

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM
CABELOS HUMANOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM
NÊUTRONS**

SELMA VIOLATO FRAZÃO

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear- Aplicações**

**Orientadora:
Dra Mitiko Saiki**

**São Paulo
2008**

Ao meu marido Renato e
a minha filha Marcela
pelo apoio neste
desafiante trabalho

AGRADECIMENTOS

Anjos existem e milagres acontecem...

Este trabalho não seria possível se não fossem os anjos que me ajudaram e me apoiaram caridosamente!

À Dra Mitiko Saiki pelos ensinamentos, paciência e principalmente pela confiança em mim depositada.

Ao Carlos Alberto Loyola quem me indicou para uma vaga de estágio no IPEN e com isso abriu a porta para a realização de mestrado.

Ao Guilherme Zahn por toda a ajuda, paciência e carinho.

Ao Edson Rodrigues Alves por todos os momentos que me prestou a sua ajuda.

Aos amigos anjos maravilhosos: Andreza, Regina, Paola, Lílian, Patrícia, Edson Moreira, Marília, Renato, Fabio Toledo, Luciana, Eufemia, Ricardo, Osman, Meire, Kely, Débora e Vanessa ... ter amigos assim, não tem preço!

Ao Dr. Nairo Massakazu Sumita por suas valiosas sugestões para o enriquecimento deste trabalho.

Em especial, quero agradecer à Dra. Déborah Favaro pelas sugestões e pelo seu carinho.

Aos alunos de iniciação científica do IPEN e os outros estudantes que gentilmente doaram amostras de cabelo para o desenvolvimento deste estudo.

À equipe do centro do reator nuclear, a qual sempre me atendeu com atenção.

Ao IPEN/CNEN-SP, pela oportunidade de realizar este trabalho no laboratório de Análise de Ativação Neutrônica.

E finalmente, agradeço a Deus que em momentos tão difíceis esteve ao meu lado e permitiu que anjos me ajudassem.

A persistência é o caminho do êxito.
Charles Chaplin

ESTUDO SOBRE A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CABELOS HUMANOS PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

SELMA VIOLATO FRAZÃO

RESUMO

Os estudos sobre as análises de cabelos humanos têm sido assunto de contínuo interesse por se tratar de uma importante ferramenta para a avaliação de níveis de elementos traço no corpo humano. O interesse por este tecido é para o uso na monitoração de exposição ambiental ou ocupacional, para identificação da intoxicação e/ou envenenamento por metais tóxicos, na avaliação do estado nutricional, na diagnose e prevenção de doenças e nas ciências forenses. Há inúmeras vantagens na análise de cabelos quando comparados com as de outros tecidos ou fluidos biológicos, tais como sangue, urina, saliva e órgãos. Entretanto há controvérsias sobre o uso das análises de cabelos em razão da dificuldade em estabelecer os valores confiáveis de referência para as suas concentrações de elementos traço. O objetivo deste estudo foi avaliar os fatores que afetam nas concentrações de elementos em cabelos humanos e determinar os elementos em cabelos de uma população de indivíduos considerados saudáveis e residentes na área metropolitana de São Paulo, utilizando o método de análise por ativação com nêutrons (NAA). As amostras de cabelo coletadas da região occipital da cabeça foram cortadas em pequenos fragmentos, lavadas e secas para análise. As alíquotas de amostras de cabelo, juntamente com padrões sintéticos de elementos foram irradiados por 16 h sob fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ do reator nuclear IEA-R1 para a determinação de As, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Na, Sb, Sc, Se e Zn. As radiações gama das amostras e dos padrões irradiados foram medidas em um espectrômetro de raios gama acoplado a um detector de Ge hiperpuro. Para avaliar a qualidade dos resultados com relação à exatidão e precisão foram analisados os materiais de referência certificados IAEA- 85 Human Hair e INCT-TL-1 Tea Leaves cujos resultados obtidos apresentaram, para a maioria dos elementos, boa concordância com os valores dos certificados (porcentagens de erros relativos inferiores a 10%) e boa precisão (coeficientes de variação inferiores a 13,6%). As análises de uma amostra de cabelo em réplicas indicaram uma boa reprodutibilidade dos resultados, indicando a homogeneidade da amostra preparada. Os resultados das análises de cabelo

com e sem tintura indicaram que a tintura afeta nos teores de elementos no cabelo em virtude da adsorção ou dessorção do elemento. As análises de cabelos de diferentes regiões da cabeça indicaram diferenças significativas para os elementos Fe, Sc, Se e Cr. Análises de cabelos de indivíduos residentes na área metropolitana de São Paulo indicaram que as concentrações de elementos nos cabelos dependem da idade, sexo e cor natural dos cabelos. Os resultados das análises de cabelos desta população mostraram que as médias das concentrações de elementos obtidas estão dentro da faixa de valores da literatura.

TRACE ELEMENT DETERMINATION STUDY IN HUMAN HAIR BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

SELMA VIOLATO FRAZÃO

ABSTRACT

Human hair analysis studies have been subject of continuous interest due to the fact that they can be used as an important tool to evaluate trace element levels in the human body. These determinations have been carried out to use hair for environmental and occupational monitoring, to identify intoxication or poisoning by toxic metals, to assess nutritional status, to diagnose and to prevent diseases and in forensic sciences. Although hair analysis presents several advantages over other human tissue or fluid analyses, such as organ tissue, blood, urine and saliva, there are some controversies regarding the use of hair analysis data. These controversies arise from the fact that it is difficult to establish reliable reference values for trace elements in hair. The purpose of this study was to evaluate the factors that affect element concentrations in hair samples from a population considered healthy and residing in the São Paulo metropolitan area. The collected human head hair was cut in small pieces, washed, dried and analyzed by neutron activation analysis (NAA). Aliquots of hair samples and synthetic elemental standards were irradiated at the IEA-R1 nuclear research reactor for 16 h under a thermal neutron flux of about $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for As, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Na, Sb, Sc, Se and Zn determinations. The induced gamma activities of the standards and samples were measured using a gamma ray spectrometer coupled to an hiperpure Ge detector. For quality control of the results, IAEA- 85 Human Hair and INCT-TL-1 Tea Leaves certified reference materials (CRMs) were analyzed. Results obtained in these CRMs presented for most of elements, good agreement with the values of the certificates (relative errors less than 10%) and good precision (variation coefficients less than 13.6%). Results of replicate hair sample analysis showed good reproducibility indicating homogeneity of the prepared sample. Results obtained in the analyses of dyed and non-dyed hair showed that element adsorption or desorption occurs due to the dye. Analysis of hair samples collected from different regions of the head presented significant differences for the elements Fe, Sc, Se and Cr, indicating the importance of defining head regions for hair sample collection. Results of hair analysis from individuals residing in São Paulo metropolitan area showed individual differences

for age, gender and natural hair color. Results obtained in this population also showed, that the mean element concentrations found are within the literature values.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
1.1. Objetivo.....	4
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TECIDO CAPILAR HUNANO E SUA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR.....	6
2.1. Constituição do tecido capilar.....	6
2.2. Algumas considerações sobre os elementos traço no organismo humano.....	10
2.3. Estudo dos fatores que influenciam nas concentrações de elementos traço do cabelo.....	13
2.3.1. A coleta de amostra de cabelo pra análise	14
2.3.2. Processos de lavagens de amostras de cabelo para análise	15
2.3.3. Efeito das características dos doadores com relação ao sexo, idade e cor de cabelo.....	17
2.4. Estudos sobre as análises de cabelo.....	18
2.4.1. Análise de cabelos para aplicação nas pesquisas da área ambiental....	18
2.4.2. Análise de cabelos para uso nas áreas da saúde.....	20
2.4.3. Análise de cabelos para uso na área da ciência da nutrição.....	22
2.4.4. Análise de cabelos para aplicação na área das ciências forenses.....	23
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS.....	24
3.1. Análise por ativação com nêutrons.....	24
3.2. Princípio do método de análise por ativação com nêutrons.....	24
3.3. Aplicação da NAA na determinação de elementos traço no cabelo.....	31
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1. Amostras de cabelo.....	32
4.1.1. Coleta de amostras de cabelos para uso nos ensaios preliminares da análise de cabelos.....	32
4.1.2. Coleta de amostras de cabelo de uma população da área metropolitana de São Paulo.....	33
4.1.3. Preparo das amostras de cabelo para análise.....	35
4.1.4. Lavagem das amostras de cabelo para análise.....	35
4.1.5. Pesagem das amostras de cabelo para análise	36
4.2. Procedimento adotado para a avaliação da influência de tintura de cabelo nas concentrações de elementos	37
4.2.1. Preparo das amostras de cabelo com e sem tintura para as análises.....	37
4.3. Preparo dos padrões sintéticos de elementos.....	38
4.4. Preparo de amostras para irradiação no reator.....	40
4.5. Medição das atividades gama das amostras e padrões.....	41
4.6. Análise dos materiais de referência certificados.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1. Limite de detecção.....	44
5.2. Análises dos materiais de referência certificados	45
5.2.1 Análise do material de referência certificado IAEA-085 Human Hair...	45
5.2.2. Análise do material de referência certificado INCT-TL-1 Tea leaves...	49
5.3. Análise de cabelo para verificação da homogeneidade da amostra.....	51

5.4. Avaliação do efeito da tintura de diferentes marcas nas concentrações de elementos no cabelo.....	52
5.5. Estudo da variação das concentrações de elementos em cabelos de diferentes partes da cabeça.....	55
5.6. Determinação de elementos traço em cabelos do grupo de indivíduos da população da área metropolitana de São Paulo para estudo comparativo.....	57
5.7. Estudo sobre as concentrações de elementos nos cabelos de distintas cores naturais.....	59
5.8. Estudo das concentrações de elementos nos cabelos com a idade dos indivíduos.....	62
5.9. Estudo comparativo entre as concentrações de elementos nos cabelos dos indivíduos do sexo masculino e feminino.....	65
6. CONCLUSÃO.....	69
ANEXOS.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As análises de cabelos humanos têm sido assunto de contínuo interesse por se tratar de uma importante ferramenta para a determinação de níveis de elemento traço para uso na monitoração de exposição ambiental e ocupacional, na avaliação de intoxicação e/ou envenenamento por metais tóxicos, na avaliação do estado nutricional, na diagnose e prevenção de doenças e nas ciências forenses.

O cabelo tem sido também considerado um “dosímetro biológico”, “filamento de registro” ou ainda “espelho do ambiente” da exposição do indivíduo. Isto porque se houver exposição a elementos químicos tóxicos por contaminação externa ou por ingestão de drogas ou envenenamento, após um certo período, é possível identificar estes contaminantes no tecido capilar (KATZ e KATZ, 1992; POZEBON et al. 1999).

A análise de cabelo, em alguns casos, pode ser o único recurso para a identificação da causa da morte pela ingestão de substâncias tóxicas, isto é, ela permite fornecer informações sobre as causas de episódios passados (POZEBON et al., 1999).

A análise de cabelo para a determinação de elementos traço apresenta vantagens quando comparada às análises de outros tecidos ou fluidos biológicos como o sangue, urina e o suor. O cabelo apresenta facilidade na coleta, sem dor, baixo custo e é menos invasivo e, além disso, por se tratar de um tecido bastante estável à temperatura ambiente pode ser armazenado por um longo período de tempo. Também, os elementos nos cabelos estão presentes em concentrações mais elevadas do que àquelas encontradas em fluidos biológicos como o sangue e a urina o que permite obter resultados com boa precisão (PEREIRA et. al., 2004). Existe ainda a possibilidade de coleta de uma segunda amostra da mesma região da cabeça para a realização de nova análise, se necessário (LIMA e SILVA, 2007).

Apesar da existência de inúmeras publicações sobre análises de cabelo há controvérsias quanto a aceitação destes dados de concentrações de elementos traço para uso na diagnose de doenças, na avaliação ao estado nutricional e como biomonitor da poluição ambiental. Segundo MORLEY e FORD (2002) os trabalhos da literatura

mostram que as concentrações de elementos no cabelo dependem das características do indivíduo (idade, sexo, etnia), hábitos alimentares, origem geográfica entre outros.

Outro fator que contribui de forma desfavorável para a aceitação da análise de cabelo é a dificuldade de se diferenciar entre a contaminação endógena e exógena. As principais fontes exógenas tais como depósitos de sebo, suor, poluentes atmosféricos, resíduos de tratamentos cosméticos ou de produtos farmacêuticos podem modificar a composição de elementos químicos no cabelo (Le BLANC, 1999).

O problema da falta de qualidade nos resultados analíticos também tem sido mencionado por MIEKELEY et al., 1998 como um outro fator responsável para o estabelecimento dos valores de referência das concentrações de elementos no cabelo. Não há material de referência certificado de cabelo, para todos os elementos analisados nos laboratórios comerciais que executam a análises de cabelo humano. Desta maneira para o controle de qualidade dos resultados outros tipos de matrizes biológicas vêm sendo analisados, bem como os laboratórios clínicos tem participando dos exercícios de inter-comparação de resultados analíticos.

Diferentes procedimentos de coleta e preparo da amostra são também fatores que afetam os resultados das análises (Le BLANC, 1999; PEREIRA et al., 2004). Uma grande variedade de procedimentos de lavagens de cabelo tem sido desenvolvida para remover completamente e exclusivamente a contaminação exógena. Entretanto a eficiência destes métodos de lavagens tem sido questionada por diversos pesquisadores (BORELLA et al., 1996) e os procedimentos de lavagem variam de um laboratório para outro. Não há um consenso sobre o procedimento que deveria ser aplicado.

A necessidade de desenvolvimento de métodos confiáveis e de procedimentos de tratamentos adequados das amostras de cabelo tem sido discutida não somente para o caso da determinação de elementos traço, mas também nas dosagens de compostos orgânicos originários do consumo de drogas ilícitas ou terapêuticas. MUSSHOF e MADEA (2006) que fizeram uma revisão sobre o desenvolvimento e validação de procedimentos para estas determinações salientam sobre as diversas fontes de erros que podem afetar nas análises de drogas de interesse em toxicologia clínica e exames forenses.

O estabelecimento de valores de referência para concentrações de elementos traço no cabelo é de grande importância, para que seja possível uma comparação entre os níveis de elementos definidos para a população de indivíduos saudáveis, com aquela sob investigação. Estes valores de referência estabelecidos para uma população de

indivíduos saudáveis formam a base de limites legais para aplicações na avaliação da exposição a determinados elementos tóxicos visando à proteção à saúde pública e ocupacional assim como, para o estabelecimento de uma base científica para as pesquisas da área da saúde relacionadas às doenças ocasionadas pela deficiência ou excesso de elementos químicos no organismo.

Portanto verifica-se que para que o uso de dados de análises de cabelos exige a necessidade de estabelecimento de valores de referência e as análises devem ser realizadas por meio de metodologias analíticas confiáveis e padronizadas. Para isso os aspectos da amostragem e pré-tratamento dos cabelos devem ser investigados.

Dentro deste contexto pretende-se, neste trabalho, fazer uma avaliação do efeito dos diversos fatores que afetam as concentrações de elementos traço no cabelo humano aplicando o método de análise por ativação com nêutrons.

A análise de cabelo pode ser feita por uma variedade de técnicas analíticas para a determinação de níveis de elementos traço. Dentre os métodos analíticos mais comumente utilizados para determinar elementos na matriz de cabelo estão espectrometria de absorção atômica (AAS) (YUNG-YUEH et al., 2000; ÇAVDAR et al., 2002; KILIC et al., 2004), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) (DOMBOVÁRI e PAPP, 1998; CHOJNACKA et al., 2006), espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (MICKLEY et al., 1998; TORRENTE et al., 2005), emissão de raios-X por partícula induzida (PIXE) (HOSSEINI et al., 1996; CHIBA et al., 2003), fluorescência de raios-X (XRF) (MAN e ZHENG, 2002; CHIBA et al., 2003) e análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) (FAGHIHIAN e RAHBARNIA, 2002; MAN e ZHENG, 2002; SARMANI e ALAKILI, 2004; SAIKI et al., 2008; MOHAMMED et al., 2007). Os elementos determinados em cada uma destas técnicas estão descritos no item 2.4..

A metodologia aplicada neste trabalho foi a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA). Este método tem sido muito utilizado nas análises de cabelo devido às vantagens, a saber:

- Alta sensibilidade. Esta técnica permite determinar elementos traço em concentrações baixas da ordem de partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb).

- Capacidade multielementar, ou seja, pode-se determinar simultaneamente diversos elementos em uma única amostra.

-Os resultados são independentes da forma química do elemento. A ativação com nêutrons é baseada no fenômeno físico ocorrido no núcleo do átomo. Portanto, o estado químico, como definido por ligação atômica, não tem influência nos resultados. Além disso, não há efeito da matriz como pode ocorrer em outras técnicas analíticas baseadas na propriedade atômica de troca de cargas entre eles.

-Boa exatidão e precisão dos resultados na determinação de um grande número de elementos.

-Não há necessidade de destruição física da amostra e pode ser usada para outras investigações, principalmente para amostras submetidas a irradiações de curto período no reator nuclear. Neste caso, o processo da análise é menos trabalhoso por não exigir tempo para a separação química dos radioisótopos antes das medições.

-Quantidade da amostra requerida é muito pequena.

-Não é necessária a determinação do branco analítico quando a irradiação é realizada em invólucros de alta pureza.

-Pode ser utilizada de forma automatizada como, por exemplo, em processos de rotina (IAEA, 1990; ALFASSI, 1990).

Além disso é importante salientar que esta técnica vem sendo amplamente utilizada na análise dos mais variados tipos de matrizes como em materiais biológicos, geológicos e alimentos.

Algumas desvantagens inviabilizam o uso da análise por ativação com nêutrons como o alto custo da construção de um reator nuclear, o tempo de análise especialmente para elementos de meia vida longa, não determinação de elementos como o oxigênio, nitrogênio, carbono e enxofre e a exposição da radiação ao analista.

1.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi investigar os fatores que influenciam as concentrações de elementos traço nos cabelos humanos, bem como analisar cabelos de uma população de indivíduos considerados saudáveis residentes na área metropolitana de São Paulo, utilizando o método de ativação com nêutrons instrumental.

Dentre os inúmeros fatores que afetam na composição elementar dos cabelos foram examinados os seguintes parâmetros:

- Exatidão e precisão dos resultados das análises;
- Homogeneidade da amostra preparada para a análise;
- Efeito da tintura na composição elementar do cabelo;
- Região da cabeça para a coleta dos cabelos;
- Estudo da concentração de elementos em cabelos de uma população considerada saudável da área metropolitana de São Paulo de ambos os sexos, diferentes faixas etárias e com diferentes cores naturais de cabelos.

CAPÍTULO 2

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TECIDO CAPILAR HUMANO E SUA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

Neste capítulo serão feitas considerações sobre a constituição do tecido capilar, sobre os elementos traço nele presentes e levantamento bibliográfico sobre a determinação de elementos traço no cabelo.

2.1. Constituição do tecido capilar

Desde os mais remotos tempos da história da humanidade, o cabelo tem exercido importante papel nos atributos de beleza. Na sociedade contemporânea, a aparência de nossos cabelos está muitas vezes ligada à percepção da saúde e sentimento de autoconfiança. Mas a primeira função do cabelo é proteger a cabeça dos raios solares e quanto mais escuro maior a sua proteção (POZEBON et al., 1999). A coloração do cabelo é influenciada pela presença de uma proteína chamada melanina. As variações de cor nos cabelos ocorrem principalmente em razão das diferenças na quantidade, tamanho e distribuição dos grânulos de melanina, mais do que devido às diferenças em sua composição química. (NOGUEIRA, 2003). A haste do cabelo é um filamento constituído de queratina que é formado nas células da matriz dos folículos capilares localizados na epiderme entre 3 e 4 cm abaixo da membrana epitelial. Cada folículo é uma miniatura orgânica que contém componentes glandulares e musculares (CHATT e KATZ, 1988).

Segundo CHATT e KATZ (1988) a fibra de cabelo é constituída de três diferentes estruturas celulares: a cutícula, o córtex e a medula. A cutícula é a parte mais externa do fio de cabelo e é composta por uma única camada de células alongadas justapostas, que envolve a camada do córtex. O córtex, que constitui a parte mediana do cabelo, é o principal componente da haste do cabelo, composto por células queratinizadas em forma de fuso e perfeitamente ligadas umas as outras (POZEBON et

al.,1999). A disposição estrutural e a natureza química de suas fibras permitem modificações momentâneas ou permanentes. É nesta região que estão dispostos grânulos pigmentares, as melaninas, responsáveis pela cor dos fios de cabelo, como também pela cor dos olhos e da pele de cada indivíduo. Já a medula localizada na parte central do cabelo é constituída por células anucleadas, contendo lipídios e granulações pigmentadas. Geralmente apresenta-se em pequena quantidade e irregularmente na fibra capilar, podendo não estar presente em alguns tipos de cabelo (LIMA e SILVA, 2007). Acredita-se que células medulares contribuem pouco nas propriedades físicas e químicas do cabelo e elas são também pouco estudadas por causa da dificuldade do isolamento dessas células. (CMDMC, 2008). A Figura 2.1 mostra um desenho esquematizado de uma secção de um fio do cabelo.

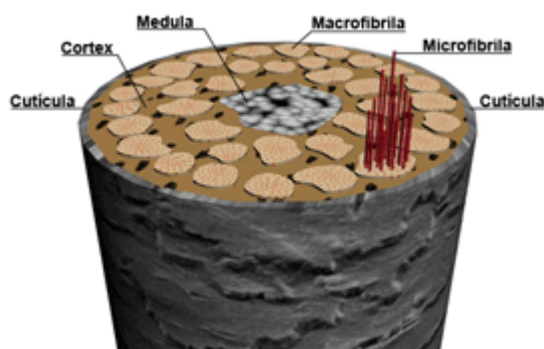


Figura 2.1. Desenho esquemático de uma secção da fibra capilar (CMDMC, 2008)

O cabelo humano é constituído de alfa queratina e de aproximadamente 80% de proteína, 15% de água e com pouca quantidade de lipídios e constituintes inorgânicos. A composição de aminoácido no cabelo pode estar sujeita a variações por causa de fatores tais como carácter genético, dieta, estado de saúde, tratamento cosméticos, condições ambientais entre outros e tem sido extensivamente estudada. A quantidade de água no cabelo, por este ser hidrófilo, varia diretamente com a umidade relativa do ambiente. O material lipídico está presente em uma faixa de 1 a 9 % e é derivado do sebo o qual consiste em ácidos graxos livres, mono-di-triglicerídeos e triglicerídeos, ésteres, hidrocarboneto e álcoois. A quantidade de minerais no cabelo varia de 0,25 a 0,95% na base seca (CHATT e KATZ, 1988).

A glândula sebácea desenvolve-se no epitélio folicular que são cavidades em forma de sacos de intenso processo metabólico. A secreção desta glândula, o sebo,

distribui-se em um canal do folículo e segue-se impregnando a haste do cabelo. Desta forma as substâncias contidas ou absorvidas neste processo são fixadas ao longo do fio do cabelo, constituindo a incorporação endógena, podendo assim ser determinadas posteriormente (CHATT e KATZ, 1988).

O folículo do cabelo não produz cabelo continuamente. Há períodos alternados entre atividade e pausa. No folículo e na haste do cabelo ocorrem mudanças que acompanham o ciclo. Este ciclo é dividido em três estágios:

- Estágio anágeno é a fase do crescimento ativo do cabelo. Os elementos traço que circulam pelos fluidos do corpo podem incorporar-se ao cabelo continuamente durante seu crescimento, e desta maneira as variações nas concentrações de determinados elementos durante os diferentes períodos podem ser mensuradas (POZEBON et al., 1999). Esta fase pode durar até 7 anos. Em um adulto, aproximadamente 90 por cento do cabelo do couro cabeludo está na fase anágena. Nesta fase os fios estão em crescimento ativo e são muito sensíveis a alterações nutricionais e químicas. A Figura 2.2 apresenta o esquema de um fio de cabelo no estágio anágeno.

