



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO
COM NÊUTRONS À DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS
TRAÇO EM UNHAS HUMANAS**

AMILTON REINALDO AGUIAR

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

**Orientadora:
Dra. Mitiko Saiki**

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM
NÊUTRONS À DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM
UNHAS HUMANAS**

AMILTON REINALDO AGUIAR



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

Orientadora: Dra. Mitiko Saiki

São Paulo

2001

REACH

(Gloria Estefan and Lawrence Dermer)

some dreams live on in time forever
those dreams you want with all your heart

and I'll do whatever it takes
follow through with the promise I made
put it all in the line
what I hoped for at last would be mine

if I could reach higher
just for one moment touch the sky
from that one moment in my life
I'm gonna be stronger
know that I've tried my very best
I'd put my spirit to the test
if I could reach

some days are meant to be remembered
those days we rise above the stars

so I'll go the distance this time
seeing more the higher I climb
that the more I believe
all the more that this dream will be mine

if I could reach higher
just for one moment touch the sky
from that one moment in my life
I'm gonna be stronger
know that I've tried my very best
I'd put my spirit to the test
if I could reach

if I could reach higher
just for one moment touch the sky
from that one moment in my life
I'm gonna be stronger
I'm gonna be so much stronger
yes, I am
I'd put my spirit to the test

if I could reach higher
if I could, if I could
if I could reach
reach, I'd reach I'd reach
I'd reach I'd reach so much higher
be stronger

AGRADECIMENTOS

À Dra. Mitiko Saiki, pela orientação, bem como pela dedicação e interesse com que acompanhou a execução da presente dissertação em todas as suas etapas.

À Faculdade de Medicina da USP, pelas amostras de unhas e de cabelos dos pacientes portadores de fibrose cística.

A todas as pessoas que doaram amostras de unhas e de cabelos para a formação do grupo controle.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Aos Doutores da Supervisão de Radioquímica: Ana Maria, Casimiro, Maria José (Tata), Rosemeire, Vera e, em especial à Dra. Marina.

Aos amigos da Supervisão de Radioquímica Carla M., Carla Z., César, Cláudia, Daniela C., Daniela N., Décio, Edson A., Edson M., Elaine, Fábio, Gerson, Lee, Luciana, Marcelo, Marcos, Regina, Ricardo, Sandra R., Sandra M., Sheila, Sila, Sílvia e Vani, que sempre representaram um papel importante durante minha permanência nesta supervisão.

Aos amigos Mário e Renato, pelo incentivo.

Aos amigos Rubens e Roberto pelo apoio e esclarecimentos no tocante ao tratamento estatístico dos dados obtidos neste trabalho.

Aos amigos Marília, Lena e Eduardo Makoto - nada do que eu fizer ou disser aqui será suficiente para agradecer o muito que vocês representam para mim. Muito obrigado mesmo!

Aos meus pais e irmãs, que me educaram, me ensinaram a viver e a lutar por tudo aquilo em que eu acredito.

A Deus, por ter dado metade da minha alma, e à Marli, por ser a outra metade.

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS À DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM UNHAS HUMANAS

AMILTON REINALDO AGUIAR

RESUMO

As determinações de elementos traço em unhas têm sido de grande interesse para o uso como monitor do estado de saúde e nutricional de indivíduos, das doenças ocupacionais e da contaminação ambiental.

No presente trabalho o método de análise por ativação com nêutrons foi aplicado à determinação de elementos traço em aparas de unhas, com o objetivo de realizar estudos comparativos entre os teores elementares obtidos na análise de unhas de indivíduos saudáveis com aqueles portadores da doença fibrose cística.

Inicialmente foi estabelecido um protocolo para a coleta das amostras de unhas. As amostras do grupo portador de fibrose cística (CF) foram coletadas de crianças internadas no Instituto da Criança da Faculdade de Medicina da USP, e as do grupo controle foram coletadas de adultos e crianças pertencentes à população da cidade de São Paulo. A limpeza das unhas para análise consistiu de apenas uma lavagem sob agitação mecânica usando uma solução diluída de detergente Triton X100, seguidas de lavagens com água destilada e acetona p.a. O procedimento de análise consistiu em realizar irradiações longas e curtas das amostras juntamente com os padrões sintéticos dos elementos no reator nuclear IEA-R1m sob fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ em irradiações longas e curtas. As atividades dos radionuclídeos foram medidas usando um espectrômetro de raios gama, constituído de um detector de Ge hiperpuro e um sistema eletrônico associado.

Para avaliar a qualidade dos resultados quanto a exatidão e a precisão, foram também analisados os materiais biológicos de referência certificados Bovine Liver 1577b e

Oyster Tissue 1566a, ambos provenientes do National Institute of Standards and Technology, USA.

Para a análise do conjunto de resultados obtidos neste trabalho, foram aplicados testes estatísticos da análise da variância (ANOVA) e o teste F a um nível de significância de 5 %. Na comparação entre os resultados das análises das unhas das mãos e dos pés foi verificado que no grupo de pacientes CF somente o Br apresenta níveis mais elevados nas unhas das mãos. Já no grupo controle de crianças, as unhas das mãos apresentaram os teores dos elementos Br, Cl, Cr, Cu e Fe diferentes daqueles obtidos para as unhas dos pés e, para as unhas do grupo controle de adultos, diferenças significativas foram obtidas para Cr, Cl, Cu, K, Mg e Se.

A comparação entre resultados obtidos nas unhas dos pés de crianças do grupo controle com aqueles obtidos de pacientes indicou diferenças significativas para os elementos Br e Cr e para as unhas das mãos para os elementos Cl, Cr, K e Na. Os teores mais elevados obtidos para Cl e Na para o grupo CF indicaram a viabilidade da análise destes dois elementos em amostras de unhas para a diagnose desta doença.

As comparações entre os resultados das análises do grupo controle de crianças com os de adultos também indicaram diferenças significativas. Além disso, foram obtidos para as unhas da população controle e do grupo CF, teores de elementos dentro das faixas de valores apresentados na literatura. Os resultados obtidos nas análises de cabelos indicaram que existe uma boa correlação com os teores dos elementos obtidos para as amostras de unhas.

Oyster Tissue 1566a, ambos provenientes do National Institute of Standards and Technology, USA.

Para a análise do conjunto de resultados obtidos neste trabalho, foram aplicados testes estatísticos da análise da variância (ANOVA) e o teste F a um nível de significância de 5 %. Na comparação entre os resultados das análises das unhas das mãos e dos pés foi verificado que no grupo de pacientes CF somente o Br apresenta níveis mais elevados nas unhas das mãos. Já no grupo controle de crianças, as unhas das mãos apresentaram os teores dos elementos Br, Cl, Cr, Cu e Fe diferentes daqueles obtidos para as unhas dos pés e, para as unhas do grupo controle de adultos, diferenças significativas foram obtidas para Cr, Cl, Cu, K, Mg e Se.

A comparação entre resultados obtidos nas unhas dos pés de crianças do grupo controle com aqueles obtidos de pacientes indicou diferenças significativas para os elementos Br e Cr e para as unhas das mãos para os elementos Cl, Cr, K e Na. Os teores mais elevados obtidos para Cl e Na para o grupo CF indicaram a viabilidade da análise destes dois elementos em amostras de unhas para a diagnose desta doença.

As comparações entre os resultados das análises do grupo controle de crianças com os de adultos também indicaram diferenças significativas. Além disso, foram obtidos para as unhas da população controle e do grupo CF, teores de elementos dentro das faixas de valores apresentados na literatura. Os resultados obtidos nas análises de cabelos indicaram que existe uma boa correlação com os teores dos elementos obtidos para as amostras de unhas.

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS APPLIED TO THE DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN HUMAN NAILS

AMILTON REINALDO AGUIAR

ABSTRACT

There is a considerable interest in the determinations of trace elements in human nails in order to use this tissue as a monitor of nutritional and healthy status of individuals, of occupational exposure diseases and of the environmental contamination.

In this work, instrumental neutron activation analysis was applied to determine trace elements in finger nail clippings to make comparisons between the elemental concentrations obtained in nails from healthy individuals of a control group and those from cystic fibrosis (CF) patients.

Firstly, a protocol for sample collection and preparation for analysis was established. Finger and toe nail samples from CF patients were collected at the Instituto da Criança of Medicine School, University of São Paulo, SP. The nail samples from control group were collected from healthy adults and from children living in São Paulo city, SP. These samples were cleaned by stirring them with a diluted Triton X100 solution and then by washing with distilled water and acetone. The analytical procedure consisted of irradiating nail samples and elemental standards in the IEA-R1m nuclear reactor under thermal neutron flux of about $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, for short and long period irradiations. The activities of the radionuclides were measured using a gamma-ray spectrometer comprising an hyperpure Ge detector and associated electronic system.

The biological reference materials Bovine Liver 1577b and Oyster Tissue 1566a, both from National Institute of Standards and Technology, USA were analysed in order to evaluate the accuracy and precision of the results.

The analysis of variance (ANOVA) and F-test at the significance level of 5 % were used to make a comparison between the sets of results obtained in this work. In the comparison of the results obtained for finger and toe nails from CF patients, the Br concentrations were higher in finger nails than those obtained for toe nails. For the control

group of children, the finger nails presented different levels of Br, Cl, Cr, Cu and Fe from those obtained for the toe nails and in the case of control group of adults, significant differences were obtained for Cr, Cl, Cu, K, Mg and Se.

Concentrations of elements found in nails from control group of children were significantly different from those obtained for CF group for some elements. These two groups of individuals presented different concentrations of Br and Cr for toe nails and of Cl, Cr, K and Na for finger nails. The highest levels obtained for Cl and Na in nails from CF patients indicate the viability of using these analysis in the diagnosis of this disease.

Comparisons between the results of nail samples from control group of children with those obtained for adults also indicated significant differences. Besides, the levels of the elements obtained in this work for nail samples from CF and control groups are within the range values presented in the literature. The elemental concentrations obtained in the analysis of hair samples indicated a good correlation with those obtained for nail samples.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	página
1.1. Características gerais das unhas	01
1.2. Análise elementar de unhas	04
1.3. Estudos sobre a análise elementar das unhas.....	05
1.4. Métodos utilizados de análise das unhas e tratamento das amostras.....	15
1.5. Objetivo	17
 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS	
2.1. Análise por ativação com nêutrons.....	19
2.2. Equação fundamental da análise por ativação com nêutrons	24
2.3. Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação com nêutrons.....	30
 3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1. Coleta das amostras de unhas e de cabelos.....	33
3.1.1. Procedência das amostras de unhas e de cabelos	33
3.1.2. Procedimento para coleta de amostras de unhas e seu tratamento	35
3.1.3. Procedimento para coleta de amostras de cabelos e seu tratamento	36
3.1.4. Preparação das soluções padrão de elementos	37
3.1.5. Preparação dos padrões sintéticos dos elementos	39
3.1.6. Procedimento para a análise de unhas e cabelos pelo método de análise por ativação com nêutrons	39
3.2. Ensaios preliminares.....	42
3.2.1. Análise das unhas de cada um dos dedos de um mesmo indivíduo doador	42
3.2.2. Estabelecimento do procedimento para o tratamento das amostras de unhas	44
3.2.3. Análise dos materiais biológicos de referência certificados.....	49

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise dos materiais biológicos de referência	50
4.2. Análise das amostras de unhas	56
4.2.1. Comparação entre os resultados obtidos nas unhas dos pés e das mãos das crianças portadoras de CF	63
4.2.2. Comparação entre as concentrações de elementos obtidos nas unhas dos pés e das mãos de adultos do grupo controle	64
4.2.3. Comparação entre as concentrações de elementos obtidos nas unhas dos pés e das mãos de adultos do grupo controle	64
4.2.4. Comparação entre os resultados obtidos para diferentes grupos de indivíduos	65
4.2.5. Comparação entre os resultados obtidos em unhas para diferentes grupos de indivíduos com os valores da literatura	66
4.3. Análise dos resultados das amostras de cabelo	69
4.3.1. Estudo das correlações entre os elementos presentes em unhas e cabelos	70
4.4. Conclusões	75

APÊNDICES

Apêndice 1. Formulário para a coleta de unhas	77
Apêndice 2. Tabelas 1 e 2 dos resultados individuais das análises dos materiais certificados de referência	78
Apêndice 3. Tabelas 3 e 4 dos resultados obtidos nas análises de unhas de indivíduos portadores de fibrose cística	83
Apêndice 4. Tabelas 5 e 6 dos resultados obtidos nas análises de unhas de indivíduos normais do grupo controle de crianças	90
Apêndice 5. Tabelas 7 e 8 dos resultados obtidos nas análises de unhas de indivíduos normais do grupo controle de adultos	95
Apêndice 6. Tabela 9 dos resultados obtidos nas análises de cabelos de indivíduos portadores de CF	103
Apêndice 7. Tabela 10 dos resultados obtidos nas análises de cabelos de indivíduos normais do grupo controle de crianças	107

Apêndice 8. Tabela 11 dos resultados obtidos nas análises de cabelos de indivíduos normais do grupo controle de adultos109

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS113

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Características gerais das unhas

As unhas são tecidos biológicos constituídos de lâminas de células corneificadas que protegem e recobrem aproximadamente 4/5 da face dorsal da falange distal dos dedos e artelhos.

Conforme apresentado na Figura 1.1, toda unha consiste de três partes, a saber (ERHART, 1976):

- (a) o corpo, que é a porção descoberta e fixa da unha,
- (b) borda livre, a extensão anterior livre do corpo e
- (c) a raiz da unha, que é a parte posterior ou proximal da unha, situada sob uma dobra da pele.

A maior parte do corpo ungueal apresenta-se rosada por ser suficientemente transparente para transmitir a cor do tecido subjacente.

A parte proximal da unha é esbranquiçada e denomina-se lúnula, devido a sua forma de meia-lua. A superfície da falange que é recoberta pela unha recebe o nome de leito ungueal e não participa da formação da unha propriamente dita. É na raiz da unha que se observa a sua formação, graças a um processo de proliferação das células epiteliais (células-matrizes, que dão o nome a esta região de matriz da unha) aí colocadas, que gradualmente se queratinizam, formando então uma placa córnea.

A unha é formada essencialmente por essas placas, na forma de compactas escamas córneas fortemente aderidas umas às outras. O tecido córneo vai crescendo e morrendo, à medida que se afasta das fontes de alimentação (irrigação sangüínea). A unha não cresce em sua largura, mas apenas em seu comprimento (sentido distal). Por isso, as partes laterais das unhas, assim como a parte da raiz, estão aprofundadas na pele, para dar maior firmeza a ela (BAILEY e col., 1973; COSTACURTA, 1969; JUNQUEIRA e CARNEIRO, 1970).

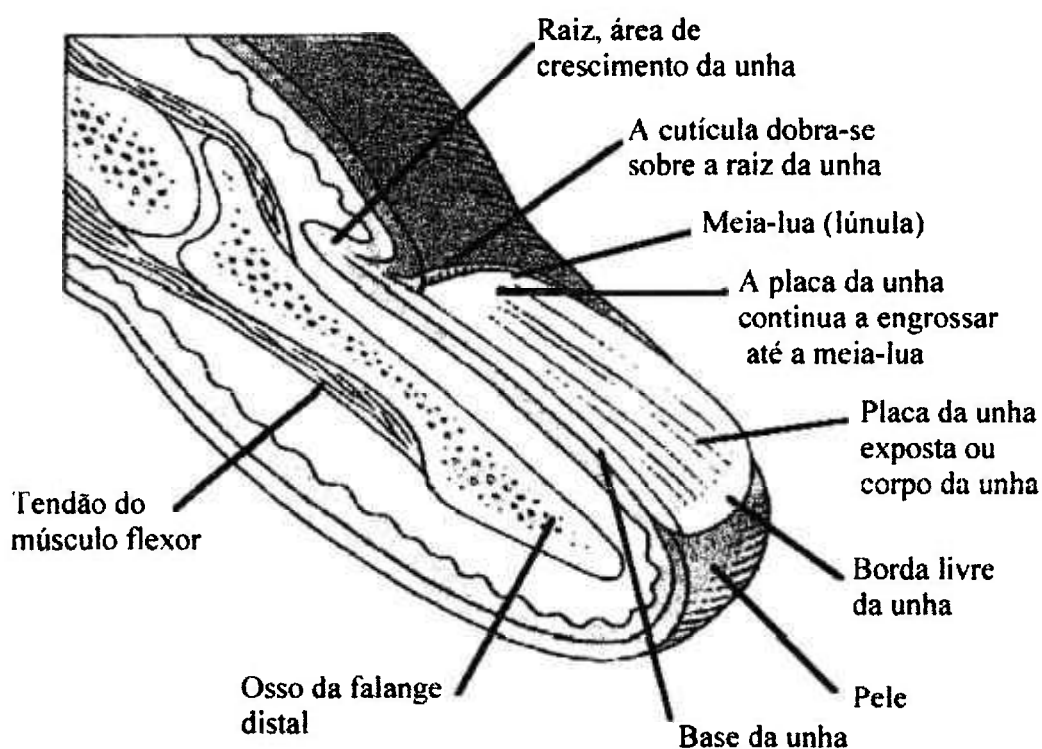


Figura 1.1. Partes componentes da unha humana (PARKER, 1994).

Em geral, o crescimento da unha é por volta de 3 mm em um mês. As unhas dos dedos compridos crescem mais rápido do que as dos dedos curtos, e também se desenvolvem mais rapidamente na mão mais usada. As unhas dos dedos dos pés crescem de três a quatro vezes mais devagar, isto é, por volta de 0,8 mm em um mês (BENISCHEK-HUBER e BENISCHEK, 1985; PARKER, 1994).

Entretanto, devido a esta baixa taxa de crescimento das unhas, a sua composição não é afetada pelos fatores transientes que alteram os níveis de minerais no soro sanguíneo e, portanto, a unha pode ser um indicador confiável do metabolismo global de certos minerais.

A unha normal apresenta na sua composição os seguintes elementos: Ag, Al, Au, C, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, N, Na, O, P (fosfato), Pb, S, Sb, Se, V e Zn (BANK e col., 1981). Esta composição elementar da matriz da unha deve representar a composição das células que são alteradas pelos fatores metabólicos e ambientais. Estes pesquisadores afirmam o seguinte: “Se a composição das unhas reflete o estado do metabolismo mineral de um longo período e se os distúrbios no sistema metabólico afetam a composição das unhas, então unhas podem ser usadas clinicamente como um material de biópsia facilmente acessível”.

Por outro lado, vários elementos de interesse sob os aspectos essencial e toxicológico são acumulados nas unhas, uma vez que os íons destes elementos possuem uma afinidade com os átomos de N, O e S do seu grupo de proteínas.

Assim sendo, as unhas constituem também um tecido biológico de grande utilidade na avaliação do acúmulo de elementos traço no organismo, como resultado de uma exposição ambiental, variação nutricional ou dietas enriquecidas em certos elementos e também no exame de distúrbios metabólicos provocados por doenças.

1.2. Análise elementar de unhas

As análises de elementos traço em unhas vêm sendo objeto de inúmeras pesquisas para o estudo da relação entre as concentrações de elementos nelas presentes com os diferentes fatores, tais como o estado de saúde e nutricional de indivíduos, as doenças ocupacionais e a contaminação ambiental.

Nestas investigações da área médica as unhas são coletadas de indivíduos portadores de doenças e de indivíduos considerados saudáveis ou grupo controle, para o estudo da correlação entre os seus teores de elementos e as doenças.

Embora trabalhos com cabelos sejam mais comuns que aqueles com unhas, nos últimos anos as vantagens das análises de unhas têm sido reconhecidas como pode ser observado pelo crescente número de trabalhos publicados. Sob o ponto de vista analítico, o uso de aparas de unhas como um material de diagnóstico, apresenta inúmeras vantagens em comparação a análise de outros tipos de fluídos biológicos como o suor, a urina e o sangue. Tais vantagens são as seguintes (BANK e col., 1981; BASKETT e col., 1995; CHENG e col., 1995):

- facilidade de coleta,
- facilidade de armazenamento das amostras, que pode ser feito nas condições ambientais e a facilidade no seu transporte,
- simplicidade na manipulação das amostras,
- devido à sua alta composição de queratina, as unhas podem acumular um grande número de elementos traço em concentrações relativamente altas, o que permite a realização de análises de vários elementos com uma boa precisão,

- as unhas servem como indicadores de elementos traço no organismo que se acumularam ao longo de um período.

1.3 Estudos sobre a análise elementar das unhas

Para avaliar a importância das investigações realizadas usando matrizes de unhas humanas, será apresentada a seguir, uma revisão bibliográfica de trabalhos apresentados relativamente a algumas aplicações de dados de análises deste tecido biológico.

Dentre as principais pesquisas desenvolvidas referentes a análise de unhas, tem-se o trabalho de KUCERA e col. (1996), que realizaram determinações elementares em unhas e cabelos para a identificação e classificação de grupos de indivíduos segundo sua nacionalidade, área de ocupação, hábitos alimentares e contaminações ambientais.

BATE e DYER (1965) realizaram a identificação de grupos de indivíduos por meio das concentrações elementares obtidas nas análises de suas amostras de cabelos e unhas. KANABROCKI e col. (1968) também realizaram análises de Au, Cu, Mn e Zn em unhas para a caracterização de indivíduos.

HARRISON e CLEMENA (1972) analisaram 30 elementos em amostras de unhas humanas e verificaram concentrações de Au extremamente altas em unhas dos doadores que usavam anéis ou alianças de Au em seus dedos. Resultados obtidos por estes pesquisadores também mostraram diferenças significativas entre as concentrações dos elementos presentes em unhas dos diferentes dedos de um mesmo indivíduo doador.

As variações nos teores de elementos traço em unhas com a idade e o sexo dos indivíduos doadores foram investigadas por CHAUDHARY e col. (1995). Os elementos Br, Co, Cr, Fe, Na, Sb e Zn indicaram diferenças em suas concentrações com a idade e também os teores de Ag, Au, Se e Zn foram maiores em unhas do grupo de indivíduos do sexo feminino do que os do grupo de indivíduos do sexo masculino, os quais apresentaram teores mais elevados de K e Na.

Visando aplicações das análises de unhas em pesquisas na área da saúde, diversos trabalhos têm sido recentemente divulgados para estudo dos mais variados tipos de doenças, por meio da aplicação de distintos métodos de análise.

Na área médica, a doença mais estudada pela análise de unhas é a fibrose cística, mais conhecida como CF (cystic fibrosis). A fibrose cística, também chamada de mucoviscidose, é uma doença genética hereditária recessiva, caracterizada por disfunções em algumas glândulas do organismo atacando o pâncreas, o aparelho digestivo, as glândulas sudoríparas e também a mucosa pulmonar. Como consequência deste ataque, irão ocorrer insuficiência pancreática, comprometimento do processo digestivo, produção de níveis elevados de eletrólitos eliminados no suor e secreções nos pulmões que obstruem a passagem de ar e retém bactérias, provocando doença pulmonar crônica. Este conjunto de complicações produzidas no organismo pela CF podem provocar a morte na infância ou na adolescência.

Estão apresentados a seguir, na Figura 1.2, os principais danos causados ao organismo humano pela CF (WELSH e SMITH, 1995).

Órgãos afetados pela fibrose cística

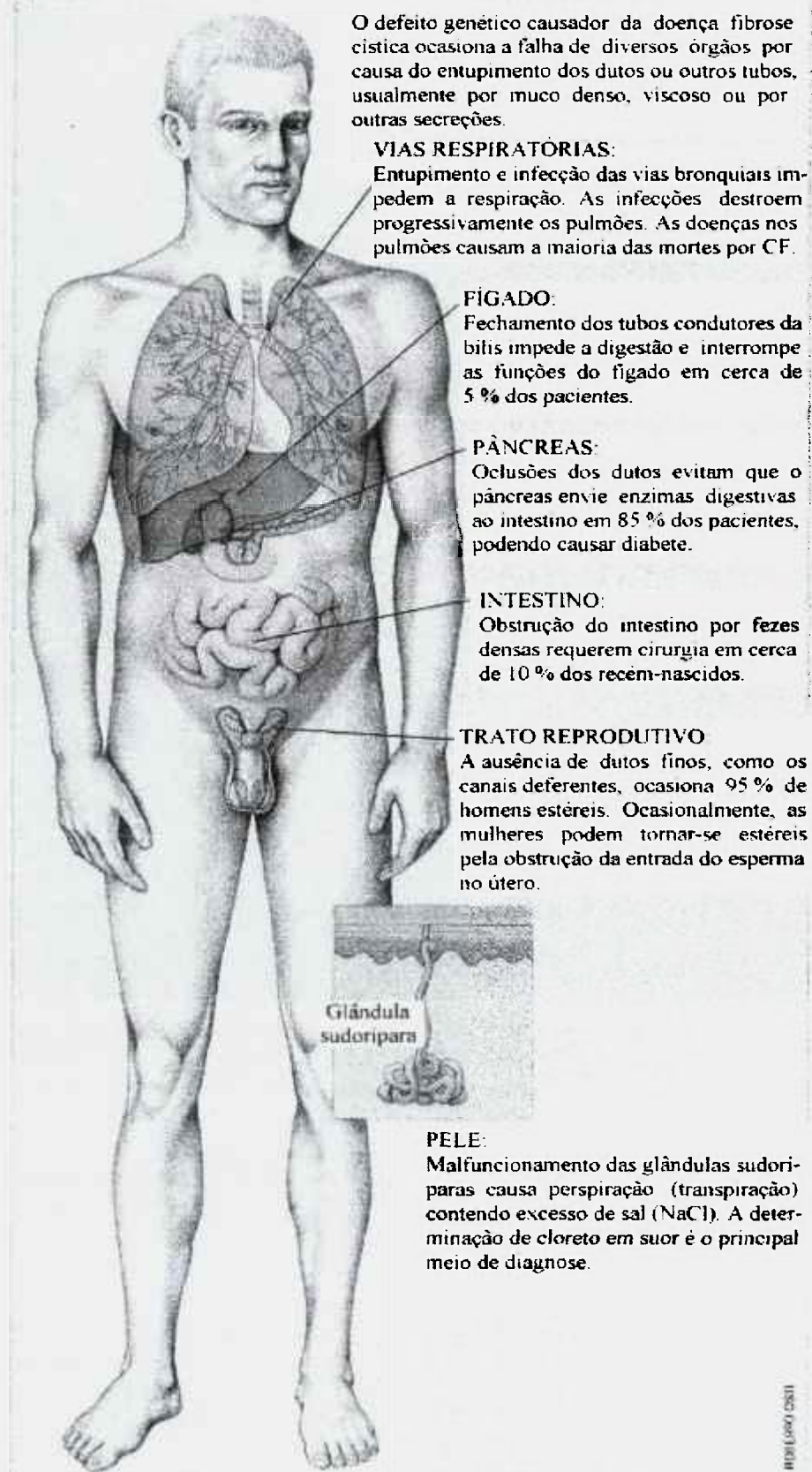


Figura 1.2. Danos causados aos órgãos humanos pela fibrose cística.

Entretanto se esta doença é diagnosticada logo em seu início, com um tratamento que consiste na ingestão de enzima pancreática, um regime alimentar rico em calorias, vitaminas e sais minerais e tratamento pulmonar, pode-se permitir que um número significativo de crianças nascidas com essa doença possam sobreviver.

LUCKIE (1999) também relata problemas ocasionados pela CF. Segundo este autor, os indivíduos do sexo masculino que conseguem sobreviver após o tratamento da CF, comumente apresentam esterilidade, enquanto que os do sexo feminino podem apresentar fertilidade reduzida, devido, em ambos os casos, às complicações causadas pela existência de secreções densas no sistema reprodutivo.

Com relação aos avanços nos estudos sobre o tratamento e a fisiologia desta doença, RESNIKOFF e CONRAD (1998) salientam sobre os grandes progressos nesta área. Há cerca de 30 anos atrás, pouquíssimos pacientes conseguiam chegar à adolescência, mas, atualmente, a expectativa de vida para os portadores de CF é de 30 anos e está aumentando invariavelmente. Esta melhora se deve ao fato de que, apesar de ainda não ter sido encontrada a cura para a CF, houve uma grande evolução nas várias modalidades de tratamento que estão sendo aplicadas.

Ainda a respeito das pesquisas relacionadas a CF, convém salientar que em 1989 foi descoberto o gene que sintetiza a proteína CFTR (cystic fibrosis transmembrane conductance regulator protein) responsável pela CF. A mutação do gene resulta na síntese de uma proteína que não é capaz de realizar o transporte de íons cloreto nas células, resultando no metabolismo anormal deste elemento (MASON e col., 1998a). Este cloreto é

eliminado nos pacientes com CF na transpiração.

Dentre os estudos epidemiológicos mais interessantes sobre a CF, pode ser mencionado o de LUCKIE (1999), que descreve a CF como uma doença mais frequente em indivíduos da raça caucasiana (ancestrais europeus), onde estima-se a ocorrência de 1 caso para cada 2000 nascimentos. Este estudo descreve ainda que a CF é muito pouco comum em indivíduos da raça negra (1 caso para cada 17000 nascimentos) e é extremamente rara nos asiáticos.

A maioria dos casos de CF são diagnosticados na infância, sendo que em alguns casos os sintomas mais graves para a sua diagnose podem ocorrer na adolescência. Nos Estados Unidos, a taxa de incidência de CF é de 1 em 2500 crianças, o que indica que cerca de 30000 americanos vivem com esta doença (MASON e col., 1998a).

DI SANT'AGNESE (1950), observando anormalidades nas concentrações dos eletrólitos Cl, K e Na, que atingiam concentrações mais altas que valores normais no suor dos pacientes com CF, propôs um método de coleta e de análise do suor para a detecção desta doença. Contudo, o teste proposto possui alguns inconvenientes como da dificuldade de coleta do suor em recém-nascidos e os custos envolvidos, que limitam o número de crianças que podem ser diagnosticadas por este teste. Diante destas dificuldades, outros tipos de matrizes biológicas como as unhas e cabelos passaram a ser estudados para a diagnose da doença CF.

Para melhor caracterizar os portadores de CF, CHAPMAN e col. (1985) realizaram a análise de unhas de 60 indivíduos, com o intuito de avaliar os níveis de cloro nestas

amostras. Os indivíduos foram divididos em três grupos: o de controle com 34 adultos; um segundo grupo controle com 16 jovens e um grupo de portadores de CF com 10 pacientes. Na comparação dos resultados obtidos foram encontradas diferenças muito significativas entre os valores dos teores de cloro total do grupo controle de jovens e os de portadores da doença, porém não foram obtidas estas diferenças com relação a idade ou com o sexo dos indivíduos dentro de nenhum dos grupos.

Também têm sido divulgados que os teores dos elementos K, Mg, Mn e Na em amostras de cabelos, unhas, pele, pâncreas e tecido embrionário são mais elevados em casos da doença fibrose cística (MAHLER e col., 1970; WOODRUFF e col., 1969).

Nas investigações sobre análises de unhas é usual a classificação dos indivíduos de acordo com a sua idade em três grupos, a saber: grupo de recém-nascidos, com idades menores que 1 mês; grupo de crianças, com idades compreendidas entre 1 mês a 12 anos e grupo de adultos, com idades superiores a 12 anos (WOODRUFF, 1969).

