

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM AMOSTRAS DE CABELO
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF) E
ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)**

PRISCILLA VELASCO DA PAIXÃO

**RIO DE JANEIRO
AGOSTO/2015**

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM AMOSTRAS DE CABELO
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF) E
ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

PRISCILLA VELASCO DA PAIXÃO

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
Instituto de Química, Universidade Federal do
Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do Grau
de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gerardo Gerson Bezerra de Souza

Rio de Janeiro

Agosto/2015

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM AMOSTRAS DE CABELO
UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF) E
ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

PRISCILLA VELASCO DA PAIXÃO

Rio de Janeiro, 27 de agosto de 2015.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Presidente - Orientador, Prof. Dr. Gerardo Gerson Bezerra de Souza (IQ/UFRJ)

Prof. Dr. Cássia Curan Turci (IQ/UFRJ)

Prof. Dr. Enio Frota da Silveira (FÍSICA/PUC-RIO)

P149

Paixão, Priscilla Velasco da.

Determinação de elementos traços em amostras de cabelo utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios X (XRF) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). / Priscilla Velasco da Paixão. – Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ, 2015.

71 f.

Orientador: Gerardo Gerson Bezerra de Souza.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Elementos traço. 2. Amostras de cabelo. 3. XRF. 4. RBS.
I. Souza, Gerardo Gerson Bezerra de. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD: 541.3

Dedico esta dissertação à minha família.

*Meu pai Luiz, minha mãe Alessandra e
meu irmão Jones.*

“Por vocês faria mil vezes!”

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos bons espíritos que me guiam nesta jornada dando-me forças para não desistir e seguir sempre evoluindo.

À minha família, o meu lar; ao meu saudoso pai Luiz por toda segurança e amor; à minha mãe Alessandra pelo conforto do abraço e por toda a torcida; e ao meu irmão Jones pelo estímulo, exemplo e total dedicação.

À minha tia Maria Rosa por todo o amor, incentivo e momentos plenos de felicidade.

Ao Professor Gerardo Gerson pela orientação e por contribuir na minha formação.

À Professora Maria Luiza Rocco pelo carinho, compreensão e apoio.

À Professora Fernanda Stedile pela colaboração nas medições e análises dos espectros por RBS, por toda a atenção e auxílio.

À Joselaine Cáceres por toda a instrução, paciência, boa energia e amizade.

Aos amigos: Leyza Lucas, Klícia Lima, Maria Olívia, Rodrigo Pais, Felipe Camacho, Marcello Ribeiro e Mostafa Galal por todos os momentos de estudos e descontração com boas risadas.

Aos companheiros do LIFE: Rycharda, Lautaro, Angélica, Vanessa, Stephani, Mayla, Patrick e Frederico pelo carinho e auxílio.

Aos funcionários da secretaria da pós-graduação Marcelo Navarro e Cláudia Neiva por toda a cordialidade na prestação de serviço.

A todas as pessoas que doaram seus preciosos cabelos para a execução deste trabalho.

A FAPERJ, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

*Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.*

Ricardo Reis (Fernando Pessoa).

RESUMO

O cabelo humano é composto basicamente de três camadas: a cutícula (parte externa), o córtex (parte mediana) e a medula (parte interna). A alfa-queratina é uma proteína de forma espiralada que fornece sustentação ao cabelo. Está imersa no córtex e é composta principalmente pelo aminoácido cisteína, rico em enxofre. Cortes histológicos demonstraram elevada atividade de metais pesados na alfa-queratina. Embora o teor de cinzas no cabelo seja inferior a 1%, indicando uma baixa quantidade de minerais, a presença de determinado metal indica a absorção e a exposição do indivíduo a esse elemento. Assim, é possível diagnosticar, por exemplo, deficiências nutricionais ou níveis elevados de elementos que podem causar danos à saúde. Frente à análise de outras amostras biológicas, tais como urina e sangue, o cabelo tem a vantagem da facilidade de amostragem sem trauma para o indivíduo, facilidade de transporte e armazenamento, além da estabilidade química e estrutural da amostra. No presente trabalho, comparou-se o teor de metais em amostras de cabelo de dois grupos de pessoas que vivem na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Enquanto o primeiro grupo ingere água de poço, o segundo grupo inclui as pessoas que ingerem a água distribuída pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos, CEDAE. Duas técnicas foram utilizadas: Fluorescência de Raios X (XRF) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS). Amostras de cabelo virgem de pessoas saudáveis e não fumantes foram coletadas, lavadas e armazenadas segundo orientações da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). As medidas por XRF foram realizadas na Universidade Federal do Rio de Janeiro (com o espectrômetro de Fluorescência de Raios-X S8 TIGER - BRUKER), na faixa de energia de 0.5 a 56 keV, através do método Best Detection. Os dados por RBS foram coletados na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (com o acelerador de íons Tandetron - 3 MV HVVE) usando 2.000 keV de íons He^+ incidentes e detecção a 165° . As análises por XRF evidenciaram a presença de Al, Si, P, S, Cl, Ca, Mn, Fe, Cu e Zn em amostras de cabelo de ambos os grupos. A presença do elemento não essencial Pb foi observada apenas em amostras de cabelo de pessoas que bebem água de poço. Além disso, usando a técnica de RBS em uma amostra de cabelo, C, N, O e Ti foram observados, além dos outros elementos mais pesados, e através do cálculo da seção de choque de espalhamento Rutherford foi obtida uma análise quantitativa relativa.

Palavras Chave: elementos traço, amostras de cabelo, XRF, RBS.

ABSTRACT

Human hair consists basically of three layers: the cuticle (outer part), the cortex (middle part) and the medulla (inner part). Alpha-keratin is a spiral shape protein that supports the hair. It is immersed in the cortex and is composed mainly by a sulfur-containing amino acid, cysteine. Histological sections demonstrated high activity of heavy metals in the alpha-keratin. Although the ash content of hair is less than 1%, indicating low amount of minerals, the presence of a particular element in hair indicates the absorption and/or exposure to this element. Thus it is possible to diagnose, for example, nutritional deficiencies or high levels of elements that may cause damage to health. Faced with the analysis of other biological samples such as urine and blood, hair has the advantage of easy sampling without trauma to the individual, easy transport and storage, besides the chemical and structural stability of this sample. In the present work we compare the metal content in hair samples from two sets of people who live at the outskirts of the Rio de Janeiro city. While the first group drinks plain well water, the second group includes people who drink the water distributed by the Rio de Janeiro State Company, CEDAE. Two techniques have been used: X-Ray Fluorescence (XRF) and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). Virgin hair samples of healthy people and non-smokers were collected, washed and stored according to the guidelines of the International Atomic Energy Agency (IAEA). The XRF measurements were made at the Federal University of Rio de Janeiro (X-Ray Fluorescence Spectrometer S8 TIGER – BRUKER), in the energy range of 0.5 to 56 keV, using the Best Detection Method. The RBS data were collected at the Federal University of Rio Grande do Sul (Tandatron - 3 MV HVEE ion accelerator using 2000 keV He⁺ incident ions and detection at 165°). XRF measurements evidence the presence of Al, Si, P, S, Cl, Ca, Mn, Fe, Cu, and Zn in hair samples from both groups. The presence of the non-essential element Pb was only observed in hair samples from people who drink well water. In addition, using the RBS technique in a hair sample, C, N, O, and Ti were observed and through the calculation of Rutherford scattering cross sections a relative quantitative analysis was obtained.

Keywords: trace elements, hair samples, XRF, RBS.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xiv
1.0 INTRODUÇÃO.....	16
2.0 OBJETIVOS.....	17
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
3.1 O Cabelo.....	17
3.2 Elementos Essenciais e Não Essenciais e a Saúde Humana.....	21
3.3 Abastecimento de Água na Região de Amostragem	24
3.4 Fluorescência de Raios X - Teoria.....	26
3.5 Fluorescência de Raios X - Instrumentação.....	29
3.6 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford - Teoria.....	34
3.7 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford - Instrumentação.....	38
4.0 METODOLOGIA.....	40
4.1 Amostragem.....	40
4.2 Lavagem das Amostras de Cabelo.....	41
4.3 Parâmetros Instrumentais.....	43
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Análise por XRF.....	45
5.2 Análise por RBS.....	49
6.0 CONCLUSÕES.....	51
7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52

8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
	ANEXO I. MODELO DO QUESTIONÁRIO PREENCHIDO ANTES DA COLETA DAS AMOSTRAS DE CABELO.....	57
	ANEXO II. INFORMAÇÕES ADICIONAIS SOBRE OS DOADORES E AS AMOSTRAS DE CABELO COLETADAS.....	59
	ANEXO III. ESPECTROS DE XRF DAS AMOSTRAS DE CABELO DAS PESSOAS QUE INGEREM ÁGUA DE POÇO (AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE INTERESSE).....	61
	ANEXO IV. ESPECTROS DE XRF DAS AMOSTRAS DE CABELO DAS PESSOAS QUE INGEREM ÁGUA DISTRIBUÍDA PELA CEDAE (AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DE INTERESSE).....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático de um fio de cabelo.....	18
Figura 2. Esquema das fases de crescimento do cabelo.....	19
Figura 3. Estrutura secundária (α -hélice) da α -queratina.....	19
Figura 4. Estrutura da Cisteína e da Cistina.....	21
Figura 5. Reservatório Paraibuna localizado na Bacia do Rio Paraíba do Sul.....	25
Figura 6. Poço subterrâneo em Duque de Caxias.....	26
Figura 7. Esquema do princípio da Fluorescência de Raios X.....	27
Figura 8. Efeito Auger.....	28
Figura 9. Espalhamento Compton e Rayleigh.....	29
Figura 10. Instrumentação do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda - S8 TIGER - BRUKER.....	29
Figura 11: Espalhamento elástico em ângulo de retroespalhamento de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$	34
Figura 12: Esquema de um espectro de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford de um filme fino AB sobre um substrato C, ainda mais leve.....	36
Figura 13: Esquema dos componentes presentes na instrumentação utilizada em análises por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.....	38
Figura 14. Mapa com os pontos de coleta de amostras de cabelo de pessoas que ingerem água de poço, em destaque a localização das residências com os poços.....	40

Figura 15. Coleta de amostra de cabelo na região occipital da cabeça.....	41
Figura 16. Lavagem das amostras de cabelo.....	42
Figura 17. Amostra de cabelo em porta-amostra do equipamento de Fluorescência de Raios X.....	42
Figura 18. Amostra de cabelo no porta-amostra do equipamento de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.....	43
Figura 19. Espectrômetro de Fluorescência de Raios X - S8 TIGER - BRUKER.....	44
Figura 20. Acelerador de íons Tandetron - HVEE 3 MV, onde foi feita a análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.....	44
Figura 21. Espectro de Fluorescência de Raios X completo da amostra 2.....	45
Figura 22. Espectro de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford da amostra 2 (grupo de pessoas que ingere água de poço).....	50
Figura 23. Ampliação I do espectro de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford da amostra 2 (grupo de pessoas que ingere água de poço).....	50
Figura 24. Ampliação II do espectro de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford da amostra 2 (grupo de pessoas que ingere água de poço).....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de aminoácidos no cabelo.....	20
Tabela 2. Elementos traço essenciais e algumas de suas funções biológicas.....	22
Tabela 3. Elementos traço não essenciais e suas toxicidades.....	24
Tabela 4. Energia em keV das principais linhas de emissão de raios x dos elementos analisados.....	46
Tabela 5. Concentração dos elementos nas amostras de cabelo de pessoas que ingerem água de poço.....	47
Tabela 6. Concentração dos elementos nas amostras de cabelo de pessoas que ingerem água distribuída pela CEDAE.....	48

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS - Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção Atômica)

CEDAE - Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

ERD - Elastic Recoil Detection (Análise por Detecção de Recuo Elástico)

IAEA - International Atomic Energy Agency (Agência Internacional de Energia Atômica)

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-AES - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado)

ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado)

ICP-OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente)

LIFE - Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons

NAA - Neutron Activation Analysis (Análise por Ativação de Nêutrons)

PET – Pentaeritriato

PHA - Pulse Height Analyzer (Analisador de Altura de Pulso)

PIXE - Proton Induced X-Ray Emission (Emissão de Raios X Induzidos por Prótons)

RBS - Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford)

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

WDXRF - Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda)

XRF - X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X)

1.0 INTRODUÇÃO

A determinação de elementos traço em cabelo tem sido assunto de estudo em diversas áreas da ciência, dentre elas: o monitoramento de exposição ambiental e ocupacional, avaliação da intoxicação por metais tóxicos, avaliação do estado nutricional, diagnóstico e prevenção de doenças e nas ciências forenses. Isto se deve ao fato do cabelo ser considerado um “dosímetro biológico” que reflete a exposição e absorção do indivíduo a determinado elemento, ou seja, a concentração dos elementos traço no cabelo indica a concentração dos mesmos no organismo [1-5].

Frente à análise de outros materiais biológicos como urina e sangue, o cabelo tem a vantagem da facilidade de amostragem (sem dor ou trauma para o indivíduo), facilidade de armazenamento, transporte e manuseio, possibilidade de obtenção de um registro histórico de exposição aos elementos em questão, além da estabilidade estrutural da amostra, permitindo o diagnóstico por um período maior de tempo (meses a anos) [1-4,6].

Há muita controvérsia na literatura quanto aos dados disponíveis em relação à análise elementar em cabelos, no tocante à falta de um procedimento padrão de análise com uma etapa de lavagem que seja completamente eficiente em eliminar a contaminação exógena (ar, água, cosméticos, entre outros) da contaminação endógena (incorporado ao fio do cabelo durante a primeira fase de crescimento) [1-3].

Nas últimas décadas, vários estudos relacionados à determinação elementar de cabelos com foco em química ambiental e ciência médica foram realizados. Dentre as técnicas mais utilizadas encontram-se: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) [1,3], Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) [1,3,7,8], Neutron Activation Analysis (NAA) [1,5], Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) [1,5], X-Ray Fluorescence (XRF) [5,9-11] e Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) [6,12]. Encontramos na literatura apenas um relato anterior sobre a análise por RBS de amostras de cabelo, em que a RBS foi utilizada para determinar os principais componentes de cabelo (C, N, O, e S). Os mesmos autores também utilizaram PIXE para determinar elementos em concentração mais baixa e Elastic Recoil Detection (ERD) para determinar Hidrogênio [6].

Em trabalho de Iniciação Científica, feito por mim com orientação da Prof. Dr. Lola Maria Braga Gomes do Departamento de Química Analítica-UFRJ em 2012, foram realizadas análises da qualidade da água de 6 poços subterrâneos na localidade Chácaras Arcampo na cidade de Duque de Caxias-RJ. Foram determinados por ICP-OES os seguintes elementos: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ar, Cd e Pb. Constatou-se a presença de chumbo em valores até 5,5

vezes acima do permitido pelos Padrões de Qualidade de Água Subterrânea do CONAMA [13].

O presente trabalho foi realizado com a intenção de verificar quais elementos estariam presentes nas amostras de cabelo das pessoas daquela localidade e que ingerem esse tipo de água. Dentro do nosso conhecimento, esta é a primeira vez em que XRF e RBS são conjuntamente aplicados para a determinação de elementos traço presentes em amostras de cabelo.

Considera-se este trabalho relevante tanto para servir como fonte de dados quanto para o seu possível uso no âmbito social, principalmente no que diz respeito ao abastecimento de água e a saúde de parte da população que consome diariamente uma água sem tratamento.

2.0 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo utilizar as técnicas de Fluorescência de Raios X (XRF) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) para determinar e comparar elementos presentes em amostras de cabelo de dois grupos de pessoas que vivem na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. No primeiro grupo estão pessoas que ingerem água de poço enquanto no segundo grupo estão pessoas que ingerem água tratada e distribuída pela Companhia Estadual de Águas e Esgotos (CEDAE) do Rio de Janeiro.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 O Cabelo

O cabelo possui uma função estética, com papel importante nos atributos da beleza, mas tem como principal função a proteção da cabeça dos raios solares. Esse processo é realizado através de receptores nervosos que agem como sensores térmicos capazes de aumentar a proteção quando necessário [1,2,14].

A composição do cabelo é de aproximadamente 80% de proteínas, 15% de água e aproximadamente 5% de lipídios e constituintes inorgânicos. O cabelo é basicamente constituído por três camadas: cutícula (camada externa), córtex (parte intermediária) e medula (parte mais interna) (Fig. 1). A *cutícula* é formada por várias subcamadas separadas por um

complexo de células alongadas e justapostas que envolvem o córtex. O *córtex* é o principal constituinte do cabelo, formado por um conjunto de células cilíndricas denominadas matriz e perfeitamente ligadas umas as outras. Na matriz, encontram-se a α -queratina e outras proteínas. A *medula* apresenta-se em pequena quantidade e pode estar ausente em alguns tipos de cabelo. É composta por células anucleadas contendo lipídeos e granulações pigmentadas [1,2,14].