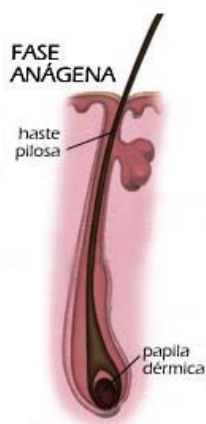


Figura 2.2. Desenho esquemático da fase anágena de crescimento do fio de cabelo (MERK SHARP & DOHME)

- Estágio catágeno é a fase transitória, caracterizada pela pausa na atividade e a formação do fio do cabelo e dura apenas algumas semanas, neste estágio o cabelo pára de crescer e não há mais irrigação sanguínea e a parte mais profunda do folículo piloso torna-se mais curta, ficando mais próxima da superfície do couro cabeludo (CHATT e KATZ, 1988). A Figura 2.3 apresenta o esquema de um fio de cabelo no estágio catágeno.



Figura 2.3. Desenho esquemático da fase catágena de crescimento do fio de cabelo (MERK SHARP& DOHME)

- Estágio telógeno é a fase final da vida do cabelo. Nesta fase o cabelo cai sendo empurrado por um novo folículo que nasce no mesmo local (CHATT e KATZ, 1988). A Figura 2.4 apresenta o esquema de um fio de cabelo no estágio telógeno.



Figura 2.4. Desenho esquemático da fase anágena de crescimento do fio de cabelo (MERK SHARP& DOHME)

A estrutura morfológica do cabelo e a sua composição química evidenciam que é pouco provável que haja uma distribuição uniforme de elementos traço, ao longo do comprimento do cabelo, havendo regiões onde a incorporação é maior. A absorção dos elementos dá-se a partir da raiz cuja quantidade incorporada depende da concentração instantânea dos fluidos biológicos circundantes (sangue, linfa e fluido extra-celular) e pelas secreções produzidas pelas glândulas sudoríparas, sebáceas e écrina que nutrem o fio de cabelo, sendo um veículo de transferência de substâncias para a estrutura capilar.

A absorção e o equilíbrio de elementos no cabelo levam aproximadamente 30 dias, porém ainda não são bem esclarecidas como ocorre essa incorporação. Um modelo mais simples assume que a incorporação endógena acontece de maneira passiva, ou seja, por gradientes de concentração (POZEBON et al., 1999).

Segundo BENCZE (1990) o cabelo cresce cerca de 300 μm por dia. Esta medida pode ser afetada por muitos fatores, mas é seguro afirmar que para o propósito de cálculo, o cabelo cresce em média 1 cm por mês. Então se for coletado uma amostra de cabelo de certa medida em particular é preciso antes verificar qual o período de tempo que se quer determinar. Estudos de casos de intoxicação por tálio, por exemplo, têm revelado que o efeito deste elemento no folículo do cabelo aparece quatro dias após a sua ingestão.

A incorporação de elementos de origem exógena pode ocorrer pela ação de diversos fatores como poeira, fumaça, resíduos de cosméticos ou produtos farmacêuticos, depósitos de sebo e suor oriundos da secreção das glândulas sebáceas, sudoríparas e écrinas e pela água, uma vez que o cabelo é hidrófilo (POZEBON et al., 1999).

2.2. Algumas considerações sobre os elementos traço no organismo humano

Os elementos traço, geralmente, são determinados no cabelo com o objetivo de se diagnosticar deficiências de nutrientes essenciais ou níveis excessivos de elementos tóxicos devido a exposição ambiental (KLEVAY et.al., 2004). Ao contrário de outros tipos de tecidos biológicos, os elementos traço no cabelo são incorporados na sua estrutura durante o seu processo de crescimento, isto é, se ligam permanentemente à estrutura protéica do cabelo. Deste modo, as concentrações de elementos traço no cabelo são possivelmente correlacionadas às concentrações de elementos do organismo (MAN e ZHENG, 2002). Estudos têm sido realizados para avaliar a correlação entre as concentrações de elementos traço no cabelo com os demais tecidos ou fluidos biológicos (KLEVAY et.al., 2004).

Dentro deste contexto este trabalho apresenta um resumo das funções no organismo de alguns elementos determinados neste estudo.

Os elementos traço podem ou não ter significado nutricional importante para o organismo e são divididos, de acordo com sua influência no metabolismo, em: elementos essenciais (Fe, Ca, Na, Zn, Se, Cu, Mo, Cr), elementos com algum efeito benéfico à saúde (F, Mn, Ni, B, Si e V) e elementos potencialmente tóxicos (Pb, Cd, Hg, As, Al, Li, Sn) (WHO, 1996).

Os elementos traço essenciais são componentes funcionais, estruturais, e regulatórios de numerosas biomoléculas no metabolismo em organismos vivos. Para a sua síntese correta, estes elementos devem estar presentes em concentrações adequadas. Isto é importante não somente porque a falta de elementos essenciais no metabolismo pode danificar a função sintetizadora biomolecular, mas também o seu excesso pode ser tóxico (WINDISCH, 2001).

A lista de elementos traço essenciais tem aumentado muito desde o século passado, devido, em parte, a sensibilidade e seletividade das modernas técnicas analíticas que permitem a determinação de quantidades traço. (CHATT e KATZ, 1988).

A seguir são apresentadas as funções dos elementos determinados nos cabelos, no presente trabalho.

O Ca é o mineral mais abundante no corpo humano, apresentando-se em grande quantidade nos ossos, dentes e em pequena quantidade no sangue e órgãos como, coração e rins. O Ca é responsável pelos impulsos nervosos, contrações musculares, pressão sanguínea, além de determinar a saúde óssea. A deficiência aguda do Ca é suportada pela utilização do mineral depositado no esqueleto, porém a deficiência crônica pode resultar em raquitismo, em criança, e osteoporose em adultos (COZZOLINO, 2005).

O elemento Cr atua no Fator de Tolerância a Glicose (GTF), e portanto tem efeito direto na insulina. A deficiência de cromo torna a insulina menos efetiva, resultando na diminuição da tolerância à glicose (LIMA, 2006).

A principal causa de anemia é a deficiência de Fe. A baixa quantidade de Fe no organismo também pode resultar em prejuízos neurológicos e deficiências cognitivas. Este elemento possibilita o transporte de oxigênio no sangue e em outros tecidos por ser componente de enzimas envolvidas em reações químicas no corpo, auxilia na produção de hormônios da tireóide e tecidos conectivos. (COZZOLINO, 2005)

Os elementos Zn, Se e Cu são componentes indispensáveis de certas enzimas responsáveis pelos processos metabólicos em diferentes tecidos, incluindo o cérebro (HAMED e ABDELLAH, 2004). O Zn é um elemento traço essencial porque atua como componente catalítico de mais de 300 enzimas o qual também tem a função de integridade de estruturas de membranas e proteínas. Além disso, o Zn é necessário para o

desenvolvimento e crescimento corporal do indivíduo, síntese do DNA, imunidade e funções sensoriais. Entretanto o Zn presente em altas concentrações nas células pode interferir com outros processos metalo-dependentes ou inibir proteínas (MAFRA e COZZOLINO, 2004).

O Cu é responsável pelas propriedades catalíticas e estruturais de múltiplas enzimas necessárias ao organismo. Este metal é importante para o crescimento infantil, em mecanismos de defesa, maturação das hemácias e glóbulos brancos, resistência óssea, transporte do ferro e desenvolvimento do cérebro. A anemia, neutropenia e anormalidades ósseas (osteoporose e fraturas etc) são as principais manifestações de deficiência de Cu (UAUY et al., 1998).

As funções do Se no organismo estão relacionadas à redução dos peróxidos orgânicos e inorgânicos, formados nas reações dos radicais livres, no meio intra e extracelulares, ação anticancerígena, potencialização do sistema imunológico, além de favorecer a síntese de metionina a partir da homocisteína, diminuindo o risco de doenças cardiovasculares (COZZOLINO, 2005).

O Co é um elemento essencial a todos os organismos. Este elemento está presente na vitamina B₁₂, uma coenzima responsável por diversos processos bioquímicos, sendo o mais importante deles a formação de eritrócitos (células vermelhas do sangue). A concentração deste elemento no organismo é extremamente baixa.

O Na é um íon de carga positiva e está presente em maior teor nos líquidos extracelulares do organismo humano. Este elemento está presente em equilíbrio com o íon negativo cloro ou agindo com outros eletrólitos, especialmente o potássio no líquido extracelular, e atua como um dos principais fatores de regulação osmótica do sangue, plasma e fluidos intercelulares e do equilíbrio ácido-básico. O Na é essencial para a manutenção do equilíbrio hídrico no interior do organismo, na transmissão dos impulsos nervosos e relaxamento muscular. O sódio é um elemento muito difundido na natureza e o seu teor no corpo humano gira em torno de 1% do peso do indivíduo. Ingressa no organismo através dos alimentos e é deliberadamente acrescentado à dieta com o sal de cozinha. A deficiência de sódio pode ser devida a várias causas como sua ingestão inadequada, perdas excessivas (suor, fluidos pelo trato-gastrointestinal, diuréticos, etc.), onde podem ser observadas manifestações como fadiga, diarreia, anorexia e hipotensão. Por outro lado, o consumo elevado de sódio na dieta tem sido correlacionado como uma das causas da hipertensão arterial na população (FERRAI e SOARES, 2003).

Em virtude do crescimento de áreas com atividades industriais, a contaminação do meio ambiente por metais tóxicos atinge extensas áreas, sendo este fato observado tanto em países desenvolvidos como em desenvolvimento (COZZOLINO, 2005).

O efeito tóxico das espécies do elemento As depende essencialmente de sua forma química. O As está presente na natureza em diversas formas químicas, tanto em espécies orgânicas e inorgânicas. O As (III) (arsenito) e o As (V) (arseniato), espécies inorgânicas, são mais tóxicas do que as formas parcialmente metiladas como o íon monometilarsônico (MMA) e íon dimetilarsinico (DMA). Uma exposição longa a compostos inorgânicos de arsênio, por meio da ingestão de água, pode conduzir a várias doenças tais como conjuntivite, hiperqueratose, doenças cardiovasculares, distúrbios do sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e gangrena nos membros (BARRA et al., 2000).

A toxicidade do Cd ao organismo humano pode provocar mudanças histológicas nos rins, no fígado, no coração, nos ossos, no trato gastrointestinal e nos vasos sanguíneos. A inalação do Cd pode ser considerada insignificante, exceto em fumantes, uma vez que se estima que o tabaco contenha cerca de 1,5 a 2,0 µg de Cd dos quais 70% passam para o organismo humano pela fumaça. Longa exposição provoca bronquite crônica e maior suscetibilidade a infecções, bronquiectasia e enfisema. A fumaça do cigarro tem uma grande contribuição nos efeitos tóxicos deste elemento para o organismo humano. A contaminação por cádmio é motivo de preocupação mundial, por causa da crescente propagação de importantes quantidades deste metal no meio ambiente nas últimas décadas. A dieta alimentar de vegetais e cereais é, geralmente, uma fonte de contaminação por cádmio, oriundo da atmosfera e do solo (COZZOLINO, 2005).

2.3. Fatores que influenciam nas concentrações de elementos traço do cabelo

O crescente interesse sobre o conhecimento da ação biológica dos elementos tem levado à busca de métodos confiáveis para quantificar os níveis corpóreos tanto dos elementos traço essenciais como os tóxicos. O cabelo é um tecido apropriado para avaliação dos níveis de elementos devido à facilidade de coleta e da possibilidade que este poderia refletir exatamente as composições de determinados elementos ou substâncias presentes no organismo. Muitos são os fatores que afetam nos níveis de

elementos no cabelo, que não são diretamente relevantes a saúde, como local de residência, características individuais (sexo, idade, cor natural dos cabelos), entre outros. Tais fatores requerem uma diversidade de faixas referenciais e que, no entanto, não existem. Esforços têm sido dirigidos no sentido de explorar o valor da análise de elementos no cabelo (MORLEY e FORD, 2002).

Segundo MANSON e ZLOTKIN (1985) o primeiro problema na interpretação dos resultados da análise de cabelo é a necessidade de informação sobre faixas de referência de concentrações para os elementos traço no cabelo e os fatores fisiológicos que podem afetar as concentrações desses elementos, como por exemplo, a concentração de zinco no cabelo de lactentes que é mais baixa do que no cabelo de crianças mais velhas e de adultos. Além disso, estes autores relatam que pouco se sabe sobre a relação entre a concentração de determinados elementos do cabelo com aquelas presentes em outros tecidos ou fluidos biológicos. A análise de cabelo para a determinação de elementos traço poderá ser útil na monitoração e tratamento de doenças se as técnicas analíticas forem confiáveis e as concentrações dos elementos no cabelo apresentarem uma correlação com as presentes em outros tecidos ou fluidos biológicos.

O cabelo está exposto a muitos fatores ambientais como, por exemplo, poeira, poluição e esses fatores podem ou não afetar significativamente a presença de elementos no cabelo dependendo do propósito da análise. Estudos ambientais têm sido praticados utilizando análise de cabelo como, por exemplo, de indivíduos que vivem próximos às fontes emissoras de poluentes que irão apresentar altas concentrações de elementos tóxicos no cabelo (MANSON e ZLOTKIN, 1985).

Os cabelos dependendo da região da cabeça onde são coletados podem apresentar concentrações de elementos diferentes.. Além disso, estes resultados podem ser afetados dependendo do comprimento da mecha de cabelo coletado (MANSON e ZLOTKIN, 1985).

A seguir são descritos os fatores que podem afetar os resultados da análise de cabelo.

2.3.1 A coleta de amostra de cabelo para análise

A região da nuca (occipital) da cabeça é a escolhida para a coleta de amostras de cabelo, em diversos trabalhos e é também a recomendada pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1987). A escolha desta região é justificada uma vez que na

nuca o crescimento capilar apresenta menor variação e os cabelos desta área estão menos susceptíveis à contaminação externa e também porque geralmente há cabelos nesta região em indivíduos calvos. Além disso, a coleta realizada nesta região é menos aparente do ponto de vista estético (POZEBON et al., 1999; SUKUMAR, 2002). A principal dificuldade da coleta de cabelos é a da população de indivíduos do sexo masculino, tanto dos jovens como de idosos, porque nem sempre é possível obter uma quantidade representativa com uma massa de cerca de 500 mg.

Outras partes do corpo também podem ser opção para a coleta de cabelos, como por exemplo, a região do púbis, do rosto (barba), peitoral, no caso dos homens e da axila (BENCZE, 1990; CARNEIRO, 2002). Diferentes valores de concentrações de elementos no cabelo têm sido encontrados para cada região do corpo de onde o cabelo foi retirado. Um aumento significativo foi encontrado no nível de Pb no cabelo do escalpo quando comparado com o cabelo da região do púbis, por causa, principalmente, da diferença na contaminação externa, isto é, o cabelo do escalpo é mais suscetível a contaminação exógena. Porém a baixa taxa de crescimento e longo período de repouso (fase catágena) tornam o cabelo da região do púbis, assim como do rosto e axila menos adequados do que o cabelo do escalpo (SUKUMAR, 2002). Contudo, devem-se considerar também as questões éticas, pois a região da nuca oferece menos invasão à privacidade na coleta de amostras de cabelo como em outras regiões do corpo.

Além da escolha da região da cabeça para coleta de cabelo, recomenda-se que a obtenção das amostras seja a mais próxima do escalpo a uma distância da raiz de 0,1 cm até 2 cm, com um comprimento da mecha de 2 a 5 cm (ASHRAF et al., 1994; CHOJNACKA et al., 2006; MOHAMMED et al., 2007).

2.3.2 Processos de lavagens de amostras de cabelo para análise

Segundo BORELLA et al., (1996) vários estudos têm sido realizados no sentido de estabelecer métodos de limpeza de amostras de cabelo que sejam adequados para as determinações de elementos traço. Os resultados destas pesquisas mostram que os procedimentos de lavagens de cabelos para remover elementos de origem exógena mas com redução dos níveis de elementos de origem endógena são inadequados. Além disso, existe a dificuldade de comparar os resultados obtidos entre diferentes processos de

lavagem de cabelo tendo em vista que cada processo tem a capacidade de remover determinada substância ou de grupo de elementos. Dentre os produtos utilizados na limpeza dos cabelos para análise, o detergente não iônico Triton X100 foi recomendado por estes pesquisadores como uma boa opção, ou seja, uma alternativa ao uso de acetona, reagente este recomendado pela Agência Internacional de Energia Atômica. Estes pesquisadores também concluíram que estes dois produtos para a lavagem foram os que apresentaram resultados mais precisos, além de remover elementos incorporados nos lipídios do tecido capilar e de promover condições de lavagem mais rápida, segura e de baixo custo.

SUKUMAR (2002) sugere que fatores importantes devem ser considerados durante a lavagem de cabelo, tais como, (1) tempo de lavagem, (2) volume e (3) combinação de diversos processos de lavagem. O tempo de lavagem deve ser tal que não altere a concentração de elementos endógenos do cabelo.

WARD et al., (1987) determinaram os elementos Ag, Al, Au, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, I, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, V e Zn em amostras de cabelo e verificaram que as concentrações dos elementos dependem do processo de lavagem utilizado. Os três métodos de lavagem foram : somente com água deionizada e destilada; solução de HNO₃ 1 M; acetona e água e com detergente Triton X100 e água. Neste estudo da lavagem de cabelo utilizando somente água deionizada e destilada foi verificada a remoção de poeira e de elementos aderidos na superfície do fio de cabelo. Esta verificação foi realizada por meio da comparação dos resultados das análises obtidos em cabelos lavados e não lavados. No caso dos elementos que estão fortemente ligados a estrutura queratinizada do cabelo tais como Cr, Mg, S, Zn, Ag, Au, Cd e Hg não foram removidos. O processo utilizando o ácido nítrico, acetona e água e aquele usando solução de Triton X100 e água foram mais eficientes para a remoção dos elementos traço que podem estar mais fortemente ligados ou incorporados nos fios de cabelo. Os resultados mostraram que nenhum dos três processos de lavagem são ideais para a remoção de toda a contaminação externa sem a remoção de material endógeno.

Outros três processos de lavagem estudados por DOMBOVÁRI e PAPP (1998) para remover somente a contaminação exógena foram usando: a) uma mistura de solvente orgânico (dietil éter – acetona) para remover o material gorduroso; b) detergente não iônico (Decon-90) para remoção de contaminantes inorgânicos e c) solventes orgânicos, detergente não iônico e no final água. Foram encontradas

diferenças entre os resultados obtidos usando os três processos de lavagem. O procedimento combinado (mistura de solventes orgânicos, detergente não iônico e água duplamente destilada) foi adotado por estes pesquisadores uma vez foram obtidos resultados com menores valores para o desvio padrão para os elementos Cu, Fe, Mn, e Zn e para os outros elementos, o valor do desvio padrão foi aceitável.

2.3.3. Efeito das características dos doadores (sexo, idade e cor natural do cabelo) nas concentrações de elementos no cabelo

Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de avaliar se há diferenças nas concentrações de elementos em cabelos humanos em relação à idade, sexo e cor de cabelo.

A idade exerce muita influência no metabolismo, portanto é um fator relevante a ser considerado quando o cabelo é utilizado como um indicador de ingestão ou contaminação de metais no organismo (SUKUMAR, 2002).

KHALIQUE et al., (2005) verificaram um decréscimo considerável nos teores dos elementos Ca, Fe, Zn, e Mg no cabelo com a idade dos doadores do sexo masculino, enquanto que as concentrações dos elementos Mn, Cd e Ni foram verificadas somente uma ligeira tendência de decréscimo com a idade. Os mais altos níveis de Cu, Co e Cr foram encontrados em cabelos de indivíduos idosos.

ASHRAF et al., (1994) compararam as concentrações de elementos nos cabelos de doadores do sexo masculino e feminino em função da idade. Os resultados mostraram que no grupo do sexo feminino houve um decréscimo nas concentrações dos elementos na seguinte ordem: Ca > Mg > Cu > Fe > Sr > Al > Mn > Ag/Cr > Cd. No cabelo dos doadores do sexo masculino os elementos que apresentaram variações nas concentrações em ordem decrescente foram: Ca > Mg > Fe > Sr > Al > Cu > Mn > Cr > Ag > Cd. Embora as variações das concentrações elementares em função da idade nos doadores do sexo feminino e masculino tenham seguido uma seqüência similar, as concentrações dos metais nos cabelos dos doadores do sexo masculino e feminino foram bastante distintas, em razão das diferenças dos processos metabólicos.

Segundo CHOJNACKA et al., (2006) cabelos de crianças apresentam tendência de altas concentrações dos elementos Na, K, P, Al, B, Pb, Fe, Cr, Au, Pt, Sb, Be e W

quando comparadas com as concentrações destes elementos em cabelos de indivíduos mais velhos. Os jovens entre 15 e 25 anos apresentaram concentrações mais elevadas dos elementos Ca, Zn, Si, Mg e Sr no cabelo do que aquelas dos demais grupos de idade. No cabelo dos indivíduos mais velhos entre 45 e 60 anos, as concentrações mais baixas foram para os elementos Na, K, Cu, V e Sn. Portanto, neste trabalho, os autores relatam que a fator idade pode contribuir para as diferenças nas concentrações de elementos traço em cabelos de indivíduos de diferentes idades.

YUNG-YUEH et al., (2000) compararam as concentrações de elementos em cabelos grisalhos e pretos. Os resultados revelaram que as concentrações dos elementos K, Mg, Cu, Mn, Ca e Na nos cabelos de cor grisalho foram significativamente mais baixos do que aquelas dos cabelos de cor preta. Enquanto que para os elementos Fe, K e Zn não foi verificada uma diferença significativa.

2.4. Estudos sobre as análises de cabelo

As análises de cabelo têm sido realizadas para uso deste tecido especialmente nas investigações das ciências ambientais, da nutrição, da saúde e ciências forenses ou criminalísticas. As análises de cabelo são realizadas não somente para determinação de elementos traço, mas também de compostos orgânicos para as investigações de uso abusivo de drogas.

2.4.1. Análise de cabelos para aplicação nas pesquisas da área ambiental

A análise de cabelos para uso na avaliação da contaminação ambiental é a mais difundida, e tem sido realizada pela comparação de resultados de cabelos de indivíduos com suspeitas de contaminação ou intoxicação com aqueles de cabelos de indivíduos considerados controle ou residentes longe da zona de contaminação em estudo.

Dentre os trabalhos sobre o estudo da análise de cabelo para a avaliação da contaminação ambiental destaca-se o de CARVALHO et al., (1989) que avaliaram a exposição ao chumbo e cádmio, analisando cabelos de crianças entre 1 e 9 anos de

idade, residentes muito próximos a uma indústria de chumbo situada em Santo Amaro da Purificação, Bahia. Os níveis de chumbo e cádmio encontrados em cabelos desta população apresentaram uma tendência de diminuição com o aumento da idade da criança e com o aumento da distância entre as residências e a chaminé da fundição. Além disso, os níveis destes metais no cabelo, particularmente o chumbo, foram mais elevados com o tempo de residência do indivíduo nesta área. As determinações das concentrações de chumbo e cádmio no cabelo demonstraram sua utilidade como indicador epidemiológico de poluição ambiental.

No Brasil, VASCONCELLOS et al., (1994) realizaram análises de cabelos para a determinação de mercúrio em um grupo de população residente próxima a região industrializada de São Paulo, nas proximidades da represa Billings, SP e dos índios do parque do Xingu e compararam os resultados obtidos com de um grupo controle. Os resultados deste estudo indicaram que nos cabelos dos índios do parque do Xingu os teores de mercúrio foram mais elevados que os do grupo controle em razão do grande consumo de peixe na dieta dessa população. Já para os habitantes da represa Billings, apesar de também consumirem peixe, não mostraram nenhuma anormalidade na concentração de mercúrio nos cabelos.

