



Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia Aplicada No Controle De Qualidade De Protetor Solar

Audrey A.S.G. LONNI ^{1*}, José C. DUARTE ¹, Frederico M. OLIVEIRA ¹,
Fábio L. MELQUIADES ², Diego D.D. FERREIRA ² & Carlos R. APPOLONI ²

¹ Laboratório de Farmacotécnica - Departamento de Ciências Farmacêuticas - e

² Laboratório de Física Nuclear Aplicada - Departamento de Física. Universidade Estadual de Londrina.
Rod. Celso Garcia Cid, Pr 445, Km 380, CEP 86051-990. Londrina, Paraná, Brasil.

RESUMO. O objetivo deste trabalho foi avaliar protetores solares por metodologia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) e por espectrofotometria UV-VIS, visando quantificar, respectivamente, o fator de proteção solar (FPS) do filtro físico (dióxido de titânio micronizado) e dos filtros orgânicos (metoxicinamato de octila e benzofenona-3), obtendo assim o FPS total. Foram preparadas três formulações estimadas em FPS-23 contendo filtros inorgânicos e orgânicos. Os resultados mostraram que o sistema portátil EDXRF e espectrofotometria UV-VIS são metodologias complementares para determinação de filtros solares, tornando-se viável para aplicação no controle de qualidade dos filtros solares.

SUMMARY. "Quality Control in Sunscreen by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence". The aim of this study was to evaluate sunscreens by Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) and UV-VIS spectrophotometry, to quantify the sun protection factor (SPF) of the physical filter (micro-fine titanium dioxide) and the organics filters (ethylhexyl methoxycinnamate and benzophenone-3), respectively, in order to obtain the total SPF. Three formulations estimated in SPF-23 using inorganic and organic filters were prepared. The results showed that the system EDXRF portable and UV-VIS spectrophotometry are complementary methodologies for the determination of sunscreens, being viable for application in quality control.

INTRODUÇÃO

O sol é considerado incondicionalmente como fonte de vida e energia, sendo necessário para todo ser vivo. Entretanto, o reconhecimento de que a exposição ao sol traz danos à pele, como o fotoenvelhecimento e o câncer, têm levado ao aumento do uso de protetores solares. De acordo com o Instituto Nacional de Câncer (INCA) ¹, o câncer de pele corresponde por cerca de 25% de todos os tumores malignos registrados no Brasil. As neoplasias cutâneas estão relacionadas a alguns fatores de risco, como a exposição aos raios ultravioletas do sol, sendo mais comum em indivíduos com mais de 40 anos e relativamente raros em crianças e negros ¹.

Entende-se por radiação ultravioleta, a região do espectro eletromagnético emitido pelo sol, compreendida entre os comprimentos de ondas

de 200 a 400 nm que, por sua vez, subdividem-se em três: ultravioleta C ou UVC (200-290 nm), que é dispersa na atmosfera e não chega à superfície terrestre; ultravioleta B ou UVB (290-320 nm); ultravioleta A (320-400 nm) ². Este último ainda pode ser subdividido em UVA-I (320-340 nm) e UVA-II (340-400 nm) ². O Infravermelho (IV), com comprimento de onda acima de 800 nm, também tem despertado interesse, devido à sensação de intenso calor que provoca ³.

Os efeitos bioquímicos dessas radiações sobre a pele são causados principalmente pelas radiações UVA e UVB. A radiação UVA, por ser mais penetrante, atinge a derme profunda, tornando-se a principal responsável pelo fotoenvelhecimento, tem ação fotosensibilizante e é o responsável pelo bronzeamento direto. Já a radiação UVB, apesar da penetração na pele ser

PALAVRAS CHAVE: Dióxido de titânio micronizado, Filtro solar, Fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

KEY WORDS: Energy dispersive X-ray fluorescence, Micro-fine titanium dioxide, Sunscreen.

* Autor a quem correspondência deve ser enviada: E-mail: audreylonni@uol.com.br

menor, tem ação eritematosa, é responsável pelo bronzeamento indireto e tem ação carcinogênica ^{3,4}.

De acordo com Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) Nº 47 de 2006, filtros solares são substâncias que, quando adicionadas aos produtos para proteção solar, tem a finalidade de filtrar certos raios ultravioletas visando proteger a pele de certos efeitos danosos causados por estes raios ⁵. Além disso, no Brasil, enquadra-se na categoria de cosméticos, como grau de risco 2, conforme RDC nº 211, pois são produtos com indicações específicas, cujas características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados quanto ao modo e restrições de uso ⁶.