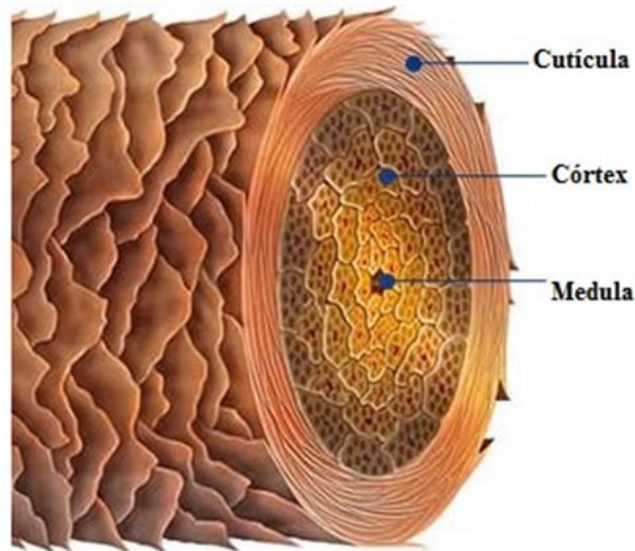


Figura 1. Desenho esquemático de um fio de cabelo.

Fonte: [http: <www.artistasdocabelo.com.br>](http://www.artistasdocabelo.com.br). Acesso em: 30/07/2015.

O fio de cabelo desenvolve-se a partir de cavidades denominadas folículos pilosos localizados de 3 a 5 mm abaixo da superfície da pele. A taxa de crescimento médio do fio é de cerca de 1 cm por mês e cada fio pode ter de 15 a 120 μm de diâmetro dependendo do tipo de cabelo. O ciclo de crescimento do cabelo é dividido em três estágios (Fig.2):

- *Anágeno*: ocorre o crescimento ativo do cabelo com irrigação sanguínea através dos folículos capilares na região da papila. Pode durar até 7 anos. Em um adulto, cerca de 90% dos fios encontram-se neste estágio;
- *Catágeno*: ocorre uma transição entre o crescimento do fio e seu término, dura apenas algumas semanas. O cabelo para de receber irrigação sanguínea, para de crescer e a parte mais profunda do folículo piloso fica mais próxima da superfície da pele;

- *Telógeno*: ocorre a queda do fio, iniciando o crescimento de outro fio através de um folículo novo que surge no mesmo local [1,2,14].

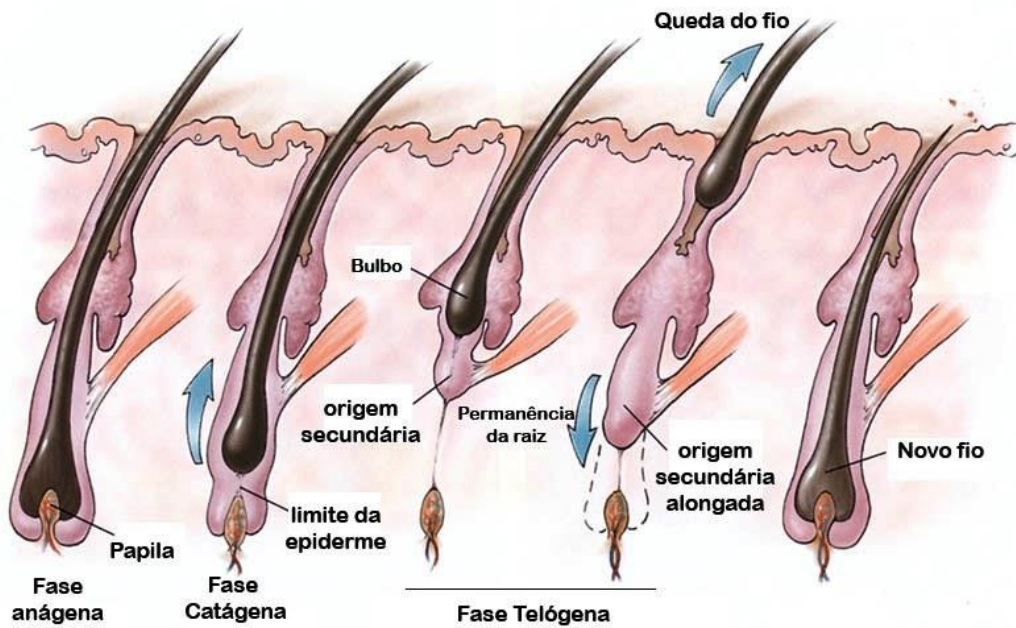


Figura 2. Esquema das fases de crescimento do cabelo.

Fonte: http://www.tratamentocalvicie.com.br/artigo_02.php. Acesso em: 30/07/2015.

A α -queratina é uma proteína que apresenta uma estrutura secundária (α -hélice) em um arranjo helicoidal estabilizado por pontes de hidrogênio (Figura 3) e é responsável por dar sustentação ao cabelo. Ela fica imersa na matriz e é composta por uma sequência de aminoácidos (Tabela 1), sendo a cisteína o principal desses.

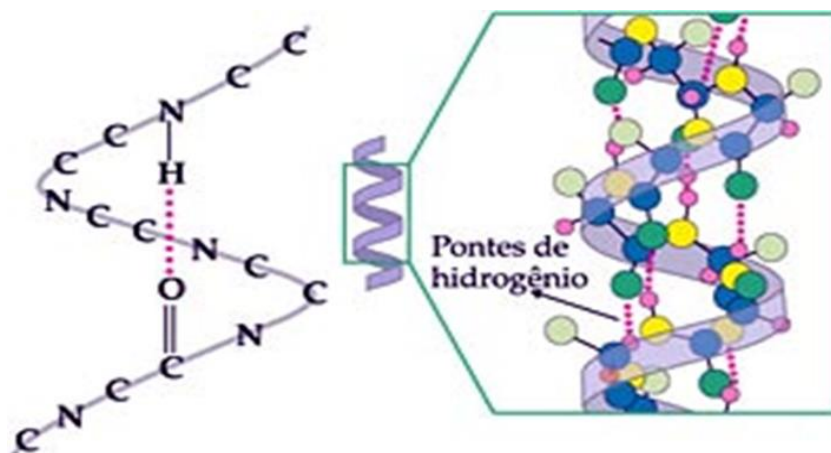


Figura 3. Estrutura secundária (α -hélice) da α -queratina.

Fonte: <http://www.slideplayer.com.br>. Acesso em: 27/09/2015.

Tabela 1. Composição de aminoácidos no cabelo normal. Fonte: [15].

Aminoácido	Quantidade Residual (%)
Ácido Aspártico	4,9
Ácido Glutâmico	11,4
Alanina	4,6
Arginina	5,8
Cisteína	17,8
Fenilalanina	1,6
Glicina	6,4
Histidina	0,9
Isoleucina	2,6
Leucina	5,8
Lisina	2,7
Metionina	0,6
Prolina	8,4
Serina	11,7
Tirosina	2
Treonina	6,8
Valina	5,8

Ligações químicas cruzadas entre as cadeias poliméricas de α -queratina formam pontes dissulfeto (-S-S-) que dão origem aos resíduos de cistina (Fig.4). Como estão em grande quantidade na composição do cabelo, formam uma rede de alta resistência e dão o formato ao fio. A redução dessas ligações causa mudanças nas propriedades mecânicas do fio. Cortes histológicos evidenciaram elevada atividade de metais pesados na α -queratina [1,14].

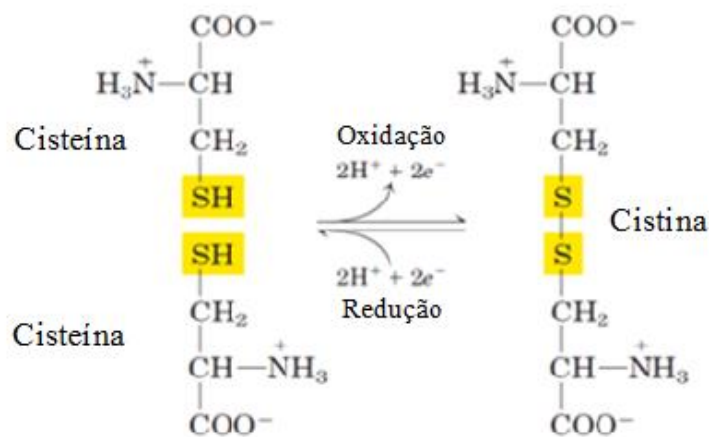


Figura 4. Estrutura da Cisteína e da Cistina. Reação de oxi-redução formando a ponte dissulfeto. Adaptado de: <http://biocienciascpo.blogspot.com.br/2012/11/resumo-proteinas.html>.

A incorporação de elementos ao cabelo pode ocorrer por dois meios: exógeno e endógeno. A incorporação endógena ocorre no primeiro estágio de crescimento do fio, onde o folículo capilar encontra-se em contato com as glândulas secretoras e vasos sanguíneos. Assim, os elementos químicos que circulam no organismo através dos fluidos podem incorporar-se ao cabelo. Estima-se que o período entre a absorção pelo indivíduo e a incorporação de elementos no cabelo seja de 30 dias. Um modelo mais simples sugere que a incorporação endógena ocorra de forma passiva, isto é, por difusão [1]. Os metais ligam-se aos aminoácidos através de seus grupos funcionais como sulfidríla ($-\text{SH}$), amina ($-\text{NH}_2$), hidroxila ($-\text{OH}$) e carboxila ($-\text{COOH}$), nos quais a força destas ligações dependerá da estrutura eletrônica externa do metal [14].

Na incorporação exógena, os elementos químicos são levados ao cabelo por fatores externos como: água, poeira, fumaça, cosméticos, entre outros. Os elementos podem ligar-se à cutícula do fio capilar principalmente se as cutículas estiverem danificadas [14].

3.2 Elementos Essenciais e Não Essenciais e a Saúde Humana

Os elementos traços podem ser divididos em essenciais e não essenciais, de acordo com a importância nutricional e a influência no organismo dos seres vivos. Os elementos traço essenciais são considerados benéficos e indispensáveis para os seres vivos dentro de

uma faixa específica de concentração. Na Tabela 2, estão listados os elementos traço essenciais e suas respectivas funções biológicas [2,14].

Tabela 2. Elementos traço essenciais e algumas de suas funções biológicas.

Adaptado de [14, 16].

Elementos Essenciais e suas Funções Biológicas	
B	Previne a osteoporose em mulheres na fase pós-menopausa.
Ca	Importante na coagulação sanguínea, na contração muscular, transmissão nervosa e formação de ossos e dentes.
Cl	Presente no suco gástrico, mantém o equilíbrio hídrico e de eletrólitos.
Co	Constituinte da vitamina B12.
Cr	Importante no metabolismo da glicose.
Cu	Cofator em enzimas redox e no transporte de O ₂ .
F	Prevenção das patologias bucodentária e óssea, atua também nos tecidos celulares.
Fe	Cofator em muitas enzimas e proteínas heme.
I	Presente na estrutura de dois fatores hormonais da glândula tireóide (tiroxina e triiodotiroxina).
K	Importante na regulação da atividade neuromuscular, crescimento celular e equilíbrio osmótico.
Mg	Regula diversas reações enzimáticas e age sobre as trocas iônicas da membrana celular.
Mn	Cofator em muitas enzimas, auxilia na redução de açúcar no sangue e a regular o funcionamento do sistema reprodutivo.

Mo	Cofator em enzimas que metabolizam os aminoácidos metionina e cistina.
Na	Atua no controle osmótico, volume plasmático, transmissão de impulsos nervosos e controle da contração muscular.
Ni	A essencialidade é provável mas ainda não está estabelecida.
P	Atua na formação dos ossos e dentes, participa da estrutura das membranas celulares e do processo de absorção renal da glicose.
S	Participa da construção das proteínas e no metabolismo energético, faz parte de algumas vitaminas (tiamina e biotina).
Se	Participação na síntese de hormônios tireoideanos, na ação antioxidante e é cofator em enzimas.
Si	Atua na estrutura da derme promovendo sua elasticidade.
Sn	A essencialidade é provável mas ainda não está estabelecida.
V	A essencialidade é provável mas ainda não está estabelecida.
Zn	Cofator em algumas enzimas e na insulina, também exerce influência no metabolismo dos ácidos nucleicos.

Os elementos traço não essenciais são aqueles que não apresentam nenhuma função no metabolismo das espécies animais e vegetais e, quando estão em alta concentração, podem provocar efeitos negativos ao organismo dos seres vivos. Na Tabela 3, estão listados alguns elementos traço não essenciais e suas toxicidades [2,14].

Tabela 3. Elementos traço não essenciais e suas toxicidades. Adaptado de [14].

Elementos Não Essenciais e suas Toxicidades	
Al	Causa ao organismo anemia, enfraquecimento dos ossos e músculos, dificuldade no metabolismo do cálcio, alterações hepatológicas e renais, dores de cabeça e nervosismo.
As	Interrompe a expressão de diversos genes, em especial aqueles que participam das vias de transdução de sinal
Cd	Ocasiona perda de peso, hemorragia, danos ao sistema respiratório, hepatológico e renal
Pb	Gera alterações cardiovasculares, gastrointestinais, hematológicas, renais, neurológicas e imunológicas

Os termos macrominerais e microminerais (ou elementos-traço) também são muito utilizados no meio científico, principalmente na área de nutrição. Os macrominerais são aqueles elementos encontrados em altas concentrações nas amostras, geralmente acima de 1%, ou cuja necessidade diária no organismo seja maior que 100 mg. No cabelo, são considerados macrominerais, por exemplo: Ca, P, S, Mg, Na, K e Cl. Já os microminerais, são aqueles encontrados em baixas concentrações na amostra (ppm ou ppb), ou cuja necessidade no organismo seja inferior a 100 mg por dia. No cabelo, podem ser citados os seguintes microminerais: Fe, Zn, Cu, Mn, I, Cr, Se, F, Co, Ni, Si, e Mo [1,14].

3.3 Abastecimento de Água na Região de Amostragem

No Estado do Rio de Janeiro, a captação, tratamento, adução e distribuição das redes de água ficam a cargo da CEDAE – Companhia Estadual de Águas e Esgotos. No presente momento, a CEDAE, abastece cerca de 9 milhões de pessoas em 64 dos 92 municípios do Estado, sendo Duque de Caxias um desses [17].

O abastecimento de água pela CEDAE na cidade de Duque de Caxias nunca ocorreu de forma contínua e não há garantia da manutenção da qualidade da água até a chegada ao

consumidor. Segundo dados do CENSO-2010, dos 269.353 domicílios estabelecidos no município de Duque de Caxias, apenas 63% alegaram receber água de redes de distribuição [18]. Diante do cenário atual, em que o Sudeste vive a maior crise hídrica dos últimos cem anos devido à escassez de chuvas, os reservatórios que abastecem o estado do Rio de Janeiro encontram-se em níveis muito baixos e alguns deles chegaram ao volume morto (reserva técnica). Com isso, o abastecimento de água para a população está a cada dia mais escasso. Na Figura 5, apresenta-se uma foto da situação do maior reservatório da Bacia do Rio Paraíba do Sul (em fevereiro deste ano). Este reservatório alimenta a Estação de Tratamento de Água do Guandu, que por sua vez é responsável pelo abastecimento de toda a Região Metropolitana do Rio de Janeiro [19].



Figura 5. Reservatório Paraibuna localizado na Bacia do Rio Paraíba do Sul, após estiagem dos últimos anos.

Na foto, o reservatório está com -0,56% da capacidade (volume morto), 03/02/2015. Fonte: <http://oglobo.globo.com/rio/nivel-de-reservatorios-do-rio-paraiba-do-sul-apresentam-leve-melhora-apos-chuvas-fortes-15229418>>. Acesso em: 30/07/2015.

Devido aos fatores mencionados, aliados à facilidade de manutenção e ao baixo custo de perfuração, a utilização de água de poço subterrâneo (Figura 6) é cada vez mais requisitada para suprir as carências de abastecimento. No Brasil, o aquífero subterrâneo abastece cerca de 19% do total dos domicílios particulares, enquanto que no município de Duque de Caxias este percentual atinge os 35% segundo o CENSO-2010 [18].



Figura 6. Poço subterrâneo em Duque de Caxias.

3.4 Fluorescência de Raios X - Teoria

A Espectroscopia de Fluorescência de Raios X é uma técnica não destrutiva, que permite a identificação simultânea (qualitativa e quantitativa) de elementos presentes em uma amostra. A técnica baseia-se no fato dos elementos químicos emitirem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada [20-23].

As amostras são irradiadas com fótons (feixe de raios x) gerados por uma fonte. Esse feixe de raios x primário possui energia suficiente para ejetar elétrons de camadas internas do átomo (camadas com maior energia de ligação), transferindo energia para este elétron que é ejetado como fotoelétron. O átomo fica instável (excitado) com uma vacância na camada interna. Com o intuito de diminuir a energia do sistema, elétrons de outras camadas preenchem essa lacuna. A diferença de energia entre os níveis da transição eletrônica é liberada através da emissão de um fóton de raios x (fluorescência ou raio x secundário) que tem energia característica para cada elemento, como ilustrado na Figura 7. A energia do raio x característico é fornecida pela Equação 1 [20-23]:

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

E_x = energia do raio x característico emitido.

E_{ni} , E_{nf} = energia dos estados eletrônicos inicial e final, respectivamente.