Na Itália, por meio da análise de cabelo, foi investigada a contaminação por metais tóxicos de indivíduos envolvidos em atividades de mineração de ouro. Para este estudo foi selecionada, em três grandes áreas de mineração de Arezzo, Valenza e Vicenza, uma população de 95 indivíduos (73 indivíduos expostos e 22 controle). Os tratamentos estatísticos aplicados aos resultados obtidos mostraram que há diferença significativa entre os resultados obtidos para indivíduos expostos e não expostos, principalmente para o elemento Ag, seguido de Au, Cu e In (CAROLI et al., 1998).

FAGHIHIAN e RAHBARNIA (2002) compararam os níveis dos elementos Al, Br, Ca, Cu, Hg, I, K, Mg, Mn, Na, S, V e Zn obtidos nos cabelos da população de Isfahan, no Iran, com dados reportados na literatura. Seus resultados mostraram que as concentrações dos elementos Mn e Zn nos cabelos dos residentes em Isfahan são inferiores àquelas de outros países, enquanto que as de elementos Al e Cl foram significativamente mais altas. As grandes variações entre as concentrações de alguns elementos incluindo Ca, Cl, K, e Na puderam ser considerados como indicadores da diferença no estado nutricional e ocorrência de contaminações ambientais. Neste estudo, verificou-se também a deficiência do elemento iodo na população da região de Isfahan

pela comparação com as concentrações obtidas no cabelo para esse elemento com dados de indivíduos de outros países.

Em Portugal, foi realizado um estudo por meio da análise de cabelos de habitantes da região da mina de cobre abandonada em São Domingos com o principal objetivo de avaliar a exposição de metais tóxicos destes indivíduos. Os resultados foram comparados com os de duas comunidades, ao Norte e ao Sul da mina. Nesta pesquisa foram levados em consideração os parâmetros que afetam os teores de elementos no cabelo, tais como, hábitos alimentares, condições de saúde, qualidade da água consumida, consumo de álcool e de cigarro. Este estudo mostrou que as altas concentrações de As, Mn e Zn presentes nos cabelos dos habitantes próximos à mina poderiam estar relacionadas à alimentação destes indivíduos constituída de alimentos de origem animal, principalmente do leite obtido de vacas criadas na região da mina (PEREIRA et al., 2004).

SARMANI e ALAKILI (2004) compararam os níveis de mercúrio e metil mercúrio presentes em cabelos de três principais grupos da população residente em Kuala Lumpur, Malásia que são, chineses, indianos e malaios. Estes resultados foram comparados aos obtidos nos cabelos de um grupo controle formado por trabalhadores e estudantes da Universidade Nacional da Malásia. Esta universidade se localiza em Bangi, região pouco industrializada da Malásia. Os resultados mostraram que as concentrações de mercúrio e metil mercúrio no cabelo da população Kuala Lumpur estão dentro das faixas de concentrações obtidas em outros países. Também os resultados mostraram que há uma correlação entre o consumo de peixe e os níveis de mercúrio presente em cabelos, indicando que o peixe é um importante fator da ingestão de mercúrio. Além disso, outros fatores como idade, sexo e etnia influenciaram nos níveis de mercúrio no cabelo.

2.4.2. Análise de cabelos para uso nas áreas da saúde

Também na área da saúde, análise de cabelos tem sido realizada para uso na diagnose e prevenção de doenças especialmente na área da medicina ortomolecular e nos estudos de correlação entre as doenças e os teores de elementos no cabelo. As

análises de cabelo em complemento a outros exames clínicos vêm sendo utilizadas para diagnosticar os efeitos deletérios decorrentes do excesso de radicais livres.

Diversos trabalhos sobre análises de cabelos humanos têm sido focados no estudo da correlação entre os níveis de elementos traço e a doença câncer. Os metais Cd, Cr, Co, Pb e Ni têm sido considerados responsáveis nos processos carcinogênicos. Os níveis de elementos presentes no cabelo têm sido também relacionados com o desenvolvimento de doenças (MACPHERSON e BASCO, 2000).

PASHA et al., (2007) verificaram que as concentrações de Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sr e Zn são notadamente mais altas nos cabelos dos pacientes com câncer quando comparadas com as dos doadores saudáveis, o que leva a concluir que os elementos participam nas desordens fisiológicas.

SMITH (1987) realizou análise de cabelo de pacientes que sofreram infarto do miocárdio e verificou que há uma relação entre a diminuição das concentrações dos elementos Mg, Cu, Sr e Ba e o aumento na concentração de Ca para os pacientes pós infarto do miocárdio.

SAIKI et al., (1998) determinaram os teores de elementos traço em cabelos de um grupo de pacientes de uma clínica médica e compararam com os de um grupo controle, ambos residentes na cidade de São Paulo. Esta comparação mostrou diferenças significativas para as concentrações dos elementos Al, As, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Sb e Zn. Contudo as concentrações mais altas para Al, As, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Na e V, assim como as maiores variações nos teores dos elementos Al, As, Cu, Fe, Hg, K e Na foram encontradas no grupo de pacientes. Já para o elemento Zn as concentrações deste elemento nos cabelos dos dois grupos foram da mesma ordem de magnitude, porém ligeiramente mais elevadas nos cabelos do grupo controle.

TSATKAKIS e TZATZARAKIS (2000) realizaram análises de cabelos de indivíduos com epilepsia e que fazem tratamento com o uso de substâncias como carbamazepina, fenitoína e ácido valpróico. Esses estes pesquisadores verificaram que as drogas presentes nos cabelos mostraram forte evidência do uso abusivo e crônico de dosagem destas substâncias. E concluíram que apesar da necessidade de mais estudos e esclarecimentos sobre o uso da matriz cabelo, ele pode ser usado como um marcador da dosagem histórica, isto é, do acompanhamento do uso tanto de drogas de abuso como de pacientes sob longo tempo de tratamento com carbamazepina e fenitoína.

ÇAVDAR et al., (2002) analisando Se e Zn em cabelos concluíram que os teores destes dois elementos são mais baixos no cabelo de crianças com linfoma maligno

quando comparados com os obtidos para uma população controle. Os elementos Se e Zn são agentes antioxidantes que atuam na formação do excesso de radicais livres os quais estão associados com o desenvolvimento da doença.

O problema de saúde de crianças na fase escolar, que residem no estado de Kzyl Orda na República do Kazaquistão, foi investigado por CHIBA et al., (2004) por meio da análise de cabelos. Esta região é constituída de dois distritos, a saber, Kazalinsk, localizado bem próximo ao mar Aral e Zhanakorgan, situado a 600 km distante do mar. As concentrações de Br, Na, Hg e Ni foram mais altas nos cabelos dos residentes no distrito de Kazalinsk e as dos elementos Al, Ca, Cr, P, S e Si apresentaram altos valores no distrito Zhanakorgan, sugerindo que os resultados obtidos nas análises de cabelos refletem a situação ambiental.

As análises de cabelo de crianças de 1 a 4 anos de idade portadoras de anemia por deficiência de ferro foram realizadas por GÜRĞÖZE et al., (2005). Seus resultados permitiram concluir que as baixas concentrações de Zn, Fe e Se obtidas nos cabelos das crianças portadoras de anemia por deficiência de ferro indicaram uma correlação direta entre estes elementos do cabelo e do soro sanguíneo.

2.4.3. Análise de cabelos para uso na área da ciência da nutrição

Dentre os trabalhos existentes sobre a aplicação de análises de cabelos na área da nutrição destaca-se o de MOHAMMED et al., (2007) que analisaram cabelos de crianças de 0 a 14 anos de idade, residentes na cidade de Zanzibar e em um vilarejo de pescadores em Nungwi na Tanzânia para estudo da desnutrição, uma das causas de mortalidade infantil da região. Na Tanzânia cerca de 25 % das crianças se encontram em estado de desnutrição, isto porque o acesso a alimentos nutritivos é limitado e ou as crianças possuem deficiência biológica de elementos como Fe, Zn e Cu no trato gastrointestinal. O estudo revelou que, no cabelo das crianças da cidade de Zanzibar, as concentrações de elementos Zn, Cu e K foram significativamente mais altas do que no cabelo das crianças de Nungwi. Por outro lado, as altas concentrações de Br e Sr encontradas nos cabelos das crianças do vilarejo de Nungwi podem estar relacionadas ao consumo de peixe. Além disso, as concentrações dos elementos As e Co foram mais altas no cabelo das crianças da cidade Zanzibar do que naquelas do vilarejo de Nungwi,

o qual pode estar associado à água de beber e às dietas da população de Zanzibar. Estudos sobre os níveis destes elementos na água de beber e principalmente nos alimentos consumidos pelas crianças, foram recomendados neste trabalho.

2.4.4 Análise de cabelos para aplicação em ciências forenses

Recentemente as análises de cabelos têm sido bastante utilizadas para identificar indivíduos que fazem uso crônico e abusivo de drogas. Neste caso não são realizadas as determinações de elementos químicos, mas sim de substâncias orgânicas, componentes das drogas.

O interesse pela análise da matriz de cabelo surgiu em 1857 para esclarecer sobre a ocorrência de envenenamento decorrente, principalmente pela ingestão de arsênio (GAILLARD e PÉPIN, 1997).

DANIEL et al., (2004) demonstraram a viabilidade do uso da análise de cabelo e unhas para a avaliação de casos de drogas de abuso, envenenamento e teste antidoping em atletas profissionais. Segundo os autores as análises de cabelos permitem discriminar se houve ingestão de agentes “doping” ou de outras substâncias como, por exemplo, suplementos vitamínicos.

CAPÍTULO 3

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

3.1. Análise por ativação com nêutrons

A análise por ativação com nêutrons (NAA) é um método de análise elementar quali e quantitativa baseada na ativação de elementos químicos presentes numa amostra com os nêutrons. Este método é considerado como um dos mais sensíveis da química analítica. A descoberta da reação nuclear se deu em 1934 por Irene Joliot Curie e Frederic Joliot que bombardearam os elementos alumínio, boro e magnésio com partículas alfa de ocorrência natural. A idéia de se usar análise por ativação com nêutrons se deu em 1936 por Hevesy e Levi que utilizaram nêutrons como partículas bombardeadoras para ativar os elementos disprósio e európio. O método pode ser aplicado se os novos núcleos produzidos forem radioativos, com meias vidas apropriadas e com emissão de radiação para medição dessa radiação gama de decaimento. Portanto, a análise por ativação se baseia na ocorrência de reação nuclear entre o projétil e o núcleo alvo para a formação de nuclídeos radioativos que possam ser mensurados. A quantidade de átomos radioativos de cada elemento é medida após a ativação usando detectores nucleares de radiação. A análise por ativação pode ser usada para determinar um único elemento traço ou um conjunto de elementos. Os elementos traço são determinados usualmente pela medição da radiação gama de decaimento uma vez que as medições das radiações gama pronto são menos sensíveis (ALFASSI, 1990).

3.2. Princípio do método de análise por ativação com nêutrons

Como foi abordado no item 3.1. a análise por ativação com nêutrons (NAA) é um método analítico em que a medição da atividade gama de um radionuclídeo,

produzido por meio de uma reação nuclear, por meio do bombardeamento de núcleos alvos com nêutrons, permite obter a quantidade de um elemento existente na amostra (PARRY, 2003).

O nêutron, por não possuir carga elétrica, pode se aproximar a qualquer distância do núcleo sem ser repelido. Por isto, reações nucleares exotérmicas, ou seja, aquelas cujo valor de $Q > 0$ (energia liberada na reação), podem ser induzidas também por nêutrons com baixa energia. Quando a velocidade do nêutron diminui, aumenta a probabilidade de permanência na região do núcleo e então espera-se que a secção de choque para a captura seja inversamente proporcional à velocidade do nêutron, ou seja, da raiz quadrada da energia do nêutron representada pela relação 1 (KELLER, 1981).

$$\sigma_c \propto \frac{1}{v} \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (1)$$

onde

σ_c = secção de choque

v = velocidade do nêutron

E = energia do nêutron

Os reatores nucleares são fontes de energia nas quais se produzem diferentes tipos de nêutrons. Estes nêutrons podem ser classificados de acordo com a sua energia (E) em: nêutrons rápidos ou de fissão quando suas energias são de 100 keV a 25 MeV; nêutrons epitérmicos quando suas energias estão entre 0,5 eV e 100 keV e nêutrons térmicos quando suas energias estão em torno de 0,025 eV. A ativação com nêutrons térmicos é a forma mais utilizada de análise por ativação por causa do seu maior fluxo e da alta secção de choque apresentada para vários elementos (ALFASSI, 1990).

A mais importante reação nuclear induzida por nêutrons térmicos é a da captura de nêutrons, isto é, do processo (n,γ) no qual o núcleo composto libera a energia de excitação por meio da emissão de radiação gama pronto. A secção de choque depende essencialmente do núcleo alvo e apresenta valores que vão de 2×10^{-5} b (para ^{15}N) até $3,6 \times 10^6$ b (para ^{135}Xe). Contudo a maioria dos valores de secções de choque está compreendida no intervalo 0,1 a 10 barns (KELLER, 1981). O nêutron é absorvido pelo núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica, resultando na formação de um núcleo com estado de alta energia. Este núcleo composto, quase que instantaneamente, emite um ou mais raios gama “prontos” característicos, passando para uma configuração mais

estável e transformando-se em um núcleo radioativo chamado de radioisótopo. O tempo de vida do núcleo composto é da ordem de 10^{-16} a 10^{-14} s. O radioisótopo, por sua vez, emite partículas beta e raios gama de decaimento, com uma meia vida característica e forma um núcleo estável. Dependendo da espécie radioativa em questão, esse decaimento poderá apresentar uma meia-vida de frações de segundo a centenas de anos.

A seqüência de eventos que ocorre numa reação nuclear típica, utilizada na análise por ativação com nêutrons, pode ser esquematizada conforme mostrado na Figura 3.1.

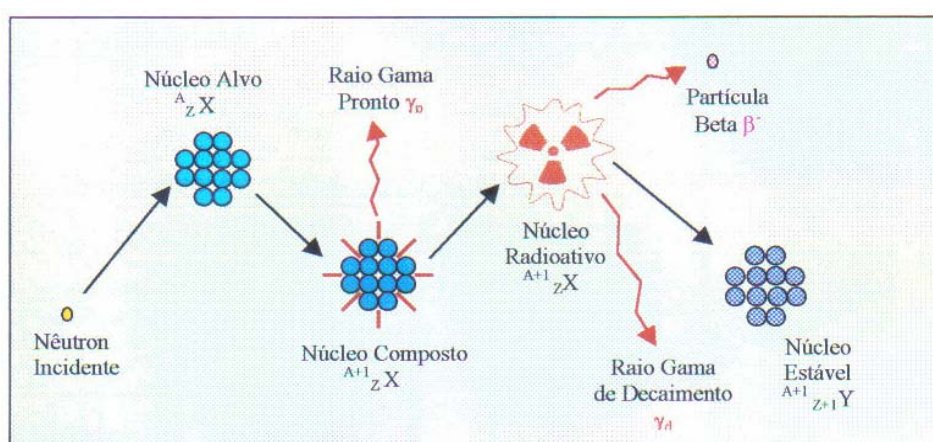
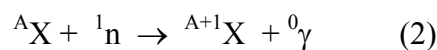


Figura 3.1- Esquema da seqüência de eventos na reação nuclear (n,γ) (IAEA,1990).

A reação nuclear (n,γ), que ocorre com os nêutrons térmicos, é a mais utilizada no método de análise por ativação com nêutrons, e pode ser representada por meio do seguinte esquema.



Esta reação nuclear pode ser também expressa da seguinte maneira:



onde:

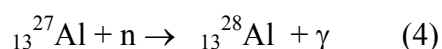
^AX = isótopo do elemento com número de massa A

n = nêutron utilizado no bombardeamento do núcleo alvo;

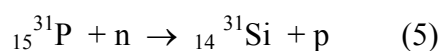
γ = partícula emitida após a reação (raio gama pronto);

^{A+1}X = nuclídeo produzido (geralmente radioativo).

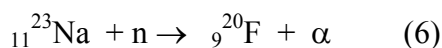
A seguir, é apresentado um exemplo de uma reação nuclear (n, γ):



Os nêutrons rápidos induzem diferentes tipos de reações. No caso em que ocorre a absorção do nêutron com a liberação de um próton, (n,p), tem-se o exemplo:



ou a produção de uma partícula α , como no caso da reação (n, α),



Os raios gama pronto, prótons e partículas alfa, produzidos nestas reações, são emitidos imediatamente e, portanto, podem ser detectados somente se monitorados durante o processo de ativação (PARRY, 2003).

Secção de choque

A relação existente entre a taxa de ativação, o número de núcleos alvo e o fluxo de nêutrons é expressa em termos do parâmetro secção de choque (PARRY, 2003):

$$A_s = \sigma\phi N \quad (7)$$

onde:

A_s = taxa de ativação;

ϕ = fluxo de nêutrons em $n\ m^{-2}s^{-1}$;

σ = secção de choque em m^2 ;

N = número de núcleos alvos do átomo.

Atividade Induzida

A atividade induzida (A) de um elemento, após certo tempo de irradiação é dada pela relação (DE SOETE et al., 1972):

$$A = Z \phi \sigma N_{av} m f (1 - e^{-\lambda t_i}) / M \quad (8)$$

onde

A = Atividade induzida em taxas de contagem;

Z = Coeficiente de detecção ou eficiência do detector;

N_{av} = Constante de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol);

M = Massa atômica do elemento;

t_i = Tempo de irradiação;

m = Massa do elemento;

f = Abundância isotópica do nuclídeo alvo.

λ = Constante de decaimento ($\lambda = 0,693/t_{1/2}$)

$t_{1/2}$ = Meia vida

De acordo com a equação (8), a possibilidade de realizar a análise por ativação depende da abundância isotópica, do fluxo de nêutrons, da secção de choque e da meia vida do radionuclídeo formado.

A massa (m) do elemento pode ser obtida desde que todos os parâmetros (ϕ , σ , Z , etc) da relação (8) sejam conhecidos. Neste caso, em que se utiliza a relação (8), o método é chamado “absoluto” o qual tem uma aplicação restrita, porque nem sempre estes parâmetros estão disponíveis com boa exatidão.

Opta-se, então, pela forma comparativa, na qual a massa de um elemento pode ser obtida pela comparação das taxas de contagem da amostra e padrão irradiados simultaneamente, isto é, nas mesmas condições e medidos posteriormente na mesma geometria. Desta forma, os parâmetros nucleares e a eficiência do detector podem ser eliminados e a equação para o cálculo da massa do elemento pode ser simplificada.

Escrevendo-se a relação (8) para a amostra (a) e o padrão (p), que foram irradiados e medidos na mesma geometria, tem-se:

$$A_a(t_0) = Z \phi \sigma N_{av} m_a f (1 - e^{-\lambda t_i}) / M \quad (9)$$

$$A_p(t_0) = Z \phi \sigma N_{av} m_p f (1 - e^{-\lambda t_i}) / M \quad (10)$$

O $A(t_0)$ é a atividade medida no tempo de decaimento $t_d = 0$, no final da irradiação e os índices “a” e “p” se referem à amostra e ao padrão, respectivamente.

Dividindo-se a equação (9) pela (10) tem-se a relação:

$$A_a(t_0) / A_p(t_0) = m_a / m_p \quad \text{ou} \quad m_a = A_a(t_0) m_p / A_p(t_0) \quad (11)$$

Segundo a lei de decaimento radioativo, o radionuclídeo produzido decai com uma meia vida característica, podendo assim considerar-se a expressão geral para o cálculo da atividade (A) em função do tempo de decaimento, conforme a relação (PARRY, 2003):

$$A = A(t_0).e^{-\lambda t_d} \quad (12)$$

onde,

$A(t_0)$ = taxa de contagem para $t_d = 0$;

t_d = tempo de decaimento;

λ = constante de decaimento ($\lambda = 0,693/t_{1/2}$)

Escrevendo-se a relação (12) para a amostra “a” e para o padrão “p” tem-se:

$$A_a = A_a(t_0) \cdot e^{-\lambda t_{da}} \quad (13)$$

$$A_p = A_p(t_0) \cdot e^{-\lambda t_{dp}} \quad (14)$$

Dividindo-se a relação (13) pela relação (14), membro a membro tem-se:

$$A_a / A_p = A_a(t_0) e^{-\lambda t_{da}} / A_p(t_0) e^{-\lambda t_{dp}} \quad (15)$$

Substituindo-se : $A_a(t_0) / A_p(t_0)$ desta relação (15)

por m_a / m_p da relação (11) tem-se:

$$m_a = A_a(t) m_p e^{\lambda(t_{da}-t_{dp})} / A_p(t) \quad (16)$$

A concentração do elemento (C_a) na amostra é dada por:

$$C_a = m_a / M_a \quad (17)$$

onde

M_a = Massa total da amostra

Portanto, das equações (16) e (17), obtém-se

$$C_a = m_p A_a e^{\lambda(t_{da}-t_{dp})} / M_a A_p \quad (18)$$

onde

C_a = Concentração do elemento na amostra;

M_a = Massa total da amostra;

m_p = Massa do elemento no padrão;

t_{da} = Tempo de decaimento da amostra;

t_{dp} = Tempo de decaimento do padrão;

λ = Constante de decaimento ($\lambda = 0,693/t_{1/2}$).

3.3. Aplicação da NAA na determinação de elementos traço no cabelo

A análise por ativação com nêutrons é um método muito utilizado na determinação de elementos traço em razão do seu caráter multielementar, exatidão e precisão dos resultados e também por causa da sua alta sensibilidade. A capacidade multielementar associada a possibilidade de análise sem dissolução da amostra permite a análise de um grande número de amostras. O cabelo, além disso, é uma matriz adequada para irradiação no reator por se tratar de seu estado físico sólido. Portanto na sua irradiação não há ocorrência da formação de produtos de radiólise logo após a irradiação com a saturação do detector. Este problema muitas vezes impede a realização de determinações de elementos cujos radioisótopos correspondentes apresentam meias vidas próximos do ^{24}Na de 14,96 h.

Relativamente aos problemas de interferência na análise de cabelo pela NAA convém salientar que por se tratar de um material biológico apresenta altos teores do elemento Na. O ^{24}Na formado na irradiação muitas vezes impede a realização das medidas em razão da saturação do detector e o efeito Compton que mascara as atividades menos intensas.

CAPÍTULO 4

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Amostras de cabelo

Primeiramente foram coletadas as amostras de cabelos para o estudo dos parâmetros que podem afetar nos teores dos seus elementos e para avaliação dos níveis de elementos traço em cabelos de uma população de indivíduos que residem na área metropolitana de São Paulo, SP, Brasil.

4.1.1. Coleta de amostras de cabelos para uso nos ensaios preliminares da análise de cabelos

As coletas de amostras de cabelo para estes ensaios preliminares foram realizadas conforme descrito, a seguir:

- Para estudar a homogeneidade da amostra de cabelo preparada para análise foram coletados cabelos de três indivíduos e foram misturados constituindo uma única amostra.
- Para verificar se há variação nas concentrações de elementos nos cabelos dependendo da região de coleta na cabeça foram coletadas as amostras de cada uma das regiões, da nuca, frontal e da temporal esquerdo e direito. No caso, foram coletados fios de cabelos rentes as raízes de dois indivíduos. A Figura 4.1. mostra as diferentes partes da cabeça que são frontal, temporal, vértex anterior, vértex posterior e nuca, conforme apresentado por CHATT e KATZ (1988).



