

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**BIOMONITORAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO EM MORADORES DE
ÁREAS ANÔMALAS E ADJACENTES DO ESTADO DA PARAÍBA**

NANDIZIA FERNANDA TAVARES DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Fernandes Amâncio

Recife, PE

Junho, 2016

NANDIZIA FERNANDA TAVARES DOS SANTOS

**BIOMONITORAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO EM
MORADORES DE ÁREAS ANÔMALAS E ADJACENTES DO
ESTADO DA PARAÍBA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação nuclear.

Orientador: Profa. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Fernandes Amâncio

Recife, PE

Junho, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S237b Santos, Nandízia Fernanda Tavares dos.
Biomonitoração de urânio e tório em moradores de áreas anômalas e adjacentes do estado da Paraíba. / Nandízia Fernanda Tavares dos Santos. - Recife: O Autor, 2016.
104 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral.
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Fernandes Amâncio.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.
Inclui referências bibliográficas e apêndices.

1. Bioindicadores. 2. ICP-MS. 3. Radioatividade ambiental. 4. Elementos traço. I. Amaral, Romilton dos Santos, orientador. II. Amâncio, Francisco Fernandes, coorientador. III. Título.

CDD 539.752 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2016-27

***BIOMONITORAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO EM
MORADORES DE ÁREAS ANÔMALAS E
ADJACENTES DO ESTADO DA PARAIBA***

Nandízia Fernanda Tavares dos Santos

APROVADA EM: 27.06.2016

ORIENTADOR: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Francisco Fernandes Amâncio

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral – DEN/UFPE

Prof. Dr. Francisco Fernandes Amâncio – DBR/UFPE

Profa. Dra. Ana Maria Mendonça de Albuquerque Melo – DBR/UFPE

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior – DEN/UFPE

Profa. Dra. Viviane Lúcia Bormann de Souza – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Francisco Fernando Ramos de Carvalho – Zootecnia/UFRPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

*“Se as forças me deixarem só
E a luz do dia já não ter
Maus pensamentos me invadirem
Descansarei
Descansarei, Naquele que
Me fez mais que vencedor”*

Josué Teodoro

*Assim diz o Senhor:
"Não se glorie o sábio em sua sabedoria
nem o forte em sua força
nem o rico em sua riqueza,*

*mas quem se gloriar, glorie-se nisto:
em compreender-me e conhecer-me,
pois eu sou o Senhor*

Jeremias 9: 23-24

AGRADECIMENTOS

“O que darei? O que darei a Ti pelos benefícios feitos a mim? Me lembrarei SENHOR de Tuas grandes obras! Mais que palavras, Te dou meu coração. Receba o meu melhor: minha adoração.” Ao meu DEUS, toda honra e toda glória. Minha vida é tua, MEU PAI.

Meus pais, que festejam mais, sofrem mais, são os mais vitoriosos.

Minhas filhas, minhas bênçãos. Meus motivos de continuar na luta.

Meu irmão, minha cunhada, sobrinhos, enfim, minha família, meu bem precioso. Para onde retorno, encontro apoio, amor, segurança.

Ao professor Dr. Romilton Amaral, ao grande homem que é. Muito maior que qualquer título que tenha. Por toda segurança e apoio. Não há como agradecer, só pedindo a DEUS que abençoe ricamente.

Ao professor Dr. Amâncio por toda paz e sabedoria que me oferta. Por todo longo tempo que permaneceu em minha vida.

Ao professor Dr. José Araújo que me acompanhou nas viagens à Paraíba, à sua família que nos recebeu com tanto, tanto carinho. Por proporcionar que fosse mais proveitosa e confortável possível. Não esquecendo Jairo Dias, que me ajudou na coleta das amostras de cabelo.

Ao grupo RAE, onde fiz grandes amigos. Sentirei falta daquela sala tão acolhedora. Desejo todos em minha vida, sempre. Kennedy, Alberto, Elaíze, Eduardo, Joanita, Flávio, Michele.

Aos amigos do DEN, minha lembrança mais doce. Como seguir sem vocês? Fernanda, Paula, Keylla, Carlas.

A Crescêncio Andrade, um anjo em minha vida! Que DEUS interceda por você sempre.

À professora Dr^a Viviane Bormann por toda ajuda e carinho.

A todos da SEAMB-CRCN pelo uso dos laboratórios. Um ambiente muito bom de trabalho, todos muito profissionais e prestativos. Vocês são o reflexo do grande chefe que possuem.

A todos do CRCN-CNEN, onde fiz morada no último ano, pelas portas abertas e sentimento de amparo que sinto lá. Dr. Eudice Vilela, Elijane, Renata Sales, Renata Silveira, Wellington.

Aos professores, que participaram das bancas: prof. Dr^a Ana Maria (um xodó!) e prof. Dr. João Filho. Pelas contribuições tão ricas, não só ao texto, mas também a minha vida.

A todos enfim, que participaram de minha vida acadêmica. DEUS com vocês, sempre pedirei.

BIOMONITORAÇÃO DE URÂNIO E TÓRIO EM MORADORES DE ÁREAS ANÔMALAS E ADJACENTES DO ESTADO DA PARAÍBA

Autor: Nandízia Fernanda Tavares dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Fernandes Amâncio

RESUMO

A elevada concentração de urânio e tório no meio ambiente possibilita maior exposição do homem aos radionuclídeos naturais, necessitando assim, de avaliação devido aos riscos potenciais à saúde humana. No estado da Paraíba, no município de São José de Espinharas, encontra-se uma reserva de urânio, expondo, assim, seus habitantes. Amostras biológicas como cabelo e sangue podem ser utilizadas como bioindicadores para populações expostas, natural ou ocupacionalmente. O presente estudo visou a biomonitoração desses elementos em humanos, através de amostras de cabelo e sangue utilizando o ICP-MS. As concentrações sanguíneas dos doadores apresentaram-se bastante reduzidas, inferiores ao limite de detecção ($0,001 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) para a metodologia proposta. Entretanto, as concentrações de urânio e tório no cabelo para os habitantes de São José de Espinharas variaram de $3,27$ a $191,50 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,30$ a $9,44 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, com médias de $20,73 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ e $3,72 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Foram avaliados também, municípios adjacentes, sendo eles: São Mamede, São José do Sabugi e Patos. Os intervalos de concentração e as médias encontradas foram: para urânio de $10,10$ a $337,20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($187,24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), $17,87$ a $362,38 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($120,90 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) e $4,08$ a $0,30 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($7,31 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); e para tório de $0,05$ a $21,01 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($5,45 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), $0,08$ a $6,41 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($2,08 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), $0,23$ a $7,23 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ($4,09 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), respectivamente. A média geral do referido estudo foi de $68 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ para urânio, e $3,61 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ para o tório. Indivíduos cujas concentrações de urânio encontram-se inferiores a $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ podem ser considerados como não expostos. Demonstrando este fato, os resultados de urânio e tório sérico, indicaram ausência desses elementos na corrente sanguínea. Entretanto, em amostras de cabelo, alguns doadores apresentaram concentrações superiores a este valor, necessitando assim de avaliações adicionais em matrizes diferentes, para testes confirmatórios. Concentrações de tório em cabelo são pouco pesquisadas, não havendo valores para referência. Sugerem-se análises das águas e alimentos para maiores esclarecimentos da exposição e possível intoxicação, visto que, são fontes importantes de contaminação.

Palavras-chave: Bioindicadores, ICP-MS, Radioatividade ambiental; Elementos traço.

BIOMONITORING OF URANIUM AND THORIUM IN ABNORMAL AREA RESIDENTS AND ADJACENT THE STATE OF PARAÍBA

Author: Nandízia Fernanda Tavares dos Santos

Advisor: Prof. Dr. Romilton dos Santos Amaral

Co Advisor: Prof. Dr. Francisco Fernandes Amâncio

SUMMARY

The high concentration of uranium and thorium in the environment allows for greater human exposure to natural radionuclides, thus requiring, evaluation of the potential risks to human health. In the state of Paraíba, in São José de Espinharas is a uranium reserves, thereby exposing its inhabitants. Biological samples such as hair and blood can be used as bio-indicators of exposed populations, natural or occupationally. The present study aimed biomonitoring of these elements in humans, through hair and blood samples using ICP-MS. Blood concentrations of the donors had to be quite low, below the detection limit ($0.001\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) for the proposed methodology. However the concentrations of uranium and thorium hair for the inhabitants of São José de Espinharas ranged from 3.27 to $191.50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and 0.30 to $9.44\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, with an average of $20.73\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $3.72\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Were also evaluated, adjacent municipalities, namely: São Mamede, São José do Sabugi and Patos. The concentration ranges and averages were: uranium to 10.10 to $337.20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($187.24\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 17.87 to $362.38\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($120.90\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) and 4.08 to $0.30\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($7.31\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); and thorium from 0.05 to $21.01\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($5.45\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 0.08 to $6.41\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($2.08\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 0.23 to $7.23\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ($4.09\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), respectively. The overall average of the study was $68\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for uranium, and $3.61\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for thorium. Individuals whose uranium concentrations are below $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ can be considered unexposed. Demonstrating this fact, the results of uranium and thorium serum, demonstrating the absence of these elements in the bloodstream. However, in hair samples, some donors presented concentrations greater than this value, thus requiring additional assessments in different matrices, for confirmatory tests. Thorium concentrations in hair are little studied, with no values for reference. It is suggested analyzes of water and food for more exposure clarification and possible poisoning, as are important sources of contamination.

Keywords: Bioindicators, ICP-MS, environmental radioactivity; Trace elements.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | Página |
|---|---------------|
| Figura 1 - Série de decaimento radioativo do U-238. | 19 |
| Figura 2 - Série de decaimento radioativo do Th-232. | 20 |
| Figura 3 - A distribuição global de fontes de U entre os 13 países que são os maiores produtores de U ou têm planos significativas de crescimento na capacidade de geração nuclear. | 27 |
| Figura 4 - Localização das reservas de Urânio no Brasil. | 28 |
| Figura 5 - Rotas das substâncias químicas no organismo. | 39 |
| Figura 6 - Matrizes e suas características. | 41 |
| Figura 7 - Artéria e células sanguíneas. | 43 |
| Figura 8 - Diagrama simplificado do eixo do cabelo e seus anexos. | 47 |
| Figura 9 - Estrutura e constituintes do eixo do cabelo. | 48 |
| Figura 10 - Incorporação e eliminação de substâncias pelo cabelo. | 49 |
| Figura 11 - Esquema de um ICP-MS quadrupolo. | 52 |
| Figura 12 - Esquema de uma tocha. a) Tubos concêntricos acoplados a bobina de indução de um gerador de RF, b) Campo magnético. | 54 |
| Figura 13 - Área de trabalho. Município de São José de Espinharas, Estado da Paraíba, nordeste do Brasil. | 57 |
| Figura 14 - Padrões aeromagnético e compartimentação tectônica do estado da Paraíba.. | 59 |
| Figura 15 - Representação esquemática da sequência de lavagens do cabelo | 62 |
| Figura 16 - Espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido. | 64 |
| Figura 17 - Curva de calibração construída para análise com ICP-MS para amostras de sangue. | 69 |
| Figura 18 - Curva de calibração construída para análise com ICP-MS para amostras de cabelo. | 70 |
| Figura 19 - Concentração média de U e Th por cidade analisada. | 76 |
| Figura 20 - Média das amostras coletadas nas cidades estudadas e discriminadas por idade. | 79 |
| Figura 21 - Concentrações médias de U e Th por sexo e cidade estudada. | 80 |

LISTA DE TABELAS

| | Página |
|---|---------------|
| Tabela 1 - Doses anuais médias de radiação em fontes naturais e artificiais de radiação expressas em milisievert (mSv). | 21 |
| Tabela 2 - Sequência de eventos no desenvolvimento de lesão por radiação. | 22 |
| Tabela 3 - Características físicas dos radioisótopos de Urânio. | 24 |
| Tabela 4 - Concentração de U em variados sistemas. | 25 |
| Tabela 5 - Possíveis fontes de Urânio. | 26 |
| Tabela 6 - Características físicas dos radioisótopos de Tório. | 33 |
| Tabela 7 - Cidades estudadas e suas características. | 59 |
| Tabela 8 - Características dos doadores por cidade estudada. | 60 |
| Tabela 9 - Condições operacionais do ICP-MS para as amostras de sangue e de cabelo.. | 64 |
| Tabela 10 - Valores encontrados para o LD para U e Th para amostras de sangue. | 71 |
| Tabela 11 - Valores encontrados para o LD para U e Th para amostras de cabelo. | 71 |
| Tabela 12 - Valores encontrados para o LQ para U e Th para amostras de sangue. | 71 |
| Tabela 13 - Valores encontrados para o LQ para U e Th para amostras de cabelo. | 71 |
| Tabela 14 - Desvio padrão percentual, incerteza da precisão e incerteza combinada do U e Th para amostras de sangue. | 72 |
| Tabela 15 - Desvio padrão percentual, incerteza da precisão e incerteza combinada do U e Th para amostras de cabelo. | 73 |
| Tabela 16 - Número En encontrado para os elementos U e Th para amostras de sangue. | 73 |
| Tabela 17 - Número En encontrado para os elementos U e Th para amostras de cabelo. | 74 |
| Tabela 18 - Concentrações médias das cidades analisadas ($\mu\text{g}/\text{g}^{-1}$). | 76 |
| Tabela 19 - Dados das cidades analisadas ($\mu\text{g}/\text{g}^{-1}$). | 77 |
| Tabela 20 - Concentração de U e Th em estudos realizados mundialmente. | 81 |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | Página |
|---|---------------|
| Equação 1 - Equação da reta | 65 |
| Equação 2 - Limite de detecção | 66 |
| Equação 3 - Limite de Quantificação | 66 |
| Equação 4 - Erro normalizado (<i>En number</i>) | 68 |

Sumário

| | Página |
|---|--------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA | 18 |
| 2.1 Radiação natural | 18 |
| 2.2 Efeitos da exposição humana às anomalias radioativas | 21 |
| 2.3 Urânio | 23 |
| 2.3.1 Propriedades químicas e físicas | 23 |
| 2.3.2 Urânio no meio ambiente | 25 |
| 2.3.3 Distribuições do U no mundo e no Brasil | 26 |
| 2.3.4 Rotas de entrada e exposição ao urânio | 28 |
| 2.3.5 Distribuição e toxicocinética | 30 |
| 2.3.6 Efeitos na saúde | 31 |
| 2.3.7 Excreção e eliminação | 32 |
| 2.4 Tório | 32 |
| 2.4.1 Propriedades físicas e químicas | 32 |
| 2.4.2 Tório no meio ambiente | 34 |
| 2.4.3 Distribuição do Th no mundo e no Brasil | 34 |
| 2.4.4 Rota de entrada e exposição | 35 |
| 2.4.5 Distribuição e toxicidade | 36 |
| 2.4.6 Efeitos do Th na saúde humana | 36 |
| 2.4.7 Excreção | 37 |
| 2.5 Biomonitoração (BM) | 38 |
| 2.5.1 Seleção da matriz biológica | 40 |
| 2.5.2 Matriz sangue | 42 |

| | |
|---|----|
| 2.5.2.1 Composição sanguínea | 42 |
| 2.5.2.2 Hematopoiese | 43 |
| 2.5.2.3. Uso de sangue em BMH | 44 |
| 2.5.3 Matriz cabelo | 45 |
| 2.5.3.1 Anatomia do cabelo | 46 |
| 2.5.3.2 Composição do cabelo | 48 |
| 2.5.3.3 Incorporação e eliminação de químicos no cabelo | 49 |
| 2.5.3.4 Uso de cabelo para BMH | 50 |
| 2.6 Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente ICP-MS | 51 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 56 |
| 3.1 Área de estudo | 56 |
| 3.2. População estudada | 60 |
| 3.2.1 Coleta | 61 |
| 3.2.1.1 Coleta de sangue | 61 |
| 3.2.1.2 Coleta de cabelo | 61 |
| 3.2.2 Descontaminação do material utilizado | 61 |
| 3.2.3 Preparação das amostras | 62 |
| 3.2.3.1 Preparação das amostras de sangue | 62 |
| 3.2.3.2 Preparação das amostras de cabelo | 62 |
| 3.2.4. Solubilização dos padrões para a verificação da qualidade analítica | 63 |
| 3.2.5 Configurações do equipamento | 63 |
| 3.3 Qualidade da metodologia analítica utilizada | 65 |
| 3.3.1 Linearidade | 65 |
| 3.3.2 Limite de detecção (LD) | 66 |
| 3.3.3 Limite de Quantificação (LQ) | 66 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.4 Incertezas analíticas | 67 |
| 3.3.4.1 Precisão | 67 |
| 3.3.4.2 Exatidão | 67 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 69 |
| 4.1 Padronização da metodologia | 69 |
| 4.1.1 Curva de calibração | 69 |
| 4.1.1.1 Amostras de sangue | 69 |
| 4.1.1.2 Amostras de cabelo | 70 |
| 4.1.2 Limite de detecção (LD) | 70 |
| 4.1.3 Limite de Quantificação (LQ) | 71 |
| 4.1.4 Incertezas analíticas | 72 |
| 4.1.4.1 Precisão | 72 |
| 4.1.4.2 Exatidão | 73 |
| 4.1.5 Parâmetros estatísticos | 74 |
| 4.2 Resultados | 74 |
| 4.2.1 Resultados das amostras de sangue | 74 |
| 4.2.2 Resultados das amostras de cabelo | 75 |
| 5 CONCLUSÃO | 84 |
| REFERÊNCIAS | 85 |
| APÊNDICE A - Características socioeconômicas e hábitos dos doadores da cidade de Patos-PB | 94 |
| APÊNDICE B - Características socioeconômicas e hábitos dos doadores da cidade de São Mamede-PB | 95 |
| APÊNDICE C - Características socioeconômicas e hábitos dos doadores da cidade de São José de Sabugi -PB | 96 |
| APÊNDICE D - Características socioeconômicas e hábitos dos doadores da cidade de São José de Espinharas-PB | 97 |
| APÊNDICE E - Média e incerteza expandida do U e Th de moradores | 98 |

de Patos-PB

APÊNDICE F - Média e incerteza expandida do U e Th de moradores 98

de São Mamede-PB

APÊNDICE G - Média e incerteza expandida do U e Th de moradores 99

de São José de Sabugi-PB

APÊNDICE H - Média e incerteza expandida do U e Th de moradores 101

de São José de Espinharas-PB

1. INTRODUÇÃO

A população do planeta Terra e toda forma de vida nela existente, estão expostos à radiação ionizante, seja ela de origem cósmica (partículas com grande energia provenientes do espaço) ou de radiação proveniente de elementos naturais, existentes na crosta terrestre ou ainda de origem antrópica. A intensidade das radiações naturais tem permanecido praticamente constante desde a formação do nosso planeta. Os seres humanos, desde seus antepassados até os dias atuais, foram e continuam expostos a esta modalidade de energia. A radiação chamada *radiação de fundo* ou *radiação natural* provém de diversas fontes, tais como: raios cósmicos, que representam uma boa parcela; uma quantidade variável vem do solo, que chegam ao homem através de materiais de construção, água, ar, plantas e animais.

A radiação de fundo possui valores variados para diferentes locais, dependendo da formação geológica local. A exposição média anual decorrente das fontes naturais de radiação é de 2,4 mSv (BEIR, 2006). No Brasil, há locais com valor superior a este, principalmente situados próximos ou sobre minas de tório e urânio. Poços de Caldas (MG), Araxá (MG) e Guarapari (ES) são exemplos. Locais com quantidades elevadas de radionuclídeos naturais são classificados pela literatura científica como sendo regiões anômalas (SOHRABI, 1998). Estudos dosimétricos, radiobiológicos e epidemiológicos vêm sendo realizados em moradores de áreas consideradas tipicamente anômalas, existentes no Brasil, Índia, China, Iran, Áustria, Sudão, Estados Unidos, Canadá e outros países (SOHRABI, 1998).

Nos anos de 1977 a 1982, a NUCLEBRAS (Empresas Nucleares Brasileira), realizou estudos radioecológicos com o objetivo de detectar áreas anômalas no território brasileiro (SANTOS JÚNIOR et al., 2006). As investigações destacaram o distrito Uranífero de Lagoa Real (Bahia) e o de Itataia (Ceará), além de outras jazidas de urânio tal como a existente no município de São José de Espinharas, no estado da Paraíba. Esta jazida apresenta uma reserva estratégica de 12 toneladas de U_3O_8 , com um teor médio de 1.200 mg.kg^{-1} de urânio (DNPM, 2009). A Jazida de São José de Espinharas está localizada nas adjacências e sob parte da cidade com uma população de aproximadamente 4.684 pessoas, estimada para o ano de 2015 (IBGE, 2015). A atividade econômica da região gira entorno da agricultura de subsistência, onde se desenvolve a pecuária de bovinos, suínos, caprinos, avicultura e produção de ovos. A análise de materiais radioativos na população local, não possui nenhum registro anterior a este estudo, quando se trata de biomonitoramento, o que gera uma situação preocupante, que necessita ser estudada.

É sabido que a exposição do homem à radioatividade natural, onde estão presentes as séries radioativas do U-238 e do Th-232 e seus produtos de decaimento, podem provocar danos biológicos significativos (SOHRABI, 1998). Quando ingerido, inalado ou apenas por contato, os radionuclídeos podem incorporar-se em órgãos alvo, em quantidades capazes de induzir várias enfermidades, conforme a via, tempo e forma de exposição (ATSDR, 1999).

Urânio e tório por serem elementos radioativos de ocorrência natural, onipresentes no ambiente, podem ser inalados e/ou ingeridos pelos seres humanos regularmente. Os dados existentes na literatura resultam de estimativas provenientes de estudos epidemiológicos e toxicológicos conduzidos principalmente em animais (ZÁVODSKÁ, 2013), donde surge a necessidade de avaliações mais rigorosas fundamentadas em amostras de materiais biológicos humanos.

No Brasil não existem registros ou estimativas confiáveis do número de indivíduos expostos ocupacional e ambientalmente a estes radionuclídeos, embora a literatura especializada venha apontando alguns grupos de risco, porém restrito principalmente a trabalhadores acidentalmente intoxicados.

Amostras biológicas como cabelo e sangue podem ser utilizadas como bioindicadores de populações expostas, natural ou ocupacionalmente. Amostras sanguíneas são bastante utilizadas e confiáveis para quantificação de elementos traço. Amostras de cabelo têm sido recomendadas como um importante material biológico para monitoramento ambiental, em todo o mundo, por instituições como: Organização Mundial da Saúde (WHO), Agência de Proteção Ambiental (EPA) e Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) (DRUYAN et al, 1998; MORTON et al, 2002).

O presente estudo tem como objetivo a biomonitoração desses elementos em humanos, através de amostras de cabelo e sangue utilizando o ICP-MS como instrumento, tendo em vista que, nesta região uranífera, não existe nenhuma referência em relação à concentração desses elementos nos seus moradores. Assim como, avaliar a exposição dos residentes e obter um banco de dados confiável que possa nortear políticas de saúde pública caso se faça necessário.

Convém observar que o referido trabalho faz parte de um conjunto de projetos desenvolvidos pelo Grupo de Radioecologia (RAE) do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em diferentes vertentes científicas, como caracterização de radionuclídeos, na jazida de urânio e adjacências de São José de Espinharas, investigação da dose “indoor” e “outdoor”, análises de radionuclídeos e metais traço em água e modelagem para estudo da transferência de radionuclídeos nos diferentes

compartimentos do ecossistema. Trabalho extenso, com objetivo de caracterizar bem a área quanto ao aspecto radioecológico e suas consequências à população residente.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Radiação natural

A radioatividade é um fenômeno natural. A Terra, em sua composição, também apresenta elementos radioativos, porém sua concentração é dependente da geologia local, apresentando, assim, regiões com maior ou menor nível de radiação. A exposição dos seres vivos à radioatividade ou à radiação ionizante a partir de fontes radioativas naturais é uma condição inerente da existência da vida na terra.

As radiações ionizantes podem ser classificadas quanto à sua origem em natural e artificial (produzida pelo homem). No que diz respeito à radioatividade natural, existem dois contribuintes principais para exposição humana: (1) *raios cósmicos* de alta energia provenientes do espaço sideral e (2) *elementos radioativos naturais* originados nos primórdios da criação do planeta Terra. Estes são também chamados de isótopos radioativos naturais e fazem parte das séries radioativas naturais do potássio (K-40), urânio (U-238), tório (Th-232) e actínio (U-235) presentes em solos, rochas, atmosfera, água e nos organismo dos seres vivos (UNSCEAR, 2008).

A radiação cósmica é significativamente maior nas altitudes do que na superfície da Terra. Exposições externas devido à radionuclídeos naturais variam consideravelmente de lugar para lugar, e pode alcançar até 100 vezes a média mundial de exposição à radiação. Um radionuclídeo importante é o radônio, um gás que é formado principalmente durante o decaimento do urânio natural no solo, podendo emanar para as residências. Riscos decorrentes da inalação desse elemento por pessoas que vivem e trabalham em ambientes fechados podem ser acentuados dependendo não só da geologia local, como também do material utilizado na construção civil e estilos de vida (UNSCEAR, 2008).

Os radionuclídeos primordiais estavam presentes na composição da massa original quando a Terra foi formada, há 4,8 bilhões de anos. Desde então estes vêm decaindo, e somente os radionuclídeos de meia-vida acima de 100 milhões de anos, por exemplo, K-40 com meia-vida de 1,26 bilhões de anos, e o U-238 com meia-vida de 4,5 bilhões de anos (e os radionuclídeos originários dos seus decaimentos), ainda existem na natureza. As fontes de radiação terrestres mais importantes quando se refere à exposição à radiação natural são o K-40, o Rb-87 e as duas séries de elementos radioativos que tem sua origem no decaimento do

U-238 e Th-232. Os radionuclídeos da série de decaimento do U-235 têm pouca influência nessa exposição à radiação.