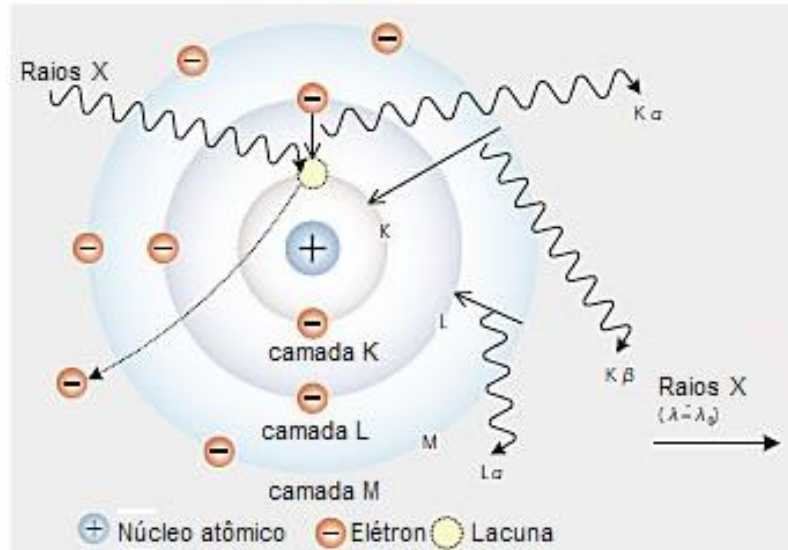


Figura 7. Esquema do princípio da Fluorescência de Raios X.

Fonte:<www.shimadzu.com.br>. Acesso em: 30/07/2015.

A radiação característica é nomeada de acordo com o nível de onde se apresenta a vacância (K, L, M,...), e de qual nível (α , β ,...) e subnível (1, 2,...) provém o elétron que irá ocupar essa lacuna. Por exemplo, a vacância originada na camada K pode ser preenchida por elétrons de dois subníveis da camada L, o que origina as linhas espectrais $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. Se a vacância da camada K fosse ocupada por um elétron da M, teria-se o $K\beta$ e assim por diante [23].

Com isso, os elementos em uma amostra podem ser identificados através da medida do comprimento de onda (ou energia) dessas radiações características e as concentrações mensuradas pela intensidade dessas radiações [21,23].

Quando um feixe de raios x incide sobre um determinado material, diversas formas de interação entre a radiação e a matéria podem ocorrer, tais como o Efeito Auger e os espalhamentos Rayleigh e Compton [20-23].

O processo de relaxação não-radiativa ou Efeito Auger ocorre quando o átomo excitado emite um elétron (elétron Auger), ao invés do processo de fluorescência (Figura 8).

Esses dois processos de relaxação do sistema são concorrentes e a predominância de um ou de outro depende do número atômico. O Efeito Auger prevalece em elementos com baixo número atômico ($Z < 20$) [21].

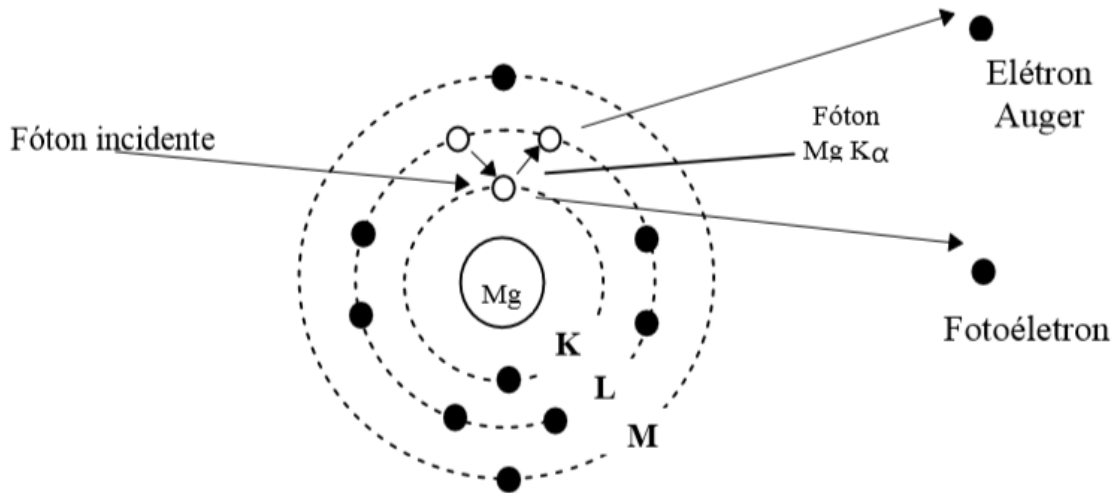


Figura 8. Efeito Auger [20].

O fenômeno de espalhamento de raios x é importante em espectroscopia, pois é responsável pela intensidade da radiação de fundo (background) presente em uma determinada medida. Ele é a soma dos efeitos de dois fenômenos: o espalhamento coerente, elástico ou Rayleigh, no qual os raios x primários são defletidos sem perda de energia, isto é, sem alteração no comprimento de onda (λ); e o espalhamento incoerente, inelástico ou Compton, no qual fótons de raios x primário são defletidos com perda de energia e com ejeção de um fotoelétron (Figura 9) [21].

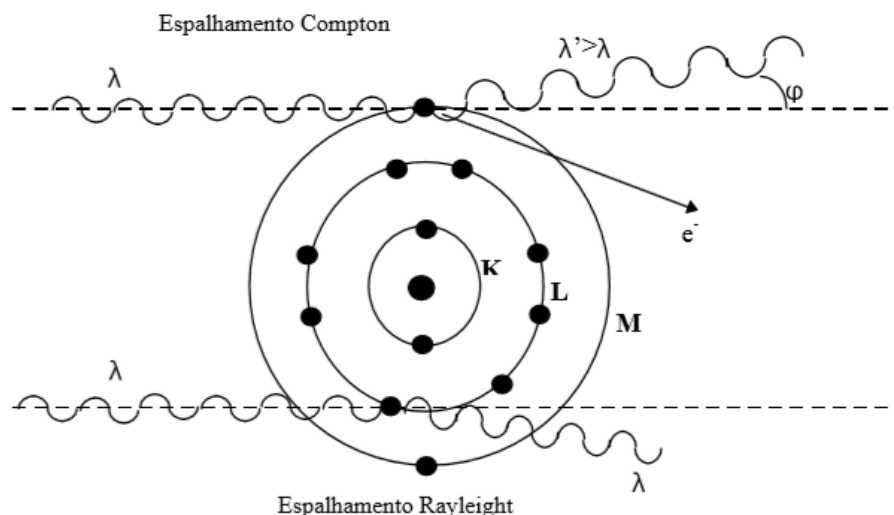


Figura 9. Espalhamento Compton e Rayleigh [21].

3.5 Fluorescência de Raios X - Instrumentação

Na Figura 10, pode ser observado um esquema com os principais componentes do espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF - Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence), utilizado neste trabalho. Suas funções serão descritas em seguida [23].

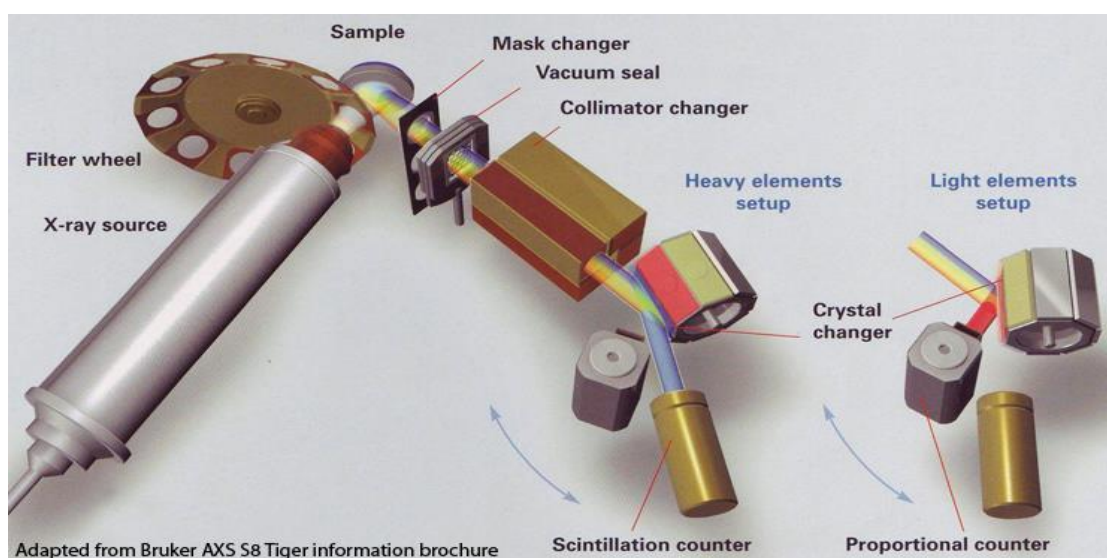


Figura 10. Instrumentação do Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda - S8 TIGER - BRUKER [23].

- Tubo de Raios X:

A radiação incidente é produzida em um tubo de raios x, consistindo em uma ampola de vidro ou de metal, sob alto vácuo, com um filamento de tungstênio em uma extremidade, denominado cátodo, e um alvo de metal na outra extremidade, denominado ânodo.

O filamento é aquecido por uma corrente elétrica e emite elétrons (emissão termiônica). Os elétrons são acelerados rumo a um ânodo (alvo) empregando-se uma diferença de potencial (10-70 kV). Raios x primários são produzidos quando esses elétrons com alta velocidade colidem com o material alvo. Com o impacto, a maior parte da energia cinética dos elétrons é convertida em calor, exigindo que o ânodo seja resfriado de forma eficiente. Apenas uma pequena parte (0,2-0,5%, dependendo do tipo do alvo) da energia eletrônica é convertida em raios x úteis.

Essa radiação consiste em um Contínuo ou *Bremsstrahlung* e linhas de raios x características do material alvo (além de linhas características de quaisquer contaminantes presentes). Assim, o espectro primário de um tubo de raios x convencional consiste em linhas características do material do ânodo (por exemplo, Rh) superpostas a um contínuo de radiação.

Os tubos de raios x são geralmente isolados através de uma janela de berílio, pois esse elemento apresenta baixa absorção de raios x e alta resistência mecânica para suportar as diferenças de pressão.

- Filtros do Feixe Primário:

O espectro primário pode não conter apenas as linhas do elemento-alvo, mas também as linhas de impurezas, como Fe, Cr ou Cu presentes em várias partes do tubo. Desta forma, o nível de fundo (*background*) na posição desses elementos no espectro pode ser elevado.

Filtros de feixe primário são utilizados para filtrar as linhas características do tubo se o mesmo elemento estiver presente na amostra ou se houver sobreposição por uma linha do tubo em linhas de elementos da amostra. No equipamento em que foram feitas as análises, são utilizados (automaticamente) os filtros de Cu de 200 µm de espessura e o de Al de 500 µm de espessura.

- Máscara:

Delimita a área da amostra que será irradiada.

- Selo de vácuo (*Vacuum seal*):

Protege o sistema de detecção dos fótons de raios x de qualquer vazamento de amostra;

- Goniômetro:

Em equipamentos de dispersão sequencial, empregam-se uma “geometria do feixe paralelo” ou uma “geometria de cristal plana” permitindo que os ângulos do cristal e do detector sejam selecionados por um aparelho chamado goniômetro.

O goniômetro é uma estrutura de rotação que permite que o cristal e o detector possuam um movimento angular acoplado θ a 2θ entre eles.

- Colimador:

Colima o feixe divergente de raios x emitido pela amostra. São normalmente feitos de uma série de lâminas paralelas. O comprimento e o espaçamento entre as lâminas determinam a divergência angular admitida pelo colimador. Essa divergência angular juntamente com o cristal determina a resolução final do espectro.

Pode-se melhorar a resolução fechando o colimador para minimizar a divergência. Porém, com isso a intensidade também diminui. Assim, torna-se necessário um equilíbrio entre a resolução final (necessária para evitar sobreposições espectrais importantes) e a sensibilidade (relacionada com a intensidade).

- Cristal:

Separa os vários comprimentos de onda emitidos pela amostra. A lei de Bragg (equação 2) propõe que se um plano cristalino tiver um espaçamento interplanar (d) refletindo um comprimento de raios x (λ), essa onda difere em caminho percorrido por uma distância ($2d\sin\theta$) da onda refletida pelo plano adjacente. Quando esse caminho percorrido difere por um número inteiro de comprimento de onda, tem-se uma interferência construtiva e os raios x refletidos são reforçados. Caso contrário, tem-se uma interferência destrutiva e os raios x refletidos se anulam. A equação de Bragg (2):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Eq. 2)}$$

Onde:

n = número inteiro (1, 2, 3,...) chamado Ordem de Difração

d = espaçamento interplanos no cristal utilizado

θ = ângulo de Bragg ou ângulo de difração

λ = comprimento de onda da linha espectral

Dessa forma, para um dado plano cristalino e uma dada ordem de difração, cada comprimento de onda no espectro de XRF incidente é difratado em um único ângulo. O comprimento de onda máximo que o próprio plano cristalino pode difratar é $2d$ (quando $\sin\theta$ assume o valor máximo de 1). Portanto, é necessário um cristal ou um plano cristalino com diferentes valores de $2d$ para cobrir diferentes intervalos de comprimento de onda em toda a tabela periódica. No espectrômetro utilizado neste trabalho foram usados os seguintes cristais: XS-55 (multicamada de W/Si) do C até o Mg, PET (Pentaeritriato) do Al até o Ti e LiF 200 do K até o U.

- Detector:

Converte os fótons de raios x em pulsos de tensão mensuráveis. São utilizados dois detectores para cobrir todos os elementos do Be ao U. Detector de fluxo proporcional (preenchido com Ar), para elementos do Be ao Cr, e o detector de cintilação de NaI(Tl) para elementos do Mn ao U.

Detectores de fluxo proporcional:

São detectores de radiação que operam a partir da ionização de gases. São constituídos por um conjunto de eletrodos e um gás. Quando o gás é colocado entre dois eletrodos, aos quais é aplicada certa diferença de potencial, os cátions e elétrons produzidos pela passagem de radiação serão atraídos pelos eletrodos de carga oposta e por eles serão coletados. Na região de verdadeira proporcionalidade (Equação 3), a razão entre a carga coletada pelos eletrodos e a carga gerada pela ionização primária mantém-se constante para as diferenças de potencial (ΔV) aplicadas e com um capacitor de capacitância (C).

Quando a radiação atravessa esse tipo de detector e produz pares iônicos (formados por elétrons e cátions do gás), esses cátions (ionização primária) são acelerados, adquirindo energia suficiente para produzir novos pares iônicos (ionização secundária), por colisão com moléculas inicialmente neutras do gás. Assim, há uma multiplicação do número de pares

original. A carga coletada é igual à carga produzida pela radiação (Q), multiplicada por um fator (M), denominado “ganho”:

$$\Delta V = \frac{(M.Q)}{c} \quad (\text{Eq. 3})$$

Portanto, o sinal produzido tem altura proporcional à energia da radiação incidente.

Detectores de cintilação:

O cintilador é uma substância sólida ou líquida na qual a energia de radiação incidente é transferida aos elétrons do material, sendo depois emitida na forma de radiação eletromagnética de frequência menor (visível ou ultravioleta).

O detector de cintilação utilizado é constituído por um cristal de NaI(Tl) (iodeto de sódio ativado com 1% de iodeto de tálio), no qual ocorre a emissão de radiação de frequência menor, além de um fotomultiplicador, onde essa radiação luminosa é transformada em pulso elétrico e amplificada.

O mecanismo de cintilação nos cristais inorgânicos baseia-se na propriedade dos semicondutores terem banda de valência e banda de condução. Na banda de valência os elétrons estão essencialmente ligados aos sítios do cristal. Já na banda de condução, os elétrons têm energia suficiente para migrar através do cristal. No cristal puro não são encontrados elétrons na banda proibida.

Ao incidir uma radiação no cristal, pode ocorrer excitação de elétrons até a banda de condução deixando lacunas na banda de valência (normalmente preenchida).

No cristal puro, a energia necessária para formar um par elétron/lacuna é aproximadamente a mesma liberada quando esse par se recombina. Assim, os espectros de absorção e emissão superpõem-se, ocorrendo autoabsorção da radiação luminosa produzida. Se o cristal for ativado, a emissão pode ocorrer via um sítio do ativador para o qual a energia de transição é menor do que a necessária para a criação do par elétron/lacuna. Desse modo, o espectro emitido é deslocado para comprimentos de onda maiores e não causa nova absorção.

No tubo fotomultiplicador, converte-se a radiação de baixa intensidade produzida no cintilador em um sinal elétrico útil à detecção e contagem de radiação.

- Analizador de altura de pulso (PHA):

A energia do fóton incidente de raios x determina o tamanho do pulso de tensão produzido pelo detector. O analisador de altura de pulso faz uso dessa propriedade, a fim de seleccionar apenas um intervalo estreito de pulsos de voltagem, rejeitando todos os pulsos com intensidades fora do intervalo escolhido.

