

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DE IODO-131 E TÓRIO EM URINA**

**Rute Miwa Tomida**

**Dissertação apresentada ao Instituto de  
Energia Atômica como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
"Mestre - Área de Tecnologia Nuclear".**

**Orientador: Prof. Dr. José Carlos Barbério**

**São Paulo  
1978**

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

Secretaria da Cultura, Ciência e Tecnologia

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

DETERMINAÇÃO DE IODO-131 E TÓRIO EM URINA

RUTE MIWA TOMIDA



Dissertação apresentada ao INSTITUTO de ENERGIA ATÔMICA como parte dos requisitos para obtenção do grau de "Mestre-Área Tecnologia Nuclear"

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Barbério

São Paulo - 1978

A meus pais

e

irmãs

*Ao Prof. Dr. José Carlos Barbério,  
minha gratidão*

## AGRADECIMENTOS

*Aos amigos, pelo carinho, incentivo e colaboração*

*Ao Instituto de Energia Atômica, pela oportunidade*

*Aos colegas do Centro de Proteção Radiológica e Dosimetria, pelo apoio e colaboração*

*Ao Pessoal do Centro de Engenharia Química, por permitirem o uso de seus laboratórios e equipamentos para a realização da parte experimental deste trabalho*

*A Laborclínica, pelas facilidades oferecidas para a realização dos trabalhos datilográficos*

## SUMÁRIO

	PÁGINA
RESUMO	
ABSTRACT	
1. INTRODUÇÃO . . . . .	1
1.1. ANÁLISE RADIOTOXICOLÓGICA EM PROTEÇÃO RADIOLÓGICA.....	3
1.1.1. AMOSTRAS BIOLÓGICAS EM ANÁLISES RADIOTOXICOLÓGICAS..	5
1.1.2. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	6
1.2. IMPORTÂNCIA DOS RADIOELEMENTOS SELECIONADOS.....	7
1.2.1. IODO-131.....	7
1.2.2. TÓRIO.....	8
2. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES . . . . .	11
2.1. IODO-131 . . . . .	11
2.1.1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS.....	11
2.1.2. CARACTERÍSTICAS RADIOATIVAS.....	12
2.1.3. METABOLISMO.....	14
2.1.4. TOXICIDADE.....	19
2.1.5. LIMITES DE DOSE.....	19
2.1.6. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	19
2.1.6.1. SEPARAÇÃO DO IODO DA URINA.....	19
2.1.6.2. DETECÇÃO DE IODO-131.....	21
2.2. TÓRIO.....	21
2.2.1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS.....	21
2.2.2. CARACTERÍSTICAS RADIOATIVAS.....	22
2.2.3. METABOLISMO.....	24
2.2.4. TOXICIDADE.....	26
2.2.5. LIMITES DE DOSE.....	28
2.2.6. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	28
3. OBJETIVOS . . . . .	30
4. MATERIAL E MÉTODOS . . . . .	32
4.1. IODO-131.....	32

	PÁGINA
4.1.1. MATERIAL.....	32
4.1.2. MÉTODOS.....	33
4.1.2.1. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM DO DETECTOR UTILIZADO.....	34
4.1.2.2. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE SEPARAÇÃO DO MÉTODO.....	35
4.1.2.3. DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	35
4.1.2.4. ESCOLHA DA AMOSTRA DE URINA A SER UTILIZA DA E APLICAÇÃO DO MÉTODO.....	35
4.2. TÓRIO.....	36
4.2.1. MATERIAL.....	36
4.2.2. MÉTODOS.....	37
4.2.2.1. SEPARAÇÃO DO TÓRIO DA URINA.....	37
4.2.2.2. DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DO TÓRIO.....	39
4.2.2.3. APLICAÇÃO DO MÉTODO.....	40
5. RESULTADOS. . . . .	41
5.1. IODO-131.....	41
5.1.1. DETERMINAÇÃO DA EFICIENCIA DE CONTAGEM DO ESPECTRÔ METRO GAMA.....	41
5.1.2. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE SEPARAÇÃO DO METODO..	41
5.1.3. DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	42
5.1.4. ESCOLHA DA AMOSTRA DE URINA A SER ANALISADA.....	42
5.1.5. APLICAÇÃO DO MÉTODO.....	42
5.2. TÓRIO.....	52
5.2.1. DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DO COMPLEXO TÓRIO-THORON.....	52
5.2.2. DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	52
5.2.3. APLICAÇÃO DO MÉTODO.....	53
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES . . . . .	60
6.1. IODO-131.....	60
6.1.1. ESCOLHA DA AMOSTRA DE URINA A SER ANALISADA.....	61
6.1.2. ESTUDO DE CASOS DE CONTAMINAÇÃO CRÔNICA.....	62
6.2. TÓRIO.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	67

## RESUMO

Desenvolveram-se métodos de determinação de Iodo-131 e tório em urina para serem utilizados na monitoração de trabalhadores que manuseiam esses radioisótopos.

O método desenvolvido para a determinação de Iodo-131 consiste na separação do iodo da amostra por precipitação, utilizando clorto de prata; a detecção foi realizada em um cintilador de NaI(Tl) tipo poço, acoplado a um espectrômetro monocanal. Este método é de execução simples e rápida, seletivo e apresenta um rendimento de separação acima de 80%.

Determinou-se a quantidade de tório em urina, por colorimetria, após a mineralização da amostra com ácidos nítrico e sulfúrico e água oxigenada. O reagente cromóforo utilizado foi o Thoron que é o sal dissódico do ácido orto (2 hidroxí- 3,6 dissulfo- 1 naftil azo) benzeno arsênico. A absorbância foi determinada em espectrocolorímetro em comprimento de onda de 530 nm. É um método simples e o rendimento de separação obtido foi de cerca de 80%.

Estabeleceu-se a amostra mais representativa para um programa de monitoração de trabalhadores de um laboratório de produção de Iodo-131 e discutiram-se os resultados obtidos em análises de urina de indivíduos com contaminação crônica de Iodo-131.



## ABSTRACT

Methods for the determination of  $^{131}\text{I}$  and Thorium in urine have been developed taking into account the monitoring needs for people who handle with these radioisotopes.

The method for the determination of  $^{131}\text{I}$  is based in the use of silver chloride to separate iodine by precipitation from the sample; the detection was carried out in a NaI (Tl) well type scintillator connected to a single channel analyser. This method has the following advantages: it is easy and relatively fast as well as selective, showing a separation yield higher than 80%.

Thorium in urine was determined by colorimetry after the mineralization of the sample using nitric acid, and sulphuric acid, and then oxigen peroxide. The chromophore reagent used was Thoron (disodium salt of 2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo) benzene arsonic acid). The absorbance was measured in a spectrophotometer at a fixed wavelength (530 nm). The method proved to be simple allowing a separation yield of about 80%.

The most representative sample for a monitoring program in a  $^{131}\text{I}$  production laboratory has been established. The  $^{131}\text{I}$  concentration in urine of individuals with chronical contamination have also been measured; an interpretation of these results is discussed.

## 1- INTRODUÇÃO

A expansão contínua da indústria nuclear e a crescente produção de radionuclídeos para os mais variados usos pacíficos, trouxe como consequência o potencial de um problema de saúde e segurança.

A radiação ionizante, ao lado dos benefícios que traz, pode ser uma ameaça à vida e às gerações futuras, se indevidamente utilizada ou mau controlada.

O reconhecimento de efeitos biológicos produzidos pela radiação acarretou o desenvolvimento de um novo ramo da ciência, a toxicologia das substâncias radioativas.

A toxicologia convencional admite a existência de um limiar se o envenenamento é agudo ou crônico. Para assegurar que este limiar não seja atingido são estabelecidos níveis de concentrações máximas, baseados em dados epidemiológicos ou experimentais em animais, considerando um fator de segurança arbitrariamente selecionado. Desta forma, a presença simultânea de vários agentes tóxicos conduz a uma difícil resolução na fixação de níveis combinados de concentrações máximas <sup>10</sup>.

No caso de substância radioativa admite-se uma relação linear entre dose e efeito e uma distribuição do efeito por todo o período de vida. Consideram-se, também, os efeitos simultâneos em órgãos diferentes.

A análise radiotoxicológica consiste na detecção de elementos radioativos em amostras biológicas, a fim de identificar possível contaminação interna.

A toxicidade do radionuclídeo depende não somente da quantidade incorporada, como também da meia-vida, metabolismo, formas física e química e modo de incorporação<sup>20</sup>.

Em vista disso, em trabalhos com material radioativo, além do planejamento de equipamentos e procedimentos para segurança máxima, é necessária vigilância cuidadosa e regular do trabalhador e do ambiente de trabalho. Esta vigilância é da competência da Proteção Radiológica.

A monitoração é o meio utilizado pela Proteção Radiológica para assegurar que trabalhadores e indivíduos do público não recebam doses de radiação acima dos níveis aceitáveis pelas normas nacionais e internacionais de proteção radiológica.

A monitoração pode ser pessoal ou de área, sendo que cada tipo pode ser orientado para o controle de exposição por radiação externa ou para o controle de contaminação por radiação interna<sup>19</sup>.

Normalmente utilizam-se para o controle de radiação externa, monitores de área e detectores portáteis. No controle pessoal para a radiação externa são utilizados dosímetros de bolso, sonoros, radiográficos, termoluminescentes, ou radiofotoluminescentes<sup>19</sup>.

A monitoração ambiental é útil para se avaliar, grossei

ramente, a quantidade de material radioativo incorporada. Na monitoração pessoal, para se detectar contaminação interna, o método mais preciso é o contador de corpo inteiro, restrito porém a radiações penetrantes. No caso de radiações pouco penetrantes, que são justamente as que apresentam maior risco à saúde quando internamente depositadas, pelo seu alto poder de ionização, a monitoração é feita por análises radiotoxicológicas<sup>11,13,19,20</sup>.

### 1.1- ANÁLISE RADIOTOXICOLÓGICA EM PROTEÇÃO RADIOLÓGICA

A análise radiotoxicológica permite a avaliação da contaminação interna por meio do controle das vias de eliminação. É um método adequado considerando-se que o metabolismo de qualquer radioelemento comporta uma fase final de eliminação através de uma das três vias principais: ar exalado, fezes e urina<sup>23</sup>.

Além disso, a análise radiotoxicológica é o método de monitoração pessoal de contaminação interna mais apropriado para o controle de indivíduos que trabalham em ambientes de possível contaminação causada por aerossóis radioativos no ar, incluindo emissores de radiação de baixo poder de penetração, ou onde existe um grande número de trabalhadores<sup>22</sup>.

A partir dos resultados da análise radiotoxicológica é possível estimar a carga corporal do radionuclídeo, considerando-se que a excreção e a retenção são inversamente proporcionais; tal estimativa depende da via de incorporação, das formas física e química do elemento e do órgão onde se deposita<sup>13</sup>.

Esta técnica permite detectar tanto níveis crônicos de contaminação como quantidades incorporadas em casos acidentais. Durante ou imediatamente após a incorporação, a excreção pode ser particularmente

rápida, principalmente se o material for solúvel nos fluidos do corpo, tornando-se mais lenta, depois. Desta forma, para se estimar a carga corporal ou exposição crônica, a amostra mais indicada é a colhida antes do início do trabalho semanal. Por outro lado, para se detectar exposições acidentais, devem-se analisar amostras colhidas imediatamente após o trabalho<sup>12</sup>.

Podem-se estabelecer limites de excreção, tais que, se ultrapassados, significam uma sobreexposição do indivíduo, relacionando-se as concentrações de contaminantes no ar com as excreções urinárias correspondentes.

Na Área de Radioproteção do Centro de Proteção Radiológica e Dosimetria, do Instituto de Energia Atômica ( IEA, S.P. ), está em desenvolvimento o setor de Controle de Radiocontaminação Interna *in vitro*, que tem por objetivo a detecção de material radioativo em amostras biológicas, como parâmetro para identificação de radioisótopos nos diferentes órgãos do corpo humano.

Com essa finalidade são desenvolvidas técnicas de análise radiotoxicológica para os diferentes radioelementos utilizados nos mais diversos campos da energia nuclear.

Atualmente, são realizadas em caráter rotineiro análises radiotoxicológicas de urânio e trítio em urina de trabalhadores, sendo que a determinação de urânio é feita por fluorimetria em meio sólido e a de trítio, por cintilação em meio líquido<sup>36</sup>.

Para a análise radiotoxicológica visando a proteção radiológica existem considerações especiais em relação à seleção do material biológico e ao método analítico a ser utilizado.

### 1.1.1- AMOSTRAS BIOLÓGICAS EM ANÁLISES RADIOTOXICOLÓGICAS<sup>11,20</sup>

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

As amostras biológicas que podem ser utilizadas são:

- a) *esfregação nasal* - Os resultados de análises de esfregaços nasais não são representativos do conteúdo corporal do radionuclídeo; entretanto, uma incidência freqüente de contaminação no esfregaço indica condições inadequadas de trabalho.
- b) *suor e saliva* - Logo após uma incorporação por ingestão ou inalação, a quantidade de radionuclídeo na saliva pode ser um indicador útil da grandeza da incorporação, mas não da carga corporal. Pouco se conhece sobre a relação entre conteúdos corporal e na saliva, ou no suor, da maioria dos elementos químicos.
- c) *ar exalado* - A análise do ar exalado tem aplicação restrita aos gases nobres, principalmente o radônio, pois, em condições fisiológicas normais não se produzem compostos voláteis de radionuclídeos.
- d) *sangue* - O sangue é o único tecido que pode ser amostrado facilmente, mas há limitações severas em relação à freqüência dessa amostragem. Além disso, a maioria dos radionuclídeos não é retida predominantemente no sangue e a relação entre concentração no sangue e no órgão de deposição não é constante.
- e) *fezes* - A colheita de amostras fecais apresenta menos dificuldades práticas do que as amostras anteriores. A excreção fecal indica mate

ria] não absorvido no trato gastrointestinal, como em casos de ser ingerido diretamente ou, depositado inicialmente no trato respiratório superior e, em seguida, transferido ao trato gastrointestinal. Pode, ainda, conter material que foi absorvido, metabolizado e excretado por via das secreções digestivas ou bile. Portanto, a análise de fezes não fornece uma boa estimativa da carga corporal do radionuclídeo. A medida da quantidade excretada nas fezes é útil nos casos de elementos que não são absorvidos no trato gastrointestinal, pois, após uma ingestão, pode-se estimar a dose de radiação neste trato. É útil, ainda, nos casos de inalação, onde a quantidade de radionuclídeo depositada no pulmão pode ser estimada pela determinação nas fezes.

f) *urina* - É a amostra mais importante para a análise radiotoxicológica, pois contém somente o radionuclídeo metabolizado, independente da maneira de assimilação; é relativamente fácil de coletar e manipular, podendo ser colhida por um período de tempo definido. A excreção urinária é útil na obtenção de dados sobre o conteúdo corporal do radionuclídeo.