A eficácia dos filtros é dependente da sua capacidade de absorção da energia radiante, que é proporcional à concentração dos compostos absorvedores e/ou refletores de radiação eletromagnética que o compõe, intervalo de absorção e comprimento de onda onde ocorre absorção máxima. A associação de diferentes filtros, químicos e físicos em formulações é um recurso para melhorar a eficácia e potencializar o fator de proteção solar (FPS) ⁷.

O valor do FPS consiste na razão entre o tempo de exposição a radiação ultravioleta necessário para produzir eritema na pele protegida pelo protetor solar e o tempo, para o mesmo efeito, com a pele desprotegida. Para tal determinação, é preconizada no Brasil a utilização de metodologia *in vivo*, empregando voluntários sadios com diferentes tipos de pele, de acordo com a resolução RDC nº 237 de 2002 ².

Como alternativa, existem metodologias desenvolvidas *in vitro* que se baseiam nas propriedades absorptivas ou refletoras do filtro. Podem ser utilizadas para avaliar o FPS durante o desenvolvimento de formulações e no controle de qualidade lote a lote ⁸⁻¹¹. Há também programas computacionais que simulam o FPS e que servem apenas como indicativos do FPS do produto antes de enviá-lo para os testes *in vitro* e *in vivo* ^{10,14}.

Os filtros são classificados em duas categorias principais: filtros inorgânicos ou físicos e orgânicos ou químicos. Os filtros inorgânicos, como o dióxido de titânio (TiO₂) micronizado usados em muitos protetores solares, são pós inertes e opacos, insolúveis em água e materiais graxos, apresentam alto índice de refração de partícula e, portanto, alta capacidade de refletir a luz ¹⁵. Formam uma barreira sobre a pele, refletindo, dispersando e absorvendo a luz UVA e principalmente a UVB ³. Além disso, apresentam

baixo potencial alergênico, sendo especialmente importantes para formulações de produtos infantis, para uso diário e para indivíduos com peles sensíveis. Por isso são utilizados em muitos protetores solares.

O TiO₂ é semicondutor, desta maneira, os elétrons destas moléculas inorgânicas, quando sob ação da luz UV, são excitados e capazes de absorver esta radiação e converter em calor. Absorve predominantemente o UVB e pouco do UVA que, dependendo do tamanho de partícula deste filtro, é refletido ^{3,15}.

Já os filtros orgânicos são compostos aromáticos, conjugados com um grupo carbonila e que atuam por absorção da radiação na faixa UVA e UVB ^{3,11,15}, no entanto, apresentam alto potencial alergênico, o que tem provocado aumento na utilização de filtros físicos ³.

Os produtos para proteção solar vêm melhorando através dos anos e são diferentes nos mercados regionais, segundo as diferentes necessidades dos consumidores e de acordo com o índice de ultravioleta (IUV), o qual mede o nível de radiação solar na superfície da terra e, quanto mais alto, maior o risco de danos à pele e aos olhos. Exigências de expectativas de eficácia, maior segurança de uso e requisitos legais cada vez mais rigorosos são os principais fatores que levam as modificações nos produtos ³.

O desenvolvimento de um sistema que atenda estas características se inicia através da seleção apropriada da associação de filtros UV, seguida da análise crítica, escolha dos demais constituintes da formulação e finalmente, na execução da investigação experimental da formulação ³.

Assim, a determinação do FPS do TiO₂ é necessária, porém é tarefa árdua, considerando que se trata de um pigmento insolúvel e não é possível fazê-lo através de espectrofotometria. Uma alternativa para quantificar esse componente, entre outros, é por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF), a qual é multi-elementar, simultânea, não destrutiva e com possibilidade de aplicação *in situ* ^{12,13,16}.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o controle de qualidade de amostras de protetores solares, através da metodologia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) visando quantificar o fator de proteção solar (FPS) do filtro físico ou também chamado de inorgânico (TiO₂) e a concentração dos filtros orgânicos (metoxicinamato de octila e benzofenona-3) por espectrofotometria, visando obter o FPS total.