Ao final, utiliza-se o método de integração dos recebidos em um integrador eletrônico. Se N representa o número de contagens em um tempo de integração t segundos, então a taxa de contagem é N/t contagens por segundo (cps).

3.6 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford - Teoria

A técnica de RBS consiste em incidir partículas monoenergéticas de um feixe de íons (geralmente íons He^+) de alta energia em um alvo estacionário. Ao colidirem com os átomos do alvo, as partículas são elasticamente espalhadas no campo elétrico do núcleo do átomo e chegam a um detector por um ângulo de retroespalhamento. Na Figura 11, apresenta-se um esquema de espalhamento elástico [25-27].

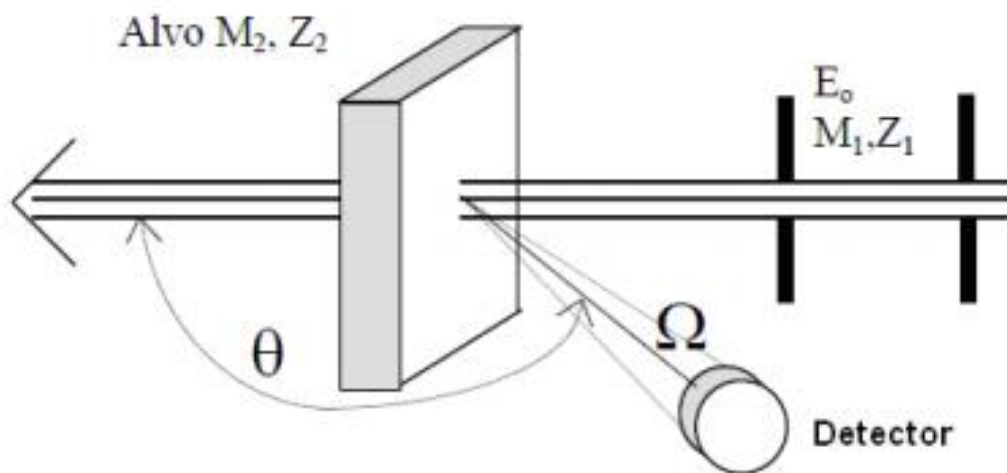


Figura 11: Espalhamento elástico em ângulo de retroespalhamento de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$ [25].

O detector, ao receber as partículas espalhadas, produz um pulso ou sinal que é então processado por um analisador multicanal e classificado conforme a amplitude, que corresponde a uma escala em energia. Como resultado, as informações sobre a composição elementar do átomo alvo são obtidas a partir de um espectro de contagens em função da energia das partículas retroespalhadas detectadas [25].

O fator cinemático (K) é responsável pela análise elementar qualitativa. Essa grandeza depende da razão entre as energias das partículas incidentes antes (E_0) e depois (E) do espalhamento (Equação 4):

$$K = \frac{E}{E_0} \quad (\text{Eq. 4})$$

Considerando as conservações de energia e do momentum na colisão elástica, obtém-se a relação entre o fator cinemático (K), a massa atômica da partícula incidente (M_1), a massa atômica do átomo alvo (M_2) e o ângulo de espalhamento (θ) (Eq. 5):

$$K = \left[\frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Os valores de M_1 , θ e E_0 são pré-fixados, conhecendo E determina-se K e, por conseguinte, determina-se M_2 .

A Figura 12 apresenta um esquema do espectro de RBS de um filme fino de composição genérica AB, onde a massa de A é maior do que a massa de B, depositado em um substrato C, ainda mais leve.

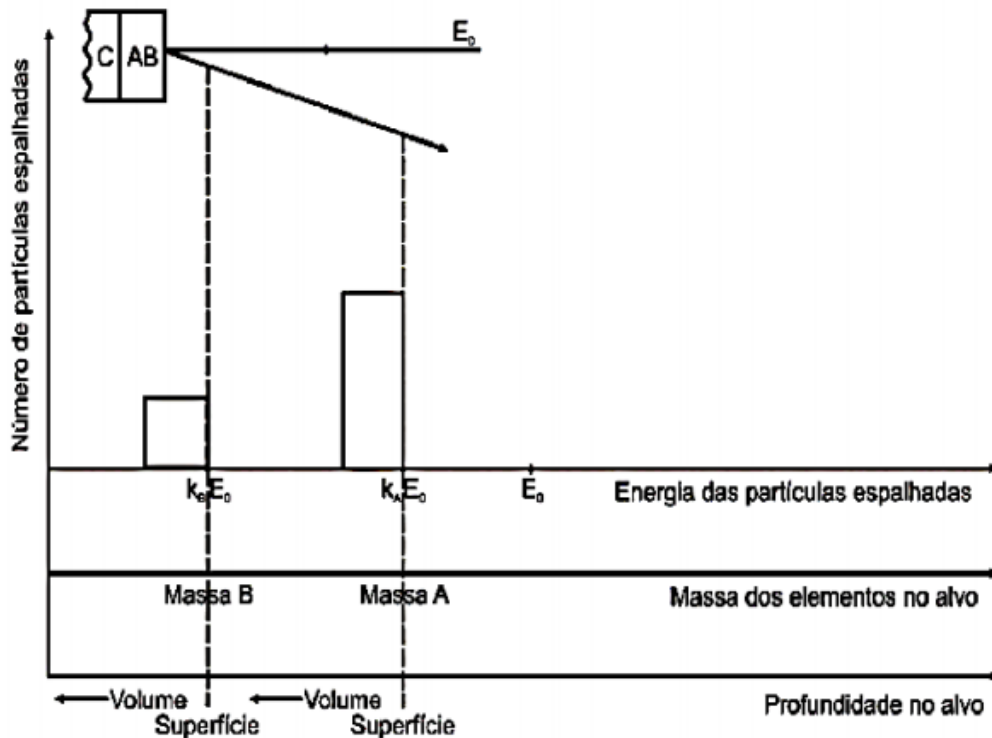


Figura 12: Esquema de um espectro de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford de um filme fino AB sobre um substrato C, ainda mais leve [27].

A resolução em massa da técnica é a diferença mínima de massa entre dois átomos-alvo para que sinais resolvidos possam ser observados no espectro. A discriminação em massa é máxima para $\theta = 180^\circ$, razão pela qual são utilizados ângulos elevados experimentalmente. Pode-se melhorar a resolução em massa na RBS aumentando a energia e a massa dos átomos incidentes e melhorando a resolução do sistema de detecção, com o cuidado para não degradar os detectores [25].

Outra grandeza importante em RBS é a seção de choque de espalhamento (σ), que é uma medida da probabilidade de ocorrer o espalhamento e que atribui o caráter quantitativo à técnica [25]. Considerando um número de partículas espalhadas (H) sobre um detector, tem-se a Equação 6:

$$H = QNt \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle \Omega \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

Q = número de partículas que atinge a amostra

N = densidade volumétrica dos átomos alvo

t = espessura do alvo

$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle$ = seção de choque média de espalhamento

Ω = ângulo sólido do detector em relação ao feixe

$$\text{Para ângulos pequenos tem-se: } \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta = \sigma \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\text{Logo: } H = QNt\sigma\Omega \quad (\text{Eq. 8})$$

Na Equação 8, conhecendo o número de partículas que atinge o alvo Q e o detector H, pode-se determinar o número de átomos por unidade de área da amostra (Nt), desde que se conheça o ângulo sólido de detecção Ω e a seção de choque de espalhamento (σ). Para uma colisão elástica entre dois átomos com números atômicos Z_1 e Z_2 (do átomo incidente e do átomo alvo, respectivamente), em que a força de interação é a repulsão eletrostática dos núcleos, a seção de choque de espalhamento diferencial (por unidade de ângulo sólido) é dada pela Fórmula de Rutherford (Equação 9):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta} \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \text{sen} \theta \right]^{2 \frac{1}{2}} + \cos \theta}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \text{sen} \theta \right]^{2 \frac{1}{2}}} \right\}^2 \quad (\text{Eq. 9})$$

Em síntese, a razão entre as concentrações relativas dos elementos A e B na superfície de uma amostra $\frac{N_A^{AB}(x)}{N_B^{AB}(x)}$ pode ser calculada com o auxílio de um programa computacional ou através da medida de altura dos degraus obtidos no espectro, sendo calculadas com as Equações 10 e 11:

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_A} = J_i \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\frac{N_A^{AB}(x)}{N_B^{AB}(x)} = \frac{H_A^{AB}}{H_B^{AB}} J_i \quad (\text{Eq. 11})$$

3.7 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford - Instrumentação

Na Figura 13, pode ser observado um esquema com os principais componentes da instrumentação utilizada em análises por RBS que serão descritos, em seguida, de acordo com o equipamento utilizado para a realização deste trabalho e com informações obtidas na referência [25].

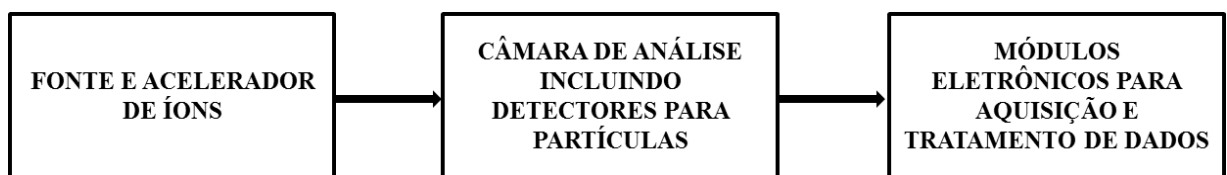


Figura 13: Esquema dos componentes presentes na instrumentação utilizada em análises por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford. Fonte: Adaptado de [25].

O Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul possui um acelerador Tandetron, equipado com fontes de íons dos tipos sputtering e de plasma, com tecnologia “tandem”, com 3MV de tensão máxima no terminal e cinco estações experimentais de linhas distintas, incluindo a de RBS.

- Fonte de íons:

Fonte de Plasma: um gás ou um vapor é ionizado por meio de campos eletromagnéticos na faixa de radiofrequência ou ao ser atravessado por corrente elétrica;

Fonte de “Sputtering”: os íons são produzidos por transferência de momentum quando da colisão de um feixe primário (geralmente Cs⁺) com um alvo sólido.

- Aceleradores “tandem”:

Neste tipo de acelerador, íons positivos deixam a fonte, passam por uma troca de carga (com vapor de Lítio ou outro elemento eletropositivo) e são conduzidos, com carga negativa, ao tubo acelerador, onde são atraídos por um terminal positivo. No caso dos íons produzidos serem originalmente negativos, a troca de carga é suprimida. Junto ao terminal positivo, passam por uma seção contendo um gás ou vapor (N_2 , no presente caso) ou por uma folha muito fina de carbono, para que os íons emergentes tenham perdido os elétrons. Com carga positiva, são novamente acelerados, agora por repulsão do terminal. Diferenças de potencial da ordem de vários milhões de volts são obtidas utilizando circuitos multiplicadores de voltagem, que multiplicam e retificam a tensão produzida por um transformador. Seguindo o tubo acelerador, geralmente encontra-se um segundo eletroímã que permite direcionar o feixe de íons para uma das estações experimentais, de acordo com as espécies a serem detectadas (no presente caso, partículas retroespalhadas).

- Detectores de estado sólido com junções p-n obtidas por implantação iônica:

A junção p-n, sob polarização reversa, permite a coleta de cargas geradas na produção de pares elétron-lacuna. Esse fenômeno ocorre quando um íon atravessa um semicondutor, excitando elétrons da banda de valência para a banda de condução, que, então, são coletados no ânodo. Dessa forma, o número de elétrons coletados no ânodo é proporcional ao número de pares de elétron-lacuna produzidos, o qual é proporcional à energia da radiação incidente, desde que o íon seja totalmente freado dentro do volume ativo do detector.

- Analisador multicanal (MCA) no modo de análise de intensidade de pulso:

O MCA consta de uma sequência de registradores, onde cada pulso de entrada, uma vez digitalizado por um conversor analógico-digital (ADC), é analisado com relação a sua amplitude (modo PHA) sob o controle de um discriminador. Na sequência, o canal de memória correspondente tem seu conteúdo incrementado em uma unidade. Com isso, acumulam-se em um canal específico todos os pulsos de entrada de um pequeno intervalo de amplitudes ou energias dos íons incidentes. Ao final, com a soma dos pulsos recebidos em cada canal, obtém-se um histograma do número de pulsos em função de suas amplitudes ou energias dos íons incidentes.

4.0 METODOLOGIA

4.1 Amostragem

Amostras de cabelo de 16 pessoas foram coletadas. Os doadores foram entrevistados seguindo o questionário disponível no ANEXO I e selecionados de acordo com os seguintes critérios: possuírem cabelos virgens (cabelos sem nenhum tipo de tratamento químico como colorações, tinturas, alisantes, entre outros), estarem saudáveis, serem não fumantes e viverem na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. As amostras foram divididas em dois grupos de oito: o primeiro de pessoas que ingerem água de poço subterrâneo, e o segundo com pessoas que ingerem a água tratada e distribuída pela CEDAE.

Foram analisadas amostras de cabelo de duas pessoas que consumiam a água do mesmo poço, isto é, duas amostras de cada residência, totalizando 4 poços diferentes (a, b, c, d) na localidade Chácara Arcampo em Duque de Caxias – RJ (Figura 14).



Figura 14. Mapa com os pontos de coleta de amostras de cabelo de pessoas que ingerem água de poço, em destaque a localização das residências com os poços.

Fonte: Google Earth. Acesso em: 30/07/2015.

As amostras foram coletadas na região occipital da cabeça (nuca) como visto na Figura 15 com o auxílio de uma tesoura de aço inoxidável devidamente limpa com etanol. Essa região é definida como padrão por ser menos suscetível a contaminação exógena e também por sempre existir cabelo em indivíduos semicalvos [14]. Em seguida, as amostras foram catalogadas e armazenadas em sacos plásticos [5]. Informações adicionais sobre o sexo e a idade dos doadores e o tipo e cor das amostras de cabelo coletadas disponíveis no ANEXO II.



Figura 15. Coleta de amostra de cabelo na região occipital da cabeça.

4.2 Lavagem das Amostras de Cabelo

Todas as amostras foram submetidas a uma sequência de etapas de lavagem de 10 minutos cada, utilizando acetona e água deionizada (Figura 16). Em seguida, foram colocadas para secar à temperatura ambiente de acordo com o procedimento recomendado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) [5].



Figura 16. Lavagem das amostras de cabelo.

As amostras analisadas por XRF foram colocadas diretamente no suporte do equipamento. Os fios foram colocados de maneira a se obter a superfície do porta-amostra totalmente coberta pelo cabelo, a qual, em seguida, foi coberta por um filme (Ultralene® 4 µm de espessura) (Figura 17). Para a análise com o RBS, o cabelo foi aderido ao suporte do porta-amostra com o auxílio de uma fita dupla face de carbono puro (Figura 18).

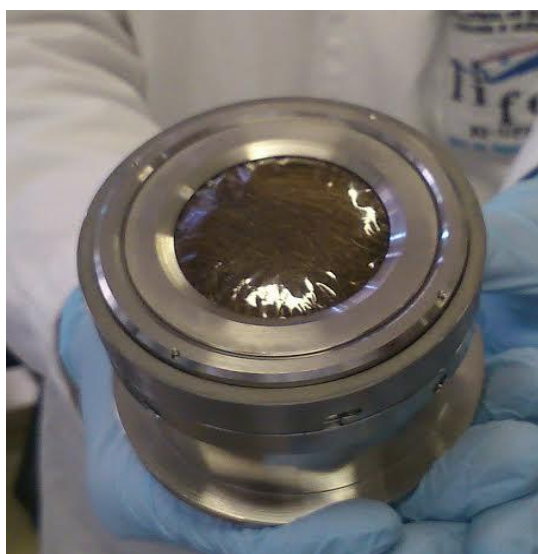


Figura 17. Amostra de cabelo em porta-amostra do equipamento de Fluorescência de Raios X.



Figura 18. Amostra de cabelo no porta-amostra do equipamento de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.

4.3 Parâmetros Instrumentais

Análises semiquantitativas de XRF dos elementos presentes no cabelo foram realizadas no Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons (LIFE) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Utilizou-se o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X S8 TIGER – BRUKER (Figura 19), na faixa de energia de 0.5 a 56 keV, ânodo de Rh, trabalhando com 1 kW de potência, com uma janela de Be de 76 μm , através do software Quant-Express no método Best Detection. O tempo de aquisição para cada amostra foi de, aproximadamente, 20 minutos.

Os dados por RBS foram realizados no Laboratório de Implantação Iônica na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Utilizou-se um acelerador de íons Tandetron - HVEE 3 MV (Figura 20), usando 2.000 keV de íons He^+ incidentes e detecção de partículas retroespalhadas a 165° .



Figura 19. Espectrômetro de Fluorescência de Raios X - S8 TIGER - BRUKER.



