## 4 Experimental

Os resultados experimentais apresentados no capítulo 5 foram obtidos com os dois espectrômetros de massa disponíveis no Laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio. Os espectros de massa LDI foram obtidos com um espectrômetro comercial modelo Biflex III fabricado pela Bruker, figura. 4.1. Os espectros de massa <sup>252</sup>Cf-PDMS foram obtidos com um espectrômetro desenvolvido no Laboratório, figura 4.5, e descrito em tese de doutorado [18].

A técnica LDI foi utilizada para analisar oito produtos cosméticos disponíveis no mercado. A técnica PDMS foi utilizada para analisar seis desses mesmos produtos e para analisar oito filtros solares padrões, ou seja, substâncias ativas com alto grau de pureza, utilizadas neste trabalho como padrões de referência.



Fig 4.1: Espectrômetro de Massa Biflex III Bruker.

## 4.1 Espectrômetro de Massa Biflex III Bruker

Os componentes básicos do espectrômetro de massa Bruker são detalhados na figura 4.2 e descritos nos parágrafos seguintes.

## 4.1.1 Sistema Laser

O sistema laser fornece os pulsos de luz, com intensidade e comprimento de onda definidos, que incidem sobre um pequeno ponto, de apenas  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>, da superfície da amostra depositada sobre o porta-amostra. O sistema consiste de: i) um laser pulsado de N<sub>2</sub> com 337 nm de comprimento de onda e largura de pulso de 3 ns, utilizado para excitar matrizes e/ou amostras que absorvam luz nesse comprimento de onda; ii) um atenuador que permite ajuste fino da fluência da radiação laser; iii) divisores de feixe para direcionar uma fração de luz laser ao fotodiodo para iniciar as medições de tempos de vôo; iv) um sistema de lentes para focalizar o feixe laser e v) um sistema de espelhos para dirigir o feixe para dentro da fonte íons.

## 4.1.2 Fonte de Íons

A fonte de íons é a região onde são gerados os íons provenientes da amostra; no espectrômetro Biflex III ela é definida por um porta-amostra metálico, carregado positiva ou negativamente, e por um eletrodo acelerador especial sem grade aterrado, modelo SCOUT. O porta-amostra permite introduzir ao mesmo tempo até 26 amostras. Cada solução de amostra é pingada sobre um dos 26 poços de 2 mm de diâmetro gravados sobre a superfície metálica do porta-amostra. Utiliza-se, normalmente, de 0,3 a 1  $\mu$ L de solução e, uma vez que as amostras estejam secas, o porta-amostra é introduzido no espectrômetro.

O potencial de aceleração utilizado geralmente varia entre +30/-25 kV. Quando a amostra é atingida pelo feixe laser, são gerados íons no estado gasoso, os íons são então acelerados por um campo elétrico, deixam a fonte e passam por lentes de focalização para a região livre de campo. Fig. 4.2



Fig. 4.2: Diagrama do espectrômetro de massa Biflex III Bruker [17].

## 4.1.3 Sistema de introdução de amostras

A fonte de íons modelo SCOUT disponível no espectrômetro Biflex III tem um recurso automatizado para introdução de amostras por um sistema de ação de válvulas e bomba de vácuo. A movimentação da amostra dentro do espectrômetro é realizada mediante posicionadores x-y totalmente controlados pelo computador,





Fig. 4.3: Diagrama da fonte de íons SCOUT. O porta-amostra é movimentado em um plano vertical de modo que a amostra a ser analisada fique posicionada no eixo de analisador.

Uma câmera de vídeo CCD no interior do espectrômetro permite observar a amostra com alta resolução (< 10  $\mu$ m) [17], um poço de 2 mm de diâmetro do porta-amostra é ampliado na tela de um monitor de 15 polegadas de forma que a imagem de metade do poço ocupa toda a tela.

#### 4.1.4 Refletor

O espectrômetro de massa Biflex III possui também um espelho eletrostático de dois estágios sem grades. Um refletor de dois estágios fornece poder de resolução maior do que um de um único estágio. A melhor resolução é alcançada mediante o desenho de um campo refletor duplo, onde os íons são retardados no primeiro estágio e são refletidos no segundo estágio.

As tensões do refletor são usualmente aplicadas com valores mais altos do que o potencial acelerador, com a finalidade de refletir os íons. No modo de operação com reflexão, todos os íons serão detectados no detector de íons refletidos e somente as espécies que se neutralizam em vôo serão detectadas no detector situado atrás do refletor de íons, fig. 4.2. Grandes quantidades de espécies neutras (provenientes de precursores iônicos) são observadas especialmente com lasers de altas energias. Se o refletor estiver desligado, o espectrômetro é operado no modo linear e, então íons e espécies neutras sã o detectados juntos no detector linear. Para medidas no modo de operação FAST (Fragmentation Analysis and Structural TOF) os potenciais aplicados ao refletor são mais baixos do que o potencial acelerador com o objetivo de refletir apenas os fragmentos iônicos que têm energias inferiores à dos precursores.

