d) e apresenta-se na natureza em pequenas quantidades. Portanto, sua incorporação não chega a ser significativa quando comparada com a apresentada pelos isótopos ^{232}Th , ^{230}Th e ^{228}Th .

A Tabela 3 apresenta os isótopos de tório emissores alfa de maior interesse neste trabalho, suas meias-vidas, energias das partículas alfa e atividades específicas.

O metal tório é altamente eletropositivo e possui um elevado ponto de fusão (1750 °C). É oxidado pelos ácidos fluorídrico, nítrico, sulfúrico, fosfórico e perclórico.

Em solução, o tório apresenta um único estado de oxidação +4, não sofrendo, portanto, reações de oxiredução. É hidrolizado em meio ácido com pH superior a 3,5 e tende a formar complexos iônicos ou quelatos estáveis.

Os sais solúveis do tório incluem os nitratos, sulfatos, cloretos e percloratos. Os insolúveis são principalmente seus óxidos e hidróxidos. Esses compostos insolúveis permitem reações de precipitação adequadas para a separação do tório, a partir de soluções.

O hidróxido de tório é altamente insolúvel. Ao se acrescentar álcalis a uma solução aquosa contendo Th +4, há formação de um precipitado gelatinoso, que se dissolve em presença de ions citrato ou carbonato.

Tabela 3. CARACTERISTICAS FISICAS DOS ISOTOPOS DE TORIO
EMISSORES ALFA DE MAIOR INTERESSE NESTE TRABALHO.

ISOTOPO	MEIA VIDA* (anos)	ENERGIA* (MeV)	ATIVIDADE ESPECIFICA (Bq/g)
^{232}Th	$1,41 \times 10^{10}$	4,01 (76%) 3,95 (24%)	$4,04 \times 10^3$
^{230}Th	$8,00 \times 10^4$	4,68 (76%) 4,82 (24%)	$7,22 \times 10^6$
^{228}Th	$7,34 \times 10^3$	5,05 (7%) 4,97 (10%) 4,90 (11%) 4,84 (58%)	$7,86 \times 10^8$
^{228}Th	1,91	5,43 (71%) 5,34 (28%)	$3,04 \times 10^{13}$

* (Wrenn e cols. (81))

Pequenas quantidades de tório podem ser quantitativamente coprecipitadas com uma grande variedade de hidróxidos insolúveis, tais como o hidróxido de lantânio, o hidróxido férrico ou hidróxido de zircônio. A precipitação promovida por esses hidróxidos não é específica e deve ser acompanhada de procedimentos radioquímicos mais adequados para a separação de tório⁽⁵¹⁾.

Nos fluidos biológicos, o tório encontra-se ligado às proteínas ou formando complexos, principalmente com citratos⁽⁴⁷⁾.

Sua toxicidade como metal pesado é baixa, porque, in vivo, o tório tende a formar complexos insolúveis inertes^(1,24). Esses compostos químicos inertes são rapidamente fagocitados por células do sistema retículo endotelial⁽⁵⁰⁾.

Quando no sangue, o tório é encontrado principalmente no plasma, sendo transportado combinado com proteínas plasmáticas, sob a forma de complexos não difusíveis^(4,42).

2.2 Metabolismo nos Tecidos Animais

Desde o início do século, vários trabalhos foram realizados com a finalidade de correlacionar o comportamento do tório nos tecidos animais, de acordo com sua natureza química e via de entrada nos organismos.

Quando injetado por via endovenosa em coelhos, ratos e camundongos, sob a forma de sulfato ou cloreto, o

tório é removido do sangue pelas células do retículo endotelial e deposita-se principalmente no fígado, baço e medula óssea^(42,51). Resultado idêntico foi observado após a injeção endovenosa de dióxido de tório em coelhos e camundongos^(33,34,37,55). Esses resultados demonstram que, independente de sua forma química, o tório comporta-se, quando em contato com os fluidos biológicos, como material insolúvel⁽⁴²⁾.

Aplicado por via intramuscular em camundongos, sob a forma de nitrato ou citrato, observa-se que a maior parte da quantidade administrada permanece no local de sua introdução, sendo lentamente mobilizada para o sangue^(24,42). A pequena fração que alcança a corrente sanguínea é transferida principalmente para os ossos^(24,55).

Um estudo realizado por Thomas⁽⁵²⁾ sugere uma dependência entre a quantidade administrada e a distribuição de tório nos tecidos de ratos, quando este é introduzido sob a forma de citrato por via endovenosa, intramuscular, intraperitoneal e intraqueal. Foi observado que, para a concentração de 6×10^{-2} g de Th/kg de peso do animal, o tório se comporta como material insolúvel, permanecendo uma grande fração da quantidade administrada no local de sua aplicação e a fração restante depositava-se principalmente no fígado, baço e medula óssea. Neste caso, a razão entre as taxas de excreção fecal e urinária era, em média, igual a 45. Administrando-se tório numa concentração mil vezes menor que a anterior (6×10^{-5} g de Th/kg), foi observada uma menor retenção de tório no local de sua introdução, depositando-se, preferencialmente, nas superfícies minerais

dos ossos. A razão entre as taxas de excreção fecal e urinária, neste caso, era em média, de 1,6.

Após sua administração por via oral sob a forma de sulfato, nitrato ou cloreto, em ratos e camundongos, foi observado que a maior parte da quantidade era excretada pelas fezes, logo nos primeiros dez dias subsequentes à ingestão(24.35.41.55). A absorção pelo trato gastrintestinal mostrou-se inferior a 0,5% da quantidade administrada, havendo pouca deposição a nível tecidual, sendo que o tecido ósseo apresentou a concentração mais significativa(24.55).

Quando inalado sob a forma de nitrato, cloreto, sulfato ou dióxido, por ratos e camundongos, verificou-se que a deposição ocorria, principalmente, nos pulmões(4.35.55). Observou-se, ainda, que uma parte da quantidade absorvida pelos pulmões era liberada lentamente para o trato gastrintestinal e, posteriormente, excretada nas fezes. A fração restante, absorvida sistematicamente, é transferida, progressivamente, para os ossos, fígado e baço(4.35).

Um trabalho realizado por Boecher e cols.(4), introduzindo cloreto de tório em ratos por inalação, evidenciou uma correlação entre a taxa de excreção fecal e o conteúdo de tório nos pulmões. Esse estudo demonstrou que, paralelamente à diminuição do conteúdo de tório nos pulmões, se mantinha durante todo o tempo uma predominante excreção fecal, sem que, no entanto, ocorresse qualquer aumento significativo de seu conteúdo em qualquer outro tecido.

A distribuição dos compostos de tório nos tecidos animais parece depender mais de sua via de entrada no organismo do que de sua forma química e está associada a suas propriedades químicas, quando em meio biológico. Admite-se que os compostos solúveis de tório (nitrato, sulfato, cloreto, citrato, etc.), apesar de suas tendências pronunciadas a sofrer hidrólise em meio biológico (pH superior a 3,5), podem formar complexos com substâncias do meio, imediatamente após sua entrada no organismo. A formação desses complexos pode ocorrer, ou não, às custas de proteínas plasmáticas (albumina). Considera-se que os complexos formados com albuminas são rapidamente fagocitados pelas células do sistema retículo endoteliais e, deste modo, acumulam-se nos órgãos ricos nessas células. Este fato poderia explicar a intensa deposição de tório no fígado, baço e medula óssea, que ocorre logo após sua aplicação por via endovenosa. Os complexos não formados com albumina provavelmente comportam-se como cristalóides e, dependendo de seu estado físico-químico, podem combinar-se com os ossos ou são eliminados do organismo⁽²⁵⁾. Por outro lado, quando um sal solúvel de tório sofre hidrólise, forma-se um colóide insolúvel, o hidróxido de tório, que é pouco absorvido pelos tecidos, permanecendo longo tempo no local onde é formado. Este fato explicaria a longa permanência dos compostos de tório no trato gastrintestinal, pulmões e músculos, após ingestão, inalação ou injeção intramuscular, respectivamente⁽²⁴⁾.

2.3 Experimentos em Seres Humanos

2.3.1 Dados Ambientais

A principal via de entrada de tório natural no homem é a inalação. Este fato parece estar relacionado com o transporte deste elemento pelo ar através de partículas de poeira do solo. Sua ingestão através da cadeia alimentar não se mostrou significativa em animais^(40,49).

As informações sobre a concentração de tório no ar são bastante limitadas na literatura. Um trabalho apresentado por Wrenn e cols.⁽⁵¹⁾ estabelece que a concentração média anual dos isótopos ^{220}Th , ^{230}Th , ^{232}Th na cidade de Nova Iorque é de 36, 36 e 37 aCi/m³ de ar, respectivamente.

Lucas e cols.⁽²⁹⁾ determinaram que a concentração média de tório nos ossos de pessoas não expostas é de 10 ng Th /g de cinza. Um resultado semelhante foi obtido por Petrow e Streglow.⁽³⁶⁾

Com o objetivo de estabelecer o nível de concentração natural dos isótopos de tório em tecidos humanos, Wrenn e Singh.⁽⁵⁰⁾ e Ibrahim e cols.⁽¹²⁾ estudaram várias amostras de tecidos pertencentes a 32 indivíduos residentes em duas cidades dos Estados Unidos. Vinte e dois desses indivíduos residiam, antes de morrerem, em uma cidade onde havia uma mina de urânio inativa (Colorado). Os dez indivíduos restantes residiam em outra cidade, onde não existia fonte conhecida de tório (Washington).

Os resultados obtidos neste estudo podem ser resumidos da seguinte forma:

- As concentrações médias encontradas para os isótopos de tório estudados (^{228}Th , ^{230}Th e ^{232}Th) apresentaram-se maiores nos linfonodos pulmonares do que no parênquima pulmonar, para as duas populações analisadas;
- A concentração isotópica de tório observada nos linfonodos pulmonares mostrou-se concordante com a razão isotópica encontrada no ar e solo das duas cidades. Este fato sugere que a inalação é realmente a principal via de entrada de tório natural no organismo humano;
- Nenhuma diferença significativa foi observada entre as duas populações, em relação ao conteúdo porcentual dos isótopos de tório nos ossos;
- A concentração do isótopo ^{230}Th foi maior do que a observada para o ^{232}Th em todos os tecidos, inclusive nos ossos, para as duas populações, refletindo provavelmente a relativa abundância geoquímica das séries do urânio e tório;
- A concentração do isótopo ^{228}Th foi maior do que a do ^{232}Th nos ossos, nas duas populações. Este fato sugere que uma grande parte do ^{228}Th presente nos ossos deve ser oriundo principalmente do decaimento do ^{228}Ra adquirido por ingestão;
- A distribuição dos isótopos do tório nos vários tecidos estudados foram, em ordem decrescente de concentração:

- a) linfonodos pulmonares, pulmão e ossos (vértebras) para ^{230}Th e ^{232}Th , nas duas cidades;
- b) linfonodos pulmonares, ossos (vértebras) e pulmão para ^{228}Th , nas duas cidades;
- As concentrações médias encontradas no fígado, baço e rins foram bem menores do que as observadas nos tecidos anteriormente citados, para todos os isótopos estudados, nas duas populações;
 - A porcentagem de ^{232}Th encontrada nos pulmões e linfonodos foi maior do que a de ^{230}Th , nas duas populações. Este fato parece estar relacionado com a natureza físico-química dos aerossóis inalados;
 - As concentrações médias encontradas nos tecidos humanos para ^{228}Th , ^{230}Th e ^{232}Th foram, respectivamente de 5,70, 3,27 e 1,29 pCi para os indivíduos de Washington e de 5,05, 9,14 e 2,14 pCi para os do Colorado;
 - O padrão distributivo nos órgãos humanos obtidos neste estudos é concordante com o adotado na Publicação 30 da CIRP⁽¹⁸⁾, a qual se baseou nos resultados encontrados por Stover e cols.^(46, 47), em seu estudo sobre a distribuição de ThO_2 injetado em cães.

2.3.2 Dados Experimentais

A maior parte dos estudos sobre a distribuição de tório em tecidos humanos foi realizada em indivíduos que, por necessidade de estudos diagnósticos, foram injetados com thorcontrast (contraste radiológico constituído de dióxido de tório em suspensão coloidal).

Hursh e cols.⁽¹⁰⁾, analisando tecidos oriundos de quatro pacientes, que tinham, anteriormente, sido injetados com dióxido de tório, observaram que as maiores concentrações de tório encontravam-se no fígado, baço e medula óssea. Analisando, ainda, a taxa de excreção ex outros dois pacientes também injetados com dióxido de tório, observaram que apenas 0,07% da quantidade administrada era excretada no período de 108 dias, sendo a excreção fecal mais significativa do que a urinária.

A ingestão de sulfato de tório por seres humanos revelou que apenas 0,02% da quantidade administrada era absorvida pelo trato gastrintestinal⁽³⁰⁾.

Uma análise realizada em 2500 amostras de tecidos de 17 pacientes falecidos, que tinham sido injetados anteriormente com dióxido de tório, revelaram que as maiores concentrações de tório ocorriam no fígado, baço e medula óssea desses indivíduos. A menor concentração tecidual foi observada no cérebro com 0,05 µg Th/g. A distribuição do tório no interior de cada um dos órgãos analisados mostrou-se não homogênea, com variações marcantes nas concentrações de tório dentro de um mesmo órgão.

Dudley⁽⁸⁾ constatou que a concentração média de tório nos ossos de pacientes injetados com thorotrast correspondia a $1,9 \times 10^{-4}\%$ da quantidade administrada por grama de osso analisado.