VAN SKETELBURG e col. (1975) analisaram os teores de Cu em aparas de unhas das mãos e dos pés de 39 crianças saudáveis e 36 pacientes portadores de CF e concluíram que, apesar do grupo dos pacientes terem apresentado concentrações mais altas deste elemento, a determinação de Cu não pôde ser utilizada para diferenciar estes grupos, devido a grande variabilidade nos teores de Cu encontrados dentro de um mesmo grupo.

O acúmulo de Cu em unhas foi também estudado em pacientes portadores da síndrome de Wilson, juntamente com as análises de tecidos do fígado, córnea e do sistema nervoso central (MARTIN, 1968).

VAITSMAN (1992), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, realizou a análise dos teores de K e Na em unhas para uso na diagnose da CF. Segundo seu trabalho, os teores de Na em unha são da ordem de 4000 a 7000 $\mu\text{g/g}$ em crianças doentes e de 800 a 2000 $\mu\text{g/g}$ em crianças sãs, o que indica a possibilidade do uso do exame das unhas na diagnose da CF.

OLGUIM e col. (1994), comparando os níveis de Cl e Na encontrados em unhas e cabelos de crianças portadoras de CF, concluíram que os seus teores nestas amostras, apesar de apresentarem tendências de serem mais altos para o grupo de portadores desta doença, estatisticamente seus resultados não mostram diferenças significativas.

Em Portland, Oregon (EUA), pesquisadores do Hospital and Reed College estudando a correlação entre as concentrações de elementos traço encontrados nas unhas e nos cabelos com a doença insuficiência renal, verificaram que Mn e Zn estão presentes em teores mais altos em unhas dos pacientes com esta doença, quando comparados com os indivíduos do grupo controle que, por sua vez, apresentaram teores mais elevados de Au, Cu e Na (MAHLER e col., 1970).

Também as análises do elemento tóxico Cd em unhas tem indicado uma correlação positiva com a doença hipertensão (MAHLER e col., 1970; SCHROEDER, 1965).

XIAO e col. (1995) analisaram unhas de pacientes portadores de câncer no esôfago para estudo da correlação entre os elementos encontrados e as condições da saúde dos pacientes acometidos de epiteliose leve no esôfago, indivíduos com epiteliose acentuada e

indivíduos portadores de câncer. Para os elementos Ca, Cl, K, Mn, Se e Zn não foram encontradas diferenças acentuadas entre as concentrações obtidas para o grupo controle e indivíduos com epiteliose. Porém, os resultados submetidos a tratamentos estatísticos multivariados mostraram que as diferenças são significativas entre os resultados obtidos para pacientes portadores de câncer e grupo controle.

Análises de unhas também têm sido realizadas para avaliação do estado nutricional dos indivíduos. ROBSON e BROOKS (1974) analisaram Ca em unhas de crianças africanas saudáveis e subnutridas e verificaram que a distribuição deste elemento é pouco ordenada, sendo necessária a remoção da camada superficial das unhas para diferenciar o grupo de crianças subnutridas, que apresenta concentrações mais altas de Ca na zona central da matriz da unha, do grupo saudável, que praticamente não apresenta Ca nesta região.

SOHLER e col. (1976) determinaram Zn em unhas, para estudar a sua deficiência com o aparecimento de pontos brancos nas unhas. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que, apesar de haver a tendência de que os pontos brancos possuam baixos teores de Zn, houve dificuldade em observar diferenças significativas entre os pontos brancos e as áreas normais adjacentes das unhas, devido a heterogeneidade na distribuição deste elemento nas unhas.

SPATE e col. (1995) determinaram I em unhas humanas, para verificar se as unhas podem ser utilizadas no monitoramento da ingestão deste elemento proveniente de dietas alimentares. Este estudo realizado em amostras de unhas de indivíduos com e sem ingestão de I indicou que há uma correlação entre a quantidade de I presente na unha e a

quantidade ingerida.

BASKETT e col. (1995) utilizaram traçador de Se enriquecido em ^{76}Se para avaliar o tempo necessário para que este elemento, quando ingerido, venha a aparecer nas unhas das mãos e dos pés dos indivíduos, com a finalidade de usar este tecido na avaliação do Se ingerido. Seus resultados indicaram que os tempos adequados para a coleta das unhas das mãos estão entre 19 e 23 semanas após a ingestão, e de 16 e 32 semanas para o caso das unhas dos pés.

MASON e col. (1998b) avaliaram sangue total, plasma sanguíneo e unhas para monitoração da ingestão de Se das dietas pelos pacientes com melanoma cutâneo maligno. As análises das unhas foram feitas para avaliar os níveis de Se acumulados ao longo de um período, enquanto as do sangue total e do plasma avaliariam as ingestões mais recentes (em períodos de horas a dias).

NICHOLS e col. (1998) utilizaram unhas humanas como monitores da ingestão de As, que hipoteticamente seria responsável pelo aumento de risco de certos tipos de câncer, como o de pele, fígado, bexiga, pulmão e dos rins. O objetivo desta pesquisa realizada na Universidade Missouri, EUA, foi também o de desenvolver um dispositivo para irradiação curta no reator nuclear com a finalidade de irradiar uma grande quantidade de amostras com massa pequena (entre 20 e 100 mg) e obter alta precisão nos resultados.

CHENG e col. (1995), analisando as unhas dos pés de 129 carpinteiros, com a média das idades de 47 anos, verificaram uma alta correlação entre os níveis de Cd, Ni e Pb com o histórico da exposição ocupacional dos carpinteiros, o que demonstra que as

unhas podem ser usadas como um monitor de exposição ocupacional. Aplicando testes estatísticos multivariados, estes autores verificaram que Al, Sc e V podem estar associados com a contaminação ambiental, porque estes elementos estão presentes no solo. Os resultados obtidos para Ca e Mg indicaram a possibilidade do uso das unhas como indicador do estado nutricional.

KUCERA e col. (1996) determinaram V em amostras de aerossóis, unhas e cabelos para avaliar a contaminação ambiental proveniente de uma usina de produção de V_2O_5 . Os níveis de V obtidos indicaram que o cabelo é um indicador de poluição ambiental mais sensível do que as unhas, porque as diferenças nas concentrações encontradas entre o grupo controle e o de indivíduos expostos foram mais significativas nos resultados obtidos para cabelos.

Na Supervisão de Radioquímica do IPEN, MAZZILLI e MUNITA (1986) determinaram Hg em amostras de cabelos e de unhas de dentistas para avaliar a exposição por este elemento no exercício desta profissão na confecção de amálgamas para restaurações dentárias. As concentrações encontradas para as amostras de cabelos de dentistas em comparação com indivíduos “normais” não apresentaram diferenças significativas. Porém, nas amostras de unhas de quatro dentistas foram encontrados teores mais elevados que os de indivíduos “normais”, indicando a contaminação por Hg no exercício de sua profissão.

Como pôde ser verificado, as unhas vêm sendo amplamente analisadas para a aplicação de suas determinações nas pesquisas de interesse na área da saúde, da nutrição e na monitoração de exposição de elementos tóxicos.

1.4. Métodos utilizados de análise das unhas e tratamento das amostras

Relativamente a análise de unhas, um vasto número de metodologias tem sido desenvolvidas e aplicadas. Dentre estas metodologias, se destacam a análise instrumental por ativação com nêutrons (INAA) (BASKETT e col., 1995; CHAUDHARY e col., 1995; CHENG e col., 1995; MAHLER e col., 1970; XIAO e col., 1995) e a espectroscopia de absorção atômica (BENISCHEK-HUBER e BENISCHEK, 1985; SOHLER e col., 1976; VAN SKETELENBURG e col., 1975). Também têm sido empregadas outras técnicas, a saber: espectrometria de massa (HARRISON e CLEMENA, 1972), espectrometria de fluorescência de raios X (CHAPMAN e col., 1985), e fotometria de chama (VAISTMAN, 1992).

A vantagem da aplicação da análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) está na sua capacidade de determinação multielementar não-destrutiva e na reprodutibilidade dos resultados. Todavia, certos elementos não podem ser analisados por INAA, devido ao fato dos radioisótopos formados não apresentarem meias-vidas apropriadas para medida ou emissão da radiação gama após a irradiação (como o elemento Pb), ou ainda quando suas concentrações estiverem abaixo do limite de detecção da INAA. Nestes casos torna-se necessário o uso de técnicas alternativas para a determinação de tais elementos, como a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) (CHENG e col., 1995).

O fator limitante na obtenção de resultados com exatidão na análise de unhas é atribuído ao processo de limpeza das amostras. Tomando-se os devidos cuidados, esta dificuldade pode ser minimizada sem alteração da composição dos elementos intrínsecos

de interesse da matriz.

O Cl e o Na estão entre os elementos mais frequentemente encontrados nas atividades normais de um indivíduo. Consequentemente a contaminação das unhas por estes elementos pode se tornar um sério problema, especialmente se nenhum procedimento de lavagem das amostras for adotado nas suas análises. A origem de Cl e Na em cabelos e unhas pode ser dividida de acordo com sua fonte: a parte intrínseca, dentro da sua matriz na raiz ou do hiponíquio (porção epitelial do leito ungueal), a parte extrínseca proveniente de outras fontes autobiológicas como o suor, e a parte contaminativa, proveniente de fontes ambientais. Por outro lado, Cl e Na nas formas iônicas são muito solúveis em água, sendo portanto, a lavagem uma etapa de fundamental importância na análise deste tipo de matriz (OLGUIM e col., 1994).

As unhas dos dedos dos pés são mais indicadas para análise do que as das mãos, porque em circunstâncias normais as primeiras são menos susceptíveis as contaminações externas (WOODRUFF, 1969).

Os méritos relativos à lavagem ou à não lavagem de amostras orgânicas antes da realização de análises de elementos traço tem sido objeto de muita discussão e controvérsias. Aqueles que defendem a utilização da lavagem enfatizam os erros introduzidos por contaminação em sua ausência, enquanto que os oponentes enfatizam as dificuldades na obtenção de procedimentos de lavagem reprodutíveis (WOODRUFF, 1969).

BANK e col. (1981) recomendam o uso de solventes orgânicos de grau analítico

para lavagens de unhas, visando eliminar o problema de contaminação durante o tratamento das amostras.

O método padrão de lavagem, descrito pela Agência Internacional de Energia Atômica (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1978), consiste em cinco lavagens sucessivas de 10 minutos, sob agitação mecânica, utilizando em sequência os seguintes solventes: uma vez com acetona, três vezes com água deionizada, e novamente uma vez com acetona. Também tem sido evidenciadas por muitos pesquisadores as vantagens do uso de soluções de detergentes durante o processo de lavagem, tais como Triton-X100, Deconex, etc. (BANK e col., 1981; BENISCHEK-HUBER e BENISCHEK, 1985; OLGUIM e col., 1994). O uso de soluções ácidas para lavagem de unhas é bastante raro, devido à possibilidade de desorção de elementos constituintes deste tecido.

1.5. Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste na aplicação das condições adequadas para a análise de unhas pelo método instrumental de ativação com nêutrons, visando o estudo da correlação existente entre os teores dos elementos encontrados com a doença fibrose cística.

São apresentados neste trabalho os ensaios preliminares realizados para a definição das condições apropriadas para a análise. Os parâmetros estudados nestes ensaios preliminares foram a coleta das amostras e o seu tratamento, envolvendo o estabelecimento de um protocolo de coleta, remoção de sujeira e a realização da lavagem

das amostras com a utilização de diferentes tipos de soluções. Foram também realizadas análises dos materiais biológicos de referência Bovine Liver e Oyster Tissue, para avaliar a qualidade dos resultados

Uma vez definidas as condições apropriadas para análise, foram analisadas unhas de indivíduos do grupo portador de CF, constituído de crianças internadas no Instituto da Criança da Faculdade de Medicina da USP, e unhas do grupo controle, constituído de indivíduos saudáveis (crianças e adultos) pertencentes à população da cidade de São Paulo.

Uma vez que os cabelos têm sido muito utilizados na diagnose de doenças, principalmente no campo da medicina ortomolecular, serão apresentados neste trabalho o estudo da correlação entre os teores de elementos presentes em unhas e cabelos.

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

2.1 Análise por ativação com nêutrons

Todos os materiais e produtos conhecidos pelo homem são obtidos de elementos químicos, que são as pedras fundamentais de sua construção. O conhecimento dos conteúdos destes elementos é importante no desenvolvimento de novos materiais, nas pesquisas ambientais e também nos estudos sobre nutrição e saúde dos indivíduos. A análise dos elementos é necessária para ampliar os conhecimentos nos campos de desenvolvimento de novas tecnologias, no campo de estudo da poluição ambiental, efeitos tóxicos e muitos outros. Atualmente, uma grande variedade de técnicas e equipamentos analíticos estão disponíveis para a execução das análises de elementos presentes nos mais diversos tipos de materiais, sendo a análise por ativação uma destas técnicas amplamente aplicadas, devido às suas muitas vantagens (BODE e VAN MEERTEN, 1999).

Desta maneira, os radionuclídeos e as fontes radioativas são usados para fins analíticos. Além das medidas da radioatividade ambiental e do uso de radiotraçadores, a análise dos materiais pode ser realizada com sua ativação por meio do bombardeamento com nêutrons térmicos, rápidos, partículas carregadas (alfa, dêutrons, prótons) ou fótons de alta energia. O método de ativação com nêutrons térmicos é o mais amplamente utilizado, devido ao alto fluxo de nêutrons térmicos fornecidos pelos reatores nucleares e altas seções de choque para nêutrons térmicos exibidas por muitos nuclídeos

estáveis (ALFASSI, 1990).

A análise por ativação com nêutrons, metodologia utilizada neste trabalho, é uma técnica bastante sensível, utilizada nas análises qualitativas e quantitativas de elementos presentes numa ampla faixa de concentrações, da ordem de percentagens a níveis de traço, em amostras de quase todos os campos de interesse científico ou técnico. Mundialmente, estima-se o uso da ativação com nêutrons na análise de 100 mil amostras por ano (GLASCOCK, 1999).

A primeira utilização da ativação com nêutrons se deu em 1936, quando C. Hevesy e H. Levi descobriram que amostras contendo elementos do grupo das terras raras se tornavam altamente radioativas após a exposição a uma fonte de nêutrons, constituída pelo elemento rádio incluso em berílio. Estes pesquisadores reconheceram então o potencial do emprego de reações nucleares seguidas pela medida da radioatividade induzida para analisar qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes numa amostra (GLASCOCK, 1999).

Embora estas fontes e os geradores de nêutrons apresentem algumas vantagens, tais como, o baixo custo, poderem ser facilmente transportados, e os geradores poderem ser “desligados” quando não estiverem em uso, suas principais aplicações se resumem a uma esfera pequena (como por exemplo na verificação de trincas em certos materiais ou análises industriais de amostras nas quais apenas os elementos presentes em maior quantidade poderão ser determinados). Atualmente, os reatores nucleares de pesquisa são as fontes de nêutrons mais comumente empregadas na análise por ativação, com fluxo de nêutrons geralmente variando na faixa de 10^{11} a 10^{14} n cm⁻² s⁻¹.

O uso de reatores nucleares na análise por ativação possui algumas características bastante atrativas:

- Primeiramente, as secções de choque são geralmente altas e as taxas de fluência de nêutrons obtidas também são altas, permitindo a detecção de um grande número de elementos.
- Os nêutrons possuem um grande poder de penetração em um grande número de materiais e são produzidos em fluxos relativamente homogêneos, e assim sendo, mesmo as análise de substâncias volumosas podem ser realizadas com êxito.
- A produção de calor devido às interações sofridas pela amostra é pequena.
- E, finalmente, as irradiações podem ser realizadas como uma atividade paralela às principais atividades desenvolvidas em um reator nuclear de pesquisa, sem interferir nelas.

Tanto a secção de choque quanto o fluxo são dependentes da energia do nêutron. Nos reatores, que são fontes intensas de nêutrons, três tipos de nêutrons podem ser distinguidos:

- (1) Nêutrons de fissão ou rápidos, liberados pela fissão do ^{235}U , com energias de 100 keV a 25 MeV. Estes nêutrons sofrem perda de **velocidade** devido à interação com o moderador, como por exemplo com a água, para diminuir a probabilidade deles causarem a fissão do ^{235}U .
- (2) Nêutrons epitérmicos, com energias entre 0,5 eV e 100 keV, e que são resultantes do processo da perda de velocidade dos nêutrons rápidos em sua interação com o moderador.
- (3) Nêutrons térmicos, isto é, nêutrons em equilíbrio térmico com o moderador. A distribuição de energia desses nêutrons térmicos é Maxwelliana, com velocidade

mais provável de 2200 m s^{-1} a 20° C , correspondendo a uma energia de $0,025 \text{ eV}$.

A maior parte dos nêutrons obtidos nos reatores nucleares de médio porte está em equilíbrio térmico com o ambiente no qual são produzidos (nêutrons térmicos), em fluxos da ordem de 10^{12} a $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. O fluxo de nêutrons epitérmicos e nêutrons rápidos depende em muito da configuração do reator e particularmente da escolha do moderador. Em um reator moderado a água-leve, o fluxo de nêutrons epitérmicos é normalmente de 10 a 50 vezes menor que o fluxo de nêutrons térmicos (BODE e DE GOEIJ, 1998).

O método de análise por ativação com nêutrons consiste no bombardeamento de nêutrons em um dado material, o qual forma os radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis. Os materiais a serem analisados são submetidos a um fluxo de partículas ativadoras (nêutrons), ocorrendo a formação de isótopos radioativos, por meio de reações nucleares, conforme representado na Figura 2.1, apresentada a seguir.

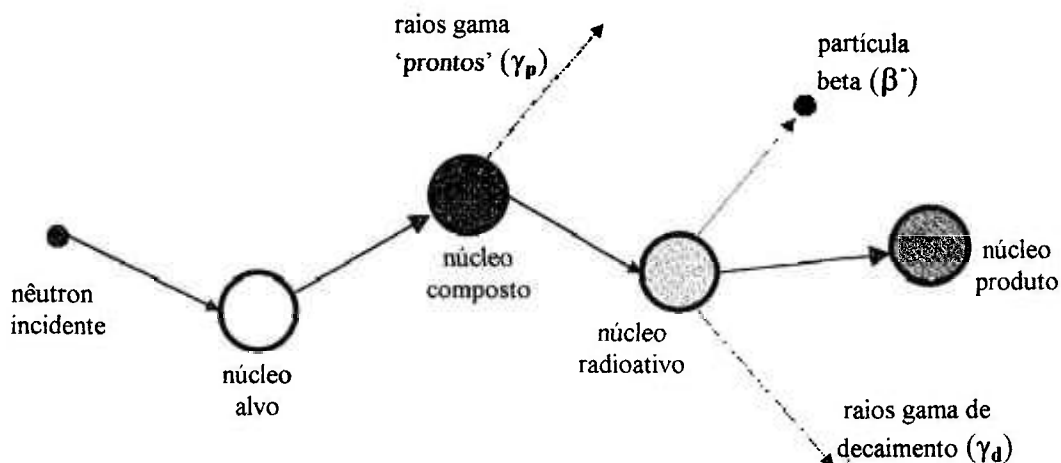


Figura 2.1. Ilustração do processo de formação de isótopos radioativos.

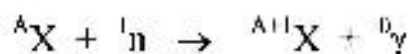
A sequência de eventos que ocorrem na reação de captura do nêutron (n,γ) pelo núcleo alvo, apresentada na Figura 2.1, inicia-se quando o nêutron incidente interage com o núcleo alvo numa colisão inelástica, formando um núcleo composto em estado excitado. O núcleo composto formado quase que instantaneamente irá se des-excitar, chegando a uma configuração mais estável, por meio da emissão de um ou mais raios gama ‘prontos’ (γ_p) característicos para cada espécie de núcleo alvo. Em muitos casos, esta nova configuração produzirá um núcleo radioativo, também chamado de radioisótopo, que irá se des-excitar (ou decair) por meio da emissão de partículas, seguidas de um ou mais raios gama de decaimento (γ_d), também característicos. Dependendo da espécie radioativa em questão, esse decaimento poderá apresentar uma meia-vida de frações de segundo a centenas de anos.

Esses raios gama de decaimento emitidos podem ser analisados e a medida dessas radiações emitidas pelos radioisótopos formados permite realizar a medida da atividade induzida, para a identificação e determinação quantitativa dos elementos. Em geral, a irradiação é feita com nêutrons térmicos de um reator nuclear e a radioatividade resultante é medida por meio da espectroscopia de raios gama. Todavia, para propósitos especiais, nêutrons epitérmicos ou nêutrons rápidos podem ser usados, ou a quantificação pode ser feita também por meio da medida da radiação induzida beta (De SOETE e col., 1972).

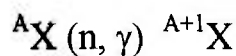
A irradiação de uma amostra fornece, portanto, informações que permitem a análise de vários elementos, dependendo das interações entre os nêutrons e núcleos atômicos, e das radiações emitidas pelos radioisótopos formados. Apesar da predominância do uso da reação (n,γ), outras reações nucleares, tais como (n,α) e (n,p) são também utilizadas por meio das irradiações com nêutrons de energias altas.

Os recursos básicos necessários para a realização da análise de uma amostra via análise por ativação com nêutrons são uma fonte de nêutrons, instrumentação apropriada para a detecção dos raios gama e um conhecimento detalhado das reações que ocorrem quando os nêutrons interagem com o núcleo alvo. A probabilidade de que ocorra a reação nuclear medida pela secção de choque (probabilidade de uma partícula incidente interagir com o núcleo alvo), a abundância isotópica do nuclídeo alvo e a meia-vida do radioisótopo formado devem ser de uma ordem de grandeza suficiente para que a análise se torne viável (BODE e DE GOEIJ, 1998). Aproximadamente 70 % dos elementos químicos possuem propriedades favoráveis para permitir a sua determinação via análise por ativação com nêutrons (GLASCOCK, 1999).

A reação nuclear (n,γ) num dado elemento X, de número de massa A, pode ser representada conforme o seguinte esquema:



A representação genérica de uma reação nuclear é dada por:



2.2 Equação fundamental da análise por ativação com nêutrons

Supondo um determinado nuclídeo [1] submetido à ativação, formando um isótopo radioativo [2], que decai para um isótopo estável [3], conforme o esquema a seguir:



onde σ_1 é a secção de choque de ativação do nuclídeo [1];

(n, γ) é a reação de captura radioativa, em que o núcleo captura um nêutron e emite radiação gama;

λ_2 é a constante de decaimento do nuclídeo [2] e

[3] é o nuclídeo estável formado.

A taxa de formação do nuclídeo radioativo [2], dN_2/dt , é proporcional à secção de choque de ativação σ_1 , ao número de átomos N_1 do nuclídeo [1] e ao fluxo de partículas ativadoras (ϕ).

Com a ocorrência da formação do nuclídeo [2], ocorrerá também o seu decaimento, devido à sua instabilidade. Esse decaimento, ocorre a uma taxa $\lambda_2 N_2$, considerando que o consumo de N_1 durante a irradiação é desprezível, ou seja $N_1 = N_1^0$, e o crescimento de N_2 será dado por:

$$dN_2 / dt = \phi \cdot \sigma_1 \cdot N_1^0 - \lambda_2 \cdot N_2 \quad (2.1)$$

A solução desta equação diferencial (equação de Leibnitz) será dada pela relação:

$$N_2(t_i) = [\phi \cdot \sigma_1 \cdot N_1^0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_i}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 \cdot t_i}] / \lambda_2 \quad (2.2)$$

onde t_i é o tempo de irradiação.

Se no início da irradiação ($t_i = 0$) não há núclídeos radioativos ($N_2^0 = 0$), a relação (2.2) pode ser simplificada, obtendo-se a seguinte relação:

$$N_2(t_i) = \phi \cdot \sigma_1 \cdot N_1^0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_i}) / \lambda_2 \quad (2.3)$$

que irá permitir o cálculo do número de átomos formados de [2] após um tempo de irradiação t_i , desde que sejam conhecidos os valores de ϕ , σ_1 , N_1^0 e λ_2 .

Sabe-se que a atividade em desintegrações radioativas por segundo D é dado por:

$$D = -dN / dt = \lambda \cdot N \quad (2.4)$$

e que sendo A a atividade medida experimentalmente, em taxas de contagem, tem-se:

$$A = z \cdot D = z \cdot \lambda \cdot N \quad (2.5)$$

onde z é o coeficiente de detecção, que irá depender do arranjo experimental, da natureza do equipamento utilizado para detecção e da eficiência do detector.

A equação (2.3) será, em termos de atividade, representada por:

$$A_2 = z \cdot \lambda_2 \cdot N_2 = z \cdot \phi \cdot \sigma_2 \cdot N_2^0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_i}) \quad (2.6)$$

Para o cálculo da atividade induzida no final da irradiação, após um tempo de irradiação t_i a expressão geral usada será:

$$A = z \cdot \sigma \cdot N \cdot \phi \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \quad (2.7)$$

Durante a irradiação, a atividade de um radioisótopo aumentará com o tempo de irradiação pelo fator $(1 - e^{-\lambda \cdot t_i})$.

Considerando-se $z \cdot \sigma \cdot N \cdot \phi = P$, temos que:

$$A / P = 1 - e^{-\lambda \cdot t_i} = 1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}} \quad (2.8)$$

onde $t_{1/2}$ é a meia-vida do radioisótopo formado e $\lambda = 0,693 / t_{1/2}$.

A atividade máxima que pode ser produzida em um dado elemento por meio de um dado fluxo de partículas ativadoras é chamada de atividade de saturação.

O termo $(1 - e^{-\lambda \cdot t_i})$ na equação (2.7) é denominado fator de saturação (S) e sua substituição nesta equação resulta em:

$$A = z \cdot \sigma \cdot N \cdot \phi \cdot S \quad (2.9)$$

Para se calcular a massa de cada elemento na amostra, sabe-se que:

$$N = N_{av} \cdot m \cdot f / M \quad (2.10)$$

onde N_{av} é o número de Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$ átomos/Mol;

m é a massa do elemento irradiado, em gramas;

f é a abundância isotópica do nuclídeo alvo e

M é a massa atômica do elemento irradiado, em u.m.a.

A atividade induzida em um dado elemento $A(t_0)$ após um certo tempo de irradiação t_i pode ser obtida introduzindo a relação (2.10) em (2.9), ou seja, pela relação:

$$A(t_0) = \frac{z \phi \sigma N_{av} m f [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}]}{M} \quad (2.11)$$

onde $A(t_0)$ é a atividade medida no tempo de decaimento $t=0$, no final da irradiação;

z é o coeficiente de detecção;

σ é a secção de choque;

ϕ é fluxo de nêutrons;

N_{av} é o número de Avogadro;

m é a massa do elemento irradiado;

f é a abundância isotópica do nuclídeo alvo;

t_i é o tempo de irradiação;

$t_{1/2}$ é a meia-vida do radionuclídeo formado e

M é a massa atômica do elemento.

Após um determinado tempo de decaimento t , a atividade do radioisótopo é dada, de acordo com a lei de decaimento, por (FRIEDLANDER e col., 1981):

$$A(t) = A(t_0) e^{-0,693 t / t_{1/2}} \quad (2.12)$$

sendo t_0 o tempo inicial ($t_0 = 0$), a partir do qual se quer avaliar a atividade do radioisótopo.

Escrevendo a relação (2.11) para um mesmo elemento da amostra e padrão, irradiados nas mesmas condições, tem-se as seguintes relações:

$$A(t_0)_p = \frac{z \phi \sigma N_{av} m_p f [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}]}{M} \quad (2.13)$$

$$A(t_0)_a = \frac{z \phi \sigma N_{av} m_a f [1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}}]}{M} \quad (2.14)$$

os índices a e p se referem a amostra e padrão, respectivamente.

Dividindo a relação (2.14) pela relação (2.13), tem-se:

$$\frac{A(t_0)_a}{A(t_0)_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad \text{ou seja} \quad m_a = \frac{m_p A(t_0)_a}{A(t_0)_p} \quad (2.15)$$

Introduzindo-se a relação (2.12) em (2.15) tem-se a relação:

$$C_a = \frac{A_a \cdot m_p}{A_p \cdot M_a} \cdot e^{[0,693 \cdot (t_a - t_p) / t_{1/2}]} \quad (2.16)$$

onde os índices a e p se referem a amostra e padrão, respectivamente;

M_a é a massa total da amostra;

t é o tempo de decaimento e

C_a é a concentração do elemento na amostra ($C_a = m_a / M_a$).

Frequentemente não são conhecidos todos os parâmetros (como o fluxo de nêutrons térmicos e epitérmicos no reator, secção de choque de absorção dos nêutrons, etc.) necessários com suficiente exatidão para se fazer medidas absolutas da atividade do radioisótopo formado na reação nuclear. Desta forma, no presente trabalho, será aplicado o método comparativo de análise por ativação. Sendo irradiados amostra e padrão nas mesmas condições e posteriormente medidos na mesma geometria de contagem, a concentração de um elemento na amostra pode ser calculada por meio da relação (2.16).

2.3 Vantagens e desvantagens do método de análise por ativação com nêutrons

A medida da radiação gama emitida pelos radioisótopos formados é realizada por meio de detectores de radiação. Utilizando-se um detector de alto poder de resolução, como os detectores de Ge(Li) ou Ge hiperpuro, obtém-se um espectro, no qual se pode discriminar picos de absorção total de diferentes energias de raios gama. No espectro de raios gama a área sob um pico é uma medida diretamente proporcional a quantidade do elemento presente na amostra que deu origem a este radioisótopo medido.

Para determinações analíticas, podem ser irradiados simultaneamente com as amostras, padrões sintéticos preparados contendo os elementos de interesse com as suas massas conhecidas, para posterior comparação entre as taxas de contagens obtidas para um mesmo radioisótopo formado na amostras e no padrão.

As vantagens da análise por ativação com nêutrons instrumental são:

- a) requer uma quantidade muito pequena de amostra.
- b) não há necessidade de destruição da amostra e pode ser usada para outras investigações, principalmente para amostras submetida a períodos curtos de irradiação,
- c) o processo pode ser automatizado quando é necessário uma análise em série, por exemplo, no controle de processos rotineiros.
- d) é geralmente mais rápida que a análise destrutiva, menos trabalhosa pois não exige tempo para a separação química e nem o uso de reagentes.
- e) sua alta sensibilidade, precisão e exatidão para um grande número de elementos.
- f) a análise é multielementar.
- g) não é necessária a determinação do branco analítico.

Na irradiação de uma amostra são também ativados outros elementos presentes na matriz e assim, nem sempre é possível a identificação de um determinado elemento específico por meio de simples contagem, devido ao problema de interferências espectrais. Quando é possível a identificação do radionuclídeo a partir das propriedades do decaimento ($t_{1/2}$, radiação emitida) é possível uma análise por ativação instrumental, também denominada não destrutiva, caso contrário é necessário proceder uma análise por ativação com separação radioquímica do elemento de interesse ou no mínimo uma separação dos elementos em grupo.