## 4.2 Espectrômetro de Massa <sup>252</sup>Cf-PDMS

A espectrometria de massa <sup>252</sup>Cf-PDMS foi desenvolvida por R. D. Macfarlane e colaboradores em 1974 [19], sendo baseada na interação dos fragmentos de fissão do isótopo radioativo califórnio 252 com a amostras sólidas.

Os componentes básicos de um instrumento <sup>252</sup>Cf-PDMS são apresentados na Fig. 4.4. Os fragmentos de fissão incidem sobre a amostra provocando a dessorção de íons secundários. Os fragmentos de fissão são emitidos da fonte de califórnio em direções opostas, um de eles incide no detector START iniciando a medida do tempo através do sinal start. Os íons secundários são acelerados em direção ao tubo de tempo de vôo, pela aplicação de um potencial típico U =  $\pm$  10 kV. Ao saírem do tubo de tempo de vôo, impactam no detector stop e produzem o sinal STOP. Detalhes do espectrômetro de massa <sup>252</sup>Cf-PDMS utilizados neste trabalho estão descritos em tese de doutorado desenvolvida no Laboratório Van de Graaff [18].



Fig. 4.4: Diagrama do espectrômetro <sup>252</sup>Cf-PDMS.



Fig.4.5: Espectrômetro de massa <sup>252</sup>Cf-PDMS desenvolvido no laboratório Van de Graaff.

### 4.3 Cosméticos analisados por LDI

Foram obtidos espectros de massa LDI de íons positivos e de íons negativos de oito produtos cosméticos disponíveis no mercado contendo filtros solares. Tais produtos foram analisados sem nenhum tratamento prévio de separação ou de solubilização. Amostras de 0,5 a 1,0 µL desses produtos foram depositadas sobre o porta-amostra. O objetivo desse procedimento foi o de avaliar a seletividade da técnica para as substâncias que agem como filtros solares. Em geral, não é apropriado analisar por espectrometria de massa, como não o é para a maioria das técnicas analíticas, produtos complexos sem uma separação prévia do analito de interesse, a razão é porque os espectros de massa de misturas são muito complexos e de difícil interpretação.

# 4.4 Cosméticos analisados por <sup>252</sup>Cf-PDMS

Seis dos cosméticos comerciais analisados por LDI foram também analisados por <sup>252</sup>Cf-PDMS. Neste caso, supondo que a técnica PDMS não seja seletiva para os filtros solares, porque os fragmentos de fissão devem dessorver indistintamente qualquer espécie presente na amostra, as amostras dos cosméticos foram solubilizadas em álcool isopropanol (Merck PA), agitadas em Vortex por alguns minutos, centrifugadas, e tomadas alíquotas do sobrenadante para a análise.

## 4.5 Filtros solares padrões analisados por <sup>252</sup>Cf-PDMS

A lista de filtros solares permitidos pela ANVISA (Apêndice I) é extensa, são 38 produtos, muitos deles não são empregados nas formulações dos cosméticos. Neste trabalho foram analisadas as 8 amostras, com alto grau de pureza, relacionadas na tabela 4.1. Elas são alguns dos filtros solares mais utilizados nas manipulações de cosméticos. Todas as amostras Eusolex são Merck, octocrilene e octilmetoxinamato são Galena e Uvinul MS40 é Basf. As suas fórmulas estruturais estão reunidas na fig 4.6 e as diversas nomenclaturas empregadas para elas podem ser consultadas no Apêndice II. Vale ressaltar que todas as substâncias permitidas têm suas propriedades físico-químicas bem caracterizadas e podem ser facilmente acessadas com o programa Sci-Finder Scholar disponível no Portal de Periódicos da CAPES [20].

CAS No.	Nomes	Fórmula	M. molecular	No. ANVISA
70356-09-1	Eusolex 9020	C20H22O3	310,39	3
6197-30-4	Octocrylene	C24H27NO2	361,48	7
27503-81-7	Eusolex 232	$C_{13}H_{10}N_2O_3S$	274,30	15
5466-77-3	Octinoxate	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	290,40	16
131-57-7	Eusolex 4360 Benzofenona 3	C14H12O3	228,24	17
4065-45-6	Benzofenona 4	$C_{14}H_{12}O_6S$	308.31	18
21245-02-3	Eusolex 6007	C17H27NO2	277,40	25
36861-47-9	Eusolex 6300	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O	254,37	28, 21

Tabela 4.1: Filtros solares padrões analisados.



Fig 4.6 - Fórmulas estruturais dos filtros padrões analisados por Cf-PDMS