Figura 4.1. Esquema das partes cabeça: 1-frontal, 2- temporal, 3- vértex anterior, 4- vértex superior e 5- nuca (CHATT e KATZ,1988)

- Para estudar o efeito da tintura nos teores de elementos nos cabelos, foram coletados cabelos de quatro doadores com cabelos sem a tintura prévia. No caso os fios de cabelos foram coletados das extremidades do seu comprimento de modo a obter uma quantidade superior a 500 mg. Neste caso foi necessário coletar uma quantidade maior da amostra para posterior aplicação de diferentes tinturas de diferentes marcas e colorações.

4.1.2. Coleta de amostras de cabelo de uma população da área metropolitana de São Paulo

Foram coletadas amostras de cabelos de um grupo formado por 30 doadores considerados saudáveis, de ambos os sexos, especialmente de estudantes na faixa etária de 18 a 25 anos e residentes na área metropolitana de São Paulo, SP. No caso foram coletadas 16 amostras de cabelos do sexo feminino e 14 do sexo masculino. Foram entrevistados cerca de 50 indivíduos e selecionados apenas 30. Os doadores foram selecionados conforme os seguintes critérios de exclusão: uso de tintura nos cabelos, tabagismo, uso de medicamentos por tempo prolongado, uso de multivitamínicos e alcoolismo. Para os doadores do sexo feminino a seleção foi difícil porque o uso de tinturas e tonalizantes é muito comum para este grupo. Outras dificuldades também foram encontradas para a coleta de cabelo. Para os indivíduos do sexo masculino, a maioria usa o cabelo muito curto, bem rente a raiz, dificultando a coleta de uma

quantidade de 500 mg necessária para a análise. Uma alternativa foi coletar amostras de cabelos de calouros de universidades, já que iam ser submetidos à raspagem da cabeça.

O presente trabalho fez parte do Projeto intitulado “Desenvolvimento e Aplicações de Técnicas Analíticas Nucleares ao Estudo de Materiais de Interesse na Área da Saúde” o qual foi considerado aprovado para o desenvolvimento pelo Comitê de Ética em Pesquisa do IPEN (Parecer N° 005/CEP- IPEN-SP).

Cerca de 500 mg de fios de cabelo foram coletados da região occipital com o uso de um par de tesouras de aço inoxidável devidamente limpos com álcool etílico p.a. No caso de amostras de cabelos muito longos foram utilizados apenas os 10 cm próximos às raízes, sendo o resto desprezado. Estas amostras foram guardadas em invólucros de polietileno, devidamente codificados e mantidos em local limpo e seco até o momento do seu preparo para análise. A Figura 4.2 mostra a região da cabeça onde foram coletados os filamentos de cabelos.



Figura 4.2. Foto da coleta da amostra de cabelo da região occipital da cabeça

No momento da coleta foi também preenchido um formulário com os dados das características dos doadores referentes à idade, hábitos alimentares, local de residência, estado de saúde, ocupação profissional, etc. O modelo do formulário preenchido é apresentado no Anexo I.

4.1.3. Preparo das amostras de cabelo para análise

Os fios de cabelo coletados foram inicialmente cortados em fragmentos menores que 2 mm, por meio de um par de tesouras de aço inoxidável limpos com álcool etílico p.a e colocados sobre uma folha de papel impermeável como é mostrado na Figura 4.3. Para evitar o problema da contaminação das amostras todas as operações de preparo de amostras foram realizadas numa bancada de sala limpa.



Figura 4.3. Foto do corte de cabelo em fragmentos

4.1.4. Lavagem das amostras de cabelo para análise

Os cabelos cortados em fragmentos foram transferidos para um béquer e lavados para remover a contaminação exógena que poderia estar presente na superfície dos fios de cabelo como, por exemplo, de poeiras e materiais particulados advindos do meio ambiente. Para separar os fragmentos de cabelo da solução de lavagem utilizou-se um funil de vidro com o papel de filtro CAAL nº 1541 colocado sobre um erlenmeyer.

Para esta lavagem foi adotado o procedimento em uso no Doctor's Data Laboratory dos Estados Unidos (SMITH, 1991). A seqüência de lavagem foi a seguinte:

- Lavagem com solução de detergente Triton X100 2% da Merck, por quatro vezes.
- Lavagem com acetona, p.a. da Merck, uma vez.
- Lavagem com água purificada pelo sistema Milli Q, por três vezes.
- Lavagem com acetona p.a. da Merck, duas vezes.

Após a adição de cada uma das soluções de Triton X100 2%, água purificada e de acetona, as amostras imersas na solução foram agitadas com um bastão de vidro. A seguir, após cerca de 10 minutos para a decantação do cabelo, foi feita a separação entre a solução de lavagem e a amostra por meio da filtração no papel de filtro CAAL n° 1541.

Os papéis de filtro com as amostras de cabelo lavadas foram colocados em placas de Petri as quais foram mantidas no interior de uma cabine de fluxo laminar classe 100, para a secagem dos cabelos à temperatura ambiente.

4.1.5. Pesagem das amostras de cabelo para análise

A balança utilizada para as pesagens neste trabalho foi Shimadzu modelo LIBROR-AEL-40SM com uma precisão de $\pm 0,00001$ g. Cerca de 180 mg de amostras de cabelo foram pesadas em invólucro de polietileno para análise. A Figura 4.4 mostra a amostra acondicionada no invólucro. Estes invólucros foram confeccionados com folhas de polietileno incolor, previamente limpas com solução de ácido nítrico p.a. diluído e água purificada MilliQ. Para a confecção destes invólucros utilizou-se folha de celofane e uma seladora elétrica.



Figura 4.4. Foto do invólucro de polietileno com dimensões de cerca de 1,2 cm x 1,3 cm, com amostra de cabelo

4.2. Procedimento adotado para a avaliação da influência de tintura de cabelo nas concentrações de elementos

Foram adquiridos três produtos de tintura de cabelo de diferentes marcas e tonalidades, os quais foram codificados conforme apresentados na Tabela 4.1. São comercializadas uma grande variedade de marcas e tonalidades de tintura para cabelo e neste estudo foram escolhidas aquelas de uso mais popular.

Tabela 4.1. Códigos e tonalidades das tinturas utilizadas

<i>Códigos da tintura</i>	<i>Tonalidades</i>
A	Loiro claríssimo acinzentado
B	Louro mate
C	Camomila

4.2.1. Preparo das amostras de cabelo com e sem tintura para as análises

As amostras de cabelo de cada doador foram divididas em quatro alíquotas sendo que para uma alíquota não foi aplicada a tintura e para as demais alíquotas foram aplicadas as tonalidades das três tinturas codificadas A, B e C. O procedimento da aplicação destas tinturas foi conforme recomendado nas bulas de seus produtos. Em resumo este procedimento constituiu em misturar, para cada marca e tonalidade da tintura, seu respectivo creme e emulsão reveladora. Em seguida esta mistura foi aplicada no cabelo, ou seja, cada alíquota de cabelo recebeu apenas aplicação de uma tintura. Decorrido o tempo necessário para a fixação da tintura os cabelos foram lavados em água corrente. Por último foi aplicado o creme hidratante com nova lavagem em água corrente. Na Tabela 4.2 estão apresentadas as cores naturais dos cabelos dos doadores e os códigos dados às amostras após a aplicação ou não de cada tintura.

Após a tintura estas amostras foram secas à temperatura ambiente. Os cabelos tingidos, bem como os não tingidos foram posteriormente cortados e tratados conforme descrito nos itens 4.1.3 e 4.1.4.

Tabela 4.2. Cores naturais dos cabelos e os códigos das amostras com e sem tintura

<i>Códigos dos doadores</i>	<i>Cor natural dos cabelos</i>	<i>Código das amostras de cabelos</i>
D1	Castanho médio	D1A*, D1B, D1C e D1S**
D2	Branco	D2A, D2B, D2C e D2S
D3	Loiro	D3A, D3B e D3C e D3S
D4	Branco	D4A, D4B, D4C e D4S

* Código D1A, D1B e D1C: indicam cabelos do doador D1 com a tintura A, B e C, respectivamente

** D1S indica cabelo do doador D1 sem tintura

4.3. Preparo dos padrões sintéticos de elementos

Como as concentrações dos elementos nas amostras foram obtidas por meio do método comparativo, se faz necessária a utilização de padrões sintéticos de elementos. Para a preparação destes padrões sintéticos, contendo um ou mais elementos, foram utilizadas soluções padrão certificadas da Spex Certiprep EUA. Para o preparo das soluções multielementares, a seleção dos elementos para compor cada solução foi feita de modo a não ocorrer o problema de interferência dos fotopicos dos radioisótopos nos espectros de raios gama. Estes padrões sintéticos foram preparados pipetando-se alíquotas de 50 µl de cada uma das soluções padrão de concentrações conhecidas, sobre tiras de papel de filtro Whatman nº 40 de dimensões 1,2 cm x 3 cm. Estas tiras de papel permaneceram em um dessecador por um período de 24 horas para completa secagem da solução pipetada, a temperatura ambiente. Os materiais volumétricos, balão e

pipetador utilizados na preparação das soluções padrão foram previamente verificados quanto a sua calibração. Após a secagem essas tiras de papel de filtro foram dobradas e acondicionadas em invólucros de polietileno, os quais foram selados com o auxílio de um ferro elétrico para solda e folha de celofane. Cada invólucro foi devidamente identificado com o respectivo código do padrão. A Figura 4.5 mostra a fotografia do padrão sintético embalado em invólucro de polietileno o qual foi irradiado juntamente com as amostras de cabelos.

Os padrões sintéticos monoelementares utilizados foram os de Na e Br com os códigos **Na7** e **Br6**, respectivamente e os multielementares receberam os códigos **F7**, **L7** e **S7**. Na Tabela 4.3. estão apresentadas as concentrações das soluções padrão e as massas de cada elemento utilizados na análise.

Tabela 4.3. Concentrações de elementos nas soluções padrão e massas os elementos utilizadas.

<i>Código do Padrão</i>	<i>Elementos</i>	<i>Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)</i>	<i>Massa (μg)</i>
Na7	Na	1996,4	99,82
Br6	Br	100,0	5000 *
L7	K	10016	500,8
	La	12,0	600,0 *
	Cs	12,0	600,0 *
	Sc	1,6	80,0*
	Co	3,003	150,0*
	Cd	200,28	10,014
F7	Ca	10037	501,85
	Fe	7022,4	351,12
	Rb	199,80	9990*
	Zn	719,58	35,98
S7	As	30,105	1505*
	Cu	2009,2	100,46
	Se	160,14	8007,2*
	Cr	39,98	1999,0*
	Mo	60,12	3006,0*
	Sb	12,005	600,2*

*massas de elementos expressas em ng



Figura 4.5. Foto do padrão sintético em invólucro de polietileno

4.4. Preparo de amostras para irradiação no reator

Para a irradiação no reator nuclear as amostras de cabelo e os padrões sintéticos Na7, Br6, L7, F7 e S7 colocados em invólucros de polietileno foram envoltos individualmente em folha de alumínio. A seguir, este conjunto de amostras e padrões foi novamente envolto com outra folha de alumínio e acondicionado em um dispositivo de alumínio, chamado de coelho, para a irradiação no reator nuclear de pesquisa IEA-R1. O tempo de irradiação utilizado foi de 16 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de $5,0 \times 10^{12}$ a $6,0 \times 10^{12}$ n cm⁻²s⁻¹. A Figura 4.6 mostra o dispositivo de alumínio utilizado para a irradiação no reator nuclear.



Figura 4.6. Foto do dispositivo de alumínio (2 cm de diâmetro x 7 cm comprimento) utilizado na irradiação longa de amostras no reator nuclear.

4.5. Medição das atividades gama das amostras e padrões

O material irradiado foi aberto sob a supervisão de um técnico da radioproteção após cerca de três dias de decaimento. Para a medição das atividades gama as amostras e os padrões foram fixados individualmente com fita adesiva, em suporte de aço inoxidável de 3 cm de diâmetro.

As medições de radiação gama induzida nas amostras e nos padrões foram realizadas usando um espectrômetro de raios-gama constituído por um detector de Ge hiperpuro da marca EG&G ORTEC, modelo GEM 60210 conectado a uma placa multi-analisador, microcomputador e sistema eletrônico associado. A resolução (FWHM) do sistema utilizado foi de 1,18 keV no pico de 121,97 keV do ^{57}Co e de 2,10 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co . Para verificar o funcionamento do sistema utilizado, diariamente foi feita a contagem de uma fonte de $^{57}\text{Co} + ^{60}\text{Co}$ utilizou-se o programa de computação Maestro II da EG&G da Ortec para a aquisição dos dados espectrais.

As medições das atividades gama (contagens) foram realizadas para dois diferentes tempos de decaimento a fim de sanar o problema de interferências espectrais, bem como determinar o maior número de elementos. A primeira contagem foi feita após três dias de decaimento com tempos de contagens de 5.400 segundos para os padrões e de 36.000 segundos para as amostras. Esta primeira contagem foi realizada para a determinação dos elementos As, Br, Cd, Cu, K, La, Na e Sb.

A segunda contagem foi feita após cerca de 15 dias de decaimento e neste caso o tempo de medição para os padrões também foi de 5.400 segundos, e para as amostras foi de 54.000 segundos para determinação dos elementos Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sc, Se e Zn.

Para o processamento dos espectros gama foi utilizado o programa Vispect2 (PICCOT,1989), o qual nos fornece os valores de energia de raios-gama dos picos e as taxas de contagens com os seus respectivos desvios padrão. No espectro gama os radionuclídeos foram identificados pelas energias de raios-gama e meia vida. Na Tabela 4.4 estão apresentados os radioisótopos utilizados no presente trabalho.

As concentrações dos elementos nas amostras foram calculadas pelo método comparativo utilizando a relação (18) do Capítulo 3, item 3.2.

Tabela 4.4. Radionuclídeos e suas respectivas energias de raios gama e meias vidas (IAEA, 1990), utilizados neste estudo.

<i>Elemento</i>	<i>Radioisótopo medido</i>	<i>Energia (keV)</i>	<i>Meia-vida</i>
As	⁷⁶ As	559,1	26,3 h
Br	⁸² Br	776,5	35,3h
Ca	⁴⁷ Ca	159,38 / 1297,09	4,54 d
Cd	¹¹⁵ Cd	527,91	53,46 h
Co	⁶⁰ Co	1173,24 / 1332,50	5,3 a
Cr	⁵¹ Cr	320,1	27,7 d
Cs	¹³⁴ Cs	795,85	2,06 a
Cu	⁶⁴ Cu	1345,77	12,7 h
Fe	⁵⁹ Fe	1099,25 / 1291,60	44,5 d
K	⁴² K	1524,58	12,36 h
La	¹⁴⁰ La	1596,21	40,27 h
Na	²⁴ Na	1368,60	14,96 h
Rb	⁸⁶ Rb	1076,60	18,66 d
Sb	¹²² Sb	564,2	2,7 d
Sc	⁴⁶ Sc	889,3	83,8 d
Se	⁷⁵ Se	264,7	119,77 d
Zn	⁶⁵ Zn	1115,5	243,9 d

4.6. Análise dos materiais de referência certificados

Materiais de referência certificados (MRCs) são cada vez mais utilizados nos laboratórios para o controle da qualidade das análises químicas, na calibração de equipamentos, no acompanhamento e no desenvolvimento de novas metodologias. As análises de MRCs são necessárias em qualquer processo metrológico, pois eles permitem a rastreabilidade e confiabilidade das medições.

O MRC pode ser definido como um material com uma ou mais propriedades bem determinadas, medidas por meio de procedimentos estabelecidos, e que vem acompanhado de um certificado cujas propriedades têm uma incerteza para um determinado nível de confiança (IAMASHITA, 2000).

Foram analisados neste trabalho dois materiais de referência para avaliar a exatidão e precisão dos resultados analíticos. Estes materiais de referência certificados foram: IAEA-85 Human Hair adquirido da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e INCT-TL-1 Tea Leaves do Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Polônia.

Como os valores das concentrações dos elementos nestes certificados são expressos na base seca do material, foram determinadas as percentagens de umidade nestes MRCs de acordo com os procedimentos indicados nos seus certificados (IAEA, 2000 e INCT, 2002). Para isso, pesou-se, aproximadamente 250 mg de cada material de referência em um pesa filtro e a secagem foi feita por duas horas em uma estufa a temperatura de 85°C, para o material de referência INCT-TL-1 Tea Leaves, e de 80°C para o IAEA-85 Human Hair.

Os valores de porcentagem de umidade obtidos nas secagens dos materiais de referência INCT-TL-1 Tea Leaves e o IAEA-85 Human Hair foram de 4,22% e de 9,85% respectivamente e estes valores foram utilizados para cálculo das concentrações na base seca. Estes materiais de referência foram analisados nas mesmas condições utilizadas nas análises dos cabelos.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados os resultados e a discussão dos dados obtidos de limites de detecção dos elementos em cabelos pelo método de NAA, das concentrações elementares obtidos nas análises dos materiais de referência certificados, dos cabelos para o estudo da homogeneidade da amostra preparada, os resultados do estudo do efeito da tintura nos cabelos, resultados das análises de cabelos de diferentes partes da cabeça e finalmente das análises de cabelos de uma população da área metropolitana de São Paulo.

5.1. Limite de detecção

Para o estudo da sensibilidade do método de análise por ativação com nêutrons na determinação de elementos em cabelos foram calculados os valores de limite de detecção.

Limite de detecção é a mais baixa concentração de um elemento ou substância em uma amostra que pode ser detectada com certo limite de confiabilidade utilizando um método analítico (LONG e WINEFORDNER, 1983).

Os limites de detecção dos elementos determinados nos cabelos foram calculados utilizando-se o critério Currie (CURRIE, 1968). Segundo este critério o limite de detecção em termos de taxa de contagem foi calculado segundo a relação:

$$LD = 2,71 + 4,65 \sqrt{BG} \quad (19)$$

onde

BG = área da radiação de fundo (background) do pico de interesse

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de limite de detecção, os quais indicam a alta sensibilidade do NAA aplicada neste trabalho.

Tabela 5.1. Valores dos limites de detecção dos elementos determinados em cabelos pelo método NAA

<i>Elementos mg kg⁻¹</i>	<i>Limite de detecção</i>
As*	0,031
Br*	0,032
Ca	0,045
Co*	0,002
Cr*	0,023
Cs*	0,022
Cu	0,015
Fe	0,011
K	0,011
La*	0,011
Na	0,019
Sb*	0,033
Sc*	0,026
Se*	0,028
Zn	0,011

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

5.2. Análises dos materiais de referência certificados

Os dois materiais de referência certificados analisados para o controle da qualidade dos resultados com relação a precisão e exatidão foram IAEA-085 Human Hair e INCT-TL-1 Tea Leaves,

5.2.1 Análise do material de referência certificado IAEA-085 Human Hair

Foram realizadas dez determinações do material de referência IAEA-085 Human Hair e cujos resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.2. Nesta Tabela são apresentadas as médias das concentrações dos elementos com as incertezas, os desvios padrão, os coeficientes de variação, erros relativos percentuais, os valores de Z-score e os valores do certificado. Os resultados individuais destas análises estão apresentados no Anexo II. Para este material de referência os valores de Ca, Cu, Sc e Se são valores

informativos, entretanto foram calculados os erros relativos percentuais. Os erros relativos e os coeficientes de variação obtidos foram menores que 13,6%, para a maioria dos elementos determinados indicando que os dados obtidos apresentam boa exatidão e precisão. Para Cs, Cu e K os desvios padrão foram superiores a 15%. Para o Cu, a baixa precisão dos seus resultados se deve às baixas taxas de contagens obtidas na medida do pico 1345,7 keV do ^{64}Cu . A meia vida do ^{64}Cu é de 12,7 horas e nem sempre as medições puderam ser efetuadas para o mesmo tempo de decaimento. O mesmo fato ocorreu para a medição do ^{42}K de meia vida 12,36 h para a determinação deste elemento. Para o elemento Cs as baixas taxas de contagem do ^{134}Cs contribuíram para a baixa reprodutibilidade na sua determinação.

Tabela 5.2. Concentrações e parâmetros estatísticos obtidos para o material de referência IAEA-05 Human Hair

<i>Elementos mg kg⁻¹</i>	<i>Média ± Ic</i>	<i>DP</i>	<i>CV,%</i>	<i>ER,%</i>	<i>Z-score</i>	<i>Valor do certificado</i>
As*	100,7 ± 1,4	13,4	13,3			
Br*	1,91 ± 0,02	0,20	10,6			
Ca	916 ± 10	60	6,6	1,4	-0,09	929 (847-1010)
Co*	100,2 ± 0,5	9,6	9,6			
Cr*	1,49 ± 0,01	0,05	3,6			
Cs*	15,4 ± 0,6	3,8	24,4			
Cu	15,7 ± 0,2	3,1	19,8	6,4	-0,28	16,8 (15,7-17,8)
Fe	71,7 ± 0,7	4,2	5,9	9,6	-0,48	79,3 (71,0-87,9)
K	5,9 ± 0,1	1,1	18,6			
La*	48,6 ± 0,2	4,3	8,9			
Na	17,8 ± 0,4	2,4	13,6			
Sb*	35,9 ± 0,4	3,3	9,3			
Sc*	8,65 ± 0,03	0,65	7,5	6,0	-0,34	9,2 (8,4-10,0)
Se*	1,01 ± 0,01	0,05	4,8	5,9	-0,46	1,07 (0,96 – 1,17)
Zn	166,7 ± 0,2	4,6	2,8	1,2	0,21	163 (156-170)

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

Ic - Incerteza calculada por meio da propagação de erros nas contagens em cada determinação;

DP – Desvio padrão;

CV – Coeficiente de variação;

ER - Erro relativo percentual.

A qualidade dos resultados foi também avaliada calculando os valores de diferença padronizada ou Z-score.

O cálculo Z-score ou diferença padronizada é um método estatístico que tem sido empregado para implementar o sistema de qualidade nos laboratórios de análise por

ativação, de modo a melhorar o gerenciamento interno necessário e a eficácia em todas as operações (BODE, 1996).

Os possíveis erros que podem ocorrer nos resultados analíticos, em virtude da discrepância entre os resultados obtidos e o valor certificado podem originar de fatores, a saber:

- I- Procedimentos operacionais decorrentes da seleção inadequada de protocolo de análise, de equipamento, instalações e da escolha de ótimas condições de análise.
- II- Atividades operacionais da preparação da amostra (ocorrência da contaminação, perda de elemento, variação de umidade, pesagem) da irradiação (tempo de irradiação, fluxo de nêutrons), de medição (tempo) e da interpretação de dados das análises.
- III- Desempenho humano pela troca de amostras, erros humanos na transposição de dados.

Segundo MOTA (2003) um procedimento é estatisticamente controlado quando os resultados se situam dentro de limites de controle estabelecidos. Tratando-se do Z-score, estes limites estão entre +3 e -3. A exatidão é definida como a concordância entre o resultado de medição e o valor verdadeiro de medida (valor certificado).

Na avaliação de desempenho analítico, o valor do Z-score pode ter os seguintes critérios:

- Satisfatório: $|Z\text{-score}| \leq 2$
- Questionável : $2 < |Z\text{-score}| < 3$
- Insatisfatório: $|Z\text{-score}| > 3$

O valor do Z-score ou da diferença padronizada pode ser calculado por meio da relação (BODE, 1996).

$$Z = C_i - C_{\text{ref.}} / \sqrt{\delta_i^2 + \delta_{\text{ref.}}^2} \quad (20)$$

onde

Z – Z-score;

C_i – Concentração do elemento i determinada;

$C_{ref.}$ – Concentração do elemento i certificada;

δ_i – Incerteza da concentração do elemento i obtida na análise do MRC

$\delta_{ref.}$ – incerteza do valor certificado

Para que os resultados das análises realizadas nos materiais de referência sejam considerados satisfatórios, os valores de $|Z\text{-score}|$ devem ser menores que 3, o qual significa que os resultados obtidos estão dentro da faixa de dos valores certificados a um nível de significância de 1 % .

Na Figura 5.1 estão os valores de Z-score obtidos os quais estão abaixo de 1. Isto indica que os resultados obtidos estão dentro da faixa de valores do certificado a um nível de significância de 5%.