A freqüência de amostragem deve ser relacionada com o maior ou menor risco de exposição ocupacional<sup>20,32</sup>.

### 1.1.2- MÉTODOS ANALÍTICOS<sup>13,32</sup>

Os métodos utilizados em um programa de monitoração devem ser sensíveis, específicos, simples, rápidos e econômicos. Dependendo das necessidades, alguns desses requisitos podem ser sacrificados em favor de outros. Assim se for necessário um resultado rápido, pode-se comprometer a sensibilidade ou a especificidade, já que os métodos de maior sensibilida

de são, normalmente, mais complexos e demorados.

Em geral, as exposições industriais provêm de nuclídeos únicos ou, no máximo, de material único, não constituindo, portanto, a purificação radioquímica preocupação na análise radiotoxicológica. A separação do radioisótopo em quantidades grandes de material inerte da amostra constitui o principal problema.

Os radionuclídeos que apresentam maiores riscos radiológicos são urânio, tório e rádio, entre os elementos naturais e plutônio e produtos de fissão, entre os nuclídeos artificiais. É importante incluir na monitoração dos trabalhadores envolvidos em operações com esses elementos o controle de contaminação interna por meio de análise radiotoxicológica.

A maioria das análises é realizada baseada na detecção da radioatividade do nuclídeo, mas nos casos de elementos com atividade específica baixa, como tório e urânio natural, as determinações são feitas com maior sensibilidade por outras técnicas instrumentais<sup>12</sup>.

## 1.2- IMPORTÂNCIA DOS RADIOELEMENTOS SELECIONADOS

### 1.2.1- IODO-131

O iodo-131 é um dos isótopos úteis no campo do diagnóstico e da terapia. Como o iodo é um elemento comum no organismo, o seu radioisótopo não apresenta toxicidade química; e pelo fato do iodo-131 apresentar meia-vida curta, não se atribuem alterações metabólicas ou patológicas causadas por suas radiações nas doses normalmente utilizadas em diagnóstico e terapia<sup>39</sup>.



Em diagnóstico, o iodo-131 pode ser utilizado na forma inorgânica ( iodeto ) para estudo de função e mapeamento da tireóide. Pode, ainda, ser usado para marcar moléculas orgânicas, tais como: hipuran para estudo de função renal, macroagregados de albumina para mapeamento de pulmão, microesferas de albumina para mapeamento de fígado, baço ou medula óssea, rosa-bengala e bromossulfaleína para estudo de função hepática, trioleína e ácido oléico para estudo de absorção intestinal de gordura, soroalbumina para determinação de volúmia, espaços líquidos e sanguíneo<sup>2</sup>.

No Centro de Processamento de Material Radioativo do IEA o iodo-131 é o radioisótopo produzido em maior quantidade: cerca de 12 Ci/mês, dos quais, 80% são utilizados na forma inorgânica.

Além disso, o iodo-131 é de grande importância em casos acidentais em reatores nucleares e em precipitação ambiental radioativa, que decorre das bombas nucleares, por sua fácil incorporação à cadeia alimentar podendo, dessa forma, contaminar a população.

### 1.2.2- TÓRIO

O tório tem várias aplicações, sendo utilizado em material refratário na forma de ligas com magnésio e zinco; em soldas de eletrodos e filamentos elétricos em liga com tungstênio; em lentes ópticas; em tubos eletrônicos e na indústria química como agente catalisador.

Entretanto, o principal uso potencial de tório é como fonte de combustível nuclear. O Brasil possui substanciais reservas de tório, o que pode estimular seu aproveitamento nos reatores nucleares como material fértil.

A monazita é uma das principais fontes de tório e con

têm 5 a 6% de óxido de tório (  $\text{ThO}_2$  ). Atualmente a monazita é explorada no sentido de extraírem-se terras raras e urânio, enquanto que o óxido de tório é separado como sub-produto, sendo estocado desta maneira.

No Centro de Engenharia Química do IEA está se desenvolvendo uma usina piloto de purificação de tório proveniente da monazita. A figura 1.1 mostra o esquema do processamento do tório.

O tório foi utilizado também em medicina, administrado a pacientes na forma de óxido de tório em suspensão coloidal como meio de contraste de raios-X<sup>1,33</sup>. Em virtude dos efeitos biológicos observados nesses pacientes, seu uso foi abandonado a partir de 1945. Desta forma a contaminação interna por tório só ocorrerá nos trabalhadores ou em casos acidentais na população.

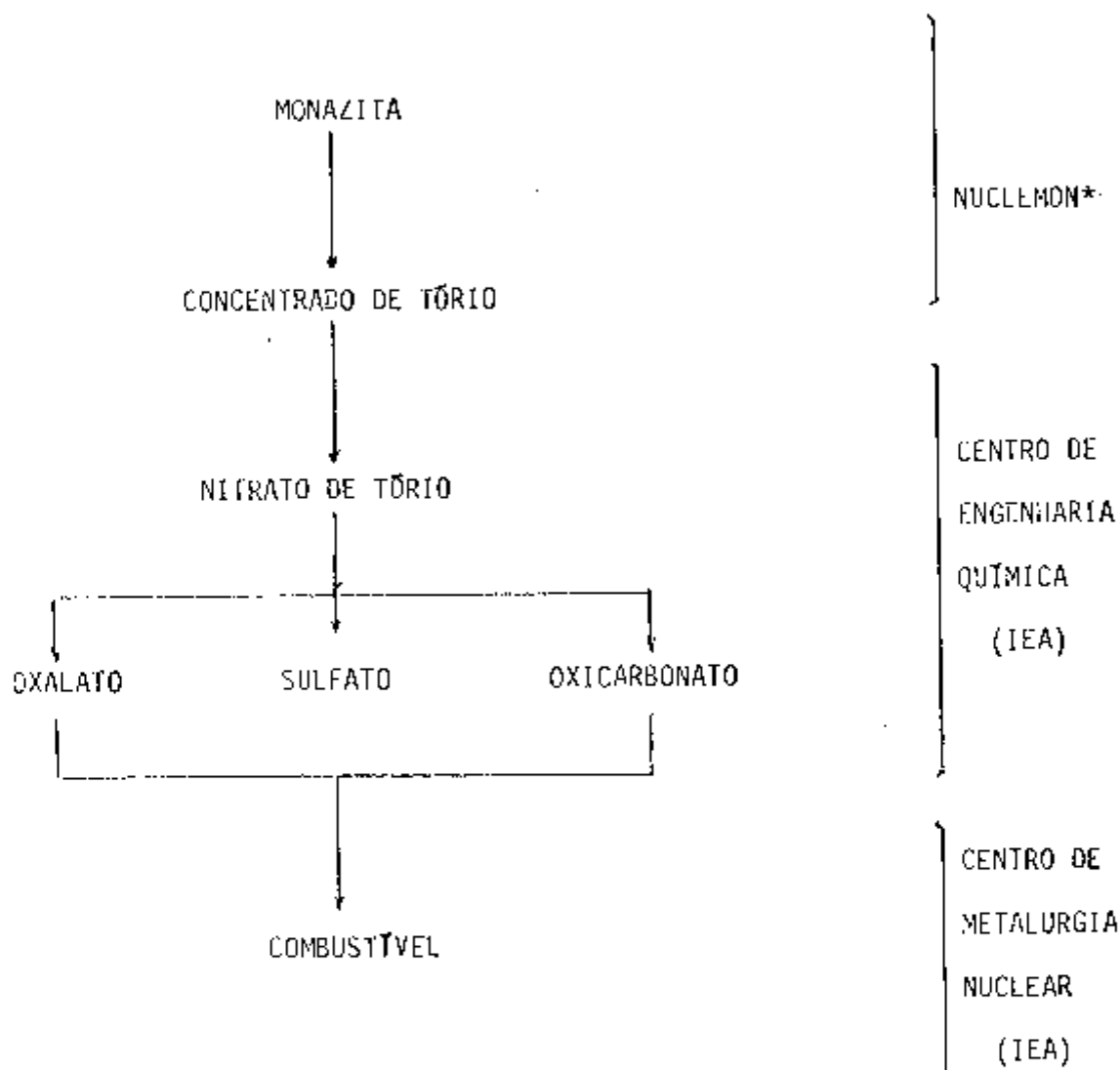


FIGURA 1.1)- ESQUEMA DA OBTENÇÃO DE TÓRIO A PARTIR DA MONAZITA

\*Nuclemon- Nuclebrãs Monazita Associados Ltda.

## 2- CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

### 2.1- IODO-131

#### 2.1.1- CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS<sup>25, 27, 28, 34, 42, 45</sup>

O iodo ( I ) possui número atômico 53; é um membro da família dos halogênios, grupo VII A da tabela periódica e pode apresentar valência negativa de 1 ou valências positivas de 1, 3, 5, ou 7 e formar com postos de caráter iônico ou compostos covalentes.

A química do iodo é complexa em virtude da variedade de formas em que pode ser encontrado, como por exemplo: iodeto (  $I^-$  ), iodo e lementar (  $I_2$  ), hipiodato (  $IO^-$  ), iodato (  $IO_3^-$  ), e periodato (  $IO_4^-$  ).

Em análise radioquímica é importante o conhecimento da forma química em que está o iodo, para se utilizar carregador compatível. Quando não se conhece a forma do radioiodo, é importante o conhecimento das mudanças nos seus estados de oxidação, pois, por uma série de reações de o xidação e redução, pode-se conduzir o iodo carregador e o radioiodo ao

mesmo estado de oxidação.

O iodeto pode ser oxidado a iodo elementar na presença de luz. O  $I_2$  é sólido mas pode sublimar sob condições normais, o que representa um sério problema nos laboratórios onde se manuseia esse elemento.

O  $I_2$  é muito pouco solúvel em água, solúvel em álcool e éter formando soluções de cor marrom, e bastante solúvel em dissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono e clorofórmio.

O iodo elementar reage com íons iodeto, formando íons triiodeto  $I_3^-$ .

A maioria das determinações analíticas de iodo envolve reações de precipitação dos íons iodeto: com íons prata há formação de iodeto de prata (  $AgI$ , com  $K_{sp}$  a  $25^\circ C$  de  $1,5 \cdot 10^{-16}$  moles/litro ); com íons paládio (  $II$  ) há formação de precipitado preto de iodeto de paládio (  $PdI_2$  ).

O iodo pode estar presente na atmosfera<sup>17</sup>:

- a- adsorvido a partículas atmosféricas ( 50 a 90% ), na forma de iodo elementar ou compostos inorgânicos;
- b- na forma de vapor, como iodo elementar, compostos orgânicos ( por exemplo: iodeto de metila ), ou compostos inorgânicos ( por exemplo : ácido iodídrico  $HI$ , ou ácido hipiodoso  $HI_2O$  ). As interrelações dessas formas são apresentadas na figura 2.1.

### 2.1.2- CARACTERÍSTICAS RADIOATIVAS<sup>5, 34</sup>

O iodo-131 apresenta meia-vida radioativa de 8,0 dias, meia-vida biológica de 138 dias e meia-vida efetiva de 7,6 dias.\*

\* Meia-vida radioativa ( $T_r$ )- Tempo necessário para uma substância radioativa

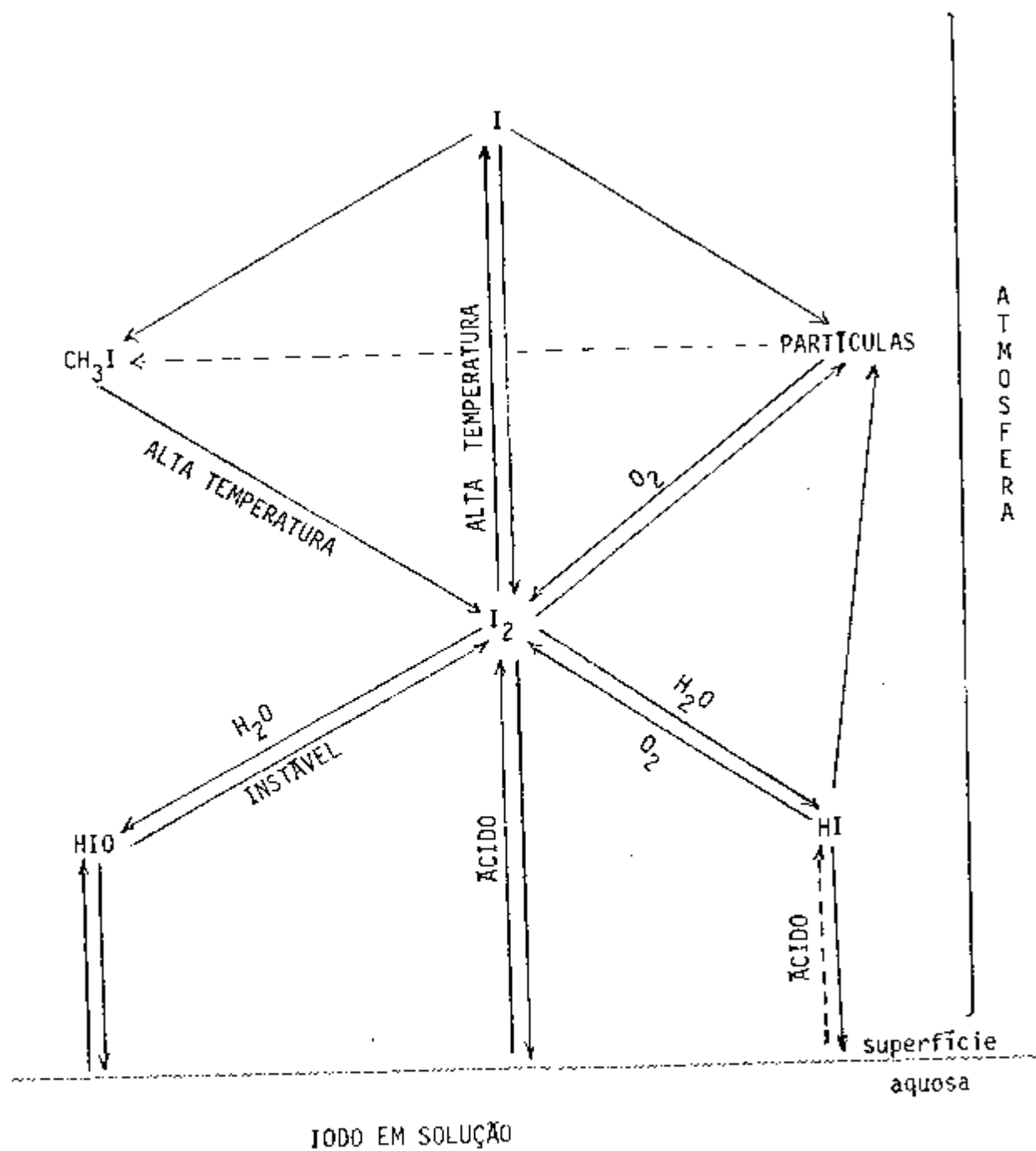


FIGURA 2.1- ESQUEMA DAS INTERRELAÇÕES DAS VÁRIAS FORMAS DE IODO NA ATMOSFERA

O iodo-131 decai por emissão de partículas  $\beta^-$  e radiação  $\gamma$ , para o xenônio-131 que é estável, como mostra a figura 2.2.