Além disso, certos elementos não podem ser analisados pelo método instrumental de análise por ativação com nêutrons, devido ao fato de não apresentarem características apropriadas para ativação e medida da emissão gama (como o Pb) ou quando as concentrações estiverem abaixo dos seus valores de limite de detecção. Nestes casos torna-

se necessário o uso de técnicas alternativas para a determinação de tais elementos, como a espectrometria de absorção atômica de forno de grafite (GFAAS) (CHENG e col., 1995). Outras técnicas analíticas multielementares, tais como a espectrometria de massa com fonte plasma indutivo (ICP-MS), espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) e fluorescência de raios-X têm sido recentemente utilizadas.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo será dividido em duas partes. Na primeira parte serão descritas as amostras de unhas coletadas, incluindo o seu tratamento e o procedimento experimental de ativação com nêutrons adotado para as análises. Na segunda parte são apresentados primeiramente os ensaios preliminares realizados para o estabelecimento das condições experimentais adequadas para a análise de unhas e, em seguida, são apresentadas as análises de materiais biológicos de referência realizadas para avaliação da precisão e exatidão dos resultados.

A razão principal da colocação dos ensaios ao final do capítulo é para que o leitor tenha em mente uma idéia global do processo de análise por ativação desenvolvido, para melhor compreender a importância de cada etapa estudada nestes ensaios.

3.1 Coleta das amostras de unhas e de cabelos

3.1.1 Procedência das amostras de unhas e de cabelos

Foram coletadas amostras de unhas das mãos, dos pés e de cabelos do grupo de controle (denominado grupo controle), constituído de indivíduos saudáveis pertencentes à população da cidade de São Paulo de ambos os sexos, de diferentes faixas etárias e profissões das mais variadas (professores e alunos da rede pública de ensino, donas de

casa, secretárias, estagiários da Supervisão de Radioquímica do IPEN, etc.).

As amostras de unhas das mãos, dos pés e de cabelos de crianças de ambos os sexos do grupo portador de fibrose cística (denominado grupo CF) foram coletadas de pacientes internados no Instituto da Criança, da Faculdade de Medicina da USP.

Foi realizado o preenchimento de um formulário para cada doador, com suas características como idade, sexo, raça, hábitos alimentares, estado da saúde, etc. Segue, no Apêndice 1, o modelo do formulário utilizado para a coleta.

Para efeitos de estudos comparativos entre o grupo controle e o grupo CF, que é formado apenas por crianças, o grupo controle foi dividido em dois grupos: um grupo de indivíduos adultos, com idades superiores a 12 anos, e um grupo de crianças, com idades compreendidas entre 1 mês e 12 anos, conforme sugerido por WOODRUFF e col. (1969).

Na Tabela 3.1 está apresentada a relação das amostras de cabelos e unhas coletadas.

Tabela 3.1 Relação das amostras de unhas e cabelos coletadas.

Grupo de populações	Faixa etária	Número de amostras de unhas		Número de amostras de cabelos
		pés	mãos	
Controle	Crianças ^a	10	10	2
	Adultos ^b	19	28	23
CF	Crianças	22	22	22

a. com idades entre um mês até 12 anos.

b. com idades acima de 12 anos.

3.1.2 Procedimento para coleta de amostras de unhas e seu tratamento

A coleta das amostras de unhas foi feita de todos os dedos, utilizando um cortador de unha ou um par de tesouras de aço inoxidável e as amostras foram colocadas em envelopes plásticos etiquetados com um código atribuído para a amostra coletada (N01, N02, etc.).

O tratamento das amostras de unhas foi realizado conforme as condições estabelecidas pelos ensaios realizados e descritos no item 3.2.2. Para as amostras com sujeiras visíveis foi realizada uma limpeza prévia com escovas de dente com cerdas de nylon. As amostras foram transferidas para frascos plásticos de cintilação, com o auxílio de uma pinça com ponta de Teflon e a seguir foram lavadas com solução de Triton X100 p. a. da Merck 2 % em água destilada, sob agitação mecânica, por um período de 30 minutos. Procedeu-se então a transferência das amostras para béqueres de vidro e realizaram-se três operações de lavagem com água destilada, para eliminar o detergente, e a lavagem final foi feita com acetona p.a. da Merck.

As unhas foram separadas da solução e a sua secagem foi feita a temperatura ambiente sobre papéis de filtro colocados em placas de Petri, no interior de uma cabine de fluxo laminar classe 100.

3.1.3 Procedimento para coleta de amostras de cabelos e seu tratamento

A coleta das amostras foi realizada utilizando um par de tesouras de aço inoxidável e os cabelos foram cortados bem próximos ao couro cabeludo, na região occipital da cabeça, com um comprimento máximo de aproximadamente 5 cm. Foram coletados em torno de 500 mg de cabelos de cada indivíduo doador, e foram guardados em envelopes plásticos rotulados com o código de cada amostra coletada (H01, H02, etc.). No caso da coleta de amostras de cabelos também foi preenchido um formulário com as características (idade, sexo, etc.) do doador.

O tratamento das amostras de cabelos foi realizado primeiramente com o corte de cada amostra em pedaços com no máximo 2 mm, utilizando um par de tesouras de aço inoxidável. Após esta etapa, cada amostra foi transferida para um béquer de vidro e lavada com as seguintes soluções: quatro vezes com solução de Triton X100 2 % em água, uma vez com acetona p.a. da Merck, três vezes com água destilada (ou mais vezes, até que o detergente fosse eliminado), e finalmente duas vezes com acetona p.a. da Merck. Este procedimento de lavagem é o adotado pelo Doctor's Data Laboratory dos Estados Unidos (SMITH, 1991). A secagem dos cabelos foi feita a temperatura ambiente sobre papéis de filtro e mantidos no interior de uma cabine de fluxo laminar classe 100, como no caso das unhas, em placas de Petri.

3.1.4. Preparação das soluções padrão de elementos

Foram preparadas previamente soluções padrão dos elementos de interesse, realizando a dissolução de sais, óxidos ou elementos na forma metálica, todos de alta pureza, com reagentes convenientes, todos de grau p.a., seguida de diluição com água destilada. Para os elementos Al, Ca, Co, Cs, Cu, Mg, Mo e V foram adquiridas soluções prontas para uso. Todas as soluções estoques foram preparadas para concentrações superiores a 1 mg mL^{-1} , para evitar sua perda por adsorção nas superfícies dos recipientes.

A Tabela 3.2 contém os procedimentos efetuados para a preparação da solução padrão de cada um dos elementos e, a partir destas soluções padrão, foram preparadas soluções padrão diluídas simples ou multielementares. A diluição foi feita usando água destilada e estas soluções foram guardadas em frascos de polietileno na geladeira.

A escolha dos elementos para preparação das soluções diluídas multielementares foi feita de maneira que não ocorra interferência de picos nos espectros gama dos radioisótopos formados na irradiação, bem como da ocorrência de reações nucleares de interferência (TÖLGYESSY e KYRS, 1989).

As soluções padrão codificadas MR8, NC8 e VAC8 foram usadas nas irradiações curtas e as demais, AM8, CRZ8, KB8, LAK8 e MS8, para as análises das irradiações longas.

Tabela 3.2. Preparação das soluções padrão estoques de elementos.

Elemento	Forma do elemento utilizado	Modo de preparação	Concentração do elemento (mg mL ⁻¹)
Al	solução Titrisol da Merck		10,0
As	As ₂ O ₃ da JMC ^a	dissolução com HNO ₃ a quente	1,0
Br	KBr da JMC	dissolução com água destilada	2,00
Ca	solução Titrisol da Merck na forma de cloreto, concentrada por aquecimento		40,0
Cd	Cd metálico de alta pureza da JMC	dissolução com HNO ₃ a quente, diluição em água destilada	9,016
Cl	NaCl p.a. Merck	calcinação por 2h a 800 ^o C, dissolução com água destilada	20,0
Co	solução da Spex Chemical, na forma de carbonato		0,999
Cr	Cr metálico da JMC	dissolução em béquer de Teflon com HF e H ₂ SO ₄ a quente	4,168
Cs	solução da Spex Chemical, na forma de cloreto		1,003
Cu	solução Titrisol da Merck		10,0
Fe	Fe metálico de alta pureza da JTB ^b	dissolução com HNO ₃ a quente, diluição em água destilada	30,114
K	K ₂ CO ₃ da JMC	dissolução em água com adição de HNO ₃	50,0
La	La ₂ O ₃ da Drug House Ltd.	calcinação por 2h a 800 ^o C, dissolução com HNO ₃ a quente, diluição em água destilada	0,98
Mg	solução da JTB na forma de Mg metálico dissolvido em HNO ₃ 5 %		10,0
Mn	Mn metálico de alta pureza (lasca)	dissolução com gotas de Hac e água oxigenada a quente, diluição em água destilada	1,81
Mo	solução da Spex Chemical, na forma de molibdato		0,998
Na	NaCl p.a. Merck	calcinação por 2h a 800 ^o C, dissolução com água destilada	12,99
Rb	RbCl da JMC	dissolução com HNO ₃ a quente, diluição em água destilada	1,043
Sb	Sb metálico da JMC	dissolução. com HNO ₃ e HF a quente, diluição em água destilada	1,001
Sc	Sc ₂ O ₃ da JMC	dissolução com HNO ₃ a quente, diluição em água destilada	1,0
Se	SeO ₂ da JMC	dissolução com HNO ₃ a quente, diluição em água destilada	2,042
V	solução da Spex Chemical, na forma de vanadato de amônio		0,999
Zn	Zn metálico de alta pureza da JMC	dissolução com HNO ₃ a quente, diluição em água destilada	9,888

a. JMC: Johnson Matthey Chemical Limited, reagente espectrograficamente puro.

b. JTB: J.T. Baker Inc.

3.1.5 Preparação dos padrões sintéticos dos elementos

Os padrões sintéticos dos elementos foram preparados pipetando-se alíquotas de 50 µL das soluções padrões diluídas contendo um ou mais elementos sobre tiras de papel de filtro Wathman nº 42 com dimensões aproximadas de 2,0 cm x 5,5 cm, as quais foram colocadas num dessecador para a sua secagem à temperatura ambiente.

Estas tiras de papel de filtro foram a seguir dobradas e colocadas em invólucros de plástico, os quais foram previamente lavados com HNO₃ p.a. da Merck diluído e água destilada. Os invólucros foram selados usando ferro elétrico para solda.

As massas dos elementos presentes nestes padrões sintéticos estão apresentadas na Tabela 3.3.

3.1.6 Procedimento para a análise de unhas e cabelos pelo método de análise por ativação com nêutrons

Para a análise, cerca de 60 a 100 mg de amostra foram pesados em invólucros de plástico e selados usando ferro elétrico para solda.

As amostras e os padrões foram irradiados juntos em dispositivos apropriados, chamados de coelhos, sob fluxo de nêutrons térmicos do reator de pesquisa IEA-R1m, do IPEN-CNEN/São Paulo. Foram realizadas duas séries de irradiações. As irradiações curtas

de 5 min foram feitas sob um fluxo de nêutrons térmicos de $4,2 \cdot 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para a determinação dos elementos Al, Cl, Cu, K, Mg, Mn e Na. As irradiações longas de 16 h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, foram feitas para a determinação dos elementos As, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Na, Sb, Se e Zn.

Tabela 3.3. Massa dos elementos nos padrões sintéticos.

Código dos padrões	Elementos presentes	Massa (μg)
AM8	As	1,50
	Cu	60,0
	Mn	3,620
	Na	25,98
CRZ8	Ca	800,0
	Fe	271,026
	Rb	74,172
	Zn	34,608
KB8	Br	5,010
LAK8	Cd	3606,4 ^(*)
	Co	99,90 ^(*)
	Cs	8616,5 ^(*)
	K	1000,1
	La	548,8 ^(*)
	Sc	8186,0 ^(*)
MR8	K	1003,0
	Mg	1000,0
MS8	As	1500,0 ^(*)
	Cr	1583,9 ^(*)
	Cu	5000,0 ^(*)
	Mo	998,0 ^(*)
	Sb	600,0 ^(*)
	Se	8186,0 ^(*)
NC8	Cl	200,29
	Na	129,98
VAC8	Al	110,0
	Cu	40,0
	Mn	1,448
	V	1,998 ^(*)

(*). elementos cujas massas estão expressas em ng.

Após adequados tempos de decaimento, as medidas de atividade gama induzida nas amostras e padrões foram realizadas utilizando-se um detector de Ge hiperpuro modelo GEM 20190P da EG & G Ortec conectado a uma placa ACE8K, a um microcomputador da linha IBM-PC e eletrônica associada. A resolução (FWHM) do sistema utilizado foi de 1,01 keV para o fotopico de 121, 97 keV do ^{57}Co e de 1,98 keV para o fotopico de 1332,0 keV do ^{60}Co . Diariamente foi realizado o teste de verificação do sistema de contagem para avaliar o seu funcionamento com relação a reprodutibilidade nas medidas das taxas de contagens, resolução e energia dos raios gama.

Para aquisição dos dados foi utilizado o programa MAESTRO II da EG & G Ortec e para a análise dos espectros foi utilizado o programa VISPECT2 (PICCOT, 1989). Foram realizadas as medidas para dois ou três diferentes tempos de decaimento, para a análise de um número maior de elementos, bem como para reduzir o problema de interferências.

Por meio da análise dos espectros gama usando o programa de computação VISPECT2 em linguagem Turbo Basic, foram obtidos os valores das energias dos raios gama dos radioisótopos formados e os valores das taxas de contagem pelo cálculo das áreas sob os picos. Uma vez identificados os radioisótopos pela meia-vida e energias dos raios gama, as concentrações dos elementos nas amostras foram calculadas pelo método comparativo, usando a equação (2.16).

Os radioisótopos utilizados com suas respectivas energias de raios gama e meias-vidas estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Dados nucleares dos radioisótopos (IAEA, 1990) utilizados neste trabalho.

Radioisótopos	Energias (keV)	Meia-vida
²⁸ Al	1779,0	2,24 min
⁷⁶ As	559,1	26,32 h
⁸² Br	776,5	35,3 h
⁴⁷ Ca	159,4 (⁴⁷ Sc) e 1297,1	4,54 d
¹¹⁵ Cd	336,3 e 527,9	53,46 h
³⁸ Cl	1642,7	37,24 min
⁶⁰ Co	1173,2 e 1332,5	5,27 a
⁵¹ Cr	320,1	27,7 d
⁶⁶ Cu	1039,2	5,10 min
⁵⁹ Fe	1099,3 e 1291,6	44,5 d
⁴² K	1524,6	12,36 h
¹⁴⁰ La	815,8 e 1596,2	40,27 h
²⁷ Mg	843,8 e 1014,4	9,46 min
⁵⁶ Mn	846,8 e 1810,7	2,58 h
²⁴ Na	1368,6	14,96 h
¹²² Sb	564,2	2,70 d
⁴⁶ Sc	889,3	83,81 d
⁷⁵ Se	264,7	119,77 d
⁶⁵ Zn	1115,6	243,9 d

3.2. Ensaios preliminares

Na fase inicial deste trabalho foram realizados alguns ensaios experimentais para definir as condições adequadas para a análise de unhas.

3.2.1. Análise das unhas de cada um dos dedos de um mesmo indivíduo doador

Para estabelecer um protocolo para a coleta de unhas, foram coletadas e analisadas unhas de cada um dos dedos e de cada mão separadamente, para um mesmo indivíduo. Os resultados destas análises encontram-se nas Tabelas 3.5 e 3.6.

Tabela 3.5. Concentrações de elementos traço em amostras de unha de cada um dos dedos da mão esquerda de um único doador adulto.

Elemento	Polegar	Indicador	Médio	Anelar	Mínimo
Al (µg g ⁻¹)	76±4 ^a	141±6	177±14	77±4	45±5
As (µg kg ⁻¹)	52±3	68±3	68±3	32±3	37±1
Br (µg g ⁻¹)	1,71±0,01	1,81±0,02	1,01±0,02	17,0±0,2	9,4±0,1
Ca (µg g ⁻¹)	1108±385	1179±212	1121±401	1141±357	1117±509
Cd (µg kg ⁻¹)	43±4	39±9	N.D. ^b	271±28	142±44
Cl (µg g ⁻¹)	744±70	772±43	488±75	264±21	366±69
Co (µg kg ⁻¹)	73±5	66±8	57±3	79±2	90±7
Cr (µg kg ⁻¹)	N.D.	15±3	N.D.	3±2	N.D.
Cu (µg g ⁻¹)	357±17	421±25	377±22	278±25	278±24
Fe (µg g ⁻¹)	35,9±0,4	62±1	57±3	74±44	35±1
K (µg g ⁻¹)	96±2	258±8	253±4	76±31	71±31
Mg (µg g ⁻¹)	156±13	278±10	523±79	193±6	234±8
Mn (µg g ⁻¹)	0,45±0,03	0,65±0,09	0,6±0,1	0,3±0,2	0,2±0,1
Na (µg g ⁻¹)	134±3	365±13	290±40	193±11	192,7±0,9
Se (µg kg ⁻¹)	984±125	813±31	1505±27	743±91	891±53
Zn (µg g ⁻¹)	110,3±0,8	104±5	113±4	106±2	117±3

a. desvio padrão calculado considerando erros nas medidas das taxas de contagens de padrão e amostra.

b. indica que o elemento não foi detectado.

Tabela 3.6. Concentrações de elementos traço em amostras de unha de cada um dos dedos da mão direita de um único doador adulto.

Elemento	Polegar	Indicador	Médio	Anelar	Mínimo
Al (µg g ⁻¹)	108±5	197±7	147±11	85±6	91±6
As (µg kg ⁻¹)	61±3	250±7	44±1	38±6	46±6
Br (µg g ⁻¹)	1,39±0,01	17,8±0,9	9,9±0,1	0,80±0,01	1,25±0,02
Ca (µg g ⁻¹)	1654±444	2327±1550	1487±676	1200±29	1790±43
Cd (µg kg ⁻¹)	48±5	563±87	409±233	298±74	150±75
Cl (µg g ⁻¹)	667±10	452±11	378±49	158±10	258±26
Co (µg kg ⁻¹)	53±4	3047±76	70,6±0,4	17,3±0,7	17±1
Cr (µg kg ⁻¹)	N.D.	N.D.	19±3	3±3	3±3
Cu (µg g ⁻¹)	470±20	34302±210	484±20	235±18	304±26
Fe (µg g ⁻¹)	39,2±0,2	4730±37	60±2	11,4±0,6	26,0±0,8
K (µg g ⁻¹)	135±3	38±26	163±8	176±10	183±12
Mg (µg g ⁻¹)	152±6	343±94	158±88	192±34	144±14
Mn (µg g ⁻¹)	0,54±0,03	0,67±0,04	0,5±0,2	0,34±0,07	0,46±0,09
Na (µg g ⁻¹)	123±4	220±10	213±4	167±8	151±3
Se (µg kg ⁻¹)	651±99	2400±28	744±64	1211±30	863±41
Zn (µg g ⁻¹)	139±2	473±6	117±3	113,5±0,5	99,3±0,5

Os resultados obtidos nas Tabelas 3.5 e 3.6 indicam que há uma variabilidade entre as concentrações dos elementos obtidos para as unhas de diferentes dedos de cada uma das mãos, comprovando a necessidade de se realizar a coleta de unhas de todos os dedos das duas mãos, para o uso das análises de unhas na diagnose de doenças, conforme salientados em diversos trabalhos da literatura (WOODRUFF e col., 1969; VAN STEKELENBURG e col., 1974; BANK e col., 1981). Em geral, a unha do dedo indicador apresentou concentrações mais altas dos elementos Cu, Cr, K, Mn e Na para a mão esquerda, e Al, As, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Se e Zn para a mão direita. As unhas dos dedos da mão direita apresentaram teores muito superiores aos apresentados pela mão esquerda para a maior parte dos elementos analisados, o que pode ser correlacionado com o fato do indivíduo doador ser destro.

3.2.2. Estabelecimento do procedimento para o tratamento das amostras de unhas

Para as amostras de unhas com sujeiras superficiais visíveis, realizou-se primeiramente a remoção destas, com o auxílio de uma escova dental com cerdas de nylon.

Para o estabelecimento das condições de lavagem nas amostras de unha, visando a remoção da contaminação superficial, foram realizados testes de suas lavagens utilizando soluções diversas. Foram executados ensaios de lavagens das unhas utilizando como soluções de lavagem os reagentes Merck de grau p.a., a saber: Triton X100 2 % em água destilada, NH_4OH 12,5 % em água destilada e acetona, separadamente. Para este

experimento, amostras de unhas com uma massa de cerca de 100 mg foram irradiadas por 8 h sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ do reator IEA-R1m, sendo então submetidas a medida da atividade gama antes e depois da lavagem. A operação de lavagem foi realizada com 10 mL de cada uma das soluções e sob agitação mecânica de 30 minutos.

Tendo os valores das taxas de contagens dos radioisótopos presentes nas unhas, antes e depois da operação de lavagem, foram calculadas as porcentagens dos elementos remanescentes após o processo de lavagem. Os resultados destes ensaios são mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Porcentagem dos elementos remanescentes nas unhas (R) após a lavagem com diferentes soluções de reagentes.

Elementos	R, %		
	Acetona	NH ₄ OH 12,5 %	Triton X100 2 %
As	95,1	76,5-113,3	81,5-109,7
Br	96,7-105,9	28,4-33,0	11,0-35,4
Ca	100,0	85,1-107,1	72,4-109,1
Cd	100,0	100,0	80,1
Co	84,1	26,6-47,6	83,0-101,7
Cr	100,0	71,6-90,3	70,1-94,5
Fe	100,0	85,0-101,5	69,5-102,8
K	72,5	2,3-19,6	27,5-34,1
La	86,2-109,4	83,7-92,3	74,4-103,5
Na	90,7-114,6	2,8-29,7	27,5-34,1
Sb	85,7-94,8	75,0-85,4	86,6-108,8
Se	93,8	60,1-76,0	59,1-84,3
Zn	100,0	87,8-103,1	91,4-108,0

Obs. Para alguns elementos são apresentadas faixas de R obtidas.

Os resultados obtidos nestes experimentos mostraram que com a acetona não há

praticamente a remoção dos elementos analisados. Já com a solução de NH_4OH 12,5 % foi verificada a remoção parcial dos elementos Sb e Zn, considerados componentes intrínsecos da unha. A solução de Triton X100 2 % foi a mais eficiente, porque possibilitou a remoção de Br, K e Na, elementos de origem exógena, não afetando os elementos intrínsecos (Sb e Zn). Desta forma, a lavagem das unhas sob agitação mecânica com o detergente inorgânico Triton X100 por um período de 30 min indicou ser altamente viável.

Realizaram-se uma outra série de experimentos com a solução de Triton X100 para a lavagem das unhas, para os cálculos das porcentagens dos elementos eliminadas (E) pelo processo de lavagem.

- Primeiro experimento: determinação das porcentagens dos elementos eliminados por meio da medida da atividade dos radioisótopos presentes na solução de lavagem, os quais foram extraídos da amostra de unha não lavada tornada radioativa por meio de uma irradiação longa de 8 h e fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Os resultados obtidos neste experimento são apresentados na Tabela 3.8.

Os resultados de E apresentados na Tabela 3.8 estão, para a maioria dos elementos, condizentes com os resultados de R apresentados na Tabela 3.7, obtidos nas lavagens com Triton X100, isto é, por exemplo para os elementos como Cr, Fe e Zn, as porcentagens de eliminação destes elementos foi muito pequena.

Para alguns elementos, os valores de R obtidos na Tabela 3.8 são bastante diferentes aos da Tabela 3.7 devido, provavelmente, a níveis diferentes de contaminação entre as unhas utilizadas por estes elementos de origem exógena.

Tabela 3.8. Porcentagens de elementos eliminadas (E) e remanescentes (R) na lavagem das unhas com solução de Triton X100 2 %.

Elemento	E, %	100 - E = R, %
Br	86,7 - 92,6	13,3 - 7,4
Ca	0 (*) - 10,7	100 - 84,3
Cd	N.D.	N.D.
Co	71,0 - 72,6	29,0 - 27,4
Cr	2,7 - 5,2	97,3 - 94,8
Fe	0 - 4,2	100 - 95,8
K	97,2	2,8
La	2,4	97,6
Na	92,7	7,3
Sb	0,5 - 12,3	95,5 - 87,7
Se	28,4	71,6
Zn	0 - 0,4	100 - 99,6

(*). Indica que em alguma amostra o elemento não foi eliminado.

- Segundo experimento: realização de duas lavagens para cada amostra, para estabelecimento do número de operações de lavagens necessárias. Neste experimento, cada amostra foi irradiada por três vezes, por meio de uma ativação curta de 5 min e fluxo de nêutrons térmicos de $4,2 \cdot 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A primeira irradiação foi feita com a amostra não lavada; as outras duas foram feitas após a primeira e a segunda lavagem, respectivamente. A diferença entre as concentrações dos elementos presentes após cada irradiação permitiu

calcular as porcentagens eliminadas E para cada elemento em cada um dos processos de lavagem executados. Os resultados obtidos neste experimento são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9. Porcentagens de elementos eliminadas (E) nas lavagens das unhas com solução de Triton X100 2 %.

Elemento	E, %							
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4	
	1ª lav. ^a	2ª lav.	1ª lav.	2ª lav.	1ª lav.	2ª lav.	1ª lav.	2ª lav.
Al	40,9	2,9	55,6	0 ^b	53,6	0	N.D. ^c	N.D.
Cl	64,3	9,3	70,8	10,7	35,0	8,3	37,9	7,2
K	81,9	0	88,2	0	85,9	0,2	90,0	0
Mg	N.D.	N.D.	31,4	7,0	N.D.	N.D.	33,3	2,5
Mn	N.D.	N.D.	58,6	8,8	41,4	3,8	48,9	0
Na	56,5	4,5	66,3	5,4	56,2	8,0	60,7	7,5

- a. Indica qual a operação de lavagem da amostra (1ª ou 2ª).
- b. Indica que o elemento não foi eliminado nesta lavagem.
- c. Indica que o elemento não foi detectado na solução de lavagem da etapa correspondente.

Os resultados apresentados na Tabela 3.9 indicam que uma única operação de lavagem com solução de Triton X100 2 % é suficiente para a remoção da maioria dos contaminantes de origem externa, uma vez que as porcentagens dos elementos eliminadas após a segunda operação de lavagem foram, em geral, muito inferiores às apresentadas na primeira lavagem.

Após a execução destes ensaios experimentais, definiram-se as condições de lavagem a serem empregadas nas amostras de aparas de unhas, utilizando-se apenas uma lavagem sob agitação mecânica por 30 min com uma solução de detergente Triton X100 2% em água, seguida de sua remoção posterior com água deionizada e uma lavagem final

da amostra com acetona p.a. da Merck, para facilitar a secagem.

3.2.3. Análise dos materiais biológicos de referência certificados

Para avaliar a precisão e a exatidão do método de análise utilizado, foram realizadas as análises dos materiais de referência certificados Bovine Liver 1577b e Oyster Tissue 1566a, procedentes do National Institute of Standards and Technology (NIST), USA.

Para análise destes materiais, foram utilizadas subamostras com cerca de 150 a 200 mg e as condições experimentais foram as mesmas da análise de unhas e de cabelos descritos no item 3.1.6. Foram realizadas doze determinações para cada material, sendo que as amostras do material de referência foram irradiadas juntamente com as amostras de unhas ou com as amostras de cabelos, durante o decorrer das análises. Estes resultados individuais são apresentados no Apêndice 2, sendo que as suas médias aritméticas e respectivos desvios padrões são apresentados no item 4.1, do Capítulo 4

Para expressar os resultados destas análises na base seca do material, foram feitas as determinações das percentagens de perda a 85° C, conforme recomendado nos respectivos certificados de análise, até a obtenção de peso constante nesta secagem. Os valores médios de perda de peso obtidos foram 7,18 % para Bovine Liver e 5,97 % para Oyster Tissue.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira parte deste capítulo serão apresentados os dados obtidos nas análises realizadas nos materiais biológicos de referência para a avaliação da qualidade dos resultados e na segunda parte, os resultados das análises de amostras de unhas dos indivíduos pertencentes ao grupo CF (pacientes portadores de fibrose cística) e dos indivíduos pertencentes aos grupos controle (pessoas saudáveis) de crianças e adultos. Finalizando este capítulo, na terceira parte serão apresentados os resultados obtidos para as amostras de cabelos humanos, visando estudar as possíveis correlações entre os teores dos elementos presentes nas unhas e cabelos.

4.1 Análise dos materiais biológicos de referência

Na Tabela 4.1 estão apresentadas as médias aritméticas e respectivos desvios padrões de cada um dos elementos obtidos na análise de materiais de referência Bovine Liver e Oyster Tissue, juntamente com os valores dos seus certificados (NIST, 1991; NIST, 1989). Os resultados individuais das análises dos materiais de referência se encontram no Apêndice 2.

Os resultados médios obtidos nos materiais de referência foram normalizados em relação aos dados dos certificados e estes valores são apresentados nas Figuras 4.1 para o

material Bovine Liver e 4.2 para o material Oyster Tissue, visando uma melhor observação dos erros percentuais e dos desvios padrões relativos para cada elemento determinado.

Tabela 4.1. Concentrações médias de elementos traço nos materiais de referência Bovine Liver 1577b e Oyster Tissue 1566a.

Elementos	Bovine Liver		Oyster Tissue	
	Este Trabalho	Valor Certificado	Este Trabalho	Valor Certificado
Al (µg g ⁻¹)	N.D. ^a	(3) ^b	220±52 ^c	202,5±12,5
As (µg kg ⁻¹)	N.D.	(50)	13778±1778	14000±1200
Br (µg g ⁻¹)	10,9±0,8	(9,7)	65,0±7,7	-----
Ca (µg g ⁻¹)	95±59	116±4	2095±156	1960±190
Cd (µg kg ⁻¹)	580±130	500±30	4299±452	4150±380
Cl (µg g ⁻¹)	2510±243	2780±60	7609±585	8290±140
Co (µg kg ⁻¹)	0,22±0,03	(0,25)	0,49±0,07	0,57±0,11
Cr (µg kg ⁻¹)	273±69	-----	1,62±0,37	1,43±0,46
Cu (µg g ⁻¹)	173±25	160±8	81±12	66,3±4,3
Fe (µg g ⁻¹)	175±35	184±15	545±22	539±15
K (µg g ⁻¹)	10328±1120	9940±20	8241±840	7900±470
Mg (µg g ⁻¹)	628±83	601±28	1334±210	1180±170
Mn (µg g ⁻¹)	10,08±0,85	10,5±1,7	11,9±1,0	12,3±1,5
Na (µg g ⁻¹)	2383±193	2420±60	4013±227	4170±130
Se (µg kg ⁻¹)	803±42	730±60	2299±75	2210± 240
Zn (µg g ⁻¹)	132,7±6,9	127±16	899±54	830±57

- a. Indica elemento não detectado ou não determinado.
- b. Números entre parênteses são valores informativos.
- c. Média aritmética e desvio padrão de 4 a 12 determinações.

