

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**METODOLOGIAS PARA VERIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E
FOTOELÉTRICA DE ESTRUTURAS ABSORVEDORAS DE RADIAÇÃO
UV.**

Rangel Magalhães Luzin

Orientador: Prof. Dr. Luciano Morais Lião

Goiânia
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**METODOLOGIAS PARA VERIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E
FOTOELÉTRICA DE ESTRUTURAS ABSORVEDORAS DE RADIAÇÃO
UV.**

Rangel Magalhães Luzin

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal de Goiás
como exigência parcial, para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Moraes Lião

Goiânia

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química,
apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em
20/12/2011.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Luciano Morais Lião – Universidade Federal de Goiás

Prof^a. Dr^a. Vera Lucia Borges Isaac - Universidade Estadual Paulista

Prof. Dr. Ricardo Menegatti – Universidade Federal de Goiás

Dedico este trabalho a meus pais (incluindo minha tia **Nair**), esposa, filhas e a Deus: a meus pais, pelo exemplo, esforço e oportunidades; a esposa, pelo companheirismo, amor, cumplicidade e apoio; as filhas, pelo carinho e o dever de seguir em frente sem desistir e finalmente a Deus, por me conceder o Dom da vida e condições de ter e sentir tudo isto.

**“O homem não se elevará acima de suas concepções
sobre a verdade, pureza e santidade.**

**Se o espírito nunca é exaltado acima do nível da
humanidade, se não é pela fé, elevado a contemplar
a sabedoria e o amor infinitos, o homem estará
constantemente a submergir mais e mais.**

**... pode estar sempre a pesquisar, sempre a aprender, e ainda
há, para além, o infinito.”**

Ellen G. White

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu Deus, pelo conhecimento e sabedoria a mim dedicados, como também a proteção e persistente presença em todos os momentos, mesmo naqueles que “acredito” estar só.

Ao Prof. Dr. Luciano Morais Lião, que desde o início foi receptivo, acreditou no trabalho e seus desdobramentos e por estabelecer uma parceria que acredito ainda dar muitos frutos.

À minha mãe, que de forma velada sempre almejou este título para seu filho.

À minha esposa, que em vários momentos teve que se sobrecarregar em função da minha ausência, devido aos meus estudos e trabalhos.

Ao meu pai e meu irmão, pela satisfação de fazerem parte da minha vida.

Ao meu sogro e sogra pela certeza de estarem satisfeitos.

A todos pertencentes ao Laboratório de RMN, que são pessoas especiais, com senso de missão e companheirismo.

Ao Gustavo, que várias vezes me substituiu na Central Analítica.

À Prof^a. Dr^a. Claudia Longo, por gentilmente ceder o aparelho de simulação solar, fundamental para este trabalho.

Aos Prof^s. Dr^s. Aparecido Ribeiro de Souza e Ricardo Menegatti, pela participação na banca de qualificação e comentários sobre o trabalho.

À indústria Natubelly, pela concessão de amostras e pelo apoio ao estudo.

E a todos que de perto ou de longe contribuíram, participaram ou torceram pela conclusão deste trabalho. MUITÍSSIMO OBRIGADO!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Radiação Ultravioleta	2
1.1.1. Conceitos e características	2
1.2. Índice solar mundial e suas recomendações	4
1.3. Pele	5
1.3.1. Características e funções da pele	5
1.3.2. Síntese das melaninas e suas funções	8
1.3.3. Efeitos da radiação solar na pele	10
1.4. Protetor e filtro solar	11
1.4.1. Histórico dos filtros solares	13
1.4.2. Funcionamento dos filtros	14
1.4.2.1. Filtros inorgânicos	14
1.4.2.1. Filtros orgânicos	15
1.4.3. Fator de Proteção solar (FPS)	18
1.4.4. Alguns filtros solares comerciais	19
1.5. Técnicas utilizadas no trabalho	22
1.5.1. Espectroscopia no Infravermelho	22
1.5.2. Espectroscopia no Ultravioleta	23
1.5.2.1. Absorção por compostos orgânicos	23
1.5.2.2. Efeitos das conjugações	24
1.5.3. Análise Térmica	26
1.5.3.1. Análise termogravimétrica	26
1.5.3.2. Análise térmica diferencial	27
1.5.4. Simulação Solar	28