As fontes terrestres são responsáveis pela maior parte da dose recebida pelo homem decorrente da radiação natural. Os raios cósmicos, embora contribuam com a exposição natural (principalmente pela irradiação externa), o fazem em menor intensidade.

A maior parte dos radionuclídeos encontrados na natureza é originária de três famílias ou séries naturais: U-238, Th-232 e Actínídeo (U-235) que, em consequência de transformações radioativas, originam aproximadamente 40 radionuclídeos. Muitos radionuclídeos filhos destas séries são importantes para estudos de proteção radiológica, pois podem contribuir para elevadas doses nos indivíduos expostos. As séries de decaimento radioativo do U-238 e Th-232 são apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Figura 1 - Série de decaimento radioativo do ^{238}U .

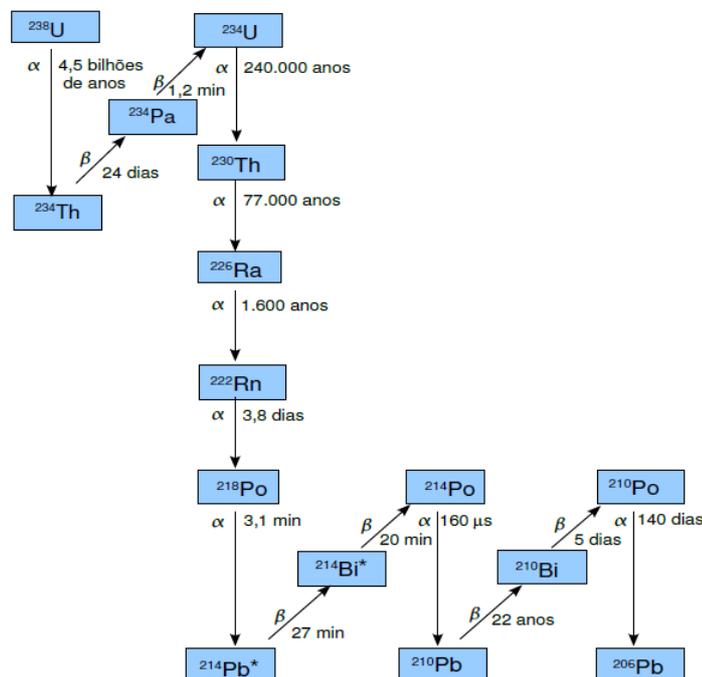
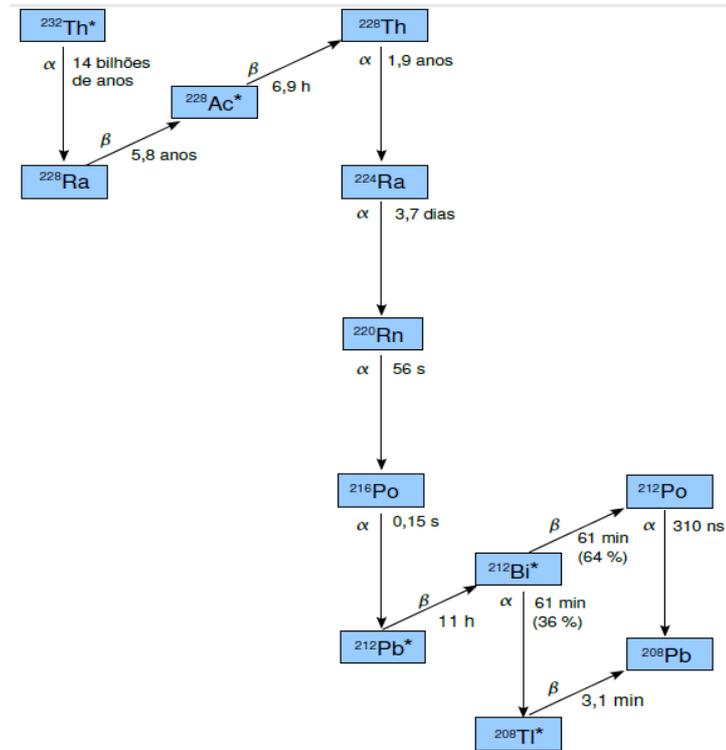


Figura 2 - Série de decaimento radioativo do ^{232}Th .



A dose resultante da exposição humana a fontes naturais, além da dependência da localidade, há contribuição, em maior parcela, devido à inalação do radônio. Seguido pela exposição aos radionuclídeos terrestres, radiação cósmica e ingestão desses elementos presentes na natureza.

As fontes artificiais, o uso para fins de tratamento e diagnóstico médico, tem a maior contribuição na dose final. A liberação de materiais radioativos decorrentes de atividades antropogênicas (reatores nucleares e testes nucleares), podem eventualmente contribuir elevando os níveis de radioatividade no meio ambiente e aumentando a dose de radiação dos indivíduos expostos, atingindo valores que podem ser considerados significativos. A Tabela 1 resume os valores médios das doses anuais de exposição à radiação.

Tabela 1 - Doses anuais médias de radiação em fontes naturais e artificiais de radiação expressas em milisievert (mSv).

| Fonte | Média Anual Mundial da Dose Efetiva |
|---------------------------|--|
| Fontes naturais | |
| Inalação (gás radônio) | 1,26 |
| Terrestres (externa) | 0,48 |
| Ingestão | 0,29 |
| Radiação cósmica | 0,39 |
| Total natural | 2,40 |
| Fontes Artificiais | |
| Diagnóstico médico | 0,60 |
| Testes nucleares | 0,005 |
| Exposição ocupacional | 0,005 |
| Acidentes | 0,002 |
| Ciclo combustível nuclear | 0,002 |
| Total artificial | 0,60 |

Fonte: UNSCEAR (2008).

2.2 Efeitos da exposição humana às anomalias radioativas

A radiação ionizante é um dos mais investigados agentes, associados à etiologia de doenças. Informações a respeito dos efeitos biológicos são observadas desde seu uso inicial, logo após sua descoberta. Desde então, uma base de dados sobre estes efeitos vem sendo construída através da observação de trabalhadores ocupacionalmente expostos (pesquisadores, radiologistas, mineradores, etc.), pacientes submetidos a diagnóstico e terapia com radiação ionizante, sobreviventes a acidentes nucleares e explosões nucleares (Hiroshima, Chernobyl, Goiânia, e Fukushima) e residentes de regiões com radiação natural elevada (CEMBER, 1996).

A interação da radiação ionizante com o meio biológico pode ser através de suas moléculas (água ou uma macromolécula, como o DNA, RNA e proteínas). Um importante mecanismo de interação da radiação com o meio biológico é a ação da radiação com a água (radiólise), pois, em média, 70% das estruturas celulares são compostas por água, tornando, assim, bastante relevante sua interação (TURNER, 2007). Embora o DNA seja a estrutura mais sensível à radiação, para cada molécula de DNA na célula há, em média, $1,2 \times 10^7$ moléculas de água (DOWD e TILSON, 1999).

O desenvolvimento da lesão tissular pela exposição à radiação é uma série complexa de fenômenos físicos, químicos e biológicos. Os fenômenos básicos e suas sequências estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 - Sequência de eventos no desenvolvimento de lesão por radiação ionizante.

| Estágio | Tempo | Evento |
|---------------------|-----------------------------|--|
| Estágio Físico | 10^{-16} s a 10^{-12} s | Processo físico de absorção da radiação; ionização e excitação dos átomos. |
| Estágio Pré-químico | 10^{-12} s | Reações químicas iniciais |
| Estágio Químico | 10^{-12} a 10^{-6} s | Alterações de moléculas importantes |
| Estágio Biológico | Horas a anos | Fenômenos biológicos |

Fonte: ROCHA (1976).

É importante perceber que os sistemas biológicos são extremamente sensíveis à radiação. Muitas das funções celulares importantes são afetadas pela radiação, por exemplo, sua habilidade em se dividir. As alterações de muitas funções não determinam necessariamente seu óbito, podendo ser corrigida ou ser compatível com a vida. Evidências sugerem que o grau do dano causado no material genético da célula é que determina sua sobrevivência.

Dependendo da dose, tipo de radiação e estrutura atingida, os efeitos podem variar largamente. Alguns podem ocorrer relativamente rápido, enquanto outros podem levar anos para tornarem-se evidentes. Danos à divisão celular podem surgir em minutos, danos ao sistema hematopoiético pode levar o indivíduo a óbito em poucas semanas, danos ao sistema gastrointestinal pode conduzir a morte em 1 a 2 semanas. Doses em torno de 100 Gy pode levar a danos, como a síndrome cerebrovascular, matando em 1 a 2 dias. Patologias como catarata e câncer surgem anos após a exposição. Os efeitos genéticos, por definição, só acometem as gerações posteriores.

2.3 Urânio

2.3.1 Propriedades químicas e físicas

O urânio pertencente ao grupo IIIB da tabela periódica, mais especificamente à família dos actinídeos, é um elemento metálico radioativo, com pontos de fusão a 1132°C e de ebulição 3818°C. É o elemento natural de maior número atômico da tabela periódica. Acredita-se que seja o produto do decaimento de elementos de números atômicos ainda mais elevados, que existiram, em alguma época, no universo (DUARTE, 2002).

Ele pode existir em cinco estados de oxidação: +2, +3, +4, +5, e +6; no entanto, somente +4 e +6 são estáveis o suficiente para ter importância prática. Urânio tetravalente é razoavelmente estável e forma hidróxidos, fluoretos hidratados e fosfatos de baixa solubilidade. O hexavalente é o estado mais estável, e o seu estado de ocorrência mais comum é de U_3O_8 . Os principais compostos de U incluem óxidos, carbonetos, fluoretos, nitratos, cloretos, acetatos, e outros (ATSDR, 2013).

O urânio é um metal branco-níquel, maleável, dúctil, bastante duro, porém de dureza menor que do aço. Quando exposto ao ar, forma em sua superfície uma camada de óxido, apresentando solubilidade em ácidos minerais fortes (AMARAL, 2006)

A utilização desse elemento em sua forma natural data de 79 d.C., quando artesãos aplicavam esse metal na superfície de vidros e de cerâmicas, como um corante para obtenção da cor amarela. Reconhecido como elemento químico no mineral uraninita por Klaproth em 1789. Supostamente, foi isolado pela primeira vez em 1841, por Peligot. Sua radioatividade foi reconhecida em 1891 por Becquerel. A descoberta da fissão nuclear pelos alemães Otto Hahn e Fritz Strassman em 1930, o tornou um elemento de grande importância. A tecnologia

de processamento de minerais deste elemento desenvolveu-se rapidamente durante as décadas seguintes (AMARAL, 2006).

O urânio é um elemento radioativo que ocorre naturalmente. Vinte e duas formas isotópicas de urânio foram identificadas. Os isótopos mais prevalentes, encontrados no ambiente são: U-234, U-235 e U-238. Todos os isótopos de urânio sofrem as mesmas reações químicas na natureza e possuem características físicas quase idênticas, como ponto de fusão, ponto de ebulição e volatilidade. As propriedades radioativas (meia-vida, atividade específica, modo de decaimento etc.) de todos os isótopos de urânio são, porém, diferentes (WHO, 2001). Na Tabela 3, estão descritos as propriedades radioativas dos isótopos naturais do urânio.

Tabela 3 - Características físicas dos radioisótopos de Urânio.

| Radioisótopo | Tipo de emissão | Meia-vida (ano) | Energia, Kev (abundância) | Atividade específica (Bq/g) |
|---------------------|------------------------|------------------------|---|------------------------------------|
| U-234 | Alfa | $2,50 \times 10^5$ | 4772,4 (28,42%) 4774,6 (71,38%) | $7,928 \times 10^4$ |
| U-235 | Alfa | $7,10 \times 10^8$ | 4214,7 (5,7%) 4366,1 (17%) 4397,8 (55%) | $2,288 \times 10^8$ |
| U-238 | Alfa | $4,51 \times 10^9$ | 4151 (21%) 4198 (79%) | $1,235 \times 10^4$ |

Fonte: ATSDR, 2013. Adaptado.

Das séries radioativas naturais, o U-238 é o isótopo pai da série do urânio, ao passo que U-235 é o da série de decaimento do actínio. Todos os isótopos naturais do urânio e de alguns dos seus descendentes decaem por emissão de partículas alfa; os outros membros, de ambas as séries de decaimento, decaem por emissão de partículas beta, sendo que alguns emitem raios gama. Tanto a série do urânio quanto a do actinium, têm características em comum. Cada série começa com um pai de meia-vida muito longa, U-235 e U-238, contém um isótopo do gás nobre radônio, e termina com um isótopo estável de chumbo, Pb-207 ou Pb-206, respectivamente (ATSDR, 2013).

2.3.2 Urânio no meio ambiente

O urânio é um elemento onipresente, ocorrendo em rochas, mar, água doce e também no corpo humano. Ocorre naturalmente com uma abundância média na crosta terrestre de cerca de 2 mg.kg, podendo variar de 0,1 a 20 mg.kg (WHO, 2001). Sempre sob a forma de minerais, mas nunca como um metal. Podem ser encontradas concentrações tão elevadas em rochas, admitindo extração que seja economicamente viável (ATSDR, 2003). A Tabela 4 abaixo descreve a concentração de urânio em diferentes meios (WHO, 2001).

Tabela 4 - Concentração de U em diferentes meios

| Sistema | Abundância (mg/kg) |
|----------------------------|---------------------------|
| Rochas da crosta terrestre | 1.800 |
| Água do mar | 0,0033 |
| Homem | 0,001 |

Fonte: ATSDR, 2013. Adaptado.

O urânio pode ser liberado no meio ambiente através do vento, erosão e erupções vulcânicas. Indústrias envolvidas na mineração, moagem e processamento de urânio também pode liberá-lo para o meio ambiente. Indústrias de processamento de minério de urânio que foram desativadas, também podem continuar liberando esse elemento para o meio ambiente. Na maioria das vezes, alimentos e água potável são as principais fontes de exposição a este elemento (ATSDR, 2003) A Tabela 5 descreve algumas possíveis fontes de contaminação envolvendo urânio.

Tabela 5 - Possíveis fontes de contaminação do Urânio.

| Possíveis fontes | Efeito |
|--|--|
| Ar: no ar, existe como partícula de pó. | As partículas muito pequenas de U encontrados na poeira podem cair sobre a água, plantas e terra. Chuvas aumentam a quantidade de U no ar que pode assentar no chão. |
| Água: U pode ser encontrado na água potável, níveis mais elevados tendem a ser de poços perfurados próximos a jazidas. | U em águas de superficiais pode ser transportado a grandes distâncias. |
| Solo: U está naturalmente presente em quase todas as rochas e solos. | U depositado na terra pode misturar-se no solo. Contaminar água de superfície, ou ser absorvido por raízes das plantas. |
| Alimentação: ingestão diária humana tem sido estimada de 0,9 a 1,5 µg/dia | U pode ser absorvido pela raiz da planta. Batatas não lavadas, rabanetes, e outros vegetais são fontes primárias de U na dieta. |

Fonte: ATSDR, 2013.

2.3.3 Distribuições do U no Brasil e no mundo

Existem ocorrências uraníferas em todos os continentes. No ano de 2009, essas reservas mundiais, totalizavam 5,4 milhões de toneladas distribuídas em 14 países, sendo que, a Austrália, Cazaquistão e Canadá juntos, respondiam por mais de 50% da produção do concentrado de U (OLIVEIRA, 2014).

Os maiores produtores desse elemento são representados na Figura 3. Juntos, são dotados de 96% da base de recursos globais, os 4% restantes são distribuídos entre outros 20 países (OECD/IAEA, 2012).

Figura 3 - A distribuição global de fontes de U entre os 13 países que são os maiores produtores de U ou têm planos significativas de crescimento na capacidade de geração nuclear.



Fonte: OECD/IAEA (2012).

Iniciada em 1952, a prospecção sistemática de minerais radioativos, levou à descoberta das primeiras ocorrências de urânio em Poços de Caldas-Minas Gerais e Jacobina-Bahia. A exploração continuou até década de 1970, inicialmente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e mais tarde pela NUCLEBRAS (OECD/IAEA, 2012).

Com cerca de 30% do território prospectado, o Brasil possui atualmente a sexta maior reserva do mundo. As reservas nacionais são estimadas em 309.200 toneladas. Desse total, 46% estão localizados no município de Itaitia, no Ceará, e 33%, no estado da Bahia, nos municípios de Lagoa Real e Caetitê (INB, 2002-2003). A Figura 4 ilustra a localização das reservas de Urânio no Brasil.

Figura 4 - Localização das reservas de Urânio no Brasil.



Fonte: INB (2002-2003).

2.3.4 Rotas de entrada e exposição ao urânio

A toxicidade dos compostos de urânio pode variar dependente da via de exposição e do composto que formam. De acordo com a toxicidade desses compostos, concluiu-se que os compostos relativamente mais solúveis em água (nitrato de uranila, hexafluoreto de urânio, fluoreto de urânio, tetracloreto de urânio) são os agentes tóxicos mais potentes (ZÁVODSKA, 2013).

Os compostos pouco solúveis em água (tetrafluoreto de urânio, diuranato de sódio, diuranato de amônio) tiveram toxicidade moderada a baixa, e os compostos insolúveis (trióxido de urânio, dióxido de urânio, peróxido de urânio, triurânio octaóxido) possuem um potencial muito menor de causar toxicidade sistêmica, mas podendo causar toxicidade pulmonar quando a exposição for por inalação (ZÁVODSKA, 2013).

Geralmente, o urânio hexavalente tende a formar compostos relativamente solúveis, sendo um agente tóxico mais potente do que o urânio tetravalente, que por vez forma compostos relativamente insolúveis (ATSDR, 2013).

As vias de exposição ao urânio, para a população em geral são através da ingestão de alimentos, consumo de água potável, inalação de ar contaminado e por contato dérmico.

Em um ambiente natural, a exposição cutânea ao urânio é significativamente menos provável do que em um contexto profissional. Em exposições no local de trabalho, é mais provável que ocorra com resultado de contato dérmico ou por inalação (WHO, 2001).

Este elemento é mal absorvido via inalação, oral, ou dérmica e a quantidade absorvida está fortemente dependente da solubilidade do composto, segundo a literatura, apenas 1,6 % de todo urânio ingerido passa para a corrente sanguínea (AMARAL, 1994). As populações que vivem perto de usinas, minas ou áreas com elevada concentração de urânio no solo, podem ser expostas a níveis mais elevados, a partir de vegetais contaminados cultivados localmente.

O impacto na saúde após a ingestão, depende da quantidade de compostos de urânio presentes no material ingerido, que por sua vez, é dependente da concentração no ambiente. ATSDR (1999) considera esta via, a principal fonte de exposição ambiental. A ingestão típica mundial é estimada entre 0,9 a 4,5 µg/dia com uma média de 1,5µg/dia (LINSALATA, 1994). Além disso, a ingestão de solo por crianças (geofagia) também é considerada uma via potencialmente importante (WHO, 2001).

A inalação representa um dos riscos laborais mais importantes de exposição ao urânio, especialmente para os trabalhadores das minas. O trato respiratório atua como um sistema de filtro em série, para cada um dos seus compartimentos (nariz, laringe, vias aéreas e alvéolos). Os mecanismos de deposição de partícula podem mudar para cada compartimento, bem como, de acordo com o tamanho das partículas que entraram. De um modo geral, por via de inalação, os compostos mais solúveis são menos tóxicos para os pulmões, porém, mais tóxicos sistemicamente (TASAT et al, 2012).

Cerca de 70% da poeira proveniente do ar é considerada respirável e a concentração de contaminantes é assumida como sendo semelhante às concentrações no solo (MUIR et al, 1995). A EPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) estima que uma exposição típica ao urânio, nessas condições, resulta em uma ingestão total de 2 a 20 ng²³⁸U/dia (US EPA, 2000).

Os indivíduos propensos a sofrer uma exposição reforçada via inalação são principalmente aqueles que vivem ou trabalham nas proximidades de fontes primárias, contendo pó contaminado por urânio, tais como resíduos de minas ou áreas em que o urânio empobrecido foi usado para diversas atividades industriais ou militares.

Espera-se que o urânio absorvido transdermicamente comporte-se de forma idêntica aos compostos de urânio absorvidos através dos pulmões e do trato gastrointestinal. Porém, o contato dérmico é considerado um tipo de exposição relativamente pouco importante, uma vez que muito pouco vai penetrar na pele e chegar a corrente sanguínea. No entanto, ele pode entrar na circulação sistêmica, através de feridas abertas e soluções de continuidade. Alguns pesquisadores acreditam que mesmo usando proteção adequada, a poeira contendo compostos de urânio pode penetrar na roupa e, dependendo da sua solubilidade, atravessar a pele (TASAT et al, 2012). Ainda existe a possibilidade de ocorrer absorção através dos olhos, devido à formação de um complexo solúvel com o bicarbonato presente na membrana conjuntival (DUARTE, 2002).

2.3.5 Distribuição e toxicocinética

A ação química de todos os isótopos e misturas isotópicas de urânio são idênticas e independentes da atividade específica, tempo de meia vida ou qualquer outra característica radioativa. Tornando, assim, a toxicidade química do urânio natural, empobrecido ou enriquecido, idêntica (ATSDR, 1999).

O urânio apresenta comportamento diferente dos lantanídeos e actinídeos quando se encontra na corrente sanguínea. Isto porque a oxigenação do sangue leva à formação do íon uranila, UO_2^{+2} . A carga +2 faz com que ele tenha um comportamento biológico similar ao dos alcalinos terrosos, tais como Cálcio, Estrôncio, Bário e Rádio. Devido à baixa afinidade com os componentes do sangue de alto peso molecular, o íon divalente é transferido rapidamente do sangue para os tecidos ou excretado pelo corpo (WHO, 2001).

Apesar do urânio não ter nenhuma função metabólica conhecida, a sua forte afinidade por muitos compostos biológicos sugerem que é improvável que exista, exceto transitoriamente, como íon livre. Por exemplo, dado o pH quase neutro do sangue e de muitos fluidos corporais, é geralmente aceito que as espécies importantes (como o carbonato, bicarbonato e espécies de complexos de citrato L VI) controlem a mobilidade do urânio na circulação sistêmica (COOPER et al 1982).

A carga corporal no adulto normal é de cerca de 90 μ g, dos quais 66% são encontradas nos ossos, 16% no fígado, 8% nos rins, e 10% em outros tecidos. Foi concluído que, o tempo

de retenção para o urânio nos ossos, após a exposição por inalação do compostos de urânio solúveis é de 70 a 200 dias. Os principais locais de retenção a longo prazo para os compostos insolúveis inalados que tenham sido depositados no trato respiratório são os pulmões e nódulos linfáticos pulmonares (ATSDR, 1999).

O urânio, quando depositado nos ossos, situa-se principalmente nos cristais de hidroxiapatita, ligando-se aos grupamentos fosfato destes cristais. Sua deposição no osso é uma reação de troca iônica (consiste na permuta de quantidades equivalentes de íons de carga igual, entre uma solução e um corpo sólido, quando ambos entram em contato), na qual o íon uranila substitui dois íons de Cálcio. O tamanho dos íons UO_2^{++} impede sua entrada no interior do cristal de hidroxiapatita e ele permanece em sua superfície acessível a reações de troca iônica (LARIVIÉRE, 2013).

2.3.6 Efeitos na saúde

Os efeitos (principalmente renais e respiratórios) decorrentes da exposição dos seres humanos e animais ao urânio são geralmente atribuídos às propriedades químicas deste elemento. No entanto, nas exposições aos isótopos radioativos, tem sido sugerido que os danos químicos e radiológicos podem ser somados ou potencializados. Nestes casos, esta dupla modalidade de dano, pode não ser distinguível como causa do efeito final, devido à sobreposição dos efeitos manifestados (ATSDR, 1999).

Os efeitos químicos e radiológicos na saúde devido à exposição aos isótopos radioativos do urânio são muitos e independem dos grupos de misturas deste elemento (natural, empobrecido e enriquecido) ou dos vários compostos em que o urânio é geralmente encontrado.

A evidência atual de estudos com animais sugerem que sua toxicidade é principalmente, devido aos danos químicos nas células tubulares renais (após a exposição a seus compostos solúveis) e no trato respiratório (após exposição crônica, por inalação, a compostos insolúveis). Outros alvos potenciais de toxicidade incluem o sistema reprodutivo e organismos em desenvolvimento (KONIETZKA, 2015).

2.3.7 Excreção e eliminação

A maior parte (> 95%) do urânio que penetra no corpo através de inalação ou ingestão não é absorvida. A absorção a partir do intestino é relativamente baixa. Conseqüentemente, a maior parte é excretada nas fezes. Porém, uma vez que o urânio atinge a circulação sistêmica (isto é, passa através das paredes do intestino pelos capilares e insere-se no sangue), cerca de 90% serão excretados através dos rins, por meio de urina, ao longo de um período de alguns dias. A excreção fecal normalmente representa menos de 1% de todo U que foi absorvido a partir do intestino (ICRP-69, 1995).

A partir da circulação sistêmica, ele é distribuído por todo o corpo, onde pode ser absorvido pela superfície dos ossos, ser excretado através dos rins ou acumular-se nesse órgão. Alguns pesquisadores consideram que a eliminação do urânio, que foi adsorvido pelo esqueleto, é consideravelmente lenta (KATHREN et al, 1989).