MATERIAL E MÉTODOS

Equipamento

O sistema de medidas de EDXRF é composto por um detector de raios X, tipo SI-PIN (resolução de 221 eV para a linha de 5,9 keV Mn-K α , com janela de Be de 25 μ m), modelo XR-100CR¹⁶, fonte de alta tensão com amplificador modelo PX2CR, analisador multicanal modelo MCA8000A acoplado a um notebook para aquisição e armazenamento dos dados. As leituras das amostras foram realizadas através de um mini tubo de raios X com alvo de prata e 4W de potência (10-40 kV, 0-100 μ A, foco de 5 mm de diâmetro)¹². Todo o sistema é portátil e pode ser utilizado para medidas no local de amostragem (Fig. 1).

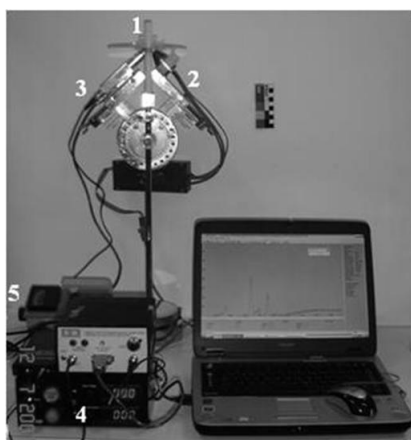


Figura 1. Sistema portátil de EDXRF: (1) amostra, (2) tubo de raios X, (3) detector de raios X, (4) eletrônica padrão, (5) contador Geiger Muller para monitoração da área.

As amostras também foram analisadas no Espectrofotômetro Shimadzu UV-160 A, sendo monitorada em sete comprimentos de onda (290 a 320 nm), com intervalos de 5 nm para avaliar a contribuição química do protetor solar.

Amostras

Com o objetivo de validar a metodologia, foram manipuladas e analisadas três amostras (A, B e C) do tipo emulsão O/A estimadas em FPS-23 (Tabela 1), contendo como filtros: 5,0% de TiO₂ rutilo micronizado (inorgânico) e 7,5% de metoxicinamato de octila e 4,0% de benzofenona-3 (orgânicos), preparadas pelo Laboratório de Farmacotécnica do Departamento de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual de Londrina, no estado do Paraná, Brasil. As emulsões (A, B e C) foram preparadas aquecendo as fases 1 e 2 a 75 °C, separadamente. Após atingir a temperatura, verteu-se a fase 2 sobre a 1, sob agitação constante. Em seguida adicionou-se a fase 3 em temperatura inferior a 40 °C e homogeneizou.

As amostras foram comparadas com a curva padrão obtida a partir diferentes concentrações de TiO₂ (1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%), incorporados em emulsão O/A, contendo: ácido etilenodiaminotetracético dissódico, metilparabeno, propilenoglicol, álcool cetosteárfico, monoestearato de glicerila, álcool cetosteárfico etoxilado com 20 moles de óxido de etileno, miristato de isopropila, propilparabeno, polissorbato-80, ciclometicone e água deionizada.

Fase	Ingredientes	Amostra A	Amostra B	Amostra C
1	Água destilada	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100
	Ácido etilenodiaminotetracético dissódico	0,10	0,10	0,10
	Metilparabeno	0,30		0,30
	Propilenoglicol	5,00		
	Lauret -7, Isoparafina (C13-14), Poliacrilamida		2,00	
	Glicerina			3,00
	Álcool cetosteárfico e cetosteáril sulfato de sódio			10,0
2	Álcool cetosteárfico	6,00		
	Monoestearato de glicerila	3,00		
	Álcool cetosteárfico etoxilado com 20 moles de óxido de etileno	4,00		
	Miristato de isopropila	3,00		
	Propilparabeno	0,10		0,10
	Metoxicinamato de octila	7,50	7,50	7,50
	Benzofenona-3	4,00	4,00	4,00
	Dióxido de titânio rutilo micronizado	5,00	5,00	5,00
	Polissorbato-80	5,00	5,00	5,00
	Oleato de decila			5,00
	Óleo mineral			1,50
3	Ciclometicone	2,00	2,00	2,00
	Fenoxietanol com metil, etil, propil e butil parabenos		0,40	

Tabela 1. Composição das formulações desenvolvidas (A, B e C), em percentual por peso.