Figura 20. Acelerador de íons Tandetron - HVEE 3 MV, onde foi feita a análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise por XRF

O espectro completo de XRF da amostra 2, referente ao cabelo de uma pessoa que ingere água de poço, é mostrado na Figura 21 conforme obtido diretamente do equipamento. É possível identificar as linhas de excitação do Rh e as linhas de espalhamento Compton e Rayleigh. Os espectros ampliados somente na região de interesse, com as linhas de fluorescência $K\alpha$ e $K\beta$ atribuídas à maioria dos elementos (exceto para o chumbo em que se detectam as linhas $L\alpha$ e $L\beta$) e sem as linhas de Rh de todas as amostras analisadas encontram-se nos ANEXOS III e IV. Os elementos analisados e a energia de suas linhas de emissão de fluorescência $K\alpha$ e $K\beta$, são apresentados na Tabela 4.

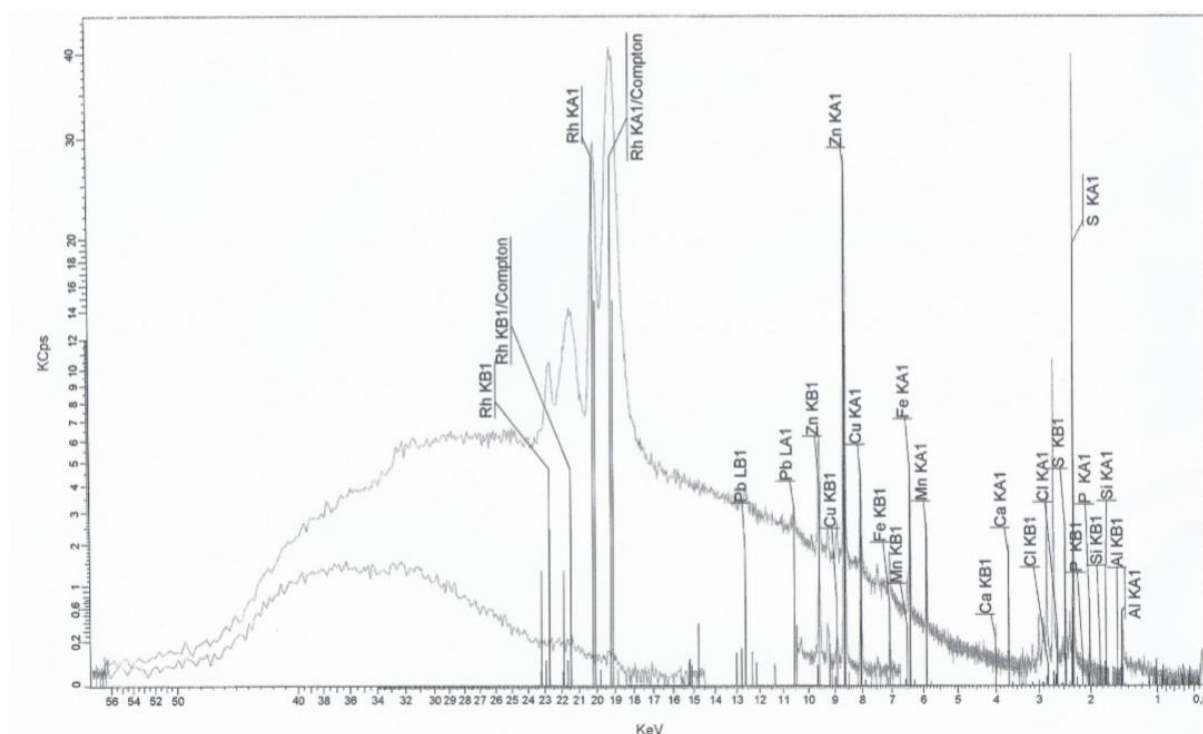


Figura 21. Espectro de Fluorescência de Raios X completo da amostra 2.

Tabela 4. Energia em keV das principais linhas de emissão de raios x dos elementos analisados. Adaptado de [26].

Elementos Analisados	Energia (keV) das Linhas de Emissão de Raios X	
	K α	K β
Al	1,487	1,557
Si	1,740	1,836
P	2,014	2,139
S	2,308	2,464
Cl	2,622	2,816
Ca	3,692	4,013
Mn	5,899	6,490
Fe	6,404	7,058
Cu	8,048	8,905
Zn	8,639	9,572
Pb* (Linhas L α e L β)	10,552	12,614

Os elementos observados e as concentrações semiquantitativas das amostras de cabelo das pessoas que ingerem água de poço e das amostras de cabelo das pessoas que ingerem água distribuída pela CEDAE são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Resultados da análise semiquantitativa de amostras de cabelo de pessoas (1 a 8) que ingerem água de poço. As concentrações dos elementos foram normalizadas de modo que a soma das concentrações (frações em massa) dos elementos e da matriz orgânica em conjunto seja igual a 100%. “não det” significa “não detectado”. “a, b, c, d” correlacionam a amostra de cabelo com o poço do qual o indivíduo ingere água.

Elementos	Concentração dos Elementos em Amostras de Cabelo de Pessoas que Ingerem Água de Poço							
	a		b		c		d	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Al	0,02%	0,03%	0,03%	34 ppm	não det	0,06%	não det	0,01%
Si	0,01%	54 ppm	0,06%	46 ppm	0,05%	0,02%	0,02%	54 ppm
P	0,03%	0,03%	54 ppm	0,02%	0,01%	46 ppm	não det	0,04%
S	1,17%	0,71%	1,15%	1,18%	1,66%	1,35%	1,51%	0,98%
Cl	0,03%	65 ppm	0,02%	0,02%	não det	0,03%	não det	61 ppm
Ca	0,03%	0,03%	80 ppm	0,02%	0,04%	0,02%	0,08%	0,08%
Mn	73 ppm	78 ppm	58 ppm	10 ppm	não det	91 ppm	não det	54 ppm
Fe	0,01%	0,01%	92 ppm	29 ppm	38 ppm	0,01%	27 ppm	83 ppm
Cu	44 ppm	41 ppm	46 ppm	31 ppm	não det	44 ppm	37 ppm	36 ppm
Zn	77 ppm	0,02%	91 ppm	82 ppm	41 ppm	92 ppm	40 ppm	98 ppm
Pb	10 ppm	9 ppm	12 ppm	10 ppm	não det	10 ppm	não det	9 ppm

Na análise semiquantitativa por XRF, pode-se verificar a presença de elevadas concentrações de enxofre, o que já era esperado, visto que este elemento faz parte da estrutura da cisteína, o aminoácido em maior quantidade na composição do cabelo.

Os elementos Ca, Zn e Fe foram detectados em todas as amostras dos dois grupos. O Ca aparece na maior parte das amostras em concentrações da ordem de % enquanto que o Zn e o Fe, da ordem de ppm. Os elementos Al, P, Mn, Cl, Si e Cu aparecem na maioria das amostras em ambos os grupos. No entanto, o Pb foi observado em concentrações da ordem de ppm, somente em amostras de cabelo de pessoas que ingerem água de poço.

Para as amostras 5, 7 e 15 utilizou-se um porta amostra com máscara de 8 mm de diâmetro ao invés da máscara de 34 mm utilizada para as outras amostras, devido a pouca quantidade de cabelo coletado. À vantagem de poder utilizar menos amostra com a máscara de 8 mm contrapõe-se um aumento do ruído de fundo e a consequente perda da sensibilidade na análise. Tal fato pode provavelmente justificar a quantidade menor de elementos observados nessas amostras em comparação com as demais, incluindo a ausência do elemento chumbo nas amostras 5 e 7, já que o mesmo aparece nas amostras 6 e 8 das pessoas que bebem a mesma água dos poços *c* e *d*, respectivamente.

5.2 Análise por RBS

Apresenta-se na Figura 22 o espectro de RBS da amostra 2, adquirido durante 8 horas de análise e após tratamento dos dados através do programa computacional OriginPro 8. Duas ampliações (I e II) nas regiões de mais alta energia são apresentadas nas Figuras 23 e 24. Observou-se a presença dos elementos C, N, O, Si, S, Cl, Ti, Cu, Zn e Pb.

As energias dos íons He^+ retroespalhados a partir da interação com os núcleos de Pb e Hg são muito próximas, tornando difícil a resolução dos sinais. No entanto o Hg não foi observado em nenhuma das amostras por XRF, enquanto o Pb pode ser detectado claramente. Conclui-se, portanto, que o degrau no espectro é correspondente ao Pb.

Utilizando-se o cálculo da seção de choque de espalhamento Rutherford foi possível obter uma análise quantitativa relativa da amostra 2. Para isso, foi escolhido o enxofre como elemento padrão, devido ao fato do S estar presente em todas as amostras de cabelo e ser facilmente detectável por ambas as técnicas. Para cada átomo de S na amostra de cabelo as seguintes proporções atômicas foram obtidas: $1,15 \times 10^2$ C; $2,74 \times 10^1$ N; $1,57 \times 10^1$ O; $4,79 \times 10^{-1}$ Si; $6,41 \times 10^{-1}$ Cl; $4,54 \times 10^{-2}$ Ti; $1,62 \times 10^{-2}$ Cu; $2,65 \times 10^{-2}$ Zn e $5,04 \times 10^{-4}$ Pb.

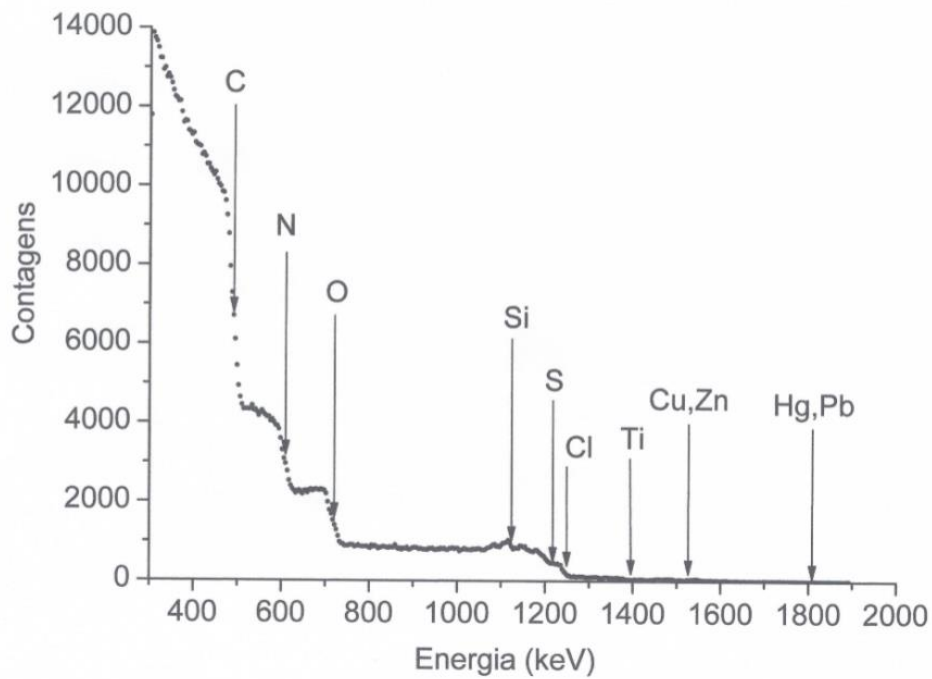


Figura 22. Espectro de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford da amostra 2 (grupo de pessoas que ingere água de poço).

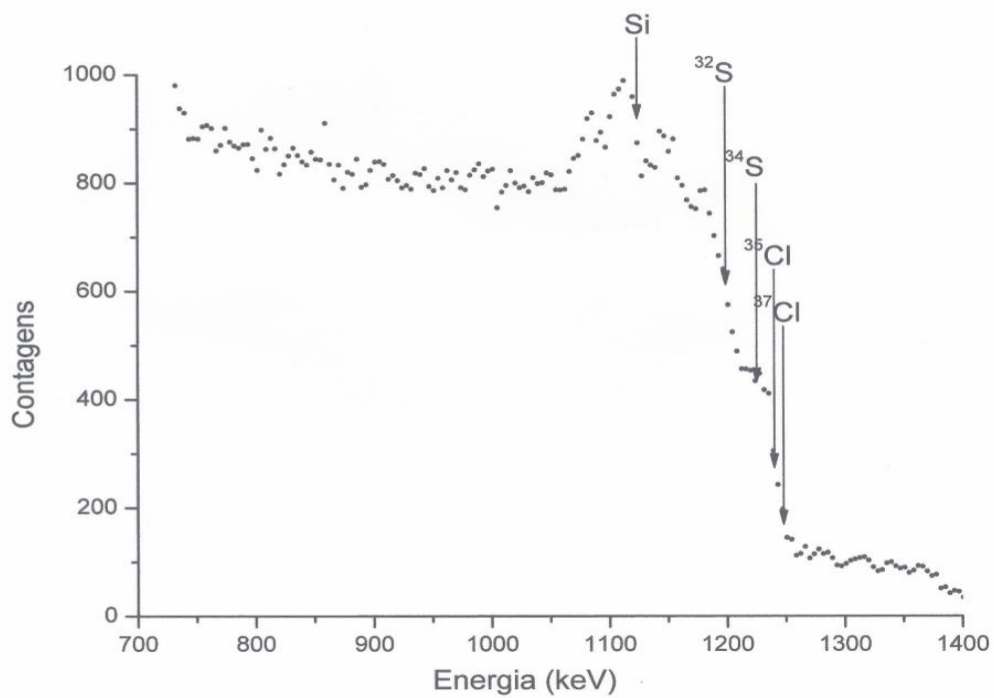


Figura 23. Ampliação I do espectro de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford da amostra 2 (grupo de pessoas que ingere água de poço).

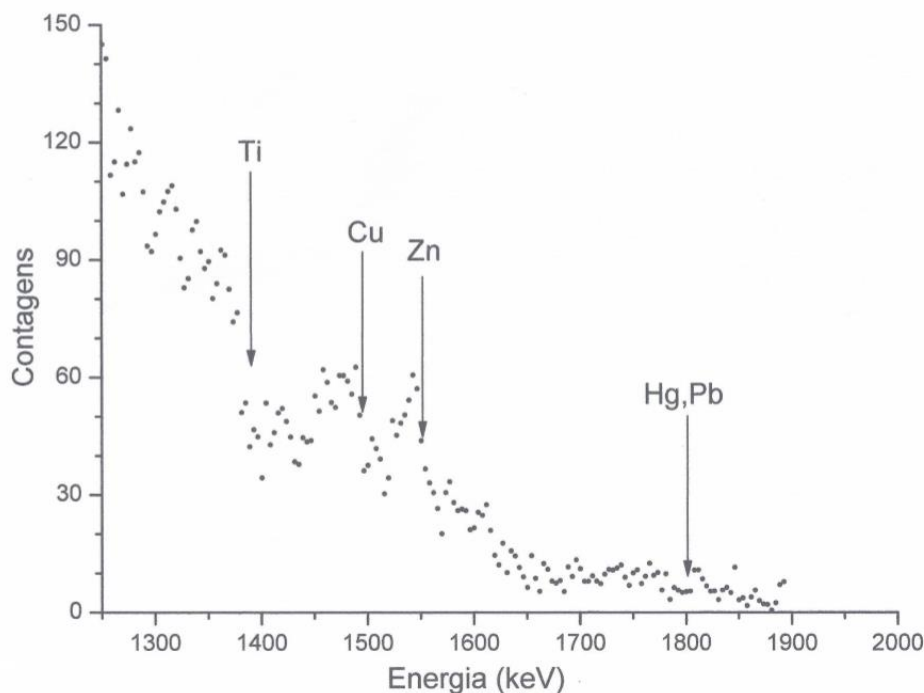


Figura 24. Ampliação II do espectro de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford da amostra 2 (grupo de pessoas que ingere água de poço).

6.0 CONCLUSÕES

As técnicas de XRF e RBS mostraram-se eficientes e complementares na determinação de vários elementos presentes em amostras de cabelo humano. Através das duas técnicas foi possível detectar de forma semiquantitativa a presença de elementos desde o Al até o Pb. Por RBS também foram detectados elementos mais leves como C, N e O. A utilização conjunta das duas técnicas permitiu a identificação inequívoca de Pb no espectro de RBS.