2.4 Tório

2.4.1 Propriedades físicas e químicas

Tório (Th) é um elemento metálico da série dos actinídeos, existente em diversas formas isotópicas. Incluindo os isótopos produzidos artificialmente, há 22 isótopos conhecidos, com massas atômicas entre 215 e 236, porém somente o Th-228, Th-230, Th-232, Th-233 e o Th-234 podem ser considerados relevantes do ponto de vista ocupacional (JULIÃO, 1998). Apesar desses vários isótopos, mais de 99% do Th natural existe sob a forma Th-232.

Apresenta-se como um metal branco prateado, com densidade de $11,72 \text{ kg/m}^3$. Possui três estados de oxidação: +2, +3 e +4. Todos os isótopos radioativos decaem com a emissão de partículas alfa ou beta, podendo ser acompanhadas ou não de emissão de radiação gama. Alguns isótopos do Th e as energias das partículas alfa e beta emitidas são apresentados na Tabela 6 (ATSDR, 2014).

Tabela 6 Características físicas dos radioisótopos de Tório

| Radioisótopo | Energia, (MeV) Alfa Abundância(%) | Meia-vida |
|---------------------|--|---------------------------|
| Th-228 | 5,341 (26,7) 5,423 (73,0%) | 1.91 anos |
| Th-230 | 4,621 (23,4%) 4,688 (76,3%) | $7,54 \times 10^4$ anos |
| Th-233 | 0,270 (Beta) | 24,1 dias |
| Th-232 | 3,952 (23%) 4,010 (77%) | $1,4 \times 10^{10}$ anos |
| Th-234 | 0,270 (Beta) | 24,1 dias |

Fonte: ATSDR, 2014. Adaptado.

Ele está presente como óxidos, silicatos e fosfatos (MERNAGH E MIEZITIS, 2008). Encontrado em pequenas quantidades em minérios como torite (ThSiO_4), uranotorite ($[\text{Th}, \text{U}]\text{SiO}_4$) e torianita (ThO_2). Estão presente em quantidades significativas no bastnasite (que pode conter até 41% de tório), além do zircão, titanite, gadolinite e bétafite (QUÉBEC, 2014).

A maioria dos compostos de tório comumente encontrado no meio ambiente, não se dissolve facilmente em água e não evaporam a partir do solo ou da água para o ar. Compostos de tório solúveis em água incluem o cloreto, fluoreto, nitrato e sais de sulfato. Estes compostos dissolvem facilmente em água. Enquanto que, compostos insolúveis de tório em água, incluem o dióxido de carbono, carbonato, hidróxido, oxalato, e sais fosfato (ATSDR, 1999).

Entre 1928 e 1955, tório foi utilizado na medicina. Sua aplicação mais conhecida era o Thorotrast (suspensão coloidal de dióxido de tório 25% em dextrina aquoso), utilizado como meios de contraste em radiologia, principalmente para a arteriografia. Entre 1944 e 1951, também foi usado para o tratamento de certas doenças tais como tuberculose anquilosante, ambos atualmente, em desuso. Na indústria, tório tem sido utilizado pelas suas propriedades físico-químicas e pelas suas propriedades nucleares. Entre elas, na produção de materiais

cerâmicos refratários, na composição de filamento de tungstênio em lâmpadas incandescente, usado para melhorar a resistência ao calor e manutenção de oxidação de metais (QUÉBEC, 2014).

2.4.2 Tório no meio ambiente

A principal fonte de tório é a monazita (fosfato de metais de terras raras, normalmente com tório), donde o metal é extraído pela ação de ácidos e metais alcalinos (QUÉBEC, 2014).

Pequenas quantidades deste elemento estão presentes em rochas, solo, águas subterrâneas, plantas e animais. Estas pequenas quantidades contribuem para radiação de fundo. Em algumas rochas de minas subterrâneas, também pode conter tório em formas mais concentradas (HEDRICK, 1985).

Os grupos de população com potencial de exposição a este elemento, em níveis mais elevados, são pessoas que: consomem grandes quantidades de alimentos cultivados em áreas de elevado *background*, pessoas que residem em casas construídas com materiais de construção com elevada concentração de isótopos radioativos (incluindo, os construído em solo com altos níveis de radiação de fundo), e as que vivem perto dos locais de eliminação de resíduos radioativos e minas desativadas. Linsalata et al (1987) analisaram legumes cultivados em duas áreas perto de São Paulo, Brasil, que continha alta radioatividade natural, e concluiu-se que os vegetais cultivados nesses solos, contêm mais tório, comparados com os vegetais que crescem em solos com níveis normais de radiação (ATSDR, 2014).

2.4.3 Distribuição do Th no mundo e no Brasil

O Th constitui aproximadamente 0,0015% da crosta terrestre, principalmente associado a terra-raras e a minérios de urânio. Também pode ser encontrado em depósitos primários de magmas graníticos e pegmatitos, em depósitos secundários de areias e de "placers" em foz de rios em regiões graníticas (AMARAL, 2006).

Destaca-se que os dados sobre as reservas de tório são bem inferiores aos do urânio. A reserva mundial de tório é estimada em torno de 500.000 toneladas de ThO₂ (MEZRAHI, 2005). As grandes fontes são os depósitos de areia monazítica (explorada em razão do seu teor em óxidos de terra-raras, 55%-60%) na Índia, Brasil, Estados Unidos, China, Austrália e Malásia (EISENBUD, 1987).

A ocorrência de tório no Brasil foi primeiramente observada em 1885 por Gorceix, em cascalhos diamantíferos de Minas Gerais e Bahia, na forma de monazita e xenotíneo. Pouco depois, foi verificada a presença de monazita nas areias auríferas e em produtos de decomposição de rochas graníticas no Rio de Janeiro. No fim do século passado, foram descobertas grandes quantidades de areias monazíticas em praias do sul da Bahia e do Espírito Santo (JULIÃO, 1998).

Atualmente, os direitos de exploração são exercidos pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil S/A) pela matéria-prima na fabricação de sais de terras-raras, estocando-se o tório sob a forma de hidróxido. Estima-se que as jazidas da INB, no litoral dos estados do Rio de Janeiro, Espírito Santo e da Bahia estão situados ao redor de 50.000 toneladas de monazita. É possível que existam outras empresas que tem a monazita como subproduto de suas jazidas. Mas as ocorrências conhecidas e reportadas do tório, não foram alvo de prospecção, sendo muito difícil a quantificação das reservas (AYOUB, 1999).

2.4.4 Rota de entrada e exposição

Ingestão, inalação e contato dérmico são, também, rotas de entrada para o tório no organismo humano. A principal forma é através da inalação por poeira contaminada. Depois de inalado, pode ser expelido (espirrar ou tossir) em pouco tempo. Eventualmente, algum tório pode ficar retido nos pulmões por longos períodos de tempo. No entanto, na maioria dos casos, a pequena quantidade presente nos pulmões, deixa o corpo nas fezes e urina em poucos dias (QUÉBEC, 2014).

Apenas uma pequena quantidade do tório que se inala ou ingira, através de alimentos, água ou solo, consegue alcançar o sistema sanguíneo. Depois da ingestão, quase tudo também é eliminado através das fezes. Uma pequena quantidade pode depositar-se nos ossos e permanecer por muitos anos. O tório também pode entrar no corpo através da pele, por solução de continuidade (QUÉBEC, 2014).

A absorção através dos pulmões depende do tamanho da partícula de aerossol que foi inalada, aumentando o tamanho da partícula (> 2 µm), aumenta-se a possibilidade de deposição no trato respiratório (ATSDR, 2014).

2.4.5 Distribuição e toxicidade

Embora a ingestão através do ar possa ser responsável por menos de 1% da ingestão total, a absorção através dos pulmões corresponde a cerca de 2/3 da absorção máxima no corpo. Isto é devido à baixa taxa de absorção gastrointestinal (0,02%) em seres humanos. A ICRP-1979 assume que apenas 5% de todo tório inalado é absorvido pelos pulmões e, assim, transferido para o sangue.

Os dados de autópsias de pessoas ambientalmente expostas ao tório, indicaram que os gânglios linfáticos pulmonares continham os mais altos níveis deste elemento (média de 53,4 µg/kg), seguido pelos pulmões (média de 5,4 µg/kg, variando 1,5-16 µg/kg) e ossos (média de 0,55 µg/kg, variando 0,2-9,0 µg/kg). Este estudo estimou que a ingestão diária de tório através de alimentos, água e inalação foi de 2,29 mg/dia, sendo a maioria, a partir de alimentos e água (2,27 mg/kg) (ATSDR, 2014).

A forma química do tório que é inalado, ingerido, injetado ou depositado na pele, determinará sua distribuição, absorção e excreção, conseqüentemente também, seus efeitos tóxicos.

2.4.6 Efeitos do Th na saúde humana

Os dados relativos aos efeitos na saúde humana sugerem que o Th pode representar uma ameaça potencial para a população exposta. Algumas evidências de doença respiratória e aumento da incidência de câncer foram encontrados após exposição por inalação e uso deste elemento como contraste (HARRISON e DAY, 2008).

O tório por ser um emissor alfa e poder depositar-se nos tecidos ósseos, pulmonar e rins, a possibilidade de desenvolvimento de câncer, existe. Por ter uma meia-vida longa, os efeitos radiológicos são manifestados após um período de latência de 20-30 anos. A toxicidade química do tório foi testada usando principalmente seu isótopo Th-232, onde foi observada inicialmente uma baixa toxicidade, evidenciada pela ausência de efeitos sistêmicos iniciais em pacientes injetados com Thorotrast (ATSDR, 2014). Porém, efeitos adversos posteriores, descontinuaram seu uso.

Há Evidência para a carcinogenicidade do dióxido de tório (ThO₂), devido a estudos epidemiológicos em acompanhamento dos pacientes que receberam injeções intravenosas de Thorotrast. Um excesso de tumores hepáticos (principalmente colangiocelular e

hemangiossarcoma) foi observado nesses pacientes. Elevado número de câncer, como leucemia (todos os tipos, exceto leucemia linfóide crônica) e câncer ósseo, foram relatados.

O dióxido de tório foi listado no Segundo Relatório Anual sobre Carcinógenos (1981), estudos realizados pela Agência Internacional para Pesquisa em Câncer- IARC confirmaram conclusões dos estudos anteriores, principalmente no risco relativo de mortalidade em casos de câncer de fígado. Sendo o hemangiossarcoma, tipicamente um tumor muito raro, apresentou-se responsável por cerca de um terço dos tumores. O risco de leucemia foi aumentado de 11 a 20 vezes em doentes tratados com Thorotrast (IARC, 2001). A ATSDR (1999) também relata um aumento em casos de câncer nos rins, baço e pâncreas, em pessoas expostas ao tório.

Estudos com trabalhadores expostos demonstraram um aumento de doenças pulmonares (ATSDR, 1999). Aumento na incidência de anomalias cromossômicas, hepatopatias e efeitos sobre o sangue, também tem sido encontrado.

Uma vez que o tório é radioativo, e podendo ser armazenado no osso por um longo período de tempo, o câncer ósseo é uma preocupação potencial para pessoas expostas. Não se observou evidências em efeitos teratogênicos ou na fertilidade.

A presença de grandes quantidades de tório no meio ambiente, pode resultar em exposição a produtos de decaimento radioativos de alto risco, tais como rádio e radônio. Sujeitos assim, também aos efeitos deletérios atrelados a estes elementos.

2.4.7 Excreção

Após a inalação (principal via), ocorre depuração ciliar dos pulmões para o trato gastrointestinal, tornando a via primária de excreção através das fezes. Este tipo de excreção pode ser responsável por até 97% do total eliminado pelo organismo (QUÉBEC, 2014).

As meias-vidas biológicas do Th-232 e Th-230 nos pulmões de indivíduos que vivem nas proximidades de minas de urânio foram 5,3 e 1,4 anos, respectivamente. Em condições de exposição natural, o isótopo Th-232 é aparentemente mais retido nos pulmões do que o isótopo Th-230. Determinou-se que mais de 95% da quantidade ingerida é excretada nas fezes em um período de 2-4 dias (ATSDR, 2014).

2.5 Biomonitoração (BM)

Biomonitoramento humano (BMH) é definido no campo da saúde pública, como a avaliação da exposição humana a uma substância química, através da medição dessa substância, do seu metabolito(s) ou produto de reação(s); em matrizes como: sangue, urina, leite, saliva, tecido adiposo, ou outro tecido de um indivíduo (NEEDHAM et al, 2007). Zielhuis (1984) afirma que o BMH tem como objetivo, também, avaliar a exposição e o risco à saúde dos indivíduos expostos, comparando os dados observados a um nível de referência e, se necessário, levar a ações corretivas (ANGERERA et al, 2007).

A determinação de substâncias químicas nos fluidos do corpo humano foi usada pela primeira vez em medicina do trabalho, para a proteção da saúde de trabalhadores expostos. A determinação de chumbo e de metabólitos do benzeno no sangue e na urina foram os primeiros exemplos de BMH (ANGERERA et al, 2007).

Os dados obtidos através do BMH fornecem evidências diretas de exposição humana a substâncias químicas naturais e sintéticas. Este interesse em informações de biomonitoramento para fins de toxicologia e saúde humana têm aumentado consideravelmente. Este aumento foi provocado principalmente pelas novas técnicas analíticas que são capazes de detectar um número cada vez maior de produtos químicos, em concentrações cada vez mais reduzidas em amostras do corpo humano (CLEWELL et al, 2008).

BMH é indispensável para a estimativa do risco para a saúde humana. Pois, através dela, pode se mensurar a absorção dessas substâncias. Esta é uma informação relevante que complementa a fornecida por uma análise ambiental de ar, água, poeira doméstica, etc (ANGERERA et al, 2007).

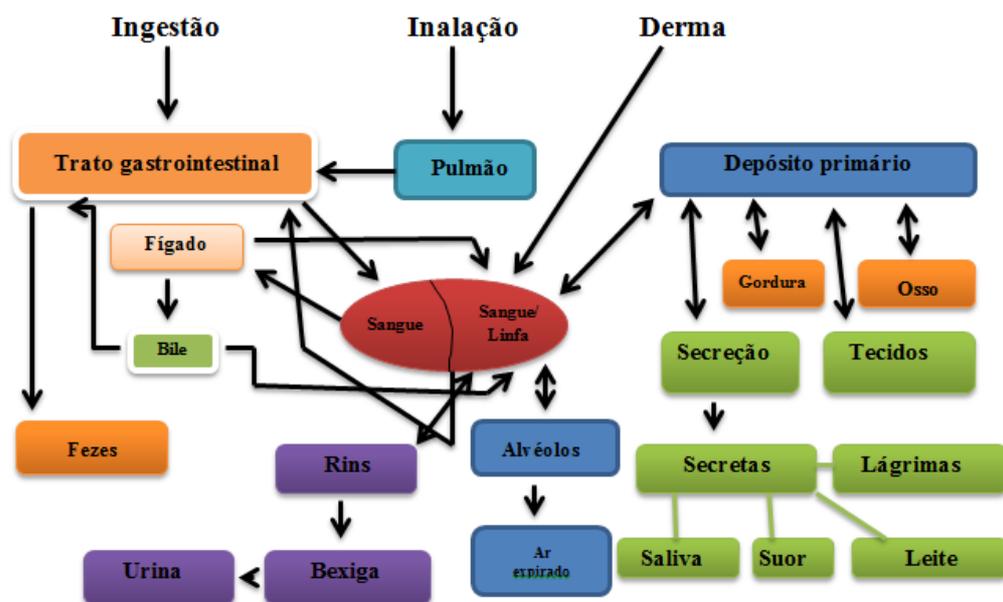
Este tipo de avaliação pode ser empregado em diferentes situações, tais como: identificação e eliminação de possíveis fontes de exposição; para análise da eficácia de proibições ou restrições; identificar relações entre a exposição e as doenças ou anomalias desenvolvidas; mapear a distribuição geográfica das regiões contaminadas e encontrar relações entre carga química corporal e hábitos alimentares ou de exposição no local de trabalho. Além disso, estes estudos de biomonitorização humana é uma ferramenta útil para avaliar a exposição química ambiental da população a metais de bioacumulação, e são necessários, a fim de impor medidas para evitar ou minimizar seus efeitos à saúde (ESTEBAN e CASTAÑO, 2009). É bem conhecido que alguns produtos químicos podem

levar a efeitos adversos e diferentes doenças humanas. Deve, portanto, tomar medidas de controle para reduzir a exposição, tanto quanto possível, a fim de evitar esses efeitos adversos (CDC, 2005).

A absorção de substâncias químicas provenientes do meio ambiente ocorre por três vias principais: a absorção dérmica, inalação e ingestão; que levam a uma concentração ou carga corporal do produto químico. Esta carga é determinada pelas propriedades físicas e químicas da substância, do tempo de exposição e das características fisiológicas do indivíduo (susceptibilidade individual). A concentração final é um resultado da absorção, distribuição (ligação tecidual), metabolismo e excreção.

Os produtos químicos absorvidos podem ter comportamentos diferentes. Pode ser eliminado sem transformação, metabolizado e excretado, armazenado e excretado lentamente, ou submetido a uma combinação de todos estes processos (NEEDHAM et al, 2005). As propriedades dos produtos químicos e variabilidades individuais irão determinar a magnitude destes processos e o destino final do produto químico. Podendo ser excretado em matrizes, como urina, saliva, leite materno ou fezes, armazenada em matrizes, como o tecido adiposo ou osso (ESTEBAN e CASTAÑO, 2009). A Figura 5 ilustra as possíveis rotas das substâncias químicas no organismo.

Figura 5 - Rotas das substâncias químicas no organismo.



Fonte: Needham (2005).

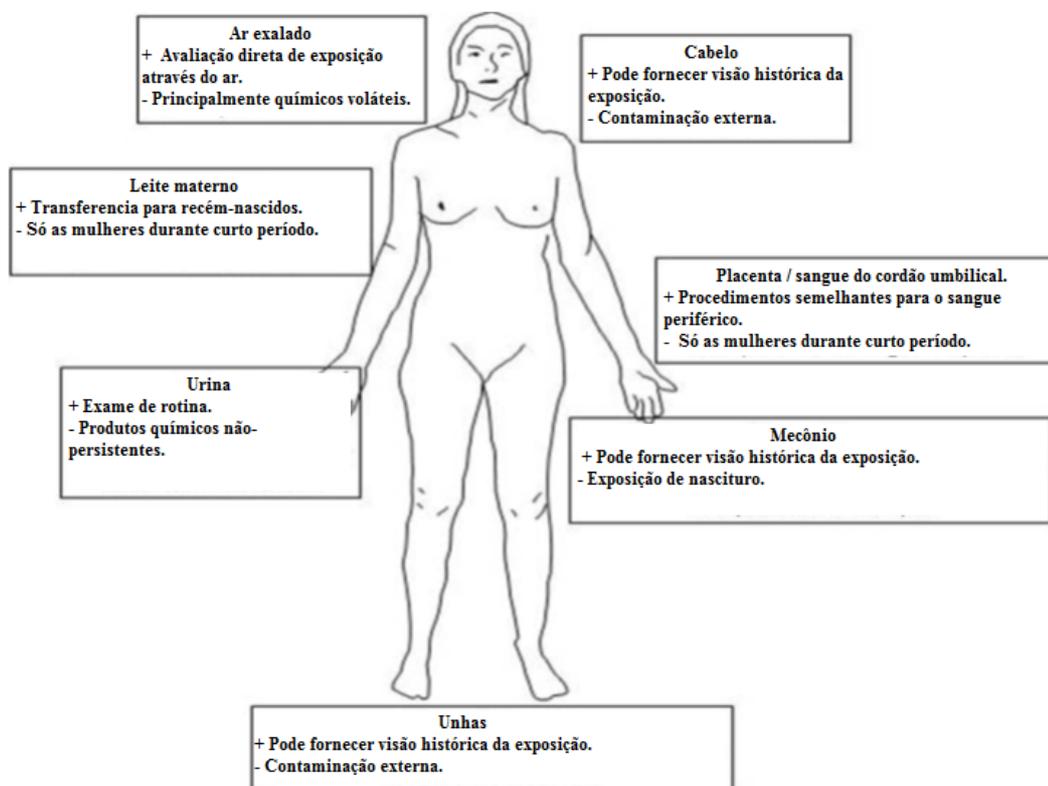
O conhecimento da toxicocinética dos químicos e das características dos órgãos alvo também é essencial para seleção da matriz correta para análise. Esta matriz ideal deve ter várias características, por exemplo, deve ser acessível, em quantidades suficientes para a análise, sua obtenção não deve representar um risco para a saúde do doador, deve conter níveis químicos detectáveis pelas técnicas disponíveis e devem refletir a carga corporal. Uma característica adicional é a sua facilidade de coleta e armazenamento.

2.5.1 Seleção da matriz biológica

A seleção da matriz biológica é direcionada pela substância química monitorizada, pela sua toxicocinética, pelas características da população (faixa etária, estado de saúde, e questões culturais), além do cenário de exposição (NEEDHAM et al, 2007).

Materiais biológicos devem ser facilmente acessíveis, em quantidades suficientes sob condições de rotina e sem desconforto inaceitável e risco à saúde para o indivíduo. Estudos indicam que a utilização de matrizes biológicas não invasivas é menos preocupante para os doadores e, conseqüentemente, teria uma maior aceitação nos estudos com voluntários. Por estas razões sangue e urina são as matrizes biológicas mais comumente usadas. O sangue, por ser um compartimento central, está em equilíbrio com todos os órgãos. A urina é ainda mais facilmente obtida e em grandes volumes, permitindo acesso à determinação de concentrações muito baixas de produtos químicos provocados por exposição ambiental. Cabelo, ar pulmonares, dentes, unhas e saliva também são matrizes utilizadas para fins de biomonitoração (ANGERERA et al, 2007). Figura 6 ilustra algumas matrizes e suas características positivas e negativas.

Figura 6 - Matrizes e suas características.



Fonte: ANGERERA et al (2007).

Não existe uma matriz ideal para todas as situações. Dependendo das características da substância química alvo e do doador, uma matriz vai ser mais adequada do que outra (ESTEBAN e CASTAÑO, 2009).

Em geral, produtos químicos absorvidos com meias-vidas biológica curta (químicos não persistentes) são eliminados na urina ou, se forem voláteis, são eliminados principalmente pelo ar expirado (respiração). Por outro lado, os produtos químicos persistentes, uma vez absorvidos e distribuídos, são armazenados em locais de deposição, tais como tecido adiposo, ossos e os dentes, onde suas concentrações estão em equilíbrio com o sangue e são eliminados lentamente (NEEDHAM et al, 2005).

2.5.2 Matriz sangue

O sangue é um fluido indispensável à vida, que circula pelo coração e vasos sanguíneos, levando oxigênio e nutrientes aos tecidos e resíduos catabólicos inúteis para os pulmões, fígado e rins, onde são excretados do organismo (BAIN, 1998). A constância da sua composição química e suas propriedades físicas asseguram condições ideais para o funcionamento das células e do organismo como um todo (VERRASCO, 2005).

O sistema hematopoiético constitui-se num complexo formado por órgãos hemoformadores (medula óssea, gânglios linfáticos, baço e fígado) e o sangue. Nos seres humanos adultos, o principal órgão hemoformador localiza-se na camada óssea medular do esterno, costelas, vértebras e ossos ilíacos (CAZARIN, 2005).

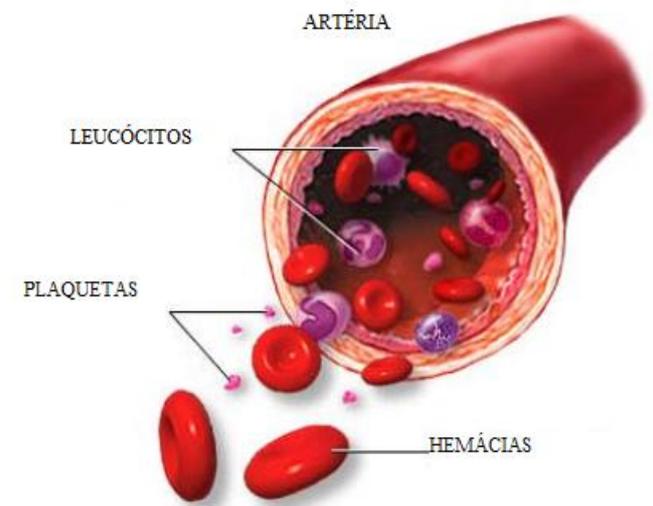
2.5.2.1 Composição sanguínea

O sangue é uma suspensão de células (glóbulos brancos, vermelhos e plaquetas) em um líquido complexo, chamado plasma, constituído por água, sais minerais, vitaminas, proteínas, glicídios e lipídios. É constituído de duas frações combinadas, sendo 55% para o plasma e 45% para as células. A porção acelular ou plasma é constituído de 91,5% de água que serve de solvente das substâncias orgânicas e minerais e ainda de veículo para as células, moléculas e íons. Os restantes 8% são formados por proteínas, sais e outros constituintes orgânicos em dissolução. A porção celular apresenta três tipos de células em suspensão no plasma (VERRASCO, 2005):

- A) Glóbulos vermelhos, hemácias ou eritrócitos.
- B) Glóbulos brancos ou leucócitos.
- C) Plaquetas ou trombócitos.

A Figura 7 ilustra a distribuição dessas células nos vasos sanguíneos.

Figura 7 - Artéria e células sanguíneas.



As hemácias apresentam como principal função o transporte de oxigênio o qual é realizado pela hemoglobina. As células leucocitárias têm função de conferir imunidade ao organismo e as plaquetas estão relacionadas com o processo de coagulação sanguínea (CAZARIN, 2005).