### 2.1.3- METABOLISMO<sup>6,8,35,44</sup>

A figura 2.3 mostra o esquema do metabolismo do iodo no organismo.

O iodo pode penetrar no organismo por ingestão, por inalação ou através da pele.

O iodo é absorvido em qualquer região do trato gastrointestinal, talvez mais facilmente no intestino delgado, provavelmente na forma de iodeto. A absorção pode processar-se, ainda, através das mucosas do pulmão e da pele.

---

*continuação*

*perder 50% de sua atividade, por decaimento.*

*Meia-vida biológica ( $T_b$ )- Tempo necessário para o organismo eliminar metade de uma quantidade administrada de qualquer substância, por um processo normal de eliminação.*

*Meia-vida efetiva ( $T_e$ )- Tempo necessário para que um elemento radioativo num organismo animal se reduza à metade, como resultado da ação combinada de decaimento radioativo e eliminação biológica; pode ser obtida da relação:*

$$T_e = \frac{T_r \cdot T_b}{T_r + T_b}$$

*Quando a meia-vida não for especificada, trata-se da meia-vida radioativa.*

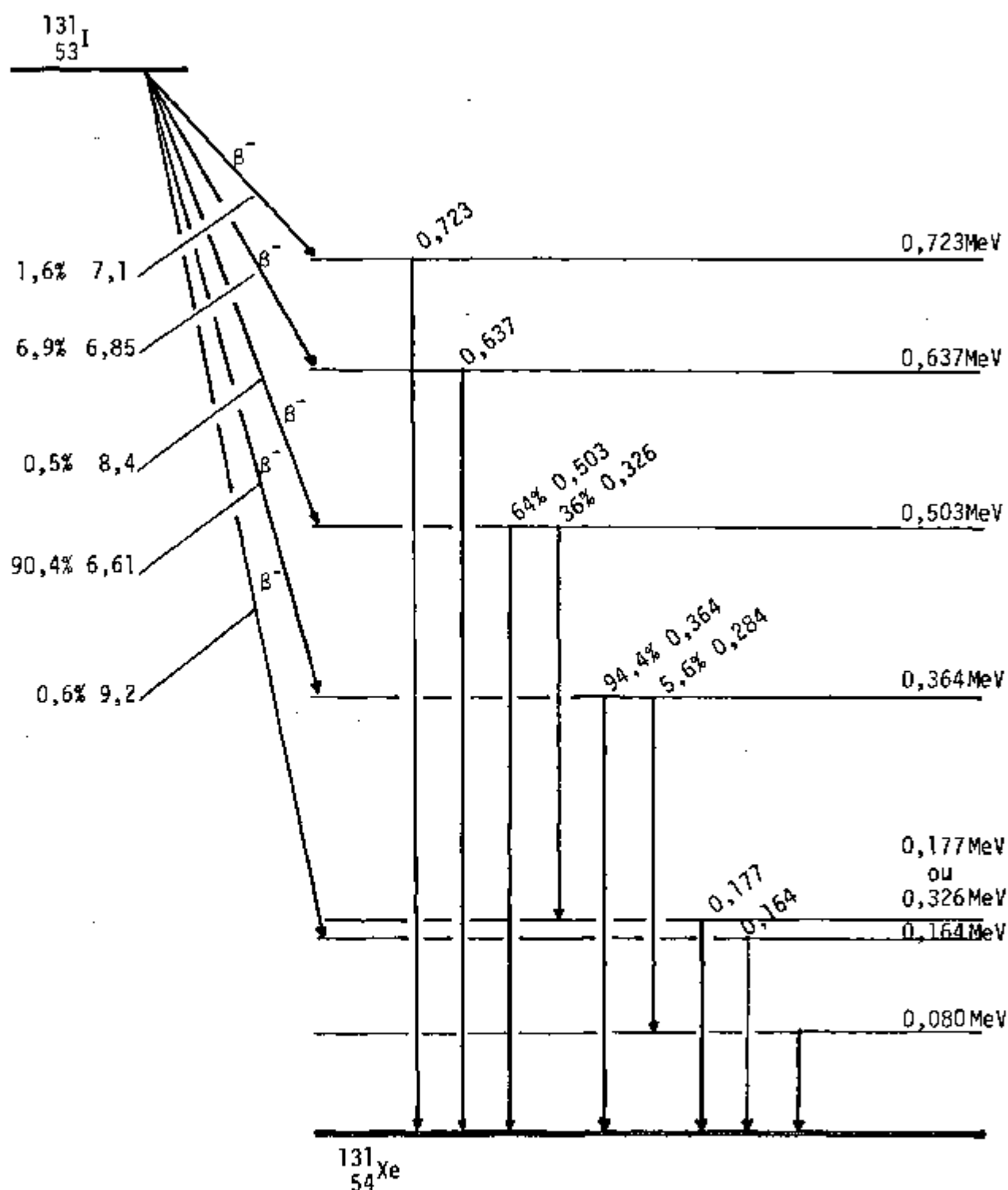


FIGURA 2.2- ESQUEMA DE DECAIMENTO DO IODO-131



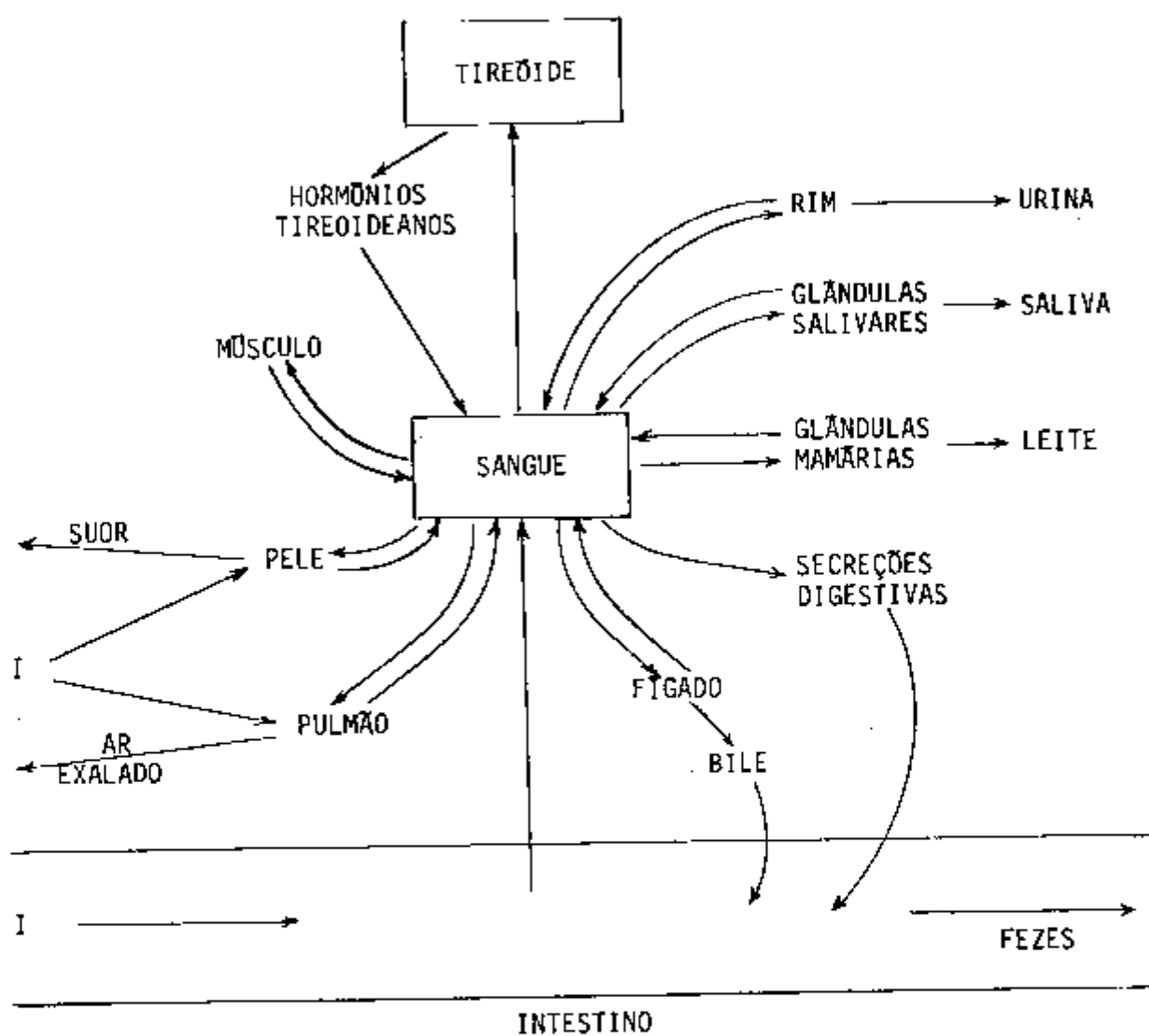


FIGURA 2.3- METABOLISMO DO IODO NO ORGANISMO

A corrente sanguínea distribui o iodo, sendo a tireóide o seu principal local de concentração. Na tireóide, é convertido a iodo orgânico pela combinação com a tirosina. Há formação de monoiodotirosina e diiodotirosina e estas, por conjugação, resultam em diiodotironina, triiodotironina ( $T_3$ ) e tetraiodotironina (tiroxina ou  $T_4$ ), como se observa na figura 2.4.

A tireóide libera para o sangue a  $T_3$  e a  $T_4$  ligadas a proteínas (tireoglobulinas). A quantidade normal de  $T_3$  no soro é de 0,05  $\mu\text{g}\%$  e a de  $T_4$  é de 6,0  $\mu\text{g}\%$ .

Em seguida, a tiroxina é metabolizada nas células produzindo como metabólitos, o iodeto que é eliminado, principalmente, através da urina (além das glândulas salivares, pele, nódulos linfáticos) e a  $T_3$  que é eliminada, principalmente, através das fezes, via fígado e bile (além do rim, pâncreas, intestino delgado, adrenal e baço).

Se a tireóide estiver saturada, o iodo será eliminado sem ser organificado.

A Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP)<sup>38</sup> considera o seguinte balanceamento diário de iodo no homem referência:<sup>\*</sup> incorporação de 200  $\mu\text{g}$  através de alimentos e fluidos, e 0,5 a 35  $\mu\text{g}$  por meio do ar inalado; eliminação de 170  $\mu\text{g}$  através da urina, 20  $\mu\text{g}$  através das fezes, correspondente ao iodo endógeno, e o restante por outras vias (como suor, cabelo).

---

<sup>\*</sup> Homem referência - Representa um homem de estatura e peso médio de norte-americano e europeu. A ICRP<sup>38</sup> define todas as suas características morfológicas e fisiológicas de interesse à Proteção Radiológica.

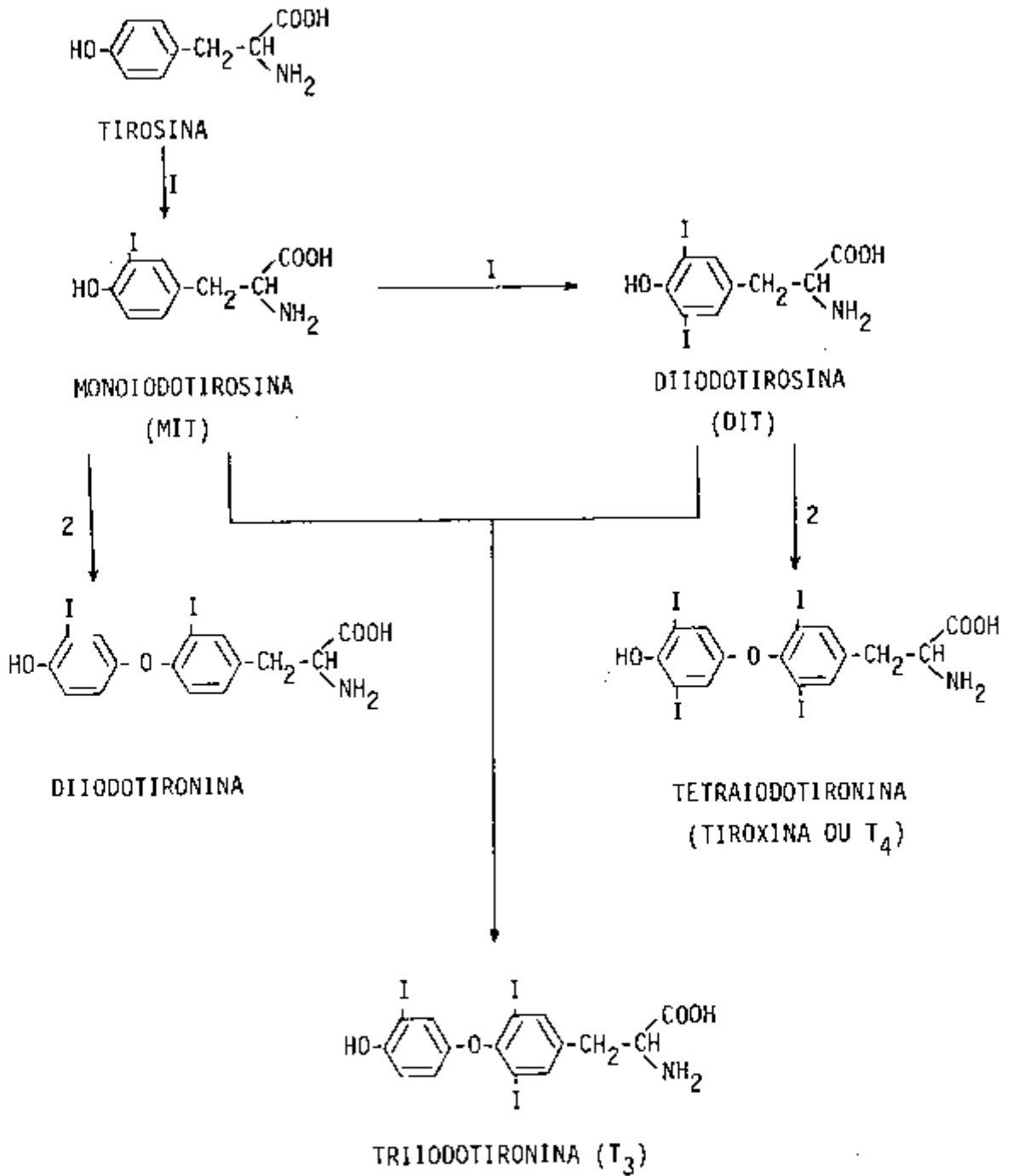


FIGURA 2.4 - ESQUEMA DA BIOSÍNTESE DOS HORMÔNIOS TIREOIDEANOS

Como a principal via de excreção é a urina, a determinação de iodo-131 é feita por meio da análise de urina.