1.5.5. Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear	29
2. OBJETIVOS	31
3. PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1. Reagentes utilizados	31
3.2. Materiais e equipamentos	32
3.3. Métodos	32
3.3.1. Análise no IV	32
3.3.2. Análise no UV	33
3.3.3. Análise de RMN	33
3.3.4. Análise Térmica (Teste térmico)	33
3.3.5. Exposição à radiação solar simulada (Teste fotoelétrico)	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Caracterização das amostras	36
4.1.1. Benzofenona 3	36
4.1.2. Metoxinamato de octila	42
4.1.3. Salicilato de octila	46
4.2. Estabilidade térmica	49
4.2.1. Benzofenona 3	49
4.2.2. Metoxinamato de octila	51
4.2.3. Salicilato de octila	54
4.3. Estabilidade fotoelétrica	57
4.3.1. Benzofenona 3	58
4.3.2. Metoxinamato de octila	61
4.3.3. Salicilato de octila	64
5. CONCLUSÃO	68
6. BIBLIOGRAFIA	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Penetração da radiação nas diferentes camadas da pele.	3
Figura 1.2	Estrutura molecular do ácido urocânico.	6
Figura 1.3	Estrutura da pele.	8
Figura 1.4	Reações de formação da melanina.	9
Figura 1.5	Crescimento do setor de cosméticos nacional.	12
Figura 1.6	(a) Anel benzênico sem substituintes; (b) anel benzênico com substituinte doador de elétrons; (c) anel benzênico com substituinte receptor de elétrons.	17
Figura 1.7	Estrutura da benzofenona 3.	19
Figura 1.8	Estrutura do metoxinamato de octila.	20
Figura 1.9	Estrutura do salicilato de octila.	21
Figura 1.10	Estrutura do ácido para amino benzóico (PABA).	21
Figura 1.11	Estrutura do Tinorsob S (bemotrizinol).	22
Figura 1.12	Influência da conjugação de anéis no deslocamento batocrômico.	25
Figura 1.13	Ilustração de deslocamento batocrômico em relação ao aumento de duplas conjugadas.	25
Figura 1.14	Gráfico de TG com sua DTG.	26
Figura 1.15	a) Mudança na capacidade calorífica; b) reação exotérmica; c) reação endotérmica.	27
Figura 1.16	Comparativo dos espectros solares, extraterrestres (AM0) e	28

terrestre (AM1,5G).

Figura 1.17	Comparativo dos espectros, solar e do simulador solar utilizado no trabalho.	29
Figura 1.18	Espectro de RMN ^1H acoplado do álcool etílico.	30
Figura 4.1	Espectro de IV da benzofenona 3 padrão.	37
Figura 4.2	Espectro de UV da benzofenona 3 padrão.	38
Figura 4.3	Espectro de RMN ^1H da BZ3 padrão.	39
Figura 4.4	Ampliação do espectro da BZ3 padrão para visualização de sinais existentes da estrutura em equilíbrio.	40
Figura 4.5	Equilíbrio da benzofenona 3 e substância encontrada.	41
Figura 4.6	Ampliação dos sinais da estrutura em equilíbrio com a benzofenona 3.	41
Figura 4.7	Espectro no IV do metoxinamato de octila padrão.	43
Figura 4.8	Espectro no UV do metoxinamato de octila padrão.	44
Figura 4.9	Espectro de RMN ^1H do MOC padrão.	45
Figura 4.10	Espectro no IV do salicilato de octila padrão.	46
Figura 4.11	Espectro no UV do salicilato de octila padrão.	47
Figura 4.12	Espectro de RMN ^1H da amostra de salicilato de octila padrão.	48
Figura 4.13	Curvas de TG e DTA em função de tempo e temperatura	49

para a benzofenona 3.