2.5.2.2 Hematopoiese

A Hematopoiese (formação das células do sangue) abrange o estudo de todos os fenômenos relacionados com a origem, com a multiplicação e a maturação das células primordiais ou precursora das células sanguíneas, no nível da medula óssea. A hematopoese se divide em dois períodos (VERRASCO, 2005):

I) Período Embrionário e Fetal: Iniciando no primeiro mês de vida pré-natal, surgem as primeiras células fora do embrião, são os eritroblastos primitivos. Na sexta semana, tem início a hematopoiese no fígado; o principal órgão hematopoiético nas etapas inicial e intermediária da vida fetal. Na fase intermediária da vida fetal, o baço e os nodos linfáticos desempenham um papel menor na hematopoiese, mas o fígado continua a dominar essa função. Na segunda metade da vida fetal, a medula óssea torna-se cada vez mais importante para a produção de células sanguíneas.

II) Período Pós-natal: Logo após o nascimento, cessa a hematopoiese no fígado, e a medula passa a ser o único local de produção de eritrócitos, granulócitos e plaquetas. As células-tronco e as células progenitoras são mantidas na medula óssea. Os linfócitos B continuam a ser produzidos na medula e órgãos linfoides secundários e os linfócitos T são produzidos no timo e também nos órgãos linfoides secundários. Ao nascer o espaço medular total é ocupado pela medula vermelha. Na infância, apenas parte desse espaço será necessária para a hematopoese; o espaço restante fica ocupado pelas células de gordura. Mais tarde, apenas os ossos chatos (crânio, vértebras, gradil torácico, ombro e pelve) e as partes proximais dos ossos longos (fêmures e úmeros) serão locais de formação de sangue.

2.5.2.3 Uso de sangue em BMH

O sangue é uma matriz ideal para a maioria dos produtos químicos porque o tecido sanguíneo está em contato com todo o organismo e em equilíbrio com todos os órgãos e tecidos, onde os produtos químicos são depositados (ESTEBAN, CASTAÑO, 2009). Por isso, ele tem sido amplamente usado em diversas pesquisas (SMOLDERS et al , 2009).

O tecido sanguíneo é um dos mais populares matrizes usadas para determinar biomarcadores, como medicamentos, metais, e contaminantes orgânicos (pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) no corpo humano. Dependendo do tipo de biomarcador, as medições podem ser realizadas em sangue total, soro, plasma, ou tipos celulares sanguíneos específicos (p. ex., linfócitos) (ALVES et al, 2014).

O sangue é o meio que transporta produtos químicos e seus metabólitos no organismo. Por isso, a maioria dos biomarcadores presentes no corpo pode ser encontrada nesta matriz, durante determinado período de tempo, depois da exposição (NIOSH, 1998).

Um produto químico no sangue está em equilíbrio dinâmico com várias partes do corpo: o local de entrada, os tecidos em que o produto químico é armazenado e os órgãos em que ele é metabolizado ou do qual ele é excretado. Entre as vantagens da utilização desta matriz é: (1) A composição do sangue bruto é relativamente constante entre os indivíduos. Isso elimina a necessidade de correção devido às diferenças individuais; (2) A obtenção é simples e com bom atendimento pode ser realizado com pouco risco de contaminação (NIOSH, 1998).

Do ponto de vista científico, esta matriz tem sido a preferencial para muitos contaminantes, tais como BFRs, bifenilas policloradas (PCB), pesticidas e metais, por ter uma

comunicação com todas as regiões do organismo. No entanto, cada vez mais esforços estão sendo empreendidos para encontrar alternativas (i.e., não invasivas) de amostragem para substituir a colheita de amostras de sangue (ALVES et al, 2014).

A principal desvantagem da utilização do sangue na biomonitoração humana é o de que se trata de uma matriz invasiva e, portanto, pode ter um efeito adverso sobre o participante voluntário em estudos epidemiológicos. Além disso, os montantes que podem ser coletados são limitados, considerando que outras matrizes como urina pode ser coletada em quantidades maiores e através de métodos não invasivos. Apesar destas desvantagens, sangue é amplamente empregado sobre biomonitoração humana, apesar de o seu uso ser limitado em alguns casos, como, por exemplo, a biomonitoração em crianças e recém-nascidos (ESTEBAN, CASTAÑO, 2009). Da mesma forma, a amostragem não invasiva é preferível em grupos particularmente vulneráveis, como as mulheres grávidas, idosos, ou pessoas com doenças crônicas. Por último, a coleta destas matrizes necessita menos de pessoal especializado para amostragem, os custos associados com grande desenho amostral podem ser significativamente reduzidos (SMOLDERS et al, 2009).

No entanto, se escolhido com cuidado, as matrizes não invasivas podem oferecer valiosa adição de informação sobre a evolução da exposição (mecônio, cabelo, unha), a transferência de contaminantes entre mãe e filho (placenta, cordão umbilical, leite materno) ou a presença de substâncias voláteis ou rapidamente metabolizadas (saliva, ar exalado, a urina). De longe, a mais vantajosa propriedade da forma não invasiva, é a repetição da amostragem, mesmo na população suscetível, é muito menor o estresse sobre os participantes, permitindo uma inclusão muito maior de todas as camadas da população (SMOLDERS et al, 2009).

2.5.3 Matriz cabelo

Os seres humanos possuem em média cinco milhões de pêlos (cabelo). Existem três tipos característicos (LAI-CHEONG e MCGRATH, 2009):

- **Lanugem:** perdido logo após o nascimento;
- **Penugem:** cabelo fino, distribuído principalmente sobre o corpo;
- **Pêlos terminais:** mais comprido e mais grosso.

O crescimento do cabelo varia entre 0,7 e 3,6 cm/mês, uma média de 1 cm/mês é geralmente bem aceito (WENNIG, 2000). É um crescimento dinâmico e consiste de três

fases: *Fase anágena*, em que o cabelo está crescendo ativamente (cerca de 84% dos cabelos estão na fase anágena, com duração de 3 a 10 anos); *Fase catágena* durante o qual o cabelo para de crescer, mas a atividade celular continua dentro do centro germinativo do folículo piloso (cerca de 1% dos cabelos estão na fase catágena que dura de duas a três semanas); e a *Fase telógena*, fase final, durante a qual não há crescimento de cabelo ou atividade do folículo piloso (cerca de 15% de cabelos estão na fase telógena com duração de 3 a 4 meses). Em humanos, estas três fases ocorrem simultaneamente, em diferentes cabelos. Cada fio de cabelo humano normalmente sofre de 10 a 20 ciclos completos de cada fase durante a vida (LAI-CHEONG e MCGRATH, 2009).

Apesar de parecer ser uma estrutura uniforme, diferindo nos indivíduos apenas na cor e quantidade, o cabelo é uma complexa parte da anatomia cuja biologia ainda é parcialmente entendida. Para compreender o papel do cabelo na análise de elementos, é necessário um prévio entendimento de suas características (HARKEY, 1993).

2.5.3.1 Anatomia do cabelo

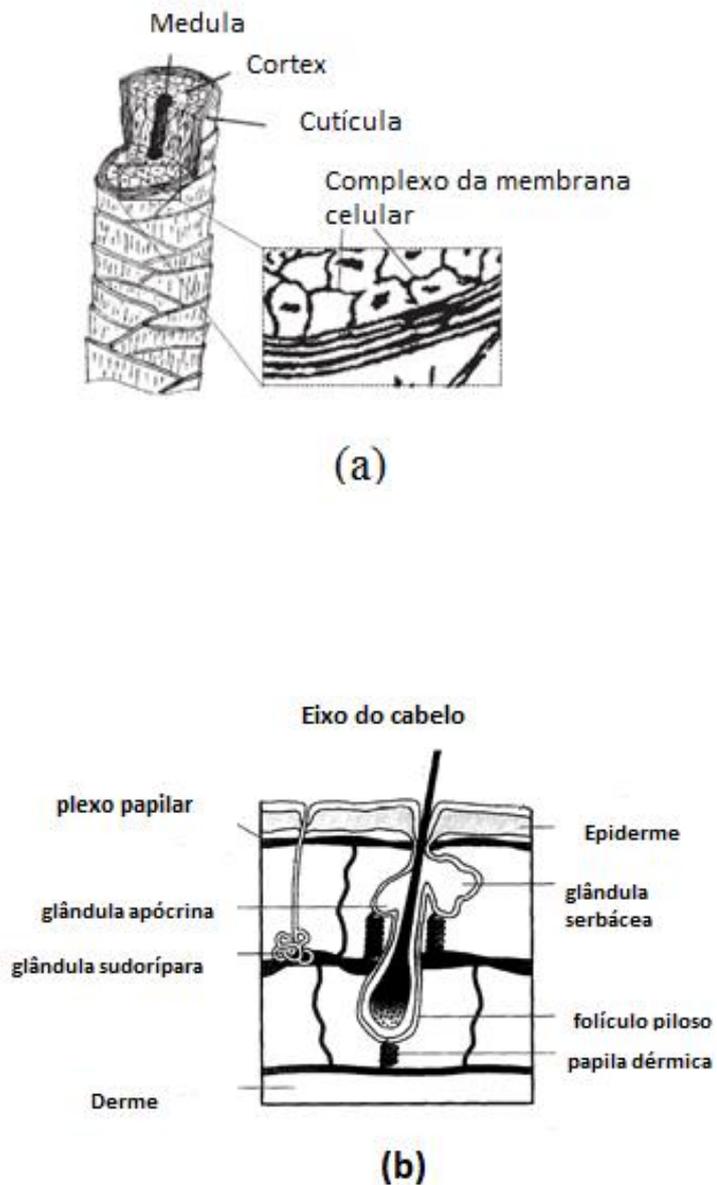
O cabelo é um tecido complexo e um anexo da pele, com origem no folículo piloso, cujo centro de germinação é formado por células que estão em proliferação ativa (WENNIG, 2000). Formando uma estrutura cilíndrica composta por células altamente compactadas. No homem, o diâmetro de cada haste é de 15 a 120 μ m, dependendo do tipo de cabelo e da região do corpo. O cabelo contém uma família de proteínas ricas em enxofre, chamada de queratina. Resultando, assim, numa estrutura bastante forte e estável (HARKEY, 1993).

A haste não é uma fibra homogênea, mas consiste de células queratinizadas ligadas pelo complexo da membrana celular, que juntos formam três estruturas: cutícula, córtex e medula (PRAGST e BALIKOVA, 2006). Estas três zonas são concêntricas: a cutícula, que é o revestimento externo; o córtex, compondo a maior parte que fornece força para o eixo do cabelo; a medula, área central, porém não está sempre presente (LAI-CHEONG e MCGRATH, 2009). A Figura 8 (a) ilustra a distribuição destas zonas.

Origina-se a partir do folículo piloso localizando-se 3 a 5 mm abaixo da superfície da pele. Este folículo é rodeado por sistemas que fornece os materiais metabólicos necessários para o crescimento do cabelo (PRAGST e BALIKOVA, 2006).

Há três glândulas que estão associadas ao folículo piloso - a apócrina, sebácea e glândula sudorípara. Devido as suas secreções banharem o eixo do cabelo, essas glândulas podem ser possíveis fontes de oligoelementos no cabelo. É possível que suas secreções sejam também os veículos para a transferência de drogas no cabelo (HARKEY, 1993). A Figura 8 (b) ilustra a região.

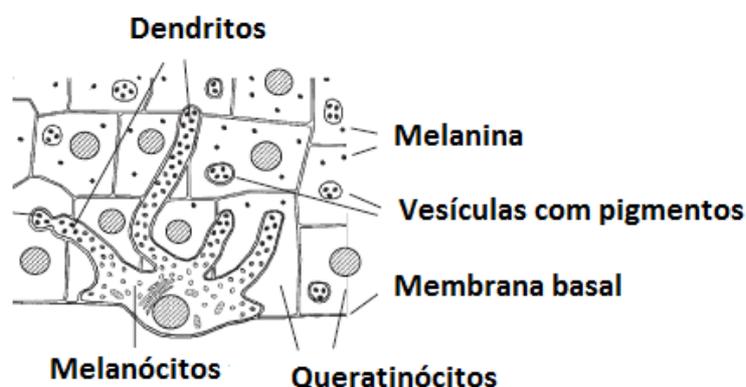
Figura 8 - (a) e (b) Diagrama simplificado do eixo do cabelo e seus anexos.



Fonte: PRAGST e BALIKOVA (2006). Adaptado.

O centro de germinação em torno do folículo piloso é formado por células da matriz (queratinócitos e melanócitos) presentes na membrana basal (Figura 9). O complexo da membrana celular é constituído por proteínas de origem e um complexo proteico-lípido de membranas celulares anteriores. Esta parte do cabelo é mais vulnerável ao ataque químico e mecânico e é, também, um ponto importante de difusão para a incorporação e eliminação de drogas (PRAGST e BALIKOVA, 2006).

Figura 9 - Estrutura e constituintes do eixo do cabelo.



Fonte: PRAGST e BALIKOVA (2006). Adaptado.

2.5.3.2 Composição do cabelo

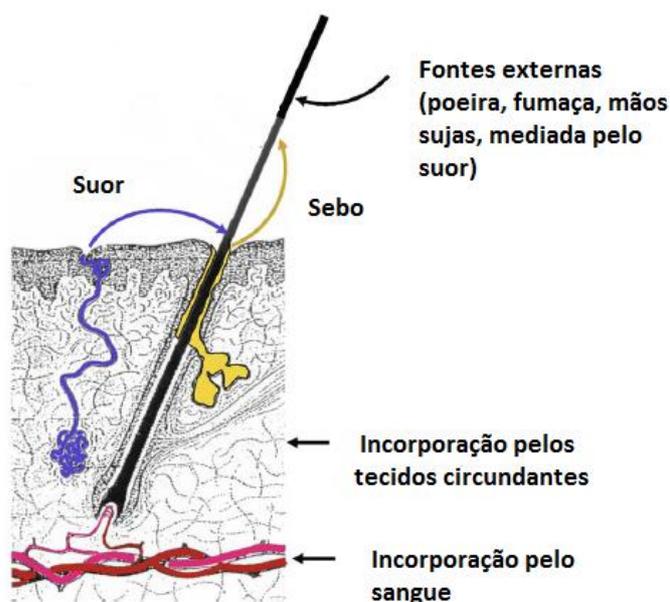
O cabelo humano é constituído por cerca de 65-95% de proteína, 15-35% de água, e 1-9% de lípidos. O conteúdo mineral do cabelo é 0,25-0,95% (peso seco). Tanto os elementos traços quanto metais pesados podem ser encontrados no cabelo humano. O material lipídico encontrado no cabelo é derivado do sebo das secreções da glândula apócrina e consistem em ácidos graxos livres, mono di, e triglicéridos, ésteres de cera, hidrocarbonetos e álcoois. O cabelo humano contém relativamente grandes quantidades de ácidos de hidrocarbonetos de cadeia lateral amino (glicina), a cadeia lateral hidroxilo aminoácidos (treonina), amida de ácidos de cadeia lateral amino primário (e aspártico ácido glutâmico), ácidos dibásicos aminados (lisina), bem como cisteína (dissulfureto) e aminoácidos fenólicos (tirosina) (HARKEY, 1993).

2.5.3.3 Incorporação e eliminação de químicos no cabelo

Os mecanismos precisos envolvidos na incorporação de drogas em cabelos não estão totalmente esclarecidos e exigem investigações mais aprofundadas. Os modelos de incorporação mais comum assume que produtos químicos, as drogas e outros elementos, penetram no cabelo por difusão passiva dos capilares sanguíneos, em células em crescimento ao longo de um comprimento de 1,2 a 1,5 mm entre o nível de células da matriz e no fim da zona de queratinização do folículo piloso (PRAGST e BALIKOVA, 2006).

Os dados experimentais, no entanto, indicam que as drogas entram no cabelo por vários mecanismos em uma variedade de locais, por fontes e tempos também distintos. Além da incorporação sanguínea, as substâncias podem ser introduzidas, embora com algum atraso, a partir de compartimentos profundos da pele durante a formação da haste do cabelo. Outro mecanismo alternativo importante é, no entanto, a deposição por difusão a partir de sebo ou de secreções de suor para a haste concluída do cabelo. Além disso, as substâncias podem ser depositadas a partir do ambiente externo. A Figura 10 ilustra as possíveis rotas de incorporação e eliminação de substâncias pelo cabelo.

Figura 10 Incorporação e eliminação de substâncias pelo cabelo.



Fonte: PRAGST e BALIKOVA, 2006. Adaptado.

É importante salientar que a natureza das substâncias incorporadas (estrutura, propriedades químicas), bem como as características físicas e fisiológicas do indivíduo (idade, presença de patologias, etc), influencia fortemente no mecanismo que irá dominar (PRAGST e BALIKOVA, 2006).

2.5.3.4 Uso de cabelo para Biomonitoração

O primeiro caso para determinação de substâncias em cabelo humano foi publicado em Caspers: 'Guia Prático de Medicina Legal', por Hoppe, em 1858, onde foi determinado arsênio no cabelo de um corpo exumado, após 11 anos de sua morte (SACHS, 1997).

O uso do cabelo como matriz biológica para análise toxicológica está tornando-a uma matriz clássica, tal como sangue e urina (ESTEBAN e CASTAÑO, 2009). O cabelo já se tornou uma matriz natural em numerosos domínios, tais como o forense e de análise clínica, para a detecção de medicamentos ou drogas de abuso, para avaliação da deficiência de elemento traço ou biomonitorização da exposição a compostos inorgânicos (como metais) (APPENZELLER e SATSAKIS, 2012).

Várias vantagens foram mencionadas para o uso deste material biológico, em estudos de monitoramento, a saber: (i) o caráter menos invasivo de procedimento de coleta que evita a venipunção; (ii) a estabilidade do cabelo, que facilita os processos de armazenagem e transporte; (iii) a elevada concentração de resíduos normalmente encontrado nas amostras, quando comparados com aqueles no sangue e urina, e (iv) a capacidade do cabelo de acumular metais durante longos períodos, refletindo pelo menos 1 ano de exposição (PEREIRA et al., 2004).

O efeito de memória do cabelo, devido ao acúmulo de produtos químicos nesta matriz, e a possibilidade de análise retrospectiva também ascenderam para o seu sucesso em vários contextos, como provas de crime facilitado por drogas ou avaliação da história do consumo de drogas no tratamento da dependência. A janela alargada de detecção, em comparação com os fluidos biológicos, também contribuiu para considerar a análise do cabelo um biomarcador relevante na avaliação de exposições crônicas. A estabilidade tanto da própria matriz e dos compostos aí contidos também são responsáveis pela utilização do cabelo, em alguns casos, até para análise em *post-mortem* (APPENZELLER e SATSAKIS, 2012).

Em oposição, algumas limitações foram descritas, principalmente a ocorrência de contaminação exógena, que contribui para um aumento do conteúdo total de contaminantes.

As principais fontes de contaminantes exógenos são: resíduos de ar poluído ou resíduos de produtos cosméticos ou farmacêuticos (PEREIRA et al., 2004).

Algumas outras restrições foram apontadas para o uso da análise do cabelo (ATSDR, 2001), a saber: (i) a falta de correlação entre as concentrações de elementos traço no cabelo e em outros órgãos-alvo (por exemplo, fígado, rim) ou fluidos corporais (por exemplo, sangue, urina); (ii) a carência de conhecimento científico exato sobre cinética de incorporação de elementos traço no cabelo e; (iii) a insuficiência de dados epidemiológicos para apoiar as previsões de efeitos para a saúde, relacionado com uma concentração específica de cada elemento, em cabelo.

Apesar dessas limitações, o cabelo do couro cabeludo foi considerado uma boa ferramenta de rastreio para avaliar a provável ocorrência de exposições ambientais e para justificar estudos mais extensos (PEREIRA et al., 2004).

2.6 Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente ICP-MS

A escolha de uma técnica analítica adequada, para a determinação da concentração de elementos traço, depende de vários fatores: preparação da amostra, limite de detecção das técnicas disponíveis, precisão, exatidão, faixa de concentração, interferências, duração temporal e custo da análise (PANINHO e SANTOS, 2010).

A Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) foi desenvolvida na década de 1970 por Houk e colaboradores, a primeira publicação ocorreu em 1980. Em 1975, Gray já demonstrava que razões isotópicas podiam ser determinadas, com bons limites de detecção, com a introdução de soluções num plasma de corrente contínua (DCP) (RIBEIRO e CURTIUS, 1999).

O ICP-MS é rotineiramente utilizado em diversos campos, como as ciências geoquímica, ambientais, indústrias de alimentos, química, semicondutores, nucleares, ciência forenses e arqueologia. Após a introdução do primeiro instrumento disponível comercialmente em 1983, a técnica tem melhorado continuamente. Vários fabricantes produzem instrumentos confiáveis e robustos, com baixo limite de detecção (ppt) e alta resolução espectral para detecção de isótopos multielementares (AMMANN, 2007).

A espectrometria de massa é uma técnica analítica que permite separar espécies iônicas pela razão massa/carga (m/z). O plasma acoplado indutivamente é uma fonte de alta

temperatura, apropriada para a atomização e ionização de espécies elementares. Sua capacidade de identificação é usada para íons de elementos compostos simples e moléculas complexas. É possível utilizá-la tanto em análises qualitativas quanto em quantitativas. Cerca de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser determinados. A principal vantagem é a possibilidade de análise multielementar e isotópica rápida com alta sensibilidade. Abaixo são descritos os componentes do ICP-MS e suas funções (NUNES e BARBOSA JUNIOR, 2009).

A) **Sistema de introdução de amostra:** normalmente um nebulizador.

B) **Fonte de íons:** o plasma acoplado (ICP) (fonte de alta temperatura que promove a ionização).

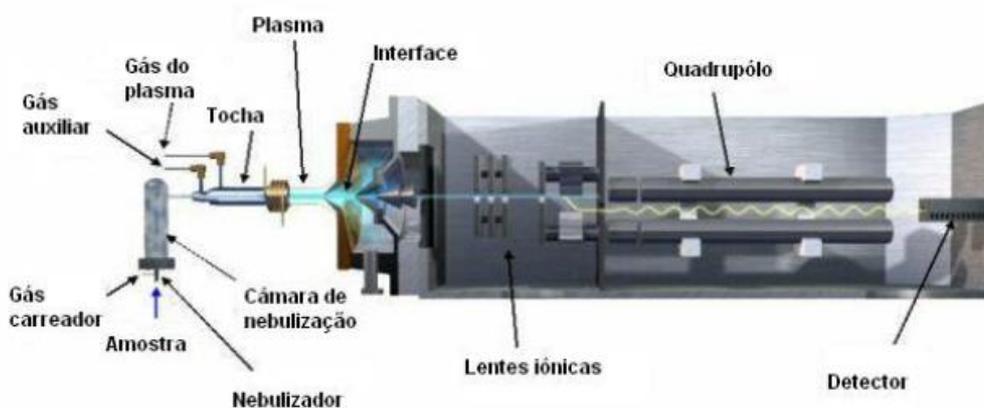
C) **Interface:** promove a focalização dos íons (cone de amostragem e o skimmer).

D) **Sistema analisador de massas:** quadrupolo.

E) **Sistema de detecção de íons:** detector multiplicador de elétrons.

A Figura 11 representa o esquema de um ICP-MS quadrupolo.

Figura 11 - Esquema de um ICP-MS quadrupolo



A) Sistema de introdução de amostra

A primeira etapa consiste na introdução da amostra. Existem várias formas de introdução, e o método depende das características físicas da amostra. Tipicamente, as amostras analisadas no ICP-MS, encontram-se na forma líquida, pois apresentam vantagens de homogeneidade, facilidade de manipulação e disponibilidade de soluções de referências para calibração, entretanto, é possível, em alguns casos, introduzir amostras nas formas

sólidas e gasosas. Se uma amostra sólida requerer análise, o método mais provável de introdução seria através vaporização eletrotérmica. Em vaporizador eletrotérmico, usa-se corrente elétrica para vaporizar rapidamente uma amostra sólida, a qual pode, então, ser arrastada para a tocha do ICP, através do fluxo de $Ar_{(g)}$ (BAZILIO e WEINRICH, 2012).

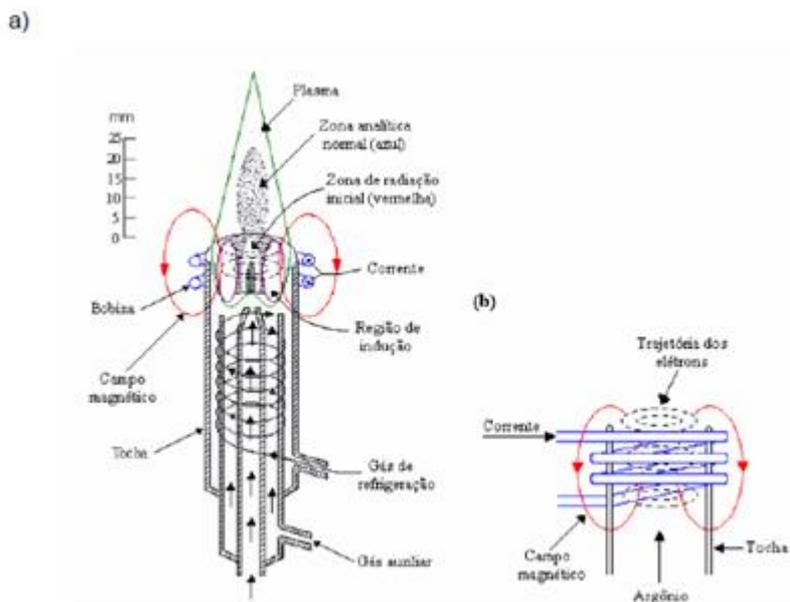
Embora com métodos diferentes, o objetivo é varrer a amostra de interesse para a tocha do ICP, numa forma gasosa ou em aerossol. O sistema típico de introdução de amostra consiste de uma bomba peristáltica, um nebulizador (pneumático ou ultrassônico) e uma câmara de nebulização, que transforma a amostra líquida em um aerossol fino, seguido por uma câmara de nebulização que separa as gotas maiores das menores vindas do nebulizador. O aerossol é, então, transportado para o plasma pelo fluxo do gás nebulizador (Argônio- $Ar_{(g)}$), onde rapidamente sofre dessolvatação, vaporização, atomização e ionização, podendo ocorrer também à formação de óxidos devido a queda de temperatura pela saída do gás no canal central (BATISTA e BARBOSA JUNIOR, 2009).