Uma análise dos resultados observados em diversos estudos em indivíduos injetados com thorotrast, realizada por Kaul e Muth⁽²³⁾, revelou que:

- 97% do dióxido de tório injetado por via endovenosa era retido no sistema retículo endotelial, sendo que 59% acumulava-se no fígado, 28% no baço e 9% na medula óssea;
- A fração restante depositava-se, principalmente, nas superfícies minerais dos ossos, pulmões e rins, nas seguintes proporções: 2, 0,7 e 0,1%, respectivamente.

Um estudo realizado em relação ao deslocamento do dióxido de tório em organismos humanos revelou que:

- O deslocamento do dióxido de tório ocorre na direção dos ossos trabeculares (esponjosos) como o externo, as vértebras e as costelas;
- A medula óssea ativa (vermelha) acumula mais dióxido de tório do que a medula óssea inativa (amarela);
- No fígado e baço, o dióxido de tório acompanha o trajeto linfático na direção dos hilos⁽⁴⁹⁾.

Uma análise em 38 pacientes, previamente injetados com thorotrast, com a finalidade de observar as alterações morfológicas encontradas nos tecidos desses indivíduos,

revelou que a fibrose é o efeito tardio mais predominante, verificando-se, principalmente, no fígado e baço. As maiores concentrações do ^{232}Th foram obtidas nos linfonodos do hilo hepático e esplênico.

2.3.3 Dados Ocupacionais

A principal via de contaminação interna de trabalhadores de uma refinaria de monazita é a inalação de materiais radioativos suspensos no ar, o que ocorre, principalmente, durante o processo de moagem e na separação eletromagnética dos minérios.

Uma análise médica retrospectiva em cerca de 60 operários de uma usina de monazita em funcionamento há mais de 30 anos na época do levantamento, não evidenciou qualquer ocorrência de doença industrial entre o grupo investigado⁽¹⁾.

Mausner⁽³¹⁾, analisando várias amostras de tecidos de dois indivíduos falecidos que tinham anteriormente sido empregados de uma refinaria de tório, obteve o seguinte resultado:

- A distribuição do ^{232}Th nos vários tecidos estudados foi em ordem decrescente de concentração: linfonodos pulmonares, pulmão, baço e rins.

Uma análise comparativa entre os resultados obtidos no estudo realizado por Mausner⁽³¹⁾ e os observados em pessoas não ocupacionalmente expostas ao tório, por Ibrahim e cols.⁽¹¹⁾ revelou que para todos os tecidos analisados, com exceção dos rins, as concentrações médias de

^{232}Th foram maiores para os tecidos provenientes dos dois trabalhadores da usina de tório⁽³¹⁾.

Em 1979, a Publicação 30 da CIRP⁽¹⁰⁾ considerou o seguinte padrão distributivo para o elemento tório em tecidos humanos:

- 70% de tório são transportados para os ossos, onde é retido com uma meia-vida biológica de 8000 dias;
- 4% são transportados para o fígado, onde é retido com uma meia-vida biológica de 700 dias;
- 16% distribuem-se uniformemente em todos os tecidos e órgãos, sendo liberado com uma meia-vida biológica de 700 dias;
- 10% são excretados sem sofrer qualquer absorção.

CAPITULO 3

DOSIMETRIA INTERNA

3.1 Modelo Dosimétrico da Publicação 30 da CIPR⁽¹⁰⁾

Os modelos dosimétricos têm por finalidade representar de modo simples o metabolismo de radionuclídeos em organismos humanos. Possibilitam estimar, através de formulações matemáticas adequadas, o grau de contaminação interna resultante da exposição a elementos radioativos.

Em 1979, a Publicação 30 da CIPR⁽¹⁰⁾ propôs um modelo genérico, no qual o corpo humano é representado por uma série de compartimentos, podendo um determinado órgão ou tecido compreender um ou mais destes compartimentos. A liberação dos radionuclídeos de um compartimento é regida por uma cinética de primeira ordem.

Após a inalação ou ingestão de um radionuclídeo, este é transportado para os fluidos biológicos numa proporção, que é dependente das taxas de transferência dos diferentes compartimentos dos sistemas respiratório ou gastrintestinal e da constante de decaimento do radionuclídeo considerado.

Neste modelo, que descreve a cinética dos radionuclídeos do corpo humano, os fluidos biológicos são representados pelo compartimento de transferência (a), a partir do qual os radionuclídeos são transferidos para compartimentos que representam os tecidos, de onde são posteriormente eliminados por excreção (Figura 1).

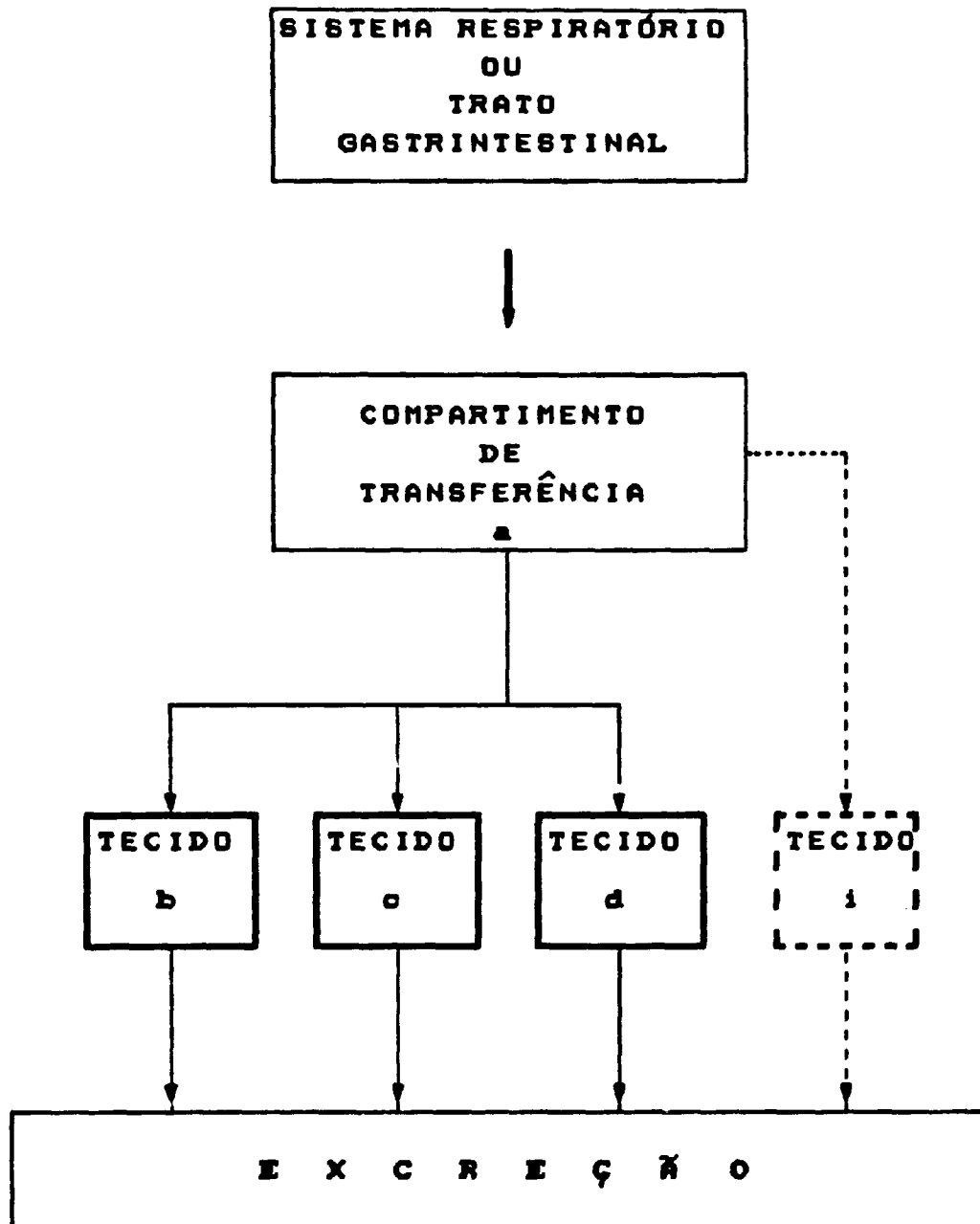


Figura 1 - Modelo dosimétrico para o corpo humano, após absorção sistêmica de radionuclídeos. a, b, c, d, i representam os compartimentos, CIPR⁽¹⁰⁾.

Este modelo não considera a recirculação do material existente nos compartimentos de deposição para o compartimento de transferência.

O sistema respiratório, esquematizado na Figura 2, é dividido em três regiões distintas: passagem naso-faríngea (N-F), a árvore tráqueo-bronquial (T-B) e parênquima pulmonar (P). A deposição de aerossóis nessas regiões varia com as propriedades aerodinâmicas das partículas e é descrita pelos três parâmetros D_{N-F} , D_{T-B} e D_P , que representam as frações do material inalado inicialmente depositadas nas regiões N-F, T-B e P, respectivamente. Para os aerossóis com um micrometro de diâmetro, estas frações assumem os seguintes valores: $D_{N-F} = 0,30$, $D_{T-B} = 0,08$ e $D_P = 0,25$. Quando não se conhece a distribuição do tamanho das partículas inaladas, recomenda-se utilizar esses valores.

Os materiais inalados são classificados como D, W e Y de acordo com sua retenção na região pulmonar do sistema respiratório. Para a classe D, a meia-vida máxima de liberação é menor que 10 dias, para a classe W, este valor varia de 10 a 100 dias, e, para a classe Y, este valor é maior que 100 dias.

As três regiões do sistema respiratório são subdivididas em dois ou quatro compartimentos, sendo que cada um é associado a uma determinada via de liberação dos radionuclídeos.

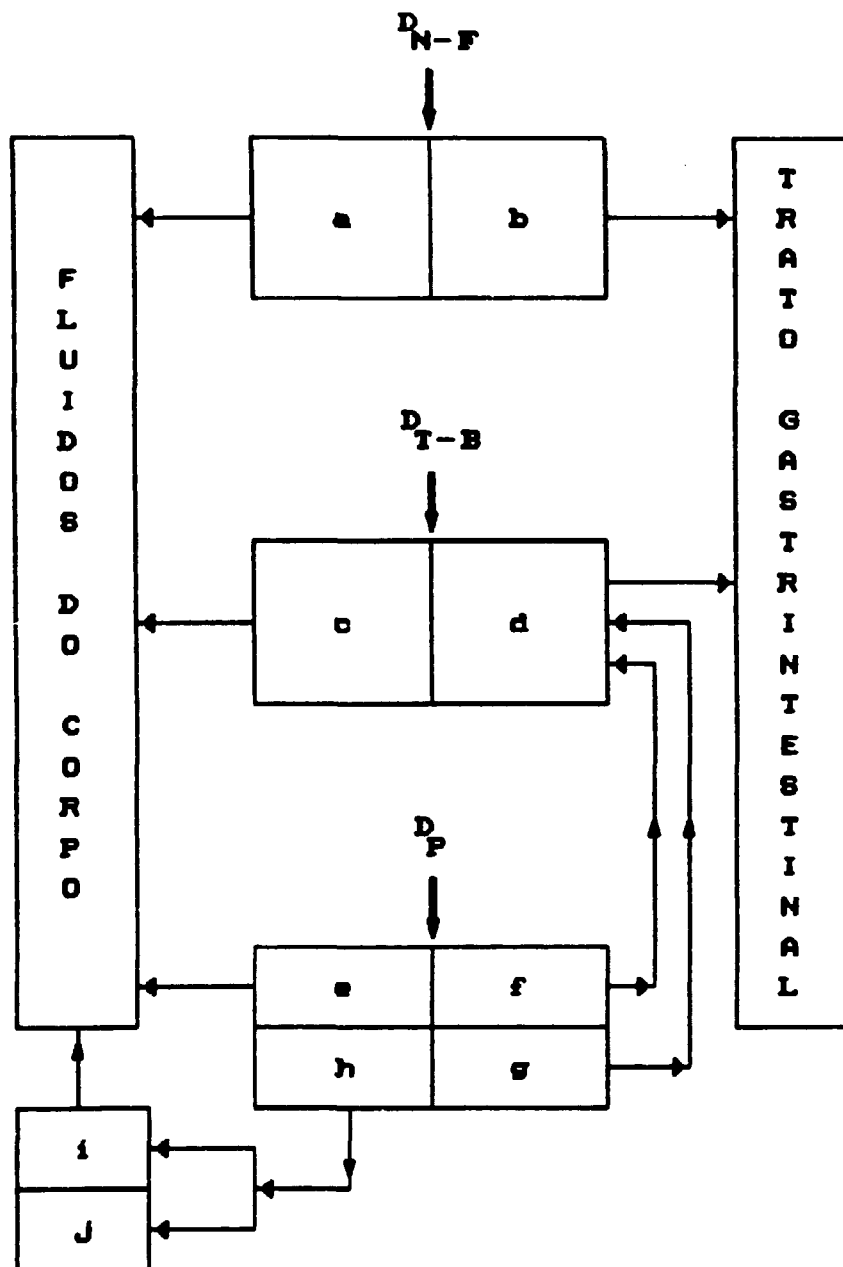


Figura 2 - Modelo dosimétrico para o sistema respiratório

a, *b*, *c*, *d*, *e* ... *j* representam os compartimentos de deposição

D_{N-F} , D_{T-B} , D_P são as regiões de deposição no sistema respiratório, CIPR⁽¹⁰⁾.