Para os padrões, assim como para as formulações preparadas no laboratório, foi utilizado TiO₂ micronizado, cujo nome comercial é: Dióxido de Titânio Rutilo Micronizado TT[®], produzido pela empresa Nikkol do Japão e distribuído pela Galena Química e Farmacêutica Ltda. do Brasil, lote 0179. Esta matéria-prima apresenta partículas que se encontram na faixa de 10 a 20 nm, o que garante que esses micro-pigmentos reflitam os raios UVA e UVB sem refletir qualquer luz visível. A forma rutilo é considerada a forma cristalina mais fotoestável, além de possuir um índice de refração maior que a forma anatase¹⁷. Conforme certificado fornecido pelo fabricante do produto (Certificado de Análise Galena Nr Ctrl 013468.00G0019/6302), a concentração média de TiO₂ no composto é de 85,1%. Sendo assim, foi aplicado um fator de correção para construção da curva de calibração.

Alíquotas de 3 e 10 g das amostras e dos padrões foram acondicionadas em recipientes específicos (Chemplex Inc.), recobertas com filme de Polyester (Mylar) próprios para Fluorescência de Raios-X. O recipiente tem diâmetro interno de 32,2 mm, altura de aproximadamente 23 mm e capacidade máxima de 12 mL.

Para a análise no EDXRF, as condições de medida foram: 28 kV, 10 µA, filtro de prata de 50 µm no tubo de raios X, colimador de prata com 3 mm de diâmetro no detector e tempo de excitação/detecção de 500 s.

Para a análise realizada no espectrofotômetro (Shimadzu UV-160 A), a amostra foi diluída em álcool etílico absoluto PA na concentração final de 0,2 µl/mL da emulsão. Os filtros metoxicinamato de octila e benzofenona-3 foram utilizados como referência padrão. O branco foi feito com a emulsão O/A sem a presença dos filtros. As leituras foram realizadas na faixa de 290 a 320 nm com intervalos de 5 nm. O experimento foi realizado em duplicata.

Análise Quantitativa do EDXRF

Para a quantificação por EDXRF utilizou-se a Equação [1] dos parâmetros fundamentais¹²:

$$I_i = C_i \cdot S_i \cdot A \quad [1]$$

onde I_i representa a intensidade líquida dos raios X característicos (cps), C_i representa a concentração do elemento (% de massa), S_i a sensibilidade elementar (cps/ % massa) do elemento analisado e A é uma grandeza adimensional que considera o fator de absorção dos raios X característicos pela matriz.

Como os padrões foram preparados com a

mesma viscosidade da base da emulsão (O/A) do protetor solar, sua densidade é semelhante à das amostras, o que possibilita considerar o fator de absorção semelhante para todas as medidas e agregá-lo ao valor da sensibilidade.

Na fabricação de protetores solares com barreira física os metais (normalmente Ti ou Zn) são incorporados nas formulações na forma de dióxido ou óxido. Sendo assim, nos cálculos de quantificação foram considerados que a concentração de TiO₂ é proporcional à concentração de Ti determinada, supondo que todo titânio medido, tanto nas amostras como nos padrões, estavam na forma de TiO₂.

Análise por Espectrofotometria UV-VIS

O único método oficial para a determinação de filtros solares se baseia na indução de eritema solar *in vivo* em voluntários⁵, no entanto, devido ao alto custo, vários autores^{8,10,11,14,15} tem sugerido uma técnica alternativa *in vitro*, que tem mostrado ótimos resultados quando comparados pela técnica *in vivo*.

O FPS *in vitro* deste trabalho foi determinado pelo método espectrofotométrico desenvolvido por Mansur *et al.*⁸. Para o cálculo do FPS utilizou-se a expressão matemática [2] derivada por Mansur *et al.*⁸ e a relação entre o efeito eritematogênico e a intensidade da radiação de cada onda (EE x I) foi determinado conforme descrito por Sayre *et al.*¹¹ (Tabela 2).

$$\text{FPS (espectrofotométrico)} = \text{FC} \cdot \sum_{290}^{320} \text{EE}(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot \text{Abs}(\lambda) \quad [2]$$

Onde, FC = Fator de correção, que é igual a 10; EE(λ) = Efeito eritematogênico da radiação de comprimento de onda (λ); I(λ) = Intensidade da luz solar no comprimento de onda (λ); Abs(λ) = Leitura espectrofotométrica da absorbância da solução da preparação no comprimento de onda (λ).