#### 2.1.4- TOXICIDADE

Pelo fato do iodo ser um elemento comum no organismo o seu radioisótopo não constitui um agente quimicamente tóxico.

Em relação a sua radioatividade, o iodo-131 é classificado como um nuclídeo de alta toxicidade ( classe 2 ), sendo que os maiores danos decorrentes de sua radiação se verificam na tireóide<sup>9,20</sup>.

Nas doses utilizadas em diagnóstico e terapia não há incidência de câncer e leucemia.

#### 2.1.5- LIMITES DE DOSE

Conforme a ICRP<sup>20</sup>, a carga corporal máxima permissível de iodo-131 é de 0,7  $\mu$ Ci. Considerando a taxa de excreção urinária de 0,1%, a concentração máxima permissível na urina será de 700 pCi/dia.

#### 2.1.6- MÉTODOS ANALÍTICOS

##### 2.1.6.1- SEPARAÇÃO DO IODO NA URINA

Como a quantidade de iodo existente na urina é pequena

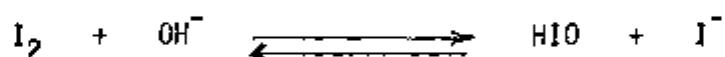
( em 1,4 l de urina há 170  $\mu\text{g}$  de iodo<sup>38</sup> ), é conveniente uma concentração prévia, que pode ser realizada por vários métodos:

a) *Concentração por troca iônica*<sup>34</sup>

Este método consiste no uso de resina aniônica forte ( na forma de nitrato ou cloreto ) para retenção de iodo na forma de iodeto e posterior eluição com solução de nitrato de sódio. Obtém-se, assim, um rendimento de separação de iodo de 60%. A desvantagem principal do método é o tempo muito longo necessário para a análise.

b) *Concentração por destilação*<sup>31</sup>

Adiciona-se carregador de iodo à amostra e por meio de reações de oxidação e/ou redução convertem-se todas as formas de iodo em iodo elementar (  $\text{I}_2$  ). O iodo é destilado e coletado em solução de hidróxido de sódio.



O iodo se transforma novamente em  $\text{I}_2$  e é extraído em tetracloreto de carbono.

A grande desvantagem deste método é a necessidade de equipamento complexo, além do processo de destilação ser muito demorado.

O rendimento de separação é da ordem de 80%.

c) *Concentração por precipitação*

Adiciona-se carregador e faz-se oxidação e/ou redução a fim de se obter o iodo na forma química necessária para a precipitação.

Kahn<sup>34</sup> desenvolveu o método de precipitação do iodo na forma de periodato, após uma oxidação preliminar com hipoclorito de sódio. O rendimento de separação obtido foi de 30%.

Com a adição de nitrato de prata<sup>15,26</sup> pode-se precipitar iodeto de prata. A tendência do iodeto de prata é a forma coloidal, mas como na urina existem íons cloreto que também precipitam com a prata, o iodeto de prata é coprecipitado com o cloreto de prata.

Pode-se ainda coprecipitar o iodeto de prata adicionando-se cloreto de prata à urina.

d) *Concentração por extração com solvente*<sup>34</sup>

Neste método também se utiliza carregador. Todo o iodo é transformado em iodo elementar (  $I_2$  ) que é solúvel em vários solventes orgânicos, como tetracloreto de carbono (  $CCl_4$  ) e clorofórmio (  $CHCl_3$  ) . Em seguida, o iodo pode ser reduzido a iodeto, que não é solúvel em solvente orgânico, e nesta forma ser reextraído em solução aquosa.

#### 2.1.6.2- DETECÇÃO DE IODO-131

O iodo-131 depois da separação da urina pode ser detectado por meio de emissão da radiação gama ou partículas beta.

O iodo-131 pode, ainda, ser determinado por meio de medida direta da urina em espectrômetro gama<sup>16</sup> . Esta técnica apresenta a vantagem de evitar o processo de separação radioquímica, mas exige equipamento de detecção complexo e dispendioso.

### 2.2- TÓRIO

#### 2.2.1- CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS<sup>1,29,30</sup>

O tório ( Th ) é o elemento de número atômico 90, pertencente ao grupo IV B da tabela periódica e geralmente tetravalente ( positivo ). É um membro da série dos actinídeos, que inclui o actínio, urânio e os elementos transurânicos.

O tório puro é um metal dúctil, tem cor branca prateada e perde o brilho quando exposto ao ar. No estado finamente dividido é inflamável e, portanto, deve ser manuseado cuidadosamente.

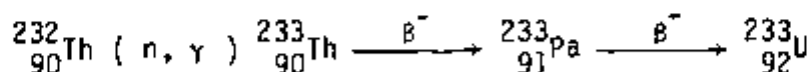
Podem-se citar os seguintes compostos de tório que são solúveis em água: nitrato, sulfato, cloreto e perclorato; entre os compostos insolúveis: hidróxido, óxido, oxalato, hidreto e fluoreto.

O íon  $\text{Th}^{4+}$  tem forte tendência de formar complexos, tanto com ânions inorgânicos como com ligantes orgânicos e esta propriedade é utilizada como método de separação por extração com solvente.

A troca iônica pode ser utilizada como método de extração de tório, pois o íon é fortemente adsorvido em resinas catiônicas, das quais pode ser eluído por agentes complexantes.

O tório apresenta, ainda, a propriedade de coprecipitar com vários hidróxidos e fluoretos de terras raras.

Uma das propriedades do tório mais importantes é que, quando irradiado com nêutrons, se converte no isótopo de urânio  $^{233}\text{U}$  que serve como combustível nuclear. Esta conversão se processa segundo a reação:



### 2.2.2- CARACTERÍSTICAS RADIOATIVAS<sup>1,5</sup>

Existem 13 isótopos de tório com número de massa desde 223 até 235. Industrialmente e do ponto de vista de proteção radiológica, os isótopos de tório mais importantes são:  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ . A tabela 2.1 apresenta as características desses isótopos. Os isótopos  $^{232}\text{Th}$  e

isótopo	meia-vida	atividade específica des/s.g	$E_{\alpha}$ (MeV)	$E_{\beta}$ (MeV)	$E_{\gamma}$ (MeV)
$^{232}\text{Th}$	$1,39 \cdot 10^{10}$ a	$4,10 \cdot 10^3$	4,007(76%) 3,947(24%)	-----	0,059(24%)
$^{228}\text{Th}$	1,91 a	$3,0 \cdot 10^{13}$	5,421(72%) 5,338(28%)	-----	0,084(2% )
$^{234}\text{Th}$	24,1 d	$8,57 \cdot 10^{14}$	-----	0,192(79%) 0,104(21%)	0,060(3,5%) 0,093(4% )
$^{230}\text{Th}$	$8,0 \cdot 10^4$ a	$7,19 \cdot 10^8$	4,682(76%) 4,615(24%)	-----	0,068(1% )

TABELA 2.1- CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS ISÓTOPOS DE TÓRIO



$^{228}\text{Th}$  ocorrem em minerais de tório, enquanto os isótopos  $^{234}\text{Th}$  e  $^{230}\text{Th}$  ocorrem em minerais de urânio. Alguns, dentre os isótopos de menor importância, ocorrem naturalmente em minerais de urânio e outros são produzidos artificialmente.

O isótopo  $^{232}_{90}\text{Th}$  é o primeiro elemento da cadeia natural do tório e o esquema de seu decaimento é apresentado na figura 2.5 .

Nos minerais de tório ou compostos de tório com mais de 50 anos, a taxa de desintegração de cada membro da cadeia é igual à do  $^{232}\text{Th}$  ( equilíbrio secular ) e para cada desintegração do  $^{232}\text{Th}$  a cadeia como um todo emite 6 partículas  $\alpha$  , 4 partículas  $\beta^-$  , e 2,9 raios  $\gamma$  .

O tório natural consiste no isótopo  $^{232}\text{Th}$ , com meia-vida de  $1,39 \cdot 10^{10}$  anos, em equilíbrio com os seus produtos de decaimento, sendo que estes constituem somente uma pequena parte do tório natural.

### 2.2.3- METABOLISMO<sup>1,20</sup>

O uso industrial do tório pode causar contaminação da pele, inalação, ingestão ou penetração traumática em tecidos profundos.

Como a absorção de tório através da pele intacta e através do trato gastrointestinal é insignificante, a via de penetração mais importante será a inalação.

O comportamento metabólico do tório é diferente de qualquer constituinte normal do organismo. Na corrente sanguínea, o tório é hidrolizado e pode existir na forma monomérica ou na forma polimérica ( coloidal ).

Em concentrações baixas, ou na forma de complexo ( por

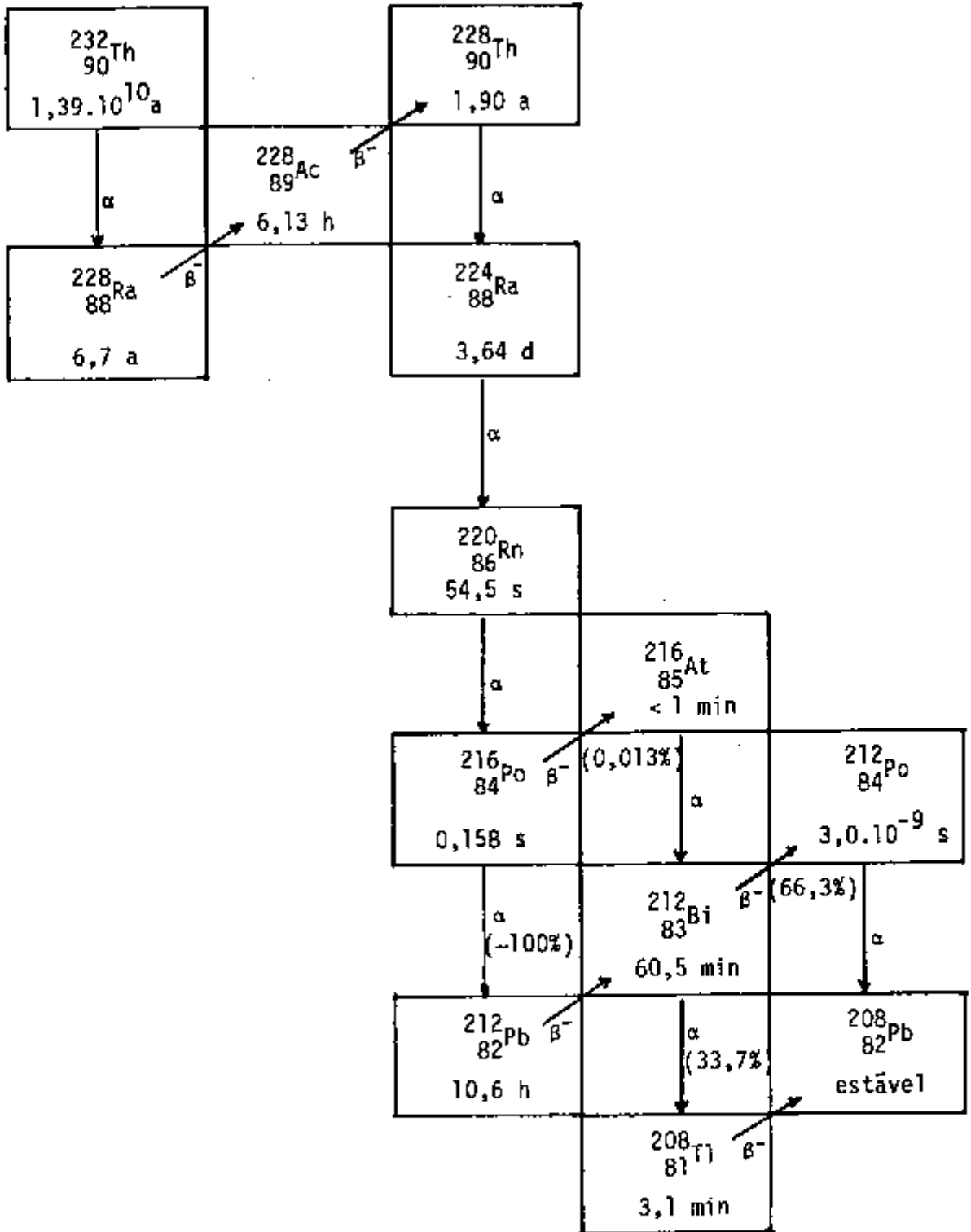


FIGURA 2.5- ESQUEMA DO DECAIMENTO DO TÓRIO-232

exemplo, citrato ), há maior porcentagem de forma monomérica, sendo que uma parte é depositada na região óssea do esqueleto e a outra é eliminada através da urina.

Em concentrações mais altas e na forma iônica a tendência é de formar polímeros, que são fagocitados pelas células do sistema retículo-endotelial localizadas no fígado, baço e medula óssea, de onde são removidos lentamente e excretados através da bile para o trato gastrointestinal, sendo eliminados pelas fezes. Um exemplo deste metabolismo é o dióxido de tório ( Thorotrast ) que, em forma de suspensão coloidal, era administrado, intravenosamente, a pacientes, como meio de contraste de raios-X para visualizar baço e fígado. Verificou-se que a eliminação do tório desses órgãos era tão lenta que a meia-vida biológica foi considerada indeterminada.

Como nos casos sujeitos à contaminação se esperam baixas concentrações de tório, a forma predominante do radionuclídeo no organismo será a monomérica e a via principal de eliminação será a urina. Portanto, para a determinação de contaminação interna por tório, o melhor será a análise de urina.

A figura 2.6 mostra o esquema do metabolismo do tório.

#### 2.2.4- TOXICIDADE<sup>1,29</sup>

Sob condições de exposição industrial, a toxicidade química do tório não é muito importante, devendo-se lembrar, no entanto, que o cloreto de tório e o nitrato de tório são fortemente ácidos e, portanto, irritantes. Desta forma, a toxicidade principal do tório decorre das radiações liberadas pelos elementos originados do decaimento do  $^{232}\text{Th}$ .