B) Fonte de íons

O plasma é formado na tocha, onde a amostra sofre rapidamente os processos até a ionização. A tocha consiste de três tubos concêntricos para o transporte de gás. O fluxo de gás externo evita o superaquecimento protegendo as paredes da tocha. O fluxo auxiliar introduzido no tubo intermediário, é utilizado para estabilizar o plasma durante a introdução de amostra. O gás interno chamado de gás de arraste transporta a amostra nebulizada até o plasma (NUNES e BARBOSA JUNIOR, 2009).

O plasma permanece a uma temperatura constante de cerca de $6.000\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante a análise. O aerossol produzido por nebulização entra neste plasma de alta temperatura, onde é, em primeiro lugar, seco até um sólido, e, em seguida, aquece-se a um gás, processo referido como a atomização. Esses átomos irão continuar a viajar através do plasma, absorvendo energia até liberar elétrons, tornando-se ionizado, referido como ionização. Esses íons recém-formados, em seguida, viajam para fora da tocha, rumo à interface (BAZILIO e WEINRICH, 2012). A Figura 12 representa um esquema da tocha do ICP.

Figura 12 - Esquema de uma tocha. a) Tubos concêntricos acoplados a bobina de indução de um gerador de RF, b) Campo magnético.



Fonte: NUNES e BARBOSA JUNIOR (2009).

C) Interface

De um modo geral, a interface pode ser descrita como o ponto em que a amostra, a partir da porção do ICP do instrumento, é introduzida na porção da espectrometria de massa (MS). A parte da interface do instrumento serve para permitir que as porções do ICP e MS sejam acopladas (BAZILIO e WEINRICH, 2012).

O ICP produz, eficientemente, íons monocarregados para o espectrômetro de massa. Para transportar os íons para o espectrômetro, é usada uma interface com bomba de vácuo de múltiplo estágio. Os íons são extraídos do plasma atmosférico para o espectrômetro de massa à baixa pressão por meio de um cone de amostragem de platina que se encontra refrigerado. O orifício deste cone tem aproximadamente 1 mm de diâmetro (BATISTA e BARBOSA JUNIOR, 2009).

Na região de baixa pressão atrás do cone, chamada de skimmer, a maior parte do Ar é bombeado para fora. Os íons são focalizados diretamente no caminho do analisador de massas usando uma série de lentes, os eletrodos, que são submetidos a diferentes voltagens. Os íons são então, separados no analisador de massas (quadrupolo), de acordo com sua razão massa/carga (m/z). A principal função da interface é reduzir a pressão e a densidade do feixe, minimizando a perda de íons. As lentes melhoram a sensibilidade e limites de detecção instrumental (NUNES e BARBOSA JUNIOR, 2009).

D) Analisador de massas quadrupolar

O espectrômetro de massa quadrupolo é o tipo mais comum utilizado em espectroscopia de massa atômica. Um analisador quadrupolar é composto por quatro hastes condutoras paralelas, mantidas numa configuração duas a duas. As hastes opostas são conectadas eletricamente, sendo um par ligado ao positivo de uma fonte de corrente contínua (FCC) e outro ligado ao terminal negativo de uma fonte de corrente alternada (CA), estabelecendo assim, um campo quadrupolar bidimensional no plano x-y. Os íons que entram no espectrômetro são acelerados pelo potencial aplicado nos cilindros, de 5 a 10 V, e viajam na direção z (NUNES e BARBOSA JUNIOR, 2009).

A seletividade do filtro quadrupolar é estabelecida variando a magnitude das voltagens CA e FCC simultaneamente, de forma que sua razão seja mantida constante para cada par de hastes. A variação das voltagens provoca um movimento oscilatório do feixe de íons nas direções x e y. A dispersão do movimento depende da magnitude dos campos (NUNES e BARBOSA JUNIOR, 2009).

Esta é uma propriedade da razão massa/carga (m/z) dos íons individuais. Portanto, íons com uma razão m/z específica reagirão igualmente em relação ao potencial elétrico imposto pelo arranjo quadrupolar. Normalmente, um instrumento quadrupolar consegue separar espécies que diferem por menos de uma unidade de massa. O quadrupolo é um filtro de massa que só permite que os íons, com uma gama limitada de valores m/z , atinja o transdutor. Os íons que não estão na correta razão (m/z) colidem com as hastes ou são bombeados para fora do sistema (BAZILIO e WEINRICH, 2012).

E) Sistema de detecção

A detecção dos íons nos instrumentos mais antigos era feita com uma tela fluorescente. Hoje, as versões mais atualizadas de ICP-MS são dotadas de um sistema de detecção simultânea de íons, tais como o multiplicador de elétrons na qual os íons que atingem sua superfície e ejetam elétrons que, a cada impacto, ejetam mais elétrons formando uma cascata. A cascata de elétrons continua até um pulso mensurável ser criado. Os íons que saem do quadrupolo produzem um sinal amplificado que é processado pelo sistema eletrônico de detecção, enviado para o computador, para processamento de dados (BAZILIO e WEINRICH, 2012).

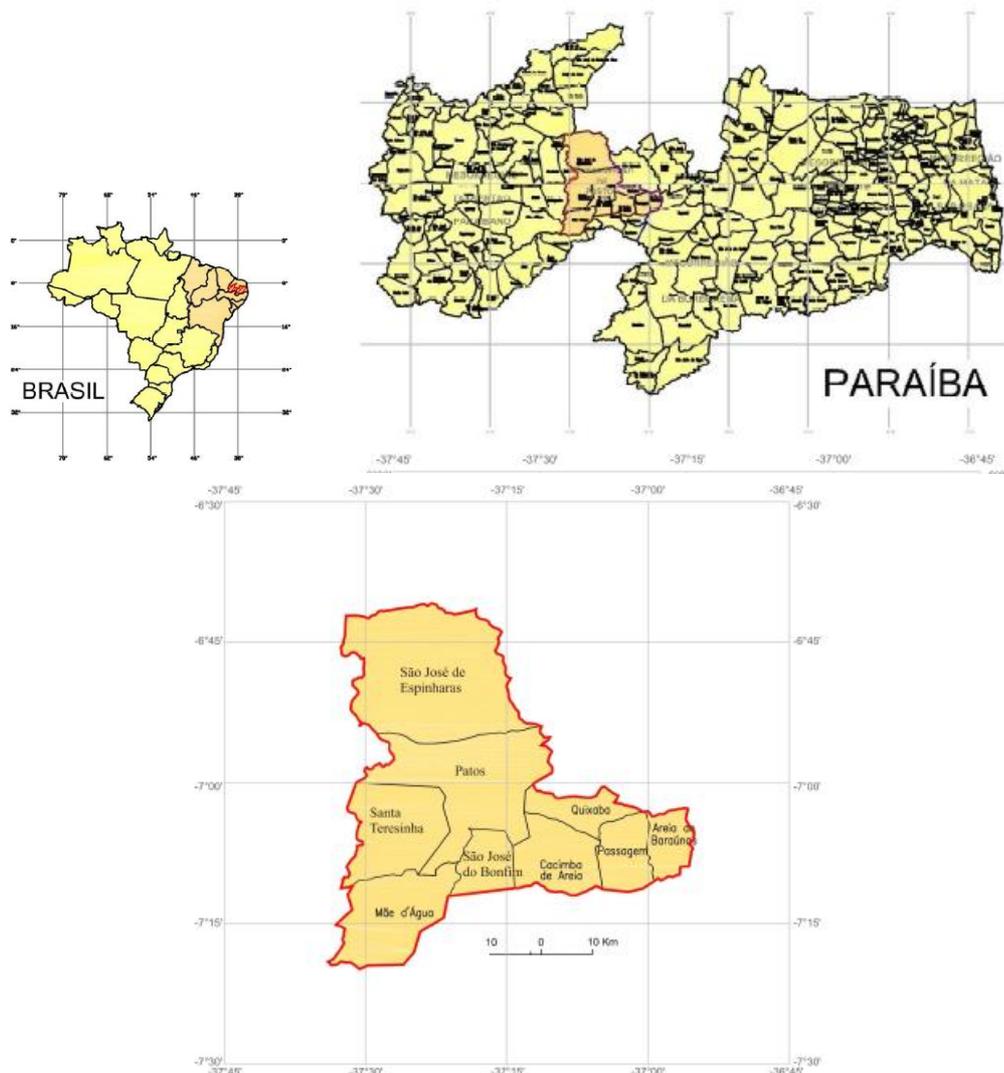
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

O município de São José de Espinharas (código 2514404, IBGE 2014) foi elevado à categoria de município pela lei estadual 2687, de 26-12-1961, desmembrado de Patos. Situa-se no estado da Paraíba (região oeste), Mesorregião do Sertão Paraibano, Microrregião de Patos e Região Metropolitana de Patos. A sede municipal situa-se a uma altitude de 210 metros e possui coordenadas geográficas de 684.980EW e 9.242.839EW. Limita-se ao norte com os municípios de Paulista e Serra Negra do Norte (RN), leste com São José do Sabugí (PB), Ipueira (RN) e São Mamede, oeste com Malta e Vista Serrana, sul com Patos (21 km a Norte-Oeste, sendo esta, a maior cidade nos arredores).

O acesso ao município, a partir de João Pessoa, é feito através da rodovia federal BR-230, leste-oeste, em percurso de 345 km até Patos, passando por Campina Grande, Soledade, Juazeirinho e Santa Luzia. A partir de Patos segue-se rumo norte através da PB-275, em trecho de 20 km até chegar à cidade de São José do Espinharas, sede do município. A Figura 13 ilustra a localização geográfica da área de estudo.

Figura 13 Área de trabalho. Município de São José de Espinharas, Estado da Paraíba, nordeste do Brasil.



Fonte: MARINHO et al, 2011.

O município possui uma área territorial de 725,66 km². População de 4.760 habitantes, com estimativa para 2015, de 4.684 habitantes. A densidade demográfica é de 6,56 habitantes por km² no território do município. A população masculina corresponde a 47,45% (faixa etária mais numerosa de 15 a 19 anos), feminina de 52,55% (faixa etária mais numerosa de 15 a 19 anos). Distribuída em: 66,03% população residente em área rural e 33,97% residentes na área urbana. O total de alfabetizados (acima de 10 anos de idade) corresponde a 56% da população. Do total de domicílio particular permanente 37,05% são atendidos pela rede geral de abastecimento de água, 36,59% possuem lixo coletado, 97,30% possuem energia elétrica e 44,83% possuem banheiro de uso exclusivo do domicílio, com esgotamento sanitário e fossa

do tipo rudimentar. Possui um IDHM (Índice de Desenvolvimento Humano Municipal) de 0,577 (IBGE, 2010).¹

O Município de São José de Espinharas está situado na região de semiárido, possuindo clima quente e seco com estações não definidas. A temperatura média anual é de 28°C. Apresenta uma vegetação do tipo Caatinga. Situa-se na Bacia do Rio Piranhas, sub-bacia do Rio Espinharas, que, na verdade, é um rio temporário, com possíveis cheias na estação das chuvas.

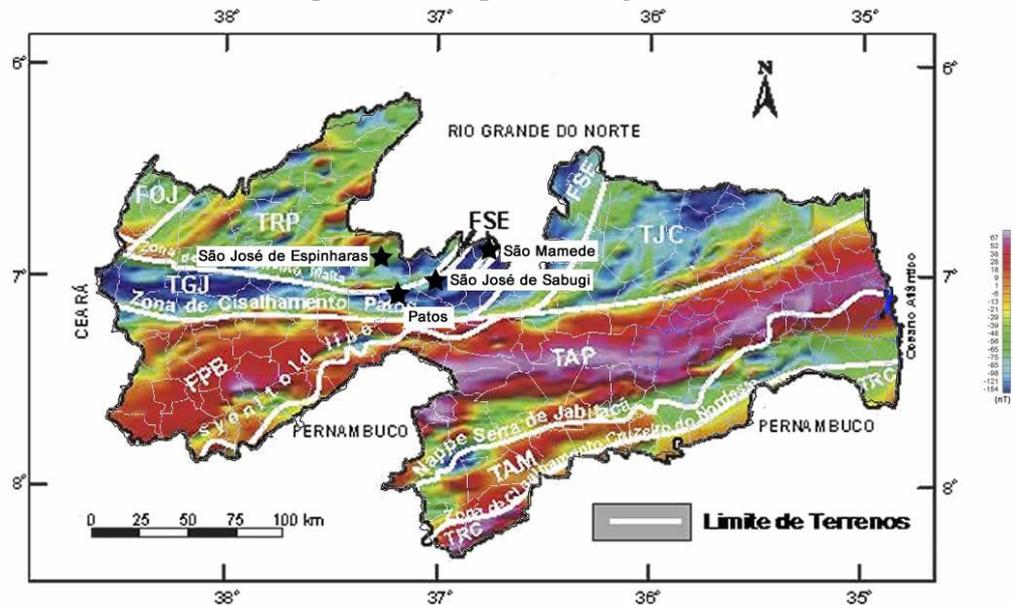
São José de Espinharas já é preconizado um local onde há elevada concentração de urânio em rochas, sendo a quinta maior reserva no Brasil para este elemento. Este município foi escolhido para estudo por apresentar uma jazida de urânio com 12 toneladas de U₃O₈, possuindo um teor médio de 1.200 mg.kg⁻¹ de urânio, jazida esta, já mapeada pelas Empresas Nucleares Brasileiras de Mineração S/A (NUCLAN-NUCLEBRÁS) entre os anos de 1977 a 1982 (DNPM, 2009).

A região estudada está enquadrada na Província Borborema, situada no Domínio Rio Grande do Norte, que é caracterizado por uma faixa neoproterozóica central, a Faixa Seridó (FSE). Todo domínio é intensamente afetado por um expressivo plutonismo granítico brasileiro. Provavelmente, trata-se de magmas férteis, que deram origem a importantes províncias minerais de origem pneumatolítica-hidrotermal, de onde origina o urânio (SANTOS et al., 2002).

São José de Espinharas situa-se no Terreno Rio Piranhas (TRP), um extenso maciço paleoproterozóico retrabalhado no ciclo Brasileiro que, por sua vez, serviu de embasamento para as rochas supracrustais da Faixa Seridó (SANTOS et al., 2002). As zonas de cisalhamento Patos e Malta são grandes corredores tectônicos e podem ter grande importância como percoladores de fluidos mineralizados. A Figura 14 ilustra os padrões aeromagnético e compartimentação tectônica do estado da Paraíba.

¹ O Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDHM) é uma medida composta de indicadores de três dimensões do desenvolvimento humano: longevidade, educação e renda. O índice varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de 1, maior o desenvolvimento humano. São adequados para avaliar o desenvolvimento dos municípios brasileiros (IBGE, 2010).

Figura 14 - Padrões aeromagnético e compartimentação tectônica do estado da Paraíba.



Fonte: Santos et al. (2002). Adaptado

Também foram avaliados os habitantes das cidades de São Mamede, São José do Sabugi e Patos (utilizada como controle). Todas com características socioeconômicas semelhantes, excetuando as características radiológicas, pois São José de Espinharas possui, reconhecidamente, jazida de urânio. Segue abaixo algumas características destas localidades (IBGE, 2010).

Tabela 7 - Cidades estudadas e suas características

| Cidade | Área total/km² | População total | População masculina | População feminina | IDHM |
|------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------|
| São José de Espinharas | 725,656 | 4.760 | 2.259 | 2.501 | 0,577 |
| São José do Sabugi | 206,917 | 4.010 | 2.042 | 1.968 | 0,617 |
| São Mamede | 530,728 | 7.748 | 3.837 | 3.911 | 0,641 |
| Patos | 473,056 | 100.674 | 47.805 | 52.869 | 0,701 |

Fonte: IBGE (2010).

3.2. População estudada

Foram coletadas 81 amostras de sangue e 74 amostras de cabelo de doadores das regiões de estudo citadas. Após serem informados sobre a natureza e importância da pesquisa, assinaram o Termo de consentimento livre e esclarecido, submetidos a um questionário sobre suas características sociais e hábitos (relatados nos APÊNDICES A, B, C e D). Seguindo todas as orientações do Comitê de Ética-UFPE, os doadores foram abordados em suas residências, participando voluntariamente. Os critérios de inclusão foram: residente nas regiões estudadas, em condições de saúde que permitisse sua participação e serem maiores de idade. Não foram avaliados residentes menores de idade, sendo este o critério de exclusão, como também, doadores em condições de saúde que não permitissem a doação e residentes de cidades não analisadas. As características dos doadores, por cidade estudada, encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 Características dos doadores por cidade estudada.

| Cidade | Número de doadores | Sexo feminino (porcentagem) | Média de idade (anos) | Sexo masculino (porcentagem) | Média de idade (anos) |
|-------------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Patos | 5 | 3 (60%) | 41±6,5 | 2 (40%) | 46,50±15 |
| São Mamede | 10 | 6 (60%) | 51±12 | 4 (40%) | 54±15 |
| São José de Sabugi | 16 | 10 (62,50%) | 53±16 | 6 (37,50%) | 46±15 |
| São José de Espinharas | 43 | 24 (56%) | 48±16 | 19 (44%) | 50±20 |
| Total | 74 | 43 (58%) | 49±15 | 31 (42%) | 50±17 |

3.2.1 Coleta

3.2.1.1 Coleta de sangue

Foram coletados 5 mL de sangue venoso em Tubos vacutainer® com heparina (coleta em triplicata, total de 15mL). Não havendo exigências quanto a horário e hábito alimentar ideal que anteceda a coleta, pois o mesmo não interfere na análise. Não foi necessário separar soro-plasma, analisando-se o sangue total. Após coleta o material foi acondicionado sob refrigeração, inicialmente em caixa térmicas para transporte até o local para congelamento das amostras, onde foi conservado entre 2 e 8°C.

3.2.1.2 Coleta de cabelo

As amostras foram coletadas na região occipital dos doadores, logo acima da nuca. Local de coleta padronizado (BORMANN, 2009), onde é menos susceptível à contaminação externa e para a maioria dos indivíduos, existe ocorrência de cabelo.

Coletaram-se segmentos próximos ao couro cabeludo, com comprimento variado, de acordo com cada doador. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno secos e limpos, posteriormente mantidos em local também seco e limpo.

3.2.2 Descontaminação das vidrarias e frascos para análise

Todos os frascos e vidrarias utilizados na análise das amostras foram imersos em solução detergente tipo Extran® MA-02, da marca Merck® por 24 horas. Em seguida, foram lavados com água ultra-pura (resistividade $\geq 18,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Na sequência, os frascos foram imersos por 24 horas em solução aquosa, feita com água ultra-pura, e ácido nítrico (HNO_3) a 10%, obtido por destilação *sub-boiling* a partir de HNO_3 P.A., da Merck®, em destilador de Teflon® *Distillacid*, da marca Berghof®. Por fim, os frascos foram novamente lavados com água ultra-pura e, em seguida, secos em capela de fluxo laminar com filtro de 99,99% de pureza, por 24 horas. O mesmo procedimento foi utilizado para limpeza das cubetas utilizadas no ICP-MS. Todas as análises foram realizadas em ambiente isolado e descontaminado, sendo os frascos abertos apenas dentro de fluxo de ar com filtro de 99,99% de pureza.

3.2.3 Preparação das amostras

3.2.3.1 Preparação das amostras de sangue

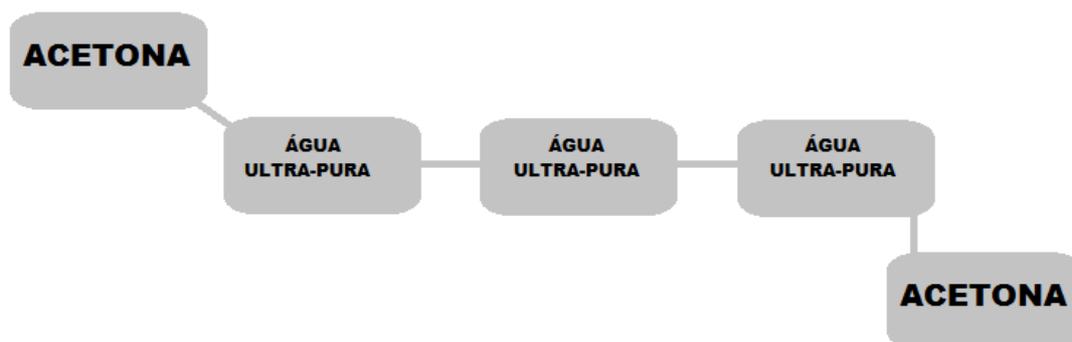
O sangue é uma matriz extremamente complexa, rica em material orgânico (principalmente proteínas). Para análise de elementos traço, é necessário tratamento para liberar o elemento analisado que esteja ligado à proteína e reduzir sua quantidade, visando eliminar interferências (PLOMBLUM, 1997).

Para análise dos elementos em estudo, 2 mL de sangue total foram adicionados a 8mL de HNO₃ a 2%. Seguiu-se para homogeneização da solução em mesa agitadora por 4horas, em temperatura ambiente. Posteriormente, a solução foi centrifugada a 2500 rpm por 15 minutos. O precipitado foi descartado, diluindo-se o sobrenadante até o volume final de 20 mL (BOER et al., 2004).

3.2.3.2 Preparação das amostras de cabelo

As amostras de cabelo destinado à análise foram lavadas para a remoção de contaminantes externos (partículas de poeira, suor, gordura). Para este fim, inicialmente, as amostras foram picotadas (2-3 mm); em seguida, lavadas de acordo com a recomendação da Agência Internacional de Energia Atômica-IAEA (KHUDZARI, 2013), representada esquematicamente na Figura 15.

Figura 15 - Representação esquemática da sequencia de lavagens do cabelo



As amostras foram imersas em 25 mL de cada solução (acetona e/ou água), por vez, sob agitação magnética, durante 20 min cada etapa, seguindo-se para secagem em estufa a 60°C durante 24 h, sendo pesadas e guardadas até a etapa de digestão.

Adicionou-se 4 mL de HNO₃ (*sub-boiling*) a 20 mg de amostra de cabelo lavado e seco, para digestão em forno de micro-ondas (MarsXpress 5 CEM). O programa de digestão teve estágio único, com potência de 900 W, a 80%, por 5 min (KOLACHI et al., 2012). Onde houve completa digestão das amostras. Após a digestão das amostras, as soluções foram adequadamente diluídas pela adição de HNO₃ a 2% até atingir um volume de 40 mL. As amostras, a partir da digestão, foram analisadas em triplicata.

O mesmo procedimento realizado com as amostras foi feito para os brancos (substâncias controle, utilizado com a finalidade de monitorar as eventuais contaminações das amostras ocorridas durante a manipulação). No total, foram 10 brancos produzidos.

3.2.4. Solubilização dos padrões para a verificação da qualidade analítica

Devido à falta de materiais certificados de referência para cabelo e sangue, as amostras foram dopadas com quantidades conhecidas dos elementos analisados (Spike), sendo submetidas exatamente ao mesmo processo de digestão de todas as amostras dos doadores.

Para a verificação da qualidade analítica, utilizou-se seis replicatas analíticas obtidas, fortificada com solução padrão certificada de U e Th (Radiogenic U/Th Isotopic Standard da National Institute of Standards & Technology – NIST), diluídas com solução aquosa de HNO₃ a 2%. O mesmo procedimento foi realizado com a amostra não dopada (branco), posteriormente subtraída seu valor.

3.2.5 Configurações do equipamento

As amostras foram analisadas no Laboratório de Análises Ambientais-CRCN/CNEN-NE, com a utilização de um espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido quadrupolo (ICP-QMS), modelo NexION 300, PerkinElmerSCIEX (Figura 16).

Figura 16 - Espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido.

Fonte: Próprio autor.

Utilizou-se vácuo de $5,0 \times 10^{-7}$ torr, gerado por bombas turbo moleculares, com sistema de introdução de amostras por câmara de nebulização tipo ciclone. As análises foram programadas para três séries de 60 leituras por amostra, tomando-se como resultado final de cada análise a média das 180 leituras. A Tabela 9 descreve as condições operacionais do ICP-MS para as amostras de sangue e das amostras de cabelo.

Tabela 9 - Condições operacionais do ICP-MS para as amostras de sangue e cabelo.

| Parâmetros | Valores para sangue | Valores para cabelo |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| Nebulizer gas flow | 1.03 L min ⁻¹ | 0,99 L min ⁻¹ |
| Auxiliary gas flow | 1,00 L min ⁻¹ | 1,00 L min ⁻¹ |
| Plasma gas | 18,00 L min ⁻¹ | 18,00 L min ⁻¹ |
| ICP RF Power | 1470 W | 1470 W |
| Analog stage voltage | -1642 W | -1642 W |
| Pulse stage voltage | 1000 V | 1000 V |
| Sweeps/reading | 60 | 60 |
| Readings/replicates | 1 | 1 |
| Replicates | 3 | 3 |
| Detector | Pulse | Pulse |
| Scanning mode | Peak hopping | Peak hopping |

3.3 Qualidade da metodologia analítica utilizada

Com o objetivo de demonstrar que o método analítico, nas condições que foi praticado, atendeu as características necessárias para a obtenção de resultados confiáveis e adequados à qualidade exigida (INMETRO, 2010), alguns parâmetros foram considerados a fim de minimizar erros operacionais e sistemáticos, sendo eles: curva de calibração, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão, parâmetros padronizados habitualmente utilizados.