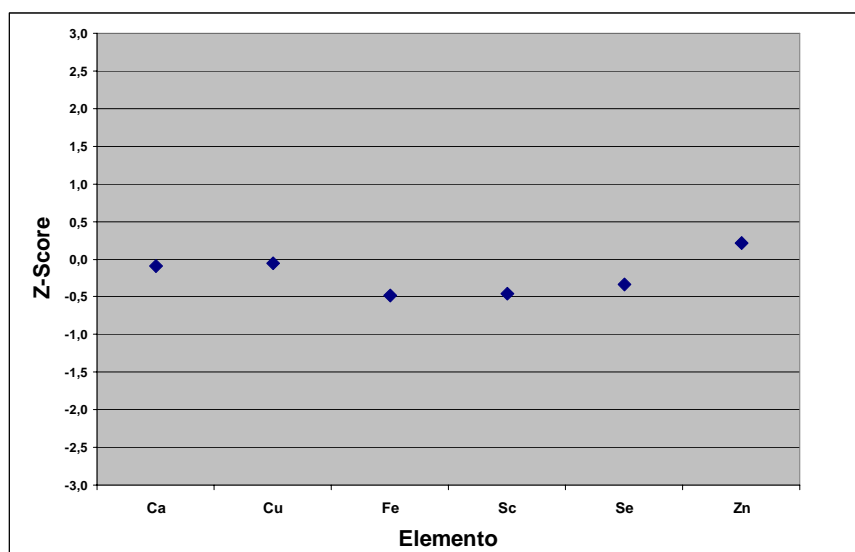


Figura 5.1. Valores de Z-score obtidos para elementos determinados no material de referência HH5- Human Hair.

5.2.2. Análise do material de referência certificado INCT-TL-1 Tea leaves .

O material de referência INCT-TL-1 Tea Leaves foi analisado neste trabalho para determinar especialmente Br, Co, Cr, Cs, K e La, uma vez que as concentrações destes elementos no material de referência IAEA-085 Human-Hair não eram certificadas.

Foram realizadas seis determinações deste material de referência e os resultados individuais estão no Anexo II. Os seus resultados da média aritmética das concentrações do elemento, o desvio padrão, coeficiente de variação, erro relativo percentual, Z-score e valores do certificado estão apresentados na Tabela 5.3.

Como se pode observar na Tabela 5.3 os resultados obtidos para a maioria dos elementos indicam uma boa precisão e concordância com os valores do certificado, com coeficientes de variação e erros relativos inferiores a 13,6%.

Nos resultados de Z-score apresentados na Tabela 5.3 e na Figura 5.2, pode-se observar que os valores para os elementos determinados do material de referência INCT-TL-1 Tea Leaves, foram menores que 2, indicando que os dados obtidos estão dentro da faixa aceitável de confiabilidade. Os valores de Z-score foram menores que 2 e isto indica que os resultados obtidos estão dentro da faixa dos valores do certificado a um nível de significância de 5 %.

Tabela 5.3. Concentrações de elementos obtidas no material de referência INCT-TL-1 Tea Leaves,

<i>Elementos mg kg⁻¹</i>	<i>Média ± Ic</i>	<i>DP</i>	<i>CV,%</i>	<i>ER,%</i>	<i>Z-Score</i>	<i>Valor do certificado</i>
Br	12,13 ± 0,014	0,39	3,3	1,4	-0,16	12,3 ± 1,0
Ca ^{**}	0,61 ± 0,17	0,05	7,9	4,1	0,34	0,582 ± 0,052
Co [*]	365 ± 2	30,5	8,4	5,7	-0,45	387 ± 42
Cr	1,8 ± 0,01	0,13	7,4	6,0	-0,45	1,91 ± 0,22
Cs	3,59 ± 0,02	0,37	10,2	0,5	-0,03	3,61 ± 0,37
Fe	490,8 ± 0,9	48,3	9,8	13,6		(432) ***
K ^{**}	1,529 ± 0,005	0,13	8,4	10,1	-0,97	1,70 ± 0,12
La	0,912 ± 0,003	0,05	6,0	8,9	-1,00	1,00 ± 0,07
Rb	80,2 ± 0,02	8,7	10,9	1,6	-0,12	81,5 ± 6,5
Zn	32,6 ± 0,2	2,6	8,0	6,0	-0,55	34,7 ± 2,7

* -Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

** - Valores expressos em porcentagem;

Ic - Incerteza calculada por meio da propagação de erros nas contagens em cada determinação;

DP – Desvio padrão;

CV – Coeficiente de variação em porcentagem;

ER - Erro relativo;

*** - Número entre parênteses indica valor informativo.

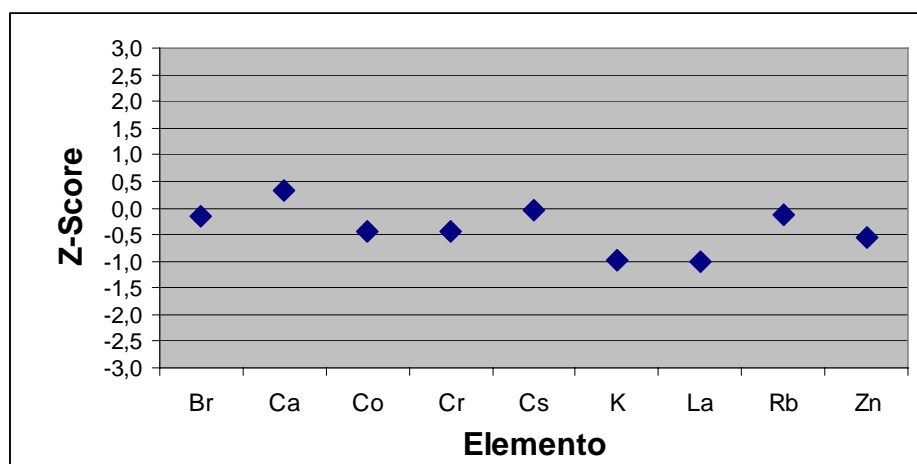


Figura 5.2. Valores de Z-score obtidos para elementos determinados no material de referência INCT-TL-1 Tea Leaves.

5.3. Análise de cabelo para a verificação da homogeneidade da amostra

Para verificar se a amostra preparada é homogênea com relação aos teores de elementos, foram realizadas análises em triplicata de uma amostra composta de cabelos de três doadores. No caso as amostras destes doadores foram misturadas durante a sua preparação de corte em fragmentos menores que 2 mm.

Os resultados obtidos nestas análises apresentados na Tabela 5.4 mostram que os valores dos coeficientes de variação obtidos para os elementos As, Br, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Na, Sb, Sc, Se e Zn estão abaixo de 6,2% indicando a homogeneidade da amostra preparada.

Convém salientar que o elemento Cs foi detectado na amostra analisada, entretanto, em razão das baixas taxas de contagens do pico de ^{134}Cs , os resultados obtidos apresentaram um coeficiente de variação de 26%.

Tabela 5.4. Concentrações de elementos obtidas nas análises de uma amostra em triplicata

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	Números das determinações			<i>Média</i>	<i>DP</i>	<i>CV,%</i>
	1	2	3			
As*	4,3 ± 0,9 ^a	5,2 ± 0,5	4,0 ± 0,7	4,5	0,6	14
Br*	617 ± 5	622 ± 6	590 ± 10	610	17	2,9
Ca	3516 ± 100	3497 ± 99	3490 ± 73	3501	13	0,4
Co*	340,8 ± 3,4	344,2 ± 3,4	346,6 ± 3,4	343,9	2,9	0,8
Cr*	62 ± 9	65 ± 11	60 ± 10	62,5	2,2	3,5
Cu	16,3 ± 0,5	16,7 ± 1,5	18,1 ± 0,5	17,0	0,9	5,2
Fe	9,6 ± 0,4	10,1 ± 0,5	10,0 ± 0,5	9,9	0,3	2,8
K	12,8 ± 0,2	13,8 ± 1,0	14,5 ± 0,3	13,7	0,8	6,2
La*	13,3 ± 0,4	13,9 ± 0,7	13,4 ± 0,4	13,5	0,4	2,6
Na	19,3 ± 0,1	18,4 ± 0,2	19,1 ± 0,5	18,9	0,5	2,5
Sb*	8,4 ± 1,1	8,6 ± 1,7	9,4 ± 2,9	8,8	0,5	5,6
Sc*	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,5	0,1	3,7
Se*	214 ± 12	213 ± 13	218 ± 15	215	3,0	1,4
Zn	128,9 ± 0,7	128,8 ± 0,7	127,7 ± 0,7	128,5	0,7	0,5

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

DP – Desvio padrão;

CV – Coeficiente de variação.

5.4. Avaliação do efeito da tintura de diferentes marcas nas concentrações de elementos no cabelo

Os resultados das análises dos cabelos com e sem tintura de quatro doadores estão apresentados individualmente nas Tabelas de 5.5 a 5.8. Por meio da aplicação do teste t de Student pareado, a um nível de significância de 5% foi verificado que há diferença entre as concentrações de elementos nos cabelos sem tintura e com tintura, bem como entre tinturas de diferentes colorações para alguns elementos.

Foi verificado aumento significativo nas concentrações dos elementos no cabelo com a tintura mesmo após a lavagem com a solução Triton X100 2% para os elementos Na, Ca e K. A incorporação destes elementos no cabelo depende do tipo da tintura e do tipo de cabelo do doador, isto é, a amostra D1-C apresentou concentração da Ca bastante próxima daquela sem tintura D1-S (sem tintura), enquanto que para D1-A e D1-B houve uma grande variação (Tabela 5.4).

Foi verificada uma diminuição significativa nas concentrações dos elementos do cabelo com a tintura para Br, Zn, Se, e Sc quando comparadas com os cabelos sem tintura para a maioria das amostras. Os resultados indicam a possibilidade do uso das determinações de Br, K e Na como marcadores de cabelos tingidos.

Para os demais elementos Co, Cr, e Sb não foram verificadas diferenças significativas entre as concentrações destes elementos nos cabelos sem e com tintura.

Os resultados deste estudo mostraram que pode ocorrer a incorporação / adsorção ou a dessorção de elementos no cabelo com a aplicação da tintura

Tabela 5.5 Concentrações de elementos em cabelo com e sem tintura do doador D1

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	AMOSTRAS			
	<i>D1-S</i>	<i>D1-A</i>	<i>D1-B</i>	<i>D1-C</i>
Br*	1305 ± 2 ^a	847 ± 8	1018 ± 3	882 ± 7
Ca	1402 ± 59	2360 ± 116	2229 ± 98	1224 ± 91
Co	28,3 ± 0,8	18,9 ± 0,7	32,9 ± 0,9	16,4 ± 0,6
Cr*	80,7 ± 13,4	37,1 ± 12,4	51,4 ± 11,8	41,5 ± 14,1
Fe	9,9 ± 0,5	10,2 ± 0,5	16,1 ± 0,5	18,1 ± 0,6
K	1,2 ± 0,1	12,0 ± 0,7	21,9 ± 1,2	4,7 ± 0,3
Na	7,89 ± 0,02	501,4 ± 0,7	387,9 ± 0,6	374,1 ± 0,5
Sb*	32,9 ± 0,7	18,4 ± 1,7	26,5 ± 1,4	13,9 ± 1,8
Sc*	1,76 ± 0,17	1,18 ± 0,15	0,84 ± 0,15	1,05 ± 0,17
Se*	440 ± 17	260 ± 12	310 ± 14	311 ± 14
Zn	341,4 ± 1,8	240,9 ± 1,2	261,6 ± 1,3	272,8 ± 1,4

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

D1-S – cabelo do doador 1 sem tintura;

D1-A, B e C – cabelo do doador 1 tingidos com as respectivas tinturas A, B e C.

Tabela 5.6. Concentrações de elementos em cabelo com e sem tintura do doador D2

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	AMOSTRAS			
	<i>D2-S</i>	<i>D2-A</i>	<i>D2-B</i>	<i>D2-C</i>
Br*	2904 ± 6 ^a	2317 ± 11	1812 ± 9	2328 ± 7
Ca	2505 ± 104	2205 ± 109	1766 ± 113	2262 ± 114
Co	14,3 ± 0,6	13,2 ± 0,6	15,9 ± 0,6	13,4 ± 0,6
Cs*	9,7 ± 2,2	4,0 ± 1,5	6,7 ± 1,6	2,7 ± 1,5
Fe	8,6 ± 0,3	8,3 ± 0,4	11,6 ± 0,3	15,9 ± 0,6
K	2,41 ± 0,07	82,9 ± 8,0	200,9 ± 0,2	136,9 ± 6,0
La*	8,76 ± 0,29	3,42 ± 0,96	nd	nd
Na	8,42 ± 0,02	650 ± 10	370,5 ± 0,5	469,5 ± 0,7
Sb*	16,8 ± 0,8	6,9 ± 1,3	15,2 ± 2,1	15,9 ± 1,7
Sc*	0,89 ± 0,13	0,52 ± 0,01	0,60 ± 0,09	0,81 ± 0,14
Se*	267 ± 14	251 ± 12	190 ± 10	239 ± 12
Zn	193,9 ± 0,9	95,2 ± 0,5	91,5 ± 0,5	137,6 ± 0,7

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

nd - Não detectado;

D2-S – cabelo do doador 2 sem tintura.

D2-A, B e C – cabelo do doador 2 tingidos com as respectivas tinturas A, B e C.

Tabela 5.7. Concentrações de elementos em cabelo com e sem tintura do doador D3

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	AMOSTRAS			
	<i>D3-S</i>	<i>D3-A</i>	<i>D3-B</i>	<i>D3-C</i>
Br*	1684 ± 4 ^a	438 ± 4	422 ± 4	458 ± 4
Ca	397 ± 28	579 ± 49	513 ± 48	504 ± 53
Co*	10,8 ± 0,4	11,1 ± 0,4	6,8 ± 0,4	8,7 ± 0,4
Cr*	39,6 ± 9,8	66,5 ± 10,7	36,2 ± 9,6	61,9 ± 10,4
Cs	8,5 ± 1,3	12,9 ± 1,4	13,1 ± 1,3	14,3 ± 1,5
Fe	6,2 ± 0,3	8,1 ± 0,3	9,6 ± 0,3	18,2 ± 0,3
K	4,1 ± 0,2	121,7 ± 1,9	178,8 ± 1,5	98,9 ± 2,9
La*	2,9 ± 0,2	nd	1,94 ± 0,42	0,92 ± 0,32
Na	14,04 ± 0,02	269,5 ± 0,4	184,8 ± 0,3	222,5 ± 0,3
Rb	0,034 ± 0,013	0,017 ± 0,008	0,082 ± 0,002	0,047 ± 0,016
Sb*	11,2 ± 0,5	5,9 ± 0,8	3,7 ± 0,8	3,3 ± 0,6
Sc*	0,73 ± 0,08	0,63 ± 0,08	0,47 ± 0,07	0,26 ± 0,07
Se*	317 ± 13	295 ± 13	262 ± 13	273 ± 14
Zn	126,2 ± 0,5	133,6 ± 0,4	129,3 ± 0,4	140,5 ± 0,4

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

nd - Não detectado;

D3-S – cabelo do doador 3 sem tintura;

D3-A, B e C – cabelo do doador 3 tingidos com as respectivas tinturas A, B e C.

Tabela 5.8. Concentrações de elementos em cabelo com e sem tintura do doador D4

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	AMOSTRAS			
	<i>D4-S</i>	<i>D4-A</i>	<i>D4-B</i>	<i>D4-C</i>
Br*	1723 ± 4 ^a	250 ± 5	281 ± 5	315 ± 5
Ca	388 ± 27	640 ± 55	910 ± 53	848 ± 55
Co*	28,6 ± 0,6	24,9 ± 0,5	23,5 ± 0,5	20,3 ± 0,5
Cr*	138 ± 12	235 ± 13	59 ± 10	56 ± 11
Cs	14,3 ± 1,3	10,8 ± 1,2	14,5 ± 1,3	7,7 ± 1,2
Fe	9,2 ± 0,4	6,8 ± 0,4	5,2 ± 0,4	5,5 ± 0,4
K	1,7 ± 0,1	126 ± 2	226 ± 5	165 ± 3
La*	8,8 ± 0,2	nd	1,3 ± 0,4	2,3 ± 0,5
Na	9,93 ± 0,01	294,2 ± 0,4	435,6 ± 0,6	381,3 ± 0,5
Sb*	27 ± 1	4 ± 0,9	18 ± 1	14 ± 1
Sc*	1,10 ± 0,07	0,68 ± 0,07	0,53 ± 0,07	0,59 ± 0,07
Se*	395 ± 14	292 ± 14	305 ± 15	269 ± 12
Zn	103,7 ± 0,3	91,0 ± 0,3	78,3 ± 0,3	78,6 ± 0,3

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

nd - Não detectado;

D4-S – cabelo do doador 4 sem tintura;

D4-A, B e C – cabelo do doador 4 tingidos com as respectivas tinturas A, B e C.

5.5. Estudo da variação das concentrações de elementos em cabelos de diferentes partes da cabeça

Este estudo foi realizado para amostras de cabelos de dois doadores. As regiões da cabeça onde foram cortadas as mechas de cabelo foram frontal (F), temporal esquerda (TE) e direita (TD) e da nuca (N). Os resultados obtidos nestas análises estão apresentados nas Tabelas 5.9 e 5.10.

Foi aplicado o teste t de Student pareado a um nível de significância ($p < 0,05$) para verificar se há diferenças entre as concentrações dos elementos nos cabelos na região da nuca (N) para com as demais regiões da cabeça F, TD e TE. Os resultados mostraram que as concentrações de alguns elementos variaram significativamente, entre cabelos de diferentes regiões da cabeça, para as amostras de ambos os doadores. Por exemplo, para o doador 1 (Tabela 5.9) o Fe, Sb e Sc apresentaram concentrações mais altas e o elemento Se apresentou mais baixa nos cabelos na região da nuca quando comparado com as obtidas para cabelos das regiões frontal e temporais. No caso do doador 2 (Tabela 5.10) as diferenças significativas foram observadas apenas para os elementos Cr e Sb. A mais alta concentração de Cr foi verificada nos cabelos da região da nuca enquanto que o Sb foi verificada seu teor mais baixo na nuca. Com relação ao elemento Sb foi verificado que o doador 1 apresentou a mais alta concentração deste elemento nos cabelos da região da nuca, enquanto para o doador 2, as concentrações de Sb foram mais altas nos cabelos das regiões frontal e temporal. Não se encontrou uma explicação plausível sobre esta diferença encontrada entre os dois doadores. Estes resultados sugerem a análise de um número maior de amostras para investigar a variação de Sb nos cabelos de diferentes partes da cabeça. Para o elemento Zn foi verificado uma diminuição significativa ($p < 0,02$) para as regiões frontal e temporal direito, quando confrontado com os dados obtidos na região da nuca. Entretanto os teores de Zn na região temporal esquerdo de ambos os doadores (Tabela 5.8 e 5.9) foram mais altos que os obtidos no cabelos da nuca.

Tabela 5.9. Concentrações de elementos traço em cabelos das diferentes partes da cabeça do doador 1

<i>Elementos</i> <i>mg k g⁻¹</i>	<i>Amostras de diferentes partes da cabeça</i>			
	N1	F1	TD1	TE1
Br*	1364 ± 5 ^a (n)	927 ± 4	1328 ± 9	1280 ± 14
Ca	382 ± 12 (n)	412 ± 22	461 ± 19	594 ± 37
Co*	13,2 ± 0,7 (n)	10,4 ± 0,7	15,5 ± 0,6	6,5 ± 0,6
Cr*	46 ± 10 (n)	70 ± 11	43 ± 10	72 ± 11
Cs*	17,0 ± 1,6 (n)	21,4 ± 2,0	15,5 ± 1,8	18,8 ± 1,2
Fe	23,9 ± 0,5 (s)	5,5 ± 0,4	5,7 ± 0,4	13,7 ± 0,5
La*	3,47 ± 0,18 (n)	3,13 ± 0,18	3,45 ± 0,40	nd
Na	9,50 ± 0,05 (n)	9,82 ± 0,05	6,95 ± 0,14	9,1 ± 0,7
Sb*	6,6 ± 0,6 (s)	5,2 ± 0,9	3,7 ± 0,9	4,4 ± 2,1
Sc*	1,53 ± 0,10 (s)	0,30 ± 0,09	0,55 ± 0,09	0,94 ± 0,11
Se*	477 ± 15 (s)	512 ± 16	497 ± 15	520 ± 16
Zn	177,9 ± 0,7 (n)	193,6 ± 0,9	197,1 ± 1,0	193,8 ± 0,9

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

nd - Não detectado;

(s) – apresenta diferença significativa ($p < 0,05$);

(n) – não apresenta diferença significativa ($p < 0,05$);

N1, F1, TD1, TE1 – se referem aos cabelos do doador 1 da região da nuca, frontal, temporal direito e temporal esquerdo, respectivamente.

Tabela 5.10. Concentrações de elementos traço em cabelos das diferentes partes da cabeça do doador 2

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>Amostras de diferentes partes da cabeça</i>			
	N2	F2	TD2	TE2
Br*	2385 ± 15 ^a (n)	7246 ± 16	3914 ± 31	3724 ± 8
Ca	828 ± 38(n)	992 ± 44	540 ± 48	472 ± 23
Co*	6,5 ± 0,8(n)	8,4 ± 0,7	7,7 ± 0,6	18,4 ± 0,9
Cr*	0,36 ± 0,04(s)	0,10 ± 0,03	0,20 ± 0,04	0,18 ± 0,03
Cs*	7,8 ± 1,8(n)	8,8 ± 2,4	11,1 ± 2,4	35,6 ± 3,2
Fe	15,2 ± 0,4(n)	5,6 ± 0,5	15,4 ± 0,5	17,7 ± 0,5
Sb*	2,9 ± 1,4 (s)	6,4 ± 1,1	nd	5,9 ± 0,1
Sc*	0,48 ± 0,08 (n)	0,40 ± 0,08	0,51 ± 0,08	0,40 ± 0,08
Se*	28 ± 1(n)	32 ± 1	29 ± 1	39 ± 2
Zn	149,8 ± 0,8(s)	105,0 ± 0,2	107,5 ± 0,2	211,6 ± 0,3(n)

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

1 - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

nd - Não detectado;

(s) – apresenta diferença significativa ($p < 0,05$);

(n) – não apresenta diferença significativa ($p < 0,05$);

N2, F2, TD2, TE2 – se referem aos cabelos do doador 2 da região da nuca, frontal, temporal direito e temporal esquerdo, respectivamente.

5.6. Determinação de elementos traço em cabelos do grupo de indivíduos da população da área metropolitana de São Paulo para estudo comparativo

Neste estudo foram analisadas 30 amostras de cabelos de indivíduos considerados saudáveis da faixa etária entre 18 e 25 anos de ambos os sexos. Os resultados individuais destas análises estão apresentados no Anexo III. Na Tabela 5.11 são apresentadas as concentrações dos elementos traço obtidos nos cabelos desta população juntamente com os valores reportados na literatura. Na Tabela 5.12 estão também os resultados obtidos neste trabalho e os valores de referência, em uso nos laboratórios clínicos.

Analisando os resultados das Tabelas 5.11 e 5.12 verifica-se que as médias e faixas de concentrações de elementos em cabelos da população em estudo neste trabalho, assim como os valores da literatura ou de referência adotados pelos laboratórios clínicos variam muito. Esta variabilidade dificulta o uso dos dados da determinação de elementos nos cabelos principalmente para aplicação na área da saúde e nutrição. E também, esta variabilidade se deve aos diversos fatores que afetam nos teores de elemento no tecido capilar como localização geográfica, características individuais entre outros. Esta diferença encontrada entre os resultados obtidos e aqueles da literatura ou de referência (Tabelas 5.11 e 5.12) sugerem o estabelecimento de valores de referência ou de controle por meio da análise de cabelos coletados segundo uma amostragem adequada. Isto é, a população controle deverá ser representativa e o protocolo de coleta deverá conter seus critérios de exclusão dos doadores.