É evidente que as concentrações dos elementos nas amostras de cabelo dependem de diversos fatores, tais como: o tipo de alimentação, idade, sexo, ambiente em que o indivíduo vive, e podem ser provenientes de meios exógenos e endógenos. Entretanto, considerando o não aparecimento do Pb em nenhuma das amostras de cabelo das pessoas que ingerem água distribuída pela CEDAE, além das análises prévias da água dos poços da área em estudo, é

possível afirmar que existe uma elevada possibilidade da água de poço está atuando como uma fonte de contaminação de Pb para as pessoas. Como o Pb é um elemento tóxico com propriedade de bioacumulação, sua presença pode gerar danos irreversíveis aos organismos vivos.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões deste estudo, podemos indicar:

- Realizar uma análise quantitativa de um número mais amplo de amostras.
- Efetuar uma comparação com materiais de referência certificados, a fim de determinar, com um grau de confiabilidade mais elevado, se as quantidades de chumbo detectadas nas amostras de cabelo estão acima do intervalo de valores considerados aceitáveis.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. **Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações.** Quím. Nova, 1999, 22 (6), 838-846.
- [2] FRAZÃO, S. V. **Estudo da determinação de elementos traço em cabelos humanos pelo método de análise por ativação de nêutrons.** Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo - USP. São Paulo, 2008.
- [3] CARNEIRO, M. T. W. D.; SILVEIRA, C. L. P.; MIEKELEY, N.; FORTES, L. M. C. **Reference intervals for minor and trace elements in human hair for the population of Rio de Janeiro city, Brazil.** Quím. Nova, 2002, 25 (1), 37-45.
- [4] KEMPSON, I. M.; SKINNER, W. M.; KIRKBRIDE, K. P. **The occurrence and incorporation of copper and zinc in hair and their potential role as bioindicators: a review.** Journal of Toxicology and Environmental Health, 2007, B 10, 611-622.
- [5] CORTES-TORO, E.; DE GOEIJ, J. J. M.; BASCO, J.; CHENG, Y.; KINOVA, L., MATSUBARA, J.; NIESE, S.; SATP, T.; WESENBERG, G. R.; MURAMATSU, Y.; PARR, R. M. **The significance of hair mineral analysis as a means for assessing internal body burdens of environmental pollutants: results from an IAEA co-ordinated research programme.** Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry, 1993, 167 (2), 413-421.
- [6] CLAYTON, E.; WOOLER, K. K. **Sample preparation and system calibration for Proton-Induced X-ray Emission analysis of hair from occupationally exposed workers.** Anal. Chem., 1985, 57, 1075-1079.
- [7] MIEKELEY, N.; CARNEIRO, M. T. W. D.; SILVEIRA, C. L. P. **How reliable are human hair reference intervals for trace elements?** The Science of the Total Environment, 1998, 218, 9-17.

- [8] MIEKELEY, N.; FORTES, L. M. C.; SILVEIRA, C. L. P.; LIMA, M. B. **Elemental anomalies in hair as indicators of endocrinologic pathologies and deficiencies in calcium and bone metabolism.** Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2001, 15, 46-55.
- [9] TORIBARA, T. Y.; JACKSON, D. A.; FRENCH, W. R.; THOMPSON, A. C.; JACKLEVIC, J. M. **Nondestructive X-Ray Fluorescence Spectrometry for determination of trace elements along a single strand of hair.** Anal. Chem., 1982, 54, 1844-1849.
- [10] KHUDER, A.; BAKIR, M. A.; HASAN, R.; MOHAMMAD, A. **Determination of nickel, copper, zinc, and lead in human scalp hair in Syrian occupationally exposed workers by total reflection X-Ray Fluorescence.** Environ Monit Assess, 2008, 143, 67-74.
- [11] BARANOWSKA, I.; BARCHANSKI, L.; BAK, M.; SMOLEC, B.; MZYK, Z. **X-Ray Fluorescence Spectrometry in multielemental analysis of hair and teeth.** Polish Journal of Environmental Studies, 2004, 13 (6), 639-646.
- [12] WATT, F.; LANDSBERG, J. P. **Nuclear microscopy: biomedical applications.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1993, B 77, 249-260.
- [13] PAIXÃO, P. V.; GOMES, L. M. B. **Análise de água de poços subterrâneos na localidade Chácaras Arcampo em Duque de Caxias – RJ.** Relatório Final de Estágio, Iniciação Científica. Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2012.
- [14] ANUNCIACÃO, D. L. R. **Análise de elementos maiores, menores e traço, em amostras de cabelo, aplicado a triagem populacional com elevada incidência de câncer.** Dissertação de Mestrado em Química. Instituto de Química – Universidade de Brasília. Brasília – Distrito Federal, 2008.
- [15] TEGON, E. C. **Caracterização Química do Enxofre e do Cálcio presentes em amostras de cabelos, empregando as técnicas XRF e NEXAFS.** Projeto de Final de Curso em Química com Atribuições Tecnológicas. Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

[16] **Dossiê os minerais na alimentação.** Food Ingredients Brasil, 2008, n° 4, 48-65. Disponível em: < www.revista-fi.com/materias/52.pdf>. Acesso em: 30 de julho de 2015.

[17] CEDAE. **Companhia Estadual de Águas e Esgotos.** Disponível em: <www.cedae.com.br>. Acesso em: 30 de julho de 2015.

[18] IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Brasileiro de 2010.** Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <www.censo2010.ibge.gov.br>. Acesso em: 30 de julho de 2015.

[19] RESENDE, D.; ALENCAR, E.; ALMEIDA, R.; BERTA, R. **Principal reservatório do Paraíba do Sul, Paraibuna chega ao volume morto pela primeira vez.** Jornal O Globo, 22 de janeiro de 2015. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/rio/principal-reservatorio-do-paraiba-do-sul-paraibuna-chega-ao-volume-morto-pela-primeira-vez->>. Acesso em: 30 de julho de 2015.

[20] **Fundamentos teóricos da técnica de análise espectrométrica por fluorescência de raios-x.** PUC-Rio – Certificado Digital N° 0813396/CA. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18799/18799_6.PDF>. Acesso em: 30 de julho de 2015.

[21] TASCH, P.; DAMIANI, F.; OLIVEIRA, L. C. M. **IE - 607A Técnicas de análise e caracterização de materiais.** Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2000.

[22] FILHO, V. F. N. **Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios –X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF).** Departamento de Ciências Exatas/ ESALQ, Laboratório de Instrumentação Nuclear/ CENA, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 1999.

[23] PERDONÁ, C. R. **Introdução a espectrometria de Fluorescência de Raios-X.** Manual Técnico – BRUKER, 2014.

[24] **O espectrômetro de fluorescência de raios-x Thermo ARL 9900.** PUC-Rio – Certificado Digital N° 0813396/CA. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/18799/18799_6.PDF>. Acesso em: 08 de agosto de 2015.

[25] KRUG, C. **Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixe de íons.** Dissertação de Mestrado em Física. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2000.

[26] TABACNIKS, M. H. **Análise de filmes finos por PIXE e RBS.** Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Disponível em: <www2.if.usp.br/~lamfi/pixe&rbs.pdf>. Acesso em: julho de 2015.

[27] ALMEIDA, C. R. **Efeito de tratamentos térmico e químico de aerogéis de óxido de estanho.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

[28] ATTWOOD, D. T., HENKE, B. L. et al. **X-Ray Data Booklet.** Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, California, 1986.

ANEXO I.

**MODELO DO QUESTIONÁRIO PREENCHIDO ANTES DA COLETA DAS AMOSTRAS
DE CABELO.**

COLETA DE AMOSTRA DE CABELO

Código da amostra:

Nome:

Idade (anos):

Endereço:

Fuma: Sim () Não ()

Ingere água de que tipo (poço, CEDAE): Poço () CEDAE ()

Fez algum tipo de tratamento químico no cabelo
(coloração, alisamento, etc.): Sim () Não ()

Qual? Quando foi a última vez?

Esteve bem de saúde nos últimos 6 meses? Sim () Não ()

Data da coleta:

Responsável pela coleta:

ANEXO II.

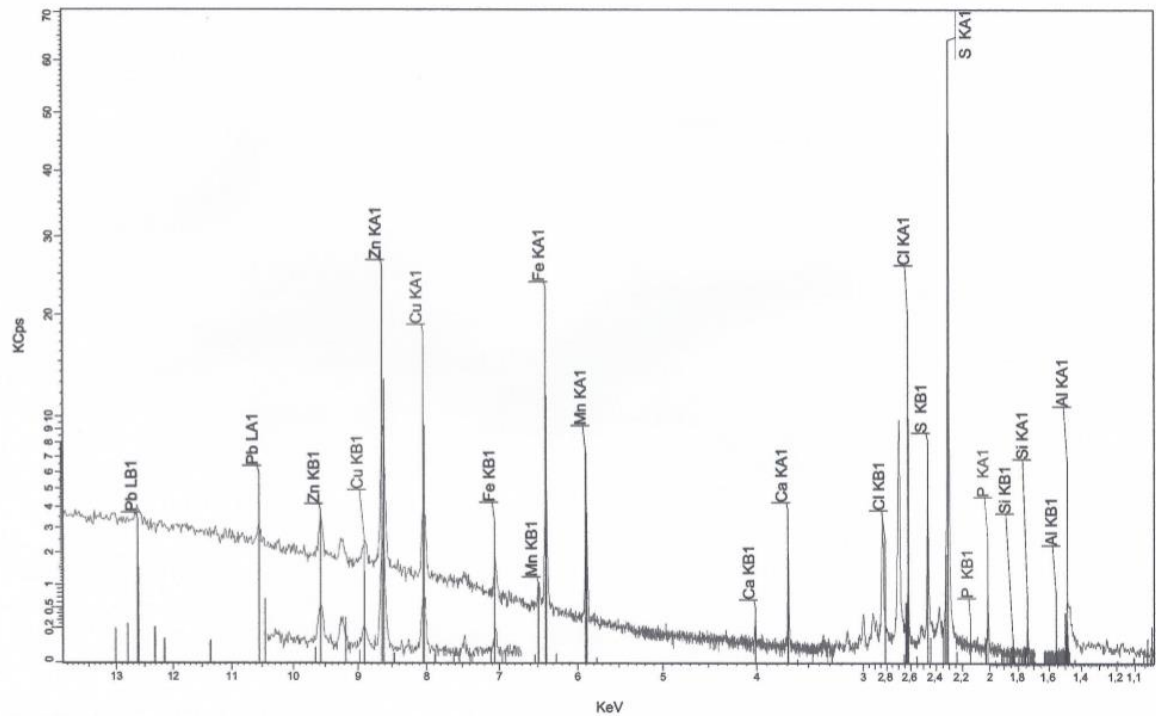
INFORMAÇÕES ADICIONAIS SOBRE OS DOADORES E AS AMOSTRAS DE CABELO COLETADAS.

Pessoas que Ingerem Água de Poço				
Amostra	Sexo	Idade (anos)	Tipo do Cabelo	Cor do Cabelo
1	Feminino	62	Cacheado	Castanho Escuro
2	Feminino	27	Cacheado	Castanho Escuro
3	Feminino	17	Liso	Castanho Escuro
4	Feminino	10	Cacheado	Castanho Escuro
5	Feminino	58	Liso	Castanho Escuro
6	Feminino	7	Cacheado	Castanho Escuro
7	Masculino	17	Liso	Castanho Claro
8	Feminino	39	Liso	Castanho Escuro

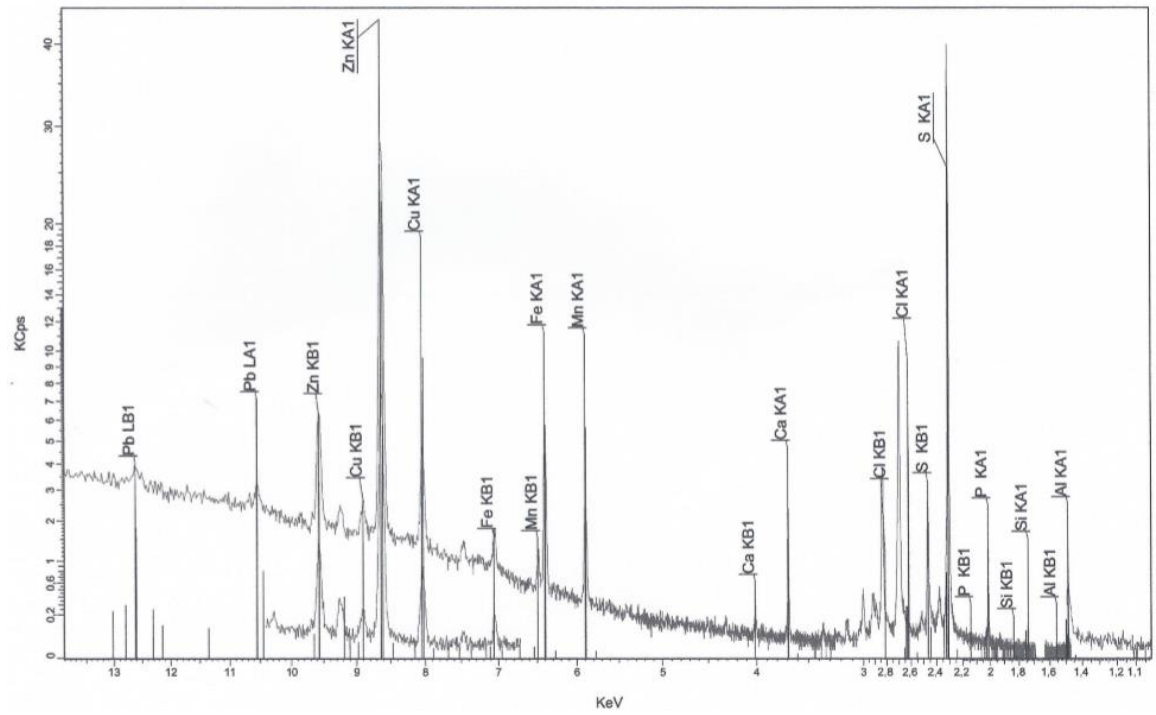
Pessoas que Ingerem Água Distribuída pela CEDAE				
Amostra	Sexo	Idade (anos)	Tipo do Cabelo	Cor do Cabelo
9	Feminino	41	Cacheado	Castanho Escuro
10	Feminino	17	Ondulado	Castanho Claro
11	Masculino	1	Cacheado	Castanho Escuro
12	Feminino	11	Liso	Castanho Escuro
13	Masculino	21	Liso	Castanho Escuro
14	Masculino	42	Cacheado	Preto
15	Masculino	6	Liso	Preto
16	Masculino	14	Liso	Preto

ANEXO III.

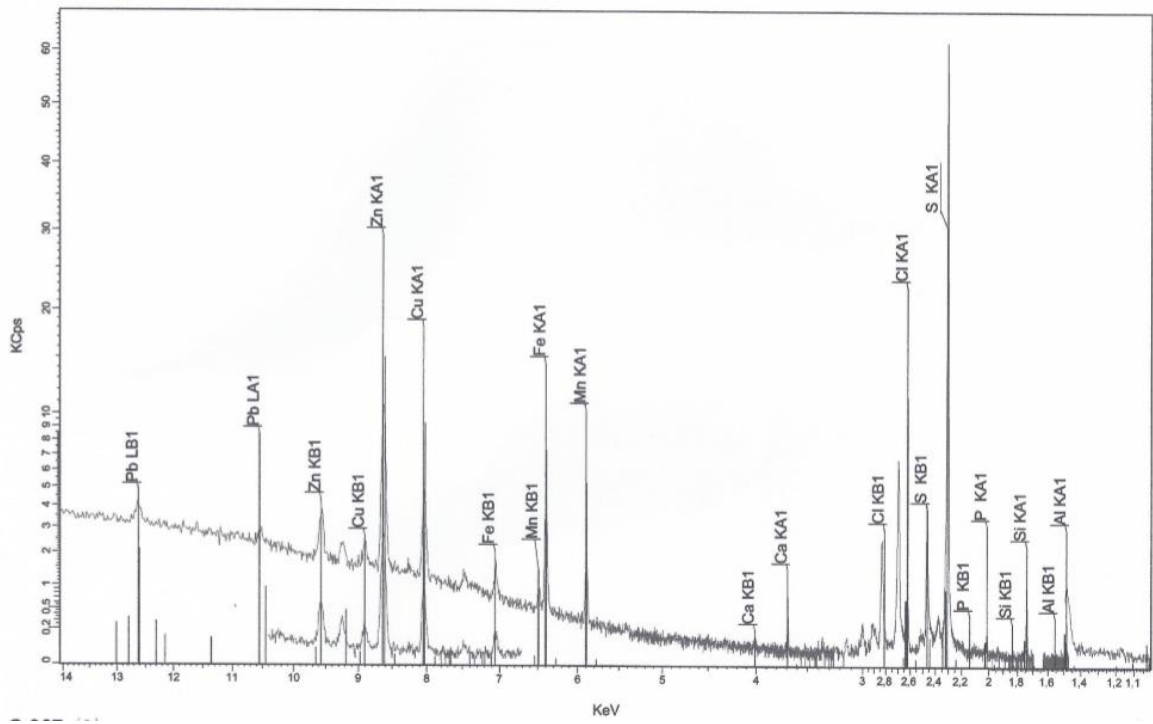
ESPECTROS DE XRF DAS AMOSTRAS DE CABELO DAS PESSOAS QUE INGEREM
ÁGUA DE POÇO (AMPLIAÇÃO NA REGIÃO DE INTERESSE).