O tempo de retenção no compartimento é representado por T , é expresso em dias, e a fração que deixa a região por esta via é representada por F , cujos valores estão apresentados na Tabela 4. Os compartimentos (a), (c) e (e) estão associados ao processo de absorção sistêmica, enquanto que os compartimentos (b), (d), (f) e (g) estão relacionados com o transporte muco ciliar, para o trato gastrintestinal. O compartimento (h) está associado ao transporte do material inalado para os nódulos linfáticos pulmonares. O sistema linfático pulmonar (L) é dividido em dois compartimentos (i) e (j). O material depositado no compartimento (i) é transportado para o sangue, enquanto que a fração depositada no compartimento (j) é retida indefinidamente. O compartimento (j) só é considerado para os aerossóis pertencentes à classe Y; para as classes D e W, a fração dos aerossóis que entra neste compartimento é considerada igual a zero.

O trato gastrintestinal consiste em quatro compartimentos, que estão esquematizados na Figura 3. As taxas de liberação biológica dos radionuclídeos ingeridos, dos compartimentos, que representam o estômago (ES), intestino delgado (ID), intestino grosso superior (IGS) e intestino grosso inferior (IGI), estão associadas, respectivamente, aos seguintes parâmetros: λ_{ES} , λ_{ID} , λ_{IGS} e λ_{IGI} . A taxa de transferência do radionuclídeo para os fluidos biológicos é representada por λ_B , cujo valor pode ser estimado a partir do conhecimento da fração f_1 do elemento estável que atinge os fluidos biológicos após ingestão.

Tabela 4. TEMPO DE PERMANENCIA NO COMPARTIMENTO E FRAÇÃO MOBILIZAVEL DO SISTEMA RESPIRATORIO⁽¹⁰⁾.

REGIAO	C O M P .	CLASSES					
		D		W		Y	
		T	F	T	F	T	F
N-F $D_{N-F} = 0,30$	a	0,01	0,5	0,01	0,1	0,01	0,01
	b	0,01	0,5	0,40	0,9	0,40	0,99
T-B $D_{T-B} = 0,08$	c	0,01	0,95	0,01	0,5	0,01	0,01
	d	0,20	0,05	0,20	0,5	0,20	0,99
P $D_P = 0,25$	e	0,50	0,80	50	0,15	500	0,05
	f	n.a.	n.a.	1,00	0,40	1,00	0,40
	g	n.a.	n.a.	50	0,40	500	0,40
	h	0,50	0,20	50	0,05	500	0,15
L	i	0,50	1,00	50	1,00	1000	0,90
	j	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		0,10

COMP.: Compartimento.

T: Tempo (dia).

F: Fração.

N-F (naso-faríngea), T-B (tráqueo-bronquial), P (pulmonar), L (linfonodo) são as quatro regiões do sistema respiratório. Os valores dados para D_{N-F} , D_{T-B} e D_P são as deposições regionais para um aerossol com um DAMA de $1 \mu m$.

n.a.: Não se aplica.

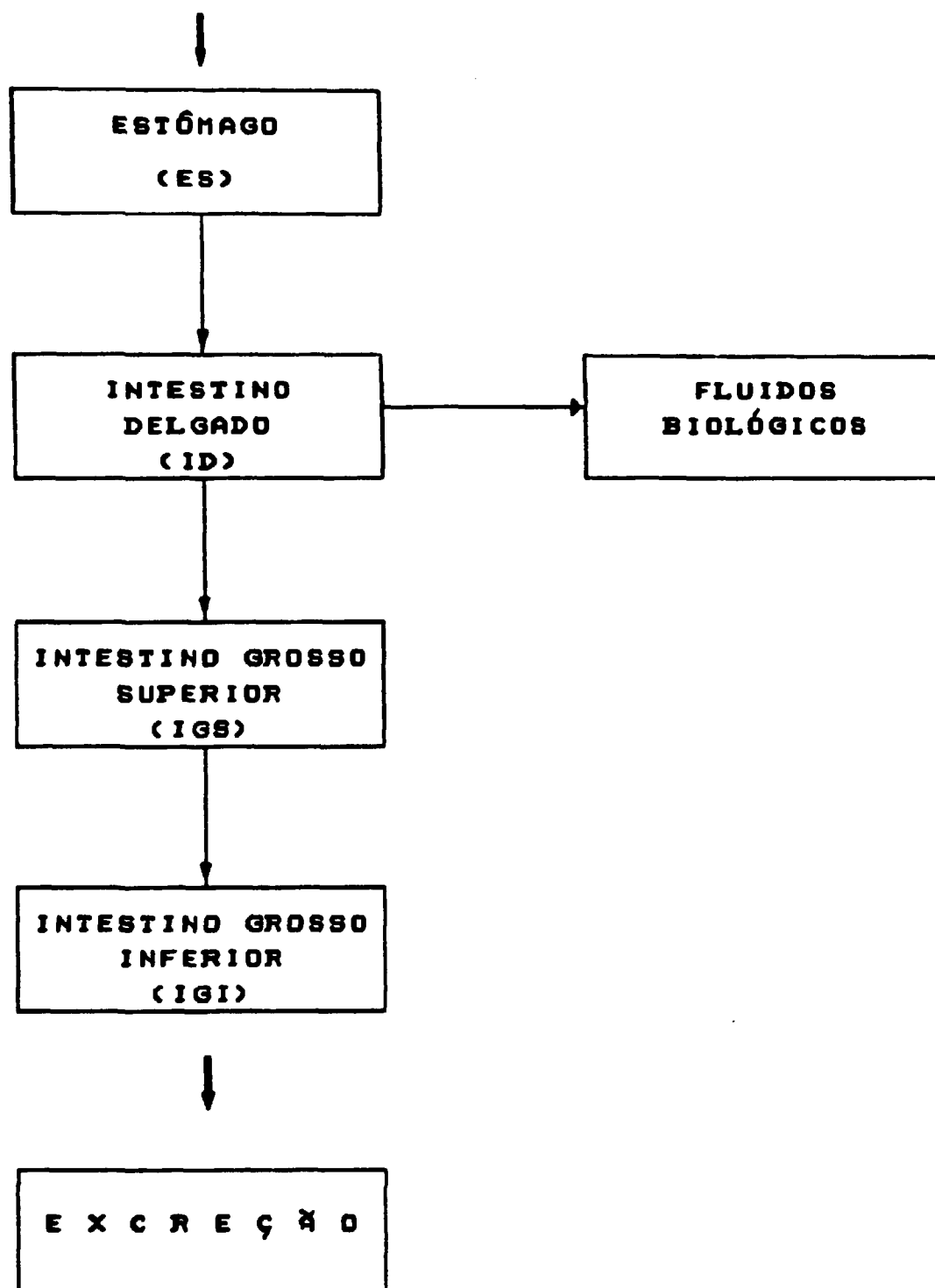


Figura 3 - Modelo dosimétrico para o trato gastrointestinal, CIPR⁽¹⁰⁾.

Os compostos de tório, que atingem o trato gastrintestinal após inalação, são considerados como pertencentes às classes W e Y; sendo a fração f_1 para essas duas classes igual a 0,0002⁽¹⁸⁾.

3.2 Modelo Dosimétrico do Tório, com Recirculação (Lipsztein⁽²⁷⁾)

O modelo proposto é um aperfeiçoamento do modelo de compartimentos sugerido pela CIPR na sua Publicação 30, para o trato gastrintestinal e para o sistema respiratório. Este modelo considera a recirculação do radionuclídeo nos tecidos de deposição para o plasma e vice-versa, possibilitando uma determinação mais exata da quantidade de material radioativo incorporado, partindo dos resultados apresentados pela análise de excretas. É aplicável a todos os compostos de tório e descreve o metabolismo deste radionuclídeo no organismo humano, a partir do momento de sua entrada pelo sistema respiratório, através da inalação.

O modelo esquematizado na Figura 4 consiste de dezesseis compartimentos que representam os principais órgãos e tecidos considerados. Um dos compartimentos é representado pelo plasma e corresponde ao compartimento de transferência, responsável pelo transporte do tório do trato respiratório para os órgãos de deposição: os ossos, o fígado e o baço. Dois representam os compartimentos de excreção (urina e fezes) e os dez últimos representam o sistema respiratório.

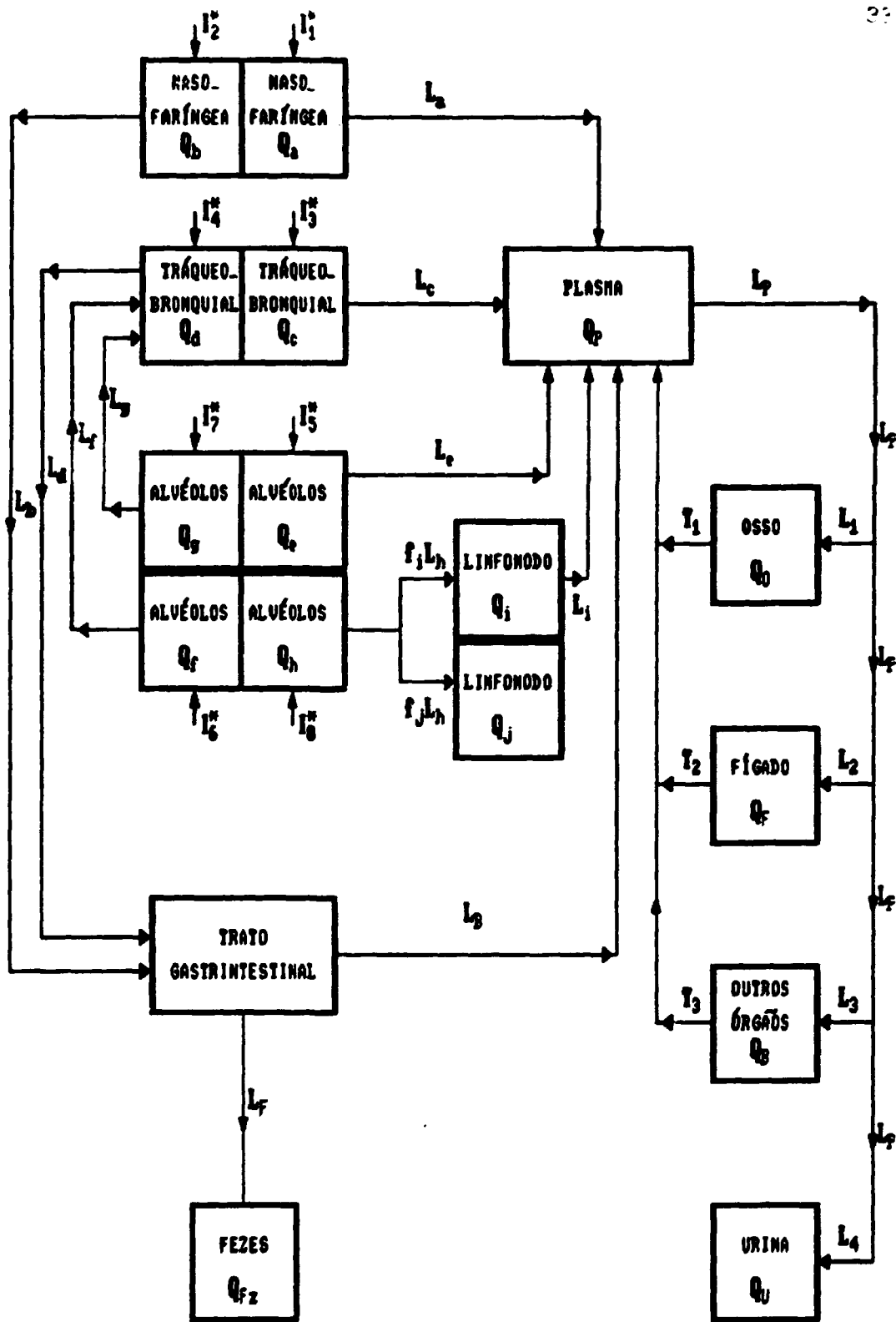


Figura 4 - Modelo dosimétrico para o Iólio, com recirculação após exposição por inalação, Lipsztein (27)

O sistema respiratório é subdividido da seguinte forma: dois compartimentos representam a passagem nasal, outros dois representam a região tráqueo-bronquial, quatro representam o parênquima pulmonar propriamente dito e os dois últimos representam os linfonodos pulmonares.

O tempo de retenção do tório no trato respiratório depende basicamente da natureza química do composto inalado, isto é, depende do grau de solubilidade que estes compostos apresentam quando depositados nestes tecidos. Considera-se que a maioria dos compostos de tório possui meia-vida biológica no trato respiratório de 10 a 100 dias (classe W), com exceção de seus óxidos e hidróxidos, os quais são considerados como compostos que têm meia-vida biológica superior a 100 dias (classe Y)⁽¹⁰⁾.

A partir de sua entrada no trato respiratório, por inalação, considera-se que o tório se distribui uniformemente em cada um dos compartimentos. Uma parte do tório, que é retida nos compartimentos (b) e (d), é transferida para o sistema trato gastrintestinal. Supondo-se não haver absorção pelo trato gastrintestinal, parte do tório que aí chega é absorvido pelo plasma e a fração restante é excretada nas fezes. Considera-se que uma parte do tório presente nos compartimentos (a), (c), (e) e (i) é transferida para o sangue. Quando no sangue, o tório encontra-se, principalmente no plasma (4,31,61). A fração restante é excretada diretamente via urina.