Tabela 5.11. Concentrações de elementos em cabelos da população da área metropolitana de São Paulo e os valores da literatura

<i>Elementos mg kg⁻¹</i>	<i>Este Estudo</i>		<i>Saiki et al, 1998</i>	<i>Faghihian e Rahbarnia, 2002</i>	<i>Rodushkin e Axelsson, 2000</i>
	Média ± <i>Ic</i>	Faixa de valores	Faixa de valores	Faixa de valores	Faixa de valores
As*	20,8 ± 0,2	3,0 - 33,8	6,7 - 126	**	15 - 26000
Br*	2245 ± 1,2	465 - 9701	420 - 85400	230 - 7700	300 - 490000
Ca	895 ± 8	166 - 2222	118 - 1788	210 - 2353	135 - 7600
Co*	23,5 ± 0,3	6,7 - 92	8,1 - 325		10 - 14600
Cr*	59,6 ± 2,0	10,9 - 153,8	68,2 - 753		30 - 33000
Cs*	8,0 ± 0,2	2,1 - 19,6			50 - 2400
Cu	16,6 ± 0,5	4,0 - 104,8	4,0 - 56,1	4,6 - 66,7	0,3 - 293
Fe	14,8 ± 0,1	6,2 - 25,4	7,2 - 36,8		3 - 900
K	9,3 ± 0,3	1,2 - 52,9	0,53 - 25,71	15 - 724	4 - 1100
La*	6,76 ± 0,05	1,6 - 22		-	3,7 - 830
Na	10,93 ± 0,01	4,2 - 27,1	1,50 - 29,7	7 - 643	0,04 - 2100
Sb*	20,9 ± 0,4	5,3 - 149			16 - 3800
Sc*	1,22 ± 0,3	1,44 - 2,72			2,0 - 130
Se*	342 ± 2	190 - 925	9,1 - 869		2,0 - 6600
Zn	155,3 ± 0,2	103 - 178	105 - 264	36 - 329	40 - 327

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

Ic: Incerteza calculada por meio da propagação de erros nas contagens em cada determinação;

** - espaços em branco indicam valores não reportados.

Tabela 5.12. Faixas de concentrações de elementos em cabelo da população da área metropolitana de São Paulo e de laboratórios clínicos

<i>Elementos mg kg⁻¹</i>	<i>Este estudo</i>	<i>Doctor's data (Katz e Katz, 1992)</i>	<i>MineraLab (Katz e Katz, 1992)</i>	<i>Clinice –Centro de Medicina Avançada</i>
	Faixa de valores	Faixa de valores	Faixa de valores	Faixa de valores
As*	3,0 - 33,8	**	2000 - 3000	
Br*	465 - 9701			
Ca	166 - 2222	204 - 712	200 - 600	220 - 1600
Co*	6,7 - 92	-	200 - 1000	4,0 - 300,0
Cr*	10,9 - 153,8	1030 - 3230	500 - 1500	11,0 - 370
Cu	4,0 - 104,8	17 - 67	12 - 35	5,48 - 40,00
Fe	6,2 - 25,4	21 - 50	20 - 50	5,46 - 13,70
K	1,2 - 52,9	42 - 430	75 - 180	5 - 40
Na	4,2 - 27,1	346 - 1080	150 - 350	10 - 130
Se*	190 - 925	80 - 640	3000 - 6000	200 - 5460
Zn	103 - 317	104 - 288	160 - 240	142,0 - 248,0

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

** - espaços em branco indicam valores não reportados.

5.7. Estudo sobre as concentrações de elementos nos cabelos de distintas cores naturais

Para estudar sobre as concentrações de elementos traço em cabelos de diferentes cores naturais, a população de 30 indivíduos pode ser dividida em cinco grupos de acordo com a cor natural dos seus cabelos: loiro ($n = 4$), castanho ($n = 5$), castanho médio ($n = 6$) castanho escuro ($n = 9$) e preto ($n = 6$). O “n” é o número de indivíduos em cada grupo. Para avaliar os resultados destas análises foi utilizada a representação dos dados em box-plot, em função das cores de cabelos, cujos gráficos obtidos estão nas Figuras de 5.3 a 5.6. para os elementos As, Ca, Cs e Na.

O Box-plot é um gráfico que fornece uma visualização da distribuição de dados, além de permitir detectar rapidamente uma possível assimetria dessa distribuição. Sua construção é baseada nas medidas de valor mínimo, o primeiro quartil Q_1 , a mediana (segundo quartil Q_2), o terceiro quartil Q_3 e o valor máximo. Como a mediana revela uma tendência central, ao passo que os quartis indicam a dispersão de dados, os diagramas em caixa têm a vantagem de não serem tão sensíveis a valores extremos como outras medidas baseadas na média e desvio padrão (TRIOLA, 1999).

A Fig. 5.3 obtida para o elemento As mostra uma tendência de aumento na concentração deste elemento com a cor do cabelo loiro para castanho médio. Já as amostras de cabelo de cor preta apresentaram uma dispersão maior dos resultados para As.

Para o elemento Ca suas concentrações foram ligeiramente mais altas no cabelo de cor castanho médio do que no de loiro, como mostra a Fig.5.4. CHOJNACKA et al. (2006) que estudaram sobre diferenças na composição elementar do cabelo com a sua cor natural obtiveram as mais altas concentrações de Ca nos cabelos castanhos. Para o elemento Cs a diferença nas suas concentrações foi verificada quando se comparou os teores deste elemento presente nos cabelos castanhos escuro com os de cor preta (Fig. 5.5). A Figura 5.6 elaborada para o Na nos mostra que cabelos de cor castanho médio e o loiro apresentaram concentrações mais baixas de Na do que das demais cores (castanho, castanho escuro e preto).

Para os demais elementos Br, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Sb, Sc, Se e Zn não foram observadas diferenças significativas de concentrações com a cor natural dos cabelos.

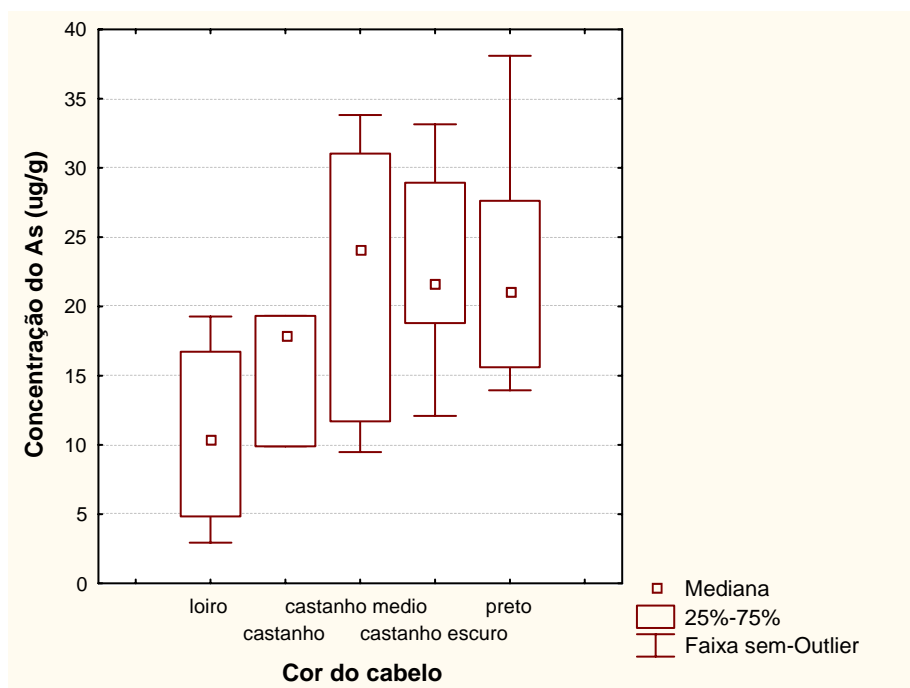


Figura 5.3. Box-plot das concentrações de As em função da cor natural do cabelo

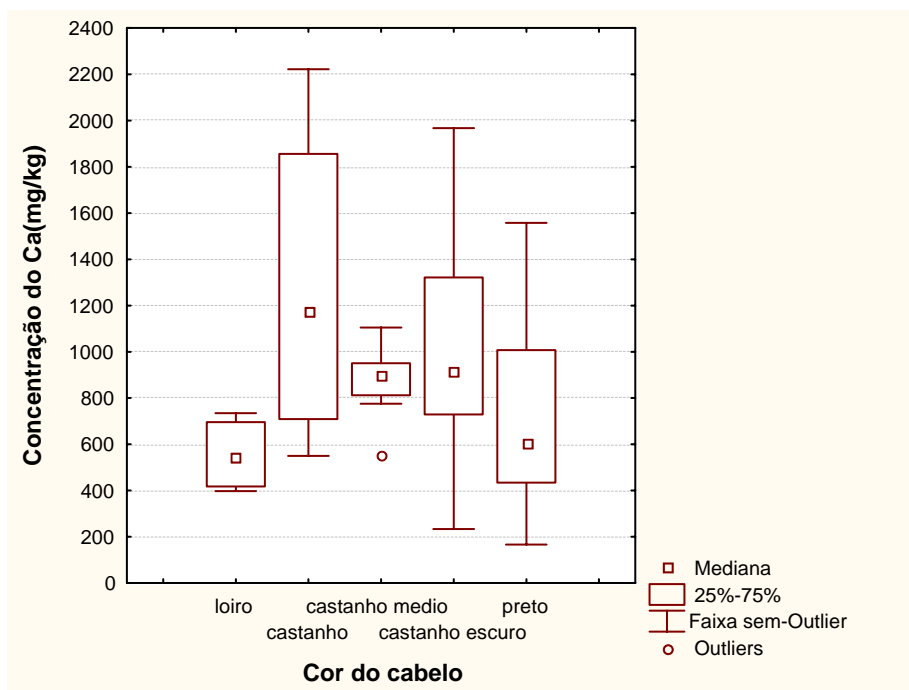


Figura 5.4. Box-plot das concentrações de Ca em função da cor natural do cabelo

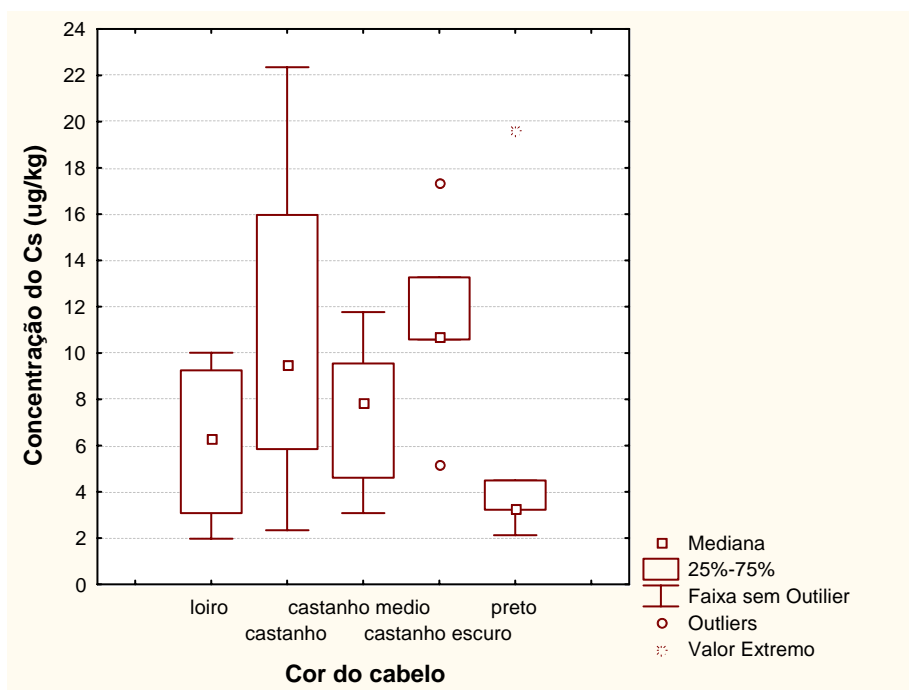


Figura 5.5. Box-plot das concentrações de Cs em função da cor natural do cabelo

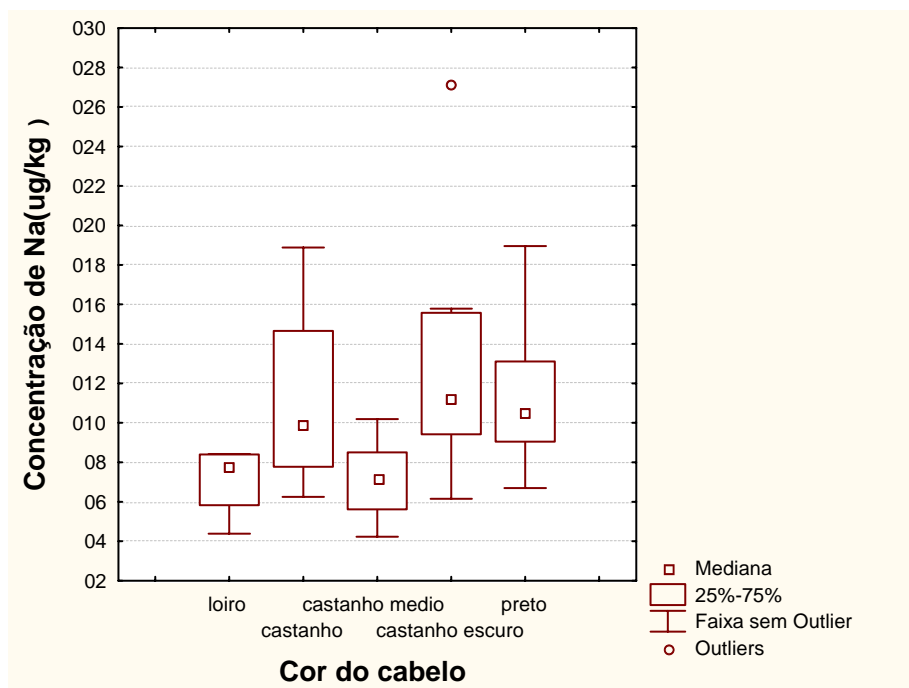


Figura 5.6. Box-plot das concentrações de Na em função da cor natural do cabelo

5.8. Estudo das concentrações de elementos nos cabelos com a idade dos indivíduos

Nas Figuras de 5.7 a 5.11 estão apresentadas as médias das concentrações dos elementos nos cabelos dos indivíduos em função da idade. Os resultados das análises de cabelos da população estudada com a faixa etária de 18 a 25 anos indicaram que há variação nas concentrações elementares com a idade para alguns dos elementos determinados. A Fig. 5.7 das concentrações de As, Co, Cu e Cs em função da idade mostra que o elemento Co foi encontrado em concentração mais elevada nos indivíduos com idade de 18 anos do que para as demais idades. Os elementos As e Cu foram obtidos em concentrações mais elevadas nos cabelos dos indivíduos de idade de 23 anos. Já para o elemento Cs houve uma diminuição na concentração para esta mesma idade de 23 anos.

Para os elementos Fe, Na e Sb os resultados da Fig. 5.8 indicam que para o Na houve uma discreta diminuição da concentração deste elemento entre as idades 19 e 21 anos. A concentração do elemento Sb obtida no cabelo dos indivíduos de idade de 21 anos foi mais elevada do que das demais idades. A Fig. 5.9 apresenta os resultados referentes aos elementos K, La e Sc obtidos nos cabelos com a idade dos indivíduos. Para o elemento K verifica-se uma queda brusca na sua concentração da idade de 18

para 19 anos e um aumento na sua concentração na idade de 23 anos. Dentre os elementos Cr, Se e Zn (Fig. 5.10) somente o elemento Se apresentou uma elevação de sua concentração na idade de 23 anos. A concentração do elemento Br (Fig. 5.11) foi mais elevada para indivíduos com idade de 21 anos.

Somente para os elementos Ca, Cr, Fe, Sc e Zn não foram verificadas variações nas concentrações com a idade dos doadores.

Os resultados obtidos neste estudo mostram que as concentrações dos elementos variam com a faixa etária da população. Com relação ao estudo realizado sobre a concentração de elementos nos cabelos com a idade dos doadores, convém salientar que o número de indivíduos para cada idade foi muito pequeno, conforme mostra a Tabela 5.12. Portanto, os resultados observados neste estudo só podem ser considerados para esta população.

Tabela 5.12. Número de indivíduos em cada grupo de indivíduos apresentado na mesma idade

<i>Idade (anos)</i>	<i>Número de indivíduos</i>
18	10
19	4
20	4
21	2
23	2
24	5
25	3

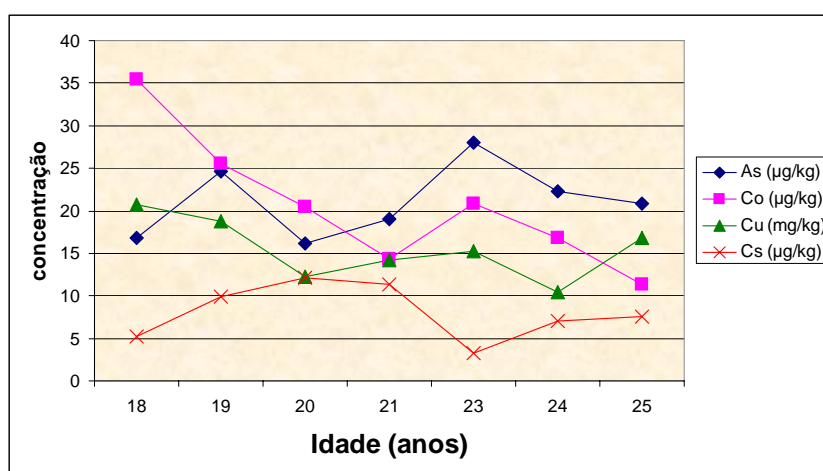


Figura 5.7. Médias das concentrações de elementos As, Co, Cu e Cs em cabelos em função da idade dos indivíduos

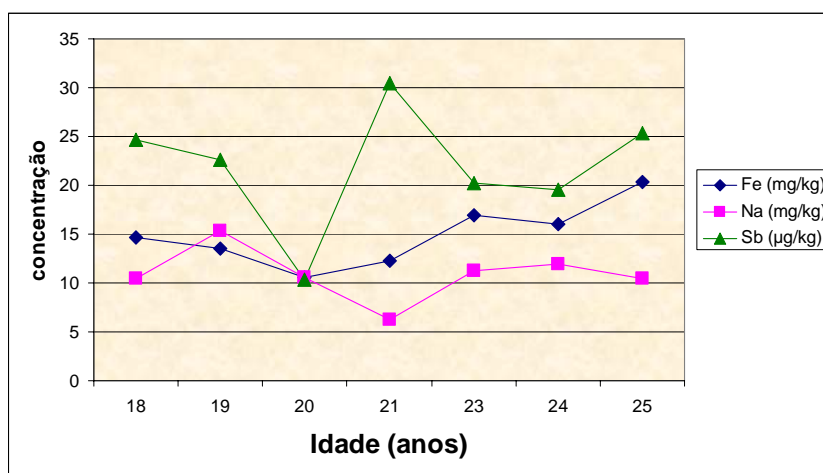


Figura 5.8. Médias das concentrações de elementos Fe, Na e Sb em cabelos em função da idade dos indivíduos

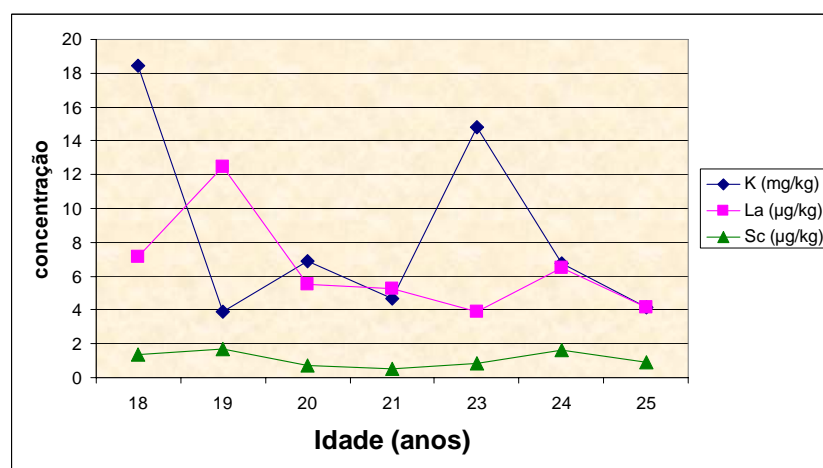


Figura 5.9. Médias das concentrações de elementos K, La e Sc em cabelos em função da idade dos indivíduos

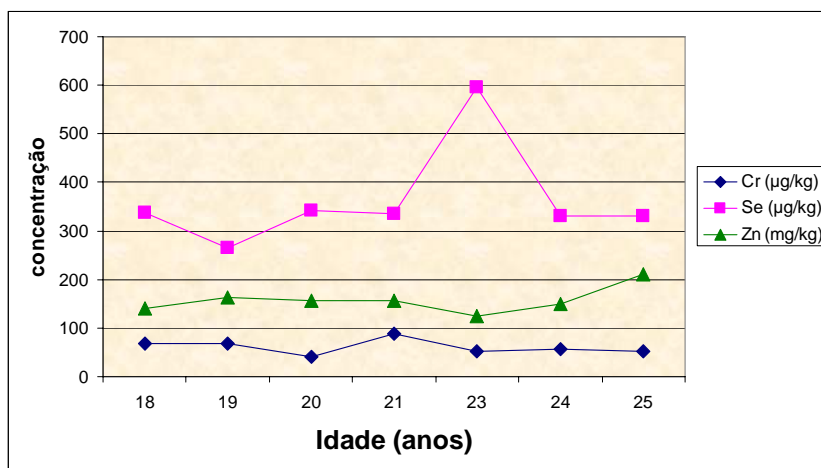


Figura 5.10. Médias das concentrações de elementos Cr, Se e Zn em cabelos em função da idade dos indivíduos

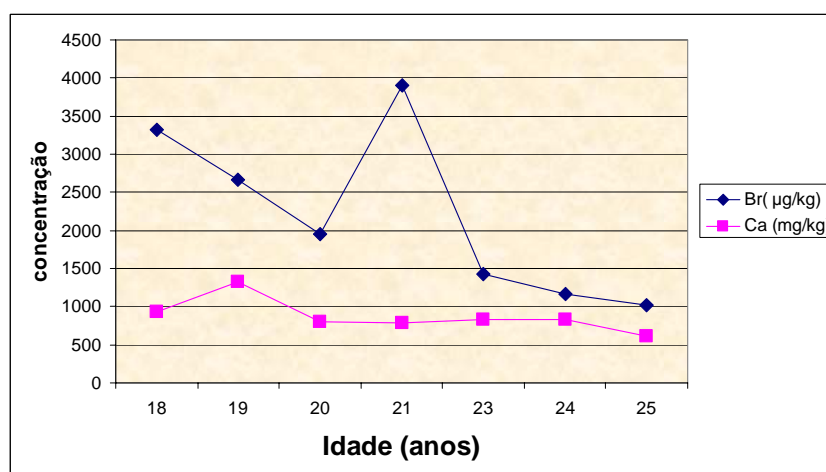


Figura 5.11. Médias das concentrações de elementos Br e Ca em cabelos em função da idade dos indivíduos

5.9. Estudo comparativo entre as concentrações de elementos nos cabelos dos indivíduos do sexo masculino e feminino

As médias das concentrações de elementos nos cabelos obtidas para os grupos de ambos os sexos estão apresentadas nas Figuras de 5.12 a 5.16. A Fig. 5.12 das

médias de concentrações de Cr, Co, As e Cs em função do sexo dos indivíduos indica que para Co e Cs não há diferença entre os dois grupos. Já para os elementos Cr e As os cabelos do grupo do sexo feminino (F) apresentaram concentrações mais alta e mais baixa, respectivamente.