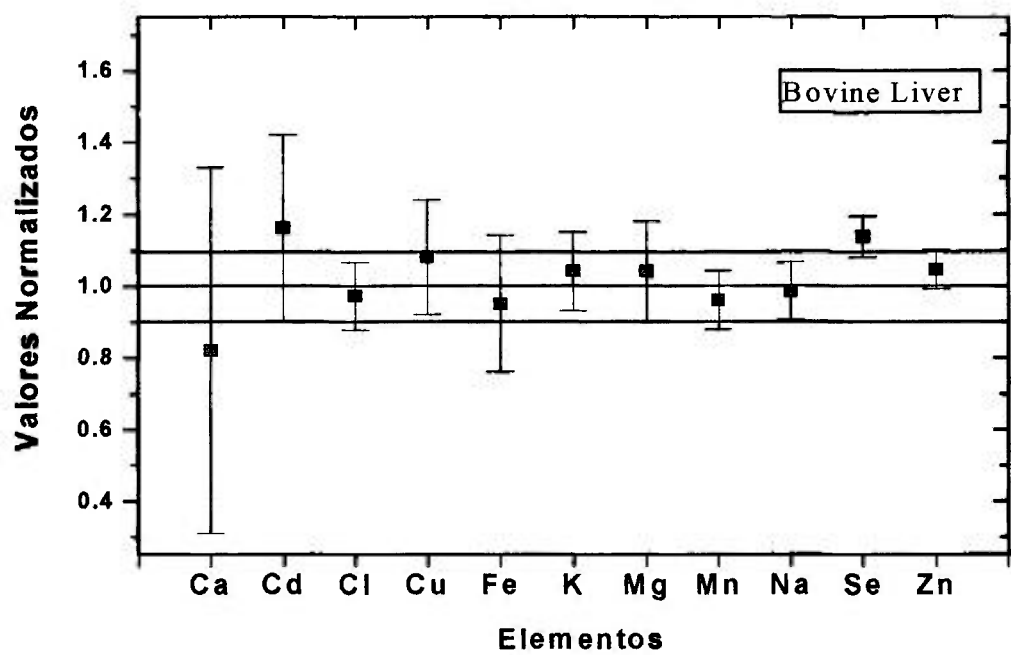


Fig. 4.1. Valores normalizados em relação aos dados do certificado para o material de referência Bovine Liver 1577b.

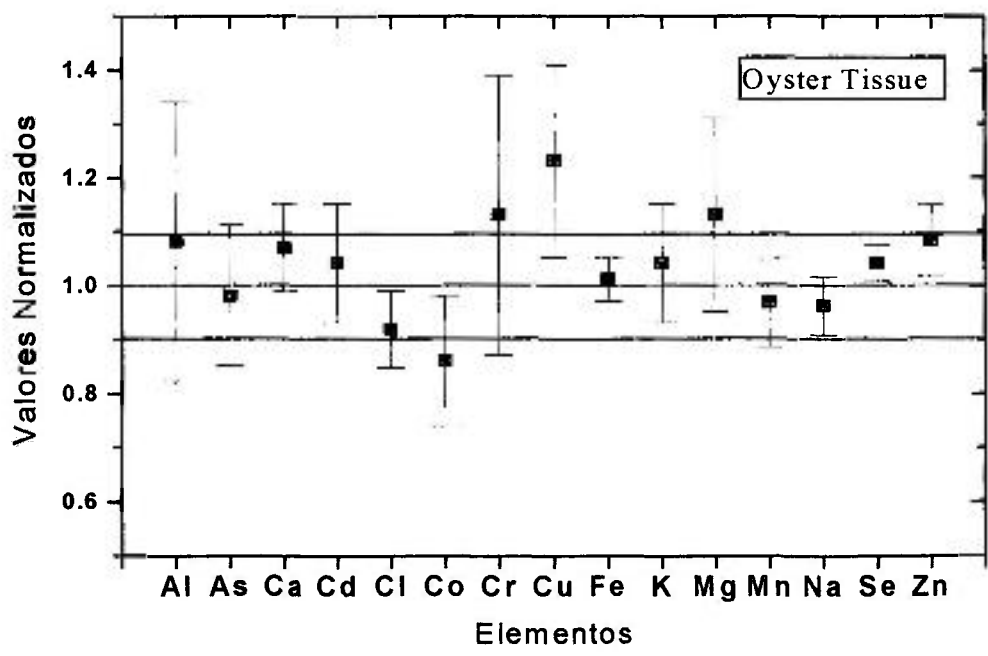


Fig. 4.2. Valores normalizados em relação aos dados do certificado para o material de referência Oyster Tissue 1566a.

A comparação dos resultados obtidos com os valores certificados mostrou que, em geral, há uma boa concordância, com erros percentuais inferiores a 13 % e foi verificada também uma boa precisão dos dados obtidos, com desvios padrões relativos, em geral, inferiores a 10 %, para a maioria dos elementos analisados.

Os resultados menos precisos e exatos foram obtidos para os elementos Ca em Bovine Liver e Cu em Oyster Tissue. A falta de reprodutibilidade na análise de Ca se deve às baixas taxas de contagens obtidas na medida do pico de 1297 keV do ^{47}Ca . O pico principal de 159 keV do ^{47}Ca não foi detectado devido a interferência da radiação de freamento (“bremstrahlung”) do ^{32}P . Já para o caso do Cu, se deve às baixas taxas de contagens obtidas na medida do pico de 1039 keV do ^{66}Cu e também à interferência do pico de 1038,8 keV do radioisótopo ^{135}I . O ^{135}I é formado pela fissão do urânio e o certificado do material Oyster Tissue (NIST, 1989) apresenta $0,132 \pm 0,012 \mu\text{g.g}^{-1}$ de U. A presença de ^{135}I na amostra do material Oyster Tissue analisada foi também confirmada pela existência de um segundo pico característico para este radioisótopo, em 1361,5 keV (IAEA, 1990).

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos foram elaboradas cartas de controle para os materiais certificados, com a determinação do Z-score. Segundo BODE e VAN DIJK (1996), o valor de Z para a concentração de um elemento i (Z_i) pode ser calculado por meio da relação:

$$Z_i = \frac{C_i - C_{\text{ref},i}}{(\sigma_i^2 + \sigma_{\text{ref},i}^2)^{1/2}} \quad (4.1)$$

onde C_i é o valor da concentração do elemento i determinado na análise;

$C_{ref,i}$ é a concentração do elemento i no valor certificado;

σ_i é a incerteza da concentração obtido para o elemento i (desvio padrão) e

$\sigma_{ref,i}$ é a incerteza do valor certificado do elemento i .

Os resultados críticos na carta de controle do Z-score se referem aos valores determinados de Z chegam a níveis denominados de “alarme”, ou seja, quando $|Z| > 2$, e de valores “fora-de-controle”, quando $|Z| > 3$.

Em geral, na análise por ativação instrumental, para a aceitação dos resultados se utiliza o critério de $|Z| < 3$, o que significa que os resultados da amostra controle estão dentro da faixa de valor apresentado no certificado a um nível de confiança de 99 % (BODE e VAN DIJK, 1996; VIEIRA, 1998).

A seguir, são apresentadas as cartas de controle elaboradas para os materiais Bovine Liver e Oyster Tissue nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.

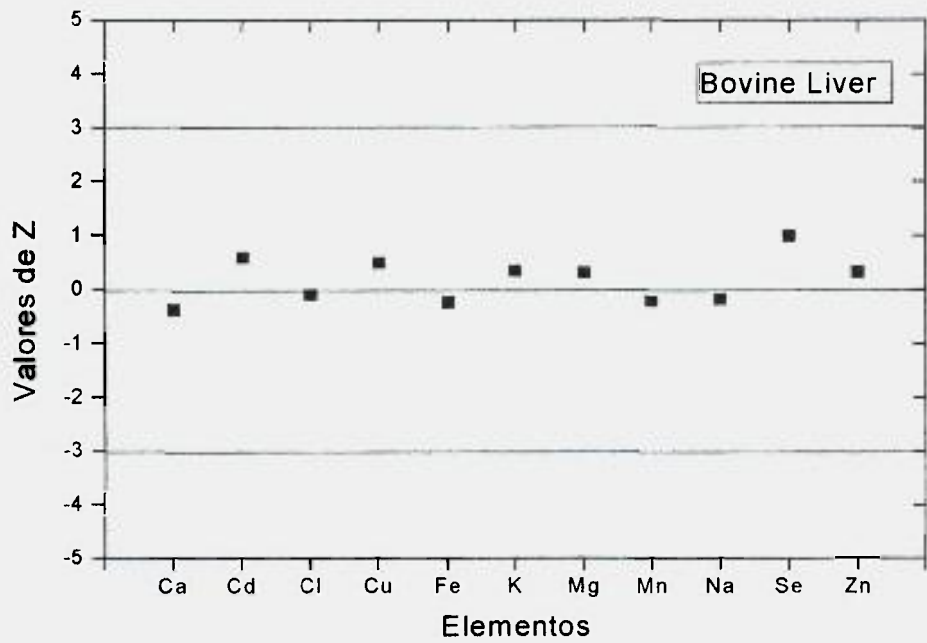


Fig. 4.3. Carta de controle para o material certificado Bovine Liver.

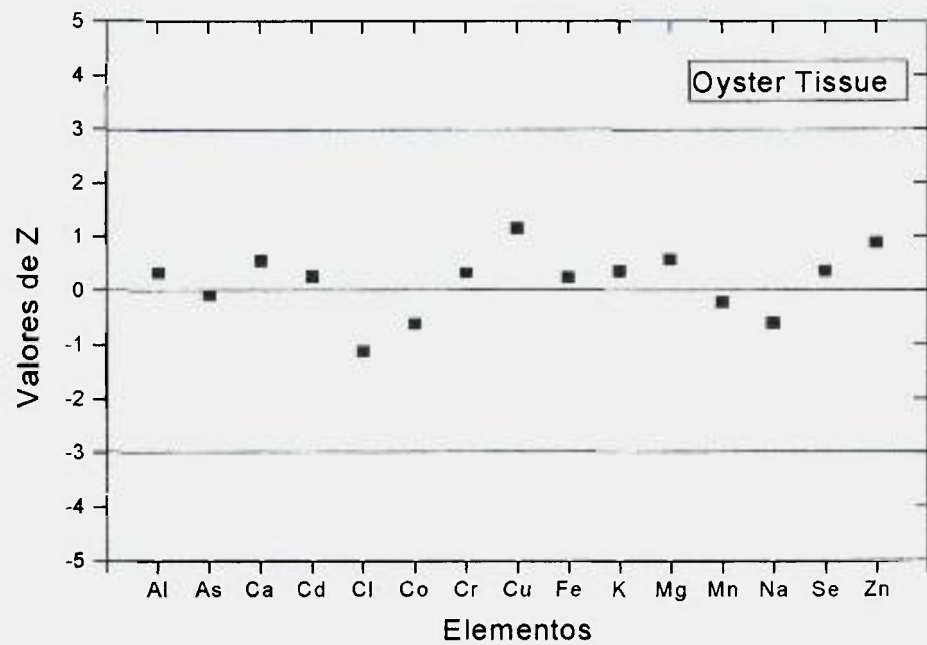


Fig. 4.4. Carta de controle para o material certificado Oyster Tissue.

A análise das cartas de controle mostra que a maioria dos elementos determinados apresentou valores de $|Z| < 1$. Apenas para os elementos Cl ($Z = -1,15$) e Cu ($Z = 1,13$) em Oyster Tissue houve a indicação de mudanças, sendo que o resultado obtido pela carta de controle para o Cu neste material pode ser explicado pelo problema relativo a interferência do ^{135}I , conforme já foi citado anteriormente.

4.2 Análise das amostras de unhas

Aplicando o método instrumental de ativação com nêutrons à análise de unhas, foram determinados os seguintes elementos: Al, As, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se e Zn. Os resultados individuais das análises de amostras de unhas para os grupos de indivíduos estudados se encontram no Apêndice 3.

A partir destes resultados individuais obtidos, foram calculados os parâmetros estatísticos das médias aritmética e geométrica com os seus respectivos desvios padrões, as medianas e as faixas de concentrações, sendo estes resultados apresentados a seguir, da Tabela 4.2 a Tabela 4.7.

Foram também elaborados os gráficos das Figuras 4.5 e 4.6, referentes às médias aritméticas das concentrações de elementos obtidos nas unhas para o grupo CF e controle de crianças, para as unhas dos pés e das mãos, respectivamente. O objetivo da apresentação destes gráficos foi o de proporcionar uma melhor visualização das diferenças entre os teores médios dos elementos determinados.

Tabela 4.2 Concentrações de elementos nas unhas dos pés de crianças portadoras de CF.

Elemento	Número de Amostras	$X_A \pm s_A$	Intervalo de Concentração	$X_G \times \div s_G$	Mediana
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	399 $\pm$ 456	5,1 - 1696	208,2 $\times\div$ 3,8	236,0
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22	176 $\pm$ 175	38 - 756	128,7 $\times\div$ 2,1	130,6
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	3,3 $\pm$ 2,5	0,9 - 6,9	3,0 $\times\div$ 1,6	3,0
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	1493 $\pm$ 975	609 - 5212	1311,0 $\times\div$ 1,6	1273,5
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	16	1051 $\pm$ 684	210 - 1953	786,7 $\times\div$ 2,4	1050,0
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	21	2216 $\pm$ 3095	511 - 10147	1229,3 $\times\div$ 2,5	1003,0
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22	135 $\pm$ 152	14 - 695	86,3 $\times\div$ 2,6	86,7
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22	971 $\pm$ 607	165 - 2276	773,8 $\times\div$ 2,1	784,0
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	11	8,0 $\pm$ 9,8	0,45 - 31	3,8 $\times\div$ 3,8	4,7
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	185 $\pm$ 198	13 - 664	101,5 $\times\div$ 3,3	127,3
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	20	260 $\pm$ 203	27 - 996	201,8 $\times\div$ 2,2	197,0
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	20	222 $\pm$ 204	4 - 791	134,4 $\times\div$ 3,5	159,5
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	21	2,3 $\pm$ 2,0	0,12 - 8,6	1,9 $\times\div$ 2,1	1,6
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	20	490 $\pm$ 218	214 - 885	442,4 $\times\div$ 1,6	438,4
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22	505 $\pm$ 120	300 - 810	489,1 $\times\div$ 1,3	510,5
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	21	155 $\pm$ 99	75 - 495	136,1 $\times\div$ 1,7	118,5

$X_A \pm s_A$ - média aritmética e seu desvio padrão.

$X_G \times \div s_G$ - média geométrica e seu desvio padrão.

Tabela 4.3 Concentrações de elementos nas unhas das mãos de crianças portadoras de CF.

Elemento	Número de amostras	$X_A \pm s_A$	Intervalo de Concentração	$X_G \times \div s_G$	Mediana
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	223 $\pm$ 208	48 - 735	154,61 $\times\div$ 2,4	127,5
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	18	103 $\pm$ 65	36 - 250	87,3 $\times\div$ 1,8	75,4
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	5,5 $\pm$ 3,2	3,5 - 13,7	4,7 $\times\div$ 1,8	4,5
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	1306 $\pm$ 767	608 - 3858	1168,1 $\times\div$ 1,6	939,5
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	18	1361 $\pm$ 1366	27 - 4566	693,8 $\times\div$ 4,1	902,0
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	1566 $\pm$ 602	699 - 2608	1450,0 $\times\div$ 1,5	1540,5
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	21	136 $\pm$ 130	9,9 - 524	93,8 $\times\div$ 2,5	88,7
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22	1509 $\pm$ 1270	211 - 5015	1141,8 $\times\div$ 2,2	1241,5
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	18	42 $\pm$ 66	9,1 - 260	13,7 $\times\div$ 4,8	9,6
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	199 $\pm$ 214	102 - 1015	134,6 $\times\div$ 2,4	123,9
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	162 $\pm$ 114	24 - 351	118,8 $\times\div$ 2,4	146,1
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	21	140 $\pm$ 135	0,18 - 460	50,9 $\times\div$ 8,5	109,0
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	1,7 $\pm$ 1,8	0,75 - 6,3	1,1 $\times\div$ 2,5	0,98
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	416 $\pm$ 262	30 - 1078	307,6 $\times\div$ 2,6	410,5
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	22	577 $\pm$ 143	348 - 1024	561,9 $\times\div$ 1,3	688,5
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	141 $\pm$ 42	55 - 221	134,3 $\times\div$ 1,4	136,1

Tabela 4.4 Concentrações de elementos nas unhas dos pés do grupo controle de crianças.

Elemento	Número de amostras	$X_A \pm s_A$	Intervalo de Concentração	$X_G \times \div s_G$	Mediana
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	353 $\pm$ 307	90 - 1084	261,9 $\times \div$ 2,2	257,9
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	10	93 $\pm$ 43	26,4 - 165,3	82,7 $\times \div$ 1,8	94,5
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	1,35 $\pm$ 0,88	0,57 - 3,61	1,2 $\times \div$ 1,7	1,1
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	1321 $\pm$ 592	548 - 2562	1205,1 $\times \div$ 1,6	1275,0
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	9	834 $\pm$ 845	275 - 2486	583,8 $\times \div$ 2,3	405,0
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	404 $\pm$ 305	160 - 1162	335,3 $\times \div$ 1,8	299,8
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	9	87 $\pm$ 33	54,2 - 151,6	81,7 $\times \div$ 1,4	79,5
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	10	2391 $\pm$ 2670	406 - 8407	1416,3 $\times \div$ 2,9	1363,0
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8	13 $\pm$ 12	4,1 - 39,4	10,0 $\times \div$ 2,1	7,2
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	198 $\pm$ 156	57,2 - 582,1	155,6 $\times \div$ 2,1	163,6
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	427 $\pm$ 409	82 - 1339	284,1 $\times \div$ 2,6	315,0
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	207 $\pm$ 105	111 - 426	187,4 $\times \div$ 1,6	175,0
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	1,6 $\pm$ 1,1	0,19 - 3,2	1,2 $\times \div$ 2,3	1,3
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	398 $\pm$ 467	73 - 1304	240,1 $\times \div$ 2,7	195,1
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	10	507 $\pm$ 90	394 - 654	499,8 $\times \div$ 1,2	492,5
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	180 $\pm$ 136	83 - 526	150,3 $\times \div$ 1,8	125,5

Tabela 4.5 Concentrações de elementos nas unhas das mãos do grupo controle de crianças.

Elemento	Número de amostras	$X_A \pm s_A$	Intervalo de Concentração	$X_G \times \div s_G$	Mediana
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	218 $\pm$ 92	79 - 354	198,0 $\times \div$ 1,6	223,3
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	10	221 $\pm$ 415	44 - 1397	109,5 $\times \div$ 2,7	77,5
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	4,0 $\pm$ 2,2	1,81 - 9,14	3,6 $\times \div$ 1,6	3,6
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	1145 $\pm$ 430	343 - 1926	1054,8 $\times \div$ 1,6	1114,0
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	9	975 $\pm$ 1058	129 - 3157	583,3 $\times \div$ 3,0	572,5
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	826 $\pm$ 323	361 - 1508	770,9 $\times \div$ 1,5	796,0
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	10	191 $\pm$ 312	66 - 1078	115,5 $\times \div$ 2,3	91,0
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	10	2465 $\pm$ 4272	523 - 14455	1279,9 $\times \div$ 2,7	1132,0
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	22 $\pm$ 17	3,1 - 55,0	15,4 $\times \div$ 2,6	20,9
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	150 $\pm$ 71	50,7 - 246,1	133,0 $\times \div$ 1,7	137,1
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	471 $\pm$ 606	25 - 1963	223,1 $\times \div$ 3,9	271,0
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	150 $\pm$ 68	51 - 298	135,4 $\times \div$ 1,6	156,0
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	1,58 $\pm$ 0,87	0,503 - 2,954	1,3 $\times \div$ 1,9	1,7
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	215 $\pm$ 160	78,9 - 478,6	170,6 $\times \div$ 2,0	125,0
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	10	529 $\pm$ 136	359 - 809	514,0 $\times \div$ 1,3	520,0
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10	189 $\pm$ 142	99 - 566	161,4 $\times \div$ 1,7	143,6

Tabela 4.6 Concentrações de elementos nas unhas dos pés do grupo controle de adultos.

Elemento	Número de amostras	$X_A \pm s_A$	Intervalo de Concentração	$X_G \times \div s_G$	Mediana
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	59 $\pm$ 59	10,3 - 257,7	41,5 $\times\div$ 2,3	36,5
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	19	62 $\pm$ 20	33,0 - 102,4	58,8 $\times\div$ 1,4	64,1
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	2,01 $\pm$ 0,59	1,08 - 3,00	1,9 $\times\div$ 1,3	1,8
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	979 $\pm$ 398	465 - 1965	913,6 $\times\div$ 1,5	901,0
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	14	378 $\pm$ 430	73 - 1745	258,8 $\times\div$ 2,3	228,0
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	352 $\pm$ 147	137 - 633	323,1 $\times\div$ 1,5	320,0
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	19	41 $\pm$ 31	15,8 - 155,6	35,0 $\times\div$ 1,7	32,8
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	19	1389 $\pm$ 1463	129 - 4702	745,1 $\times\div$ 3,3	859,0
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	16	13,2 $\pm$ 9,4	3,2 - 29,2	10,2 $\times\div$ 2,1	9,1
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	38 $\pm$ 41	7,4 - 160,2	24,9 $\times\div$ 2,4	22,5
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	241 $\pm$ 191	18 - 817	172,7 $\times\div$ 2,6	196,7
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	146 $\pm$ 71	54 - 388	132,5 $\times\div$ 1,6	134,0
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	18	0,41 $\pm$ 0,30	0,11 - 1,3	0,3 $\times\div$ 1,8	0,4
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	172 $\pm$ 106	52 - 500	148,2 $\times\div$ 1,7	138,9
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	19	564 $\pm$ 107	405 - 740	554,0 $\times\div$ 1,2	589,0
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19	114 $\pm$ 40	76 - 236	109,2 $\times\div$ 1,3	102,8

Tabela 4.7 Concentrações de elementos nas unhas das mãos do grupo controle de adultos.

Elemento	Número de Amostras	$X_A \pm s_A$	Intervalo de Concentração	$X_G \times \div s_G$	Mediana
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	26	71 $\pm$ 46	7,6 - 207,0	56,1 $\times\div$ 2,1	52,5
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	25	57 $\pm$ 26	20 - 115	51,8 $\times\div$ 1,6	50,0
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	25	4,3 $\pm$ 5,1	0,64 - 18,80	2,5 $\times\div$ 2,6	1,7
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28	963 $\pm$ 414	257 - 2120	873,3 $\times\div$ 1,6	866,0
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	27	318 $\pm$ 211	41 - 995	253,2 $\times\div$ 2,1	261,0
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28	605 $\pm$ 341	121 - 1424	512,8 $\times\div$ 1,8	541,0
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	28	50 $\pm$ 33	12,5 - 132,0	41,8 $\times\div$ 1,8	39,5
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	24	527 $\pm$ 318	103 - 1539	445,6 $\times\div$ 1,8	466,5
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22	8,0 $\pm$ 4,8	1,7 - 18,8	6,4 $\times\div$ 2,1	7,6
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28	32 $\pm$ 16	11,4 - 69,2	27,9 $\times\div$ 1,7	29,3
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	23	113 $\pm$ 74	20 - 229	91,0 $\times\div$ 2,0	92,0
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28	96 $\pm$ 49	40 - 298	135,4 $\times\div$ 1,6	156,0
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28	0,59 $\pm$ 0,56	0,15 - 3,17	0,5 $\times\div$ 1,8	0,5
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28	212 $\pm$ 128	36,3 - 553,0	177,2 $\times\div$ 1,9	168,4
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	28	669 $\pm$ 126	440 - 927	657,0 $\times\div$ 1,2	675,5
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28	119 $\pm$ 25	82 - 193	116,9 $\times\div$ 1,2	116,5

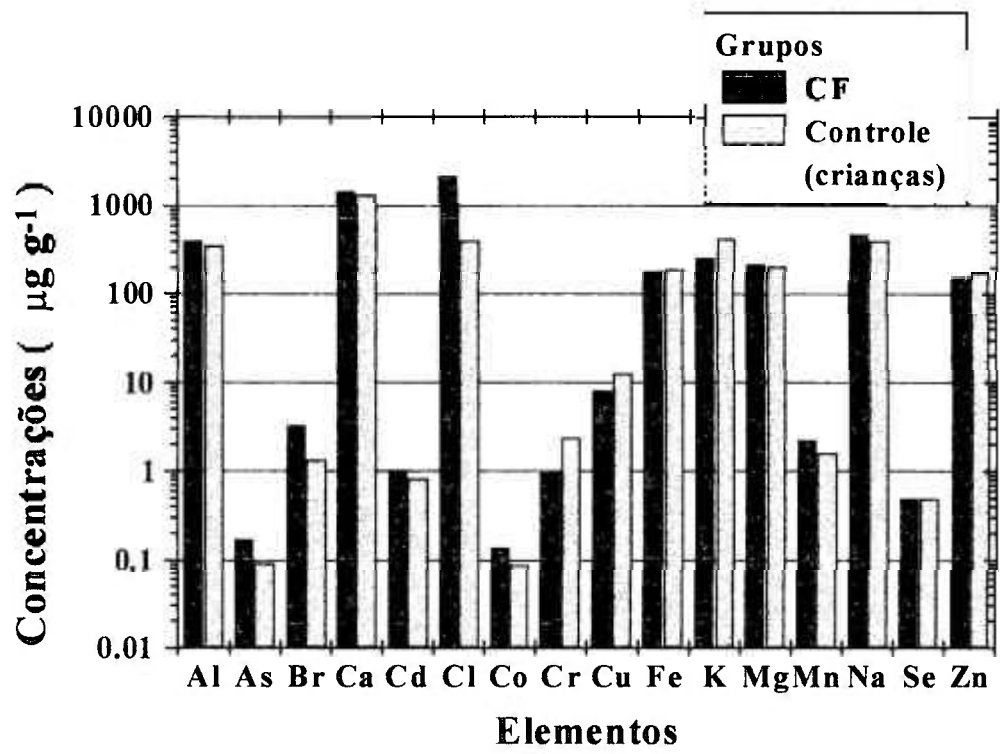


Fig. 4.5. Gráfico dos resultados das médias aritméticas obtidos para as unhas dos pés.

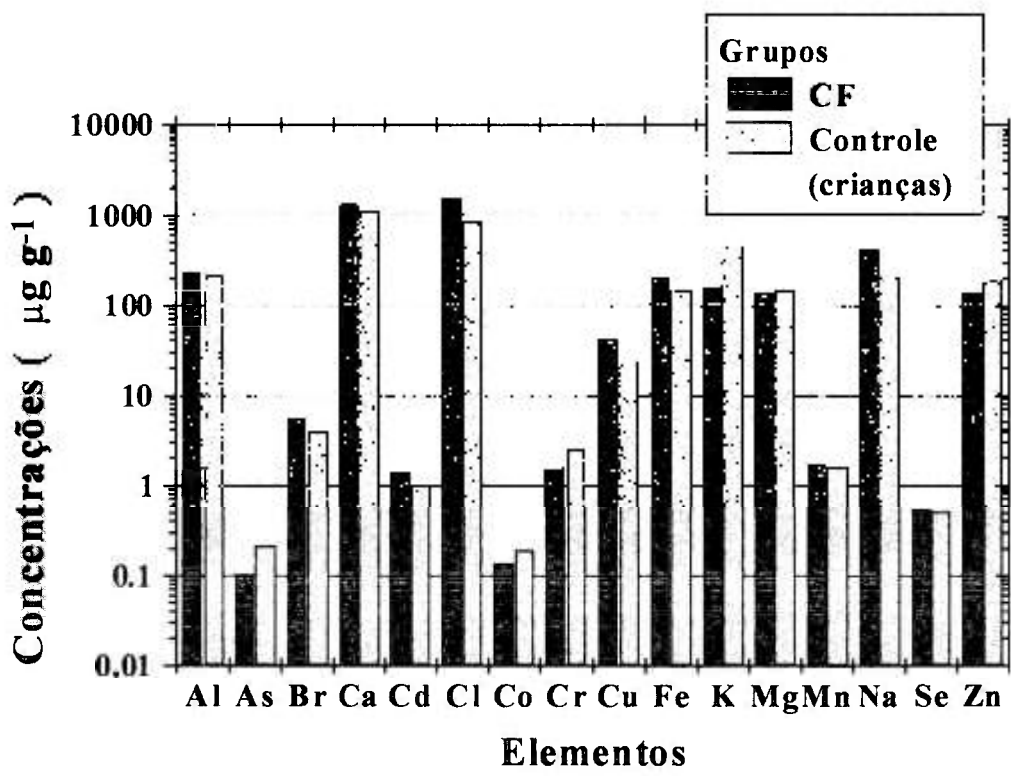


Fig. 4.6. Gráfico dos resultados das médias aritméticas obtidos para as unhas das mãos.

Para verificar se as concentrações dos elementos obtidas apresentam diferenças significativas, foi feita a análise da variância, denominada ANOVA, aos resultados. A realização desta análise envolveu :

- (1) a análise das variâncias das concentrações dos elementos obtidas nas unhas das mãos, quando comparadas com as dos pés dos indivíduos de um mesmo grupo.
- (2) para grupos distintos, analisaram-se as variâncias das concentrações dos elementos presentes primeiramente nas unhas das mãos para cada grupo e, a seguir, nas unhas dos pés.

Objetivando verificar se as variâncias das concentrações dos elementos analisados são significativamente diferentes, foi aplicado o teste F. Este teste foi aplicado a um nível de significância de 5 % ($\alpha = 0,05$), e os valores de F determinados a partir dos resultados das Tabelas 4.2 a 4.7.

Na Tabela 4.8 estão os valores de F calculados para comparar os resultados obtidos nas unhas das mãos com as dos pés.

Na Tabela 4.9 estão os valores de F calculados para comparar os resultados obtidos para diferentes grupos de indivíduos.

Estes valores de F determinados classificam os grupos de indivíduos como significativamente diferentes quando $F > 4$ e $p < 0,05$ (VIEIRA, 1998).

Tabela 4.8. Valores de F calculados para comparação entre os resultados obtidos.

Elemento	Grupo CF mãos x pés	Controle de crianças mãos x pés	Controle de adultos mãos x pés
Al	2,71	1,79	0,5289
As	0,320	1,00	0,651
Br	8,03	13,0	3,60
Ca	0,151	0,548	0,840
Cd	0,784	0,0965	0,360
Cl	1,28	9,05	9,30
Co	0,0198	0,214	0,868
Cr	3,26	6,41	7,90
Cu	2,00	5,36	4,96
Fe	0,477	12,6	0,531
K	3,81	0,0367	8,76
Mg	2,29	2,07	7,91
Mn	1,18	3,43E-6	1,65
Na	0,576	0,301	1,26
Se	0,240	0,182	8,88
Zn	3,60	0,0292	0,288

Obs.: - 2ª coluna: F calculados usando dados das Tabelas 4.2 e 4.3.

- 3ª coluna: F calculados usando dados das Tabelas 4.4 e 4.5.

- 4ª coluna: F calculados usando dados das Tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.9 Valores de F entre os grupos de populações.