Na Figura 4.

$Q(t)$ representa a quantidade de tório presente nos diferentes compartimentos no tempo "t";

$I^*(t)$ representa a incorporação de tório nos diferentes compartimentos no tempo "t";

L_a, L_c, L_e, L_i correspondem às taxas de transferência de tório dos compartimentos (a), (c), (e), (i) para o plasma, respectivamente;

L_b, L_d correspondem às taxas de transferência de tório dos compartimentos (b), (d) para o trato gastrintestinal, respectivamente;

L_g, L_f correspondem às taxas de transferência de tório dos compartimentos (g), (f) para o compartimento (d);

L_h corresponde à taxa de transferência de tório do compartimento (h) para os compartimentos (i), (j);

f_1, f_3 correspondem às frações de tório transferidas dos compartimentos (i), (j), respectivamente;

L_p corresponde à taxa de transferência de tório do plasma para os órgãos e urina;

L_a corresponde à fração de tório do trato gastrintestinal que é transferida para o plasma.

L_1, L_2, L_3 são as constantes que representam a fração de tório que é transportada do plasma para os órgãos;

T_1, T_2, T_3 são as taxas de transferência de tório dos órgãos para o plasma;

L_4 é a constante que representa a fração de tório que é transferida do plasma para a urina;

L_f corresponde à fração de tório que é transferida do trato gastrintestinal para as fezes;

Este modelo pode ser utilizado para qualquer tipo de exposição por inalação. Para casos de exposição crônica por inalação, durante as horas de trabalho, considera-se a taxa de incorporação ("intake") como constante durante as horas trabalhadas. Matematicamente, este tipo de exposição é uma função cíclica, com períodos de 7 dias.

O trabalhador expõe-se cinco dias na semana durante um terço do dia e não se expõe durante as horas em que não trabalha (Figura 5).

A solução analítica derivada do modelo de Lipsztein⁽²⁷⁾ foi descrita por equações, funções do tempo e da incorporação, para uma atividade conhecida de tório em cada compartimento do corpo.

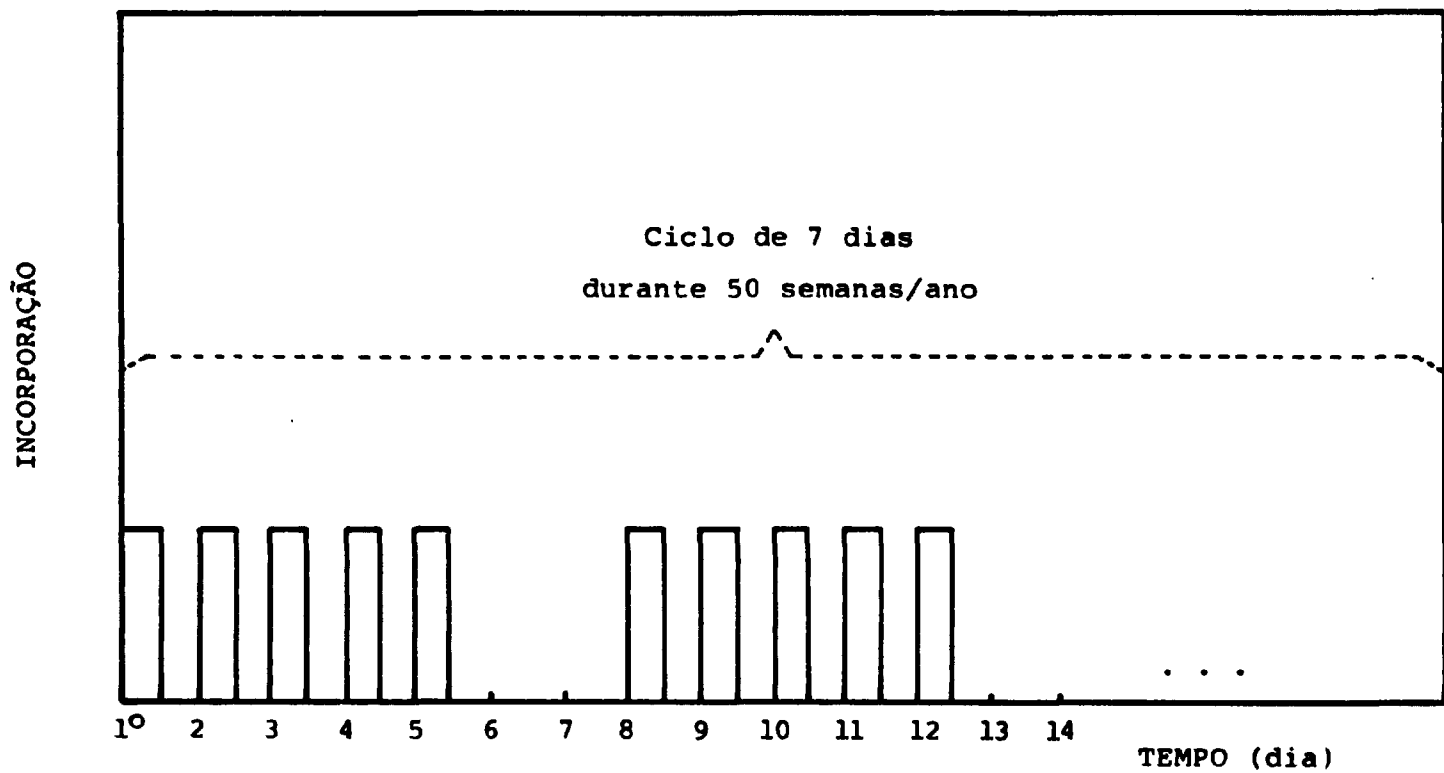


Figura 5: Representação esquemática da exposição por inalação durante a jornada semanal de trabalho⁽²⁸⁾.

3.3 Limites de Incorporação para o Tório.

As normas atuais internacionais⁽¹⁵⁾,⁽¹⁶⁾ e a norma nacional⁽⁵⁾, aprovada a partir de 1º de agosto de 1988, estabelecem um limite de dose básico primário para os efeitos estocásticos no corpo todo de 50 mSv por ano para o trabalhador e outro de 500 mSv por ano para os efeitos não estocásticos em cada órgão do corpo. Para relacionar os dois efeitos (estocástico e não estocástico), que devem ser somados quando vários órgãos são irradiados, existe um fator de ponderação que transforma a dose nos órgãos para a dose de efeito estocástico no corpo todo.

Como vimos no Capítulo 2, o tório inalado deposita-se principalmente na superfície óssea⁽¹⁷⁾ cujo valor de ponderação é de 0,03. Isto significa que se absorver 500 mSv/ano nos ossos, a dose equivalente efetiva para os efeitos estocásticos seria de $500 \times 0,03 = 15$ mSv/ano. Em virtude deste fato, como ambos os limites devem ser obedecidos, o limite para efeito não estocástico é o fator limitante que deve ser considerado⁽¹⁸⁾.

É necessário então determinar qual a quantidade de tório que, uma vez inalada e dirigida para a superfície óssea, reproduz o limite não estocástico. Essa quantidade é chamada de Limite de Incorporação Anual, LIA. Os valores de LIA foram calculados a partir do que se convencionou chamar de dose equivalente comprometida, isto é, a cada incorporação calcula-se a dose resultante que será acumulada nos próximos 50 anos e em seguida somam-se as doses resultantes de todas as incorporações (por inalação)

ocorridas durante um período de um ano. Esta soma deve ser no máximo igual a um Limite Anual Máximo Admissível, LAMA, para efeitos não estocásticos. Geralmente é inferior ao LAMA, pois o que se deseja é que, se este LIA fosse incorporado anualmente durante os próximos 50 anos, que é considerado o tempo de vida média produtiva do trabalhador, o limite básico primário anual, em cada um desses próximos 50 anos, nunca seria ultrapassado.

Desta maneira o LIA é também função da meia-vida efetiva do radionuclídeo, pois considerando os dois casos extremos em que no primeiro a meia-vida é muito curta e portanto tudo o que é incorporado num ano decai no próprio ano, o LIA será aquela quantidade de material radioativo que representa o LAMA. Mas num segundo caso em que a meia-vida efetiva é muito longa, de maneira que não tenha nem decaimento radioativo nem eliminação biológica de material radioativo no corpo nos próximos 50 anos, pode-se dizer que o LIA representa o $LAMA/50$ pois, no quinquagésimo ano de trabalho, recebendo um LIA por ano o trabalhador alcançará o LAMA.

Este limite (LIA) é chamado de limite secundário, pois procura refletir o limite básico primário, LAMA. A partir deste valor pode-se determinar o Limite de Incorporação Diário, LID, conhecendo-se quantos dias por ano o trabalhador encontra-se em presença de material radioativo.

Supondo-se que o trabalhador se exponha 5 dias por semana, durante um ano (50 semanas) se houver 250 dias de trabalho, o LID seria o LIA/250. Na Tabela 5, reproduz-se os valores do LIA⁽¹⁰⁾ e do LID para o ²³²Th incorporados via inalação para as classes W e Y.

Tabela 5. LIMITES DE INCORPORAÇÃO PARA INALAÇÃO DE TORIO.

232Th	Incorporação por inalação	
	Classe W	Classe Y
LIA*(Bq)	4×10^1	1×10^2
LID (Bq)	0,16	0,40

*LIA: Limite de Incorporação Anual, CIPR(18)

LID: Limite de Incorporação Diário.

3.4 Limites de Excreção para o Tório na Urina e nas Fezes de Trabalhadores Ocupacionalmente Expostos

As quantidades normalmente medidas num programa de monitoração individual para incorporação de radionuclídeos são: as atividades no corpo ou nos órgãos ou a atividade excretada por unidade de tempo. É conveniente comparar estes resultados diretamente com níveis de referência derivados, como por exemplo o Nível de Registro Derivado, NRD, e o Nível de Investigação Derivado, NID. Os cálculos dos níveis derivados requerem suposições sobre o tempo e a via de incorporação e o uso de modelos de incorporação, deposição, metabolismo e retenção discutidos pela CIPR⁽¹⁷⁾.

Para o tório, a CIPR⁽¹⁷⁾ utiliza o modelo metabólico e supõe uma exposição singular. Em função destas suposições, estabelece níveis de investigação derivados para a monitoração rotineira, que variam desde $3,8 \times 10^{-5}$ a $4,6 \times 10^{-4}$ Bq para uma frequência de monitoração de 14 a 360 dias, respectivamente, para a classe W, e de $3,6 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ Bq para uma frequência de monitoração de 14 a 360 dias, respectivamente, para a classe Y.

Para condições de exposição contínua em que o trabalhador está sujeito à incorporação de até um (LIA/365) Bq/dia, a CIPR⁽¹⁷⁾ apresenta as curvas da atividade prevista na urina em função do tempo após a incorporação (Figuras 6a e 6b).

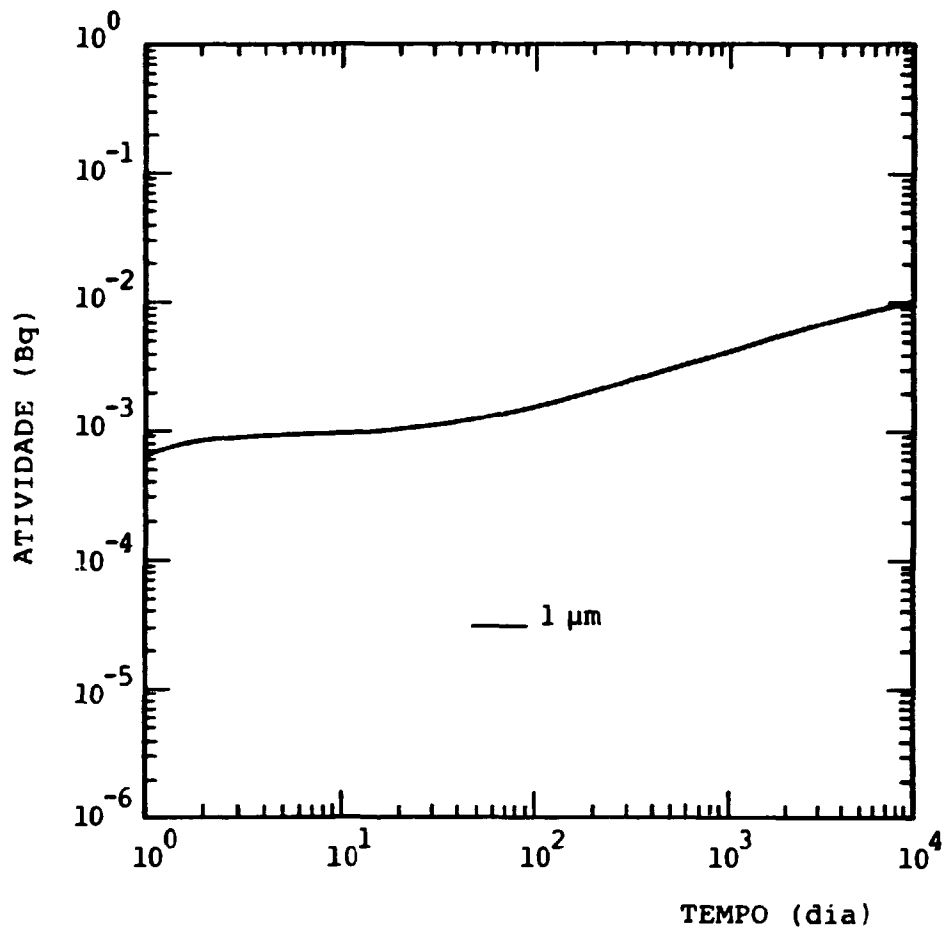


Figura 6a: ^{232}Th - Classe W

Excreção urinária diária após incorporação crônica por inalação (LIA/365) Bq/dia, CIPR⁽¹⁷⁾.