Comprimento de onda (nm)	EE (λ) x I (λ)
290	0,0150
295	0,0817
300	0,2874
305	0,3278
310	0,1864
315	0,0839
320	0,0180
Total =	1,0000

Tabela 2. Ponderação empregada no cálculo do fator de proteção solar por espectrofotometria¹¹.

O FPS, estimado por este método, é um número que avalia o filtro solar de acordo com a altura, largura e localização da sua curva de absorção dentro do espectro do ultravioleta ⁸.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva de calibração por EDXRF

A curva de calibração obtida apresenta duas tendências de ajuste linear, uma de 1 a 10% e outra de 15 a 30% (Fig. 2). Esta diferença se deve a atenuação dos raios X, característicos nas amostras de maior concentração, visto que na preparação dos padrões a quantidade de TiO₂ foi sendo adicionada mantendo-se fixa a quantidade de base de protetor solar e, conseqüentemente, ocorreu aumento da densidade a ponto das substâncias padrão acima de 15% de concentração formarem uma pasta.

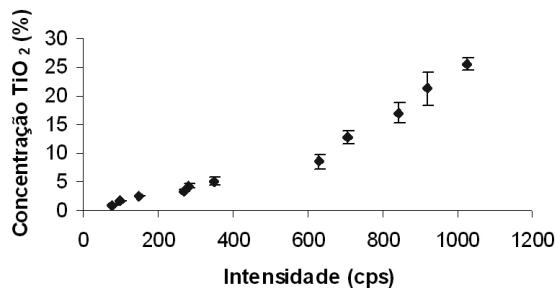


Figura 2. Curva de calibração do TiO₂.

O limite máximo ⁵ permitido para TiO₂ em cosméticos é de 25%. Porém, em geral, as concentrações utilizadas são em torno de 5%, o que foi verificado nas amostras analisadas. Desta forma, a faixa de concentração de 1% a 10% foi estabelecida como a referência para se obter a equação de calibração.

A Equação [3] obtida na curva de calibração foi:

$$I = 75,19 C - 20,11 \quad [3]$$

Com coeficiente de determinação de 0,985, onde C é a concentração de TiO₂ (%) e I é a intensidade do pico (cps) para o titânio.

Valor do FPS físico

Para obter a contribuição de barreira física no fator de proteção solar (FPS) de bloqueadores solares é necessário encontrar a relação entre a concentração do metal utilizado, neste caso, o titânio, e o FPS que ele proporciona. Utilizando o software SunScreen Simulator (2007) ¹⁴, construiu-se a Equação [4]. Este simulador mostra resultados confiáveis quando comparados com teste *in vitro* e *in vivo* ^{10,14}.

$$\text{FPS} = 1,0585 C_{\text{Ti}} + 1,0266 \quad [4]$$

O coeficiente de determinação foi de 0,995. Para obter a equação, os valores de concentração de TiO₂ variando de 1% a 10% foi simulado no software, considerando que não há qualquer outro agente bloqueador. Neste intervalo, as variáveis apresentam linearidade.

O programa "SunScreen Simulator" ¹⁴ faz uso do formalismo descrito por Sayre *et al.* ¹¹. A atual versão do programa faz uso de um modelo de distribuição exponencial experimental com dois parâmetros ¹⁰. Os parâmetros foram calibrados com formulações padrão de acordo com os protocolos da COLIPA ². Além disso, o cálculo leva em consideração a fotosensibilidade de cada filtro, assim como a estabilidade e instabilidade das interações moleculares. O efeito da distribuição dos filtros na fase oleosa ou aquosa da emulsão é também levado em consideração para a simulação do FPS.

As amostras foram preparadas no Laboratório de Farmacotécnica da Universidade Estadual de Londrina (UEL) no Brasil, e os valores de TiO₂ são encontrados na Tabela 3.

Amostra (formulação)	Concentração de TiO ₂ (%)	FPS
A Amostra 1	3,73 ± 0,04	5,0 ± 0,1
B Amostra 1	3,03 ± 0,06	4,2 ± 0,1
C Amostra 1	3,61 ± 0,01	4,8 ± 0,1
A Amostra 2	3,69 ± 0,03	4,9 ± 0,1
B Amostra 2	2,90 ± 0,02	3,9 ± 0,1
C Amostra 2	3,53 ± 0,06	4,7 ± 0,3
Média*	3,42 ± 0,6	4,6 ± 0,6

Tabela 3. Concentração de TiO₂ e respectivos valores de FPS obtidos por EDXRF para as amostras manipuladas no Laboratório de Farmacotécnica da UEL.