Elemento	CF e Ccr (mãos)	CF e Ccr (pés)	Cad e Ccr (mãos)	Cad x Ccr (pés)
Al	0,00714	0,0855	41,2	16,8
As	0,0111	1,24	4,38	7,77
Br	1,58	14,9	0,980	5,80
Ca	2,85	0,240	1,43	0,327
Cd	0,960	1,10	9,78	2,95
Cl	7,97	3,35	3,16	0,393
Co	0,423	1,22	5,82	2,88
Cr	10,3	5,48	7,95	1,61
Cu	1,11	1,08	12,7	2,33E-4
Fe	0,477	0,0484	71,3	18,2
K	4,61	1,65	8,09	2,82
Mg	0,0436	0,0472	7,01	3,44
Mn	0,242	0,840	16,8	19,9
Na	5,62	2,80	0,00436	1,66
Se	0,794	0,277	8,72	2,05
Zn	2,22	0,553	6,49	3,71

CF - grupo portador de fibrose cística.
Ccr - grupo controle de crianças.
Cad - grupo controle de adultos.
Obs.: - 2ª coluna: F calculados usando dados das Tabelas 4.3 e 4.5.
- 3ª coluna: F calculados usando dados das Tabelas 4.2 e 4.4.
- 4ª coluna: F calculados usando dados das Tabelas 4.5 e 4.7.
- 5ª coluna: F calculados usando dados das Tabelas 4.4 e 4.6.

4.2.1 Comparação entre os resultados obtidos nas unhas dos pés e das mãos das crianças portadoras de CF

O sumário estatístico dos resultados obtidos para as análises das unhas dos pés e das mãos do grupo CF estão apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente.

Os valores de F determinados para o teste da análise de variância, a um nível de significância de 5 %, apresentado na Tabela 4.8 , indicam diferenças significativas entre as

unhas das mãos e dos pés do grupo CF apenas para o elemento Br que apresentou maiores concentrações para as unhas das mãos.

4.2.2 Comparação entre os resultados obtidos nas unhas dos pés e mãos de crianças do grupo controle

A análise de variância, pelos valores de F apresentados na terceira coluna da Tabela 4.8, indica que há diferenças significativas entre os resultados das unhas das mãos e dos pés do grupo controle de crianças para os elementos Br, Cl, Cu e Fe, que apresentaram maiores concentrações para as unhas das mãos e também foram encontradas diferenças significativas para o elemento Cr, que apresentou maiores concentrações para as unhas dos pés.

4.2.3 Comparação entre as concentrações de elementos obtidos nas unhas dos pés e das mãos de adultos do grupo controle

A análise de variância, pelos valores de F apresentados na Tabela 4.8 (4ª coluna), indica que há diferenças significativas entre os resultados obtidos para as unhas das mãos e dos pés do grupo controle de adultos para os elementos Cl e Mg, nos quais as concentrações mais altas foram apresentadas pelas unhas das mãos e também para os elementos Cr, Cu, K e Se, cujas concentrações mais altas foram obtidas para as unhas dos pés.

A comparação dos resultados mostrou que as unhas das mãos apresentam teores de

determinados elementos diferentes dos de unhas dos pés, dentro de um mesmo grupo de indivíduos. Somente para os elementos Al, As, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, Na e Zn as concentrações nas unhas das mãos não apresentaram diferenças significativas em relação às dos pés.

4.2.4 Comparação entre os resultados obtidos para diferentes grupos de indivíduos

A análise de variância, realizada por meio dos valores de F apresentados na 3ª coluna da Tabela 4.9, indica diferenças significativas entre os resultados das unhas dos pés do grupo CF com os do grupo controle de crianças para os elementos Br e Cr; o elemento Br apresentou maiores concentrações para o grupo CF, enquanto que o elemento Cr apresentou maiores concentrações para o grupo controle de crianças. Para os resultados de F das unhas das mãos (Tabela 4.9, 2ª coluna), foram encontradas diferenças significativas para os elementos Cl e Na, nos quais as concentrações mais elevadas foram encontradas para o grupo CF, e para os elementos Cr e K, em que as maiores concentrações foram obtidas para o grupo controle de crianças.

Os teores mais altos obtidos para Cl e Na para o grupo de pacientes confirmam que diagnose da CF pode ser realizada pela análise destes dois elementos nas unhas das mãos.

A análise de variância, por meio dos valores de F apresentados na 5ª coluna da Tabela 4.9, indica diferenças significativas entre os resultados das unhas dos pés do grupo controle de crianças com aqueles do grupo controle de adultos para os elementos Al, As, Br, Fe e Mn. Para as unhas das mãos (Tabela 4.9, na 4ª coluna), foram verificadas

diferenças significativas para os elementos Al, As, Br, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Se e Zn. Excetuando-se os elementos Br nas unhas dos pés e Se nas unhas das mãos, cujas maiores concentrações médias foram encontradas para o grupo de adultos, os demais elementos foram encontrados em concentrações médias mais elevadas para o grupo de crianças.

A comparação entre os resultados obtidos para as unhas do grupo controle de crianças (Tabelas 4.4 e 4.5) com o adultos (Tabelas 4.6 e 4.7) mostra que as concentrações dos elementos no grupo de crianças foram mais altas ou da mesma ordem de grandeza das dos adultos. Estes resultados estão de acordo com os de CHAUDHARY e col. (1995), que obteve para os elementos Br, Co, Fe, Na e Sb presentes nas unhas uma correlação negativa com a idade.

Esta diferença entre os teores de elementos das unhas do grupo controle de adultos com os do grupo controle de crianças saudáveis indicam a necessidade de subdividir as amostras de acordo com a faixa etária do doador para a análise das unhas, como sugerido por WOODRUFF (1969).

4.2.5 Comparação entre os resultados obtidos em unhas para diferentes grupos de indivíduos com os valores da literatura

A Tabela 4.10 mostra os resultados obtidos nas unhas das mãos do grupo controle adulto com os dados da literatura para comparação. A maioria dos resultados obtidos são da mesma ordem de grandeza ou estão dentro dos limites dos valores apresentados na literatura. A principal dificuldade encontrada na comparação com os valores da literatura

está no pequeno número de dados existentes, bem como devido aos diferentes processos de lavagens das amostras empregados em suas análises.

Tabela 4.10 Comparação dos valores médios das concentrações de elementos nas unhas das mãos do grupo controle de adultos com os valores da literatura.

Elemento	Este trabalho*	Valores da literatura			
		(1)*	(2)*	(3)**	(4)**
Al, µg g ⁻¹	56,1				130 - 930
As, µg kg ⁻¹	51,8	54,5	31,8	362-1970	200 - 3000
Br, µg g ⁻¹	2,5	2,11	2,09	9-10	9
Ca, µg g ⁻¹	873,3	665	482	368-3070	370 - 3400
Cd, µg kg ⁻¹	253,2	----	----	----	80 - 3400
Cl, µg g ⁻¹	512,8	----	----	----	1000 - 3600
Co, µg kg ⁻¹	41,8	42,1	27,5	----	55
Cr, µg kg ⁻¹	445,6	898	1650	6200	5500
Cu, µg g ⁻¹	6,4	----	----	----	18
Fe, µg g ⁻¹	27,9	19,5	13,5	7270	27 - 350
K, µg g ⁻¹	91,0	94,6	49,5	332-3010	360 - 2800
Mg, µg g ⁻¹	135,4	----	----	----	16 - 120
Mn, µg g ⁻¹	0,5	----	----	----	0,04 - 2,1
Na, µg g ⁻¹	177,2	157	138	3,1	330 - 3000
Se, µg kg ⁻¹	657,0	1003	1002	1140 - 800	750 - 8000
Zn, µg g ⁻¹	116,9	149***	149***	73-304	70 - 300

* - Média geométrica; ** - Valores compilados; *** - Média aritmética.

(1) CHAUDHARY e col., 1995.

(2) VANCE e col., 1988.

(3) IYENGAR e col., 1978.

(4) CESAREO, 1988.

A Tabela 4.11 mostra os resultados obtidos nas unhas das mãos dos grupos CF e controle de crianças com os dados da literatura (IAEA, 1972). Somente para Na são apresentados dois valores, sendo um da Agência e outro de VAITSMAN (1992). A comparação dos resultados mostra que os valores da literatura geralmente se apresentam

em intervalos maiores, que englobam os intervalos obtidos no presente trabalho para a maioria dos elementos.

Tabela 4.11 Comparação dos valores médios das concentrações de elementos nas unhas das mãos do grupo CF e do grupo controle de crianças com os valores da literatura.

Elemento	Grupo CF		Grupo Controle (crianças)	
	Este trabalho	Literatura ^a	Este trabalho	Literatura ^a
Al, µg g ⁻¹	48 - 735	35 – 915	79 - 354	43 -860
As, µg kg ⁻¹	36 - 250	100 – 4500	44 - 1397	100 - 1100
Br, µg g ⁻¹	3,5 - 13,7	34.9 - 105	1,81 - 9,14	15,0 - 34,0
Ca, µg g ⁻¹	608 - 3858	424 - 5620	343 - 1926	1010 - 7090
Cd, µg kg ⁻¹	27 - 4566	----	129 - 3157	----
Cl, µg g ⁻¹	699 - 2608	4080 - 15600	361 - 1508	1600 - 6700
Co, µg kg ⁻¹	9,9 - 524	200 - 2000	66 - 1078	150 - 1800
Cr, µg kg ⁻¹	211 - 5015	----	523 - 14455	----
Cu, µg g ⁻¹	9,1 - 260	6 - 64	3,1 - 55.0	3 - 30
Fe, µg g ⁻¹	102 -1015	----	50,7 - 246,1	----
K, µg g ⁻¹	24 - 351	640 - 810	25 - 1963	410 - 2950
Mg, µg g ⁻¹	0,18 - 460	214 - 579	51 - 298	138 - 683
Mn, µg g ⁻¹	0,75 - 6.3	0,25 - 7,47	0,503 - 2,954	0,34 - 7,36
Na, µg g ⁻¹	30 - 1078	2260 - 10860	78.9 - 478.6	134 - 7150
Na, µg g ⁻¹		4000 - 7000 ^b		800 - 2000 ^b
Se, µg kg ⁻¹	348 - 1024	----	359 - 809	----
Zn, µg g ⁻¹	55 - 221	105 - 267	99 - 566	122 - 164

a. Valores obtidos pela IAEA (1972).
b. Valores obtidos somente para Na por VAITSMAN (1992).

Os resultados obtidos para Na apresentam diferenças consideráveis, quando comparados com as duas fontes de literatura consultadas. O presente trabalho apresenta menores concentrações de Na tanto para o grupo controle quanto para o grupo CF, provavelmente devido à diferença no processo de lavagens aplicado, além dos aspectos nutricionais dos indivíduos que também podem influenciar nestes resultados.

O trabalho publicado pela IAEA utiliza o processo de lavagem das unhas que consiste de três lavagens com solução aquosa contendo 10 partes de água oxigenada a 30 % em 90 partes de álcool etílico absoluto e uma lavagem com éter dietílico, seguida de sua secagem por 15 minutos a 100 °C. O trabalho publicado por VAITSMAN utiliza uma limpeza prévia com água e álcool etílico, seguida da lavagem com éter sulfúrico e posterior extração do Na contido nas unhas por aquecimento com água destilada em banho-maria a 100 °C.

Embora existam tais diferenças nos teores de Na, as diferenças entre os grupos CF e controle são significativas. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho e nas duas fontes da literatura indicam a possibilidade de diagnosticar a CF pela análise de Na e Cl nas unhas das mãos.

4.3 Análise dos resultados das análises de cabelo

Aplicando o método instrumental de ativação com nêutrons à análise de cabelos, foram determinados os elementos: Al, As, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se e Zn. Os resultados individuais das análises de amostras de cabelos para o grupo CF, grupo controle de crianças e grupo controle de adultos se encontram nos Apêndices 6, 7 e 8, respectivamente.

Devido ao pequeno número de amostras de cabelos analisadas para o grupo controle de crianças, não serão apresentados os parâmetros estatísticos calculados das

médias aritmética e geométrica com os seus respectivos desvios padrões, as medianas e as faixas de concentrações, passando diretamente para a análise de correlação entre as amostras de unhas e de cabelos, descrita no item 4.3.1. Posteriormente, em outro trabalho, poderão ser analisadas mais amostras de cabelos para o grupo controle de crianças, permitindo outras comparações entre os grupos.

4.3.1 Estudo das correlações entre os elementos presentes em unhas e cabelos

Para verificar se as amostras analisadas apresentam diferenças significativas, entre os resultados obtidos para cabelos e unhas de um mesmo indivíduo, foram selecionadas aleatoriamente amostras de cabelos, unhas das mãos e unhas dos pés de três indivíduos do grupo controle de adultos, três indivíduos do grupo portador de CF e dois indivíduos do grupo controle de crianças.

Os resultados obtidos nas amostras de unhas e cabelos destes indivíduos selecionados analisados estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.15. Resultados das análises de unhas das mãos e cabelos para oito indivíduos.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos									
	Cabcad1 ^a	Cabad2	Cabad3	Cabcf1	Cabcf2	Cabcf3	Cabcr1	Cabcr2		
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	31,4 $\pm$ 1,3 ^b	N.D. ^c	24,1 $\pm$ 0,7	60,1 $\pm$ 2,1	83,7 $\pm$ 2,7	32,0 $\pm$ 1,0	22,6 $\pm$ 1,1	12,5 $\pm$ 1,2		
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	23,6 $\pm$ 1,5	12,7 $\pm$ 1,0	58,3 $\pm$ 1,2	18,2 $\pm$ 0,9	N.D.	N.D.	19,4 $\pm$ 2,0	28,2 $\pm$ 3,5		
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4,998 $\pm$ 0,007	0,720 $\pm$ 0,01	1,71 $\pm$ 0,01	0,930 $\pm$ 0,001	2,134 $\pm$ 0,008	1,118 $\pm$ 0,005	1,0 $\pm$ 0,3	0,2 $\pm$ 0,1		
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	574 $\pm$ 21	3122 $\pm$ 22	542 $\pm$ 39	901 $\pm$ 33	914 $\pm$ 40	1939 $\pm$ 38	650 $\pm$ 14	509 $\pm$ 25		
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	378 $\pm$ 25	295,2 $\pm$ 2,6	180 $\pm$ 22	1104 $\pm$ 32	123 $\pm$ 23	101 $\pm$ 17	316 $\pm$ 17	225 $\pm$ 28		
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	773 $\pm$ 19	54,5 $\pm$ 3,3	453 $\pm$ 10	131,3 $\pm$ 4,9	3195 $\pm$ 148	1518 $\pm$ 73	351 $\pm$ 11	137 $\pm$ 10		
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	113,3 $\pm$ 1,1	311,9 $\pm$ 3,0	12,1 $\pm$ 0,6	24,9 $\pm$ 0,9	N.D.	176,8 $\pm$ 1,2	50,2 $\pm$ 0,4	21,1 $\pm$ 0,9		
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	9810 $\pm$ 36	119,0 $\pm$ 5,5	528 $\pm$ 12	360 $\pm$ 17	146,5 $\pm$ 6,2	125,0 $\pm$ 5,4	348 $\pm$ 17	248 $\pm$ 18		
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,1 $\pm$ 2,9	44,0 $\pm$ 2,4	23,5 $\pm$ 1,1	15,6 $\pm$ 1,2	26,7 $\pm$ 1,7	13,3 $\pm$ 1,0	4,9 $\pm$ 1,0	8,6 $\pm$ 1,2		
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	12,8 $\pm$ 0,2	7,2 $\pm$ 0,1	18,0 $\pm$ 0,5	15,3 $\pm$ 0,6	14,8 $\pm$ 0,2	13,9 $\pm$ 0,1	5,0 $\pm$ 0,1	11,1 $\pm$ 0,5		
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19,4 $\pm$ 1,6	24,9 $\pm$ 4,5	42,0 $\pm$ 0,9	7,9 $\pm$ 0,4	8,1 $\pm$ 0,7	12,5 $\pm$ 0,8	N.D.	N.D.		
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	49,1 $\pm$ 7,0	339 $\pm$ 10	47,5 $\pm$ 5,2	191 $\pm$ 10	39,3 $\pm$ 6,3	41 $\pm$ 12	32,1 $\pm$ 5,3	38,1 $\pm$ 4,8		
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,73 $\pm$ 0,03	2,37 $\pm$ 0,05	0,26 $\pm$ 0,01	0,93 $\pm$ 0,02	0,62 $\pm$ 0,02	0,86 $\pm$ 0,03	0,79 $\pm$ 0,02	0,45 $\pm$ 0,02		
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	30,2 $\pm$ 1,8	92,1 $\pm$ 2,4	3,9 $\pm$ 0,6	9,7 $\pm$ 1,0	15,9 $\pm$ 1,1	12,9 $\pm$ 1,0	17,7 $\pm$ 1,2	15,65 $\pm$ 0,61		
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	345 $\pm$ 12	129 $\pm$ 10	503 $\pm$ 15	368 $\pm$ 21	386,8 $\pm$ 9,3	346,8 $\pm$ 8,7	399 $\pm$ 12	459 $\pm$ 18		
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	130,2 $\pm$ 0,3	238,0 $\pm$ 0,5	121,1 $\pm$ 0,4	132,0 $\pm$ 0,5	112,2 $\pm$ 0,3	161,8 $\pm$ 0,3	136,2 $\pm$ 0,5	163,7 $\pm$ 0,7		

a. Os códigos utilizados referem-se respectivamente a:

- Cabad, Unmad e Unpad - amostras de cabelos, unhas das mãos e unhas dos pés do indivíduo i do grupo controle de adultos.
- Cabcf, Unmcf e Unpcf - amostras de cabelos, unhas das mãos e unhas dos pés do indivíduo i do grupo portador de fibrose cística.
- Cabcr, Unmcr e Unpcr - amostras de cabelos, unhas das mãos e unhas dos pés do indivíduo i do grupo controle de crianças.
- b. Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra.
- c. Indica elemento não detectado ou não determinado.

Tabela 4.15. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos									
	Unmad1	Unmad2	Unmad3	Unmcf1	Unmcf2	Unmcf3	Unmer1	Unmer2		
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	89,7 $\pm$ 3,2	146 $\pm$ 10	124,0 $\pm$ 2,8	57,8 $\pm$ 2,3	648 $\pm$ 16	433 $\pm$ 18	271,1 $\pm$ 4,9	79,4 $\pm$ 2,6		
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	38,0 $\pm$ 2,2	43,1 $\pm$ 3,9	34,6 $\pm$ 1,4	35,6 $\pm$ 5,0	2091 $\pm$ 706	N.D.	117,5 $\pm$ 1,0	66,0 $\pm$ 2,4		
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,72 $\pm$ 0,01	9,9 $\pm$ 0,1	42,6 $\pm$ 6,4	3,83 $\pm$ 0,03	3,3 $\pm$ 0,1	1,97 $\pm$ 0,9	3,20 $\pm$ 0,01	2,44 $\pm$ 0,01		
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1244 $\pm$ 29	1492 $\pm$ 42	723 $\pm$ 45	961 $\pm$ 44	889 $\pm$ 192	3858 $\pm$ 214	1268 $\pm$ 31	1179 $\pm$ 34		
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	604 $\pm$ 41	574 $\pm$ 41	995 $\pm$ 171	N.D.	N.D.	N.D.	264 $\pm$ 57	129 $\pm$ 34		
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	350 $\pm$ 11	70,3 $\pm$ 2,3	819 $\pm$ 23	1164 $\pm$ 31	810 $\pm$ 30	907 $\pm$ 31	909 $\pm$ 18	361 $\pm$ 14		
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	48,7 $\pm$ 2,2	89,8 $\pm$ 4,5	33,3 $\pm$ 1,0	100,0 $\pm$ 3,9	65 $\pm$ 11	87 $\pm$ 13	70,7 $\pm$ 1,5	66,2 $\pm$ 3,1		
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1539 $\pm$ 28	484 $\pm$ 20	N.D.	798 $\pm$ 30	706 $\pm$ 29	1168 $\pm$ 123	1200 $\pm$ 15	576 $\pm$ 35		
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,1 $\pm$ 1,6	18,8 $\pm$ 3,2	1,8 $\pm$ 1,8	98,0 $\pm$ 5,5	14,1 $\pm$ 4,5	N.D.	3,1 $\pm$ 1,6	55 $\pm$ 20		
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	69,2 $\pm$ 1,8	61,8 $\pm$ 1,3	12,31 $\pm$ 0,42	34,5 $\pm$ 1,8	198,0 $\pm$ 8,5	226 $\pm$ 10	246,1 $\pm$ 1,5	50,7 $\pm$ 2,1		
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	71,9 $\pm$ 2,8	162,9 $\pm$ 8,0	N.D.	154 $\pm$ 11	144 $\pm$ 16	351 $\pm$ 23	1963 $\pm$ 57	48,4 $\pm$ 1,9		
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	170 $\pm$ 17	229 $\pm$ 20	111 $\pm$ 22	21 $\pm$ 14	12 $\pm$ 26	460 $\pm$ 60	166 $\pm$ 14	118 $\pm$ 20		
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,57 $\pm$ 0,04	0,67 $\pm$ 0,04	0,657 $\pm$ 0,056	0,17 $\pm$ 0,09	1,20 $\pm$ 0,09	5,8 $\pm$ 0,2	1,90 $\pm$ 0,04	0,50 $\pm$ 0,05		
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	143,2 $\pm$ 5,0	344 $\pm$ 123	553 $\pm$ 13	354,6 $\pm$ 5,7	407 $\pm$ 13	471 $\pm$ 16	466,6 $\pm$ 7,0	78,9 $\pm$ 0,2		
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	723 $\pm$ 34	789 $\pm$ 29	696 $\pm$ 32	588 $\pm$ 41	535 $\pm$ 130	348 $\pm$ 108	448 $\pm$ 15	560 $\pm$ 45		
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	158,5 $\pm$ 0,6	119,0 $\pm$ 0,4	139,03 $\pm$ 0,43	151,5 $\pm$ 0,5	146,1 $\pm$ 1,7	95,9 $\pm$ 1,5	145,9 $\pm$ 0,5	127,4 $\pm$ 0,6		

Tabela 4.15. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos									
	Unpad1	Unpad2	Unpad3	Unpcf1	Unpcf2	Unpcf3	Unpcf1	Unpcf2	Unpcf3	Unpcf1
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	135,6 $\pm$ 2,6	10,33 $\pm$ 0,86	258,7 $\pm$ 9,9	374,7 $\pm$ 9,1	1450 $\pm$ 32	1696 $\pm$ 31	260,0 $\pm$ 5,5	95,1 $\pm$ 1,9	260,0 $\pm$ 5,5	95,1 $\pm$ 1,9
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	71,4 $\pm$ 3,4	74,9 $\pm$ 3,9	54,1 $\pm$ 1,1	38,2 $\pm$ 4,1	86,6 $\pm$ 4,0	203 $\pm$ 11	26,4 $\pm$ 2,8	74,5 $\pm$ 2,1	26,4 $\pm$ 2,8	74,5 $\pm$ 2,1
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,76 $\pm$ 0,01	2,86 $\pm$ 0,01	1,86 $\pm$ 0,01	1,44 $\pm$ 0,01	3,105 $\pm$ 0,009	2,22 $\pm$ 0,02	0,70 $\pm$ 0,01	1,10 $\pm$ 0,01	0,70 $\pm$ 0,01	1,10 $\pm$ 0,01
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1077 $\pm$ 29	974 $\pm$ 27	923 $\pm$ 16	714 $\pm$ 48	1046 $\pm$ 52	5212 $\pm$ 77	1256 $\pm$ 25	730 $\pm$ 24	1256 $\pm$ 25	730 $\pm$ 24
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	588 $\pm$ 51	N.D.	1745 $\pm$ 44	N.D.	270 $\pm$ 33	1176 $\pm$ 54	323 $\pm$ 100	312 $\pm$ 36	323 $\pm$ 100	312 $\pm$ 36
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	381 $\pm$ 11	629 $\pm$ 14	163,1 $\pm$ 6,8	567 $\pm$ 18	815 $\pm$ 26	1292 $\pm$ 32	418 $\pm$ 11	187,1 $\pm$ 6,6	418 $\pm$ 11	187,1 $\pm$ 6,6
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	155,6 $\pm$ 3,5	30,51 $\pm$ 0,96	34,2 $\pm$ 1,1	51,5 $\pm$ 2,5	83,4 $\pm$ 3,2	266,9 $\pm$ 6,0	54,2 $\pm$ 1,4	54,5 $\pm$ 1,4	54,2 $\pm$ 1,4	54,5 $\pm$ 1,4
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	3926 $\pm$ 36	129 $\pm$ 12	1700 $\pm$ 21	1830 $\pm$ 34	985 $\pm$ 34	1564 $\pm$ 44	1618 $\pm$ 18	494 $\pm$ 17	1618 $\pm$ 18	494 $\pm$ 17
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	N.D.	4,4 $\pm$ 1,3	0,79 $\pm$ 0,99	1,4 $\pm$ 2,8	N.D.	30,7 $\pm$ 6,7	4,1 $\pm$ 1,4	7,2 $\pm$ 1,3	4,1 $\pm$ 1,4	7,2 $\pm$ 1,3
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	79,8 $\pm$ 1,5	7,65 $\pm$ 0,34	122,3 $\pm$ 1,5	164,2 $\pm$ 2,6	664,8 $\pm$ 4,7	494,7 $\pm$ 4,5	145,1 $\pm$ 1,2	57,2 $\pm$ 1,0	145,1 $\pm$ 1,2	57,2 $\pm$ 1,0
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	141,7 $\pm$ 7,4	217,1 $\pm$ 7,0	136,4 $\pm$ 1,1	212 $\pm$ 886	250,7 $\pm$ 9,9	322 $\pm$ 101	81,7 $\pm$ 8,3	207,3 $\pm$ 4,7	81,7 $\pm$ 8,3	207,3 $\pm$ 4,7
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	192 $\pm$ 17	134 $\pm$ 12	188 $\pm$ 14	172 $\pm$ 31	445 $\pm$ 47	791 $\pm$ 60	348 $\pm$ 26	129 $\pm$ 12	348 $\pm$ 26	129 $\pm$ 12
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,216 $\pm$ 0,047	0,112 $\pm$ 0,015	0,917 $\pm$ 0,033	1,43 $\pm$ 0,07	4,0 $\pm$ 0,1	10,8 $\pm$ 0,2	3,30 $\pm$ 0,07	0,86 $\pm$ 0,03	3,30 $\pm$ 0,07	0,86 $\pm$ 0,03
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	223,3 $\pm$ 6,0	106,2 $\pm$ 3,8	52,4 $\pm$ 2,3	214,1 $\pm$ 0,5	481,5 $\pm$ 0,8	728,5 $\pm$ 2,3	418 $\pm$ 11	127,8 $\pm$ 0,3	418 $\pm$ 11	127,8 $\pm$ 0,3
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	460 $\pm$ 27	680 $\pm$ 27	592 $\pm$ 23	600 $\pm$ 36	603 $\pm$ 33	382 $\pm$ 41	459 $\pm$ 18	474 $\pm$ 23	459 $\pm$ 18	474 $\pm$ 23
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	126,15 $\pm$ 0,44	81,93 $\pm$ 0,31	80,59 $\pm$ 0,30	495,1 $\pm$ 1,8	126,2 $\pm$ 0,5	93,9 $\pm$ 0,5	83,1 $\pm$ 0,3	90,2 $\pm$ 0,3	83,1 $\pm$ 0,3	90,2 $\pm$ 0,3

Para verificar a correlação existente entre os resultados obtidos para as unhas e cabelos de um mesmo indivíduo, foi aplicado o teste da matriz de correlação pela análise do coeficiente similaridade. Este teste indica que quanto mais próximo de 1,0 for este coeficiente, maior é a correlação entre os resultados das unhas e cabelos. Deve-se observar que o valor 1,0 só seria obtido se as concentrações dos elementos nas unhas e cabelos fossem exatamente iguais, o que em condições experimentais dificilmente ocorreria, mesmo se as duas amostras fossem iguais, ou seja, mesmo em uma análise em duplicata. Portanto, o valor ideal deste coeficiente seria 0,9999 e assim, os valores próximos a este indicariam uma altíssima correlação entre as amostras analisadas.

Os resultados das matrizes de correlação obtidos são apresentados a seguir, na Tabela 4.13, para cabelos e unhas das mãos e na Tabela 4.14, para cabelos e unhas dos pés.

Tabela 4.13 Matriz de correlação para análise do coeficiente de similaridade, para cabelos e unhas das mãos.

Variáveis	Cabad1	Cabad2	Cabad3	Cabcf1	Cabcf2	Cabcf3	Cabcr1	Cabcr2
Unmad1	0,7255							
Unmad2		0,9797						
Unmad3			0,8411					
Unmcf1				0,7938				
Unmcf2					0,7596			
Unmcf3						0,8683		
Unmcr1							0,9333	
Unmcr2								0,9731

Tabela 4.14 Matriz de correlação para análise do coeficiente de similaridade, para cabelos e unhas dos pés.

Variáveis	Cabad1	Cabad2	Cabad3	Cabcf1	Cabcf2	Cabcf3	Cabcr1	Cabcr2
Unpad1	0,7467							
Unpad2		0,8248						
Unpad3			0,8045					
Unpcf1				0,8173				
Unpcf2					0,6340			
Unpcf3						0,8603		
Unpcr1							0,8888	
Unpcr2								0,9580

Os valores do coeficiente de similaridade obtidos para as amostras testadas indicam que, para um mesmo indivíduo, as amostras de cabelo estão altamente correlacionadas com as amostras de unhas, principalmente para os indivíduos do grupo controle de crianças.

4.4 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho comprovaram a viabilidade da aplicação do método de ativação com nêutrons à análise de amostras de unhas, devido principalmente à sua capacidade de análise multielementar, simplicidade e à qualidade dos resultados. Aplicando as condições experimentais adotadas neste trabalho foram determinados nas unhas os elementos Al, As, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Se e Zn.

Os resultados obtidos nas análises dos materiais biológicos de referência indicaram uma boa precisão e exatidão dos resultados, com desvios padrões relativos inferiores a 10 % e erros percentuais inferiores a 13 %, considerados, em geral, satisfatórios por se tratar de matrizes com baixas concentrações de elementos.

Relativamente ao processo de coleta e lavagem das amostras de unhas, foi verificada a importância de se estabelecer um protocolo apropriado para as amostragens e tratamento das unhas. A coleta de unhas de todos os dedos, a subdivisão dos doadores de acordo com a faixa etária, assim como o procedimento de sua lavagem com a utilização da solução de Triton X100 foram adequados para o objetivo do presente trabalho.

Aplicando-se testes estatísticos ao conjunto de resultados obtidos neste trabalho, foi comprovada a existência da correlação entre os teores de Na e Cl nas unhas com a doença fibrose cística.

O grande número de elementos analisados neste trabalho sugerem o uso do método de análise por ativação com nêutrons como ferramenta para o estudo da correlação entre estes elementos e outros tipos de doenças.

APÊNDICE 1. Formulário utilizado para a coleta de unhas.

COLETA DE UNHAS

COD. AMOSTRA	
NOME DO DOADOR:	
IDADE:	SEXO: RAÇA:
ENDEREÇO:	
BAIRRO:	CIDADE:
LOCAL DE TRABALHO:	
ATIVIDADES EXERCIDAS:	
HÁBITOS ALIMENTARES:	
MEDICAMENTOS:	
CONTÍNUOS:	
ESPORÁDICOS:	
DOENÇAS:	
TIPO DE CORTADOR DE UNHA:	☐ TESOURA
	☐ ALICATE
	☐ OUTROS:
DATAS DE COLETA:	
INÍCIO:/...../.....	FIM:/...../.....