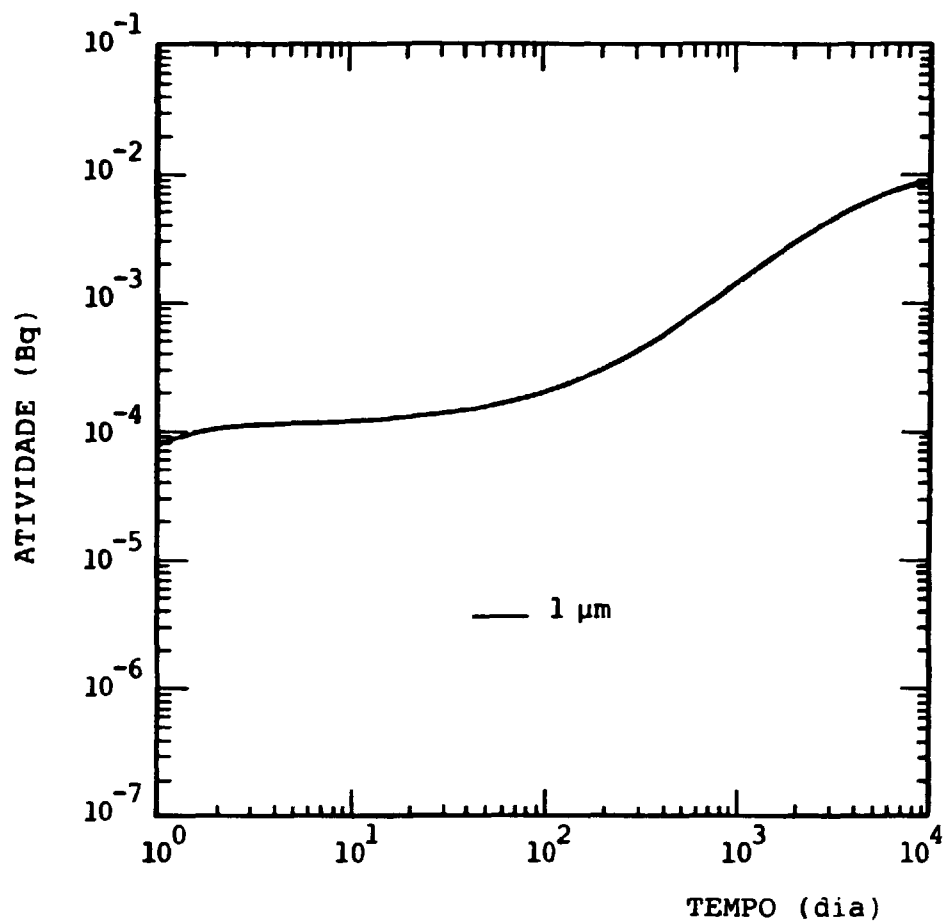


Figura 6b: ^{232}Th - Classe Y

Excreção urinária diária após incorporação crônica por inalação (LIA/365)Bq/dia, CIPR⁽¹⁷⁾.

A publicação 54 da CIPR⁽¹⁷⁾ considera ainda que as monitorações por meio de análise de urina não têm sensibilidade necessária para detectar incorporações ao nível de investigação e que por causa disto esta monitoração só é útil para avaliar incorporações superiores a um LIA. As mesmas dificuldades surgem nas medidas in vivo que são feitas através da análise da atividade dos produtos de decaimento dos emissores gama do ^{232}Th como o ^{228}Ac e o ^{208}Tl , fornecendo resultados de difícil interpretação.

As monitorações através de análise de fezes apresentam sensibilidade suficiente para monitoração rotineira, apesar da falta de precisão associada e da dificuldade de obtenção de amostra.

Lipsztein e cols.⁽²⁸⁾ apresentam tabelas de limites derivados para concentrações de ^{232}Th para as classes W e Y em fezes e urina, de acordo com o número de anos em que o trabalhador esteve exposto, calculados para o último dia de trabalho da semana (sexta-feira) e para o último dia do fim de semana (domingo). Este trabalho, além de conter os limites derivados para as fezes, inexistentes na Publicação 54 da CIPR⁽¹⁷⁾, apresenta valores mais realistas para a excreção urinária, uma vez que leva em consideração a recirculação entre os órgãos do corpo e o plasma e ainda que um trabalhador em geral se expõe oito horas por dia durante 250 dias por ano.

Os limites derivados para a concentração de ^{232}Th em urina e nas fezes, propostos por Lipsztein e cols.⁽²⁸⁾, estão reproduzidos nas Tabelas 6 e 7.

Os limites derivados para a concentração de ^{232}Th em urina e nas fezes, propostos por Lipsztein e cols. (20), estão reproduzidos nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. LIMITES DERIVADOS PARA CONCENTRAÇÃO DE ^{232}Th EM URINA(25).

Tempo de exposição ocupacional (ano)	Compostos classe W (mBq/dm ³)		Compostos classe Y (mBq/dm ³)	
	Sexta-feira	Domingo	Sexta-feira	Domingo
1/2	0,42	0,33	0,075	0,075
1	0,51	0,42	0,15	0,15
2	0,57	0,51	0,29	0,29
3	0,63	0,57	0,42	0,42
4	0,69	0,63	0,57	0,57
5	0,75	0,69	0,69	0,69
10	0,93	0,87	1,1	1,1
20	1,2	1,2	1,6	1,6
30	1,5	1,5	1,9	1,9
40	1,8	1,8	2,1	2,1
50	2,1	2,1	2,4	2,4

Labela 7. LIMITES DERIVADOS PARA CONCENTRAÇÃO DE ^{232}Th EM FEZES(20).

Tempo de exposição ocupacional (ano)	Compostos classe W (mBq/g de cinza)		Compostos classe Y (mBq/g de cinza)	
	Sexta-feira	Domingo	Sexta-feira	Domingo
1/2	18	12	46	30
1	18	12	47	30
5	18	12	51	34
10	18	12	51	34
20	18	12	51	34
30	18	12	51	34
50	18	12	51	34

CAPITULO 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Material e Métodos

A escolha do material biológico para a análise radiotoxicológica depende do radionuclídeo, de suas propriedades físicas e químicas, da via de incorporação, de seu comportamento metabólico, além da praticabilidade e da conveniência de amostragens.

Escolheu-se urina e fezes, como materiais a serem analisados, pois as amostras de urina são, geralmente, consideradas boas indicadoras da contaminação interna de trabalhadores ocupacionalmente expostos; algumas vezes torna-se conveniente analisar fezes, como é o caso do tório, ainda que este não seja tão representativo das incorporações nos órgãos, porque a quantidade de tório excretada nas fezes é maior do que na urina de acordo com o modelo adotado⁽²⁷⁾.

Para a análise de radionuclídeos em excreta, os métodos mais apropriados são aqueles capazes de determinar concentrações iguais ou inferiores a um décimo do limite máximo admissível (Jackson e Taylor⁽²¹⁾). Outros fatores, como exatidão, precisão, custo, rapidez e simplicidade da técnica também devem ser levados em consideração na escolha do método de análise.

As técnicas de determinação do tório ao nível de traço em material biológico, baseadas em ativação por nêutrons, são suficientemente sensíveis, mas não são

econômicos; também devem ser considerados vários parâmetros para se determinar a eficiência da análise, como alto custo de equipamentos, condições de irradiação, etc.

No presente trabalho, o método escolhido foi a extração química por solvente, seletiva para o tório, e sua medida quantitativa por espectrometria alfa, fazendo-se uso de um detector do tipo barreira de superfície, acoplado a um multicanal, pois apresenta alta sensibilidade, seletividade e precisão. Por outro lado, este método requer o uso de um traçador para se poder determinar a eficiência de extração do tório nas amostras de excretas. Esta eficiência deve ser estimada individualmente para cada amostra. Este método evita tanto o uso de fontes intensas de nêutrons produzidos num reator como longos tempos de irradiação.

Para se determinar o desempenho do método foram selecionados dois grupos de trabalhadores. O primeiro é constituído de funcionários não ocupacionalmente expostos, isto é, de indivíduos que não têm contato com material radioativo, como por exemplo, secretárias, pessoal administrativo, etc. Estas pessoas voluntariamente coletaram amostras de urina e fezes.

O segundo grupo, de trabalhadores ocupacionalmente expostos, é dividido em dois sub-grupos: trabalhadores da Usina de Santo Amaro, USAM, e trabalhadores da Unidade de Purificação de Tório do IPEN.

Entre os trabalhadores da USAM foram escolhidos, para serem analisados, os que executavam tarefas nas áreas críticas, ou seja, de maior concentração de tório. Um estudo

feito por Costa Ribeiro e cols.^(*) revelou que estas áreas críticas compreendiam os setores de Tratamento Físico dos Minérios (TFM) e Tratamento Químico da Monazita (TQM). O sub-grupo selecionado foi constituído de 10 servidores com tempo de trabalho na usina superior a 5 anos. Para o IPEN, a escolha recaiu nos trabalhadores diretamente envolvidos no manuseio dos compostos de tório; ao todo 5 pessoas constituíram o sub-grupo.

As Tabelas 8 e 9 apresentam o setor de trabalho e o tempo de serviço de cada um dos servidores analisados da USAM e do IPEN, respectivamente .

**Tabela 8. SERVIDORES OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS DA USAM,
ANALISADOS EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE TORIO
EM URINA E FEZES.**

Número da amostra	Setor de trabalho	Tempo de serviço na usina (anos)
1	TQM	11
2	TQM	16
3	TQM	10
4	TQM	18
5	TQM	6
6	TQM	9
7	TQM	20
8	TFM	23
9	TFM	20
10	TFM	18

USAM: Usina de Santo Amaro, São Paulo

TQM: Tratamento Químico da Monazita

TFM: Tratamento Físico do Minério

**Tabela 9. SERVIDORES OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS DO IPEN,
ANALISADOS EM RELAÇÃO A CONCENTRAÇÃO DE TORIO
EM URINA E FEZES.**

Número da amostra	Setor de trabalho	Tempo de serviço na usina (ano)
1	MTN	2
2	MTN	1/3
3	MTN	7
4	MTN	8
5	MTN	2/3

**IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
São Paulo**

MTN: Produção de Nitrato de Tório

4.2 Escolha do traçador

O isótopo ^{234}Th é tradicionalmente o mais empregado como traçador para se determinar a eficiência de extração e o rendimento analítico total em técnicas radioquímicas de determinação de tório natural. É um emissor beta e possui meia-vida física curta, 24,1 dias, requerendo desta maneira preparações frequentes de novas soluções fontes (Wrenn e cols. (62)).

Um segundo radionuclídeo usado como traçador isotópico é o isótopo ^{227}Th , que é emissor alfa. Esse isótopo possui meia-vida física curta, 18,2 dias, e é produto do decaimento do ^{235}U ; portanto podendo ocorrer naturalmente em amostras biológicas, e dessa maneira não é adequado para o tipo de análise em questão.

Por outro lado, o ^{228}Th possui uma meia-vida física longa, 7340 anos, é emissor alfa e, portanto, sua atividade pode ser determinada simultaneamente ao ^{230}Th , ^{228}Th e ^{232}Th no mesmo detector e não requer preparações múltiplas de novas soluções fontes.

Por esses motivos, o ^{228}Th foi o traçador escolhido, obtido no Laboratório Nacional de Oak Ridge, EUA, e cedido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria do Rio de Janeiro ao Laboratório de Radiotoxicologia do IPEN.

4.3 Equipamentos, Materiais e Reagentes.

4.3.1 Equipamentos e Materiais

Balança analítica Mettler, modelo H- 54, Suíça

Chapa aquecedora Quimis, modelo Q-313, Brasil

Centrífuga Fanem, modelo 204 NR, Brasil

Forno tipo mufla Fornitec, 1200 °C, Brasil

Agitador mecânico Quimis, modelo 713, Brasil

pHmetro Metrohm Herisau, modelo Es 20, Suíça

Funil de separação de vidro (formato pera, 60 cm³)

Pirex

Cápsula de porcelana (250 cm³)

Tubos de vidro (50 cm³) para centrífuga

Pipetas graduadas (1 - 10 cm³)

Pipetas automáticas (1 - 5 cm³), Oxford

Béquer (100-200-500-1000 cm³)

Célula de deposição em lucite confeccionada no
IPEN

Plaquetas de aço-inóx de 25mm de diâmetro e 1mm
de espessura

Provetas graduadas (10-50-100-1000 cm³)

Frascos de polietileno para urina (1000 cm³)

Potes plásticos para fezes (500 cm³)

4.3.2 Reagentes

Acido fosfórico P.A.

Acido nítrico (0,01 M; 1,0 M; 8,0 M; concentrado)

Peróxido de hidrogênio (30 %)

Hidróxido de amônio P.A.

Solução de nitrato de alumínio 2,8 M

Xileno P.A.

Tricaprililamina (alamina-336)

Solução de ácido clorídrico 7M

Oxido de tri-n octil-fosfina (TOPO) P.A.

Ciclohexanona P.A.