3.3.1 Linearidade

A quantificação de um elemento requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática (equação da reta) usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real (INMETRO, 2010). A Equação da reta é a equação que relaciona as variáveis, representada a seguir:

$$y = a + bx \quad (1)$$

Sendo: y resposta medida, x concentração, a intersecção com o eixo y , quando $x = 0$, b inclinação da curva analítica (sensibilidade).

Recomenda-se que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes. Se houver relação linear aparente após análise do gráfico, os resultados dos testes deverão ser tratados por métodos estatísticos apropriados, determinado assim o coeficiente de correlação, intersecção com o eixo y , coeficiente angular, soma residual dos quadrados mínimos da regressão linear e desvio padrão relativo. O coeficiente linear é utilizado para indicar o quanto pode ser considerada adequada à reta como modelo matemático. Valores superiores a 0,90 são considerados aceitáveis.

3.3.2 Limite de detecção (LD)

Limite de Detecção (LD) do método é definido como a concentração mínima de um elemento ou substância medida ou declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito (elemento ou substância analisada) é maior que zero. Parametro importante quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito (INMETRO, 2010).

Para validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído. A Equação 2 utilizada para calcular o LD, é apresentada a seguir.

$$LD = \bar{X} + 3\sigma \quad (2)$$

Sendo: \bar{X} a média dos valores dos brancos, σ desvio padrão.

3.3.3 Limite de Quantificação (LQ)

O Limite de Quantificação (LQ), também denominado ‘Limite de determinação’, é a menor concentração do elemento que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão. Pode ser obtido utilizando o padrão de calibração de menor concentração excluindo o branco. Outra maneira de calcular o LQ é através da média dos brancos somados a 5, 6 ou 10 desvios padrão (INMETRO, 2010). A Equação 3 foi utilizada para calcular o LQ neste estudo, apresentada a seguir.

$$LQ = \bar{X} + 5\sigma \quad (3)$$

Sendo: \bar{X} a média dos valores dos brancos, σ desvio padrão.

3.3.4 Incertezas analíticas

Quando se relata o resultado de medição de uma grandeza física, é obrigatório que seja dado alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma tal que aqueles que o utilizam, possam avaliar sua confiabilidade. É necessário que ocorra um procedimento confiável, para caracterizar a qualidade de um resultado de uma medição, uma forma de avaliar e expressar sua incerteza (INMETRO, 1998).

A incerteza da medição compreende, em geral, muitos componentes. Alguns destes componentes podem ser estimados com base na distribuição estatística dos resultados de séries de medições e podem ser caracterizados por desvios padrão experimentais. Outros componentes, que também podem ser caracterizados por desvio padrão, são avaliados por meio de distribuições de probabilidade suposta, baseadas na experiência ou em outras informações (INMETRO, 1998).

3.3.4.1 Precisão

A precisão de um método analítico avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, com replicatas de amostras, amostras semelhantes ou padrões. Maior será a precisão quanto menor for a amplitude dos resultados obtidos. A precisão pode ser avaliada em três níveis: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade. Podendo ser expresso pelo desvio padrão ou desvio padrão relativo de uma série de medidas.

3.3.4.2 Exatidão

A exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO, 2010). Para avaliação de um método, os processos normalmente utilizados são uso de materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais, ensaios de recuperação ou também uso de amostras fortificadas.

O Erro normalizado ou *En number* é uma forma de avaliar a exatidão de um método comparando não só a média dos valores encontrados experimentalmente com o valor de referência correspondente, mas também a incerteza expandida dos valores experimentais com a incerteza do valor de referência correspondente. Ele pode ser calculado pela Equação 4:

$$E_n = \frac{X_{obs} - X_{ref}}{\sqrt{(U_{obs})^2 + (U_{ref})^2}} \quad (4)$$

Sendo: X_{obs} o resultado obtido na análise realizada, X_{ref} o valor determinado em um laboratório de referência, U_{obs} a incerteza expandida de X_{obs} , e U_{ref} a incerteza expandida de X_{ref} .

Para tal, a estimativa das incertezas foi expandida a um determinado nível de confiança. Desta forma, valores de $|E_n| < 1$ indica que os resultados estão aceitos neste nível de confiança.

Quando o laboratório calcular a incerteza expandida do seu resultado (U_{obs}), o valor verdadeiro (X_{ref}), deve estar dentro do intervalo ($X_{obs} \pm U_{ref}$). Quando isso não acontece, esse intervalo pode estar subestimado (INMETRO, 2010).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Padronização da metodologia

O método utilizado foi analisado para demonstrar que a sequência analítica adotada gerou resultados reprodutíveis e confiáveis. Dessa forma, os parâmetros padronizados utilizados são descritos a seguir.

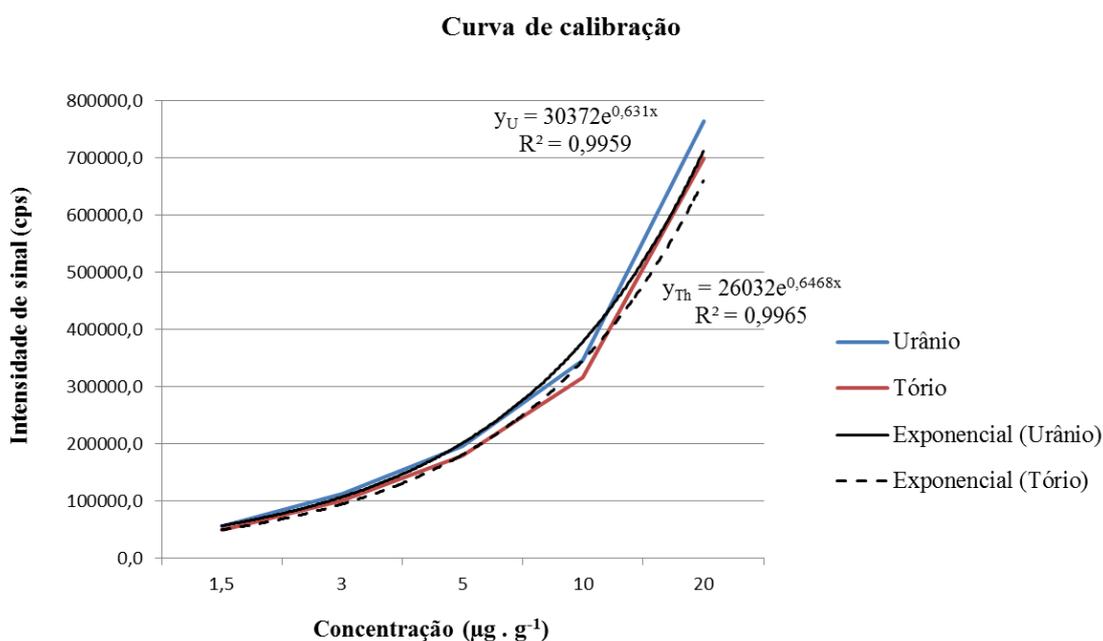
4.1.1 Curva de calibração

Em acordo com o procedimento descrito no item 3.3.1, foi construída uma curva de calibração com padrões de urânio e tório, obtendo-se soluções com níveis de concentração conhecidos, auxiliando na determinação do urânio e tório utilizando o ICP-MS.

4.1.1.1 Amostras de sangue

Os padrões foram preparados a partir da diluição com HNO_3 a 2%, obtendo-se concentrações que variaram de 1,5 $\mu\text{g/g}$ a 40 $\mu\text{g/g}$. Segue na Figura 17, a representação da curva obtida.

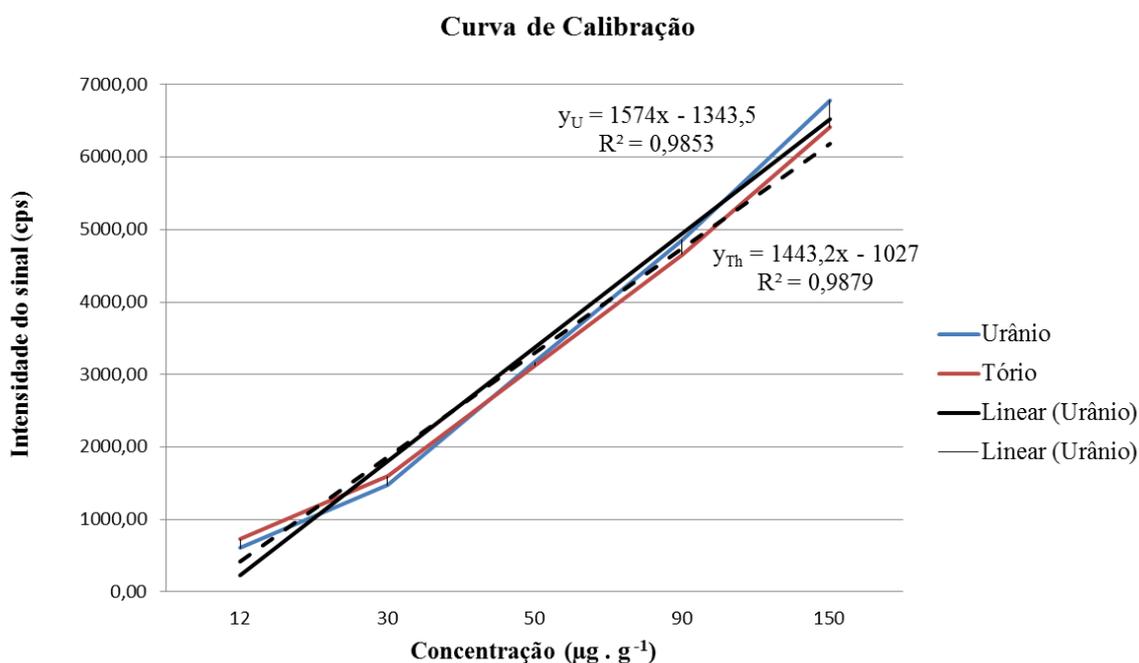
Figura 17 Curva de calibração para análise no ICP-MS para amostras de sangue



4.1.1.2 Amostras de cabelo

Os padrões foram preparados por da diluição com HNO_3 a 2%, obtendo-se concentrações que variaram de 10 $\mu\text{g/g}$ a 150 $\mu\text{g/g}$. Segue na Figura 18, a representação da curva obtida.

Figura 18 Curva de calibração para análise no ICP-MS para amostras de cabelo



4.1.2 Limite de detecção (LD)

A concentração mínima do urânio e tório foi medida com 95% de confiança de que a concentração do analito (elemento ou substância analisada) é maior que zero.

Foram utilizadas 10 replicatas do branco para a determinação do LD para amostras de cabelo e 13 replicatas para amostras de sangue, utilizando-se a Equação 2, acima descrita. As Tabelas 10 e 11 indicam os valores encontrados para o LD do urânio e do tório.

Tabela 10 - Valores encontrados para o LD para U e Th para amostras de sangue.

| Radionuclídeo | Branco ($\mu\text{g/mL}$) | Desvio padrão | LD ($\mu\text{g/mL}$) |
|----------------------|---|--------------------------|---|
| Urânio | <LD* | <LD | <LD |
| Tório | 0,0031 | 0,0085 | 0,029 |

*Abaixo do limite de detecção

Tabela 11 - Valores encontrados para o LD para U e Th para amostras de cabelo.

| Radionuclídeo | Branco ($\mu\text{g/g}$) | Desvio padrão | LD ($\mu\text{g/g}$) |
|----------------------|--|--------------------------|--|
| Urânio | 2,46 | 0,11 | 2,79 |
| Tório | 0,77 | 0,31 | 1,71 |

4.1.3 Limite de Quantificação (LQ)

A menor concentração (LQ) dos elementos analisados foi determinada utilizando-se a Equação 3, descrita acima, obtido através da média dos brancos mais cinco desvios padrão. A Tabela 12 indica os valores encontrados para o LQ para U e Th para amostras de sangue e, Tabela 13, para amostras de cabelo.

Tabela 12 Valores encontrados para o LQ para U e Th para amostras de sangue

| Radionuclídeo | Branco ($\mu\text{g/mL}$) | Desvio padrão | LQ ($\mu\text{g/mL}$) |
|----------------------|---|--------------------------|---|
| Urânio | <LD* | <LD | <LD |
| Tório | 0,0031 | 0,0085 | 00,046 |

*Abaixo do Limite de detecção

Tabela 13 Valores encontrados para o LQ para U e Th para amostras de cabelo

| Radionuclídeo | Branco ($\mu\text{g/g}$) | Desvio padrão | LQ ($\mu\text{g/g}$) |
|----------------------|--|--------------------------|--|
| Urânio | 2,46 | 0,11 | 3,01 |
| Tório | 0,77 | 0,31 | 2,34 |

4.1.4 Incertezas analíticas

As incertezas analíticas combinadas das medições por ICP-MS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas referentes à precisão e exatidão com a conseguinte obtenção das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança.

4.1.4.1 Precisão

Neste estudo, a precisão foi avaliada pela sua repetitividade. Segundo o INMETRO (2011), as condições de repetitividade são caracterizadas utilizando o mesmo procedimento de medição, mesmo observador, mesmo instrumento usado sob mesmas condições, mesmo local e repetições no menor espaço de tempo possível. Ela é geralmente expressa pelo desvio padrão (DP), ou pelo desvio padrão relativo dos resultados obtidos (DPR).

Para avaliação da precisão do método utilizado, foi calculada a estimativa da incerteza, onde se determinou o desvio padrão percentual de seis replicatas analíticas das soluções obtidas pela solubilização do padrão de U e Th (tipo) e de seis replicatas do Spike (descrito acima), onde foi obtida a incerteza percentual e incerteza combinada (raiz quadrada da soma do desvio padrão percentual) de ambos. Os valores encontrados para os desvios padrão percentuais, incerteza da precisão e incerteza combinada e expandida encontram-se nas Tabelas 14 e 15.

Tabela14 - Desvio padrão percentual, incerteza da precisão e incerteza combinada do U e Th para amostras de sangue.

| Leitura | Desvio padrão percentual | Incerteza da precisão | Incerteza combinada | Incerteza Expandida |
|----------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Urânio | | | | |
| Padrão | 0,055 | 5,5 | 5,5 | 13,0 |
| Spike | 0,040 | 4,0 | | |
| Tório | | | | |
| Padrão | 0,047 | 4,7 | 4,72 | 11,0 |
| Spike | 0,044 | 4,4 | | |

Tabela15 - Desvio padrão percentual, incerteza da precisão e incerteza combinada do U e Th para amostras de cabelo.

| Leitura | Desvio padrão percentual | Incerteza da precisão | Incerteza combinada | Incerteza Expandida |
|----------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Urânio | | | | |
| Padrão | 0,045 | 4,5 | | |
| Spike | 0,039 | 3,9 | 5,95 | 15,48 |
| Tório | | | | |
| Padrão | 0,042 | 4,2 | | |
| Spike | 0,060 | 6,0 | 7,32 | 17,29 |

Ao considerar-se uma incerteza analítica expandida de até 20% (valor máximo admitido), os valores encontrados mostraram-se satisfatórios para ambos os elementos analisados.

4.1.4.2 Exatidão

A garantia de qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir dos resultados dos MRC (padrão) e Spike analisados. O E_n foi empregado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos, conforme ISO 13528 (2005). Valores entre 1 e -1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

Os resultados da avaliação da qualidade do procedimento analítico das determinações de U e Th nas amostras, a partir de Spike e MRC, encontram-se nas Tabelas 16 e 17 abaixo.

Tabela 16 - Número E_n encontrado para os elementos U e Th para amostras de sangue.

| Radionuclídeo | Número E_n |
|----------------------|--------------------------------|
| Urânio | 0,90 |
| Tório | 0,50 |

Tabela 17 - Número E_n encontrado para os elementos U e Th para amostras em cabelo.

| Radionuclídeo | Número E_n |
|----------------------|--------------------------------|
| Urânio | 0,87 |
| Tório | 0,79 |

Os números E_n estiveram entre -1 e 1, sendo assim, indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

4.1.5 Parâmetros estatísticos

Os dados foram apresentados na forma de valores numéricos (medidas descritivas), além de tabelas e gráficos. Estas medidas foram calculadas a partir de dados amostrais (estimadores ou estatística). Os estimadores obtidos foram: média aritmética, desvio padrão, média geométrica, mediana, moda, primeiro quartil, terceiro quartil, valor mínimo e máximo. Para averiguar a tendência de normalidade para os dados obtidos nas áreas estudadas foram aplicados os testes não paramétricos de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk com um nível de significância de 95%.

4.2 Resultados

4.2.1 Resultados nas amostras sangue

Os valores das concentrações de urânio e tório séricos, obtidos de doadores residentes nos municípios de São José de Espinharas, São Mamede, São José do Sabugi e Patos, localizados na região agreste do estado da Paraíba, apresentaram-se abaixo do limite de detecção do ICP-MS utilizado ($0,001 \mu\text{g. g}^{-1}$), para ambos os elementos.

Vale salientar que os dados sobre a absorção de urânio e tório, em humanos através do trato gastrointestinal, indicam que a biodisponibilidade sistêmica desses elementos após a ingestão oral é muito baixa. Os níveis de absorção a partir deste trato, após a ingestão (principal via de entrada) são cerca de 0,2-2% (HBMCommission, 2005).

BOCCA et al. (2010), encontraram uma concentração média de urânio de $0,26 \pm 0,004 \mu\text{g/L}$ em amostras sanguíneas de moradores da Itália, com o objetivo de um estudo de biomonitoração da população quanto à exposição à metais. Porém, o autor relata que o valor encontrado é elevado, atribuindo a uma possível contaminação dos frascos utilizados durante a análise.

Goulle't et al (2005), encontraram uma concentração de $0,004 \pm 0,002 \mu\text{g/L}$ de urânio sérico em voluntários não ocupacionalmente expostos. E Zeneli et al (2015), avaliou pessoas expostas ocupacionalmente e não expostas, encontrando valores séricos de $12,76 \pm 4,0 \text{ ng/L}$ e $7,99 \pm 3,1 \text{ ng/L}$ de urânio, respectivamente.

Byrne e Benedik (1991), avaliando expostos e não expostos, encontraram no grupo controle uma concentração de urânio de $4,0 \pm 1,4 \text{ ng/L}$, enquanto que em expostos foi encontrados valores de até 100 ng/L (doador cujo valor, em amostra de cabelo, com concentração de urânio de $54 \text{ a } 500 \mu\text{g/kg}$). Porém, o autor também relata possíveis contaminações em frascos para coleta sanguínea.

Pouco é encontrado sobre quantificação de tório em sangue. Entretanto, Picer e Strohal encontraram níveis de tório no sangue iguais aos do urânio, com média de $0,5 \text{ ng/mL}$. No entanto, Jaiswal et al, usando Análise por ativação neutrônica, encontraram uma média de apenas 9 pg/mL de tório no soro do sangue. Salientando que a absorção do elemento tório no organismo humano é semelhante à do urânio. Justificando, assim, sua concentração também reduzida em níveis séricos.

4.2.2 Resultados nas amostras de cabelo

Os resultados das concentrações de urânio e tório nas amostras de cabelo obtidas de doadores residentes nos municípios de São José de Espinharas, São Mamede, São José do Sabugi e Patos, localizados na região agreste do estado da Paraíba, são apresentados a seguir, relatados em grupo e, posteriormente, analisados por cidade estudada. O resultado médio das concentrações de urânio e tório dos doadores individualmente para cada cidade são apresentados nos APÊNDICE E, F, G e H, juntamente com a incerteza expandida (intervalo em torno do resultado que possam ser atribuídos ao mensurado).

Os testes estatísticos Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk para as amostras analisadas revelaram que as mesmas não seguem uma distribuição normal. Os valores obtidos mostram grande dispersão entre os dados, caracterizando concentrações e exposições bastante

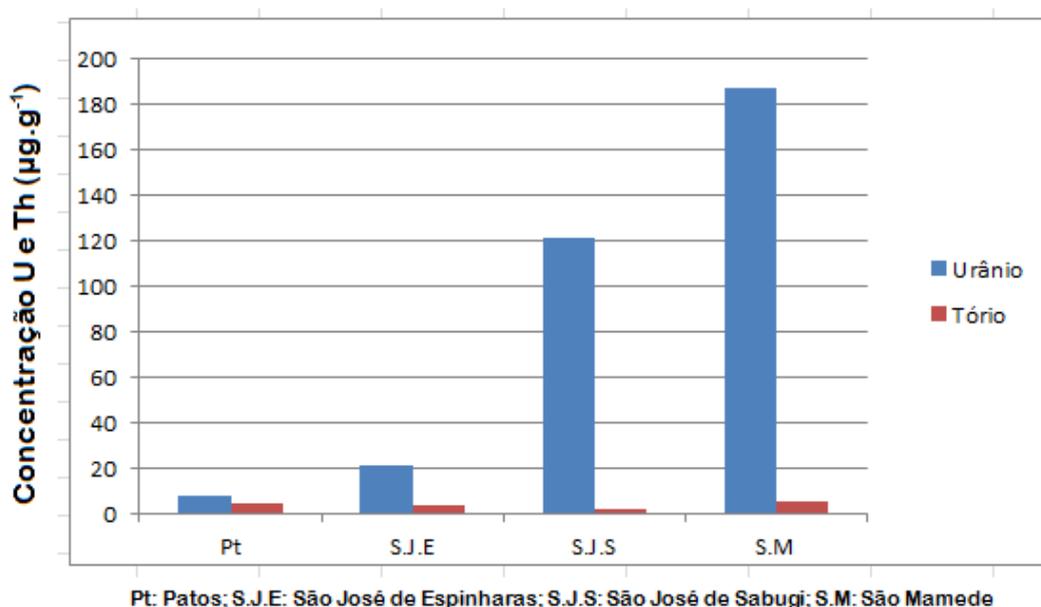
diferenciadas ao longo das áreas monitoradas. A Tabela 18 apresenta a média, o desvio padrão e valores mínimos e máximos encontrados das cidades avaliadas, excetuando a cidade controle.

Tabela 18 - Concentrações médias das cidades analisadas ($\mu\text{g}/\text{g}^{-1}$).

| ELEMENTO | MÉDIA | DESVIO | MÍNIMO | MÁXIMO |
|----------|-------|--------|--------|--------|
| Urânio | 68,00 | 92,00 | 3,30 | 362,40 |
| Tório | 3,61 | 3,15 | 0,05 | 21,01 |

A Figura 19 apresenta as médias das concentrações de urânio e tório por cidade analisada.

Figura 19 - Concentração média de U e Th por cidade analisada.



Para o cabelo, não há valores de referência estabelecidos. Nessas condições, Blaurock-Busch et al.(2014), relatam que as instituições devem estabelecer seus próprios valores de referência com base nas populações particulares estudadas. Portanto, neste estudo, o município controle (Patos) será utilizado como referência.

No município de Patos, as concentrações médias de urânio e tório foram de $7,31\mu\text{g/g}^{-1}$ e $4,09\mu\text{g/g}^{-1}$, respectivamente. Em comparação com esta cidade (controle), as outras avaliadas, constatou-se que: São Mamede apresentou concentração de urânio vinte e cinco vezes superior ao controle e concentração de tório com valores semelhantes a cidade controle. Já São José de Sabugi, apresentou concentração de urânio, dezesseis vezes maior que o grupo controle e duas vezes menor para a concentração do tório. No município de São José de Espinharas, foco principal do estudo, apresentou concentração média de urânio, três vezes maior que o controle e concentração de tório semelhante.

A Tabela 19 apresenta os dados descritivos para as 74 amostras de cabelo analisadas neste estudo, representada por cada cidade estudada.

Tabela 19 - Dados das cidades analisadas ($\mu\text{g/g}^{-1}$).

| ESTATÍSTICA | ELEMENTO | PATOS | S. J. ESPINHARAS | S. J. SABUGI | S. MAMEDE |
|--------------------|-----------------|--------------|-------------------------|---------------------|------------------|
| N | U | 5 | 43 | 16 | 10 |
| | Th | | | | |
| Média | U | 7,31 | 20,73 | 120,90 | 187,24 |
| | Th | 4,09 | 3,72 | 2,08 | 5,45 |
| Desvio padrão | U | 4,94 | 33,52 | 98,23 | 106,28 |
| | Th | 3,37 | 2,25 | 1,86 | 6,08 |
| Média geométrica | U | 6,38 | 11,69 | 86,77 | 135,03 |
| | Th | 2,09 | 2,89 | 1,26 | 2,37 |
| Mediana | U | 5,50 | 8,42 | 93,97 | 195,49 |
| | Th | 5,94 | 3,58 | 1,85 | 4,59 |
| Primeiro quartil | U | 4,77 | 6,76 | 42,71 | 149,25 |
| | Th | 0,06 | 1,87 | 0,58 | 0,93 |
| Terceiro quartil | U | 6,19 | 15,63 | 173,07 | 220,00 |
| | Th | 6,42 | 4,95 | 2,72 | 6,31 |
| Mínimo | U | 4,08 | 3,27 | 17,87 | 10,10 |
| | Th | 0,23 | 0,30 | 0,08 | 0,05 |
| Máximo | U | 6,04 | 191,50 | 362,38 | 337,20 |
| | Th | 7,23 | 9,44 | 6,41 | 21,01 |

Das cidades analisadas, apenas Patos apresentou intervalo de concentração reduzido para urânio ($4,08\mu\text{g/g}^{-1}$ a $6,04\mu\text{g/g}^{-1}$). Já para a concentração de tório, o intervalo foi mais amplo, com faixa de $0,23\mu\text{g/g}^{-1}$ a $7,23\mu\text{g/g}^{-1}$. São José de Espinharas apresentou intervalo de concentração para urânio de $3,27\mu\text{g/g}^{-1}$ a $191,50\mu\text{g/g}^{-1}$, e para tório foi de $0,30\mu\text{g/g}^{-1}$ a $9,44\mu\text{g/g}^{-1}$. São José de Sabugi, para o urânio tem-se um intervalo de $17,87\mu\text{g/g}^{-1}$ a $362,38\mu\text{g/g}^{-1}$; e para tório de $0,08\mu\text{g/g}^{-1}$ a $6,41\mu\text{g/g}^{-1}$. O município de São Mamede apresentou intervalo de

concentração para urânio de 10,10 $\mu\text{g/g}^{-1}$ a 337,20 $\mu\text{g/g}^{-1}$; para tório de 0,05 $\mu\text{g/g}^{-1}$ a 21,01 $\mu\text{g/g}^{-1}$.