No caso das concentrações dos elementos Cu, Fe, Na e K da Fig. 5.13 verifica-se que no grupo do sexo feminino os elementos Cu e Fe apresentaram concentrações mais altas, porém para os elementos Na e K suas concentrações foram mais altas nos cabelos dos indivíduos do sexo masculino (M). Para os elementos Ca e Zn (Fig. 5.14), o elemento Ca foi encontrado em alta maior concentração no cabelo do sexo feminino e, para o Zn ambos os grupos apresentaram teores da mesma ordem de grandeza. Para o elemento Br (Fig.5.15) mostra que os indivíduos do sexo feminino apresentam concentração ligeiramente mais alta deste elemento que os do sexo masculino. Na Fig. 5.16 o elemento Sb foi encontrado numa concentração maior nos cabelos do grupo do sexo feminino. Para as concentrações de La e Sc não foram verificadas diferenças com o sexo. CHOJNACKA et al., (2006) também obtiveram concentrações mais altas de Cr e mais baixas de As, K e Na para o grupo do sexo feminino. SENAFONTE e CAROLI (2000) também encontraram concentrações mais altas de Ca no cabelo de indivíduos do sexo feminino.

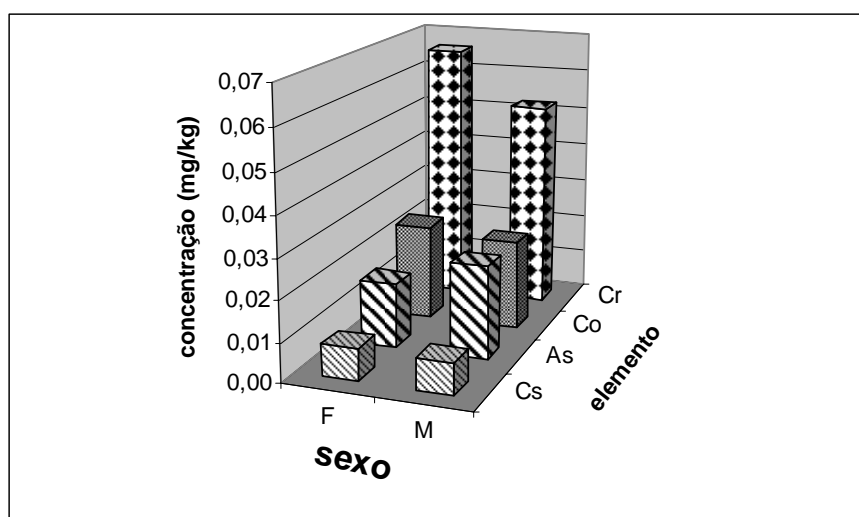


Figura 5.12. Histograma das médias das concentrações de elementos Cr, Co, As e Cs em cabelos em função do sexo dos indivíduos

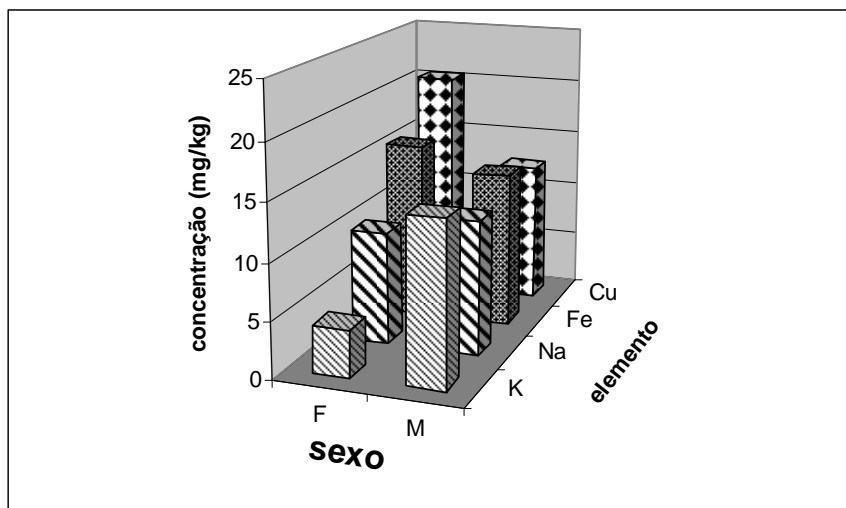


Figura 5.13. Histograma das médias das concentrações de elementos Cu, Fe, Na e K em cabelos em função do sexo dos indivíduos

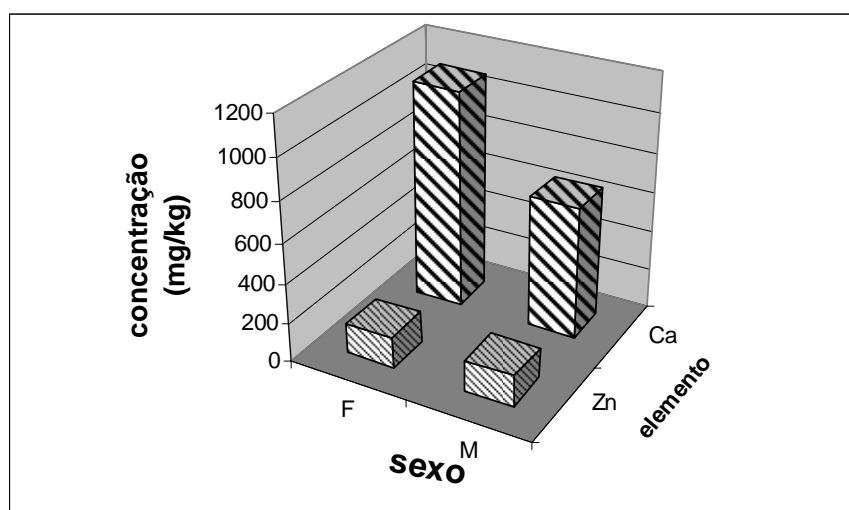


Figura 5.14. Histograma das médias das concentrações de elementos Ca e Zn em cabelos em função do sexo dos indivíduos

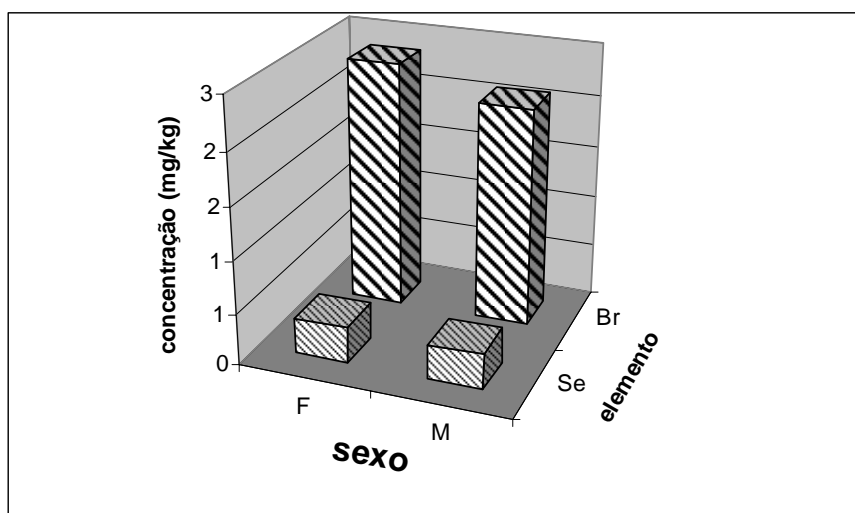


Figura 5.15. Histograma das médias das concentrações de elementos Br e Se em cabelos em função do sexo dos indivíduos

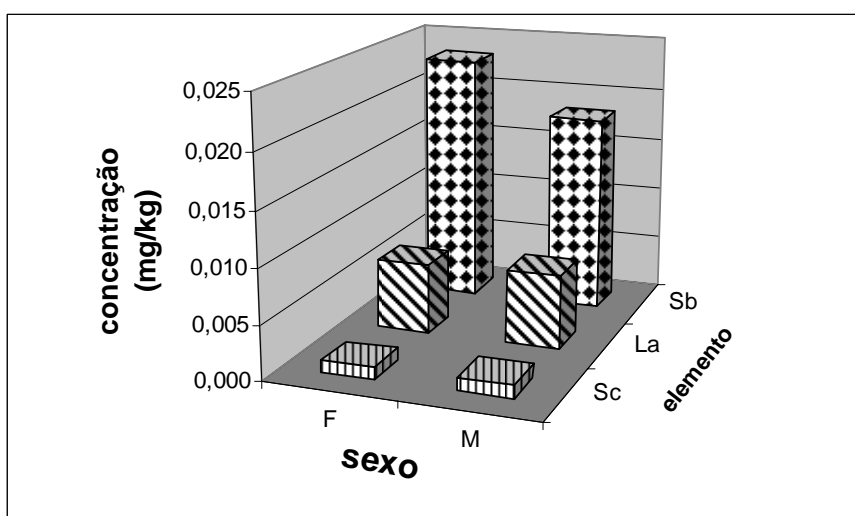


Figura 5.16. Histograma das médias das concentrações de elementos Sb, La e Sc em cabelos em função do sexo dos indivíduos

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÃO

Os resultados das análises de materiais de referência certificado IAEA-085 Human Hair e INCT-TL-1 Tea Leaves demonstraram a viabilidade do uso do procedimento de análise por ativação com nêutrons aplicada na análise elementar de cabelos humanos. Os resultados obtidos nos materiais de referência indicaram uma boa precisão e uma boa concordância com os valores dos certificados apresentando coeficientes de variação, em geral, e erros relativos inferiores ambos de 13,6%.

Também as análises em replicata de uma amostra de cabelo foram reprodutíveis, o que indica a homogeneidade da amostra preparada.

Os resultados obtidos na análise comparativa de cabelos tingidos e não tingidos indicaram que a tintura afeta os teores de elementos no cabelo ocasionando sua adsorção ou a dessorção dependendo do elemento.

No estudo das análises de cabelos coletados de diferentes partes da cabeça foram verificadas diferenças significativas somente para os elementos Cr, Fe, Sb, Se e Sc da nuca com as demais partes da cabeça. Para os demais elementos Br, Ca, Co, Cs, Na, Se e Zn as concentrações encontradas nos cabelos da nuca não apresentaram diferenças significativas com as demais partes da cabeça. Contudo é interessante padronizar uma região da cabeça para a coleta de cabelo em virtude de alguns elementos apresentarem diferenças significativas quando comparando uma região da cabeça com outra. E também a coleta de cabelo da região da nuca é adequada uma vez que os cabelos desta região estão menos sujeitos a contaminação externa.

As análises realizadas em cabelos de elementos de cores naturais apresentam diferenças significativas nas suas composições elementares o que também foi verificada por CHOJNACKA et al., (2006).

O presente estudo mostrou que há diferenças entre as concentrações dos elementos do grupo do sexo masculino e feminino. Os elementos Br, Ca, Cr, Cu e Fe, apresentaram concentrações mais altas nos cabelos do grupo do sexo feminino. Para os elementos As, K e Na as suas concentrações foram mais altas nos cabelos dos indivíduos do sexo masculino. As diferenças dos processos metabólicos quanto às

funções de controle e regulação dos elementos no organismo humano podem estar relacionadas a estas variações (KHALIQUE et al., 2005).

As faixas de valores dos elementos nos cabelos dos indivíduos de uma população da área metropolitana de São Paulo, bem como as reportadas na literatura ou adotadas por laboratórios clínicos indicam uma grande variabilidade. Esta variabilidade se deve a influência dos diversos fatores tais como, sexo, idade, cor natural dos cabelos, localização geográfica, hábitos alimentares, entre outros que afetam nas concentrações de elementos no cabelo (BORELLA et al., 1996; CHATT e KATZ, 1998).

O cabelo é uma matriz bastante adequada para determinação de elementos traço; entretanto, os resultados obtidos deste trabalho indicam a necessidade de mais estudos que comprovem que as análises de cabelo são confiáveis para detectar os efeitos metabólicos ou as deficiências dos elementos no organismo.

ANEXO I

Formulário a ser preenchido no momento da coleta.

COLETA DE AMOSTRA DE CABELO

Código da amostra:
Nome:
Idade: Raça:
Endereço: :
Bairro: Tempo de residência neste bairro
Residência anterior:
e-mail: e/ou fone
Ocupação principal: Carga horária dia:
Ocupação anterior: Carga horária dia:
Hábitos alimentares:
Consumo de carne: Vermelha <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/> Frango <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/>
Peixe <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/> Freqüência Quantidade
Mar <input type="checkbox"/> Rio <input type="checkbox"/> (Saberia dizer qual rio?)
Frutos do mar: <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/> Freqüência Quantidade
Consumo de água de beber: Mineral <input type="checkbox"/> Filtrada <input type="checkbox"/> Torneira <input type="checkbox"/> (Sabesp) Poço <input type="checkbox"/>
Quantidade de água ingerida por dia:
Consumo de água de banho: Torneira <input type="checkbox"/> (Sabesp) Poço <input type="checkbox"/>
Tratamento do cabelo: Só sabonete <input type="checkbox"/> Xampú <input type="checkbox"/> Condicionador <input type="checkbox"/>
Usa tintura <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/> Marca
Faz alisamento no cabelo ou permanente <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/>
Sofre de alguma doença: <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/> Qual?
Toma medicamento: <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/>
Qual? Freqüência:
Ficou doente nos últimos seis meses <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/>
Tomou medicamento <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/>
Qual? Freqüência:
Hábito de fumar <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/> Quantidade:
Ingestão de bebida alcoólica: <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/> Quantidade:
Pratica atividade física: <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/> Qual?
Toma café: <input type="checkbox"/> sim <input type="checkbox"/> não <input type="checkbox"/>
Data / / Responsável pela coleta:

ANEXO II

Tabela 1 Resultados individuais das concentrações de elementos das análises do material de referência IAEA-085 Hunan Hair

Tabela 2 Resultados individuais das concentrações de elementos das análises do material de referência INCT-TL-1 Tea Leaves

Tabela 1. Resultados individuais das concentrações de elemento no material de referência IAEA-085 Hunan Hair

Elementos $mg\ kg^{-1}$	Resultados Individuais					
	1	2	3	4	5	6
As*	87,9 ± 0,8 ^a	nd	95,9 ± 1,0	91,2 ± 1,0	91,6 ± 9,4	107,9 ± 1,0
Br*	1,650 ± 0,003	1,58 ± 0,07	1,94 ± 0,07	1,960 ± 0,004	2,250 ± 0,004	2,10 ± 0,01
Ca	1008 ± 29	978 ± 56	869 ± 17	914 ± 35	894 ± 28	925 ± 29
Co*	99,5 ± 0,9	105,8 ± 1,6	101,5 ± 1,7	113,4 ± 1,6	97,8 ± 1,5	107,9 ± 1,5
Cr ^{1*}	1560 ± 19	nd	1538 ± 21	1562 ± 20	1487 ± 21	1458 ± 20
Cu	nd	14,00 ± 3,10	14,70 ± 2,00	13,10 ± 2,10	15,65 ± 2,03	17,1 ± 2,2
Cs*	17,5 ± 0,5	nd	16,1 ± 0,7	17,2 ± 0,4	17,2 ± 0,5	18,6 ± 0,5
Fe	69,9 ± 0,8	76,7 ± 0,9	71,7 ± 3,1	79,2 ± 4,7	68,9 ± 0,8	69,9 ± 0,6
K	4,9 ± 0,2	nd	5,1 ± 0,3	5,5 ± 0,2	7,3 ± 0,2	6,9 ± 0,2
La*	nd	nd	44,3 ± 0,4	44,6 ± 0,4	45,9 ± 0,3	50,3 ± 0,5
Na	na	na	17,8 ± 0,1	22,48 ± 0,03	19,52 ± 0,03	19,14 ± 0,03
Sb	35,0 ± 1,4	42,0 ± 3,6	34,5 ± 0,4	33,9 ± 0,6	30,9 ± 0,6	33,6 ± 0,7
Sc*	8,0 ± 0,1	10,2 ± 0,2	8,3 ± 0,1	8,6 ± 0,1	8,0 ± 0,1	8,6 ± 0,1
Se*	1,03 ± 0,01	1,06 ± 0,02	1,02 ± 0,03	0,96 ± 0,03	1,01 ± 0,03	1,01 ± 0,03
Zn	165,7 ± 0,5	172,4 ± 0,7	162,9 ± 0,7	173,9 ± 1,4	162,9 ± 0,67	164,9 ± 0,7

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

* - Valores expressos em $\mu g\ kg^{-1}$;

nd - Não detectado;

na – não analisado.

Tabela 1. Continuação

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	Resultados Individuais							
	7		8		9		10	
As*	100,7	± 1,3	92,9	± 7,3	131,3	± 2,0	107,4	± 2,3
Br*	1,89	± 0,01	2,223	± 0,045	1,959	± 0,004	2,163	± 0,201
Ca	972	± 41	811	± 29	860	± 25	926	± 33
Co*	108,0	± 1,9	91,8	± 1,3	82,4	± 0,9	92,1	± 2,1
Cr ¹ *	1409	± 40	1,56	± 0,02	1,41	± 0,02	1,51	± 0,02
Cu	20,52	± 2,41	20,7	± 2,0	15,7	± 1,5	nd	
Cs*	18,9	± 0,5	nd		10,8	± 3,5	nd	
Fe	74,6	± 1,5	72,7	± 0,6	65,31	± 0,4	66,9	± 1,1
K	nd		nd		nd		nd	
La*	57,6	± 1,3	52,8	± 0,5	46,9	± 0,4	47,0	± 0,7
Na	21,14	± 0,03	18,2	0,2	15,5	± 0,1	13,4	± 3,
Sb	36,0	± 1,4	34,5	± 0,9	34,4	± 1,0	39,4	± 2,5
Sc*	9,1	± 0,3	1,01	± 0,02	0,89	± 0,02	1,01	± 0,02
Se*	1,05	± 0,06	8,8	± 0,1	8,4	± 0,1	8,3	± 0,2
Zn	173,4	± 0,9	164,3	± 0,7	163,3	± 0,5	165,4	± 0,7

Tabela 2 Resultados individuais das concentrações de elemento no material de referência INCT-TL-1 Tea Leaves

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>RESULTADOS INDIVIDUAIS</i>					
	1	2	3	4	5	6
Br	11,67 ± 0,03	12,14 ± 0,02	11,98 ± 0,02	12,65 ± 0,05	12,63 ± 0,05	11,69 ± 0,03
Ca**	0,591 ± 0,008	0,652 ± 1	0,688 ± 0,013	0,565 ± 0,009	0,584 ± 0,012	0,556 ± 0,009
Co*	364 ± 4	419 ± 6	381 ± 5	342 ± 3	360 ± 6	322 ± 3
Cr	1,89 ± 0,03	1,99 ± 0,03	1,7 ± 0,03	1,57 ± 0,03	1,81 ± 0,03	1,81 ± 0,02
Cs	3,92 ± 0,13	4,25 ± 0,03	3,45 ± 0,03	3,35 ± 0,02	3,38 ± 0,02	3,21 ± 0,02
Fe	534 ± 2	549 ± 3	529 ± 3	429 ± 2	437 ± 2	466 ± 2
K**	1,304 ± 0,003	1,466 ± 0,003	1,728 ± 0,002	1,53 ± 0,01	1,59 ± 0,02	1,55 ± 0,01
La	0,884 ± 0,004	0,977 ± 0,003	0,883 ± 0,013	0,975 ± 0,004	0,927 ± 0,005	0,823 ± 0,002
Rb	85,6 ± 0,1	94,1 ± 0,1	85,8 ± 0,1	71,5 ± 0,1	71,38 ± 0,1	73 ± 0,1
Zn	34,8 ± 1,1	34,4 ± 0,5	33,9 ± 0,2	27,1 ± 0,1	32,6 ± 0,2	33,1 ± 0,1

a - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

* - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

** - Valares expressos em porcentagens;

nd - Não detectado.

ANEXO III

Tabela 1. Resultados individuais das concentrações de elementos das análises dos cabelos dos indivíduos da área metropolitana de São Paulo

Tabela 1. Concentrações de elementos traço nas amostras de cabelo do grupo de indivíduos da área metropolitana de São Paulo

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>A1(F-18)^a</i>	<i>A2(F-18)</i>	<i>A3(F-18)</i>	<i>A4(F-24)</i>	<i>A5(F-19)</i>	<i>A6(21-F)</i>
As ¹	6,7 ± 0,6 ^b	nd	9,5 ± 0,5	14,2 ± 0,5	21,7 ± 0,7	18,8 ± 1,4
Br ¹	529 ± 2	794 ± 3	809 ± 3	377 ± 2	568 ± 2	2836 ± 6
Ca	735 ± 24	2222 ± 50	931 ± 28	658 ± 44	1968 ± 52	718 ± 23
Co ¹	40,7 ± 0,6	21,4 ± 0,4	28,0 ± 0,5	11,9 ± 0,6	39,4 ± 0,6	17,7 ± 0,5
Cr ¹	64,2 ± 8,7	66,5 ± 7,5	46,4 ± 8,0	79,0 ± 11,9	104,0 ± 7,2	59,3 ± 7,3
Cu	34,9 ± 3,7	22,8 ± 3,2	40,0 ± 13	6,8 ± 0,2	43,6 ± 0,5	11,1 ± 0,7
Cs ¹	4,18 ± 1,61	2,34 ± 1,11	nd	1,98 ± 1,20	17,3 ± 1,5	13,3 ± 1,3
Fe	18,6 ± 0,5	17,9 ± 0,5	21,0 ± 0,5	27,1 ± 0,5	21,4 ± 0,3	16,4 ± 0,4
K	1,20 ± 0,13	20,3 ± 0,2	3,58 ± 0,10	1,68 ± 0,10	2,07 ± 0,40	5,65 ± 1,87
La ¹	8,51 ± 0,16	7,85 ± 0,24	2,72 ± 0,25	2,10 ± 0,14	20,07 ± 0,24	6,31 ± 0,32
Na	4,39 ± 0,01	18,88 ± 0,07	4,24 ± 0,07	8,38 ± 0,01	9,89 ± 0,03	6,15 ± 0,03
Sb ¹	18,3 ± 0,3	32,8 ± 0,4	11,4 ± 0,4	29,6 ± 0,4	40,2 ± 0,6	11,6 ± 0,7
Sc ¹	1,45 ± 0,09	1,12 ± 0,08	1,43 ± 0,09	0,31 ± 0,11	1,61 ± 0,07	0,47 ± 0,07
Se ¹	346 ± 9	230 ± 8	292 ± 9	342 ± 13	190 ± 9	344 ± 10
Zn	129,9 ± 0,4	77,5 ± 0,3	155,5 ± 0,5	152,8 ± 0,7	142,2 ± 0,4	177,6 ± 4,2

a- dados entre parênteses indicam o sexo e a idade do doador;

b - Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra;

1 - Valores expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$;

nd - Não detectado.