Acetato de cloretovinil, Vinnol H 10/60

Solução padrão de ²²⁹Th

Extram M.A 01, Merck

Acetona técnica

4.4 Coleta das Amostras

O esquema de coleta adotado foi o seguinte: as amostras de urina corresponderam à quantidade excretada durante as 24 horas anteriores ao primeiro dia de trabalho semanal. Foram coletadas também amostras de fezes de cada um dos indivíduos.

As amostras de urina foram coletadas em frascos de polietileno de 1 litro e armazenadas sob refrigeração (5 °C) até a análise.

As amostras de fezes foram coletadas em potes plásticos de 500 ml e estocadas no "freezer" (-15 °C) no mínimo por 8 horas, para facilitar sua transferência do pote para o recipiente usado na calcinação, sem deixar resíduos.

E aconselhável que as amostras sejam obtidas nas últimas 24 horas da folga semanal, ou, quando não for possível, deverão constituir a primeira urina da manhã de segunda-feira, uma vez que durante o final de semana ocorre apenas eliminação biológica, sem incorporação ocupacional.

4.5 Preparação das Amostras

4.5.1 Urina

As amostras de urina foram processadas com base na metodologia descrita por Beasley⁽³⁾, com pequenas modificações.

O volume da amostra é medido com proveta graduada e a amostra é transferida para um béquer com capacidade

apropriada, contendo cerca de 6 desintegrações por minuto, dpm, (0,1 Bq), do traçador ^{228}Th . Para cada 100 cm^3 de urina, são adicionados 50 cm^3 de HNO_3 concentrado e 2 cm^3 de H_3PO_4 1,6 M. A solução resultante é levada à chapa aquecedora para evaporação, adicionando-se gotas de H_2O_2 concentrado. Interrompe-se o aquecimento quando se der início à cristalização dos sais presentes na amostra.

4.5.2 Fezes

A amostra é inicialmente colocada em uma cápsula de porcelana e calcinada em mufla a 400 °C durante 8 horas. Após calcinação, as cinzas são pesadas e transferidas para um béquer.

Adiciona-se o traçador, cerca de 6 dpm (0,1 Bq), sobre as cinzas e ainda 100 cm^3 de HNO_3 concentrado.

Submete-se a amostra a um aquecimento em torno de 80 °C até a secagem. Adiciona-se mais 50 cm^3 de HNO_3 concentrado e leva-se novamente à secagem com algumas gotas de H_2O_2 concentrado, até obter-se um resíduo de coloração clara.

CAPITULO 5

METODO ANALITICO PROPOSTO

Na Figura 7 estão esquematizadas as principais etapas do método analítico proposto no presente trabalho para a determinação do tório a partir da preparação das amostras.

As etapas do processo químico aqui descritas são válidas tanto para as amostras de urina como para fezes já preparadas, de acordo com os itens 4.5.1. e 4.5.2.

5.1 Coprecipitação

O resíduo, obtido segundo a descrição em 4.5.1 ou 4.5.2, é transferido para um tubo de vidro de centrífuga, onde se adicionam 30 cm³ de uma solução 0,01M de HNO₃ e gotas de NH₄OH concentrado lentamente sob agitação até que o pH atinja um valor de aproximadamente 7. Após agitação, esta solução é centrifugada a 2500 rotações por minuto (rpm), durante 10 minutos. Terminada esta etapa, o sobrenadante é descartado e o precipitado é lavado com 10 cm³ de água destilada. Em seguida repete-se a operação a partir da centrifugação.

Após a operação de lavagem, o precipitado é dissolvido em 2 a 3 cm³ de HNO₃ 8M onde são adicionadas, ainda, 10 cm³ de uma solução 2,8M de nitrato de alumínio em ácido deficiente 1M.

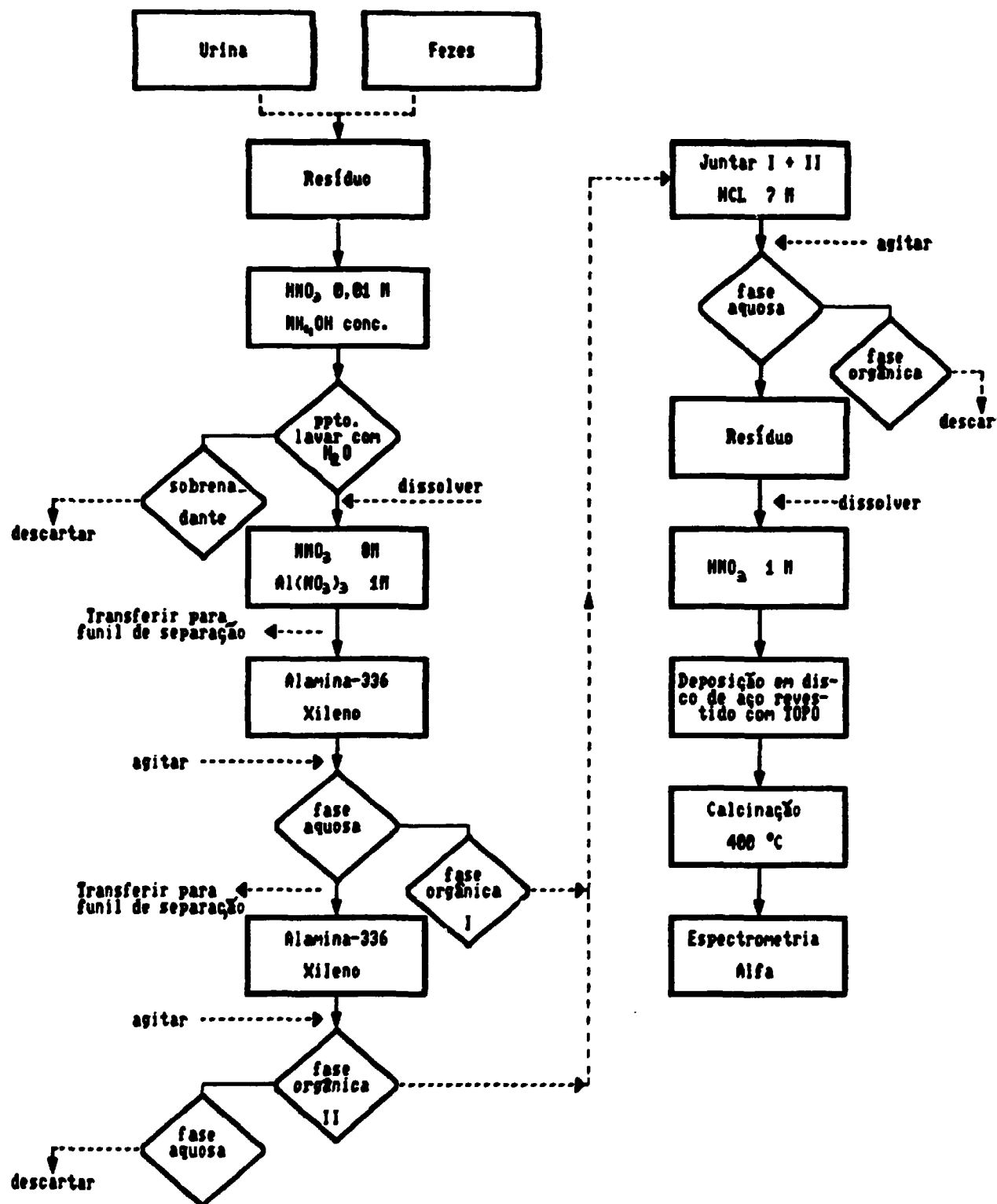


Figura 7 - Esquema analítico do método proposto no presente trabalho.

5.2 Separação do Tório pelo Método de Extração por Solvente

O método analítico utilizado para a separação do tório foi o da extração por solvente orgânico. Este método baseia-se na separação de elementos actinídeos de soluções aquosas ácidas, utilizando-se a troca iônica, por contacto com soluções orgânicas. No caso, foram utilizadas soluções contendo amina terciária, como a tricaprililamina (alamina 336). O meio aquoso utilizado foi recomendado por Beasley⁽³⁾, e compreende a solução de nitrato de alumínio e ácido nítrico.

Transfere-se a solução resultante na etapa anterior, coprecipitação, para um funil de separação contendo 11 cm³ de xilol e 1,25 cm³ de alamina- 336. Procede-se à agitação manual durante 5 minutos. Em seguida, repousa-se o funil para que as fases se separem.

A fase orgânica é mantida no funil enquanto que a fase aquosa é recolhida diretamente em um segundo funil, contendo uma solução de alamina-xilol, preparada do mesmo modo que a anterior.

Após agitação manual durante 5 minutos, as fases são novamente separadas e despreza-se a fase aquosa.

As duas fases orgânicas resultantes são, então, reunidas em um mesmo funil de separação, onde se acrescentam 20 cm³ de uma solução 7M de HCl. Agita-se manualmente durante 5 minutos e, após separação das fases, recolhe-se a fase aquosa em béquer apropriado. Repete-se a

operação com a fase orgânica, acrescentando-se mais 20 cm³ de HCl 7M. A fase orgânica resultante é desprezada e são reunidas as duas fases aquosas num mesmo béquer. Leva-se à secagem adicionando-se, pouco a pouco, HNO₃ concentrado e algumas gotas de H₂O₂ concentrado para a completa queima da matéria orgânica.

O residuo resultante é, então, preparado para a etapa de deposição química.

5.3 Deposição Química

O método de deposição química utilizado está baseado na técnica descrita por Sachett e cols. (40)

Por esta técnica, necessita-se dissolver o residuo formado na etapa anterior em 3 cm³ de uma solução 1M de HNO₃. A seguir prepara-se a plaqueta de aço recoberta com filme contendo óxido de tri-n-octil-fosfina, TOPO. O filme de TOPO, assim denominado, consiste de uma solução de óxido de tri-n-octil-fosfina, TOPO e acetato de cloretovinil, Vinnol, dissolvidos em ciclohexanona. A solução assim preparada é estocada para posterior utilização.

O filme é esticado sobre uma superfície de água destilada contida em um recipiente, onde, sob a forma de uma película, é disposto sobre uma plaqueta de aço (com diâmetro de 25mm e 1mm de espessura) polida previamente e lavada com detergente e acetona.

A solução é transferida para uma célula de deposição de lucite, projetada de forma tal que a área útil de deposição seja igual a 1 cm². Na base desta célula, é

adaptada a plaqueta de aço recoberta com o filme de TOPO. A solução na célula é agitada mecanicamente com uma haste de vidro durante 1 hora a 500 rpm.

Após esta etapa, a solução é descartada e a plaqueta de aço é calcinada numa mufla durante 1 hora a 400 °C. Esta calcinação tem por finalidade minimizar a auto-absorção provocada pela presença do filme. Retirada da mufla, a plaqueta é guardada para posterior análise por espectrometria alfa.

5.4 Espectrometria Alfa

Para a determinação da quantidade de traçador recuperado e da composição isotópica do tório natural, as plaquetas de aço foram contadas em um detector tipo barreira de superfície de silício-lítio modelo ORTEC, EUA, acoplado a um analisador multicanal Nuclear Data, modelo ND-65, que permite a discriminação das energias dos isótopos em estudo.

No sistema de detecção utilizado foram mantidas fixas a geometria, a distância amostra-detector (2mm) e o tempo de contagem (1000 minutos).

O sistema utilizado para a contagem das amostras foi o do Laboratório do Instituto de Radioproteção e Dosimetria do Rio de Janeiro (IRD/CNEN).

Para a geometria escolhida, a eficiência média de detecção (E_d) era de 30% (2π), com resolução de cerca de 80 keV.

5.5 Contagem da Radiação de Fundo

Para a determinação da radiação de fundo foram preparadas duas plaquetas seguindo-se a mesma metodologia descrita para o preparo das amostras de excretas (urina e fezes). Em ambas, ao invés de urina, utilizou-se água deionizada. No preparo de uma das plaquetas, adicionou-se cerca de 6 dpm (0,1Bq) de traçador ^{229}Th antes do processamento químico.

A radiação de fundo na região do isótopo ^{229}Th foi sempre determinada, contando-se a plaqueta sem o traçador citado acima durante 1000 minutos. A radiação de fundo na região do isótopo ^{232}Th foi determinada a partir da plaqueta com traçador também durante 1000 minutos.

CAPITULO 6

RESULTADOS

6.1 Determinação do Tório por Espectrometria Alfa

Como a análise por este método requer a extração química seletiva para o tório, é necessário determinar a eficiência de recuperação e esta foi estimada para cada amostra individualmente. Com esta finalidade, adicionou-se às amostras uma atividade conhecida do isótopo artificial ^{229}Th , que foi o traçador utilizado, cujas características de decaimento alfa são distintas das dos isótopos naturais.

O método químico utilizado na extração do tório mostrou-se bastante seletivo. O rendimento global do processamento químico (E_R), que inclui a extração do tório e a deposição do mesmo em filme de TOPO, foi de $(86 \pm 9)\%$ para urina e de $(59 \pm 12)\%$ para fezes.

6.2 Atividade Mínima Detectável

A Atividade Mínima Detectável, AMD, na análise por espectrometria alfa depende basicamente da radiação de fundo na região de interesse, da eficiência do processamento químico e da concentração de traçador adicionado à amostra.

