

# 1

## Introdução

A exposição excessiva à radiação solar tem sido considerada a principal causa de câncer de pele, de envelhecimento de pele e de foto dermatoses. Portanto, a proteção à radiação solar é uma questão de grande importância. Dentre as estratégias para prevenir o câncer de pele, as preferencialmente recomendadas são o uso de roupas confeccionadas com tecidos especiais com protetores solares, o uso de chapéu e reduzir ao mínimo a exposição ao sol. Porém como tais medidas nem sempre são possíveis, o uso de cosméticos com filtros solares é crescente. O uso de filtros solares não deve ser entendido como garantia segura para aumentar ao máximo o tempo de exposição ao sol. Controvérsias sobre a segurança dos filtros solares e as recomendações clínicas são discutidas por S. Lautenschlager [1].

Em trabalho mais recente, Richard Setlow discute os benefícios e os riscos para a saúde devidos ao aumento da exposição à radiação solar, considerando que a vitamina D, cuja produção depende da luz solar, atua na prevenção de vários tipos de tumores internos e de outras doenças [2].

Independente das dúvidas acima, o presente trabalho é focado na questão da análise química dos constituintes presentes nos cosméticos com filtros solares que superlotam o mercado. O mercado de filtros solares difere muito nos diferentes países. No Brasil a agência reguladora dos produtos cosméticos (como são enquadrados os filtros solares) é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Existe um grande número de produtos químicos permitidos nas formulações comerciais dos cosméticos com filtros solares, por isso é importante ampliar as opções de técnicas de análise aplicáveis à sua identificação e quantificação.

Os cosméticos com filtros solares são os cremes, óleos ou loções que aplicados à pele visam diminuir significativamente o efeito eritematoso (vermelhidão) causado pela radiação solar; agindo por reflexão e/ou absorção, os filtros solares são capazes de diminuir a quantidade de radiação ultravioleta (UV) que atinge a pele humana.

Embora existam algumas técnicas analíticas consagradas, cromatográficas e espectroscópicas, tanto para identificar como para quantificar os filtros solares nas formulações, não existe um método rápido de análise química para confirmar a presença dos filtros nos cosméticos comercializados.

Propõe-se aqui a espectrometria de massa *Laser Desorption Ionization – Time of Flight* (LDI-TOF) como potencialmente apropriada para tais análises porque utiliza como sonda a radiação de um laser ultravioleta de  $\lambda = 337$  nm, que é aproximadamente o comprimento de onda médio da radiação ultravioleta solar na superfície terrestre. De fato, o comprimento de onda deste laser é muito próximo do valor médio da soma das faixas de radiação UVA mais UVB:  $(400 + 280) / 2 = 340$ . Outra modalidade de espectrometria de massa a ser disponível é a técnica PDMS, *Plasma Desorption Mass Spectrometry*, que utiliza fragmentos de fissão de  $^{252}\text{Cf}$  para bombardear os filtros solares, induzindo a emissão de íons secundários que, como na técnica LDI, também são analisados por tempo de voo. A conveniência de seu emprego neste caso é estudada neste trabalho. Em ambas as técnicas, LDI e  $^{252}\text{Cf}$ -PDMS, os íons secundários são gerados das amostras em estado sólido ou líquido pouco volátil.

A importância metrológica do presente trabalho é apresentar o potencial da ferramenta LDI para análise de filtros solares e complementar a análise de identificação dos compostos mediante a técnica PDMS, uma vez que os resultados obtidos demonstraram a seletividade da técnica LDI para identificação de filtros solares.

É crescente no mercado o número de cosméticos com filtros solares, com diferentes valores de Fator de Proteção Solar (FPS). Este parâmetro é definido por  $\text{FPS} = T_{pp}/T_{pd}$ , onde  $T_{pp}$  e  $T_{pd}$  são respectivamente os tempos de exposição mínimos para produzir eritema (vermelhidão da pele, percebida 24 horas após a exposição) em pele protegida e em pele desprotegida. O FPS é determinado em laboratório por testes dermatológicos “in vivo”. Como a eficácia dos filtros solares depende de vários fatores, a sua mensuração apenas em função do grau de eritema não expressa a proteção a toda a faixa de radiação recebida: a subjetividade é grande e em geral todos os produtos são “aprovados” com base nos testes de FPS feitos por encomenda a laboratórios especializados, por amostragem de alguns produtos [3].

O presente trabalho tem por objetivo verificar a conveniência das técnicas LDI e PDMS para a análise qualitativa dos filtros solares. A partir dos espectros de massa obtidos foram identificados os íons moleculares ou quase-moleculares correspondentes aos filtros solares e aos seus íons fragmentos mais característicos gerados no processo de dessorção e ionização induzido pela radiação laser ultravioleta ou pelos fragmentos de fissão do  $^{252}\text{Cf}$ . Para alguns padrão de filtros foram obtidos espectros de íons positivos e de íons negativos por  $^{252}\text{Cf}$ -PDMS.

Para alguns cosméticos obtidos no mercado foram conseguidos espectros de íons positivos e negativos por LDI. Os cosméticos foram analisados sem nenhuma purificação prévia, a motivação foi verificar o grau de seletividade da técnica LDI, empregando um laser pulsado que emite radiação ultravioleta com  $\lambda = 337\text{nm}$ . A energia transportada por cada fóton desta radiação corresponde a  $E \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)} = 1240/337 = 3,68 \text{ eV}$ , suficiente para produzir excitações eletrônicas em átomos e moléculas. A absorção multifotônica é, pois, a responsável pela ionização. As massas identificadas nos espectros são comparadas com as massas correspondentes as das substâncias ativas indicadas nos rótulos.