Tabela 1. Continuação da Tabela

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>A7(M-20)</i>	<i>A9(F-20)</i>	<i>A10(M-25)</i>	<i>A11(F-23)</i>	<i>A12(M-23)</i>	<i>A13(M-18)</i>
As ¹	18,3 ± 0,8	nd	28,9 ± 1,7	17,9 ± 1,4	38,1 ± 1,6	13,0 ± 3,2
Br ¹	2094 ± 5	4675 ± 15	1506 ± 4	662 ± 2	2196 ± 5	452 ± 5
Ca	670 ± 23	849 ± 20	741 ± 16	1489 ± 32	166 ± 13	343 ± 17
Co ¹	10,2 ± 0,6	45,8 ± 0,7	13,4 ± 0,4	30,7 ± 0,9	10,9 ± 0,6	23,4 ± 0,8
Cr ¹	68,7 ± 24,2	43,3 ± 9,2	68,9 ± 9,0	63,4 ± 8,8	43,1 ± 13,9	4565 ± 43
Cu	17,4 ± 1,1	nd	15,7 ± 7,1	22,4 ± 1,2	8,0 ± 0,6	9,2 ± 0,3
Cs ¹	4,49 ± 1,53	11,7 ± 1,4	10,7 ± 1,6	nd	3,28 ± 1,61	nd
Fe	4,58 ± 0,37	15,5 ± 0,3	20,9 ± 0,3	18,9 ± 0,3	14,8 ± 0,5	32,6 ± 0,6
K	3,34 ± 0,39	nd	8,8 ± 2,5	1,3 ± 0,5	28,2 ± 0,5	nd
La ¹	11,01 ± 0,23	4,79 ± 0,35	7,30 ± 0,17	4,67 ± 0,15	3,14 ± 0,20	1,58 ± 0,26
Na	6,70 ± 0,02	nd	15,79 ± 0,02	9,31 ± 0,03	13,11 ± 0,03	8,00 ± 0,12
Sb ¹	7,35 ± 0,4	11,5 ± 0,6	25,2 ± 7,1	148,8 ± 2,8	131,2 ± 3,2	137,5 ± 6,02
Sc ¹	0,91 ± 0,12	0,65 ± 0,08	1,54 ± 0,10	0,99 ± 0,09	0,73 ± 0,11	0,41 ± 0,10
Se ¹	324 ± 14	432 ± 12	368 ± 11	925 ± 12	302 ± 12	382 ± 13
Zn	138,2 ± 0,7	185,9 ± 0,6	317,3 ± 0,9	127,2 ± 0,5	124,2 ± 0,6	96,6 ± 0,5

Tabela 1. Continuação da Tabela

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>A14(F-18)</i>	<i>A15(M-20)</i>	<i>A17(F-25)</i>	<i>A20(F-21)</i>	<i>A21(M-18)</i>	<i>A22(M-18)</i>
As ¹	11,7 ± 0,5	18,3 ± 0,8	19,3 ± 0,5	19,3 ± 1,2	20,6 ± 0,4	24,2 ± 1,4
Br ¹	757,2 ± 2,4	2094,2 ± 4,7	1192,0 ± 2,6	4969,9 ± 7,0	1226,9 ± 2,7	3863,0 ± 5,5
Ca	935 ± 26	670 ± 23	437 ± 20	868 ± 50	234 ± 31	869 ± 46
Co ¹	24,6 ± 0,9	10,24 ± 0,60	8,55 ± 0,41	10,89 ± 0,43	6,70 ± 0,38	92,10 ± 1,01
Cr ¹	66,3 ± 11,2	68,7 ± 24,2	10,9 ± 5,2	119,6 ± 9,7	36,1 ± 8,8	72,5 ± 9,2
Cu	38,1 ± 0,7	105 ± 2	27,9 ± 0,5	17,3 ± 0,6	20,3 ± 0,3	22,0 ± 1,3
Cs ¹	4,61 ± 1,68	4,49 ± 1,53	10,01 ± 1,26	9,35 ± 1,19	10,59 ± 1,29	9,55 ± 1,19
Fe	17,0 ± 0,5	4,6 ± 0,4	12,9 ± 0,4	8,1 ± 0,3	7,1 ± 0,3	18,5 ± 0,3
K	4,97 ± 0,16	3,34 ± 0,39	1,88 ± 0,12	3,65 ± 0,28	4,80 ± 0,13	33,1 ± 7,5
La ¹	14,6 ± 0,2	11,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1	4,2 ± 0,2	2,9 ± 0,1	9,7 ± 0,2
Na	5,62 ± 0,01	6,70 ± 0,02	7,28 ± 0,01	6,25 ± 0,01	8,74 ± 0,11	6,61 ± 0,03
Sb ¹	50,5 ± 0,4	7,35 ± 0,40	21,0 ± 0,32	49,21 ± 0,60	7,57 ± 0,36	22,01 ± 1,35
Sc ¹	1,24 ± 0,14	0,91 ± 0,12	0,94 ± 0,08	0,57 ± 0,08	0,29 ± 0,07	1,82 ± 0,08
Se ¹	386 ± 15	324 ± 14	283 ± 14	327 ± 12	321 ± 12	308 ± 11
Zn	167,0 ± 0,9	138,2 ± 0,7	160,4 ± 0,5	135,1 ± 0,4	158,5 ± 0,5	126,7 ± 0,4

Tabela 1. Continuação da Tabela

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>A23(F-24)</i>	<i>A25(F-19)</i>	<i>A26(F-18)</i>	<i>A27(M-24)</i>	<i>A28(M-24)</i>	<i>A29(M-24)</i>
As ¹	15,8 ± 0,4	31,0 ± 1,6	23,9 ± 1,5	28,3 ± 1,0	33,1 ± 0,6	24,1 ± 0,7
Br ¹	1140 ± 3	8134 ± 12	9701 ± 10	849 ± 4	1624 ± 3	1002 ± 4
Ca	966 ± 34	775 ± 32	1008 ± 84	1218 ± 144	833 ± 71	555 ± 40
Co ¹	11,3 ± 0,5	29,8 ± 0,7	12,4 ± 0,4	9,0 ± 0,6	15,9 ± 0,6	11,0 ± 0,5
Cr ¹	55,1 ± 10,8	60,4 ± 10,9	42,8 ± 6,8	22,2 ± 9,1	87,1 ± 8,1	74,0 ± 11,5
Cu	9,66 ± 0,19	4,00 ± 1,21	7,94 ± 0,63	5,85 ± 0,41	13,55 ± 0,27	8,49 ± 0,33
Cs ¹	6,51 ± 1,49	9,21 ± 1,64	3,23 ± 1,65	nd	5,15 ± 1,13	nd
Fe	14,1 ± 0,4	9,4 ± 0,3	12,4 ± 0,3	15,2 ± 0,5	12,0 ± 0,3	25,4 ± 0,5
K	1,72 ± 0,10	nd ±	11,6 ± 0,3	11,5 ± 0,3	5,6 ± 0,1	2,7 ± 0,2
La ¹	7,89 ± 0,21	7,35 ± 0,29	6,05 ± 0,24	3,59 ± 0,39	9,13 ± 0,26	4,44 ± 0,26
Na	8,50 ± 0,01	0,64 ± 0,01	10,02 ± 0,02	15,36 ± 0,05	12,63 ± 0,03	7,83 ± 0,01
Sb ¹	13,4 ± 0,3	11,9 ± 0,5	13,4 ± 0,8	17,3 ± 0,8	36,8 ± 0,6	22,2 ± 0,6
Sc ¹	1,78 ± 0,13	1,67 ± 0,11	2,00 ± 0,10	1,53 ± 0,14	2,19 ± 4,57	1,40 ± 0,11
Se ¹	310 ± 12	294 ± 11	347 ± 10	316 ± 14	343 ± 10	306 ± 13
Zn	166,5 ± 0,7	131,2 ± 0,6	153,2 ± 0,6	170,8 ± 0,9	131,0 ± 0,5	118,0 ± 0,5

Tabela 1. Continuação da Tabela

<i>Elementos</i> <i>mg kg⁻¹</i>	<i>A30(M-19)</i>	<i>A31(M-18)</i>	<i>A32(F-20)</i>	<i>A33(F-20)</i>	<i>A34 (M-24)</i>	<i>A35(M-20)</i>
As ¹	33,8 ± 1,0	nd	15,6 ± 0,6	12,1 ± 0,6	9,9 ± 0,4	2,94 ± 0,09
Br ¹	1305 ± 5	9207 ± 21	667 ± 2	625 ± 2	1234 ± 4	1.684 ± 4
Ca	1105 ± 56	993 ± 57	1558 ± 71	1425 ± 62	550 ± 15	397 ± 28
Co ¹	22,1 ± 0,6	44,7 ± 0,9	11,7 ± 0,4	11,1 ± 0,5	36,8 ± 0,7	10,76 ± 0,43
Cr ¹	50,0 ± 9,6	117,1 ± 12,0	46,2 ± 9,4	53,4 ± 10,7	41,7 ± 9,3	39,6 ± 9,8
Cu	18,0 ± 0,8	10,4 ± 2,4	16,9 ± 0,5	9,43 ± 0,53	14,6 ± 0,6	7,24 ± 0,27
Cs ¹	3,08 ± 1,07	nd	nd	nd	9,62 ± 1,42	8,49 ± 1,33
Fe	9,23 ± 0,45	11,18 ± 0,39	7,88 ± 0,34	13,7 ± 0,4	13,4 ± 0,5	6,24 ± 0,26
K	6,76 ± 0,45	nd	3,71 ± 0,22	2,73 ± 0,34	7,81 ± 0,13	2,45 ± 0,13
La ¹	21,9 ± 0,4	5,7 ± 0,4	4,0 ± 0,2	5,1 ± 0,2	7,3 ± 0,2	8,8 ± 0,3
Na	10,19 ± 0,02	9,07 ± 0,04	10,94 ± 0,08	27,14 ± 0,28	10,44 ± 0,03	8,42 ± 0,02
Sb ¹	30,7 ± 0,5	34,1 ± 1,0	10,7 ± 0,4	8,49 ± 0,31	8,05 ± 0,38	16,8 ± 0,8
Sc ¹	2,72 ± 0,14	2,20 ± 0,12	1,03 ± 0,11	1,58 ± 0,11	1,44 ± 0,09	0,73 ± 0,08
Se ¹	308 ± 11,	359 ± 13	282 ± 11	245 ± 10	378 ± 16	317 ± 13
Zn	170,3 ± 0,7	147,0 ± 0,6	156,1 ± 0,6	175,1 ± 0,7	158,0 ± 0,7	162,2 ± 0,5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFASSI, Z. B. **Activation analysis**. Boca Raton, Florida: CRC, v 2, p.4, 1990.
- ASHRAF, W.; JAFFAR, M.; MOHAMMAD, D. Age and sex dependence of selected trace metals in scalp hair of urban population of Pakistan. **Sci. Total Environ.**, v. 151, p. 227-233, 1994.
- BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; GUARDIA, M. Especificação do arsênio- uma revisão. **Quím. Nova.**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.
- BENCZE, K. What contribution can be made to biological monitoring by hair analysis- Part 2. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 338, p. 58-61, 1990.
- BODE, P. **Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory**. Department of Radiochemistry of the Interfacultair Reactor Institut, Delft PhD Thesis. University of Technology, The Netherlands. p. 142-172, 1996.
- BORELLA, P.; ROVESTI, S.; CASELGRANDI, E.; BARGELLINI, A. Quality control in hair analysis: a systematic study on washing procedures for trace element determinations. **Mikrochim. Acta.**, v. 123, p. 271-280, 1996.
- CARNEIRO, M. T. W .D.; SILVEIRA, C .L. P.; MIEKELEY, N.; FORTES, L. M. C. Intervalos de referência para elementos menores e traço em cabelo humano para a população da cidade do Rio de Janeiro-Brasil. **Quím.Nova**, v. 25, n. 1, p. 37-45, 2002.
- CAROLI, S.; SENOFONTE, O.; VIOLANTE, N.; D'LLIO, S.; CAMI, S. Diagnostic pontencial of hair analysis as applied to the Goldsmith Sector. **Microchem. J.**, v. 59, p. 32-44, 1998.
- CARVALHO, F. M.; SILVANY, A. M. N.; CHAVE, M. E. C.; MELO, A M. C.; GALVÃO, A. L.; TAVARES, T. M. Chumbo e cádmio em cabelo de crianças de Santo Antonio da Purificação, Bahia. **Revista SBPC.**, v. 41, p.646-651, 1989.

ÇAVDAR, A. O.; ÜNAL E.; BABACAN, E.; GÖZDASOĞLU, S.; YAVUZ, G.; MENGÜBAS, K.; PAMIR, A.; TAÇYILDIZ, N. Trace element analyses (zinco and selenium) in pediatric malignant lymphomas. **Turk. J. Haematol.**, v. 19, p. 239-244, 2002.

CENTRO MULTIDISCIPLINAR PARA O DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS – CMDMC. **Estudo do efeito de diferentes princípios ativos de cosméticos sobre o cabelo para a formulação de produtos mais eficazes e menos agressivo às fibras.** Disponível em: www.cmdmc.com.br/pesquisa/cosmeticos/page2.php. Acesso em 03/março/2008.

CHATT, A.; KATZ, S. A. **Hair analysis - applications in the biomedical and environmental sciences.** New York, NY: VCH Publishers, Inc., 1988.

CHIBA, M.; SERA, K.; HASHIZUME, M.; SASAKI, S.; KUNILIO.; INABA, Y. Element concentrations in hair of children living in environmentally degraded districts of the East Aral Sea region. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 259, n. 1, p. 149-152, 2004.

CHOJNACKA, K.; GÓRECKA, H.; GÓRECKI, H. The effect of age, sex smoking habit and hair color on the composition of hair. **Environ. Toxicol. Pharm.**, v. 22, p. 52-57, 2006.

CLINICE- CENTRO DE MEDICINA AVANÇADA- Análise mineral de tecido capilar. – Rua Martins Ferreira, 75, CEP 22.271-000, Botafogo, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes.** Barueri, SP, 1 ed., 2005.

CURRIE, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination – application to radiochemistry. **Anal. Chem.**, v. 40, n. 3, p. 586-593, 1968.

DANIEL, III C. R.; PIRACCINI, B. M.; TOSTI, A. The nail and hair in forensic science. **J. Am. Acad. Dermatol.**, v. 50, n. 2, p. 258-261, 2004.

DE SOETE, D.; GIJELS, R.; HOSTE, J. **Neutron activation analysis**. Wiley-Interscience, London, 1972.

DOMBOVÁRI, J.; PAPP, L. Comparison of sample preparation methods for elemental analysis of human hair. **Microchem. J.**, v. 59, p. 187-193, 1998.

FAGHIHIAN, H.; RAHBARNIA, H. Determination of trace element in hair of some local population in Iran by instrumental neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v.251, n 3, p. 427-430, 2002.

FERRAI, C. C.; SOARES, L. M. V. Concentração de sódio em bebidas carbonatadas nacionais. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas v. 23, n. 3, 2003. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-612003000300021&lng=&nrm=iso>. Acesso em 11.10.2008.

GÜRGÖZE, M. K.; ÖLÇÜCÜ, A.; AYGÜN, A. D.; TASKIN, E.; KILIÇ, M. Serum and hair levels of zinc, selenium, iron e cooper in children with iron-deficiency anemia. **Biol. Trace Elem. Res.**, v. 11, p. 24-29, 2005.

GAILLARD, Y.; PÉPIN, G. Screening and identification of drugs in human hair by highperformance liquid chromatography-photodiode-array UV detection and gas chromatography-mass spectrometry after solid-phase extraction. A powerful tool in forensic medicine. **J. Chromatogr. A**, v.762, p. 251-267, 1997.

HAMED, S. A E ABDELLAH, M. M. Trace elements and electrolytes homeostasis and their relation to antioxidant enzyme activity in brain hyperexcitability of epileptic patients. **J Pharmacol Sci.**, v. 96, p. 349- 359, 2004.

HOSSEINI, A.A.; AMIRABADIA, A.; AFARIDEH, H.; HADJI-SAEID, S.M.; BEHROZI, A. H. Determination of toxic and non-toxic hair trace elements in tobacco smokers using PIXE and NAA techniques. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**, 109/110, p.239-242, 1996.

IAMASHITA, C.O. Materiais de referência: O uso nos processos analíticos. **Informativo CRQ-4**. ed. jan/fev 2000. Disponível em: http://www.crq4.org.br/informativo/16_01_00/pagina05.html Acesso em 17/fev/2008.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, **Reference methods for marine pollution studies.**, n. 46 (IAEA- MEL) IAEA, Viena 1987.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory.**, IAEA-TEDOC-564. (ISSN 1011-4289). Viena, 1990.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Reference Scheet.** (IAEA-HUMAN-HAIR - 085), Viena, 2000.

INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. **Polish Certified Reference Material.** Polônia (TEA LEAVES (INCT-TL-1)).

KHALIQUE, A.; AHMAD. S.; AMJUM, T.; JAFFAR, M.; SAHAH, M. H.; SHAHEEN, N.; TARIQ, S. R.; MANZOOR, S. A comparative study based on gender and age dependence of selected metals in scalp hair. **Environ. Monit. Asses.**,v. 104, p. 45-57, 2005.

KATZ, S. A.; KATZ R.B. Use of hair analysis for evaluating mercury intoxication of human body: a review. **J. Appl. Toxicol.**, v. 12,p. 79-84, 1992.

KELLER, C. **Radioquímica.** Recife, PE: Editora Universitária, p.151, 1981.

KILIC, E.; DEMIROGLU, A.; SARAYMEN, R.; OK, E. Comparative quantitative analysis of zinc, magnesium and copper content in the scalp hair of healthy people and breast cancer patients. **J. Trace Elem. Exp. Med.**, 17, p. 175-180, 2004.

KLEVAY, L.M.; CHRISTOPHERSON, D.M.; SHULER, T.R. Hair as a biopsy material: trace element data on one man over two decades. **Eur. J. Clin. Nutr.**, v. 158, p. 1359-1364, 2004.

LE BLANC, A.; DUMA, P.; LEFEBVRE, L. Trace element content of commercial shampoos: impact on trace element levels in hair. **Sci. Total Environ.**, v. 229, p. 121-124, 1999.

LIMA, E.C.; SILVA, C. L. Cabelo como matriz analítica alternativa para a determinação de drogas de abuso. **News Lab.**, ed 82 , p. 156-169, 2007.

LIMA, L. M. C. **Correlação de elementos traço, densidade mineral óssea, massa livre de gordura e massa gorda em idosos.** 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Católica de Brasília. Distrito Federal.

LONG, G.L.; WINEFORDNER, J.D. Limit of detection – A closer look at the IUPAC definition. **Anal. Chem.**, v. 55, n. 7, p. 712A-724A, 1983.

MACPHERSON, A.; BASCO J. Relationship of hair calcium concentration to incidence of coronary heart disease. **Sci Total Environ.**, v. 255, p. 11-19, 2000.

MAFRA, D.; COZZOLINO, S. M. F. Importância do zinco na nutrição humana. **Rev. Nutr.**, v.17, n. 1, p. 79-87, 2004.

MAN, C.K.; ZHENG, Y.H. Analysis of trace elements in scalp hair of mentally retarded children. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 253, n. 3, p.375-377, 2002.

MANSON, P.; ZLOTKIN S. Hair anlysis- a critical review. **Can. Med. Assoc. J.**, v 133, p. 186-188, 1985.

MERK SHARP & DOHME. http://www.msd-brazil.com/msdbrazil/pacients/sua_saude/calvice/calvicie2.html#top, Acesso em 10.10.08.

MIEKELEY, N.; CARNEIRO, M.T.W.D.; SIVEIRA, C.L.P. How reliable are human hair reference intervals for trace elements? **Sci. Total Environ.**, v. 218, p. 9-17, 1998.

MOHAMMED, N. K.; MIZERA, J.; SPYROU, N, M, Elemental contents in hair of children from Zanzibar in Tanzania as bio-indicator of their nutritional status. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 26, n. 1, p. 125-128, 2007.

MORLEY, N.; FORD, R.P.K. Hair- element analysis – still on the fringe. **Child Care Health Dev.** v. 28, suppl.1, p.31-34, 2002.

MOTA, S. Ensaio de proficiência: Seleção de uso. In: **Escola avançada de metrologia em química**, 2003, Duque de Caxias, RJ. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/noticias/eventos/MetQuim_palestras/%CFntercompara%E7%F5es%20Laboratoriais_S%E9rgio%20Motta_SENAI_CETIND_Bahia.pdf Acesso em 18/jul/2008.

MUSSHOFF, F.; MADEA B. New trends in hair analysis and scientific demands on validation and technical notes. **Forensic Sci. Int.**, v. 165, p. 204 – 215., 2006.

NOGUEIRA, A. C.S. **Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo.** 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

PARRY, S.J. **Handbook of neutron activation analysis.** Surrey, Inglaterra. Viridian Publishing, p. 8-16, 2003.

PASHA, Q.; MALIK, S.A.; IQHAL, J.; SHAH, M.H. Characterization and distribution of the selected metals in the scalp hair of cancer patients in comparison with normal donors. **Biol. Trace Elem. Res.**, v. 118, p. 207-216, 2007.

PEREIRA, .R.; RIBEIRO, R.; GONÇALVES, F. Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos mine, Portugal). **Sci. Total Environ.**, v. 327, p. 81-92, 2004.

PICCOT, D. **Comunicação pessoal**, 1989.

POZEBON, D.; DRESSKER, V.L.; CURTIUS, A.J. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Quím. Nova**, v. 122, n. 6, p. 838-846, 1999.

RODUSHKIN, I.; AXELSSON, M.D, Application of Double focusing sector Field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Parte II. A study of the inhabitants of northern Sweden. **Sci. Total Environ.**,v. 262, p. 21-36, 2000.

SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M. B. A.; ARAUZ, L.J.; FULFARO, R. Determination of trace elements in human hair by neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 236 , n. 1-2, p. 25-28, 1998.

SAIKI, M.; ALVES, E. R.; JALUUL, O.; SUMITA, N. M.; JACOB FILHO, W. Determination of trace elements in scalp hair of an elderly population by neutron activation Analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 276, p.53-57, 2008.

SARMANI, S. B.; ALAKILI, I. Determination of total mercury and methylmercury in hair samples from residents of Kuala Lumpur, Malaysia by neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 239, n.2, p. 261-264, 2004.

SENAFONTE, N. V.; CAROLI, S. Assessment of reference values for elements in human hair of urban schoolboys. **J. Trace Elem. Med. Biol.**, v. 14, p. 6-13, 2000.

SMITH, B. L. Cardiovascular risk as related to an element pattern in hair. **Trace Elem. Med.**, v 4. n. 3, p. 131-133, 1987.

SMITH. B. L. Comunicação pessoal, 1991.

SUKUMAR, A. Factors influencing levels of trace elements in human hair. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 175, p. 47-78, 2002.

TORRENTE, M.; COLOMINA M. T.; DOMINGO, J.L. Metal concentrations in hair and cognitive assessment in an adolescent population. **Biol. Trace Element Res.**, v. 104, p. 215- 221, 2005.

TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística**. JC Editora, Rio de Janeiro, Brasil, p. 52, 1999.

TSATSAKIS, A. M.; TZATZARAKIS, M. Sectional hair testing. Judicial and clinical applications. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, n. 6, p. 1057- 1066, 2000.

UAUY R, OLIVARES M.; GONZÁLEZ M. Essentiality of copper in humans. **Am J Clin Nutr.**, v.67, p. 952-959, 1998.

VASCONCELLOS, M.B.A.; SAIKI, M.; PALETTI, G.; PINHEIRO, R.M.M.;BARUZZI, R.; SPINDEL, R. Determination of mercury in head hair of Brazilian populational groups by neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 170, n. 2, p. 369-376, 1994.

WARD, N.I.; SPYROU, N. M.; DAMYANOVA, A. A. Study of hair element content from an urban Bulgarian population using NAA assessment of environmental status. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 114, n. 1. p. 125-135, 1987.

WHO, International Programme of Chemical Safety. Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. 2nd ed. Vol. 2, Geneva: World Health Organization, 1996.

WINDISCH, W. Interaction of chemical species with biological regulation of the metabolism of essential trace elements. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 372, n. 3, p. 421-425, 2001.

YUEH, T. Y.; THIN, W. C.; TRIN, C. W.; TSE, W. R.; WANG, H. C. Concentrations of potassium, sodium, magnesium, calcium, copper, zinc, magnese and iron in black and grau hairs in Taiwan. **J. Health Sci.**,v. 46, p. 46-48, 2000.