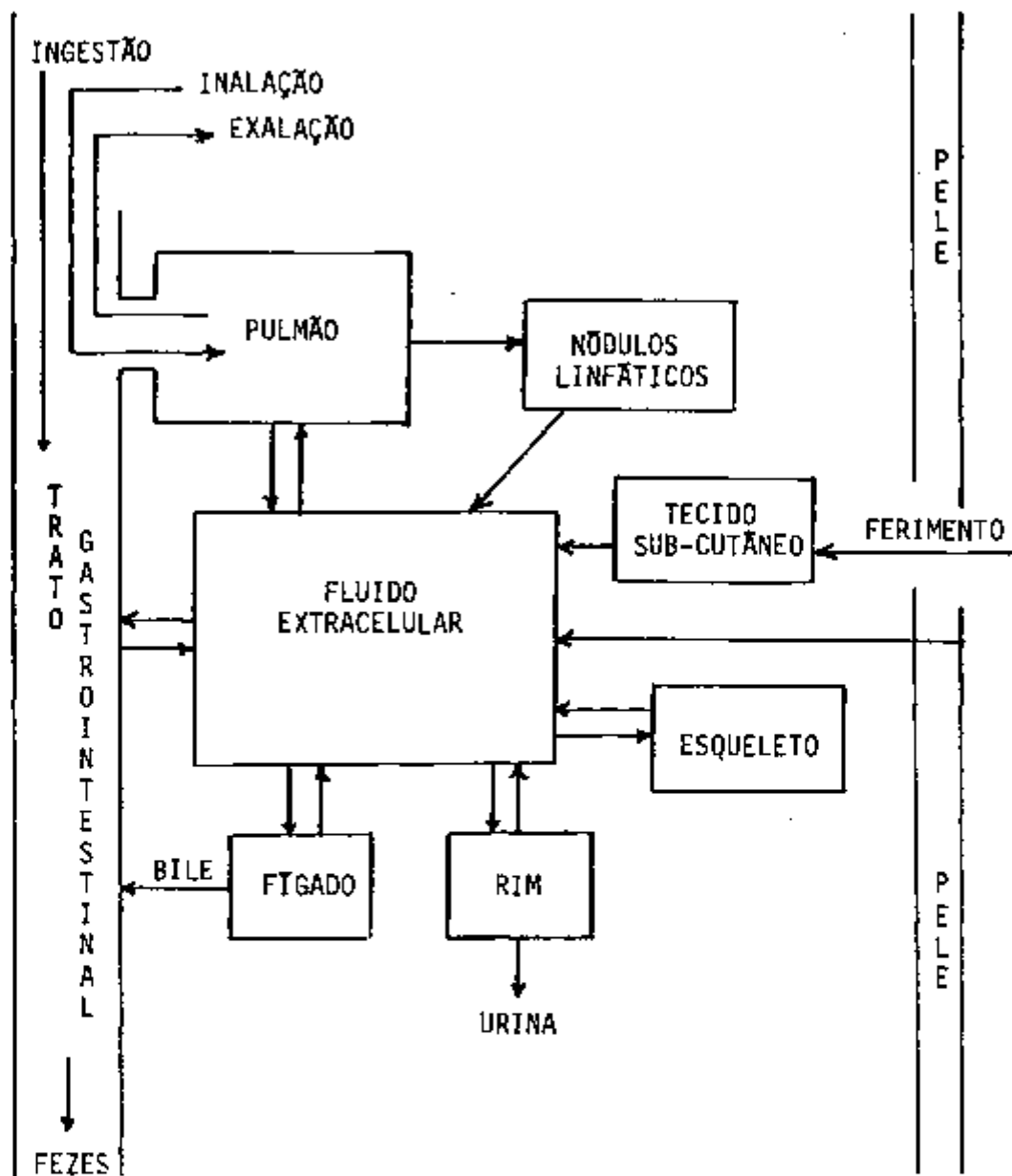


FIGURA 2.6- PRINCIPAIS CAMINHOS METABÓLICOS DO TÓRIO NO ORGANISMO

Na maioria das operações industriais com o tório, o nível de radioatividade não é alto e os riscos de efeitos biológicos agudos são pequenos. Os danos crônicos são os mais significativos verificando-se a formação de câncer do pulmão e do osso.

Segundo a ICRP<sup>20</sup>, o órgão que sofre maior dano causado pelo tório natural é o osso. A meia-vida biológica é de  $7,3 \cdot 10^4$  dias considerando-se o osso e de  $5,7 \cdot 10^4$  dias quando se considera o corpo todo. Considera-se a meia-vida efetiva igual à biológica, visto que a meia-vida radioativa é da ordem de  $10^{10}$  anos.

#### 2.2.5- LIMITES DE DOSE<sup>20</sup>

A carga corporal máxima permissível de tório é de 0,01  $\mu$ Ci. Considerando-se a taxa de excreção urinária diária de 0,01%, o nível diário máximo permissível será de 1 pCi, que corresponde a 10  $\mu$ g de tório.

#### 2.2.6- MÉTODOS ANALÍTICOS

PERKINS e KALKWARF<sup>37</sup> - coprecipitam tório com fluoreto de lantânio, e o tório é extraído com TTA e determinado colorimetricamente utilizando morin. O tempo necessário para a análise é de três dias e se consegue recuperação de 65% de tório.

KAMATH e BHAT<sup>26</sup> - desenvolveram o método em que o tório é coprecipitado com oxalato de cálcio, extraído com TTA e determinado espectrofotometricamente. A recuperação de tório é de 75% e o tempo necessário para a análise é de um dia e meio.

TESTA<sup>7,40</sup> - faz a separação de tório por cromatografia de partição de fase reversa, utilizando TOPO em suporte de Kel-F e faz a determinação colorimétrica utilizando thorin. Esta análise demora seis a sete horas e o rendimento de separação é de 97%.

TESTA<sup>41</sup> - extrai tório da urina com TOPO em microthene e determina colorimetricamente utilizando arsenazo III. O rendimento é de 98% e o tempo de análise é de quatro horas.

CURCIO e LOTT<sup>10</sup> - fazem uma mineralização úmida da urina com ácido nítrico, ácido perclórico e ácido sulfúrico. Para a determinação colorimétrica utilizam calmagita.

BAZZANO e GHERSINI<sup>3</sup> - determinam o tório por mineralização úmida com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, coprecipitação com hidróxido de alumínio e determinação colorimétrica com arsenazo III.

JEANMAIRE e JAMMET<sup>23</sup> - coprecipitam o tório da urina com oxalato de cálcio e o determinam colorimetricamente com thorin.

TWITY e BOBACK<sup>43</sup> - fazem a determinação de tório por análise por ativação com nêutrons térmicos e medida radiométrica de <sup>233</sup>Th, que é emissor  $\gamma$  de meia-vida de 23,3 minutos. A sensibilidade do método é de  $10^{-10}$  g Th/ litro e o tempo de análise é de 45 minutos.

### 3- OBJETIVOS

Tendo em vista a importância do Iodo-131 dadas sua ampla utilização e conseqüente grande número de pessoas expostas às suas radiações, torna-se necessário estabelecer medidas capazes de assegurar níveis de radiação interna compatíveis com os estabelecidos pelas normas de proteção radiológica. Visando esta meta foi ensaiado um método analítico para a determinação de Iodo-131 em urina, tomando por base amostras de urina de trabalhadores que manuseiam este radioisótopo.

O Tório, estando na iminência de se tornar o combustível do futuro, além de várias outras aplicações, implicará na existência sempre crescente de trabalhadores sujeitos à contaminação interna, tornando-se importante o desenvolvimento de métodos de controle. Sendo o tório emissor alfa, o método mais adequado de monitoração para o controle de contaminação interna será a análise radiotoxicológica. Com tal finalidade ensaiou-se um método de análise para determinar o conteúdo de tório em amostras de urina.

As medidas adotadas poderão no futuro, constituírem-se em prática habitual, através de programa de monitoração rotineira, no senti

do de resguardar os trabalhadores envolvidos nos processos que normalmente utilizam esses radioisótopos.



#### 4- MATERIAL E MÉTODOS

##### 4.1- IODO-131

##### 4.1.1- MATERIAL

Utilizou-se como carregador de iodo uma solução de iodeto de sódio contendo 10 mgI/ml.

O cloreto de prata foi obtido da mistura de solução de cloreto de sódio e nitrato de prata, e seco em estufa a 45 °C. Foi conservado em frasco escuro.

O bisulfito de sódio, o iodeto de sódio, o nitrato de prata e o cloreto de sódio utilizados no preparo das soluções eram de grau analítico.

Utilizou-se padrão de Iodo-131 na forma de iodeto de sódio com atividade de  $1,41 \pm 0,02 \mu\text{Ci}$ .

Na precipitação de iodeto de prata utilizou-se placa

agitadora Corning-PC 351.

Para a separação do precipitado utilizou-se centrífuga Clay Adams.

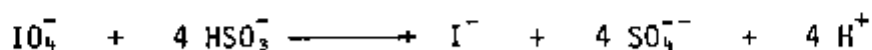
Para a detecção da radiação gama utilizou-se espectrômetro monocanal, com detector de NaI(Tl) de 2" x 2" tipo poço, modelo 8753 da Nuclear Chicago e tubos de contagem de 12 cm de altura x 1,5 cm de diâmetro.

#### 4.1.2- MÉTODOS

O método utilizado para a determinação de Iodo-131 na urina consiste na separação do iodo da urina por precipitação, utilizando-se cloreto de prata e detecção do Iodo-131 por cintilação com detector de NaI(Tl) tipo poço.

A uma amostra de urina (500 ml) adicionou-se carregador de iodo na forma de iodeto (10 mg I).

Para converter todo o iodo presente na amostra em iodeto, adicionou-se bisulfito de sódio 1 N, que é um agente redutor, em meio ácido (HCl).



Precipitou-se o iodeto de prata utilizando-se cloreto de prata (200 mg) em meio ácido (HNO<sub>3</sub>), sob agitação por trinta minutos.

Deixou-se a solução em repouso para decantar, centrifugando-se, a seguir, no próprio tubo de contagem.

A detecção do Iodo-131 foi feita em espectrômetro gama monocanal, com detector de NaI(Tl) tipo poço.

A concentração de Iodo-131 na urina (A) é calculada por meio da fórmula:

$$A = \frac{C \cdot 1000}{2,22 \cdot e^{-\lambda t} \cdot E \cdot V \cdot R} \text{ pCi } ^{131} \text{ I/l} \quad , \text{ onde:}$$

C = contagem por minuto

$\frac{1000}{V}$  = correção do volume de urina analisado

V = volume de urina analisado (ml)

E = eficiência de contagem do detector (cpm/dpm)

R = rendimento de separação do iodo

2,22 = fator para transformação de dpm em pCi

$e^{-\lambda t}$  = correção do decaimento radioativo

t = tempo (dias) desde a coleta da amostra até o dia da contagem

$\lambda$  = constante de desintegração ( $\frac{\ln 2}{T}$ )

T = meia-vida (8,0 dias)

#### 4.1.2.1- DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM DO DETECTOR UTILIZADO

Determinou-se a eficiência de contagem colocando-se no tubo de contagem, uma atividade conhecida de  $^{131}\text{I}$ , na forma de iodeto de sódio, em volume de 2 ml.

A eficiência de contagem foi obtida relacionando-se o número de contagens obtidas no sistema de detecção e o número de desintegrações da amostra padrão, no tempo de contagem.

Determinou-se, ainda, a eficiência de contagem colocando-se no tubo de contagem  $^{131}\text{I}$  na forma de iodeto de prata misturado com

cloreto de prata, em volume de 2 ml.

#### 4.1.2.2- DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE SEPARAÇÃO DO MÉTODO

Para a determinação do rendimento de separação do iodo da urina foram feitas amostras simuladas, adicionando-se quantidades conhecidas de <sup>131</sup>I em amostras de urina de indivíduos que não manuseiam este radioisótopo. Esta amostra foi submetida ao processo de separação por precipitação e a quantidade obtida no final foi relacionada com a inicial.

#### 4.1.2.3- DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Foram preparadas várias amostras simuladas, adicionando-se desde 111 até 575 pCi de <sup>131</sup>I a amostras de urina de um mesmo indivíduo que, em seguida, foram analisadas pelo método descrito.

#### 4.1.2.4- ESCOLHA DA AMOSTRA DE URINA A SER ANALISADA E APLICAÇÃO DO MÉTODO

A fim de selecionar a amostra de urina a ser utilizada para o programa de monitoração, foram analisadas diversas amostras de um mesmo indivíduo que trabalha com compostos que contêm Iodo-131.

Este método foi utilizado para a determinação de Iodo-131 em urina de trabalhadores.

## 4.2- TÓRIO

### 4.2.1- MATERIAL

Os reagentes utilizados para a determinação de tório foram: peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido perclórico, hidróxido de amônio, ácido clorídrico, sulfato de potássio e alumínio, todos de grau analítico.

Utilizou-se como traçador o isótopo  $^{234}\text{Th}$ .

O reagente cromóforo utilizado foi o Thoron, que é o sal disódico do ácido orto(2hidroxi-3,6disulfo-1naftil azo)benzeno arsênico, da BDH (British Dry House LTD).

Na mineralização da urina utilizaram-se banho de areia (Fabbe) e placa aquecedora Corning PC351.

Para a separação de precipitado de hidróxido de alumínio contendo tório, utilizou-se centrífuga Labofuge III.

Para a determinação colorimétrica utilizaram-se o espectrocólorímetro Metrohm Herisau - E 1009 e os espectrofotômetros Hitachi Perkin-Elmer modelos 139 e 356.

Para a detecção da radiação gama utilizou-se o espectrómetro monocanal, com detector de NaI(Tl) de 2" x 2" tipo poço, modelo 8753, da Nuclear Chicago, e tubos de contagem de 12 cm de altura x 1,5 cm de diâ

metro.

#### 4.2.2- MÉTODOS

##### 4.2.2.1- SEPARAÇÃO DO TÓRIO DA URINA

a) Foi desenvolvido o método de mineralização úmida da urina com ácido nítrico, ácido perclórico e ácido sulfúrico. Esta mineralização foi feita da seguinte maneira:

Em um bequer colocou-se uma amostra de urina (25 ml) e adicionaram-se 15 ml de ácido nítrico concentrado, 2 ml de ácido perclórico 72% e 1 ml de ácido sulfúrico. A mistura foi aquecida em uma placa aquecedora até evaporação quase total. Esta solução restante (cerca de 1 ml) foi utilizada para determinação colorimétrica do tório.

b) Foi feita, ainda, a mineralização da urina com ácidos nítrico, sulfúrico e água oxigenada:

À uma amostra de urina (50 ml) adicionaram-se 15 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, aquecendo-se esta mistura em banho de areia evaporando-se até restar um volume de, aproximadamente, 10 ml.

A seguir adicionaram-se 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, continuando o aquecimento no banho de areia por cerca de 10 minutos.

Adicionaram-se, então, 2 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 100 volumes, continuando o aquecimento.