RESPONSÁVEL PELA COLETA:

APÊNDICE 2. Tabelas 1 e 2 dos resultados individuais das análises dos materiais certificados de referência.

Tabela 1. Concentrações de elementos traço no material de referência Bovine Liver 1577b do NIST.

Elemento	Resultados Individuais					
	1	2	3	4	5	6
Al (µg g ⁻¹)	N.D. ^a	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As (µg kg ⁻¹)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Br (µg g ⁻¹)	9,60±0,07 ^b	11,38±0,03	11,05±0,07	11,02±0,06	11,06±0,09	12,34±0,07
Ca (µg g ⁻¹)	N.D.	42±23	N.D.	43±38	N.D.	N.D.
Cd (µg kg ⁻¹)	534±128	445±80	505±116	778±31	466±177	693±246
Cl (µg g ⁻¹)	2438±68	2249±62	2521±82	2443±71	2650±116	2334±84
Co (µg kg ⁻¹)	205,3±2,8	233,0±3,6	231,3±3,4	262,8±6,2	257,5±6,0	N.D.
Cr (µg kg ⁻¹)	345±38	345±25	258±41	2264±24	236±45	134±20
Cu (µg g ⁻¹)	198±18	144±158	166±32	141±12	190±26	198±22
Fe (µg g ⁻¹)	188,7±2,3	184,4±1,3	211,9±2,5	190,7±2,5	196,4±2,6	193,6±1,3
K (µg g ⁻¹)	11915±347	8276±76	10521±403	10312±344	9991±304	10587±193
Mg (µg g ⁻¹)	647±57	608±52	539±47	657±52	494±64	548±57
Mn (µg g ⁻¹)	10,8±0,2	10,6±0,3	9,8±0,2	8,3±0,2	9,8±0,3	9,9±0,3
Na (µg g ⁻¹)	2152,5±9,6	2600,0±8,2	2368±41	2250±25	2124±15	2259,3±9,3
Se (µg kg ⁻¹)	794±22	N.D.	865±24	787±42	890±55	770±32
Zn (µg g ⁻¹)	127,5±0,5	128,3±0,4	129,7±0,8	128,8±0,8	135,9±0,8	139,6±1,8

a. Indica elemento não detectado ou não determinado.
b. Incerteza calculada considerando erros das taxas de contagens de padrão e amostra.

Tabela 1. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais					
	7	8	9	10	11	12
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10,30 $\pm$ 0,03	10,97 $\pm$ 0,05	10,42 $\pm$ 0,04	11,31 $\pm$ 0,06	10,23 $\pm$ 0,04	9,60 $\pm$ 0,03
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	171 $\pm$ 69	N.D.	N.D.	144 $\pm$ 44	N.D.	N.D.
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	591 $\pm$ 167	642 $\pm$ 142	502 $\pm$ 92	459 $\pm$ 183	625 $\pm$ 122	534 $\pm$ 128
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2876 $\pm$ 83	2198 $\pm$ 79	2708 $\pm$ 66	2563 $\pm$ 185	2861 $\pm$ 109	2559 $\pm$ 92
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	193,3 $\pm$ 2,3	184,1 $\pm$ 2,9	184,2 $\pm$ 3,0	241,3 $\pm$ 2,7	222,6 $\pm$ 4,9	222,0 $\pm$ 3,1
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	253 $\pm$ 27	261 $\pm$ 31	401 $\pm$ 34	265 $\pm$ 29	294 $\pm$ 48	345 $\pm$ 38
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	187 $\pm$ 8	130 $\pm$ 16	174 $\pm$ 12	206 $\pm$ 18	160 $\pm$ 15	198 $\pm$ 18
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	208,2 $\pm$ 1,6	196,9 $\pm$ 2,5	193,2 $\pm$ 2,5	183,6 $\pm$ 2,3	185,1 $\pm$ 2,6	188,7 $\pm$ 2,3
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	9964 $\pm$ 228	9956 $\pm$ 511	10666 $\pm$ 232	8581 $\pm$ 527	11902 $\pm$ 212	11213 $\pm$ 515
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	633 $\pm$ 33	566 $\pm$ 50	788 $\pm$ 46	659 $\pm$ 55	564 $\pm$ 133	647 $\pm$ 57
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	11,0 $\pm$ 0,3	8,8 $\pm$ 0,2	10,7 $\pm$ 0,2	11,0 $\pm$ 0,5	10,2 $\pm$ 0,2	10,8 $\pm$ 0,2
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2316 $\pm$ 23	1974 $\pm$ 64	1835,2 $\pm$ 8,4	2324 $\pm$ 38	2591 $\pm$ 44	2414 $\pm$ 40
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	771 $\pm$ 23	784 $\pm$ 29	774 $\pm$ 31	776 $\pm$ 25	818 $\pm$ 24	794 $\pm$ 22
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	129,9 $\pm$ 0,5	142,7 $\pm$ 0,8	143,2 $\pm$ 0,8	124,7 $\pm$ 0,7	127,8 $\pm$ 0,7	127,5 $\pm$ 0,5

Tabela 2. Concentrações de elementos traço no material de referência Oyster Tissue 1566a.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos					
	1	2	3	4	5	6
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	212±16	285±21	274±13	115±24	252±16	218±13
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	14070±170	N.D.	12348±460	16993±3386	14070±160	14700±200
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	65,1±0,3	53,4±8,2	59,2±2,4	64,8±0,3	64,8±0,3	58,8±0,2
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2081±82	2241±222	2181±137	1932±172	2293±79	2125±78
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	4215±382	N.D.	4162±455	3829±1072	4553±386	4398±340
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7051±192	8373±283	8035±189	6034±155	7403±206	7163±215
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	510,9±6,6	419,4±5,5	406,2±6,0	384,7±5,9	482,9±6,2	452,2±8,4
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1435±31	1518±56	1553±35	2475±51	1438±29	1444±41
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	97±19	66±15	N.D.	N.D.	73±18	N.D.
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	527,3±5,1	570,6±5,5	551,4±3,4	591,8±3,5	536,3±3,6	544,3±5,0
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8568±533	8231±487	7857±490	7105±1464	9680±584	8862±547
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1026±251	1360±107	1446±79	1738±136	1354±108	1485±114
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	12,5±0,3	12,2±0,3	12,4±0,6	10,5±0,2	13,2±0,3	10,9±0,2
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3849±29	4539±76	4165±68	3697±55	3867±26	3985±32
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	2196±21	2245±45	2284±16	2403±18	2259±23	2334±26
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	850,7±2,7	923,8±3,1	966,4±2,5	1015,0±5,2	860,7±2,8	847,9±2,9

Tabela 2. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos					
	7	8	9	10	11	12
Al (µg g ⁻¹)	227±22	222±14	171±12	N.D. ^b	N.D.	N.D.
As (µg kg ⁻¹)	14480±210	N.D.	N.D.	11041±67	16550±310	12230±180
Br (µg g ⁻¹)	58,11±0,21	65,18±0,15	N.D.	68,89±0,35	77,80±0,40	77,55±0,38
Ca (µg g ⁻¹)	1867±104	1979±48	2307±59	1862±76	2171±67	2098±60
Cd (µg kg ⁻¹)	4595±342	N.D.	4162±455	4553±386	4398±340	4595±342
Cl (µg g ⁻¹)	8253±310	3326±137	N.D.	4854±257	4937±275	4487±326
Co (µg kg ⁻¹)	426,2±6,1	535,9±6,5	544±12	515,4±7,0	588±12	588±12
Cr (µg kg ⁻¹)	2291±47	1449±27	1399±30	1458±50	1658±43	1309±37
Cu (µg g ⁻¹)	82±18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	86±25
Fe (µg g ⁻¹)	531,8±4,7	526,3±3,2	540,3±3,8	528,7±3,6	534,6±4,8	543,8±4,8
K (µg g ⁻¹)	7822±553	7706±420	7695±429	7315±362	8349±220	9701±844
Mg (µg g ⁻¹)	1299±118	1303±97	1289±255	1135±270	1021±116	1560±139
Mn (µg g ⁻¹)	12,60±0,30	12,07±0,29	10,88±0,25	12,92±0,29	10,09±0,30	12,55±0,37
Na (µg g ⁻¹)	3948±39	4017±20	3978±66	4283±48	4012±17	3810±22
Se (µg kg ⁻¹)	2354±41	2227±29	2771±38	2293±43	2387±41	2395±157
Zn (µg g ⁻¹)	874,1±3,1	848,4±2,5	877,5±4,8	862,5±4,7	925,9±4,6	938,2±4,6

APÊNDICE 3. Tabelas 3 e 4 dos resultados obtidos nas análises de unhas de indivíduos portadores de fibrose cística

Tabela 3. Resultados das análises de unhas dos pés para indivíduos portadores de CF.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	374,7 $\pm$ 9,1 ^a	1450 $\pm$ 32	1696 $\pm$ 31	881 $\pm$ 19	224,0 $\pm$ 8,6	406,1 $\pm$ 7,1	200 $\pm$ 25	149 $\pm$ 13
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	38,2 $\pm$ 4,1	86,6 $\pm$ 4,0	203 $\pm$ 11	166,0 $\pm$ 7,4	53,5 $\pm$ 9,1	137,0 $\pm$ 5,8	339,0 $\pm$ 9,4	64,1 $\pm$ 4,3
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,44 $\pm$ 0,01	3,105 $\pm$ 0,009	2,22 $\pm$ 0,02	4,29 $\pm$ 0,02	3,47 $\pm$ 0,01	3,43 $\pm$ 0,02	2,58 $\pm$ 0,02	0,897 $\pm$ 0,007
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	714 $\pm$ 48	1046 $\pm$ 52	5212 $\pm$ 77	1319 $\pm$ 64	914 $\pm$ 31	685 $\pm$ 66	821 $\pm$ 95	1495 $\pm$ 34
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	N.D. ^b	270 $\pm$ 33	1176 $\pm$ 54	429 $\pm$ 36	483 $\pm$ 36	1684 $\pm$ 69	8271 $\pm$ 122	N.D.
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	567 $\pm$ 18	815 $\pm$ 26	1292 $\pm$ 32	1268 $\pm$ 33	1160 $\pm$ 26	661 $\pm$ 19	991 $\pm$ 40	847 $\pm$ 17
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	51,5 $\pm$ 2,5	83,4 $\pm$ 3,2	266,9 $\pm$ 6,0	96,8 $\pm$ 3,4	35,1 $\pm$ 1,5	89,9 $\pm$ 3,5	185,7 $\pm$ 8,1	14,4 $\pm$ 0,9
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1830 $\pm$ 34	985 $\pm$ 34	1564 $\pm$ 44	763 $\pm$ 34	539 $\pm$ 21	632 $\pm$ 32	1734 $\pm$ 78	165 $\pm$ 15
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,4 $\pm$ 2,8	N.D.	30,7 $\pm$ 6,7	N.D.	N.D.	0,5 $\pm$ 2,8	N.D.	N.D.
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	164,2 $\pm$ 2,6	664,8 $\pm$ 4,7	494,7 $\pm$ 4,5	96,8 $\pm$ 3,4	73,1 $\pm$ 1,2	190,1 $\pm$ 3,3	262,1 $\pm$ 6,6	22,6 $\pm$ 0,9
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	212 $\pm$ 886	250,7 $\pm$ 9,9	322 $\pm$ 101	307 $\pm$ 43	N.D.	167,7 $\pm$ 9,3	161 $\pm$ 16	144 $\pm$ 13
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	172 $\pm$ 31	445 $\pm$ 47	791 $\pm$ 60	310 $\pm$ 46	96 $\pm$ 23	181 $\pm$ 27	N.D.	129 $\pm$ 17
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,43 $\pm$ 0,07	4,0 $\pm$ 0,1	10,8 $\pm$ 0,2	2,36 $\pm$ 0,1	1,32 $\pm$ 0,06	3,3 $\pm$ 0,1	5,0 $\pm$ 0,2	0,44 $\pm$ 0,03
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	214,1 $\pm$ 0,5	481,5 $\pm$ 0,8	728,5 $\pm$ 2,3	438,4 $\pm$ 1,2	345,5 $\pm$ 1,6	225,7 $\pm$ 0,6	248,9 $\pm$ 0,8	609,1 $\pm$ 1,3
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	600 $\pm$ 36	603 $\pm$ 33	382 $\pm$ 41	378 $\pm$ 29	590 $\pm$ 24	555 $\pm$ 39	675 $\pm$ 84	402 $\pm$ 14
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	495,1 $\pm$ 1,8	126,2 $\pm$ 0,5	93,9 $\pm$ 0,5	106,9 $\pm$ 0,5	264,7 $\pm$ 0,8	118,2 $\pm$ 0,7	994,2 $\pm$ 3,9	79,9 $\pm$ 0,4

a. Incerteza calculada considerando erros nas taxas de contagens de padrão e amostra.

b. Indica elemento não detectado ou não determinado.

Tabela 3. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos									
	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19	Amostra 20	Amostra 21	Amostra 22				
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	99,5 $\pm$ 1,9	60,0 $\pm$ 2,2	262 $\pm$ 12	652 $\pm$ 25	292 $\pm$ 12	871 $\pm$ 28				
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	61,7 $\pm$ 9,7	78,0 $\pm$ 7,8	118,6 $\pm$ 7,4	115,0 $\pm$ 3,1	64,1 $\pm$ 1,2	131,4 $\pm$ 1,0				
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4,83 $\pm$ 0,03	2,39 $\pm$ 0,02	3,31 $\pm$ 0,02	6,89 $\pm$ 0,08	1,77 $\pm$ 0,02	2,40 $\pm$ 0,01				
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1158 $\pm$ 58	1124 $\pm$ 70	1228 $\pm$ 43	1559 $\pm$ 112	1573 $\pm$ 73	1947 $\pm$ 54				
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	683 $\pm$ 140	274 $\pm$ 80	1050 $\pm$ 49	1373 $\pm$ 214	1753 $\pm$ 73	1947 $\pm$ 54				
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1108 $\pm$ 21	511 $\pm$ 13	1524 $\pm$ 49	11157 $\pm$ 1118	699 $\pm$ 31	8262 $\pm$ 537				
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	32,2 $\pm$ 2,8	30,1 $\pm$ 3,0	62,0 $\pm$ 2,2	695 $\pm$ 16	136,4 $\pm$ 4,9	315,6 $\pm$ 5,2				
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	212 $\pm$ 21	344 $\pm$ 28	360 $\pm$ 20	1694 $\pm$ 75	1019 $\pm$ 30	1488 $\pm$ 24				
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	N.D.	1,7 $\pm$ 1,4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.				
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	64,5 $\pm$ 2,0	39,0 $\pm$ 1,8	170,9 $\pm$ 1,9	430,8 $\pm$ 7,2	133,1 $\pm$ 2,7	639,3 $\pm$ 4,0				
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	454 $\pm$ 17	158 $\pm$ 16	368 $\pm$ 37	557 $\pm$ 335	166 $\pm$ 23	996 $\pm$ 88				
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19 $\pm$ 13	114 $\pm$ 13	25 $\pm$ 25	N.D.	400 $\pm$ 49	609 $\pm$ 49				
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,21 $\pm$ 0,05	0,63 $\pm$ 0,03	1,98 $\pm$ 0,09	4,7 $\pm$ 0,3	2,1 $\pm$ 0,1	48,3 $\pm$ 0,6				
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	778,5 $\pm$ 2,6	357,2 $\pm$ 1,3	908 $\pm$ 16	316 $\pm$ 25	653 $\pm$ 17	728 $\pm$ 13				
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	327 $\pm$ 33	577 $\pm$ 43	443 $\pm$ 25	653 $\pm$ 82	326 $\pm$ 42	300 $\pm$ 22				
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	99,6 $\pm$ 0,7	114,7 $\pm$ 0,8	102,9 $\pm$ 0,4	155,8 $\pm$ 0,9	146,1 $\pm$ 0,7	118,5 $\pm$ 0,5				

Tabela 4. Resultados das análises de unhas das mãos para indivíduos portadores de CF.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Al (µg g ⁻¹)	175,3±7,5	648±16	433±18	735±14	92,5±5,7	155,5±4,9	288±12	57±11
As (µg kg ⁻¹)	42,2±8,8	2091±706	N.D.	N.D.	N.D.	80,5±8,0	134,0±7,7	109,1±8,8
Br (µg g ⁻¹)	3,45±0,02	3,3±0,1	1,97±0,9	7,6±0,2	8,3±0,1	6,55±0,03	8,76±0,05	6,22±0,04
Ca (µg g ⁻¹)	1059±70	889±192	3858±214	1189±85	1905±179	1499±78	2066±85	806±60
Cd (µg kg ⁻¹)	222±53	N.D.	N.D.	644±342	827±259	902±62	3370±357	N.D.
Cl (µg g ⁻¹)	699±36	810±30	907±31	1556±42	1632±40	1209±56	2186±65	2267±60
Co (µg kg ⁻¹)	77,6±8,9	65±11	87±13	77,9±5,1	42,8±7,1	96,8±9,1	366±19	90,3±5,1
Cr (µg kg ⁻¹)	1767±89	706±29	1168±123	630±41	296±73	1315±83	659±92	523±44
Cu (µg g ⁻¹)	4,7±4,3	14,1±4,5	N.D.	640±24	6,1±5,4	82,2±7,3	N.D.	5,2±4,9
Fe (µg g ⁻¹)	112,1±6,3	198,0±8,5	226±10	168,1±3,7	84,8±5,5	74,4±5,2	135,6±9,5	51,8±3,1
K (µg g ⁻¹)	440±24	144±16	351±23	289±47	336±36	215±29	148,1±5,9	292±13
Mg (µg g ⁻¹)	61±26	12±26	460±60	0,421±0,007	0,189±0,042	316±49	205±59	8,0±37,2
Mn (µg g ⁻¹)	0,8±0,1	1,20±0,09	5,8±0,2	1,4±0,1	0,42±0,08	1,0±0,2	1,8±0,2	1,0±0,1
Na (µg g ⁻¹)	292,2±1,4	407±13	471±16	315±14	721±16	230,1±1,0	505,0±2,3	752,1±3,5
Se (µg kg ⁻¹)	612±50	535±130	348±108	574±60	534±88	486±86	708±112	633±49
Zn (µg g ⁻¹)	205,4±1,8	146,1±1,7	95,9±1,5	161,2±1,0	106,9±1,3	113,1±0,8	221,9±1,3	126,0±0,6

Tabela 4. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos															
	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15	Amostra 16								
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	57,8 $\pm$ 2,3	168,7 $\pm$ 8,4	104 $\pm$ 13	77,5 $\pm$ 5,4	104 $\pm$ 12	295 $\pm$ 10	77,8 $\pm$ 4,5	145,9 $\pm$ 6,6								
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	35,6 $\pm$ 5,0	48,9 $\pm$ 4,2	66,1 $\pm$ 2,5	102 $\pm$ 12	124,9 $\pm$ 7,1	152,2 $\pm$ 9,0	54,0 $\pm$ 3,0	249,9 $\pm$ 9,8								
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,83 $\pm$ 0,03	12,85 $\pm$ 0,05	1,255 $\pm$ 0,006	2,40 $\pm$ 0,03	2,90 $\pm$ 0,02	5,88 $\pm$ 0,02	2,957 $\pm$ 0,008	4,05 $\pm$ 0,02								
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	961 $\pm$ 44	889 $\pm$ 61	1768 $\pm$ 121	1476 $\pm$ 46	1986 $\pm$ 125	1246 $\pm$ 261	2512 $\pm$ 121	2925 $\pm$ 928								
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	N.D.	1390 $\pm$ 170	377 $\pm$ 50	920 $\pm$ 71	3202 $\pm$ 185	4566 $\pm$ 357	355 $\pm$ 39	2880 $\pm$ 106								
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1164 $\pm$ 31	1596 $\pm$ 49	1048 $\pm$ 54	2343 $\pm$ 59	1238 $\pm$ 43	2277 $\pm$ 73	945 $\pm$ 30	268 $\pm$ 39								
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	100,0 $\pm$ 3,9	136,8 $\pm$ 7,6	42,1 $\pm$ 4,3	73,9 $\pm$ 3,1	43,7 $\pm$ 4,9	112 $\pm$ 10	200,0 $\pm$ 7,2	524 $\pm$ 15								
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	798 $\pm$ 30	1320 $\pm$ 56	1442 $\pm$ 51	1339 $\pm$ 33	1827 $\pm$ 51	2175 $\pm$ 101	1968 $\pm$ 71	4968 $\pm$ 99								
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	98,0 $\pm$ 5,5	5,7 $\pm$ 4,4	5,2 $\pm$ 3,9	9,6 $\pm$ 1,8	260 $\pm$ 20	37,3 $\pm$ 7,5	0,9 $\pm$ 2,2	N.D.								
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	34,5 $\pm$ 1,8	161,85 $\pm$ 0,74	71,2 $\pm$ 3,1	21,9 $\pm$ 0,74	67,3 $\pm$ 2,9	238,2 $\pm$ 8,6	340,5 $\pm$ 5,3	1015 $\pm$ 11								
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	154 $\pm$ 11	77,5 $\pm$ 4,2	24,42 $\pm$ 0,81	315,3 $\pm$ 7,2	58,3 $\pm$ 3,3	168,4 $\pm$ 7,4	56,5 $\pm$ 3,4	98 $\pm$ 14								
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	21 $\pm$ 14	5,3 $\pm$ 7,6	135 $\pm$ 39	79 $\pm$ 14	212 $\pm$ 52	121 $\pm$ 40	116 $\pm$ 23	N.D.								
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,17 $\pm$ 0,09	0,6 $\pm$ 0,2	0,65 $\pm$ 0,07	0,70 $\pm$ 0,04	0,56 $\pm$ 0,08	2,2 $\pm$ 0,1	0,47 $\pm$ 0,06	3,2 $\pm$ 0,2								
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	354,6 $\pm$ 5,7	154,2 $\pm$ 0,7	59,7 $\pm$ 6,1	652,5 $\pm$ 8,7	235 $\pm$ 13	560 $\pm$ 18	131,5 $\pm$ 0,5	112,5 $\pm$ 0,6								
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	588 $\pm$ 41	608 $\pm$ 67	580 $\pm$ 62	478 $\pm$ 34	1024 $\pm$ 58	651 $\pm$ 121	389 $\pm$ 62	811 $\pm$ 97								
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	151,5 $\pm$ 0,5	161,9 $\pm$ 0,7	165,2 $\pm$ 0,9	107,9 $\pm$ 0,4	115,5 $\pm$ 0,7	117,4 $\pm$ 1,3	111,5 $\pm$ 0,9	189,3 $\pm$ 1,1								

Tabela 4. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos							
	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19	Amostra 20	Amostra 21	Amostra 22		
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	48,3 $\pm$ 3,0	419,1 $\pm$ 8,3	82,1 $\pm$ 3,4	59 $\pm$ 12	109,0 $\pm$ 4,9	582 $\pm$ 23		
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	58,5 $\pm$ 8,5	59,2 $\pm$ 9,0	54,3 $\pm$ 7,0	210 $\pm$ 33	70,2 $\pm$ 11,6	211 $\pm$ 11		
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,39 $\pm$ 0,02	4,98 $\pm$ 0,02	3,23 $\pm$ 0,02	13,77 $\pm$ 0,06	4,11 $\pm$ 0,04	6,67 $\pm$ 0,03		
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	699 $\pm$ 48	1810 $\pm$ 66	1507 $\pm$ 75	1472 $\pm$ 82	877 $\pm$ 270	1287 $\pm$ 74		
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	215 $\pm$ 39	1283 $\pm$ 62	590 $\pm$ 119	2637 $\pm$ 198	1434 $\pm$ 527	541 $\pm$ 68		
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1825 $\pm$ 33	327,0 $\pm$ 8,1	1450 $\pm$ 28	2608 $\pm$ 96	1525 $\pm$ 52	2479 $\pm$ 69		
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	70,0 $\pm$ 2,3	137,7 $\pm$ 3,6	27,2 $\pm$ 2,2	351 $\pm$ 10	110 $\pm$ 12	274,8 $\pm$ 3,7		
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	533 $\pm$ 34	5045 $\pm$ 49	244 $\pm$ 22	2162 $\pm$ 73	1166 $\pm$ 90	1150 $\pm$ 35		
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,9 $\pm$ 2,5	6,8 $\pm$ 2,8	75,2 $\pm$ 4,3	2,2 $\pm$ 7,8	121,7 $\pm$ 9,7	12,8 $\pm$ 6,4		
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	99,6 $\pm$ 0,4	339,8 $\pm$ 2,9	93,7 $\pm$ 2,0	410,9 $\pm$ 6,4	87,0 $\pm$ 6,1	336,4 $\pm$ 3,8		
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	334 $\pm$ 75	36 $\pm$ 20	118,3 $\pm$ 8,4	26 $\pm$ 119	211 $\pm$ 175	213 $\pm$ 38		
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	99 $\pm$ 16	257 $\pm$ 32	119 $\pm$ 16	309 $\pm$ 83	41 $\pm$ 35	371 $\pm$ 56		
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,32 $\pm$ 0,03	2,22 $\pm$ 0,08	1,01 $\pm$ 0,04	4,9 $\pm$ 0,3	0,8 $\pm$ 0,1	14,7 $\pm$ 0,4		
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	761,8 $\pm$ 9,5	327,0 $\pm$ 8,1	380,2 $\pm$ 1,3	414 $\pm$ 23	224,7 $\pm$ 0,9	552 $\pm$ 16		
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	447 $\pm$ 26	486 $\pm$ 29	570 $\pm$ 33	607 $\pm$ 69	487 $\pm$ 92	535 $\pm$ 45		
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	96,4 $\pm$ 0,5	213,9 $\pm$ 0,7	114,7 $\pm$ 0,8	54,6 $\pm$ 1,0	152,5 $\pm$ 1,5	161,9 $\pm$ 0,7		

APÊNDICE 4. Tabelas 5 e 6 dos resultados obtidos nas análises de unhas de indivíduos normais do grupo controle de crianças.

Tabela 5. Resultados das análises de unhas dos pés para indivíduos do grupo controle (crianças).

Elemento	Resultados Individuais Obtidos									
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8		
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	260,0 $\pm$ 5,5 ^a	95,1 $\pm$ 1,9	255,8 $\pm$ 5,6	385,2 $\pm$ 7,8	412,7 $\pm$ 6,7	184,4 $\pm$ 5,0	133,2 $\pm$ 7,2	90,0 $\pm$ 5,8		
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	26,4 $\pm$ 2,8	74,5 $\pm$ 2,1	140,9 $\pm$ 7,8	39,7 $\pm$ 2,3	113,6 $\pm$ 2,2	88,2 $\pm$ 2,9	72,0 $\pm$ 6,4	113 $\pm$ 11		
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,70 $\pm$ 0,01	1,10 $\pm$ 0,01	0,57 $\pm$ 0,01	0,800,01	1,10 $\pm$ 0,01	1,73 $\pm$ 0,01	3,61 $\pm$ 0,02	1,67 $\pm$ 0,02		
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1256 $\pm$ 25	730 $\pm$ 24	1734 $\pm$ 40	1382 $\pm$ 35	1109 $\pm$ 31	548 $\pm$ 28	827 $\pm$ 60	1765 $\pm$ 62		
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	323 $\pm$ 100	312 $\pm$ 36	2486 $\pm$ 105	343 $\pm$ 46	457 $\pm$ 56	467 $\pm$ 98	742 $\pm$ 156	N.D. ^b		
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	418 $\pm$ 11	187,1 $\pm$ 6,6	160,2 $\pm$ 6,8	257,5 $\pm$ 8,5	338 $\pm$ 11	231,9 $\pm$ 8,6	683 $\pm$ 19	1162 $\pm$ 25		
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	54,2 $\pm$ 1,4	54,5 $\pm$ 1,4	2218 $\pm$ 33	82,5 $\pm$ 2,9	94,2 $\pm$ 3,4	94,1 $\pm$ 2,8	62,4 $\pm$ 3,9	63,5 $\pm$ 2,0		
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1618 $\pm$ 18	494 $\pm$ 17	4470 $\pm$ 40	436 $\pm$ 19	4903 $\pm$ 44	406 $\pm$ 19	750 $\pm$ 33	758 $\pm$ 22		
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4,1 $\pm$ 1,4	7,2 $\pm$ 1,3	19,9 $\pm$ 2,1	N.D. ^b	13,2 $\pm$ 2,2	5,9 $\pm$ 1,6	8,1 $\pm$ 2,9	N.D.		
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	145,1 $\pm$ 1,2	57,2 $\pm$ 1,0	202,9 $\pm$ 2,1	143,6 $\pm$ 1,7	282,4 $\pm$ 2,4	163,6 $\pm$ 1,8	83,1 $\pm$ 2,2	57,9 $\pm$ 1,3		
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	81,7 $\pm$ 8,3	207,3 $\pm$ 4,7	821 $\pm$ 40	93,4 $\pm$ 2,8	133,2 $\pm$ 1,5	1339 $\pm$ 13	315,0 $\pm$ 3,5	693 $\pm$ 38		
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	348 $\pm$ 26	129 $\pm$ 12	175 $\pm$ 17	200 $\pm$ 20	146 $\pm$ 20	111 $\pm$ 15	118 $\pm$ 22	169 $\pm$ 23		
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,30 $\pm$ 0,07	0,86 $\pm$ 0,03	0,2 $\pm$ 0,2	1,97 $\pm$ 0,04	3,18 $\pm$ 0,05	1,43 $\pm$ 0,04	1,09 $\pm$ 0,07	0,94 $\pm$ 0,06		
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	418 $\pm$ 11	127,8 $\pm$ 0,3	110,4 $\pm$ 4,0	108,3 $\pm$ 0,2	72,8 $\pm$ 0,1	203,3 $\pm$ 5,1	134,03 $\pm$ 0,2	1225,2 $\pm$ 2,7		
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	459 $\pm$ 18	474 $\pm$ 23	654 $\pm$ 33	394 $\pm$ 25	520 $\pm$ 25	437 $\pm$ 18	406 $\pm$ 42	592 $\pm$ 25		
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	83,1 $\pm$ 0,3	90,2 $\pm$ 0,3	99,1 $\pm$ 0,4	96,6 $\pm$ 0,4	164,8 $\pm$ 0,6	222,8 $\pm$ 0,7	133,3 $\pm$ 0,6	526,1 $\pm$ 1,8		

a. Incerteza calculada considerando erros nas taxas de contagens de padrão e amostra.

b. Indica elemento não detectado ou não determinado.

Tabela 5. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos	
	Amostra 9	Amostra 10
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1084 $\pm$ 23	629 $\pm$ 21
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	110,8 $\pm$ 3,8	165,3 $\pm$ 4,0
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,10 $\pm$ 0,01	1,13 $\pm$ 0,01
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2562 $\pm$ 41	1294 $\pm$ 35
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	2105 $\pm$ 51	275 $\pm$ 68
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	316,7 $\pm$ 9,3	282,8 $\pm$ 8,7
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	151,6 $\pm$ 3,3	123,0 $\pm$ 2,3
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1363 $\pm$ 26	8407 $\pm$ 60
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	39,4 $\pm$ 3,8	7,1 $\pm$ 2,7
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	582,1 $\pm$ 3,3	267,6 $\pm$ 2,1
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	160 $\pm$ 11	423,6 $\pm$ 4,7
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	426 $\pm$ 31	247 $\pm$ 21
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,7 $\pm$ 0,3	2,16 $\pm$ 0,06
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	225,5 $\pm$ 0,6	186,9 $\pm$ 0,4
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	511 $\pm$ 24	622 $\pm$ 30
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	270,7 $\pm$ 0,9	117,7 $\pm$ 0,4

Tabela 6. Resultados das análises de unhas das mãos para indivíduos do grupo controle (crianças).