Os valores da AMD calculados com nível de confiança de 95% foram determinados com base no método descrito por Altshuller e Pasternack⁽²⁾, o qual utiliza a seguinte expressão:

$$A M D = 3,92 \sqrt{\frac{2 CB}{t}} \times \frac{1}{E_d} \times \frac{1}{E_r}$$

Onde:

AMD - corresponde à atividade mínima detectável

CB - é a contagem da radiação de fundo na região de energia correspondente ao isótopo considerado

t - é o tempo de contagem

E_d - é a eficiência do sistema de contagem

E_r - é a eficiência radioquímica

Os valores das atividades mínimas detectáveis, AMD, foram $(0,36 \times 10^{-3} \pm 0,05)$ Bq/dm³ para urina e $(0,52 \times 10^{-3} \pm 0,12)$ Bq/g para fezes. Cada amostra foi contada durante 1000 minutos e a atividade de ²²⁰Th adicionado foi de aproximadamente 6 dpm (0,1 Bq).

6.3 Concentração de Tório na Urina e nas Fezes dos Grupos Analisados

O tório foi determinado isotopicamente nas excretas (urina e fezes) através do processo químico já descrito no Cap. 5 (Método Analítico Proposto). Os resultados de urina e fezes serão mostrados, separadamente.

6.3.1 Urina

Foram analisadas 25 amostras. Desta amostragem 10 pertenciam aos servidores não ocupacionalmente expostos (grupo A) e as outras 15 pertenciam aos servidores ocupacionalmente expostos (grupos B₁ e B₂).

Foi analisada uma amostra de urina de cada um dos servidores. Cada amostra era referente à excreção do último dia do fim de semana, domingo.

Os resultados relativos às concentrações de ²³²Th por decímetro cúbico de urina do grupo A bem como o rendimento químico do processo radioquímico utilizado estão na Tabela 10 e para os grupos B₁ e B₂ as Tabelas 11 e 12, respectivamente, mostram também o tempo de exposição (em anos) do trabalhador.

6.3.2 Fezes

Foi coletada uma amostra de fezes dos mesmos servidores analisados para urina. Não foi estabelecido o dia da coleta em vista da dificuldade de obtenção da amostra e pelo fato de não se ter diferença significativa nos valores

dos limites derivados para a concentração de ^{232}Th em fezes(28).

Os resultados correspondentes às concentrações de ^{232}Th nas amostras de fezes estão assinalados nas Tabelas 13, 14 e 15, bem como o rendimento químico do processo radioquímico. As Tabelas 14 e 15 mostram também o tempo (em anos) de exposição ocupacional do trabalhador.

Tabela 10. CONCENTRAÇÃO DE ^{232}Th NA URINA DO DOMINGO E RENDIMENTO QUIMICO DO PROCESSO ANALITICO UTILIZADO.

GRUPO A: SERVIDORES NAO OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS.

Número da amostra	^{232}Th (mBq/dm ³)	Rendimento químico (%)
1	≤ 0,36	81
2	≤ 0,36	75
3	≤ 0,36	79
4	≤ 0,36	83
5	≤ 0,36	89
6	≤ 0,36	99
7	≤ 0,36	95
8	≤ 0,36	84
9	≤ 0,36	79
10	≤ 0,36	87

Tabela 11. CONCENTRAÇÃO DE ^{232}Th NA URINA DO DOMINGO, TEMPO DE EXPOSIÇÃO E RENDIMENTO QUÍMICO DO PROCESSO ANALÍTICO UTILIZADO.

GRUPO B₁: SERVIDORES OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS DA USAM.

Número da amostra	Tempo de exposição (anos)	^{232}Th (mBq/dm ³)	Rendimento químico (%)
1	11	0,44 ± 0,06	79
2	16	0,41 ± 0,06	81
3	10	0,50 ± 0,08	85
4	18	0,53 ± 0,08	97
5	6	≤ 0,36	93
6	9	≤ 0,36	85
7	20	≤ 0,36	89
8	23	0,89 ± 0,13	67
9	20	0,75 ± 0,12	93
10	18	0,62 ± 0,09	65

Tabela 12. CONCENTRAÇÃO DE ^{232}Th NA URINA DO DOMINGO, TEMPO DE EXPOSIÇÃO E RENDIMENTO QUÍMICO DO PROCESSO ANALÍTICO UTILIZADO..

GRUPO B₂: SERVIDORES OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS DO IPEN.

Número da amostra	Tempo de exposição (ano)	^{232}Th (mBq/dm ³)	Rendimento químico (%)
1	2	≤ 0,36	91
2	1/3	≤ 0,36	85
3	7	≤ 0,36	99
4	8	≤ 0,36	77
5	2/3	≤ 0,36	93

Tabela 13. CONCENTRAÇÃO DE ^{232}Th NAS FEZES E RENDIMENTO QUÍMICO DO PROCESSO ANALÍTICO UTILIZADO. GRUPO A: SERVIDORES NÃO OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS.

Número da amostra	^{232}Th (mBq/g de cinza)	Rendimento químico (%)
1	$1,1 \pm 0,4$	65
2	$\leq 0,52$	61
3	$1,2 \pm 0,4$	59
4	$2,1 \pm 0,6$	40
5	$0,9 \pm 0,3$	60
6	$0,6 \pm 0,2$	71
7	$1,4 \pm 0,4$	63
8	$2,1 \pm 0,6$	67
9	$1,4 \pm 0,5$	72
10	$\leq 0,52$	37

Tabela 14. CONCENTRAÇÃO DE ^{232}Th NAS FEZES, TEMPO DE EXPOSIÇÃO E RENDIMENTO QUÍMICO DO PROCESSO ANALÍTICO UTILIZADO

GRUPO B₁: SERVIDORES OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS DA USAM,

Número da amostra	Tempo de exposição (anos)	^{232}Th (mBq/g de cinza)	Rendimento químico (%)
1	11	4,1 ± 0,6	63
2	16	3,9 ± 0,6	69
3	10	5,7 ± 0,8	61
4	16	5,5 ± 0,8	54
5	6	4,5 ± 0,8	42
6	9	5,0 ± 0,8	47
7	20	4,3 ± 0,7	57
8	23	3,7 ± 0,6	61
9	20	3,4 ± 0,5	70
10	18	9,2 ± 1,3	37

Tabela 15. CONCENTRAÇÃO DE ^{232}Th NAS FEZES, TEMPO DE EXPOSIÇÃO E RENDIMENTO QUÍMICO DO PROCESSO ANALÍTICO UTILIZADO.

GRUPO B₂: SERVIDORES OCUPACIONALMENTE EXPOSTOS DO IPEN.

Número da amostra	Tempo de exposição (ano)	^{232}Th (mBq/g de cinza)	Rendimento químico (%)
1	2	1,6 ± 0,4	73
2	1/3	1,0 ± 0,3	67
3	7	0,8 ± 0,2	63
4	8	0,9 ± 0,3	79
5	2/3	1,0 ± 0,3	44

CAPITULO 7

DISCUSSÃO e CONCLUSÕES

O método analítico proposto mostrou uma eficiência e um custo apropriado para seu emprego em rotina. O rendimento global do método para as amostras de urina foi de $(86 \pm 9)\%$ e para as amostras de fezes de $(58 \pm 12)\%$.

A atividade mínima detectável encontrada para a urina foi de $(0,36 \pm 0,05)$ mBq/dm³, que é inferior ao recomendado pela CIPR⁽¹⁷⁾ que é de 10 mBq/dm³. Considerando o desvio (σ) de 0,05 da AMD pode-se ter uma medida fidedigna de contaminação interna quando seu valor for superior a 0,51 mBq/dm³, isto é, a AMD + 3 σ .

A partir dos valores teóricos, Tabela 6, verifica-se que, para os compostos do tório classe W, é possível medir ²³²Th em trabalhadores que incorporaram um LIA por ano após 1 ano de exposição ocupacional; e para os compostos classe Y, é possível medir ²³²Th em trabalhadores que incorporaram esta quantidade de um LIA por ano, após 4 anos de exposição ocupacional.

Por outro lado, a Proteção Radiológica recomenda que qualquer método de medida tenha uma sensibilidade suficiente para detectar valores a partir de 1/10 do LIA. Nota-se que o método proposto no trabalho ainda é pouco sensível, pois não detecta esta quantidade nem nos próximos 50 anos de incorporação do LIA para ambas as classes, W e Y.

Apesar do número de dados ser insuficiente para uma comparação estatística, as observações dadas a seguir são importantes.

Os resultados obtidos para a taxa de excreção urinária da Tabela 10, grupo A, mostraram-se menores ou iguais ao valor da AMD que é de $(0,36 \pm 0,05)$ mBq/dm³. Considerando o ciclo completo do tório, isto é, incorporação e eliminação diária de acordo com a CIPR⁽²⁰⁾, já citado no Cap.1 (Introdução), a excreção diária é de 0,4 mBq. Desta maneira, o ciclo completo encontra-se no limite de detecção.

Por outro lado, levando-se em conta a flutuação estatística das medidas obtidas dos servidores não ocupacionalmente expostos e considerando um nível de confiança de 99%, teríamos $0,36 + 0,15 = 0,51$ mBq/dm³. Os resultados acima deste valor sugerem a presença de contaminação interna.

Examinando a Tabela 11, grupo B₁, as amostras 4,8,9,e 10 ultrapassaram o valor de 0,51 mBq/dm³, mas assim mesmo não se pode garantir uma contaminação real, uma vez que a medida apresenta um erro aproximado de 15%. Na Tabela 12, grupo B₂, todas as amostras analisadas se encontram no nível de detecção.

Comparando os resultados obtidos com os da Tabela 6, verifica-se que mesmo no caso dos mais expostos, as concentrações de ²³²Th mostraram-se inferiores aos limites derivados para excreção urinária. Este fato pode ser visto na Tabela 11 onde a amostra 8, cujo tempo de exposição

é de 23 anos, apresenta um resultado de 0,89 mBq/dm³. Subtraindo este valor do ciclo normal (0,89 - 0,4) obtém-se 0,49 mBq/dm³. Se for comparado com o valor teórico da Tabela 6 correspondente a 23 anos de exposição, o limite derivado é de aproximadamente 1,2 mBq/dm³, que implica em 40% de seu limite, portanto acima do nível de investigação.

Usando o mesmo raciocínio para as amostras 9 e 10 com tempo de exposição médio de 20 anos e limite igual a 1,2 mBq/dm³, obtém-se respectivamente 29 e 19% do valor correspondente ao limite derivado, o que representa estarem estas amostras abaixo do nível de investigação.

A avaliação da concentração de ²³²Th em amostras de fezes constitui um método indicativo e mais sensível na monitoração rotineira, mas não é adequado para se determinar a absorção sistêmica de qualquer nuclídeo. Este fato agrava-se quando se considera que os valores dos LIAs para o tório estão baseados nos efeitos estocásticos no tecido ósseo⁽¹⁸⁾.

Examinando os resultados apresentados pelas amostras de fezes para o grupo A, Tabela 13, verifica-se que o maior valor encontrado foi 2,12 mBq/g de cinza. Este valor está bem acima do AMD + 3, igual a 0,88 mBq/g de cinza, mas inferior à excreção média diária de 11,8 mBq/g de cinza, já visto no Cap.1.

Cabe ressaltar que sendo o solo brasileiro rico em tório, comparado com os demais países, esperava-se quantidades superiores aos valores medidos e não cerca de uma ordem de magnitude inferior. Apesar dos poucos dados tomados em consideração, acredita-se que os estudos

metabólicos, dietas normais e os valores dos LIAs para o tório devam ser reavaliados. Esta conclusão não é só do presente trabalho, mas existem outros trabalhos que colocaram este fato em evidência⁽²²⁾.

Considerando o erro das medidas para as fezes de cerca de 30%, os resultados das medidas com relação à AMD não se superpõem num nível de confiança de 99%. Supondo a medida ,A, como $(A - 3\sigma_A) \geq (AMD + 3\sigma_{AMD})$, verifica-se que o valor da medida de A torna-se confiável a partir de 9 mBq/g de cinza.

Analisando as Tabelas 14 e 15, grupos B₁ e B₂ respectivamente, verifica-se que todos os servidores apresentaram concentrações de ²³²Th inferiores a 9 mBq/g de cinza, a não ser a amostra 10 da Tabela 14, onde o valor se encontra próximo a este limite.

Comparando os resultados obtidos com os limites derivados apresentados na Tabela 7, para a coleta de domingo, verifica-se que os valores medidos são inferiores, pois a Tabela 7 deve ser acrescida de 11,8 mBq/g de cinza, correspondente ao ciclo normal.

Com relação às estratégias apropriadas para aplicação de um programa de bioanálise eficiente para os trabalhadores ocupacionalmente expostos no IPEN, nota-se pelos resultados apresentados que a segurança do trabalho é eficaz e avaliada continuamente pela monitoração que tem caráter preventivo, fato este que comprova ser desnecessária a coleta frequente de amostras de bioanálise.

Por outro lado, não se pode deixar um intervalo de tempo muito grande entre duas coletas em virtude da possibilidade de ocorrências anormais. De qualquer maneira, estas ocorrências anormais serão detectadas pela monitoração preventiva e, portanto, poderão ser feitas coletas extras dentro do programa de monitoração especial.

A partir deste pressuposto acredita-se que uma frequência trimestral na coleta de excretas seja suficiente, permitindo uma avaliação anual das doses.

Esta frequência poderá ser alterada no futuro em função dos resultados que se apresentarão, como mudança do ciclo de trabalho ou da quantidade de material processado na usina.