Obteve-se, desta forma, uma solução límpida e incolor, que foi utilizada para a determinação colorimétrica de tório.

c) Um outro método examinado foi a separação do tório por coprecipitação com hidróxido de alumínio. Este método foi desenvolvido de duas maneiras:

c.1) Pelo método descrito por BAZZANO & GHERSINI<sup>3</sup>, precipitando-se inicialmente o tório de 50 ml de urina com 2 ml de solução de amônia concentrada, em um tubo de centrífuga.

Centrifugou-se a 4000 rpm por 10 minutos e desprezou-se o sobrenadante.

O resíduo foi aquecido com 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, por 5 minutos, em banho de areia.

Adicionou-se 1 ml de  $H_2O_2$  100 volumes e aqueceu-se por mais 10 minutos.

Esfriou-se e diluiu-se a 50 ml com água destilada.

Adicionaram-se 2 ml de sulfato de potássio e alumínio a 10% e adicionou-se solução de amônia concentrada até atingir pH 8, quando ocorre a formação de precipitado floculoso branco de hidróxido de alumínio.

Centrifugou-se a 4000 rpm por 10 minutos, desprezando-se o sobrenadante.

O precipitado foi dissolvido com 3 ml de HCl 2M e esta solução foi utilizada para a determinação colorimétrica.

c.2) Foi feita uma alteração no método anterior mineralizando-se inicialmente a urina (50 ml) com 15 ml de  $HNO_3$  concentrado e aquecendo em banho de areia até restar cerca de 10 ml.

Adicionaram-se 5 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, continuando o aquecimento e, a seguir, 2 ml de  $H_2O_2$  100 volumes.

Deixou-se esfriar e em seguida adicionaram-se 20 ml de água destilada e 2 ml de solução de sulfato de potássio e alumínio a 10%. Adicionou-se então  $NH_4OH$  até atingir pH 8.

Centrifugou-se a 4000 rpm e o precipitado foi dissolvido com 3 ml de HCl 2M.

Com a finalidade de acompanhar o comportamento do tório nos processos de separação por precipitação utilizou-se traçador de  $^{234}\text{Th}$ . Adicionou-se o  $^{234}\text{Th}$  na amostra inicial e acompanharam-se todas as fases do método retirando-se alíquotas de 3 ml que foram analisadas no espectrômetro gama monocanal.

#### 4.2.2.2- DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DO TÓRIO

Para a determinação colorimétrica do tório utilizou-se, como reagente cromóforo, o Thoron medindo-se a absorbância em espectrocólo rímetro com células de 2 cm. O Thoron forma complexo com o tório em solução ácida na proporção 1:2 tório-Thoron, com absorbância máxima em relação ao *branco* do reagente em 545 nm.

Para um volume final de 10 ml utilizou-se 1 ml de solução aquosa de Thoron a 0,1%.

##### a) *Determinação do espectro de absorção do complexo tório-Thoron*

Em um balão volumétrico de 10 ml adicionaram-se 30 µg de tório, 1 ml de solução de Thoron a 0,1%, completando-se o volume com HCl 2M.

Fez-se uma prova *branca* colocando-se em um balão volumétrico de 10 ml, 1 ml de solução de Thoron a 0,1%, completando-se o volume com HCl 2M.

Foram verificados os espectros de absorbância no espectrocólorímetro, no espectrofotômetro modelo 139 e no espectrofotômetro modelo 356.

##### b) *Determinação da curva de calibração*

Em balões volumétricos de 10 ml foram colocadas quanti



dades de 0,7 a 58  $\mu\text{g}$  de tório, foi adicionado 1 ml de Thoron a 0,1% e completou-se o volume com HCl 2M.

A leitura de absorvância foi feita contra *branco* (Thoron e HCl) no espectrocolorímetro com células de 2 cm.

#### 4.2.2.3- APLICAÇÃO DO MÉTODO

O método utilizado para a determinação de tório em urina consiste na mineralização úmida da urina com ácido nítrico, ácido sulfúrico e água oxigenada e determinação colorimétrica utilizando Thoron e medida de absorvância em espectrocolorímetro.

Desta maneira o método foi aplicado em amostras simuladas, adicionando-se tório à amostras de urina de indivíduos que não manuseiam compostos de tório.

## 5- RESULTADOS

### 5.1- IODO-131

#### 5.1.1- DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM DO ESPECTRÔMETRO GAMA

A tabela 5.1. mostra as atividades de Iodo-131 nas formas de NaI e AgI, que foram colocadas nos tubos de contagem e as respectivas contagens obtidas.

Dos resultados apresentados na tabela 5.1, a eficiência de contagem média foi de 0,31 cpm/dpm, eficiência esta que foi utilizada para as correções das contagens.

#### 5.1.2- DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE SEPARAÇÃO DO MÉTODO

A tabela 5.2. apresenta as quantidades iniciais de  $^{131}\text{I}$ , as quantidades finais e os rendimentos verificados.

A partir desses resultados calculou-se o rendimento médio de separação de iodo da urina, que foi de  $83,3 \pm 1,2\%$ .

#### 5.1.3- DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Com os resultados obtidos, tabela 5.3, construiu-se um gráfico de contagem por minuto (cpm) obtida, em função da atividade adicionada (pCi). O gráfico 5.1. mostra que essa relação é linear.

#### 5.1.4- ESCOLHA DA AMOSTRA DE URINA A SER ANALISADA

Foram analisadas a primeira urina do dia e aquela de 8 horas (colhida durante as 8 horas de trabalho), de um mesmo indivíduo. Os resultados são apresentados na tabela 5.4.

Foram analisadas amostras de urina durante uma semana para verificar qual o dia da semana em que ocorre maior eliminação de  $^{131}\text{I}$  nos indivíduos que trabalham em um mesmo ambiente. Os resultados são apresentados na tabela 5.5.

#### 5.1.5- APLICAÇÃO DO MÉTODO

Os resultados obtidos em análises de urina de diversos

trabalhadores são apresentados na tabela 5.6.

A partir dos resultados de análises de urina de um mesmo trabalhador, em quatro semanas consecutivas, pode-se estimar a quantidade média eliminada. Na tabela 5.7. podem-se observar os níveis encontrados em amostras colhidas nas terças-feiras, de quatro indivíduos.

FORMA QUÍMICA DO $^{131}\text{I}$	QUANTIDADE ADICIONADA		CONTAGEM OBTIDA	EFICIÊNCIA DE CONTAGEM
	(pCi)	(dpm)	(cpm)	(cpm/dpm)
$\text{Na } ^{131}\text{I}$	186	413	130	0,31
	372	826	255	0,31
	930	2065	659	0,32
$\text{Ag } ^{131}\text{I}$	186	413	136	0,33
	372	826	249	0,30
	930	2065	623	0,30

TABELA 5.1- RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONTAGEM  
DO ESPECTRÔMETRO GAMA

Eficiência de contagem média =  $0,31 \pm 0,01$  cpm/dpm

QUANTIDADE DE <sup>131</sup> I ADICIONADA (cpm)	QUANTIDADE RECUPERADA (cpm)	RENDIMENTO ( % )
76	61	80,3
153	125	81,7
166	145	87,3
280	233	83,2
396	334	84,2

TABELA 5.2- RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO

QUANTIDADE INICIAL DE $^{131}\text{I}$ (pCi)	QUANTIDADE FINAL DE $^{131}\text{I}$ (cpm)
111	61 ± 4
222	125 ± 5
242	145 ± 5
407	233 ± 7
575	334 ± 8

TABELA 5.3- RESULTADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

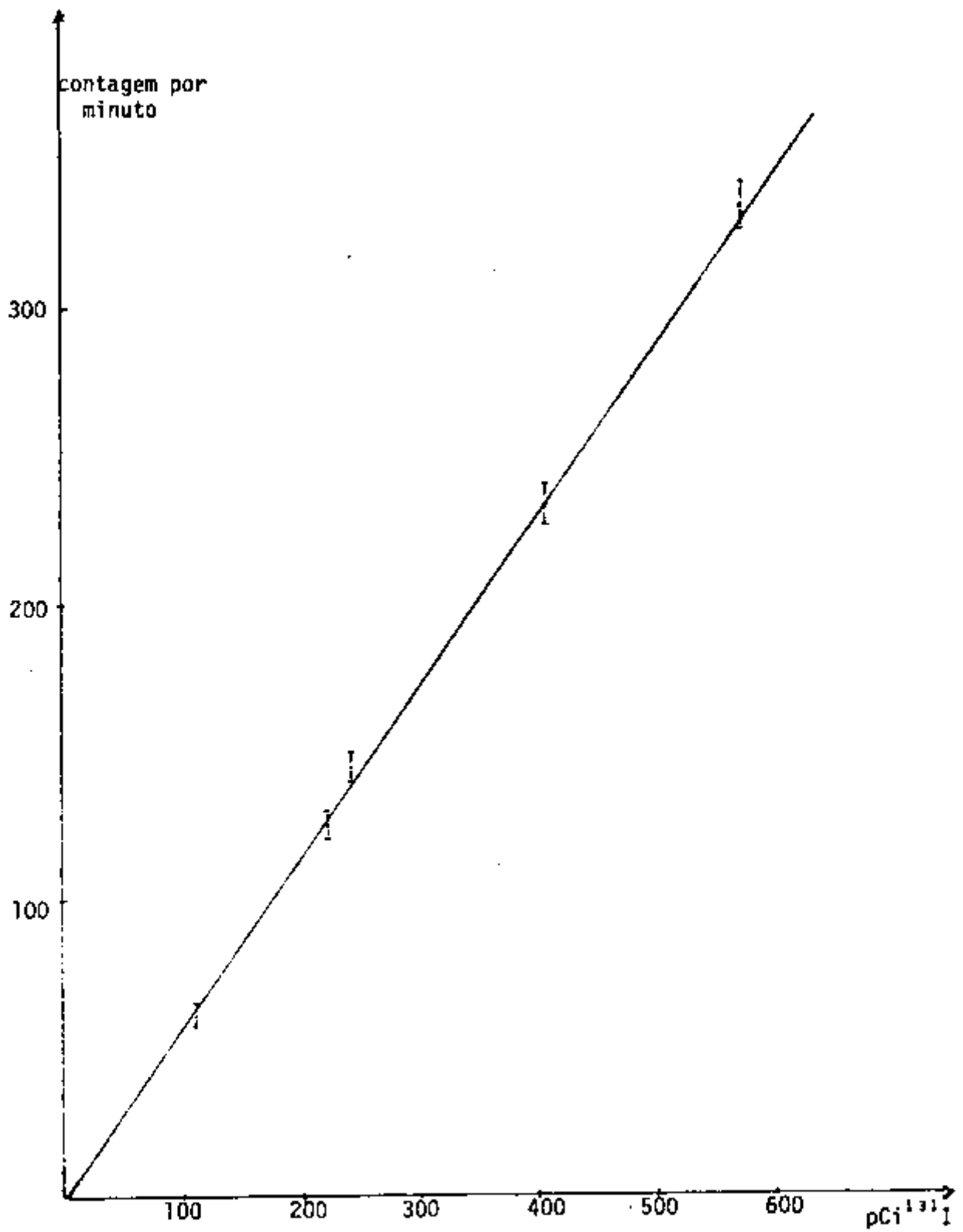


GRÁFICO 5.1- CURVA DE CALIBRAÇÃO DE DETERMINAÇÃO DE IODO-131 EM URINA



CONCENTRAÇÕES DE $^{131}\text{I}$ (pCi/litro)	
PRIMEIRA URINA DO DIA	URINA DE 8 HORAS
2852	777
5243	7624
4505	3151
1635	883
773	3996
CONCENTRAÇÃO MÉDIA = 3002 pCi/l	CONCENTRAÇÃO MÉDIA = 3286 pCi/l

TABELA 5.4- CONCENTRAÇÕES DE  $^{131}\text{I}$  EM DIFERENTES AMOSTRAS DE URINA

DIA DA SEMANA	CONCENTRAÇÕES DE <sup>131</sup> I NA URINA (pCi/litro)	
	INDIVÍDUO A	INDIVÍDUO B
SEGUNDA-FEIRA	2302	1835
TERÇA-FEIRA	11332	6398
QUARTA-FEIRA	1996	3774
QUINTA-FEIRA	1642	1208
SEXTA-FEIRA	185	323

TABELA 5.5- CONCENTRAÇÕES DE IODO-131 EM AMOSTRAS DE URINA DE DIFERENTES DIAS DA SEMANA

AMOSTRA	CONCENTRAÇÕES DE <sup>131</sup> I (pCi/litro)
1	321 ± 34
2	684 ± 42
3	895 ± 121
4	107 ± 11
5	141 ± 11
6	294 ± 16
7	434 ± 23
8	216 ± 17
9	19925 ± 703
10	10458 ± 373
11	2836 ± 116
12	2191 ± 94
13	343 ± 23
14	936 ± 96
15	222 ± 16
16	2151 ± 121
17	1024 ± 78
18	192 ± 19
19	162 ± 18
20	163 ± 13
21	304 ± 15
22	674 ± 33
23	425 ± 23
24	631 ± 28
25	918 ± 40
26	542 ± 26
27	379 ± 19
28	197 ± 16
29	106 ± 11
30	931 ± 104
31	601 ± 29
32	379 ± 22
33	718 ± 34
34	207 ± 66
35	408 ± 38
36	315 ± 29
37	3382 ± 190
38	284 ± 16
39	173 ± 33

TABELA 5.6- RESULTADOS DE DETERMINAÇÕES DE IODO-131 EM AMOSTRAS DE URINA  
DE TRABALHADORES

	CONCENTRAÇÃO DE $^{131}\text{I}$ (pCi/litro)			
	INDIVÍDUO A	INDIVÍDUO B	INDIVÍDUO C	INDIVÍDUO D
1ª SEMANA	321 ± 34	684 ± 42	895 ± 121	107 ± 11
2ª SEMANA	2191 ± 94	343 ± 23	936 ± 96	222 ± 16
3ª SEMANA	162 ± 18	163 ± 13	304 ± 15	674 ± 33
4ª SEMANA	197 ± 16	106 ± 11	931 ± 104	601 ± 29
MEDIA MENSAL	718	324	766	401
FRAÇÃO DO LIMITE	1,02	0,46	1,09	0,57

TABELA 5.7- VARIAÇÃO SEMANAL DE CONCENTRAÇÃO DE IODO-131 EM INDIVÍDUOS DE UM MESMO LOCAL DE TRABALHO

## 5.2- TÓRIO

### 5.2.1- DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO DO COMPLEXO TÓRIO-THORON

O espectro obtido no espectrofotômetro modelo 356, de 250 nm a 800 nm é apresentado na figura 5.1. Verificou-se que o máximo de absorvância ocorre em comprimento de onda de 543 nm.

No espectrocolorímetro, o comprimento de onda no qual se verificou maior absorvância foi de 530 nm, conforme os resultados apresentados na tabela 5.8.