O município foco principal desse estudo, São José de Espinharas, é classificado como uma área anômala pela NUCLAN-NUCLEBRÁS Mineração S/A (SANTOS JÚNIOR et al., 2006), por possuir jazida de urânio. O que corrobora com valor três vezes maior na concentração de urânio em seus moradores, com contribuição menor do tório, em comparação com o município controle. Apesar de São Mamede e São José de Sabugi, não apresentarem concentrações elevadas de urânio em seu solo, neste estudo, a biomonitoração indicou elevada concentração de urânio nos residentes dessas cidades.

Várias são as formas de exposição, de acordo com ATSDR, normalmente os alimentos e a água são as principais fontes de exposição ao urânio e seus compostos, para o público em geral.

A partir de um estudo europeu sobre o urânio em gêneros alimentícios, EFSA (2009), relatou que a ingestão de água normalmente contribui mais para o consumo total de urânio do que todos os outros gêneros alimentícios juntos.

JOKSIC e KATZ (2014) e BLAUROCK-BUSCH (2014) relataram que longos períodos de exposição via alimento, água e ar contaminados conduzem a intoxicação. Sugerem que esses metais encontrados em concentrações elevadas podem ser obtidos principalmente devido a ingestão de águas contaminadas.

Segundo a UNSCEAR (2000), vale salientar que as concentrações de urânio no ar ambiente são normalmente muito baixas, da ordem de 1 a 20 $\mu\text{Bq.m}^{-3}$, em áreas povoadas, resultando em doses diárias inferiores à 1mBq, contribuindo muito pouco para a carga corporal de urânio ($<0,1\mu\text{Sv.a}^{-1}$).

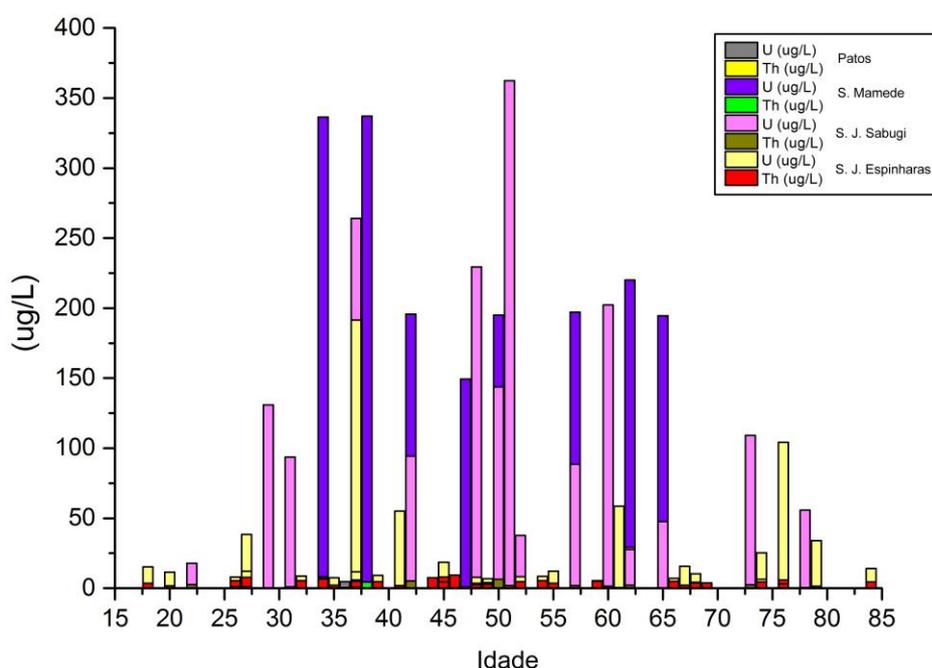
ALAANI et al (2011), pesquisando concentrações de urânio no cabelo de uma população exposta, encontraram elevados valores nas concentrações, onde também foi avaliado as concentrações em solo e água. A concentração de urânio no solo foi relatada como baixa; entretanto, valores elevados foram encontrados em água para consumo humano, semelhantemente também alto em dois rios da região. O autor concluiu que a maior fonte de contaminação seria a água. Similar conclusão também é relatada por MAARIT MUIKKUL e WEIBO L (2012) e ZUNIC (2012).

KEHAGIA et al (2011) mostrou, em seus estudos, que as concentrações elevadas de urânio em cabelos não foram atribuídas à água nem ao solo, e sim a alimentos ingeridos como possíveis fontes para a ingestão de urânio.

Não há dados sobre as concentrações de urânio e tório nas águas das cidades em estudo, nem nos alimentos utilizados. Podendo ser esses as fontes de contaminação da população, necessitando, assim, de maiores investigações. Constatou-se, neste estudo, que 94% dos doadores relataram utilizar águas provenientes do açude da região, inclusive para fins de alimentação, e 100% dos doadores, afirmaram consumir verduras, frutas, leite e carne, produzidos apenas na região.

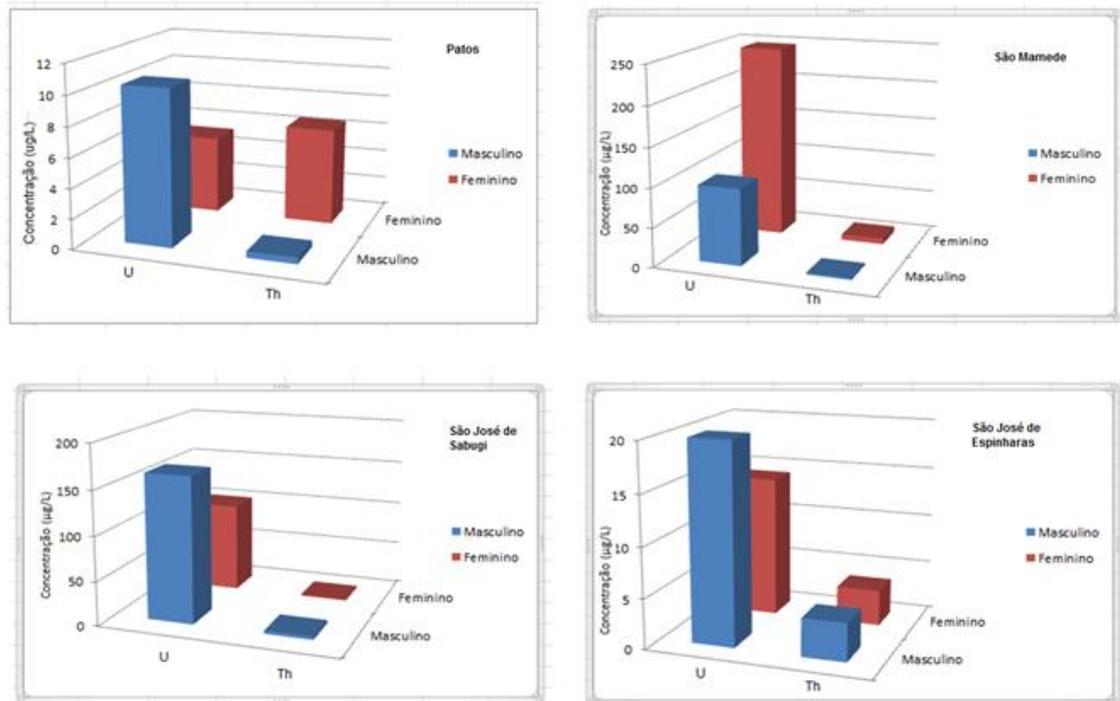
ZAICHICK e ZAICHICK (2009) avaliaram o efeito da idade e do sexo sobre o conteúdo de elementos traços nos cabelos de mulheres e homens. Seus estudos indicaram que a concentração aumentava com a idade, e principalmente quando se tratava do sexo feminino. No presente estudo, a idade que apresentou a maior concentração de U foi aos 51 anos. Enquanto que para o tório, foi de 46 anos. Na Figura 20 são apresentados os resultados em função das idades dos indivíduos residentes nas cidades estudadas.

Figura 20 Média das amostras coletadas nas cidades estudadas e discriminadas por idade



A Figura 21 ilustra as concentrações médias de urânio e tório de acordo com o sexo do doador, por cidade analisada. Neste estudo foram observados, maiores concentrações de urânio e tório em doadores do sexo feminino.

Figura 21 Concentrações médias de U e Th por sexo e cidade estudada



BLAUROCK-BUSCH et al. (2014) apontam que a concentração elevada de elementos traços no cabelo reflete uma exposição crônica, a longo prazo. Dos doadores avaliados, 96% residem na cidade analisada, há mais de 20 anos.

Na Tabela 20 podem ser observados os resultados obtidos no presente estudo, como também, resultados obtidos em outros estudos realizados mundialmente em situações de exposição semelhante ao presente estudo, como também, em situações diversas como exposições ocupacionais e pessoas em ambientes considerados de baixa radiação ambiental. Convém ressaltar que são poucos e limitados os estudos do elemento tório na matriz cabelo, dificultando suas comparações.

Tabela 20 Concentração de U e Th em estudos realizados mundialmente

| LOCAL | CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | SITUAÇÃO DE EXPOSIÇÃO | REFERÊNCIA |
|-------------------------|--|------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | U | Th | | |
| Patos (PB) | 7,31 (4-16) | 4,09 (0,23-7) | RNE* | Presente estudo |
| São José de Sabugi (PB) | 120,90 (18-362) | 2,08 (0,08-6) | RNE | Presente estudo |
| São Mamede (PB) | 187,24 (10-337) | 5,45 (0,05-21) | RNE | Presente estudo |
| São José de Espinharas | 20,73 (3-191) | 3,72 (0,30-9,4) | RNE | Presente estudo |
| Niska Banja/Sérvia | 0,016 (0,0002-0,071) | 0,0049 (0,0002-0,0276) | RNE | Sahoo et al (2015) |
| Grécia | 0,0616 (0,012-0,17) | NA** | RNE | Kehagia (2011) |
| Punjab, Índia | 0,29 (0,02-2,3) | NA | RNE | Blaurock-Busch et al (2014) |
| Fallujah/ Iraque | 0,16 (0,02-0,4) | NA | Contaminação com DU | Alaani (2011) |
| Noruega | 0,059*** | 0,0008 | PNE**** | Gellein et al (2008) |
| Brasil | NA | 8,5 | PNE | Miekeley et al (1998) |
| Finlândia | 0,0065-250 | NA | PNE | Karpas et al., 2005 |
| Suécia | 0,057 | 0,0013 | PNE | Rodushkin (2000) |
| Finlândia | 0,216 (0,5-140) | NA | PNE | Muikku et al. (2009) |
| Brasil | 0,126 | 0,162 | PEO | Bormann et al (2009) |
| Eslovênia | 26 (5-54,9) | NA | PEO | Byrne and Benedik (1991) |

*Radiação Natural Elevada

** Não analisado

*** Média

**** Pessoas não expostas

***** Pessoas expostas ocupacionalmente

Observa-se que, dos trabalhos pesquisados mundialmente e citados na Tabela 20, os resultados apresentados são inferiores as concentrações do presente estudo, devendo-se principalmente à influência não só da formação geológica de cada área estudada, tipo de exposição e como também, hábitos alimentares e condições de vida locais.

A concentração média de urânio encontrada em São José de Espinharas foi próxima à encontrada no estudo realizado na Eslovênia, salientando que tal estudo, foram avaliados trabalhadores de minas de urânio.

Concentrações elevadas de tório superiores a encontradas neste trabalho, foram encontradas em estudos realizados por Miekeley et al, em 1998 com pessoas não expostas a níveis de radiação elevados, no município do Rio de Janeiro, Brasil.

De um modo geral, as médias dos elementos analisados nas áreas de estudo tem valores elevados, comparadas aos estudos referenciados, analisando-se os intervalos encontrados nesses outros estudos. Observa-se que valores elevados também foram obtidos, em semelhança a presente pesquisa, como na Finlândia e Eslovênia. Indicando possíveis exposições maiores em determinados grupos. Necessitando de maiores análises.

Segundo Joksic e Katz (2014), a determinação de concentrações de urânio no cabelo pode ser uma ferramenta útil em grande escala para triagem das populações em uma possível exposição. Os indivíduos cujas concentrações de urânio são menores que $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ podem ser considerados como não expostos. Tais indivíduos não requerem avaliação adicional. Para indivíduos com concentrações superiores a $10.000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, necessitam de outras formas de avaliação, como por exemplo, análise de urina (análise padrão) para determinar a possibilidade de uma intoxicação sistêmica. Tendo em vista que a concentrações de urânio no cabelo entre 100 e $10.000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ são problemáticas. Em tais casos, as autoridades de saúde pública devem decidir se os testes confirmatórios para determinar a intoxicação são necessários.

O elemento tório, apesar de ser reconhecidamente deletério à saúde humana, quando exposto às concentrações elevadas, seus estudos é restrito à basicamente a pacientes que utilizaram Thorotrast, embora proscrito hoje. Há poucos relatos de concentrações em cabelo, dificultando comparações. Necessitando, assim, de maiores investigações, principalmente em expostos ambientalmente.

BEZERRA (2015) pesquisou os municípios aqui analisados através de dosimetria termoluminescente, utilizando TLD-100, onde mensurou a taxa de dose equivalente efetiva “indoor”. As médias das taxas de doses obtidas para o referido estudo asseguram níveis de radiação natural superiores à média global estimada para crosta terrestre, apresentando-se em torno de $0,99 \pm 0,10\text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, correspondendo a um valor médio que é 2,5 vezes superior ao estimado para ambientes fechados conforme o Comitê Científico das Nações Unidas para os Efeitos das Radiações Atômicas (UNSCEAR) que é $0,41\text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$. O município de São José de Espinharas apresentou média de $0,90 \pm 0,16\text{ mSv}\cdot\text{a}^{-1}$, São Mamede média de $0,94 \pm 0,17$

mSv.a⁻¹, São José do Sabugi $1,13 \pm 0,21$ mSv.a⁻¹ e para o município de Patos $0,87 \pm 0,08$ mSv.a⁻¹.

A dosimetria ambiental para todos os municípios estudados permitiu concluir que, independente da ocorrência uranífera de São José de Espinharas, os valores das médias obtidas para as taxas de doses nos ambientes fechados foram similares. O estudo conclui que os resultados obtidos nesta monitoração radioecológica não permite propor nenhuma condição de contaminação "indoor" sem antes monitorar a água, os alimentos, os materiais de construção, como também os habitantes para predizer qualquer condição de risco real que esteja associada a população desses municípios.

5 CONCLUSÕES

A partir do uso das matrizes utilizadas para biomonitoração de residentes de áreas anômalas da PB, concluiu-se que:

1. A concentração sérica encontrada para os elementos tório e urânio, foi bastante reduzida, abaixo do limite de detecção.
2. A matriz cabelo utilizada para determinação de possíveis contaminações dos elementos U e Th, em pessoas residentes em áreas anômalas e adjacentes, mostrou-se eficaz. Podendo registrar exposições a longo prazo.
3. Dos doadores avaliados, o sexo feminino foi o que apresentou valores mais elevados de concentração para ambos os elementos.
4. Existe a possibilidade de exposição de longo prazo em face da idade e do tempo de residência na região das populações estudadas.
5. Apesar dos municípios de São Mamede e São José de Sabugi não serem classificadas como áreas anômalas, necessitam de maiores estudos por apresentarem médias de concentração de U elevadas na matriz cabelo analisada.
6. Concentrações de Th em cabelo são pouco pesquisadas, dificultando conclusões.
- 7 A média geral do estudo, não classifica os doadores como expostos.

REFERÊNCIAS

ALAANI S.; TAFASH M.; BUSBY C.; HAMDAN M.; BLAUROCK-BUSCH E. Uranium and other contaminants in hair from the parents of children with congenital anomalies in Fallujah, Iraq. **Conflict and Health** 2011 5:15.

ALVES, A.; KUCHARSKA, A.; ERRATICO, C.; XU, F.; HOND, E. D.; KOPPEN, G.; VANERMEN, G.; COVACI, A.; VOORSPOELS, S. Human biomonitoring of emerging pollutants through non-invasive matrices: state of the art and future potential. **Anal Bioanal Chem** (2014) 406:4063–4088.

AMARAL, R. S. **Dose na População da Região Urano-Fosfática Pernambucana, devido à Presença de Urânio e ^{226}Ra nos Cultivares.** Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994, 109 p.

AMARAL, J. C. B. S. Recuperação de tório e urânio a partir do licor gerado no processamento da monazita pela INB/Caldas, MG, via extração por solventes. Dissertação. 2006. Pós graduação em **Ciências e Tecnologia das Radiações, minerais e Materiais.** CNEN, Belo Horizonte/MG. 2006.

AMMANN A.A. F. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. **J. Mass Spectrom**; 42: 419–427 DOI: 10.1002/jms.1206. 2007.

ANGERERA J., EWERS U., WILHELM M. Human biomonitoring: State of the art. **Int. J. Hyg. Environ.-Health** 210 (2007) 201–228.

APPENZELLER B.M.R., SATSAKIS, A. M. T. Hair analysis for biomonitoring of environmental and occupational exposure to organic pollutants: State of the art, critical review and future needs. **Toxicology Letters** 210 (2012) 119– 140.

ATSDR - **Agency for Toxic Substances and Disease.** Registry Toxicological. Profile for Thorium U.S. Public Health Service In collaboration with: U.S. Environmental Protection Agency. 1990.

ATSDR – **Agency for Toxic Substances and Disease Registry.** Hair Analysis Panel Discussion: Exploring the State of the Science. June 12–13. Summary Report. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Health Assessment and Consultation and Division of Health Education and Promotion. Atlanta, Georgia, 2001.

ATSDR - **Agency for Toxic Substances and Disease Registry.** Addendum to the Toxicological profile for Thorium Division of Toxicology and Human Health Sciences Atlanta. 2014.

ATSDR - **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. Toxicological Profile for Uranium. U.S. Department of Health and Human Services. . 2013.

ATSDR - **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. Toxicological Profile for Thorium., Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 2014.

ATSDR - **Agency for Toxic Substances and Disease Registry** .**Toxicological** Profile for Uranium, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Human Health Sciences, Environmental Toxicology Branch, Atlanta, GA, 2013.

AYOUB, J. M. S., Estudos de diferentes rotas de preparação de óxido binário de tório e urânio. Dissertação. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN**. São Paulo, 1999.

BAIN, Barbara J. **Células sanguíneas: consulta rápida**. Porto Alegre. Artmed, 1998.

BATISTA B. L.; BARBOSA JUNIOR F. Avaliação do uso da cela de reação dinâmica em espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (DRC-ICP-MS) para determinação de elementos químicos em sangue. Dissertação. **Universidade de São Paulo Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto**. Ribeirão Preto. 2009.

BAZILIO A.; WEINRICH J. **The Easy Guide to: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)**. 2012.

BEIR VII – Phase 2. Health Risks from Exposure to Low Levels of Ionizing Radiation. **Committee to Assess Health Risks from Exposure to Low Levels of Ionizing Radiation, National Research Council**. ISBN: 0-309-53040-7, 424 pages, 8 1/2 x 11, (2006).

BLAUROCK-BUSCH E.; BUSCH Y. M.; FRIEDLE A.; BUERNER H; PARKASH C.; KAUR A. Comparing the Metal Concentration in the Hair of Cancer Patients and Healthy People Living in the Malwa Region of Punjab, India. **Clinical Medicine Insights: Oncology** 2014;8 1–13.

BEZERRA, J. D. **Dosimetria termoluminescente na avaliação da dose ambiental dos habitantes de São José de Espinharas - PB**. Recife, 2015. 73 f.: Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2015.

BOCCA B., MATTEI D., PINO A.; ALIMONTI A. Italian network for human biomonitoring of metals: preliminary results from two Regions. **Ann Ist Super Sanità** 2010 Vol. 46, No. 3: 259-265 DOI: 10.4415/ANN_10_03_06

BOER, J. L. RITSEMA, R. PISO, S. STADEN, H. V. BELD, W. V. D. Practical and quality-control aspects of multi-element analysis with quadrupole ICP-MS with special attention to urine and whole blood. **Anal Bioanal Chem** 2004. 379: 872-880.

BORMANN S. V.L., PAIVA, A.C., POGGI C.M. B., 2009. Elements in hair of an exposed group. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** 279 (2), 679e680.

BYRNE, A.R.; BENEDIK, L. Uranium content of blood, urine and hair of exposed and non-exposed persons by radiochemical neutron activation analysis with emphasis on quality control. **Sci. Total Environ.** 1991, 197, 143–157.

CAZARIN, G.. Doenças Hematológicas e ambiente: estudo do registro de condições de risco em serviço especializado. Mestrado em Saúde Pública. **Fundação Oswaldo Cruz Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães Departamento de Saúde Coletiva.** Recife, 2005.

CDC (**Centers for Disease Control and Prevention**). Third National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Atlanta, GA: National Center for Environmental Health, Division of Laboratory Sciences; 2005.

CEMBER, Herman. **Introduction to health physics.** 3.ed. New York: McGraw-Hill, Health Professions Division, c1996. xviii, 733 p. ISBN 0071054618 (broch.).

CLEWELL H. J., TAN Y. M., CAMPBELL J. L., ANDERSEN M. E. Quantitative Interpretation of Human Biomonitoring Data. **Toxicology and Applied Pharmacology** 231 (2008) 122–133.

COOPER, J. R., STRADLING, G. N., SNITH, H., HAM, S. E. The behaviour of U-233 oxide and uranyl-233 nitrate in rats. **International Journal of Radiation Biology**, 41, 421-433. 1982.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Mineração no Semiárido Brasileiro.** Brasília, p. 201, 2009.

DOWD, Steven B.; TILSON, Elwin R. **Practical Radiation Protection and Applied Radiobiology.** 2.ed. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 1999.. 352 p. ISBN 0-7216-7523-9 : (broch.)

DRUYAN ME, BASS D, PUCHYR R. Determination of reference ranges for elements in human scalp hair. **Biol Trace Elem Res** 1998; 62(3):183–97.

DUARTE, C. R. Radioelementos naturais na área do Projeto Rio Preto (GO) Tese (Doutorado) – **Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas.** Rio Claro : [s.n.], 2002. 169 f.: il. Biblioteca da UNESP - Campus de Rio Claro/SP.

EFSA. Scientific opinion. Uranium in foodstuffs, in particular mineral water. Scientific

opinion of the panel on contaminants in the food chain. European food safety authority. **The EFSA Journal** 1018: 1-59; 2009.

ESTEBAN, M.; CASTAÑO, A. Non-invasive matrices in human biomonitoring: A review. **Environment International** 35 (2009) 438–449.

GLLEIN K., LIERHAGEN S., BREVIK P. S., TEIGEN M., KAUR P., SINGH T., FLATEN T. P., SYVERSEN T., Trace Element profiles in single strands of human hair determined by HR-ICP-MS, **Biol. Trace Elem. Res** 123 (2008) 250-260.

GOULLE´ J.P., MAHIEU L., CASTERMANT J., NEVEU N., BONNEAU L., LAINE´ G., BOUIGE D., LACROIX C. Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole blood, plasma, urine and hair Reference values. **Forensic Science International** 153 (2005) 39–44

HARKEY, M.R. Anatomy and physiology of hair. **Forensic Science International** 63 (1993) 9-18.

HARRISON J. e DAY P. Radiation doses and risks from internal emitters. **J. Radiol. Prot.** 28 (2008) 137–159).

HBM-Commission, Kommission ‘‘Human-Biomonitoring’’ des Umweltbundesamtes, 2005. Uran und Human-Biomonitoring. Bundesgesundheitsbl – Gesundheitsforsch – Gesundheitsschutz 48, 822–827.

HEDRICK J.B. Thorium. **Preprint from Bulletin 675: Mineral facts and problems.** Washington, DC: Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior. 1985.

IARC. 2001. Thorium. In *Some Internally Deposited Radionuclides*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 78. Lyon, France: **International Agency for Research on Cancer**. pp. 174-188.

ICRP-69 International Commission on Radiological Protection. Age–dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 3 Ingestion Dose Coefficients, ICRP Publication 69, **Annals of the ICRP**, Vol. 25(1). 1995.

ICRP (International Commission on Radiological Protection) (1994). Publication 69, Agedependent doses to members of the public from intake of radionuclides : Ingestion dose coefficients, **Oxford Pergamon Press**.

INB – **Indústria Nuclear Brasileira**. Disponível em: < http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna2.aspx?secao_id=48>. Acesso em: 25/09/15.