A escolha do domingo como dia de coleta das fezes deve-se ao fato de ser considerado um tempo de trânsito médio do bolo alimentar e da fração de tório deglutido de 42 horas⁽¹⁷⁾. Desta forma as fezes de domingo são consequentes do material ingerido na sexta-feira e, portanto, de fácil comparação com a fração do LIA. Se fosse escolhido outro dia, por exemplo o sábado, no bolo fecal teríamos tório deglutido num período superior a um dia o que diminuiria a precisão nos resultados. Este fato pode ser notado na própria Tabela 7, que mostra o limite de excreção fecal superior na sexta feira em relação ao domingo.

Com relação à urina, o domingo é também o dia preferível, uma vez que temos maiores garantias de que a fração excretada advém dos órgãos de deposição e não daquela fração que, incorporada, vai direto para o plasma e é eliminada pela urina.

SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

Aprimorar a técnica de dissolução dos sólidos presentes nas cinzas (fosfatos, nitratos, sulfatos, etc.), com a finalidade de se aumentar a eficiência global do método proposto para as fezes.

Estudar modelagem matemática com a finalidade de se estabelecer os níveis de referência para excreção urinária e fecal de tório, baseando-se em condições reais de trabalho.

Efetuar um estudo mais amplo em relação à população de São Paulo para se determinar o ciclo normal de tório natural na dieta alimentar, em virtude da discrepância que se encontrou com aquele estabelecido para o homem referência.

Implantar e manter um sistema de controle de qualidade e de intercomparação com outras instituições.

Montar um esquema que possibilite a intercomparação dos resultados obtidos por bioanálise in vitro com os resultados obtidos in vivo para um cálculo de dose mais realístico nos diferentes órgãos de deposição.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - ALBERT, R.; KLEVIN, P.; FRESCO, J., HARLEY, J.; HARRIS, W.; EISENBUD, M. Industrial hygiene and medical survey of a thorium refinery. Arch. Ind. Hlth., 11:234-242, 1955.
- 2 - ALTSHULLER, B. & PASTERNAK, B. Statistical measures of the lower limit of detection of radioactivity counter. Hlth Phys., 9:293, 1963.
- 3 - BEASLEY, T.M. Application of tertiary amine extraction to the determination of uranium in biological materials. Hlth Phys., 11:1059-1065, 1965.
- 4 - BOECKER, B.B.; THOMAS, R.G.; SCOTT, J.K. Thorium distribution and excretion studies II. Hlth Phys., 9:165-176, 1963.
- 5 - COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Diretrizes básicas de radioproteção. Rio de Janeiro, 1968. (CNEN-NE-3.01-68).
- 6 - COSTA RIBEIRO, C.; BARCINSKI, M.A.; FIGUEIREDO, N.; PENNA FRANCA, E.; LOBAO, N. Radiological aspects and radiation levels associated with the milling of monazite sand. Hlth Phys., 28:225, 1975.

- 7 - CURRIE, L.A. Limits for qualitative and quantitative determination: application to radiochemistry. Anal. Chem., 40:586-593, 1968.
- 8 - DUDLEY, R.A. Bone irradiation in thorotrast cases: results of measurements at IAEA. Hlth Phys., 35:103-112, 1978.
- 9 - EISENBUD, M. & PETROW, H.G. Radioactivity in the atmospheric effluents of power plants that use fossil fuels. Science, 144:228, 1964.
- 10 - HURSH, J.B.; STEADMAN, L.T.; LOONEY, W.B.; COLODZIN, M. The excretion of thorium and thorium daughters after thorotrast administration. Acta Radiol., 47:481, 1957.
- 11 - IBRAHIM, S.A.; SINGH, N.P.; COHEN, N.; SACCOMANO, G.; WRENN, M.E. Thorium content of human tissues. In: Actinides in man and animals. Proceedings of the Snowbird Actinide Workshop, EUA, October 15-17, 1979.
- 12 - IBRAHIM, S.A.; WRENN, M.E.; SINGH, N.P.; COHEN, N.; SACCOMANO, G. Thorium concentration in human tissues from two U.S. populations. Hlth Phys., 44:213-220, 1983.
- 13 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Basic principles for occupational radiation monitoring. Vienna, 1987. (IAEA-SS-84).

- 14 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Basic requirements for personnel monitoring. Vienna, 1980. (IAEA-SS-14).

- 15 - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Basic safety standards for radiation protection. Vienna, 1982. (IAEA-SS-9).

- 16 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. General principles of monitoring for radiation protection of workers. Oxford, 1982. (ICRP-35).

- 17 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Individual monitoring for intakes of radionuclides by workers. Design and interpretation. Oxford, 1988. (ICRP-54).

- 18 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Limits for intakes of radionuclides by workers. Oxford, 1979. (ICRP-30, part 1).

- 19 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Oxford, 1987. (ICRP-26).

- 20 - INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. Report of the task group on reference man. Oxford, 1975. (ICRP-23).

- 21 - JACKSON, S. & TAYLOR, N.A. A survey of the methods used in the United Kingdom Atomic Energy Authority for the determination of radionuclides in urine. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium held in Heidelberg, 11-15 May, 1964. Vienna, 1964. v.1, p. 169-194.
- 22 - JOHNSON, J.R. & LAMOTHE, E. S. A review of the dietary uptake of Th. Hlth Phys., 56(2):165-168, 1989.
- 23 - KAUL, A. & MUTH, H. Thorotrast kinetics and radiation dose. Rad. Envir. Biophys., 15:241-259, 1978.
- 24 - KENDYSH, I.N. Distribution and elimination of ^{232}Th . In: MOSKALEV, Yu. I. ed. Distribution and biological effects of radioactive isotopes. Springfield, Department of Commerce, 1966. (AEC-tr-6944 (Rev.)). p.25-34.
- 25 - LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M.; PERLMAN, I. Table of isotopes. 6.ed. New York, N.Y., John Wiley, 1967.
- 26 - LINSALATA, P. & EISENBUD, M. Ingestion estimates of Th and the light rare earth elements based on measurements of human feces. Hlth Phys., 50:163-167, 1986.

- 27 - LIPSZTEIN, J.L. An improved model for uranium metabolism in primate. New York, N.Y.; Univ. New York, 1981. (Ph. D. Thesis).
- 28 - LIPSZTEIN, J.L.; BERTELLI, L.N.; OLIVEIRA, C.A.N.; AZEREDO, A.M.G.; MELO, D.R.; LOURENÇO, M.C.; GRYNSPAN D.; DANTAS, B.M. Bioassay monitoring studies for thorium. (a ser publicado).
- 29 - LUCAS, H.F.; EDINGTON, D.N.; MARKUN, F. Natural thorium in human bone. Hlth Phys., 19:739, 1970.
- 30 - MALETSKOS, C.J.; KEANE, A.T.; TELLES, N.C.; EVANS, R.D. Retention and absorption of ^{224}Ra and ^{234}Th and some dosimetric considerations of ^{224}Ra in human beings. In: MAYS, C.W.ed. Delayed effects of bone seeking radionuclides. University of Utah, 1969. p.29-49.
- 31 - MAUSNER, L.F. Inhalation exposures at a thorium refinery. Hlth Phys., 42:231-236, 1982.
- 32 - NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS. Environmental radiation measurements. Washington, D.C., 1976. (NCRP-50).

- 33 - OKAWARA, S. Distribution of thorotrast and its daughter nuclides and estimation of absorbed dose in the human organs. In: FABER, M. ed. Toxicity of thorotrast: proceedings of the 3rd international meeting held in Copenhagen, April 25-27, 1973. Denmark, 1973. (RISO-294). p.72-80.
- 34 - ORR, C.R.; POPOFF, G.D.; ROSEDALE, R.S.; STEPHENSON, B.R. Study of effect of thorium dioxide solution injected in rabbits. Radiobiology, 30:370, 1938.
- 35 - PATRICK, S.J. Some effects of the administration of thorium nitrate to mice. Can. J. Res., 26:303, 1948.
- 36 - PETROW, H.G. & STREJLOW, C.D. Spectrophotometric determination of thorium in bone ASH using arsenazo III. Anal. Chem., 39:265, 1967.
- 37 - POHLE, E.A. & RITCHIE, G. Histological studies of the liver, spleen and bone marrow in rabbits following the injection of thorium dioxide. Am. J. Roentgenol., 31:512, 1934.

- 38 - RAMAKRISHNA, T.V. & MURTHY, R.S.S. Determination of uranium and thorium with arsenazo III after sequential extraction from acid-deficient aluminium nitrate medium. Bull. Chem. Soc. Jpn., 53:2376-2379, 1980.
- 39 - RYABCHIKOV, D.I. & GOL'BRAIKH, E.K. Analytical chemistry of thorium. Jerusalem, S. Monson, 1963. (Analytical chemistry of elements).
- 40 - SACHETT, I.A.; NOBREGA, A.W.; LAURIA, D.C. Determination of uranium isotopes by chemical stripping and alpha spectrometry. High Phys., 46(1):133-139, 1984.
- 41 - SALERNO, P.R. & MATTIS, P.A. Absorption and distribution of thorium nitrate in the rat. J. Pharmacol. Exptl. Therapy, 101:31-32, 1951.
- 42 - SCOTT, J.R.; NEUMAN, W.F.; BOONER, J.F. The distribution and excretion of thorium sulphate. J. Pharmacol. Exptl. Therapy, 106:208, 1952.
- 43 - SILVA HORTA, J. & NUNES, J.M. Movement of thorotrast aggregates in the bone marrow. Envir. Res., 16:184-191, 1979.

- 44 - SINGH, N.P.; IBRAHIM, S.A.; COHEN, N.; WRENN, M.E.
Solvent extraction for determination of thorium in soft tissues. Anal. Chem., 51(2):207-210, 1979.
- 45 - SINGH, N. P.; ZIMMERMAN, C.J.; LEWIS, L.L.; WRENN, M.E.
Quantitative determination of environmental levels of uranium, thorium and plutonium in bone by solvent extraction and alpha spectrometry. Nucl. Inst. Methods Phys. Res., 223:558-562, 1984.
- 46 - STOVER, B.J.; ATHERTON, D.R.; BUSTER, D.S.; BRUENGER, F.W.
The ^{228}Th decay series in adult beagles: ^{224}Ra , ^{212}Pb and ^{212}Bi in selected bones and soft tissues. Rad. Res., 26:132, 1965.
- 47 - STOVER, B.J.; ATHERTON, D.R.; KELLER, N.; BUSTER, D.S.
Metabolism of the ^{228}Th decay series in adult beagle dogs. 1. ^{228}Th (RdTh). Rad. Res., 12:657-671, 1970.
- 48 - SULLIVAN, M.F. Absorption of actinide elements from the gastrointestinal tract of neonatal animals. Hlth Phys., 38:173, 1979.
- 49 - SULLIVAN, M.F. Absorption of actinide elements from the gastrointestinal tract of rats, guinea pigs and dogs. Hlth Phys., 38:159, 1979.

- 50 - SUZUKI, M. Thorium. Shin Kinzoku Kogyo, 18(3):59-65, 1973 apud Nucl. Sc. Abstr., 30:16030, 1974.
- 51 - THOMAS, R.G. Distribution and excretion of thorium with emphasis upon route of injection and amount of carrier present. Rochester, N.Y., Univ. Rochester, 1961. (UR-592).
- 52 - THOMAS, R.G.; LIE, R.; SCOTT, J.K. Thorium distribution and excretion studies I. Hlth Phys., 9:153, 1963.
- 53 - THORIUM. The chemistry of radioactive elements. cap.12, part III, p. 354-361.
- 54 - TORIBARA, T.Y. & KOVAL, L. Isolation of thorium in biological samples. Talanta, 14:403-407, 1966.
- 55 - TRAIKOVICH, M. Absorption, distribution and excretion of certain soluble compounds of natural thorium. In: LETAUT, A.A. & KURLYANDSKAYA, E.B. eds. Toxicity of radioactive substances. London, Pergamon, 1970. v.4, p.20-29.

- 56 - TROLLE, C. The retention of the daughters of thorium-232 in the soft tissue in animals. In: FABER, M. ed. Toxicity of thorostrast: proceedings of the 3rd international meeting held in Copenhagen, April 25-27 1973. Denmark, 1973. (RISO-294). p.61-71.
- 57 -- UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION, AND WELFARE. Radiological health handbook. Rockville, Maryland, 1970. p.110-112.
- 58 - VESELSKY, J.C.; KIRL, P.C.; SEZGINER, N. The determination of U, Np and Pu in urine by sequential extraction with alamine-330 from hydrochloric acid medium. J. Radioan. Chem., 21:97-106, 1974.
- 59 - WRENN, M.E. Internal dose estimates. In: ACADEMIA BRASILEIRA DE CIENCIAS. Areas de elevada radioatividade natural: simpósio internacional realizado em Pocos de Caldas, 16-20 de junho de 1975. Rio de Janeiro, 1977. p.131-157.
- 60 - WRENN, M.E. & SINGH, N.P. Comparative distribution of uranium, thorium and plutonium in human tissues of the general population. In: VOHRA, K.G. ed. Natural radiation environment: proceedings of the 2nd symposium held in Bombay, 19-23 January, 1981. p.144-154.

61 - WRENN, M.E.; SINGH, N.P.; COHEN, N.; IBRAHIM, S.A.; SACCOMANO, G. Thorium in human tissues. Washington, D.C.; Nuclear Regulatory Commission, 1981. (NUREG/GR-1227).

62 - WRENN, M.E.; SINGH, N.P.; IBRAHIM, S.A.; COHEN, N. Thorium-229 as an isotopic tracer for the radiochemical determination of thorium isotopes in biological samples. Anal. Chem.; 50:1712, 1978