No espectrofotômetro modelo 139, observou-se maior absorvância entre os comprimentos de onda de 540 nm e 545 nm. Os resultados são apresentados na tabela 5.9.

### 5.2.2- DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Os resultados da curva de calibração são apresentados na tabela 5.10. Com estes resultados construiu-se o gráfico de absorvância do complexo formado em função da quantidade de tório ( $\mu\text{g}$ ) na urina. (Gráfico 5.2.).

### 5.2.3- APLICAÇÃO DO MÉTODO

A tabela 5.11, mostra as quantidades adicionadas de tório e as leituras de absorvância. As quantidades de tório ( $\mu\text{g}$ ) correspondentes a esses valores de absorvância foram determinadas por meio da curva de calibração, e foram calculadas as porcentagens de recuperação de tório.

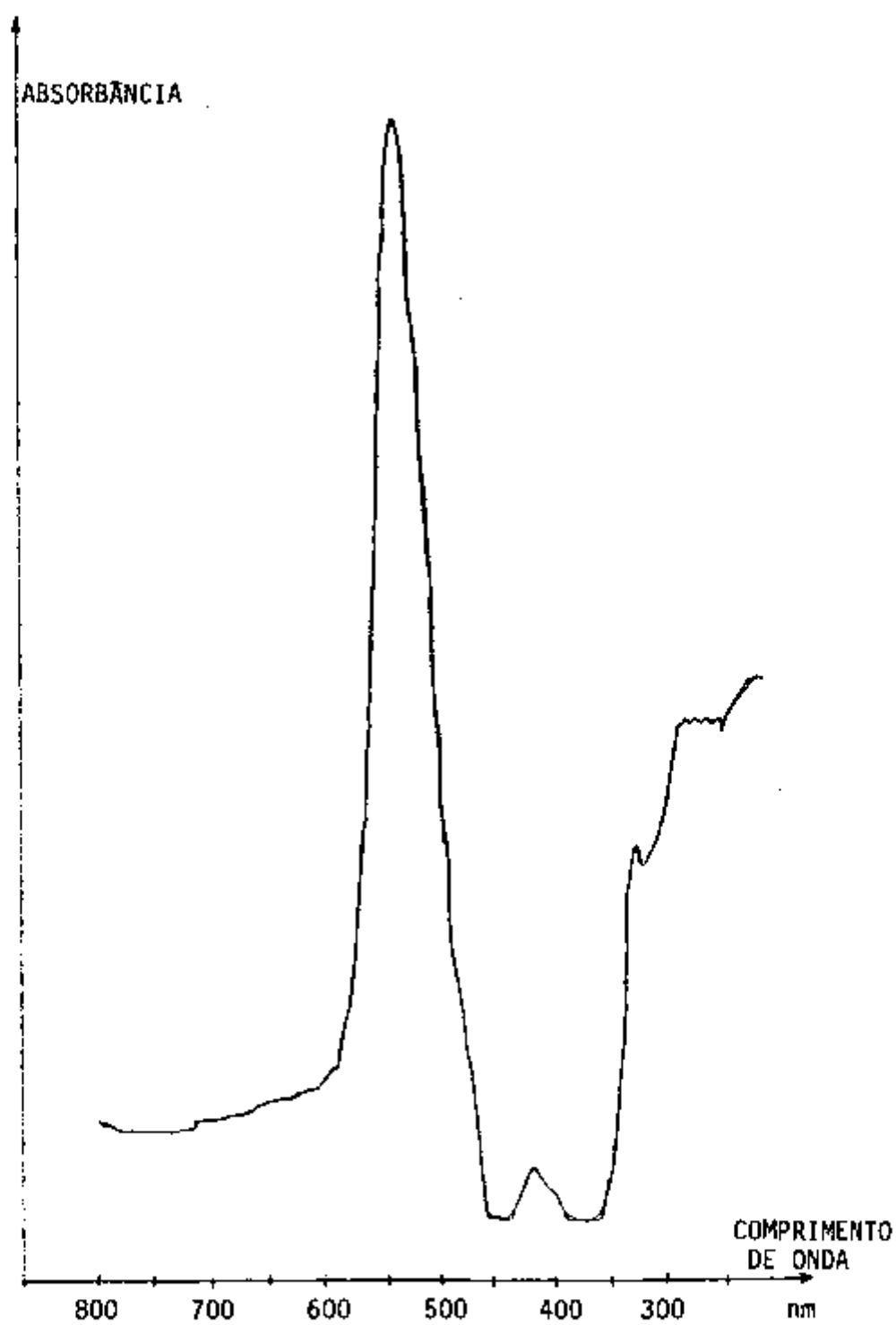


FIGURA 5.1- ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DO COMPLEXO TÓRIO-THORON  
NO ESPECTROFOTÔMETRO PERKIN-ELMER MODELO 356

---

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	ABSORBÂNCIA
530	0,1938
535	0,1805
540	0,1612
550	0,1079

---

TABELA 5.8- VARIAÇÃO DE ABSORBÂNCIA DO COMPLEXO TÓRIO-THORON EM VÁRIOS  
COMPRIMENTOS DE ONDA, NO ESPECTROCOLORÍMETRO E-1009



COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	ABSORBÂNCIA
520	0,1938
530	0,2076
535	0,2147
537	0,2147
538	0,2183
539	0,2219
540	0,2219
541	0,2219
543	0,2219
545	0,2219
547	0,2147
550	0,2007

TABELA 5.9- VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO COMPLEXO TÓRIO-THORON EM VÁRIOS COMPRIMENTOS DE ONDA, NO ESPECTROFOTÔMETRO MODELO 139

QUANTIDADE DE TÓRIO ( $\mu\text{g}$ )	ABSORBÂNCIA
0,7	0
1,4	0,0044
2,9	0,0088
5,8	0,0338
11,6	0,0783
23,2	0,1611
29,0	0,2076
58,0	0,4145

TABELA 5.10- RESULTADOS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO, NO ESPECTROCOLORÍMETRO E-1009, EM COMPRIMENTO DE ONDA DE 530 nm; COM CELULAS DE 2 cm

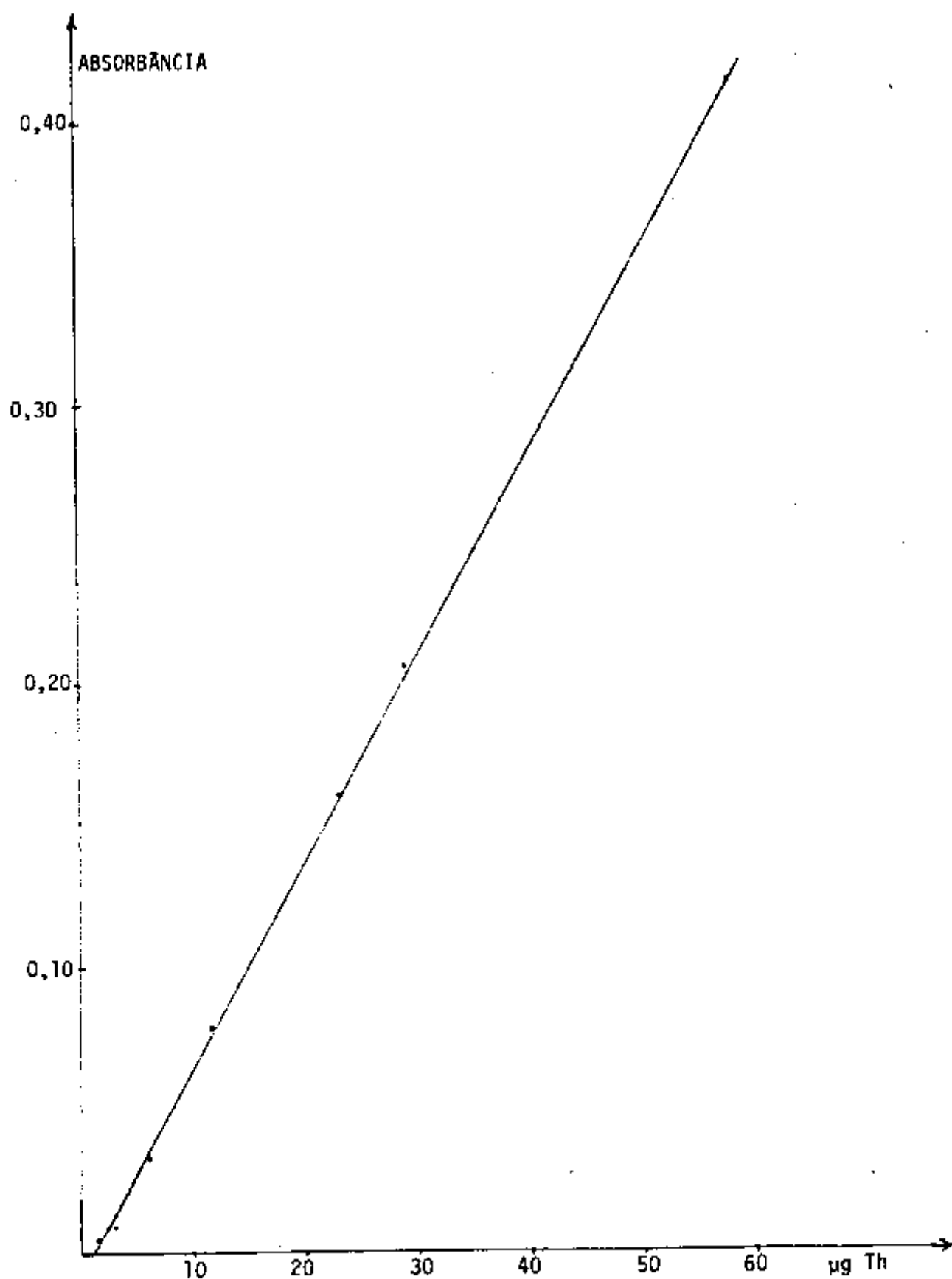


GRÁFICO 5.2- CURVA DE CALIBRAÇÃO DA DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DE TÓRIO COM THORON, NO ESPECTROCOLORÍMETRO E-1009

QUANTIDADE ADICIONADA DE TÓRIO ( $\mu\text{g}$ )	ABSORBÂNCIA	QUANTIDADE FINAL DE TÓRIO ( $\mu\text{g}$ )	RECUPERAÇÃO
5,8	0,0362	4,8	82,7%
11,6	0,0630	9,7	83,6%
23,2	0,1367	19,8	85,3%

TABELA 5.11- RESULTADOS DE ANÁLISES DE TÓRIO EM AMOSTRAS DE URINAS  
SIMULADAS

## 6- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

### 6.1- IODO-131

Ensaíamos inicialmente o método de separação do iodo por extração com solvente, utilizando-se tetracloreto de carbono, da seguinte maneira:

À uma amostra de urina (500 ml) adicionou-se carregador de iodo na forma de iodeto (10 mg). Para se assegurar de que todo o iodo da amostra estava na mesma forma química, utilizou-se como agente redutor o bissulfito de sódio 1N (2 ml) em meio ácido (HCl 6N).

O carvão ativo não retém iodeto mas retém glicose, substâncias fosfatadas, substâncias nitrogenadas, ácido úrico, creatinina, uréia, pigmentos<sup>12</sup>. Com a finalidade de remover as substâncias que poderiam interferir na análise, a amostra foi percolada através de uma coluna de carvão ativo de 60 mesh, de 0,8 cm de diâmetro e 10 cm de altura.

Adicionou-se então, solvente orgânico (5 ml de  $CCl_4$ ) e

nitrito de sódio (3 ml de  $\text{NaNO}_2$  1N). O nitrito é oxidante fraco e o iodeto é oxidado a iodo ( $\text{I}_2$ ). Por agitação o  $\text{I}_2$  foi dissolvido no  $\text{CCl}_4$  que, em seguida, foi separado da fase aquosa. Repetiu-se esta extração três vezes e a amostra restante foi desprezada.

O iodo ( $\text{I}_2$ ) presente no  $\text{CCl}_4$  foi reduzido a iodeto ( $\text{I}^-$ ) pela adição de bissulfito de sódio (2 ml de solução 1N) e, em seguida, extraído na fase aquosa pois é insolúvel em  $\text{CCl}_4$ . Esta extração foi realizada três vezes obtendo-se 6 ml de fase aquosa, contendo o iodo da amostra, que foi recolhido em tubo de contagem.

A detecção do Iodo-131 foi feita em espectrômetro gama monocanal.

O rendimento de separação foi baixo (aproximadamente 10%) e não se conseguiram resultados reprodutíveis. Por este motivo o método não pôde ser aplicado em análises de urina.

Ensaiou-se, então, o método de separação do iodo por precipitação na forma de iodeto de prata, por meio de adição de cloreto de prata.

Este método apresentou bom rendimento de separação (aproximadamente 80%), além de ser simples, utilizar reagentes e equipamentos comuns, ser seletivo, rápido e reprodutível. Portanto, mostrou-se um método adequado para ser utilizado em programa de monitoração de trabalhadores que manuseiam compostos de Iodo-131.

#### 6.1.1- ESCOLHA DA AMOSTRA DE URINA A SER ANALISADA

Os resultados apresentados na tabela 5.4 mostram que a

diferença entre as concentrações de Iodo-131 na primeira urina do dia e na urina de 8 horas do mesmo dia pode ser significativa. Entretanto, cotejando-se as concentrações médias essa diferença desaparece.

Pelos resultados da tabela 5.5 verifica-se que há uma variação nas concentrações de urina nos diversos dias da semana, existindo dia (terça-feira) em que é eliminada maior quantidade de Iodo-131.

Portanto, para se estabelecer um programa de monitoração, é necessário um estudo preliminar do laboratório em questão para estabelecer se deve ser analisada uma amostra por semana, somente nos dias em que há maior eliminação ou, quando não houver rotina sistemática, se deve ser analisada a amostra colhida durante uma semana.

Por conveniência, a coleta de urina deve ser feita durante as 8 horas de trabalho. No caso de coleta durante uma semana, para a avaliação da concentração, admitir-se-á que todo o Iodo-131 foi incorporado no primeiro dia da coleta. Se se optar por uma análise semanal, a amostra será colhida no dia crítico para este ambiente e a concentração obtida será considerada como a média na semana.

#### 6.1.2- ESTUDO DE CASOS DE CONTAMINAÇÃO CRÔNICA

O limite de 700 pCi/litro foi deduzido considerando-se uma carga corporal constante durante o ano.

O fato de que diversas amostras de urina tenham superado este valor (tabela 5.6.) não significa que o trabalhador tenha ultrapassado os limites de dose estabelecidos pelas normas. Como se observa na tabela 5.7, um valor acima de 700 pCi/litro, em um dia, pode não significar

média mensal acima dos limites, sempre que, nas semanas subsequentes o fato seja corrigido. Do ponto de vista de Proteção Radiológica é necessário assegurar que a concentração média anual não ultrapasse os limites de dose.