As formulações A, B e C, foram preparadas utilizando 5,0 % de TiO₂ rutilo micronizado em cada amostra. A precisão das medidas individuais (desvios da ordem de 2 %) permitiu verificar uma diferença entre as formulações A, B e C (Tabela 3). Estas amostras foram manipuladas utilizando bases dermatológicas (emulsão O/A) diferentes, com o mesmo objetivo de buscar um sensorial ideal e garantir FPS o mais próximo a 23. As formulações A e C apresentaram resultados coerentes e satisfatórios, no entanto a amostra A se mostrou ainda mais eficaz que a amostra C, pois apresentou um FPS maior. A amostra B foi preparada usando um polímero pré-estabilizado, na qual é uma emulsão com associação de lauret-7, isoarafina (C13-14) e poliácridamida

(Sepigel 305®), que apresentou incompatibilidade em contato com o TiO₂, formando grumos, o que pode ser evidenciado pela menor concentração, como mostra a Tabela 3. Este ingrediente foi usado para melhorar o sensorial do produto e evitar o efeito pegajoso na pele. As diferenças do FPS físico entre as três amostras indicam o quanto a composição de uma formulação interfere na proteção solar.

As formulações estudadas foram preparadas utilizando 5,0% de TiO₂ rutilo micronizado (Dióxido de titânio rutilo micronizado TT®) em cada amostra, no entanto, a concentração média de TiO₂ no composto é de 85,1%, sendo assim, a concentração real de TiO₂ nas três formulações foi de $4,26 \pm 0,43\%$. A formulação B apresentou problemas como descrito acima. Desconsiderando os valores da formulação B, a média seria ($3,64 \pm 0,23\%$), com um desvio padrão, que comparado com o valor utilizado apresenta uma diferença de 15%, assim como dentro dos respectivos desvios, os intervalos se superpõem, podendo ser considerada como uma acurácia satisfatória, uma vez que para equipamentos portáteis de EDXRF, desvios da ordem de 30% são aceitáveis¹⁸.

O FPS obtido de 4,6 representa a contribuição da proteção física no bloqueador manipulado, que nominalmente foi considerada²³.

Valor do FPS químico

A diferença de valores encontrada sugere que compostos orgânicos formariam a proteção química complementando e atingindo o FPS de aproximadamente 23, 19 e 21 das amostras A, B e C, conforme pode ser observado na Tabela 4.

Amostras	FPS
A Amostra 1	$17,6 \pm 0,1$
B Amostra 1	$14,9 \pm 0,1$
C Amostra 1	$16,4 \pm 0,1$
A Amostra 2	$17,4 \pm 0,1$
B Amostra 2	$14,8 \pm 0,1$
C Amostra 2	$16,2 \pm 0,1$
Média	$16,2 \pm 0,1$

Tabela 4. Valores de FPS obtidos por espectrofotometria UV-VIS para as amostras manipuladas no Laboratório de Farmacotécnica da UEL.

Valor do FPS total

A barreira química foi estimada utilizando o método de Mansur *et al.*⁸, enquanto que, a barreira física foi estimada a partir da determinação da concentração de TiO₂ pelo método proposto de EDXRF e posterior interpolação na Equação

[4]. Os resultados do FPS total ($\sigma \pm 0,1$) estão apresentados na Figura 3 onde pode ser observado que os valores medidos são cerca de 10% menor do que os valores nominais de FPS.

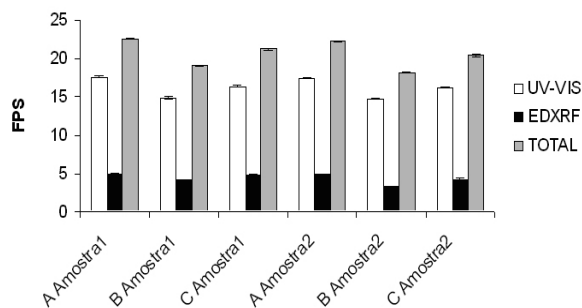


Figura 3. Valores de FPS determinados por espectrofotometria UV-VIS (barreira química) e pelo sistema portátil EDXRF (barreira física) para três amostras de filtros solares manipulados.