Elemento	Resultados Individuais Obtidos							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	271,1 $\pm$ 4,9	79,4 $\pm$ 2,6	150,6 $\pm$ 3,0	332,8 $\pm$ 5,4	271,3 $\pm$ 5,3	226,1 $\pm$ 6,5	150,4 $\pm$ 5,0	119,3 $\pm$ 4,3
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	117,5 $\pm$ 1,0	66,0 $\pm$ 2,4	189,7 $\pm$ 5,1	44,2 $\pm$ 2,1	74,0 $\pm$ 4,1	168,9 $\pm$ 4,9	72,9 $\pm$ 4,8	52,8 $\pm$ 4,0
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,20 $\pm$ 0,01	2,44 $\pm$ 0,01	2,02 $\pm$ 0,01	1,81 $\pm$ 0,01	4,51 $\pm$ 0,01	4,51 $\pm$ 0,01	9,14 $\pm$ 0,02	2,90 $\pm$ 0,01
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1268 $\pm$ 31	1179 $\pm$ 34	936 $\pm$ 37	1049 $\pm$ 47	1297 $\pm$ 36	992 $\pm$ 31	1962 $\pm$ 44	851 $\pm$ 35
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	264 $\pm$ 57	129 $\pm$ 34	342 $\pm$ 80	194 $\pm$ 46	803 $\pm$ 44	931 $\pm$ 105	3157 $\pm$ 200	632 $\pm$ 177
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	909 $\pm$ 18	361 $\pm$ 14	619 $\pm$ 17	640 $\pm$ 17	721 $\pm$ 17	566 $\pm$ 13	871 $\pm$ 19	1084 $\pm$ 21
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	70,7 $\pm$ 1,5	66,2 $\pm$ 3,1	1078 $\pm$ 16	92,0 $\pm$ 3,6	112,6 $\pm$ 3,7	89,9 $\pm$ 1,8	132,7 $\pm$ 3,5	89,8 $\pm$ 4,5
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1200 $\pm$ 15	576 $\pm$ 35	14455 $\pm$ 89	730 $\pm$ 73	2952 $\pm$ 30	1131 $\pm$ 27	1331 $\pm$ 26	523 $\pm$ 16
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,1 $\pm$ 1,6	55 $\pm$ 20	20,5 $\pm$ 2,5	23,5 $\pm$ 3,0	33,1 $\pm$ 3,3	43,5 $\pm$ 3,1	21,3 $\pm$ 2,5	7,0 $\pm$ 1,9
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	246,1 $\pm$ 1,5	50,7 $\pm$ 2,1	108,3 $\pm$ 1,7	162,1 $\pm$ 1,9	238,7 $\pm$ 1,9	219,5 $\pm$ 1,9	193,4 $\pm$ 2,0	66,0 $\pm$ 1,0
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1963 $\pm$ 57	48,4 $\pm$ 1,9	117,2 $\pm$ 9,3	98,2 $\pm$ 1,8	25 $\pm$ 13	291,3 $\pm$ 5,0	898 $\pm$ 17	196,4 $\pm$ 5,3
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	166 $\pm$ 14	118 $\pm$ 20	132 $\pm$ 17	198 $\pm$ 24	156 $\pm$ 19	298 $\pm$ 18	73 $\pm$ 13	51 $\pm$ 11
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,90 $\pm$ 0,04	0,50 $\pm$ 0,05	1,05 $\pm$ 0,05	1,55 $\pm$ 0,06	2,95 $\pm$ 0,07	2,84 $\pm$ 0,06	1,92 $\pm$ 0,06	0,77 $\pm$ 0,03
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	466,6 $\pm$ 7,0	78,9 $\pm$ 0,2	134,6 $\pm$ 0,4	107,5 $\pm$ 0,2	104,5 $\pm$ 3,6	90,2 $\pm$ 0,2	115,46 $\pm$ 0,26	371,1 $\pm$ 0,8
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	448 $\pm$ 15	560 $\pm$ 45	809 $\pm$ 33	480 $\pm$ 26	592 $\pm$ 22	412 $\pm$ 29	359 $\pm$ 29	622 $\pm$ 16
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	145,9 $\pm$ 0,5	127,4 $\pm$ 0,6	115,5 $\pm$ 0,5	103,5 $\pm$ 0,4	279,4 $\pm$ 0,9	565,9 $\pm$ 1,8	160,2 $\pm$ 0,6	141,2 $\pm$ 0,5

Tabela 6. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos	
	Amostra 9	Amostra 10
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	220,4 $\pm$ 7,1	354 $\pm$ 13
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1397 $\pm$ 92	81 $\pm$ 11
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4,03 $\pm$ 0,02	5,84 $\pm$ 0,04
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	343 $\pm$ 115	1606 $\pm$ 78
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	N.D.	2320 $\pm$ 690
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	981 $\pm$ 18	1508 $\pm$ 37
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	67,5 $\pm$ 2,1	112,0 $\pm$ 5,0
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	614 $\pm$ 19	1133 $\pm$ 47
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	9,0 $\pm$ 1,9	4,7 $\pm$ 4,3
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	112,1 $\pm$ 1,3	106,2 $\pm$ 2,6
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	271 $\pm$ 12	802 $\pm$ 47
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	137 $\pm$ 15	170 $\pm$ 28
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,58 $\pm$ 0,05	1,72 $\pm$ 0,08
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	203,3 $\pm$ 5,1	478,6 $\pm$ 1,1
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	397 $\pm$ 26	611 $\pm$ 45
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	99,0 $\pm$ 0,4	152,7 $\pm$ 0,7

APÊNDICE 5. Tabelas 7 e 8 dos resultados obtidos nas análises de unhas de indivíduos normais do grupo controle de adultos.

Tabela 7. Resultados das análises de unhas dos pés para indivíduos do grupo controle (adultos).

Elemento	Resultados Individuais Obtidos									
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8		
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	135,6 $\pm$ 2,6 ^a	10,33 $\pm$ 0,86	258,7 $\pm$ 9,9	99,4 $\pm$ 1,7	36,5 $\pm$ 1,5	81,4 $\pm$ 1,8	41,8 $\pm$ 1,8	30,6 $\pm$ 1,9		
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	71,4 $\pm$ 3,4	74,9 $\pm$ 3,9	54,1 $\pm$ 1,1	102,4 $\pm$ 4,9	66,4 $\pm$ 2,1	41,3 $\pm$ 3,2	41,5 $\pm$ 3,0	70,4 $\pm$ 5,6		
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,76 $\pm$ 0,01	2,86 $\pm$ 0,01	1,86 $\pm$ 0,01	2,17 $\pm$ 0,01	1,08 $\pm$ 0,01	1,61 $\pm$ 0,01	1,71 $\pm$ 0,01	3,00 $\pm$ 0,01		
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1077 $\pm$ 29	974 $\pm$ 27	923 $\pm$ 16	1965 $\pm$ 38	587 $\pm$ 19	845 $\pm$ 27	702 $\pm$ 24	820 $\pm$ 29		
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	588 $\pm$ 51	N.D. ^b	1745 $\pm$ 44	393 $\pm$ 40	93 $\pm$ 33	N.D.	473 $\pm$ 103	163 $\pm$ 51		
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	381 $\pm$ 11	629 $\pm$ 14	163,1 $\pm$ 6,8	382 $\pm$ 10	319 $\pm$ 80	238,5 $\pm$ 7,5	266,4 $\pm$ 8,2	633 $\pm$ 15		
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	155,6 $\pm$ 3,5	30,51 $\pm$ 0,96	34,2 $\pm$ 1,1	42,6 $\pm$ 1,2	43,4 $\pm$ 2,1	29,6 $\pm$ 1,0	19,3 $\pm$ 0,81	19,89 $\pm$ 0,67		
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	3926 $\pm$ 36	129 $\pm$ 12	1700 $\pm$ 21	4702 $\pm$ 32	405 $\pm$ 15	319 $\pm$ 13	166 $\pm$ 12	137 $\pm$ 10		
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	N.D.	4,4 $\pm$ 1,3	0,79 $\pm$ 0,99	28,6 $\pm$ 1,9	3,2 $\pm$ 1,3	4,1 $\pm$ 1,1	14,3 $\pm$ 1,9	N.D.		
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	79,8 $\pm$ 1,5	7,65 $\pm$ 0,34	122,3 $\pm$ 1,5	72,2 $\pm$ 1,0	22,5 $\pm$ 1,0	26,72 $\pm$ 0,33	12,55 $\pm$ 0,40	7,70 $\pm$ 0,26		
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	141,7 $\pm$ 7,4	217,1 $\pm$ 7,0	136,4 $\pm$ 1,1	104 $\pm$ 18	211,0 $\pm$ 3,0	254,6 $\pm$ 5,3	196,7 $\pm$ 8,7	366 $\pm$ 10		
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	192 $\pm$ 17	134 $\pm$ 12	188 $\pm$ 14	256 $\pm$ 13	92,5 $\pm$ 9,6	90 $\pm$ 10	75,0 $\pm$ 9,2	127 $\pm$ 14		
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,216 $\pm$ 0,047	0,112 $\pm$ 0,015	0,917 $\pm$ 0,033	1,315 $\pm$ 0,040	0,233 $\pm$ 0,017	0,366 $\pm$ 0,024	0,473 $\pm$ 0,026	0,265 $\pm$ 0,025		
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	223,3 $\pm$ 6,0	106,2 $\pm$ 3,8	52,4 $\pm$ 2,3	198,6 $\pm$ 4,7	127,9 $\pm$ 3,0	180,0 $\pm$ 4,5	70,5 $\pm$ 2,5	210,3 $\pm$ 4,7		
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	460 $\pm$ 27	680 $\pm$ 27	592 $\pm$ 23	632 $\pm$ 19	447 $\pm$ 18	519 $\pm$ 14	406 $\pm$ 16	740 $\pm$ 22		
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	126,15 $\pm$ 0,44	81,93 $\pm$ 0,31	80,59 $\pm$ 0,30	138,55 $\pm$ 0,46	76,03 $\pm$ 0,27	88,44 $\pm$ 0,33	100,30 $\pm$ 0,35	102,8 $\pm$ 2,2		

a. Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra.

b. Indica elemento não detectado ou não determinado.

Tabela 7. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos														
	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15	Amostra 16							
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	65,0 $\pm$ 1,7	27,9 $\pm$ 2,0	88,3 $\pm$ 2,2	40,5 $\pm$ 1,3	16,63 $\pm$ 0,68	34,2 $\pm$ 1,5	32,1 $\pm$ 1,1	11,15 $\pm$ 0,43							
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	57,5 $\pm$ 5,6	35,8 $\pm$ 3,4	45,4 $\pm$ 2,4	100,8 $\pm$ 6,3	37,5 $\pm$ 2,9	33,0 $\pm$ 2,2	67,2 $\pm$ 2,6	64,1 $\pm$ 2,9							
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,82 $\pm$ 0,01	2,59 $\pm$ 0,01	2,91 $\pm$ 0,01	1,48 $\pm$ 0,01	2,73 $\pm$ 0,01	1,63 $\pm$ 0,01	1,14 $\pm$ 0,01	2,35 $\pm$ 0,01							
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1436 $\pm$ 32	606 $\pm$ 32	1048 $\pm$ 24	884 $\pm$ 20	1182 $\pm$ 29	901 $\pm$ 19	936 $\pm$ 28	550 $\pm$ 23							
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	75 $\pm$ 40	N.D.	146 $\pm$ 46	N.D.	N.D.	73 $\pm$ 31	204 $\pm$ 33	231 $\pm$ 54							
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	544 $\pm$ 13	526 $\pm$ 16	329 $\pm$ 12	458 $\pm$ 10	337,2 $\pm$ 9,6	283,8 $\pm$ 8,1	320 $\pm$ 10	289,1 $\pm$ 7,9							
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	15,79 $\pm$ 0,50	63,7 $\pm$ 2,4	37,2 $\pm$ 2,0	35,1 $\pm$ 1,9	26,2 $\pm$ 1,2	34,7 $\pm$ 1,1	29,0 $\pm$ 1,2	25,2 $\pm$ 1,1							
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	859 $\pm$ 10	3316 $\pm$ 32	905 $\pm$ 26	213 $\pm$ 11	2568 $\pm$ 23	3369 $\pm$ 25	208 $\pm$ 16	422 $\pm$ 10							
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	N.D.	28,4 $\pm$ 1,1	8,5 $\pm$ 4,6	9,7 $\pm$ 1,5	5,3 $\pm$ 1,1	19,9 $\pm$ 2,3	21,8 $\pm$ 2,5	4,88 $\pm$ 0,78							
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	6,94 $\pm$ 0,20	20,1 $\pm$ 1,0	160,2 $\pm$ 2,6	16,71 $\pm$ 0,45	13,18 $\pm$ 0,64	24,28 $\pm$ 0,60	27,3 $\pm$ 1,0	18,17 $\pm$ 0,56							
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	817 $\pm$ 23	389,0 $\pm$ 6,7	154,7 $\pm$ 2,9	415,8 $\pm$ 8,6	408,8 $\pm$ 7,0	177,2 $\pm$ 3,2	85,0 $\pm$ 2,7	94,6 $\pm$ 4,6							
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	388 $\pm$ 18	190 $\pm$ 18	123 $\pm$ 40	160 $\pm$ 11	151 $\pm$ 11	155 $\pm$ 12	50 $\pm$ 12	119,0 $\pm$ 8,1							
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,429 $\pm$ 0,028	0,188 $\pm$ 0,026	1,625 $\pm$ 0,017	0,278 $\pm$ 0,019	0,347 $\pm$ 0,027	0,450 $\pm$ 0,025	0,358 $\pm$ 0,037	0,156 $\pm$ 0,016							
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	275,6 $\pm$ 5,7	107,4 $\pm$ 4,5	84,2 $\pm$ 4,3	396,0 $\pm$ 6,0	369,5 $\pm$ 7,0	200,2 $\pm$ 4,2	151,6 $\pm$ 5,0	102,6 $\pm$ 3,1							
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	589 $\pm$ 19	605 $\pm$ 19	700 $\pm$ 26	438 $\pm$ 12	542 $\pm$ 17	621 $\pm$ 14	507 $\pm$ 22	476 $\pm$ 14							
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	236,21 $\pm$ 0,73	91,26 $\pm$ 0,37	91,39 $\pm$ 0,40	102,82 $\pm$ 0,36	127,99 $\pm$ 0,44	114,93 $\pm$ 0,38	93,99 $\pm$ 0,35	82,63 $\pm$ 0,28							

Tabela 7. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos		
	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	28,2 $\pm$ 2,6	69,8 $\pm$ 2,3	15,82 $\pm$ 0,89
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	58,3 $\pm$ 2,3	73,4 $\pm$ 3,7	81,1 $\pm$ 4,1
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2,12 $\pm$ 0,01	1,53 $\pm$ 0,01	1,79 $\pm$ 0,01
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	465 $\pm$ 77	881 $\pm$ 44	1828 $\pm$ 36
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	228 $\pm$ 55	600 $\pm$ 56	154 $\pm$ 35
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	180 $\pm$ 14	54,6 $\pm$ 9,4	262,6 $\pm$ 7,5
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	32,8 $\pm$ 3,3	77,7 $\pm$ 4,6	25,52 $\pm$ 0,84
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	974 $\pm$ 43	1582 $\pm$ 45	489 $\pm$ 14
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,1 $\pm$ 2,6	29,2 $\pm$ 3,6	12,6 $\pm$ 1,8
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	23,3 $\pm$ 2,1	40,4 $\pm$ 2,4	17,38 $\pm$ 0,56
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	17,90 $\pm$ 0,98	2,61 $\pm$ 1,33	284 $\pm$ 21
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	54 $\pm$ 17	58 $\pm$ 40	117 $\pm$ 12
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,169 $\pm$ 0,038	0,590 $\pm$ 0,059	0,559 $\pm$ 0,027
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	122,3 $\pm$ 3,4	138,9 $\pm$ 4,3	550,7 $\pm$ 8,2
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	711 $\pm$ 46	642 $\pm$ 49	405 $\pm$ 15
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	111,02 $\pm$ 0,57	182,07 $\pm$ 0,78	141,94 $\pm$ 0,47

Tabela 8. Resultados das análises de unhas das mãos para indivíduos do grupo controle (adultos).

Elemento	Resultados Individuais Obtidos							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Al (µg g ⁻¹)	89,7±3,2	146±10	124,0±2,8	146,9±5,2	7,6±1,5	38,0±7,2	12,7±8,9	207±14
As (µg kg ⁻¹)	38,0±2,2	43,1±3,9	34,6±1,4	100,8±3,2	47,1±1,7	35,9±2,6	66,3±3,1	40,3±3,4
Br (µg g ⁻¹)	1,72±0,01	9,94±0,11	42,6±6,4	1,327±0,006	0,644±0,01	1,63±0,01	1,35±0,01	4,85±0,01
Ca (µg g ⁻¹)	1244±29	1492±42	723±45	1536±42	810±64	908±50	1270±98	2120±66
Cd (µg kg ⁻¹)	604±41	574±41	995±171	138±35	110±16	398±29	316±34	N.D.
Cl (µg g ⁻¹)	350±11	70,3±2,3	819±23	1424±36	175,3±5,7	718±17	600±17	555±23
Co (µg kg ⁻¹)	48,7±2,2	89,8±4,5	33,3±1,0	99,7±2,4	34,5±2,3	99,1±2,6	72,5±1,9	46,4±1,6
Cr (µg kg ⁻¹)	1539±28	484±20	N.D.	962±24	465±31	495±23	487±21	463±23
Cu (µg g ⁻¹)	8,1±1,6	18,8±3,2	1,8±1,8	10,2±1,6	4,4±2,0	N.D.	14,8±5,2	11,9±3,9
Fe (µg g ⁻¹)	69,2±1,8	61,8±1,3	12,31±0,42	41,82±0,61	16,9±1,2	28,7±1,0	47,8±1,1	45,6±1,0
K (µg g ⁻¹)	71,9±2,8	162,9±8,0	N.D.	89,2±5,4	73,4±2,2	244,4±8,6	96,2±8,9	31±20
Mg (µg g ⁻¹)	170±17	229±20	111±22	187±14	97±19	41±24	124±28	95±21
Mn (µg g ⁻¹)	0,566±0,040	0,672±0,038	0,657±0,056	3,171±0,058	0,162±0,017	0,565±0,038	0,558±0,033	0,718±0,047
Na (µg g ⁻¹)	143,2±5,0	344±123	553±13	343,0±5,5	141,7±3,4	509,0±8,4	111,3±4,1	243,0±6,6
Se (µg kg ⁻¹)	723±34	789±29	696±32	710±27	627±39	855±29	673±28	751±29
Zn (µg g ⁻¹)	158,47±0,61	118,97±0,43	139,03±0,43	145,61±0,42	93,06±0,51	121,88±0,51	138,31±0,56	193,36±0,59

Tabela 8. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos								
	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15	Amostra 16	
Al (µg g ⁻¹)	17,3±2,6	48,9±4,8	75,5±3,9	50,0±1,9	98,5±2,1	65,8±2,2	49,7±2,1	N.D.	
As (µg kg ⁻¹)	76,6±1,6	114,9±2,5	113±11	20±10	N.D.	73,8±9,9	N.D.	59,6±4,5	
Br (µg g ⁻¹)	0,73±0,01	1,530±0,010	1,218±0,013	3,990±0,001	18,8±3,5	2,925±0,001	11,6±2,0	2,29±0,08	
Ca (µg g ⁻¹)	1350±65	712±19	486±23	1243±24	632±69	857±28	558±50	753±33	
Cd (µg kg ⁻¹)	41±14	559±53	230±69	318±10	470±122	387±50	171±55	232±65	
Cl (µg g ⁻¹)	20,43±0,74	12,30±0,30	15,01±0,45	36,7±1,5	1145±25	906±17	220,4±8,6	1070±18	
Co (µg kg ⁻¹)	1078±16	112,6±3,7	89,9±1,8	132,7±3,5	20,55±0,63	129,2±2,4	37,16±0,76	132,0±2,2	
Cr (µg g ⁻¹)	221±12	294±11	652±16	103±32	N.D.	1027±57	N.D.	558±37	
Cu (µg kg ⁻¹)	N.D.	1,72±0,70	N.D.	7,1±1,8	5,6±1,8	N.D.	12,4±1,8	5,2±1,7	
Fe (µg g ⁻¹)	18,48±0,50	11,44±0,24	15,52±0,37	63,7±1,6	33,35±0,39	41,41±0,90	11,77±0,28	23,42±0,59	
K (µg g ⁻¹)	50,3±3,8	20,4±4,2	35,1±8,6	54,2±1,4	N.D.	58±70	N.D.	277,9±4,4	
Mg (µg g ⁻¹)	81±14	78,3±7,8	87±13	88±12	173±17	75±11	79±12	71±11	
Mn (µg g ⁻¹)	0,379±0,017	0,305±0,016	1,375±0,042	0,407±0,029	0,817±0,048	0,406±0,026	0,399±0,029	0,311±0,025	
Na (µg g ⁻¹)	97,7±2,6	36,3±1,6	106,6±3,5	240,7±5,4	122,0±5,2	242,3±4,6	59,9±2,8	348,0±5,2	
Se (µg kg ⁻¹)	678±15	722±17	647±22	482±22	667±37	720±23	704±19	879±16	
Zn (µg g ⁻¹)	97,12±0,37	82,42±0,30	82,60±0,32	109,85±0,45	95,56±0,30	94,94±0,48	133,69±0,34	122,72±0,43	

Tabela 8. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos							
	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19	Amostra 20	Amostra 21	Amostra 22	Amostra 23	Amostra 24
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	N.D.	100,3 $\pm$ 2,5	35,3 $\pm$ 1,7	49,4 $\pm$ 2,9	93,0 $\pm$ 5,3	29,5 $\pm$ 2,1	70,6 $\pm$ 3,9	49,7 $\pm$ 2,5
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	42,6 $\pm$ 2,1	N.D.	62,2 $\pm$ 4,9	47,1 $\pm$ 3,7	75,1 $\pm$ 5,9	57,2 $\pm$ 2,8	50,0 $\pm$ 3,8	84,2 $\pm$ 5,7
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,179 $\pm$ 0,004	78,2 $\pm$ 9,1	1,269 $\pm$ 0,011	16,77 $\pm$ 0,17	28,71 $\pm$ 0,29	2,41 $\pm$ 0,01	1,342 $\pm$ 0,006	1,451 $\pm$ 0,008
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	826 $\pm$ 35	575 $\pm$ 40	1057 $\pm$ 58	1275 $\pm$ 67	835 $\pm$ 54	839 $\pm$ 40	833 $\pm$ 68	1439 $\pm$ 102
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	119 $\pm$ 27	435 $\pm$ 108	491 $\pm$ 72	261 $\pm$ 36	213 $\pm$ 41	410 $\pm$ 77	75 $\pm$ 17	192 $\pm$ 32
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	436,8 $\pm$ 9,2	453 $\pm$ 11	513 $\pm$ 16	121,2 $\pm$ 7,5	578 $\pm$ 15	527 $\pm$ 13	25,4 $\pm$ 1,7	38,4 $\pm$ 3,0
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	99,6 $\pm$ 2,0	33,0 $\pm$ 3,0	42,1 $\pm$ 2,5	31,0 $\pm$ 2,1	25,0 $\pm$ 1,0	30,0 $\pm$ 1,9	66,2 $\pm$ 3,1	92,0 $\pm$ 3,6
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	768 $\pm$ 52	N.D.	468 $\pm$ 34	348 $\pm$ 26	406 $\pm$ 14	309 $\pm$ 22	167 $\pm$ 24	813 $\pm$ 41
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	6,7 $\pm$ 1,0	10,8 $\pm$ 1,7	8,8 $\pm$ 2,0	N.D.	N.D.	2,1 $\pm$ 1,5	3,3 $\pm$ 1,5	11,9 $\pm$ 1,9
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15,29 $\pm$ 0,65	12,8 $\pm$ 3,0	42,1 $\pm$ 2,5	25,0 $\pm$ 1,2	25,0 $\pm$ 1,0	28,79 $\pm$ 0,87	32,3 $\pm$ 1,3	33,3 $\pm$ 2,0
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	92,0 $\pm$ 2,0	N.D.	154,3 $\pm$ 5,4	258 $\pm$ 53	167 $\pm$ 32	128,3 $\pm$ 3,1	152 $\pm$ 42	N.D.
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	56,9 $\pm$ 7,6	517 $\pm$ 19	57 $\pm$ 12	105 $\pm$ 14	49 $\pm$ 17	40,3 $\pm$ 9,61	69 $\pm$ 11	78 $\pm$ 31
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,148 $\pm$ 0,017	0,603 $\pm$ 0,025	0,327 $\pm$ 0,031	0,414 $\pm$ 0,040	0,596 $\pm$ 0,035	0,173 $\pm$ 0,022	0,380 $\pm$ 0,021	0,383 $\pm$ 0,033
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	131,9 $\pm$ 3,2	147,8 $\pm$ 3,6	197,2 $\pm$ 5,5	142,1 $\pm$ 5,7	366,7 $\pm$ 7,0	132 $\pm$ 13	188,9 $\pm$ 3,7	257,7 $\pm$ 5,6
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	548 $\pm$ 22	733 $\pm$ 20	623 $\pm$ 37	797 $\pm$ 33	830 $\pm$ 19	459 $\pm$ 23	608 $\pm$ 32	629 $\pm$ 56
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	128,83 $\pm$ 0,48	129,78 $\pm$ 0,34	127,81 $\pm$ 0,51	154,66 $\pm$ 0,57	138,23 $\pm$ 0,41	90,70 $\pm$ 0,36	112,56 $\pm$ 0,65	103,15 $\pm$ 0,75

Tabela 8. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos			
	Amostra 25	Amostra 26	Amostra 27	Amostra 28
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	54,7 $\pm$ 3,3	43,5 $\pm$ 2,3	80,0 $\pm$ 3,1	50,3 $\pm$ 1,7
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	31,8 $\pm$ 2,7	66,5 $\pm$ 2,5	32,3 $\pm$ 2,5	21,6 $\pm$ 1,7
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4,330 $\pm$ 0,032	1,700 $\pm$ 0,006	1,33 $\pm$ 0,01	1,94 $\pm$ 0,01
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	614 $\pm$ 34	893 $\pm$ 37	1139 $\pm$ 28	995 $\pm$ 20
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	410 $\pm$ 83	162 $\pm$ 34	102 $\pm$ 32	174 $\pm$ 29
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	39,9 $\pm$ 4,4	1239 $\pm$ 32	351 $\pm$ 11	290,6 $\pm$ 9,3
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	67,5 $\pm$ 2,1	29,8 $\pm$ 1,5	49,1 $\pm$ 1,1	42,9 $\pm$ 1,1
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	454 $\pm$ 38	284 $\pm$ 20	263 $\pm$ 13	622 $\pm$ 15
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,8 $\pm$ 2,4	13,0 $\pm$ 3,1	11,3 $\pm$ 1,6	4,4 $\pm$ 1,2
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	41,2 $\pm$ 2,1	29,8 $\pm$ 1,5	32,90 $\pm$ 0,66	27,1 $\pm$ 1,0
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	64,9 $\pm$ 1,2	159,5 $\pm$ 4,0	109,1 $\pm$ 3,7	47,8 $\pm$ 1,6
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	193 $\pm$ 17	72 $\pm$ 10	74 $\pm$ 10	63 $\pm$ 10
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,693 $\pm$ 0,038	0,517 $\pm$ 0,025	0,358 $\pm$ 0,016	0,526 $\pm$ 0,027
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	276,6 $\pm$ 5,8	241,2 $\pm$ 4,1	119,8 $\pm$ 3,8	86,0 $\pm$ 3,1
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	927 $\pm$ 30	589 $\pm$ 26	440 $\pm$ 17	521 $\pm$ 21
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	110,48 $\pm$ 0,34	98,85 $\pm$ 0,30	106,09 $\pm$ 0,35	113,33 $\pm$ 0,37

APÊNDICE 6. Tabela 9 dos resultados obtidos nas análises de cabelos de indivíduos portadores de CF.

Tabela 9. Resultados das análises de cabelos para indivíduos portadores de CF.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	25,17 $\pm$ 0,87 ^a	83,7 $\pm$ 2,7	32,0 $\pm$ 1,0	18,15 $\pm$ 0,88	12,1 $\pm$ 1,4	29,61 $\pm$ 1,4	35,0 $\pm$ 2,7	26,7 $\pm$ 1,1
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	20,4 $\pm$ 1,2	N.D. ^b	N.D.	N.D.	N.D.	15,7 $\pm$ 2,0	70,7 $\pm$ 3,2	46,2 $\pm$ 1,2
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,630 $\pm$ 0,001	2,134 $\pm$ 0,008	1,118 $\pm$ 0,005	6,073 $\pm$ 0,020	14,744 $\pm$ 0,05	14,21 $\pm$ 0,04	13,48 $\pm$ 0,04	1,53 $\pm$ 0,01
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1451 $\pm$ 40	914 $\pm$ 40	1939 $\pm$ 38	366 $\pm$ 30	334 $\pm$ 23	354 $\pm$ 96	349 $\pm$ 41	388 $\pm$ 27
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1029 $\pm$ 35	123 $\pm$ 23	101 $\pm$ 17	260 $\pm$ 29	174 $\pm$ 32	657 $\pm$ 53	335 $\pm$ 52	522 $\pm$ 55
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	379 $\pm$ 23	3195 $\pm$ 148	1518 $\pm$ 73	2505 $\pm$ 37	514 $\pm$ 19	9023 $\pm$ 358	7372 $\pm$ 149	826 $\pm$ 22
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	34,3 $\pm$ 1,0	N.D.	176,8 $\pm$ 1,2	13,67 $\pm$ 0,24	11,90 $\pm$ 0,22	19,92 $\pm$ 0,64	23,48 $\pm$ 0,97	18,36 $\pm$ 0,93
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	351 $\pm$ 15	146,5 $\pm$ 6,2	125,0 $\pm$ 5,4	159,2 $\pm$ 5,5	181,7 $\pm$ 5,4	184 $\pm$ 11	263 $\pm$ 14	176 $\pm$ 16
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	13,4 $\pm$ 1,0	26,7 $\pm$ 1,7	13,34 $\pm$ 0,99	N.D.	N.D.	1,4 $\pm$ 1,2	N.D.	N.D.
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	20,52 $\pm$ 0,56	14,83 $\pm$ 0,18	13,87 $\pm$ 0,14	7,47 $\pm$ 0,10	8,56 $\pm$ 0,11	16,09 $\pm$ 0,41	31,09 $\pm$ 0,67	20,78 $\pm$ 0,62
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19,08 $\pm$ 0,94	8,12 $\pm$ 0,66	12,45 $\pm$ 0,78	7,15 $\pm$ 0,72	5,91 $\pm$ 0,60	3,3 $\pm$ 2,4	2,6 $\pm$ 1,4	15,59 $\pm$ 0,47
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	59,3 $\pm$ 5,6	39,3 $\pm$ 6,3	41 $\pm$ 12	33 $\pm$ 11	78 $\pm$ 12	16,7 $\pm$ 7,7	76 $\pm$ 23	9,9 $\pm$ 5,7
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,380 $\pm$ 0,016	0,622 $\pm$ 0,020	0,863 $\pm$ 0,023	0,478 $\pm$ 0,026	0,619 $\pm$ 0,023	0,241 $\pm$ 0,018	0,367 $\pm$ 0,037	0,344 $\pm$ 0,022
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	8,47 $\pm$ 0,89	15,9 $\pm$ 1,1	12,86 $\pm$ 0,96	4,32 $\pm$ 0,12	5,7 $\pm$ 1,4	28,6 $\pm$ 1,8	28,5 $\pm$ 1,6	11,6 $\pm$ 3,5
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	N.D.	386,8 $\pm$ 9,3	346,8 $\pm$ 8,7	396,6 $\pm$ 8,3	341,5 $\pm$ 8,2	407 $\pm$ 15	480 $\pm$ 16	426 $\pm$ 22
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	252,81 $\pm$ 0,86	112,23 $\pm$ 0,25	161,79 $\pm$ 0,32	121,27 $\pm$ 0,24	107,66 $\pm$ 0,22	141,12 $\pm$ 0,48	66,19 $\pm$ 0,26	178,83 $\pm$ 0,63

a. Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra.

b. Indica elemento não detectado ou não determinado.