Avaliar a carga corporal em função da concentração na urina no dia de máxima eliminação e até nos cinco dias de trabalho semanal, proporciona uma sobreestimação da dose recebida pelo trabalhador, o que pode ser considerado aceitável do ponto de vista de proteção radiológica. Porém, quando os valores resultantes desta avaliação se aproximam do limite, é necessário aprofundar os estudos com a finalidade de determinar as doses reais e os procedimentos que dão origem a essas doses.

A monitoração do ar na área de trabalho e as medidas de Iodo-131 na tireóide dos indivíduos podem fornecer informações necessárias para uma melhor avaliação da dose real recebida por estes indivíduos, em áreas onde a possibilidade de superar o limite de dose é alto.

Além disso, para se estimar a dose por contaminação interna recebida pelo trabalhador é necessária uma avaliação conjunta dos dados obtidos na urina e na tireóide, determinando-se a carga corporal por meio de um estudo de função de excreção pela análise compartimental.

Na tabela 6.1 se observam as doses máximas e médias anuais recebidas pelos trabalhadores dos laboratórios do IEA, por radiação externa. Esses dados mostram que as doses recebidas pelos trabalhadores do laboratório em estudo, apesar de não superarem os limites de dose, mantêm-se altas quando comparadas com outros centros, o que exige a implantação de contra medidas efetivas de proteção radiológica. Neste sentido, o IEA construiu instalações para o processamento de material radioativo com tecnologia moderna, que permite predizer que, no decurso deste ano, as doses recebidas pelos trabalhadores serão reduzidas significativamente. A partir de março do corrente ano iniciou-se a transferência do laboratório para novas



	DOSE MÁXIMA ANUAL		DOSE MÉDIA ANUAL	
	(mrem)	% DO LIMITE DE DOSE	(mrem)	% DO LIMITE DE DOSE
CEQ/AUT	177	3,5	86	1,7
CPMR	2762	55,0	662	13,2
CPRD/AMD	44	0,9	37	0,7
COURP/AOMR	967	19,3	362	7,2
IEA	2762	55,0	209	4,2

TABELA 6.1- DOSES ANUAIS (RADIAÇÃO EXTERNA) RECEBIDAS PELOS TRABALHADORES DO IEA NO ANO DE 1977

CEQ/AUT = CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - ÁREA DE URÂNIO E TÓRIO

CPMR = CENTRO DE PROCESSAMENTO DE MATERIAL RADIOATIVO

CPRD/AMD = CENTRO DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA E DOSIMETRIA - ÁREA DE MATERIAL DOSIMÉTRICO

COURP/AOMR = CENTRO DE OPERAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO REATOR DE PESQUISA - ÁREA DE OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO DO REATOR

instalações, esperando-se que a partir de agosto todas as necessidades de produção de material radioativo estejam localizadas no novo centro.

## 6.2- TÓRIO

Foram desenvolvidas técnicas de determinação de tório em urina que poderiam ser adaptadas às nossas condições.

Tentou-se a mineralização da urina com ácido perclórico, ácido nítrico e ácido sulfúrico; ácido sulfúrico e água oxigenada; ácido nítrico, ácido sulfúrico e água oxigenada. Os melhores resultados foram obtidos com ácido nítrico, ácido sulfúrico e água oxigenada, obtendo-se uma solução límpida e incolor, que pode ser utilizada em determinação colorimétrica.

A separação do tório por coprecipitação com hidróxido de alumínio, proposto por BAZZANO & GHERSINI<sup>3</sup>, não foi possível, pois, acompanhando-se as etapas com traçador, verificou-se que o tório não precipita com hidróxido de amônio na etapa inicial. Verifica-se formação de precipitado branco, a mineralização deste precipitado é simples, mas praticamente todo o tório fica no sobrenadante.

Eliminou-se então esta etapa de precipitação com hidróxido de amônio, mineralizando a urina e coprecipitando o tório com hidróxido de alumínio. Esta separação foi boa e utilizando-se traçador verificou-se que o rendimento de separação de tório da urina é de 90%. Entretanto, este método não pôde ser utilizado para a determinação colorimétrica com Thoron, pois, o alumínio, nessa quantidade utilizada, interfere na reação do tório com Thoron impedindo a formação do complexo.

Portanto, foi utilizada para a determinação colorimétrica

ca a solução obtida da mineralização da urina com ácidos nítrico e sulfúrico e água oxigenada. Este método foi aplicado a amostras simuladas comparando-se com amostras de urina sem tório. A recuperação do tório foi satisfatória, de aproximadamente 80%.

Para a determinação colorimétrica utilizou-se como reagente cromóforo o Thoron (Thorin, Thoronol, Naphtarson ou APANS), que é o sal dissódico do ácido orto (2 hidróxi-3,6 dissulfo-1 naftil azo) benzeno arsênico. É um agente bastante específico para o tório e as condições de reação não são muito críticas, formando complexo em pH ácido (aproximadamente 0,5). Existem outros reagentes mais sensíveis do que o Thoron, como por exemplo o morin, mas menos seletivos, pois, quaisquer traços de elementos comuns, como ferro, alumínio, interfere na reação; ou outros, como Eriochrome Black T, Calmagite, Chrome Azurol S, que exigem condições de análise muito críticas e sofrem interferência de traços de substâncias orgânicas.

Para a leitura de absorvância utilizou-se o espectrofotômetro Metrohm Herisau-E 1009 e células de 2 cm.

Considerando-se que os níveis de tório na urina que se espera encontrar nos trabalhadores da usina de purificação de tório do IEA, em operação normal, estão abaixo dos limites de sensibilidade desta técnica, este método para a determinação de tório em urina deve ser modificado no sentido de se obter maior especificidade, desenvolvendo-se técnicas de separação do tório e maior sensibilidade, como por exemplo, utilizando-se células de 4 cm para as leituras de absorvância.

Estes pontos devem ser considerados com prioridade, na medida em que o tório se constituir, dentro do contexto energia, num dos mais importantes elementos, o que certamente ocorrerá quando sua tecnologia se desenvolver satisfatoriamente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERT, R.E. Thorium: its industrial hygiene aspects. New York, N.Y., Academic, 1966. (Monograph series on industrial hygiene).
2. ARENA, J.M. Poisoning: toxicology, symptoms, treatments. Springfield, Ill., Thomas, 1970. (American lecture series, 756).
3. BAZZANO, E. & GHERSINI, G. A rapid colorimetric method for the determination of thorium in human urine. Analytica chim. Acta, 38:457-60, 1967.
4. BONI, A.L. Two studies of the metabolic behavior of iodine-131 in the human body. Health Phys., 11:780-3, 1965.
5. BUREAU OF RADIOLOGICAL HEALTH AND THE TRAINING INSTITUTE ENVIRONMENTAL CONTROL ADMINISTRATION. Radiological health handbook. Rockville, Md, U.S. Department of Health, Education, and Welfare. Public Health Service, 1970.
6. CANTAROW, A. & SCHEPARTZ, B. Bioquímica. Rio de Janeiro, Atheneu, 1968.

7. CERRAI, E. & TESTA, C. Separations by reversed-phase column partition chromatography with Kel-F supporting tri-n-octylphosphine oxide. J. chromatog., 9:216-23, 1962.
8. COMAR, C.L. & BODNER, F., eds. Mineral metabolism: an advanced treatise, V.1, p.A: Principles, processes and systems. New York, N.Y., Academic, 1960.
9. COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, Rio de Janeiro. Normas básicas de proteção radiológica. Rio de Janeiro, 1973. (Resolução-CNEN-6/73)
10. CURCIO, P.J. & LOTT, P.F. The reaction of thorium with 1-(1-hydroxy-4-methyl-2-phenylazo)-2-naphthol-4-sulfonic acid in presence of EDTA and its application in the spectrophotometric determination of thorium in urine. Analytica chim. Acta, 26:487-94, 1962.
11. DOLPHIN, G.W. & JACKSON, S. Interpretation of bioassay data. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium on ... held in Heidelberg, 11-16 May 1964. Vienna, 1964. v.1, p.329-54. (Proceedings series).
12. HARLEY, J.H. Indirect methods of estimating radionuclide body burden or exposure. In: EUROPEAN ATOMIC ENERGY COMMUNITY, Brussels. Radioactive contamination of workers: proceedings of the international symposium held in Munich, 24-26 October 1962. Brussels, Dec. 1964. p.201-23. (EUR-2210).
13. \_\_\_\_\_. Sampling and analysis for assessment of body burdens. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium on ... held in Heidelberg, 11-16 May 1964. Vienna, 1964. v.1, p.155-67. (Proceedings series).

14. HASSLER, J.W. Activated carbon. London, Leonard Hill, 1967. ( Chemical and process engineering series ).
15. HELWIG, H.L.; REILLY, W.A.; CASTLE, J.N. A method for concentrating and determining iodine in urine. J. Lab. clin. Med. , 49(3):490-3, Mar. 1957.
16. HOLMES, A. The use of gamma-ray scintillation spectrometry in bioassay. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium on ... held in Heidelberg, 11-16 May, 1964. Vienna, 1964. v.1, p.311-26. ( Proceedings series ).
17. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Control of iodine in the nuclear industry: report of a panel on the control of iodine and other constituents of airborne radioactive wastes held in Vienna. Vienna, 1973. (Technical reports series, 148).
18. \_\_\_\_\_. Inhalation risks from radioactive contaminants: report of a panel on inhalation risks from radioactive contaminants held in Vienna. Vienna, 1973. (Technical reports series, 142).
19. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION, Estocolmo. General principles of monitoring for radiation protection of workers: a report by Committee 4 of the International Commission on Radiological Protection. Adopted by the Commission on May 24, 1968. Oxford, Pergamon, 1969. (ICRP Publication Radiation Protection, 12).
20. \_\_\_\_\_. Report of Committee IV on evaluation of radiation doses to body tissues from internal contamination due to occupational exposure: recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Oxford; Pergamon, 1968. (ICRP Publication Radiation Protection, 10).

21. JACKSON, S. & DOLPHIN, G.W. The estimation of internal radiation dose from metabolic and urinary excretion data for a number of important radionuclides. Hlth. Phys., 12(4):481-500, Apr. 1966.
22. \_\_\_\_\_ & 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, Vienna. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium on ... held in Heidelberg, 11-16 May 1964. (Proceedings series).
23. JEANMAIRE, L. & JAMMET, H. Analyses radiotoxicologiques urinaires. Annls. Radiol., 2(9-10):703-22, 1959.
24. JOHNSON, J.R. Annual limits on intake and derived air concentrations for the radioiodines with mass number from 123 to 135. Chalk River, Atomic Energy of Canada Ltd, Chalk River Nuclear Labs, 1977. (AECL-5701).
25. JOLLY, W.L. A química dos não-metais. São Paulo, Blücher, 1966. (Série de textos básicos de química).
26. KAMATH, P.R. ; BHAT, I.S. ; RUDRAN, K. ; IYENGAR, M.A.R. ; KOSHY, E. ; WAINGANKAR, U.S. ; KHANOLKAR, V.S. Recent radiochemical procedures for bio-assay studies at Trombay. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Assessment of radioactivity in man: proceedings of the symposium on ... held in Heidelberg, 11-16 May 1964. Vienna, 1964. V.1, p.195-215. (Proceedings series).
27. KLEINBERG, J. & COWAN, G.A. The radiochemistry of fluorine, chlorine, bromine and iodine. Oak Ridge, Tenn., U.S. Atomic Energy Commission, Jan. 1960. (Nuclear science series, 3005).

28. KOLTHOFF, I.H. & ELVING, P.J. Treatise on analytical chemistry. New York, N.Y., Interscience, 1959. V.7, p.II.
29. LETAVET, A.A. & KURLYANDSKAYA, E.B. The toxicology of radioactive substances, V.4: Thorium-232 and uranium-238. London, Pergamon, 1966.
30. MACIEL, A.C. & CRUZ, P.R. Perfil analítico do tório e terras raras. Rio de Janeiro, Departamento de Produção Mineral, 1973. (Boletim , 28).
31. MARRIOTT, J.E. The determination of iodine-131 in urine. Analyst, 84 (994):33-7, Jan. 1959.
32. MILLIGAN, M.F. Chemical methods in the evaluation of human contamination. In: SYMPOSIUM on technical methods in health physics, Risø, Denmark, May 25-28, 1959. [s.n.t.]. p.102-9- (TID-7577).
33. MORGAN, K.Z. & TURNER, J.E. Principles of radiation protection. New York, Wiley & Sons INC, 1968.
34. NATIONAL CENTER FOR RADIOLOGICAL HEALTH. Chemical analysis of environmental radionuclides: training manual. Rockville, Md., U.S. Department of Health, Education, and Welfare. Public Health Service, 1965.
35. NICOLAU, W. & MEDEIROS NETO, G.A., eds. Temas atuais em tireoidologia. São Paulo, Editamed, 1977.
36. PASSARELLI, M.M. Determinação de urânio e trítio em urina de trabalhadores. São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado).
37. PERKINS, R.W. & KALKWARF, D.R. Determination of thorium in urine. Anal. Chem., 28(12):1989-93, Dec. 1956.
38. SNYDER, W.S.; COOK, M.J.; KARHAUSSEN, L.; NASSET, E.S.; HOWELLS, G.P.; TIPTON, I.H. Report of the task group on reference man. Oxford ,



Pergamon , 1975. (ICRP Publication Radiation Protection, 23).

39. STEWART, C.P. & STOLMAN, A., ed. Toxicology: Mechanisms and analytical methods, v.2. New York, N.Y., Academic, 1960.
40. TESTA, C. Determination of thorium in urine by means of Kel-F column supporting tri-n-octylphosphine oxide. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Radiological health and safety in mining and milling of nuclear materials: proceedings of the symposium on ... held in Vienna, 26-31 August 1963. Vienna, 1964. V.2, p.489-501. (Proceedings series ).
1. \_\_\_\_\_. Indirect methods used at CNEN for the evaluation of internal contamination. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. Assessment of radioactive contamination in man: proceedings of a symposium on ... held in Stockholm, 22-26 November 1971. Vienna, 1972. p.405-21. (Proceedings series).
2. TREADWELL, F.P. Analytical chemistry. New York, N.Y., Wiley, 1956. V.1.
3. TWITTY, B.L. & BOBACK, M.W. Rapid determination of thorium in urine by thermal neutron activation. Analytica chim. Acta, 49:19-24, 1970.
44. VILLELA, G.G.; BACILA, M.; TASTALDI, H. Bioquímica. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1966.
45. VOGEL, A.I. Química analítica cualitativa. Buenos Aires, Kapelusz, 1969.