CONCLUSÃO

A metodologia de EDXRF apresentada tem grande potencial para identificação e quantificação de elementos químicos, em especial metais, em amostras de cosméticos em geral, especificamente em protetores solares. A metodologia de UV-VIS⁸ também mostrou resultados satisfatórios.

Uma das vantagens da metodologia de EDXRF é que ela permite analisar a amostra sem nenhum tipo de preparação prévia, de forma não destrutiva. E ainda, como o equipamento é portátil, pode ser levado ao local de interesse para realização das medidas.

Os resultados obtidos para o FPS total sugerem que o sistema portátil EDXRF e espectrofotometria UV-VIS são técnicas complementares para determinação de filtros solares, tornando-se viável para aplicação no controle de qualidade dos filtros. Os resultados mostram que os valores medidos são da ordem de 10% menores do que os valores nominais de FPS.

Agradecimentos. Às estudantes Eloísa Berbel Mannaia, Daniela Maldonado Cavallari, Vanessa Marquito Munhoz do curso de Farmácia e Pamela Scheel do curso de Química da Universidade Estadual de Londrina pela participação na parte experimental deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brasil, Ministério da Saúde (2007) Instituto Nacional do Câncer. <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=82>
2. Brasil, Ministério da Saúde (2002) Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Di-

- retoria Colegiada Nº 237, de 22 de agosto de 2002. (D.O.U. 26/08/2002) <<http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/legis/index.htm>>.
3. Ribeiro, C. (2006) "*Cosmetologia Aplicada a Dermocosmética*" (Pharmabooks, ed.), São Paulo, Brasil, Vol. 1, págs. 77-112.
 4. Harris, M.I.N.C. (2005) "*Pele: estrutura, propriedades e envelhecimento*" (SENAC ed.), São Paulo, Brasil, Vol. 2, págs. 218-28.
 5. Brasil, Ministério da Saúde (2006) Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de Diretoria Colegiada Nº 47, de 16 de março de 2006. (D.O.U. 20/03/2006) <<http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/legis/index.htm>>.
 6. Brasil, Ministério da Saúde (2005) Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de Diretoria Colegiada Nº 211, de 14 de julho de 2005. (D.O.U. 18/07/2005) <<http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/legis/index.htm>>.
 7. De Paola, M.V.R.V. & M.E. Ribeiro (1998) *Cosmet. & Toilet.* **10**: 40-50.
 8. Mansur, J.S., M.N. Brender, M.C. Mansur & R.D. Azulay (1986) *Ass. Bras. Dermatologia.* **61**: 121-4.
 9. Ribeiro, R. (2004) *Infarma.* **16**: 7-8.
 10. Herzog B. (2005) "Prediction of sun protection factors and UV-A parameters by calculation of UV transmissions through sunscreen films of inhomogenous surface structure", en "*Sun-screens: Regulations and Commercial Development*" (Taylor & Francis Group, ed.), Boca Raton, Fda., Vol. 28, págs. 881-900.
 11. Sayre, R.M., P.P. Agin, G.J. Levee & E. Marlowe (1979) *Photochem. Photobiol.* **29**: 559-66.
 12. Van Grieken, R.E. & A.A. Markiwicz (2002) "*Handbook of X-Ray Spectrometry*" (Marcel Dekker, ed.), New York, U.S.A., Vol. 2, págs. 5-25.
 13. Moxtek Inc. (2003) *Operation Manual: Miniature Bullet X-ray Tube* **1**: 10-5.
 14. Sunscreen Simulator Software (2007), <<https://www.cibasc.com/SUNSCREENSIMULATOR/ss-Display.asphttp>>.
 15. Lowe, N.J. (1997) *Cosmet. Toilet.* **2**: 792.
 16. Amtek Inc. (1998) *Operating manual - XR100CR x-ray detector system and PX2CR. Power supply* **13**: 8.
 17. Longstreth, J; F.R. de Gruijl, M.L. Kripke, S. Abseck, F. Arnold, H.I. Slaper, G. Velders, Y. Takizawa & J.C.van der Leun (1998) *J. Photochem. Photobiol.* **46**: 20-39.
 18. IAEA-TECDOC-1456 (2005) *In situ applications of X-ray fluorescence techniques*, 220.