Tabela 9. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos														
	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15	Amostra 16							
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	60,1 $\pm$ 2,1	36,4 $\pm$ 2,0	24,3 $\pm$ 1,2	83,2 $\pm$ 2,0	56,7 $\pm$ 3,1	24,8 $\pm$ 4,2	29,78 $\pm$ 0,76	36,0 $\pm$ 1,5							
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	18,23 $\pm$ 0,86	12,98 $\pm$ 0,80	13,8 $\pm$ 1,2	24,2 $\pm$ 1,2	40,9 $\pm$ 3,1	69,8 $\pm$ 3,6	11,6 $\pm$ 1,6	138,2 $\pm$ 2,9							
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,930 $\pm$ 0,001	1,73 $\pm$ 0,01	1,46 $\pm$ 0,01	2,71 $\pm$ 0,01	10,38 $\pm$ 0,005	27,59 $\pm$ 0,11	7,10 $\pm$ 0,02	22,83 $\pm$ 0,05							
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	901 $\pm$ 33	402 $\pm$ 16	1337 $\pm$ 155	616 $\pm$ 85	704 $\pm$ 201	703 $\pm$ 36	395 $\pm$ 47	416 $\pm$ 68							
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	1104 $\pm$ 32	250 $\pm$ 28	896 $\pm$ 31	83 $\pm$ 26	502 $\pm$ 76	381 $\pm$ 94	358 $\pm$ 48	249 $\pm$ 49							
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	131,3 $\pm$ 4,9	208,0 $\pm$ 6,1	212,3 $\pm$ 6,6	380 $\pm$ 10	N.D.	N.D.	861 $\pm$ 20	1580 $\pm$ 34							
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	24,86 $\pm$ 0,94	17,90 $\pm$ 0,82	85,0 $\pm$ 1,5	68,2 $\pm$ 1,4	25,8 $\pm$ 1,6	20,3 $\pm$ 1,1	22,23 $\pm$ 0,65	32,46 $\pm$ 0,79							
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	360 $\pm$ 17	182 $\pm$ 17	759 $\pm$ 22	855 $\pm$ 20	599 $\pm$ 27	359 $\pm$ 29	401 $\pm$ 14	690 $\pm$ 15							
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15,6 $\pm$ 1,2	22,0 $\pm$ 1,5	18,3 $\pm$ 1,6	13,1 $\pm$ 1,4	22,1 $\pm$ 3,2	8,7 $\pm$ 4,4	54,1 $\pm$ 2,3	18,7 $\pm$ 2,0							
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15,32 $\pm$ 0,55	16,30 $\pm$ 0,71	28,20 $\pm$ 0,75	45,50 $\pm$ 0,99	34,1 $\pm$ 1,5	34,7 $\pm$ 1,8	26,90 $\pm$ 0,57	39,82 $\pm$ 0,83							
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7,87 $\pm$ 0,35	3,69 $\pm$ 0,23	10,51 $\pm$ 0,81	24,63 $\pm$ 0,66	20,36 $\pm$ 0,82	8,0 $\pm$ 1,5	14,3 $\pm$ 8,4	8,4 $\pm$ 2,2							
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	191 $\pm$ 10	62,6 $\pm$ 1,8	91,7 $\pm$ 9,5	38,5 $\pm$ 9,1	N.D.	N.D.	50,9 $\pm$ 4,7	22,5 $\pm$ 4,4							
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,931 $\pm$ 0,024	0,222 $\pm$ 0,04	0,839 $\pm$ 0,029	0,595 $\pm$ 0,027	0,679 $\pm$ 0,048	0,203 $\pm$ 0,038	0,481 $\pm$ 0,022	0,678 $\pm$ 0,027							
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	9,7 $\pm$ 1,0	6,76 $\pm$ 0,73	19,6 $\pm$ 1,5	23,5 $\pm$ 2,0	34,5 $\pm$ 3,0	16,5 $\pm$ 4,4	17,9 $\pm$ 1,9	19,0 $\pm$ 2,0							
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	368 $\pm$ 21	345 $\pm$ 18	378 $\pm$ 15	383 $\pm$ 17	608 $\pm$ 31	479 $\pm$ 36	431 $\pm$ 350	350 $\pm$ 14							
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	131,95 $\pm$ 0,48	196,71 $\pm$ 0,71	198,86 $\pm$ 0,53	168,44 $\pm$ 0,53	85,44 $\pm$ 0,45	24,08 $\pm$ 0,17	178,2 $\pm$ 0,52	98,72 $\pm$ 0,52							

Tabela 9. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos					
	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19	Amostra 20	Amostra 21	Amostra 22
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	26,8 $\pm$ 3,1	30,0 $\pm$ 2,0	30,5 $\pm$ 2,3	174,3 $\pm$ 5,8	19,3 $\pm$ 2,2	115,0 $\pm$ 2,8
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	61,7 $\pm$ 9,7	78,0 $\pm$ 7,8	118,6 $\pm$ 7,4	115,0 $\pm$ 3,1	64,1 $\pm$ 1,2	131,4 $\pm$ 1,0
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	13,21 $\pm$ 0,05	4,480 $\pm$ 0,009	3,550 $\pm$ 0,008	35,08 $\pm$ 0,08	2,51 $\pm$ 0,01	12,93 $\pm$ 0,05
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	514 $\pm$ 104	448 $\pm$ 93	1283 $\pm$ 116	410 $\pm$ 36	1732 $\pm$ 41	327 $\pm$ 28
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	N.D.	70 $\pm$ 21	239 $\pm$ 26	564 $\pm$ 97	2316 $\pm$ 85	680 $\pm$ 53
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3579 $\pm$ 57	899 $\pm$ 19	841 $\pm$ 16	6970 $\pm$ 193	170,1 $\pm$ 8,4	4140 $\pm$ 113
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	9,14 $\pm$ 0,58	20,63 $\pm$ 0,65	25,10 $\pm$ 0,67	64,4 $\pm$ 2,7	101,9 $\pm$ 2,6	37,6 $\pm$ 3,6
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	210 $\pm$ 17	402 $\pm$ 17	330 $\pm$ 19	681 $\pm$ 30	937 $\pm$ 27	1276 $\pm$ 28
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15,8 $\pm$ 2,1	11,9 $\pm$ 1,5	10,0 $\pm$ 2,1	27,9 $\pm$ 1,4	64,9 $\pm$ 3,4	2,8 $\pm$ 2,1
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	40,56 $\pm$ 0,86	27,79 $\pm$ 0,70	28,32 $\pm$ 0,62	55,5 $\pm$ 2,1	45,0 $\pm$ 2,0	48,4 $\pm$ 1,5
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,6 $\pm$ 1,2	6,0 $\pm$ 1,5	24,1 $\pm$ 3,0	5,7 $\pm$ 1,4	30,2 $\pm$ 1,1	11,67 $\pm$ 0,96
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	16 $\pm$ 11	27,1 $\pm$ 6,4	103 $\pm$ 15	N.D.	176 $\pm$ 16	95 $\pm$ 37
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,302 $\pm$ 0,024	0,334 $\pm$ 0,020	1,210 $\pm$ 0,034	0,880 $\pm$ 0,077	0,890 $\pm$ 0,046	1,179 $\pm$ 0,088
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15,9 $\pm$ 2,1	21,0 $\pm$ 1,6	35,0 $\pm$ 2,0	28,1 $\pm$ 6,1	45,6 $\pm$ 3,0	17,6 $\pm$ 2,6
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	342 $\pm$ 14	392 $\pm$ 17	494 $\pm$ 16	439 $\pm$ 27	330 $\pm$ 22	318 $\pm$ 28
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	157,47 $\pm$ 0,68	147,97 $\pm$ 0,52	250,43 $\pm$ 0,84	33,06 $\pm$ 0,21	299,70 $\pm$ 0,92	98,79 $\pm$ 0,47

APÊNDICE 7. Tabela 10 dos resultados obtidos nas análises de cabelos de indivíduos normais do grupo controle de crianças.

Tabela 10. Resultados das análises de cabelos para indivíduos do grupo controle (crianças).

Elemento	Resultados Individuais Obtidos	
	Amostra 1	Amostra 2
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22,6 $\pm$ 1,1 ^a	12,5 $\pm$ 1,2
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	19,4 $\pm$ 2,0	28,2 $\pm$ 3,5
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,99 $\pm$ 0,29	0,24 $\pm$ 0,12
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	650 $\pm$ 14	509 $\pm$ 25
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	316 $\pm$ 17	225 $\pm$ 28
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	351 $\pm$ 11	137 $\pm$ 10
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	50,19 $\pm$ 0,40	21,11 $\pm$ 0,89
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	348 $\pm$ 17	248 $\pm$ 18
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4,9 $\pm$ 1,0	8,6 $\pm$ 1,2
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,03 $\pm$ 0,12	11,05 $\pm$ 0,45
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	N.D. ^b	N.D.
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	32,1 $\pm$ 5,3	38,1 $\pm$ 4,8
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,789 $\pm$ 0,024	0,454 $\pm$ 0,020
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	17,7 $\pm$ 1,2	15,65 $\pm$ 0,61
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	399 $\pm$ 12	459 $\pm$ 18
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	136,23 $\pm$ 0,48	163,67 $\pm$ 0,69

a. Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra.

b. Indica elemento não detectado ou não determinado.

APÊNDICE 8. Tabela 11 dos resultados obtidos nas análises de cabelos de indivíduos normais do grupo controle de adultos.

Tabela 11. Resultados das análises de cabelos para indivíduos do grupo controle (adultos).

Elemento	Resultados Individuais Obtidos							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Al (µg g ⁻¹)	31,4±1,3 ^a	N.D. ^b	24,09±0,72	10,7±1,3	15,5±1,4	15,1±1,2	12,5±1,1	19,97±0,50
As (µg kg ⁻¹)	23,6±1,5	12,7±1,0	58,3±1,2	30,26±0,95	19,92±0,69	6,36±0,62	28,6±3,5	41,49±0,54
Br (µg g ⁻¹)	4,998±0,007	0,720±0,01	1,71±0,01	0,385±0,002	1,446±0,003	0,921±0,002	0,580±0,004	1,085±0,002
Ca (µg g ⁻¹)	574±21	3122±22	542±39	841±29	619±21	1221±13	505±16	820±18
Cd (µg kg ⁻¹)	378±25	295,2±2,6	180±22	141±14	56±12	484±16	127±26	90±13
Cl (µg g ⁻¹)	773±19	54,5±3,3	453±10	40,1±2,6	74,4±4,5	62,0±3,4	102,4±3,8	48,0±2,0
Co (µg kg ⁻¹)	113,3±1,1	311,9±3,0	12,12±0,59	25,85±0,98	143,3±1,3	28,33±0,42	20,31±0,86	25,60±0,48
Cr (µg kg ⁻¹)	9810±36	119,0±5,5	528±12	153±15	139±50	237±12	244±15	288,0±9,6
Cu (µg g ⁻¹)	8,1±2,9	44,0±2,4	23,5±1,1	7,9±1,1	12,8±1,6	13,2±1,6	8,6±1,3	7,06±0,63
Fe (µg g ⁻¹)	12,77±0,15	7,16±0,14	17,97±0,45	12,19±0,61	7,60±0,13	3,71±0,17	13,03±0,56	7,79±0,12
K (µg g ⁻¹)	19,4±1,6	24,9±4,5	42,04±0,90	8,97±0,55	10,02±0,53	12,49±0,48	N.D.	1,44±0,27
Mg (µg g ⁻¹)	49,1±7,0	339±10	47,5±5,2	30,7±5,6	43,6±5,6	72,4±8,1	38,2±4,9	34,6±4,0
Mn (µg g ⁻¹)	0,733±0,028	2,370±0,048	0,257±0,014	0,451±0,013	0,257±0,016	0,658±0,025	0,466±0,013	1,394±0,030
Na (µg g ⁻¹)	30,2±1,8	92,1±2,4	3,91±0,59	15,60±0,59	13,1±1,0	21,0±1,3	15,60±0,59	11,32±0,70
Se (µg kg ⁻¹)	345±12	129±10	503±15	457±17	464±12	163±14	468±15	466±12
Zn (µg g ⁻¹)	130,21±0,26	237,98±0,53	121,12±0,38	161,16±0,67	143,01±0,29	152,08±0,31	165,43±0,68	140,40±0,51

a. Incerteza calculada considerando erros nas contagens de padrão e amostra.

b. Indica elemento não detectado ou não determinado.

Tabela 11. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos														
	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15	Amostra 16							
Al (µg g ⁻¹)	14,65±0,59	14,74±0,83	24,5±1,8	15,45±0,77	19,66±0,61	27,9±1,0	27,8±3,1	38,9±1,1							
As (µg kg ⁻¹)	22,9±4,0	20,1±1,5	27,6±2,8	23,6±5,4	20,5±3,7	27,8±2,3	24,8±3,7	30,7±1,5							
Br (µg g ⁻¹)	0,835±0,006	1,143±0,004	1,980±0,007	2,26±0,01	2,226±0,008	2,226±0,008	1,856±0,010	0,711±0,004							
Ca (µg g ⁻¹)	939±16	489±24	535±13	302±15	546±16	850±15	404±126	2903±20							
Cd (µg kg ⁻¹)	N.D.	31±14	190±28	350±40	279±30	198±39	167±44	118±29							
Cl (µg g ⁻¹)	35,6±3,6	163,8±7,8	414±14	642±16	3299±193	2333±137	453±12	143,0±5,2							
Co (µg kg ⁻¹)	30,20±0,27	46,78±0,68	52,39±0,45	9,68±0,12	73,40±0,93	28,44±0,51	183,4±4,1	442,0±4,6							
Cr (µg kg ⁻¹)	1594±13	4379±22	3286±21	180,6±7,2	6272±23	271,6±7,4	N.D.	327,5±7,7							
Cu (µg g ⁻¹)	10,3±1,0	8,6±1,1	4,3±1,5	9,7±1,0	7,70±0,83	66,4±2,0	11,2±59,7	59,7±1,7							
Fe (µg g ⁻¹)	2,67±0,12	8,76±0,27	8,47±0,16	17,31±0,18	6,78±0,12	8,89±0,16	47,0±1,4	16,61±0,21							
K (µg g ⁻¹)	145±25	5,05±1,5	N.D.	83,2±8,4	16±12	2,3±1,4	12,0±3,1	7,65±0,72							
Mg (µg g ⁻¹)	92,7±7,4	21,6±6,0	77,0±2,5	18,2±3,0	66,4±5,3	26,3±4,1	10,4±8,3	405±11							
Mn (µg g ⁻¹)	0,293±0,020	0,215±0,016	2,696±0,051	0,218±0,016	0,368±0,019	0,579±0,016	0,419±0,026	1,297±0,025							
Na (µg g ⁻¹)	434,3±5,5	14,2±1,2	11,3±1,2	9,4±1,3	95,0±2,3	6,54±0,63	20,9±1,9	9,79±0,66							
Se (µg kg ⁻¹)	499±12	402±22	610±12	507±10	457±11	410±10	556±23	305±10							
Zn (µg g ⁻¹)	116,97±0,42	113,05±0,45	114,84±0,41	149,46±0,33	155,43±0,35	101,79±0,24	156,86±0,70	137,97±0,33							

Tabela 11. Continuação.

Elemento	Resultados Individuais Obtidos						
	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19	Amostra 20	Amostra 21	Amostra 22	Amostra 23
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	21,85 $\pm$ 0,93	18,44 $\pm$ 0,85	19,98 $\pm$ 0,79	10,3 $\pm$ 1,0	22,4 $\pm$ 3,6	28,04 $\pm$ 0,79	15,29 $\pm$ 0,73
As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	24,2 $\pm$ 1,5	29,47 $\pm$ 0,47	38,7 $\pm$ 1,0	23,8 $\pm$ 5,1	30,3 $\pm$ 2,9	18,44 $\pm$ 0,76	76,9 $\pm$ 1,5
Br ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,818 $\pm$ 0,005	1,22 $\pm$ 0,01	1,58 $\pm$ 0,01	4,19 $\pm$ 0,01	1,888 $\pm$ 0,006	0,74 $\pm$ 0,01	4,38 $\pm$ 0,01
Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	923 $\pm$ 25	859 $\pm$ 17	225 $\pm$ 14	118,3 $\pm$ 7,8	216 $\pm$ 25	1746 $\pm$ 20	172 $\pm$ 16
Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	345 $\pm$ 67	100 $\pm$ 20	70 $\pm$ 18	144 $\pm$ 41	77 $\pm$ 25	134 $\pm$ 21	183 $\pm$ 25
Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$)	239,5 $\pm$ 8,1	117,5 $\pm$ 4,2	396,8 $\pm$ 8,3	1914 $\pm$ 35	733 $\pm$ 17	79,0 $\pm$ 2,8	1246 $\pm$ 32
Co ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	18,02 $\pm$ 0,49	26,86 $\pm$ 0,84	30,97 $\pm$ 0,89	14,47 $\pm$ 0,41	20,3 $\pm$ 1,1	59,7 $\pm$ 1,2	104,5 $\pm$ 2,1
Cr ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	450 $\pm$ 12	234 $\pm$ 10	223 $\pm$ 10	391,9 $\pm$ 7,9	106 $\pm$ 17	272 $\pm$ 10	672 $\pm$ 15
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	290,1 $\pm$ 6,0	11,69 $\pm$ 0,92	10,05 $\pm$ 0,72	3,8 $\pm$ 1,0	7,1 $\pm$ 1,3	169,8 $\pm$ 3,1	15,4 $\pm$ 1,9
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7,97 $\pm$ 0,19	12,37 $\pm$ 0,39	16,69 $\pm$ 0,40	18,63 $\pm$ 0,19	17,79 $\pm$ 0,79	13,92 $\pm$ 0,35	22,31 $\pm$ 0,67
K ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,30 $\pm$ 0,81	5,67 $\pm$ 0,39	5,19 $\pm$ 0,68	58,40 $\pm$ 0,83	15,1 $\pm$ 4,3	6,8 $\pm$ 1,1	4,59 $\pm$ 0,54
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	35,5 $\pm$ 6,3	52,4 $\pm$ 5,0	28,7 $\pm$ 3,3	N.D.	N.D.	68,5 $\pm$ 5,9	85 $\pm$ 10
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,331 $\pm$ 0,012	1,165 $\pm$ 0,025	0,165 $\pm$ 0,015	0,581 $\pm$ 0,029	0,649 $\pm$ 0,029	0,349 $\pm$ 0,012	0,391 $\pm$ 0,018
Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	12,49 $\pm$ 0,98	4,86 $\pm$ 0,43	6,16 $\pm$ 0,66	8,1 $\pm$ 1,9	28,7 $\pm$ 1,0	7,20 $\pm$ 0,64	7,77 $\pm$ 0,55
Se ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	418 $\pm$ 13	594 $\pm$ 16	510 $\pm$ 10	415 $\pm$ 12	408 $\pm$ 19	347 $\pm$ 12	427 $\pm$ 18
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	116,60 $\pm$ 0,30	164,28 $\pm$ 0,50	169,53 $\pm$ 0,51	109,67 $\pm$ 0,25	136,16 $\pm$ 0,59	111,94 $\pm$ 0,35	120,81 $\pm$ 0,38

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFASSI, Z. B. *Activation analysis*. Florida: CRC, v. 1 e 2, 1990.

BAILEY, F.; COPENHAVER, W. M.; BUNGE, R.P.; BUNGE, M. B. *Histologia*. 16. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. p. 320-321.

BANK H. L.; ROBSON, J.; BIGEOLW, J. B.; MORRISON, J.; SPELL, L. H.; KANTOR, R. Preparation of fingernails for trace elements analysis. *Clin. Chim. Acta*, v. 116, p. 179-190, 1981.

BASKETT, C. K.; SPATE, V. L.; MORRIS, J. S.; ANDERSON, H. D.; MANSON, M. M.; REAMS, C. L.; CHENG, T. P.; ZINN, K. R.; HILL, G. M.; DOWDY, R. P. Investigation of the appearance of supplemental enriched Se-76 using the human nail as a dietary monitor. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 195, n.1, p. 95-108, 1995.

BATE, L. C.; DYER, F. F. Trace element in human hair. *Nucleonics*, v. 23, n. 10, p. 74-81, 1965.

BENISCHEK-HUBER, I.; BENISCHEK, F. *Correlation of trace metals in hair and nails: health-related monitoring of trace element pollutants using nuclear techniques*. Vienna: IAEA, 1985. (IAEA-TECDOC-330).

BODE, P.; DE GOEIJ, J. J. M. Activation analysis. In: *ENCICLOPEDIA of Environmental Analysis and Remediation*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1998. p. 69-80.

BODE, P.; VAN DIJK, C. P. Operational management of results in inaa utilizing a versatile system of control charts. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 215, n.1, p. 87-94, 1996.

BODE, P.; VAN MEERTEN, T. G. *INAA Instrumental neutron activation analysis*.
Delft: Interfaculty Reactor Institute of Delft University of Technology, 1999.

CESAREO, R. Nuclear analytical techniques in medicine. *Tech. and Instrum. in Anal. Chem.* Elsevier, New York. v. 8, p. 10, 1988.

CHAPMAN, A. L.; FEGLEYE, B.; CHO, C. H. T. X ray microanalysis of chloride in nails from cystic fibrosis and control patients. *Eur. J. Respir. Dis.*, v. 66, n. 3, p. 218-233, 1985.

CHAUDHARY, K.; EHMANN, W. D.; RENGAN, K.; MARKESBERRY, W. R. Trace element correlations with age and sex in human fingernails. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 195, n.1, p. 51-56, 1995.

CHENG, T. P.; MORRIS, J. S.; KOIRTYOHANN, S. R.; SPATE, V. L.; BASKETT, C. K. Study of the correlation of trace elements in carpenter's toenails. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 195, n.1, p. 31-42, 1995.

COSTACURTA, L. *Histologia*. São Paulo: Artes Médicas, 1969. p. 153-154.

De SOETE, D.; GIJBELS, R. HOSTE, J. *Neutron activation analysis*. New York: John Wiley and Sons, 1972.

DI SANT'AGNESE, P. A. Introduction to the study of cystic fibrosis of the pancreas: mucoviscidosis, fibrocystic disease of the pancreas. *Ann. N.Y. Acad. of Science*, v. 93, p. 486-497, 1962.

ERHART, E. A. *Elementos de anatomia humana*. São Paulo: Atheneu, 1976, p 41-42.

FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J. W.; MILLER, J. M. *Nuclear and radiochemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1981.

GLASCOCK, M. D. *An overview of neutron activation analysis*. Available from Internet: http://web.missouri.edu/~murrwww/naa_over.htm, 1999.

HARRISON, W. W.; CLEMENA, G. G. Survey analysis of trace elements in human fingernails by spark source mass spectrometry. *Clin. Chim. Acta*, v. 36, p. 485-492, 1972.

HUNTER, H. A.; MORRIS, J.S.; STAMTER, M. J.; COLDITZ, G. A.; SPEIZER, F. E.; WILLETT, W.C. A prospective study of selenium status and breast cancer risk. *J. of the American Medical Association*, v. 264, p. 1128-1131, 1990.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Final report application of neutron activation analysis in the study of cystic fibrosis*. 1972. (689/GR, IAEA),

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Activation analysis of hair as an indicator of contamination of man by environmental trace element pollutants*. Vienna: IAEA, 1978. (IAEA-50).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*. Vienna: IAEA, 1990. (IAEA-TECDOC-564).

IYENGAR, G. V.; KOLLMER, W. E.; BOWEN, H. J. M. *The elemental composition of human tissues and body fluids*. New York: Verlag Chemie, 1978.

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. *Histologia básica*. São Paulo: Edart, 1970. p. 139.

KANABROCKI, E.; CASE, L. F.; GRAHAM, L.A. Neutron activation studies of trace elements in human fingernails. *J. Nucl. Med.*, v. 9, p. 478-481, 1968.

KUCERA, J., LENER, J., SOUKAL, L.; HORÁKOVÁ, J. Air pollution and biological monitoring of environmental exposure to vanadium using short-time neutron activation analysis. *J. of Trace and Microprobe Techniques*, v. 14, n.1, p. 191-201, 1996.

LUCKIE, D. B. *Cystic fibrosis (CF)*, Available from Internet:
<<http://www.msu.edu/~luckie/cfgen.html>>, 1999.

MAHLER, D. J.; SCOTT, A. F.; WALSH, J. R.; HAYNIE, G. A study of trace fingernails and hair neutron activation analysis. *J. Nucl. Med.*, v. 11, n.12, p. 739-742, 1970.

MASON, M.M.; MORRYS, J.S.; DERENZY, B. A.; SPATE, V.L.; CLARKE, L.L.; HILLMAN, L.S.; GAWENIS, L. R.; HORSMAN, T. L.; BASKETT, C.K.; NICHOLS, T. A.; COLBERT, J.W. Whole blood analysis of the knockout gene mouse model for cystic fibrosis using thermal and neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 236, n.1-2, p. 107-112, 1998a.

MASON, M. M.; MORRYS, J. S.; SPATE, V. L.; BASKETT, C. K.; NICHOLS, T. A.; HORSMAN, T. L.; LE MARCHAND, L.; KOLONEL, L. N.; YUKIMOTO, S. Comparison of whole blood, plasma and nails as monitors for the dietary intake of selenium. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 236, n.1-2, p. 29-34, 1998b.

MARTIN, G. M. Cooper content of hair and nails of normal individuals and patients with hepatolenticular degeneration. *Nature*, v. 202, p. 903-904, 1968.

MAZZILLI, B. P.; MUNITA, C. S. Mercury determination in dentist's hair and nails by instrumental neutron activation analysis. *Cienc. Cult.*, v.38, n. 3, p 522-526, 1986.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, *Certificate of analysis, standard reference material 1577b bovine liver*, 1991. (NIST-1577b).

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY, *Certificate of analysis, standard reference material 1566a oyster tissue*, 1989. (NIST-1566a).

NICHOLS, T. A.; MORRYS, J. S.; MASON, M. M.; SPATE, V.L.; BASKETT, C. K.; CHENG, T. P.; THARP, C. J.; SCOTT, J. A.; HORSMAN, T. L.; COLBERT, J. W.; RAWSON, A. E.; KARAGAS, M. R.; STANNARD, V. The study of human nails as an intake monitor for arsenic using neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 236, n.1-2, p. 51-56, 1998.

OLGUIM, M. T., JIMENEZ-REYES, M., PENA-AGUILAR, M. T.; SANCHEZ-AGUIRRE, F. J. Sodium and chlorine levels in hair and nails of healthy and cystic fibrosis children. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 181, n.1, p. 33-41, 1994.

PARKER, S. *Aventura na ciência: corpo humano*. Rio de Janeiro: Globo, 1994. p. 51.

PICCOT, D. Comunicação pessoal.

RESNIKOFF, J. R.; CONRAD, D. J. Recent advances in the understanding and treatment of cystic fibrosis. *Curr. Opin. Pulm. Med.*, v 4, n. 3, p. 130-134, 1998.

ROBSON, J. R. K.; BROOKS, G. J. The distribution of calcium in fingernails from healthy and malnourished children. *Clin. Chim. Acta*, v. 55, p. 255-257, 1974.

SCHROEDER, H. A. The biological trace elements or peripatetics through the periodic table. *J. Chronic Dis.*, v. 18, p. 217-228, 1965.

SMITH, B. L. Comunicação pessoal.

SOHLER, A.; WOLCOTT, P.; PFEIFFER, C. C. Determination of zinc in fingernails by non-flame atomic absorption spectroscopy. *Clin. Chim. Acta*, v. 70, p. 391-398, 1976.

SPATE, V. L.; MORRIS, J. S.; CHICKOS, S.; BASKETT, C. K.; MASON, M. M.; CHENG, T. P.; REAMS, C. L.; WEST, C.; FURNEE, C.; WILLETT, W. HOM-ROSS, P. Determination of iodine in human nails via epithermal neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*. v. 195, n.1, p. 21-30, 1995.

TÖLGYESSY, J.; KYRS, M. *Radioanalytical chemistry II*. New York: Ellis Horwood, v.2, 1989.

TORO, E. C.; PARR, R. M.; CLEMENTS, S. A. *Biological and environmental reference materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants*. Vienna: IAEA, 1990. (IAEA/RL/128 Rev. 1)

VAITSMANN, D. Novo método para diagnóstico precoce da fibrose cística. *Meios e métodos*. Ano XIV, n. 70, p. 6-7, 1992.

VAN SKELELENBURG, G. J.; VAN DER LAAR, A. J. B.; VAN DER LAAG, J. Cooper analysis of nail clippings. An attempt to differentiate between normal children and patients sufferig from cystic fibrosis. *Clin. Chim. Acta*, v. 59, n. 2, p. 233-240, 1975.

VANCE, D. E.; EHMANN, W. D.; MARKESBERY, W. R. Trace element content in finger nails and hair of a nonidustrialized United States control population. *Biol. Trace Elem. Res.*, v. 17, p. 109-121, 1988.

VIEIRA, S. *Introdução à bioestatística*. Rio de Janeiro: Campus, 1998. p. 137-151.

WELSH, M. J.; SMITH, A. E. *Cystic fibrosis (CF)*, Available from Internet:

<<http://www.msu.edu/~luckie/cfarticle.html>>, 1995.

WOODRUFF, G. L.; BABB, A. L.; WILSON, W. E.; YAMAMOTO, Y. Neutron activation analysis for the early diagnosis of cystic fibrosis. *Nucl. Appl.*, v. 6, p. 352-359, 1969.

XIAO, L.; ZHANG, Y. H.; LI, Q. G.; ZHANG, Q. X.; WANG, K. INAA of elemental contents in fingernails of esophageal cancer patients. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, v. 195, n.1, p. 43-49, 1995.