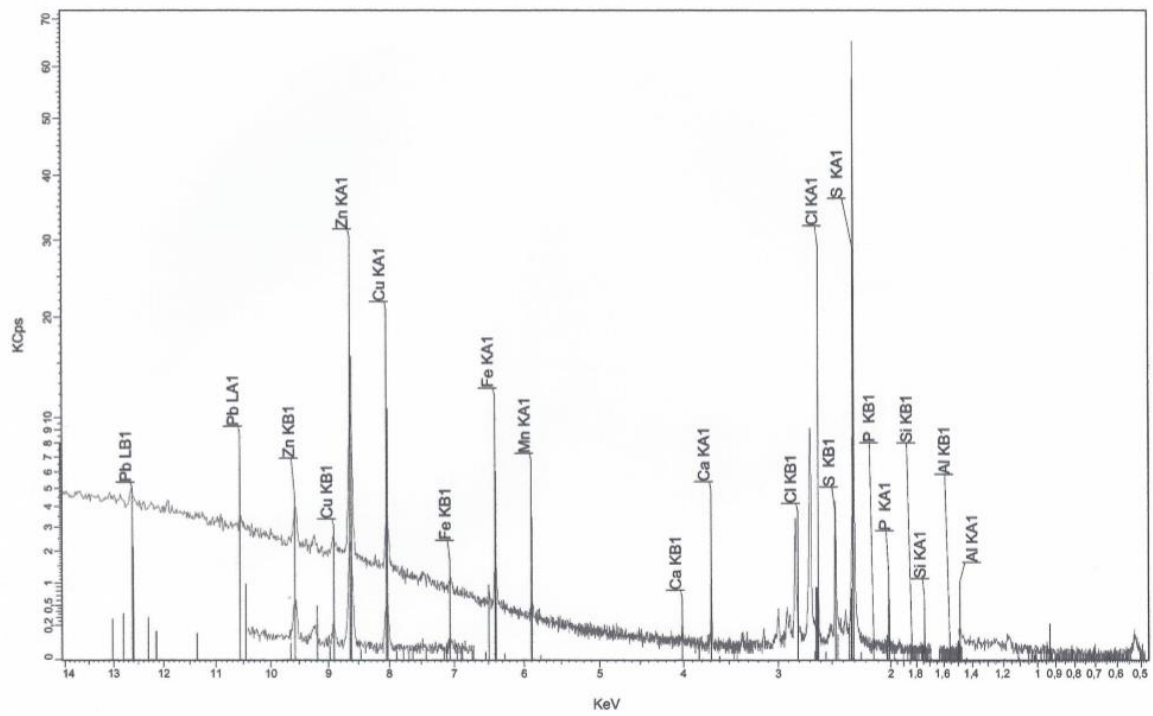
Amostra 1



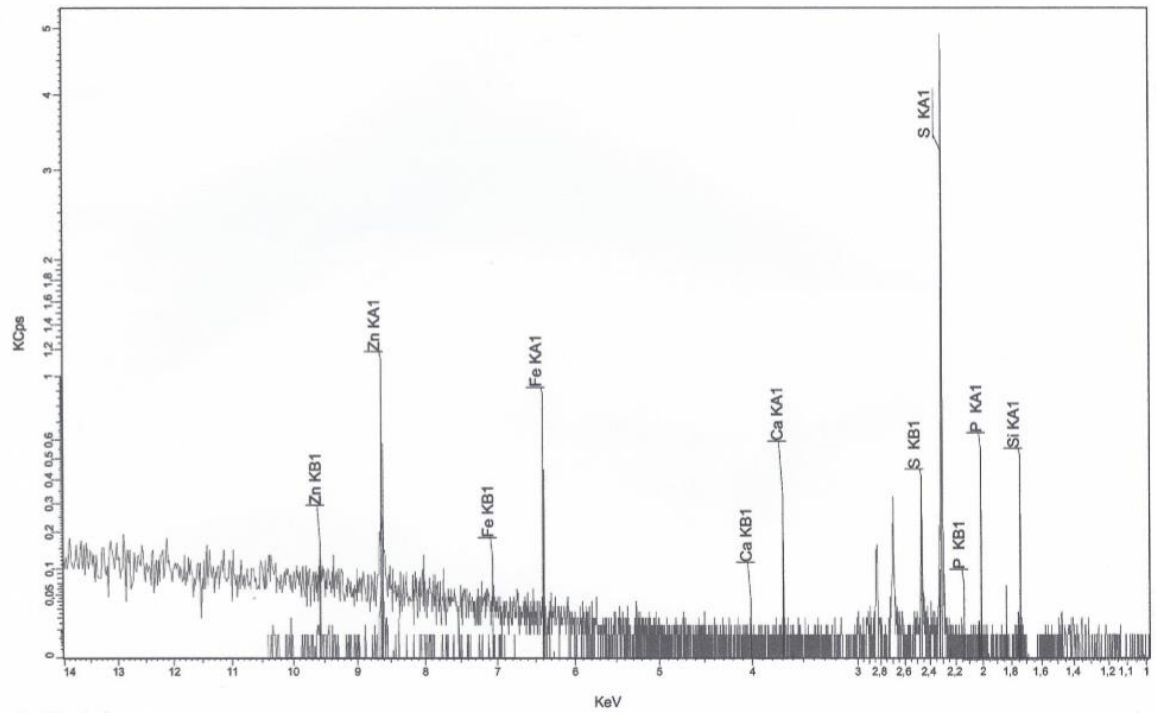
Amostra 2



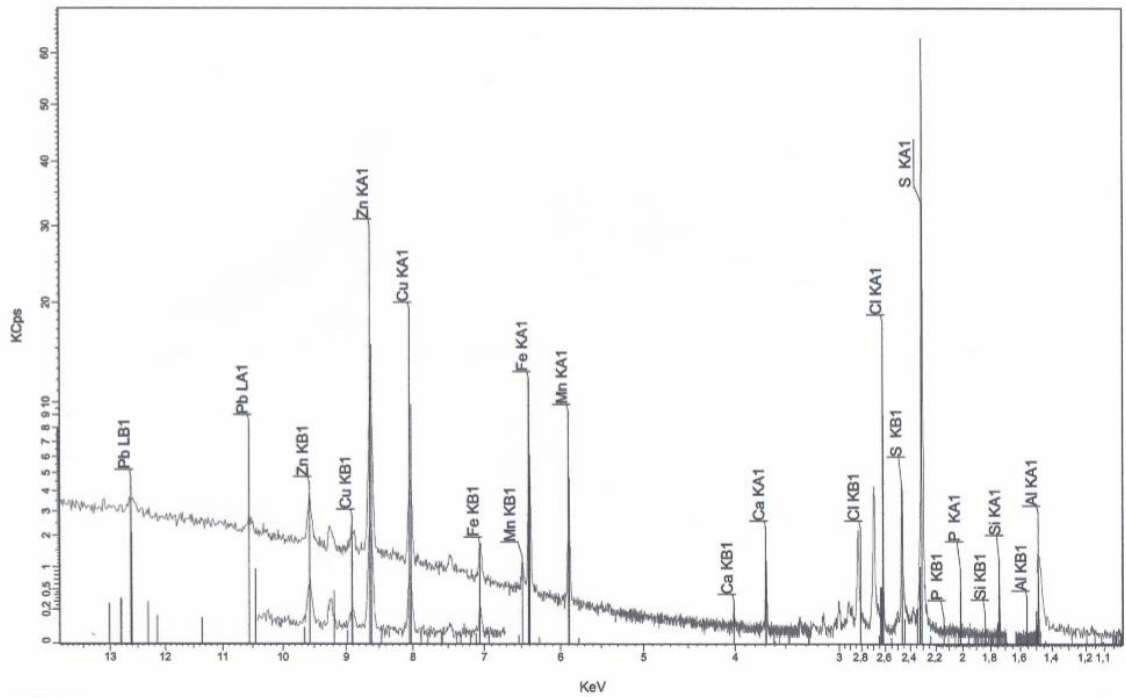
Amostra 3



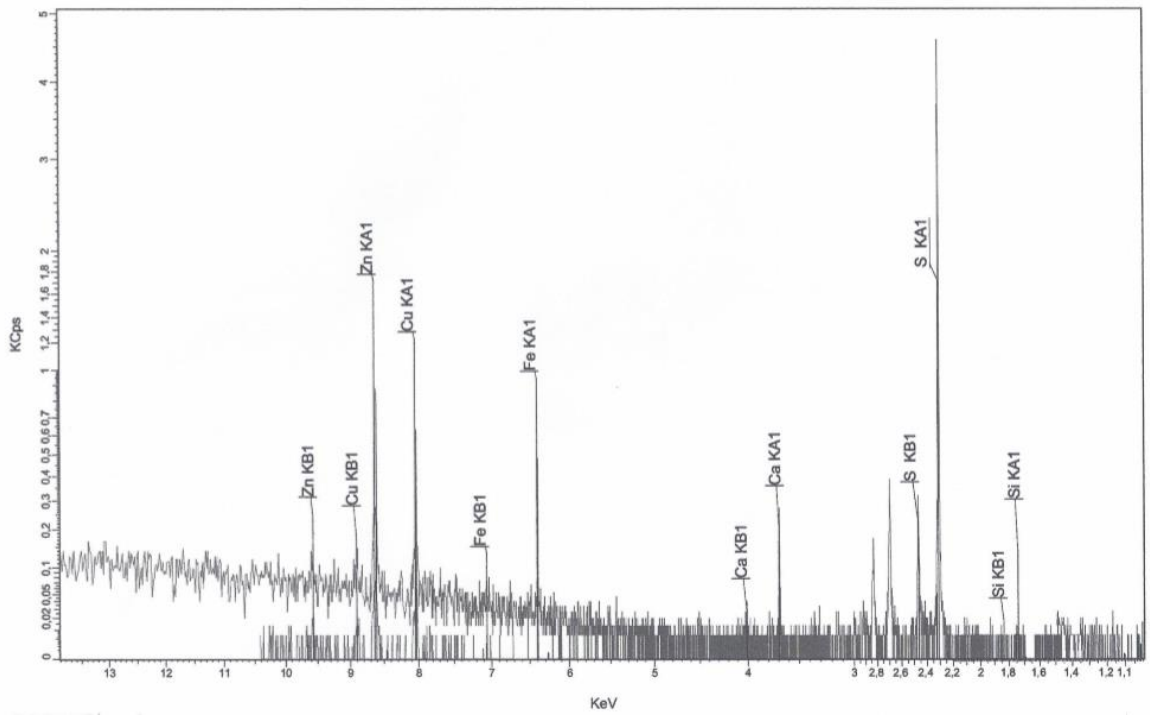
Amostra 4



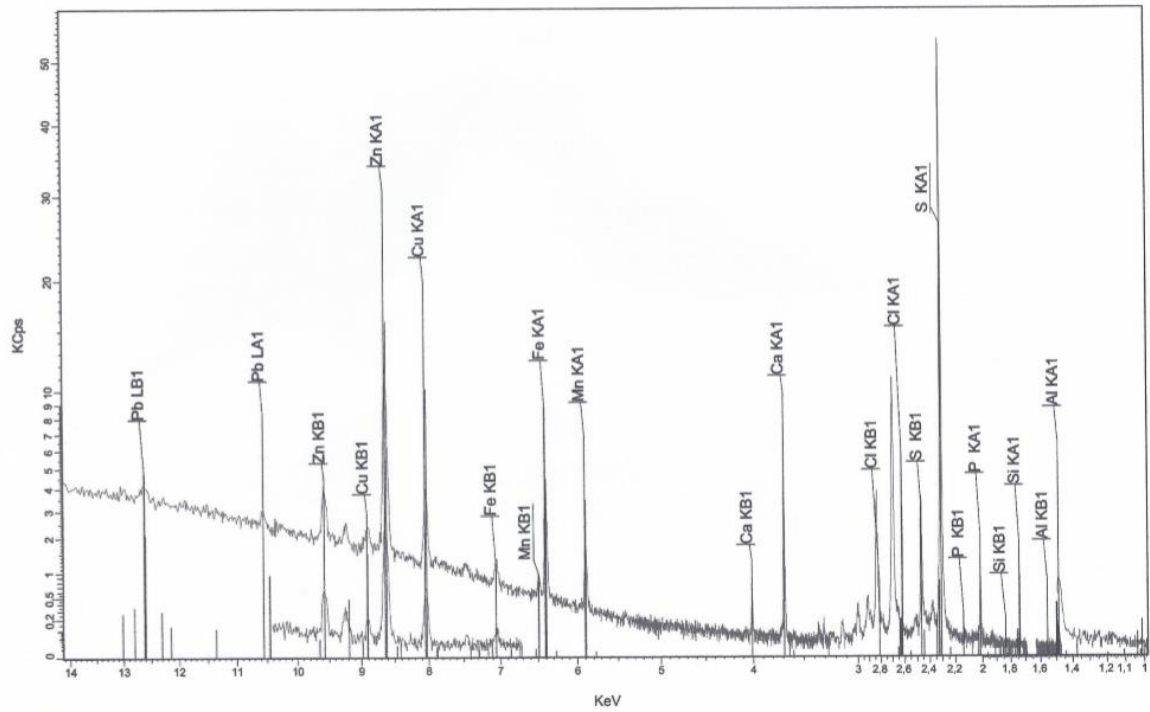
Amostra 5



Amostra 6



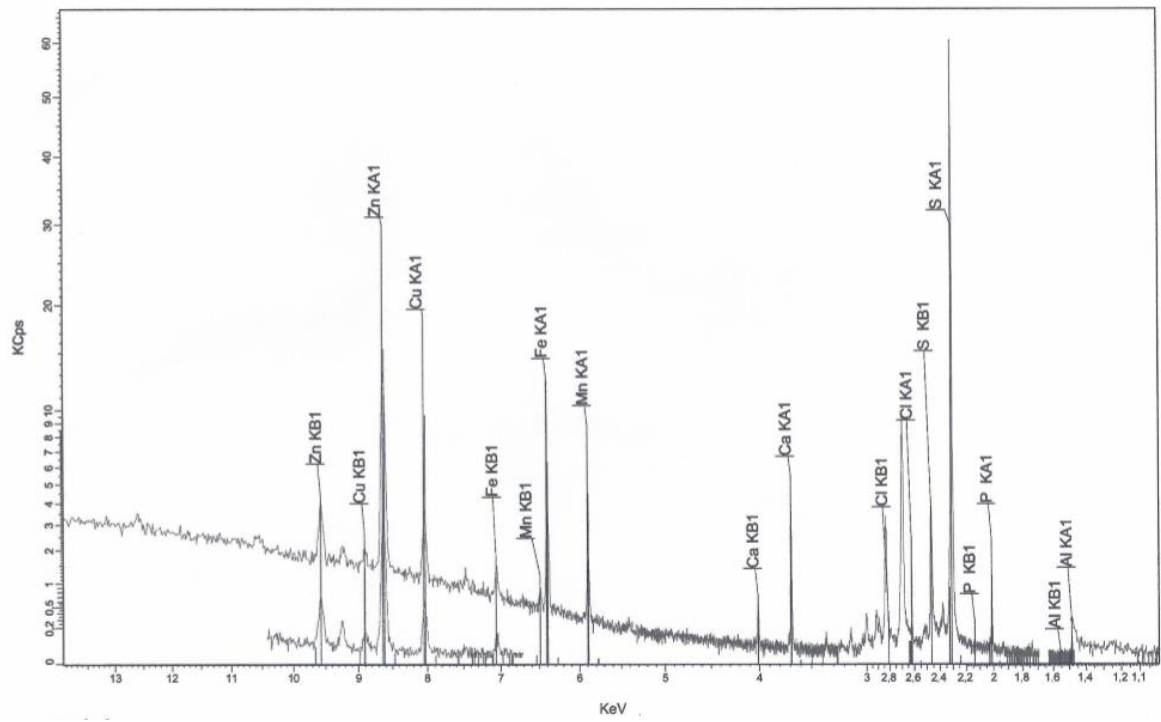
Amostra 7



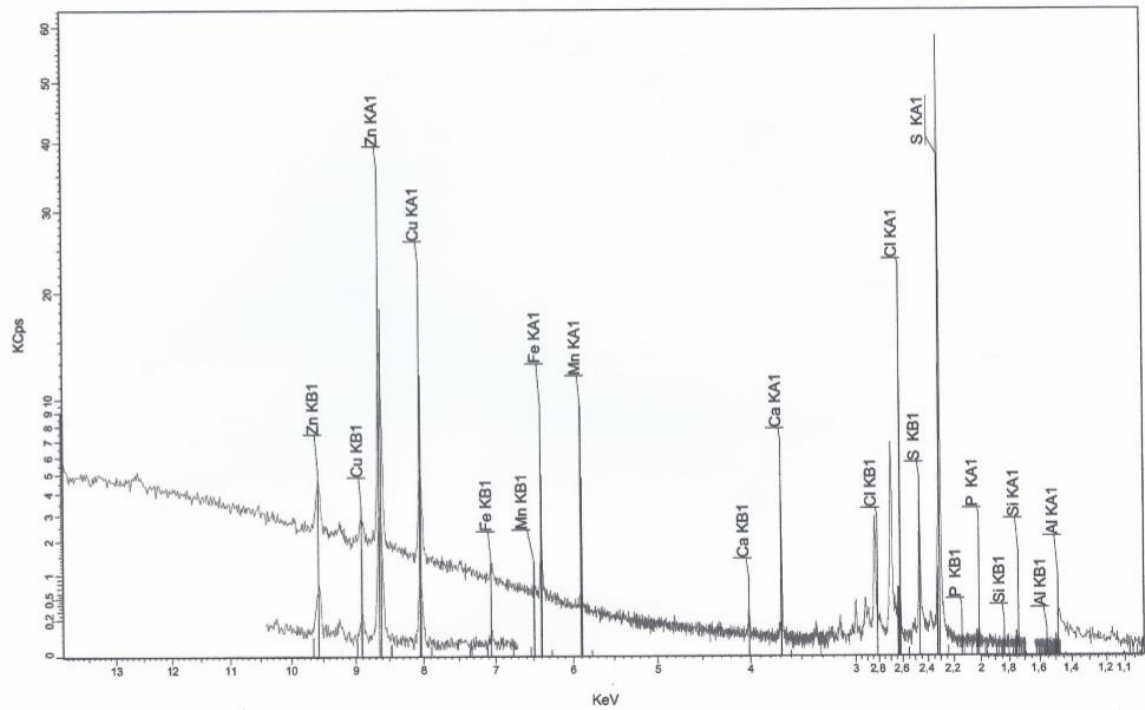
Amostra 8

ANEXO IV.