INCA-INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA. ABC do câncer: abordagens básicas para o controle do câncer. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: INCA, c2012. 129p. ISBN 9788573182026 (broch.).

INMETRO, ABNT, SBM. 1998. Guia para a expressão da incerteza de medição. Segunda edição brasileira em língua portuguesa. Rio de Janeiro.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. 2010. Orientação sobre validação de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008. 20p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo Demográfico. 2010.** disponível em: <http://www.ibge.gov.br>, acesso em: 24 set. 2015.

JAIWAL D.D., DANG H.S.; SUNTA C.M. Thorium in the blood serum of normal and three groups of occupationally exposed subjects, Bull. **Radiat. Protect.** 11 (1988) 105-107.

JOKSIĆ A. Š.; KATZ S. A. (2014) Efficacy of hair analysis for monitoring exposure to uranium: A mini-review, **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, 49:13, 1578-1587.

JULIÃO, L. Q. M. Q. C., Lipsztein, J. L. *Background contribution to the internal contamination.* **Radiat. Prot. Dosim.** 79(1-4), 215-218 (1998).

KARPAS, Z., PAZ-TAL, O., LORBER, A., SALONEN, L., KOMULAINEN, H., AUVINEN, A., SAHA, H., KURTTIO, P., 2005. Urine, hair, and nails as indicators for ingestion of uranium in drinking water. **Health Phys.** 88, 229e242.

KATHREN R. L., MCLNROY J. F., MOORE R. H., DIETERT S. E. Uranium in the tissues of an occupationally exposed individual. **Health Physics** 57, 17-21. 1989.

KEHAGIA K.; BRATAKOS S.; KOLOVOU M.; POTIRIADIS C. Hair analysis as an indicator of exposure to uranium. **Radiation Protection Dosimetry** (2011), Vol. 144, No. 1-4, pp. 423-426.

KHUDZARI J. M., WAGIRAN H., HOSSAIN I., IBRAHIM N. Screening heavy metals levels in hair of sanitation workers by X-ray fluorescence analysis. **Journal of Environmental Radioactivity** 115 1e 5. 2013.

KOLACHI N. F.; KAZI T. G.; AFRIDI H. I.; KAZI N. G.; KHAN S. Investigation of essential trace and toxic elements in biological sample (blood, serum and scalp hair) of liver cirrhotic/cancer female patients before and after mineral supplementation. **Clinical Nutrition** 31 (2012) 967 - 973.

KONIETZKA R. Gastrointestinal absorption of uranium compounds – A review. **Regulatory Toxicology and Pharmacology** 71, 125–133. 2015.

LAI-CHEONG J. E, MCGRATH J. Structure and function of skin, hair and nails. **A Basic Science**. 2009.

LARIVIÉRE D., TOLMACHEV S. Y. , KOCHERMIN V., JOHNSON S. Uranium bone content as an indicator of chronic environmental exposure from drinking water **Journal of Environmental Radioactivity** 121 98e103. 2013.

LINSALATA P, PENNA F. E, SACHETT I. Radium, thorium, and the light rare earth elements in soils and vegetables grown in an area of high natural radioactivity. DOE Symp Ser 59:131-146. 1987.

LINSALATA P. Uranium and thorium decay series radionuclides in human and animal foodchains, **Journal of Environmental Quality** 23, 633–642. 1994.

MARINHO, M.G.V.; SILVA, C.C.; ANDRADE, L.H.C. Levantamento etnobotânico de plantas medicinais em área de caatinga no município de São José de Espinharas, Paraíba, Brasil. **Rev. Bras. Pl. Med.**, Botucatu, v.13, n.2, p.170-182, 2011.

MEZRAHI, A. Avaliação crítica dos requisitos de segurança e radioproteção adotados para o transporte de minérios e concentrados que contém urânio e tório. Tese. Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MERNAGH, T. P., MIEZITIS, Y. (2008). A review of the geochemical processes controlling the distribution of thorium in the earth's crust and Australi's thorium resources. *G. A. r.* 2008/05: 48.

MIEKELEY, N., DIAS CARNEIRO, M.T.W., PORTO DA SILVEIRA, C.L., 1998. How reliable are human hair reference intervals for trace elements? **Sci. Total Environ.** 218, 9e17.

MORTON J, CAROLAN VA, GARDINER PHE. Removal of exogenously bound elements from human hair by various washing procedures and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal Chim Acta** 2002; 455:23–34.

MUIR W. R., YOUNG J. S., BENES C. M., BENJAMIN D. M., HOWAY J., LOBO L., PAPPAS C., WALENTOWICZ R., SCHAUM J. Risk Assistant for Windows: Scientific Guide. **The Hampshire Research Institute Inc.**, USA. 1995.

MUIKKU, M., PUHAKAINEN, M., HEIKKINEN, T., ILUS, T. The mean concentration of uranium in drinking water, urine, and hair of the occupationally unexposed Finnish working population. **Health Phys.** 96, 646–654 (2009).

MUIKKUL M.; LI W. Handbook of hair in health and disease. Edited by Professor Victor R. Preedy PhD DSc FRSPH FIBiol FRCPath. Wageningen Academic. **Wageningen Academic Publishers** The Netherlands, 2012.

NEEDHAM L. L., CALAFAT A. M., BARR D. B. Uses and issues of biomonitoring. **Int. J. Hyg. Environ.-Health** 210 (2007) 229–238.

NEEDHAM L.L, PATTERSON D.G, BARR D.B, GRAINGER J, CALAFAT A.M. Uses of speciation techniques in biomonitoring for assessing human exposure to organic environmental chemicals. **Anal Bioanal Chem** 381:397–404. 2005.

NIOSH/DBBS. TEASS, A. W., BIAGIN, I R. E., GAYLE D., HULL, D.; DELON, R., NIOSH/DSHEFS. Application of biological monitoring methods. **Manual of Analytical Methods**. 1/15/98 NIOSH.

NUNES J. A.; BARBOSA JUNIOR. Desenvolvimento de método para determinação de Ag, As, Cd, Co, Mn, Ni, Pb e Se em sangue por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) utilizando diluição das amostras em meio alcalino. **Universidade de São Paulo Faculdade de ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto**. Ribeirão Preto. 2009.

OECD/IAEA, 2012. **Organization for Economic Cooperation and Development, International Atomic Energy Agency**. A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency 2012. Uranium 2011: Resources, Production and Demand.

OLIVEIRA, S. L. Elementos de Radioatividade a Partir de Primeiros Princípios e Aspectos Ambientais no Distrito Uranífero de Lagoa Real – BA.PPGCA – Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais da UESB. Orientador: Dr. Ronaldo Silva Thibes. UESB - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga – Bahia Fevereiro – 2014.

PANINHO A. I. B.; SANTOS J. P. Análise da concentração de chumbo em sangue de ratos Wistar sujeitos a uma exposição continuada. Dissertação. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. Departamento de Física. Lisboa. 2010.

PICER M.; STROHAL P., Determination of thorium and uranium in **Anal. Chim. Acta**, 40 (1968) 131-136.

PLOMBLUM, S. C. G. Desproteinização de soro sanguíneo pela ação conjunta ácido/micro-ondas e por filtração para determinação de Al por espectrometria de absorção atômica. Dissertação. **Universidade Federal de Santa Maria**. Pós graduação em Química. Santa Maria. 1997.

PEREIRA R., RIBEIRO R., GONÇALVES F. Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos mine, Portugal). **Science of the Total Environment** 327 (2004) 81–92.

PRAGST F., BALIKOVA, M. A. State of the art in hair analysis for detection of drug and alcohol abuse. **Clinica Chimica Acta** 370 (2006) 17–49.

QUÉBEC - Centre D'Expertise en Analyse Environnementale du QUÉBEC. 2014, Toxicité du thorium vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques – Revue de littérature, Québec, **Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs**, 33 p.

RIBEIRO, A. S.; CURTIUS A. J. Determinação de elementos traço em amostras de cabelo humano por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Dissertação. **Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.** Florianópolis. 1999.

ROCHA, Antonio Fernando Goncalves da. **Medicina nuclear.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1976.. 743p.

RODUSHKIN, I., AXELSSON, M.D., 2000. Application of double focusing sector field ICPMS for multielement characterization of human hair and nails. Part II. A study of inhabitant of northern Sweden. **Sci. Total Environ.** 262, 21e36.

SACHS, H. History of hair analysis. **Forensic Science International** 84 (1997) 7-16.

SANTOS, E.J. ; FERREIRA, C.A.; Silva Júnior J.M.F.; Geologia e Recursos Minerais do Estado da Paraíba - Recife: CPRM, 2002. 142 p. il. 2 mapas. Escala 1:500.000. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Mineração no Semiárido Brasileiro.** Brasília, p. 201, 2009.

SANTOS JÚNIOR, J. A.; CARDOSO, J. J. R. F.; SILVA, C. M.; SILVEIRA, S. V.; AMARAL, R. S. Determination of radionuclides in the environment using gamma-spectrometry. **Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry**, v. 269, p. 451-455, 2006.

SANTOS, E.J. ; FERREIRA, C.A.; SILVA JÚNIOR J.M.F.; Geologia e Recursos Minerais do Estado da Paraíba - Recife: **CPRM**, 2002. 142 p. il. 2 mapas. Escala 1:500.000

SILVA, A. C. Biossorção de Tório e Urânio pela Macroalga Marinha *Sargassum filipendula*. **Universidade do Estado do Rio de Janeiro Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química.** Rio de Janeiro. 2010.

SMOLDERS, R.; SCHRAMM, K.W.; NICKMILDER, M.; SCHOETERS, G. Applicability of non-invasively collected matrices for human biomonitoring **Environmental Health**, 8:8. 2009.

SOHRABI, M. The State-Of-The Art on Worldwide Studies in Some Environmental Which Elevated Naturally Occuring Radioactive Materials (NORM). **Applied. Radiation Isotopes**, v. 49, p. 169-188, 1998.

TASAT D. R., ORONA N. S., BOZAL C., UBIOS A. M., CABRINI R. L. Intracellular Metabolism of Uranium and the Effects of Bisphosphonates on Its Toxicity, Cell Metabolism - Cell Homeostasis and Stress ISBN: 978-953-307-978-3, InTech. 2012.

TEASS, Alexander W., BIAGINI, Raymond E., DEBORD, GAYLE, D. HULL, R. DeLon. NIOSH/DBBS, NIOSH/DSHEFS. APPLICATION OF BIOLOGICAL MONITORING METHODS. Manual of Analytical Methods. 1/15/98 NIOSH.

TURNER, J. E.. **Atoms, Radiation, and Radiation Protection**. 3rd ed., rev. e ampl. New York Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. xx, 585 p. ISBN 9783527406067 (broch.).

UNCEAR. Effects of Ionizing Radiation. Volume I: Report to the General Assembly, Scientific Annexes A and B. Uncear 2006 Report. **United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation**. United Nations sales publication E.08.IX.6 United Nations, New York, 2008.

UNSCEAR-**United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and effects of ionizing radiation**. New York: United Nations; Annex B: Exposure from natural radiation sources; 2000.

US EPA United States Environment Protection Agency. Radionuclides (Uranium, Radium and Radon). In *United Air Toxics Website, Office of Air Quality Planning and Standards*, 2000.

VERRASCO, T.; LORENZI, T. F.; NETO, S. W. Hematologia e hemoterapia; fundamentos de morfologia, fisiologia, patologia e clínica. São Paulo: Editora Atheneu, 2005.

WENNIG, R.; Potential problems with the interpretation of hair analysis results. **Forensic Science International** 107 (2000) 5–12.

World Health Organization WHO. **Depleted uranium Sources, Exposure and Health Effects**. Department of Protection of the Human Environment. Geneva. 2001.

ZAICHICK, S.; ZAICHICK, V. The Effect of Age and Gender on 37 Chemical Element Contents in Scalp Hair of Healthy Humans **Biol Trace Elem Res** (2010) 134: 41. doi:10.1007/s12011-009-8456-0

ZÁVODSKÁ L.; KOSORÍNOVÁ E.; SCERBÁKOVÁ L. LESNÝ J. Environmental chemistry of uranium HU ISSN 1418-7108: HEJ Manuscript no.: ENV-081221-A. 2013.

ZENELI L., Sekovanić A., Daci N. (2015) Chronic exposure to aluminum, nickel, thallium and uranium and their relationship with essential elements in human whole blood and blood serum, **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, 50:6, 540-546.

ZIELHUIS, R.L. Recent and potential advances applicable to the protection of workers' health—biological monitoring. II. In: Berlin, A., Yodaiken, R.E., Henman, B.A. (Eds.), Assessment of toxic agents at the workplace—roles of ambient and biological monitoring. **Martinus Nijhoff Publishers, Boston.** 1984.

ZUNIC, Z.S., TOKONAMI, S., MISHRA, S., ARAE, H., KRITSANANUWAT, R., SAHOO, S.K., 2012. Distribution of uranium and some selected trace metals in human scalp hair from Balkans. **Rad. Protec .Dosim.** 152, 220e223.

APÊNDICE A - Características socioeconômicas e hábitos dos doadores da cidade de Patos-Pb

| Características | Número de participantes | Frequencia (%) |
|--|--------------------------------|-----------------------|
| Sexo | | |
| Feminino | 3 | 60 |
| Masculino | 2 | 50 |
| Origem étnica | | |
| Branco | 5 | 100 |
| Negro | | |
| Pardo | | |
| Grau de instrução | | |
| Analfabeto | | |
| 1º grau incompleto | | |
| 1º grau | | |
| 2º grau | | |
| Superior | 5 | 100 |
| Tempo de residência | | |
| Até 5 anos | | |
| Até 15 anos | | |
| Acima de 20 anos | 5 | 100 |
| Consumo proveniente da região | | |
| Água (açude) | 4 | 80 |
| Água (Poço) | 1 | 20 |
| Alimentos (frutas, verduras, carne, leite) | 5 | 100 |
| Consumo de bebida alcoólica | | |
| | 1 | 20 |
| Tabagismo | | |
| | 0 | 0 |
| Casos de câncer na família | 3 | 75 |

APÊNDICE B - Características socioeconômicas e hábitos dos doadores da cidade de São Mamede-Pb

| Características | Número de participantes | Frequência (%) |
|--|--------------------------------|-----------------------|
| Sexo | | |
| Feminino | 8 | 66,66 |
| Masculino | 4 | 33,33 |
| Origem étnica | | |
| Branco | 9 | 75 |
| Negro | | |
| Pardo | 3 | 25 |
| Grau de instrução | | |
| Analfabeto | | |
| 1º grau | 4 | 33,33 |
| 2º grau | 6 | 50 |
| Superior | 2 | 16,66 |
| Tempo de residência | | |
| Até 5 anos | | |
| Até 15 anos | | |
| Acima de 20 anos | 12 | 100 |
| Consumo proveniente da região | | |
| Água (açude) | 9 | 75 |
| Água (poço) | 3 | 25 |
| Alimentos (frutas, verduras, carne, leite) | 12 | 100 |
| Consumo de bebida alcoólica | | |
| | 1 | 8,33 |
| Tabagismo | | |
| | 6 | 50 |
| Casos de câncer na família | 10 | 83,33 |

APÊNDICE C Características socioeconômicas e hábitos dos doadores da cidade de São José de Sabugi -Pb

| Características | Número de participantes | Frequência (%) |
|--|--------------------------------|-----------------------|
| Sexo | | |
| Feminino | 11 | 64,70 |
| Masculino | 6 | 35,29 |
| Origem étnica | | |
| Branco | 12 | 70,58 |
| Negro | 2 | 11,76 |
| Pardo | 3 | 17,64 |
| Grau de instrução | | |
| Analfabeto | 3 | 17,64 |
| 1º grau | 6 | 35,29 |
| 2º grau | 7 | 41,17 |
| Superior | 1 | 5,88 |
| Tempo de residência | | |
| Até 5 anos | | |
| Até 15 anos | 1 | 5,88 |
| Acima de 20 anos | 16 | 94,11 |
| Consumo proveniente da região | | |
| Água (açude) | 14 | 82,35 |
| Água (poço) | 3 | 17,64 |
| Alimentos (frutas, verduras, carne, leite) | 17 | 100 |
| Consumo de bebida alcoólica | | |
| | 2 | 11,76 |
| Tabagismo | | |
| | 6 | 35,29 |
| Casos de câncer na família | | |
| | 8 | 47,05 |

APÊNDICE D - Características socioeconômicas e hábitos dos doadores da cidade de São José de Espinharas-Pb

| Características | Número de participantes | Frequência (%) |
|--|--------------------------------|-----------------------|
| Sexo | | |
| Feminino | 27 | 57,44 |
| Masculino | 20 | 42,55 |
| Origem étnica | | |
| Branco | 40 | 85,10 |
| Negro | 0 | 0 |
| Pardo | 6 | 12,76 |
| Grau de instrução | | |
| Analfabeto | 7 | 14,89 |
| 1º grau | 27 | 57,44 |
| 2º grau | 11 | 23,40 |
| Superior | 5 | 10,63 |
| Tempo de residência | | |
| Até 5 anos | 3 | 6,38 |
| Até 15 anos | 1 | 2,12 |
| Acima de 20 anos | 43 | 91,48 |
| Consumo proveniente da região | | |
| Água (Açude) | 47 | 100 |
| Água (Poço) | 0 | 0 |
| Alimentos (frutas, verduras, carne, leite) | 47 | 100 |
| Consumo de bebida alcoólica | | |
| | 11 | 23,40 |
| Tabagismo | | |
| | 12 | 25,53 |
| Casos de câncer na família | | |
| | 32 | 68,08 |

APÊNDICE E - Média e incerteza expandida do U e Th de moradores de Patos-PB

| Amostra | Elemento | Média ($\mu\text{g/g}^{-1}$) | Incerteza expandida (%) |
|----------------|-----------------|--|--------------------------------|
| 017 | U | 6,19 | 17,30 |
| | Th | 6,42 | 16,22 |
| 018 | U | 4,08 | 15,00 |
| | Th | 7,23 | 24,00 |
| 050 | U | 5,49 | 13,00 |
| | Th | 5,94 | 17,23 |
| 068 | U | 16,04 | 21,22 |
| | Th | 0,23 | 37,14 |
| 069 | U | 4,77 | 22,00 |
| | Th | 0,64 | 14,30 |

APÊNDICE F - Média e incerteza expandida do U e Th de moradores de São Mamede-PB

| Amostra | Elemento | Média ($\mu\text{g/g-1}$) | Incerteza expandida (%) |
|----------------|-----------------|---|--------------------------------|
| 002 | U | 337,20 | 12,84 |
| | Th | 4,39 | 21,51 |
| 004 | U | 336,48 | 12,55 |
| | Th | 8,22 | 18,22 |
| 005 | U | 195,90 | 12,69 |
| | Th | 3,28 | 26,83 |
| 006 | U | 220,03 | 13,99 |
| | Th | 21,01 | 49,58 |
| 007 | U | 197,28 | 18,07 |
| | Th | 0,05 | 183,84 |
| 008 | U | 10,10 | 13,096 |

| | | | |
|-----|----|--------|--------|
| | Th | 0,31 | 255,45 |
| 009 | U | 195,08 | 12,47 |
| | Th | 4,80 | 14,35 |
| 010 | U | 194,58 | 12,66 |
| | Th | 6,31 | 27,64 |
| 011 | U | 36,51 | 23,56 |
| | Th | 5,27 | 38,67 |
| 012 | U | 149,25 | 15,91 |
| | Th | 0,93 | 67,37 |

APÊNDICE G - Média e incerteza expandida do U e Th de moradores de São José de Sabugi-PB

| Amostra | Elemento | Média (µg/g-1) | Incerteza expandida (%) |
|----------------|-----------------|-----------------------|--------------------------------|
| 037 | U | 88,46 | 16,82 |
| | Th | 2,01 | 25,45 |
| 038 | U | 143,73 | 12,50 |
| | Th | 6,41 | 18,37 |
| 039 | U | 109,07 | 12,69 |
| | Th | 2,29 | 26,63 |
| 040 | U | 94,26 | 12,47 |
| | Th | 0,36 | 15,89 |
| 061 | U | 229,49 | 25,80 |
| | Th | 2,66 | 14,12 |
| 067 | U | 17,87 | 22,77 |
| | Th | 5,17 | 141,18 |
| 072 | U | 264,12 | 19,014 |
| | Th | 2,72 | 14,80 |
| 073 | U | 362,38 | 12,84 |
| | Th | 4,07 | 14,13 |
| 074 | U | 202,42 | 12,69 |
| | Th | 1,85 | 21,16 |
| 075 | U | 47,64 | 19,014 |
| | Th | 1,55 | 48,45 |
| 076 | U | 55,69 | 13,026 |

| | | | |
|-----|----|--------|--------|
| | Th | 0,34 | 55,93 |
| 077 | U | 93,68 | 19,01 |
| | Th | 0,58 | 14,95 |
| 078 | U | 29,20 | 27,047 |
| | Th | 0,99 | 59,58 |
| 079 | U | 130,86 | 16,05 |
| | Th | 2,24 | 33,90 |
| 080 | U | 37,78 | 21,80 |
| | Th | 0,08 | 21,51 |
| 081 | U | 27,71 | 12,78 |
| | Th | 0,58 | 14,18 |

APÊNDICE H - Média e incerteza expandida do U e Th de moradores de São José de Espinharas-PB

| Amostra | Elemento | Média ($\mu\text{g/g}^{-1}$) | Incerteza expandida (%) |
|----------------|-----------------|--|--------------------------------|
| 00013 | U | 5,72 | 20,47 |
| | Th | 0,85 | 61,18 |
| 00015 | U | 7,95 | 22,52 |
| | Th | 1,87 | 17,64 |
| 00019 | U | 58,49 | 13,50 |
| | Th | 0,57 | 48,90 |
| 00020 | U | 5,52 | 13,68 |
| | Th | 4,91 | 15,68 |
| 00021 | U | 55,16 | 17,80 |
| | Th | 1,9 | 44,42 |
| 00022 | U | 7,16 | 19,91 |
| | Th | 4,94 | 17,09 |
| 00023 | U | 5,05 | 15,20 |
| | Th | 9,44 | 17,36 |
| 00024 | U | 8,68 | 12,47 |
| | Th | 5,52 | 14,55 |
| 00025 | U | 70,5 | 12,52 |
| | Th | 5,94 | 17,09 |
| 00026 | U | 104,2 | 12,61 |
| | Th | 3,11 | 34,76 |

| | | | |
|-------|----|--------|--------|
| 00027 | U | 3,53 | 25,18 |
| | Th | 3,77 | 18,079 |
| 00028 | U | 15,63 | 12,49 |
| | Th | 2,09 | 29,07 |
| 00029 | U | 33,91 | 20,10 |
| | Th | 1,42 | 19,31 |
| 00030 | U | 25,42 | 14,94 |
| | Th | 0,65 | 22,78 |
| 00031 | U | 38,37 | 13,24 |
| | Th | 1,22 | 27,23 |
| 00032 | U | 8,36 | 19,55 |
| | Th | 4,72 | 14,49 |
| 00033 | U | 5,38 | 12,64 |
| | Th | 2,65 | 20,98 |
| 00034 | U | 6,77 | 12,52 |
| | Th | 3,42 | 15,68 |
| 00035 | U | 22,02 | 13,02 |
| | Th | 5,98 | 17,78 |
| 00036 | U | 191,50 | 13,41 |
| | Th | 4,95 | 14,13 |
| 00041 | U | 8,42 | 12,73 |
| | Th | 5,46 | 19,31 |
| 00043 | U | 7,13 | 17,30 |
| | Th | 6,66 | 16,11 |
| 00044 | U | 6,76 | 12,89 |
| | Th | 2,07 | 22,05 |
| 00045 | U | 15,16 | 12,57 |
| | Th | 3,53 | 26,63 |
| 00046 | U | 4,00 | 22,77 |
| | Th | 2,81 | 14,18 |
| 00048 | U | 9,23 | 25,18 |
| | Th | 4,69 | 17,36 |
| 00049 | U | 12,82 | 12,64 |
| | Th | 7,97 | 16,96 |
| 00051 | U | 6,31 | 18,14 |
| | Th | 4,48 | 14,31 |
| 00052 | U | 10,41 | 13,50 |
| | Th | 4,26 | 32,62 |
| 00053 | U | 8,11 | 13,78 |
| | Th | 5,41 | 15,29 |

| | | | |
|-------|----|-------|--------|
| 00054 | U | 7,64 | 13,32 |
| | Th | 7,88 | 15,68 |
| 00055 | U | 7,38 | 22,18 |
| | Th | 7,54 | 16,34 |
| 00056 | U | 11,44 | 19,73 |
| | Th | 1,81 | 25,06 |
| 00057 | U | 3,27 | 13,09 |
| | Th | 3,77 | 16,00 |
| 00059 | U | 14,15 | 15,20 |
| | Th | 4,5 | 21,51 |
| 00060 | U | 6,58 | 14,21 |
| | Th | 3,54 | 22,78 |
| 00062 | U | 18,56 | 12,57 |
| | Th | 4,59 | 18,83 |
| 00063 | U | 7,44 | 13,09 |
| | Th | 0,30 | 270,25 |
| 00064 | U | 3,30 | 21,22 |
| | Th | 0,88 | 47,55 |
| 00065 | U | 12,21 | 12,78 |
| | Th | 3,58 | 31,56 |
| 00066 | U | 12,25 | 17,30 |
| | Th | 1,07 | 14,21 |
| 00070 | U | 7,8 | 12,73 |
| | Th | 2,55 | 14,44 |
| 00071 | U | 11,81 | 16,51 |
| | Th | 0,75 | 25,25 |