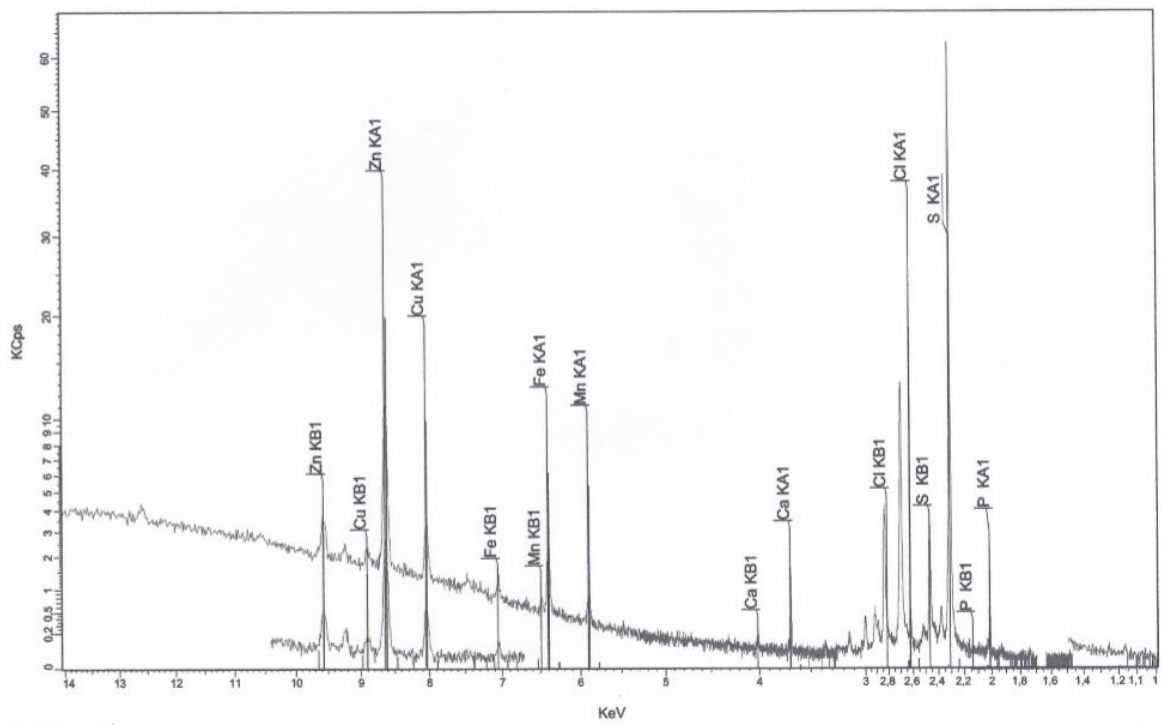
ESPECTROS DE XRF DAS AMOSTRAS DE CABELO DAS PESSOAS QUE INGEREM
ÁGUA DISTRIBUÍDA PELA CEDAE (AMPLIAÇÃO NA REGIÃO DE INTERESSE).



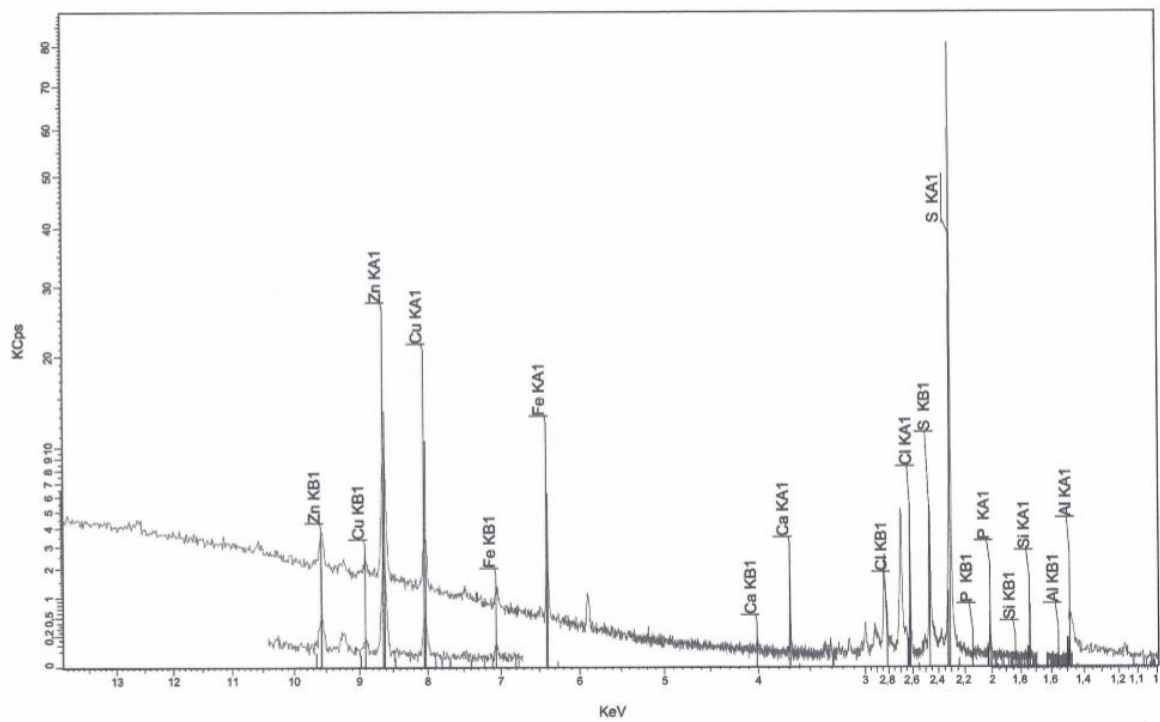
Amostra 9



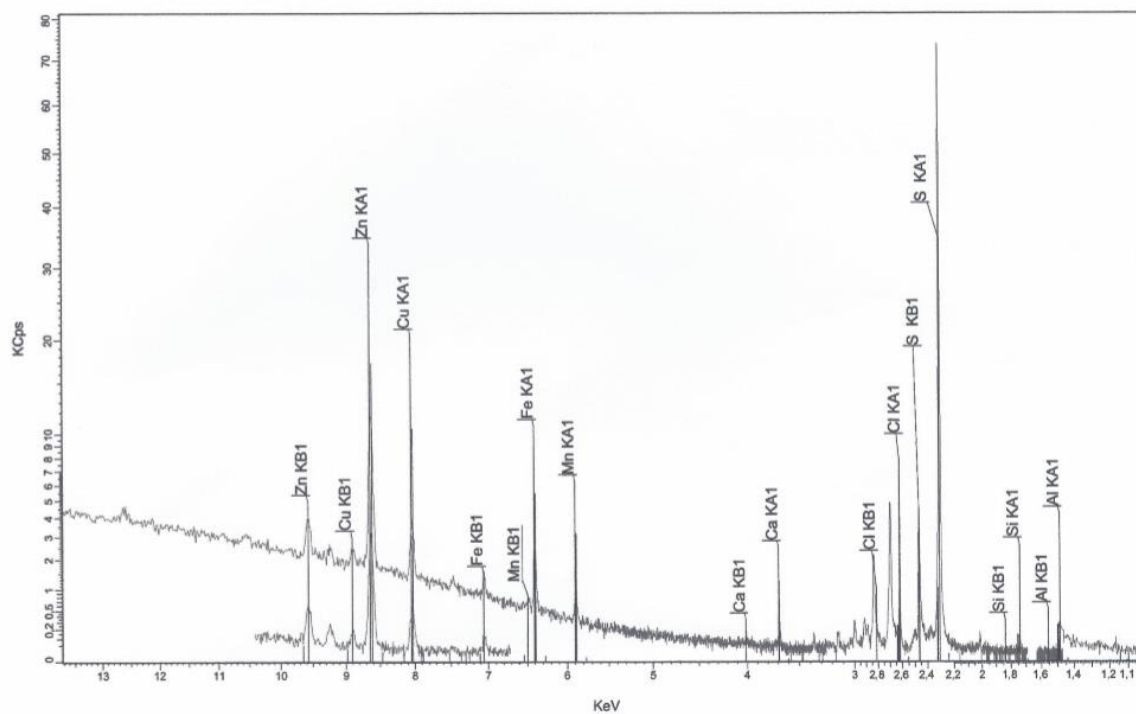
Amostra 10



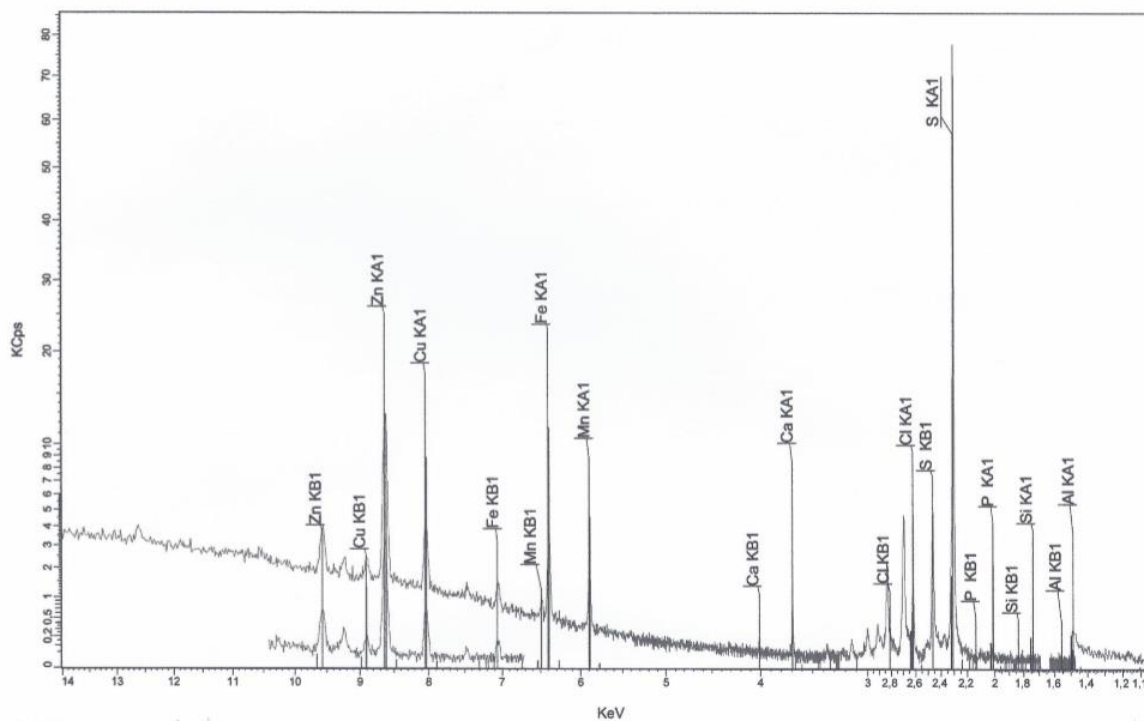
Amostra 11



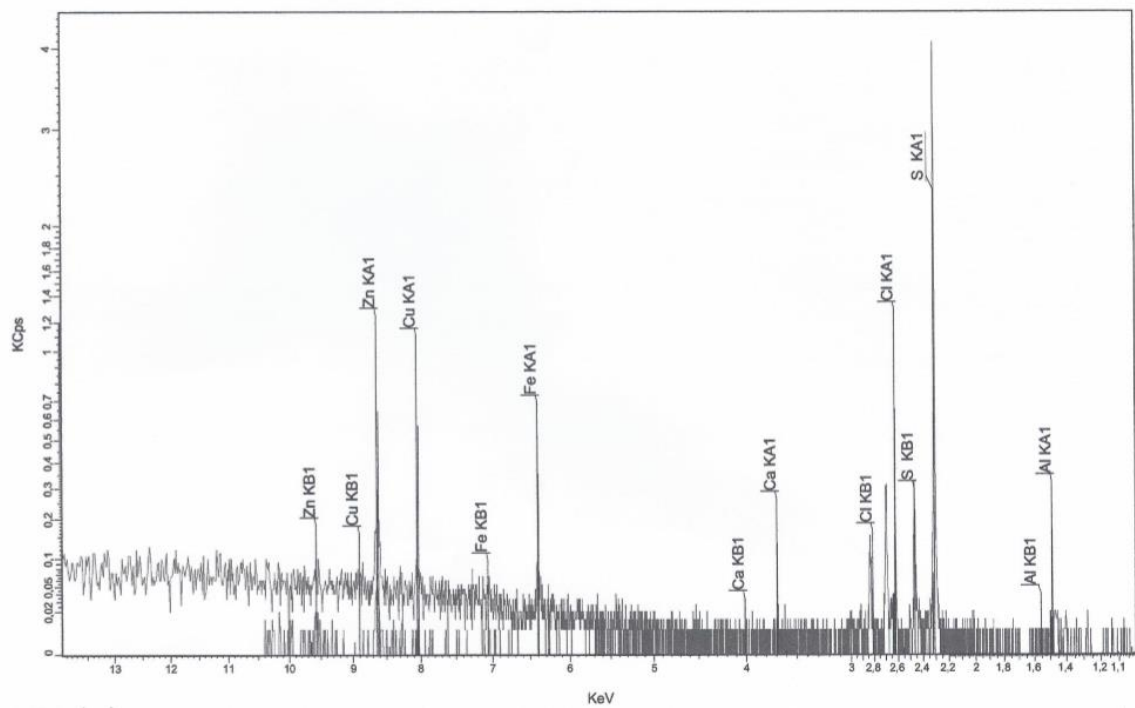
Amostra 12



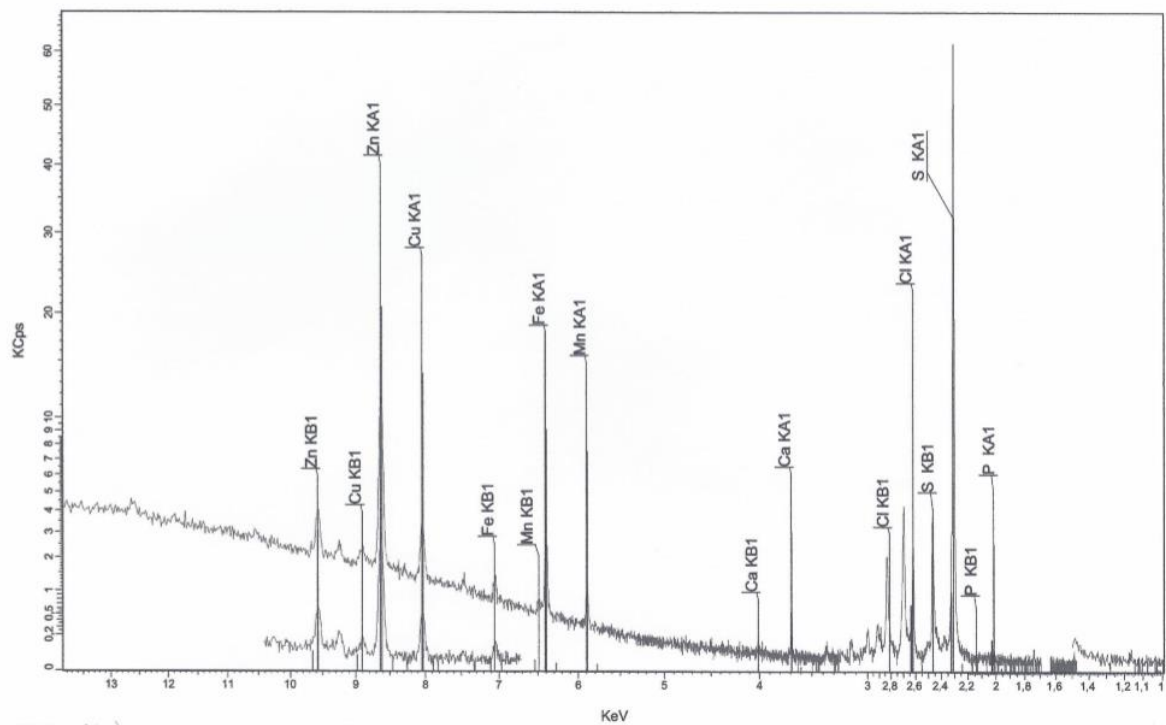
Amostra 13



Amostra 14



Amostra 15



Amostra 16