Figura 4.14	Espectros no IV comparativos da benzofenona 3 antes e após teste térmico.	50
Figura 4.15	Espectros no UV comparativos da benzofenona 3 antes e após teste térmico.	50
Figura 4.16	Espectros de RMN ^1H comparativos da benzofenona 3 antes e após teste térmico.	51
Figura 4.17	Curvas de TG e DTA em função de tempo e temperatura para o metoxinamato de octila.	52
Figura 4.18	Espectros no IV comparativo do metoxinamato de octila antes e após teste térmico.	53
Figura 4.19	Espectros no UV comparativo do metoxinamato de octila antes e após teste térmico.	53
Figura 4.20	Espectros de RMN ^1H comparativo do MOC antes e após teste térmico.	54
Figura 4.21	Curvas de TG e DTA em função do tempo e temperatura do salicilato de octila.	55
Figura 4.22	Espectros no IV comparativo do salicilato de octila antes e após teste térmico.	56
Figura 4.23	Espectros no UV comparativo do salicilato de octila antes e após teste térmico.	56
Figura 4.24	Espectros comparativos de RMN ^1H do salicilato de octila antes e após teste térmico.	57

Figura 4.25	Espectros de absorbância no UV, das amostras de BZ3 padrão e irradiadas nos tempos previstos.	58
Figura 4.26	Diferenças entre os espectros de RMN ^1H da BZ3 padrão e irradiada.	59
Figura 4.27	Ampliações dos sinais do produto de degradação da BZ3.	60
Figura 4.28	Espectros de absorção no UV das amostras de MOC padrão e irradiadas nos tempos previstos.	61
Figura 4.29	Espectros comparativos no Visível do metoxinamato de octila antes e após exposição solar simulada.	62
Figura 4.30	Conversão do MOC na forma <i>trans</i> para <i>cis</i> , por exposição a radiação solar simulada.	63
Figura 4.31	Comparativo dos espectros de RMN ^1H do MOC padrão e irradiado como também suas diferenças.	63
Figura 4.32	Espectros de absorção no UV das amostras de SOC padrão e irradiadas nos tempos previstos.	65
Figura 4.33	a, b e – Comparativo dos espectros de RMN ^1H , das amostras padrão de SOC e irradiadas, com suas alterações.	66
Figura 4.34	Equilíbrio do SOC, com exposição à radiação solar.	66
Figura 4.35	Sinais identificados da estrutura em equilíbrio, nos diferentes espectros (padrão, t. térmico e t. fotoelétrico), junto a sua integração relativa ao sinal do hidrogênio da hidroxila da estrutura principal.	67

LISTA DE TABELAS, QUADROS E EQUAÇÕES

Quadro 1.1	Valores de IUV, faixa de intensidade da radiação e cores de demonstração de alertas.	5
Tabela 3.1	Rampa de variação de temperatura versus tempo, realizado na análise térmica (Visualização de 3 ciclos de aquecimento).	34
Tabela 3.2	Dados de exposição do protetor em diferentes dias e estações.	35
Tabela 3.3	Códigos e tempo de exposição das amostras de filtro solar.	36
Tabela 4.1	Descrição dos picos e constantes para o espectro de RMN ^1H da BZ3 (CDCl_3 , 500MHz).	39
Tabela 4.2	Descrição dos picos e constantes para os sinais da estrutura em equilíbrio com a BZ3.	42
Tabela 4.3	Descrição dos picos e constantes do espectro de RMN ^1H do MOC.	45
Tabela 4.4	Descrição dos picos e constantes do espectro de RMN ^1H do SOC.	48
Tabela 4.5	Dados de RMN ^1H para o subproduto da BZ3 (CDCl_3 , 500Mhz).	61
Tabela 4.6	Comparativo dos sinais dos hidrogênios da dupla exo, das formas <i>trans</i> e <i>cis</i> do MOC.	63
Equação 1.1	Fórmula para cálculo do IUV.	4

RESUMO

Neste trabalho avaliaram-se as estabilidades térmica e fotoelétrica dos filtros solares benzofenona-3, metoxinamato de octila e salicilato de octila. Para verificação da estabilidade térmica, estabeleceu-se a rampa térmica apropriada, por intermédio de análise térmica, buscando se aproximar de condições reais, as quais o produto final poderia ser submetido. Neste teste cada filtro suportou variações de temperatura de 30 a 65°C, em tempos e velocidades de aquecimento determinados, sob atmosfera de ar sintético.

Para a verificação da estabilidade fotoelétrica de filtros solares, utilizou-se de forma inovadora um simulador solar. Portanto, as medidas não foram realizadas com amostras irradiadas em um comprimento de onda ou faixa específica, mas sim, expostas a todos os comprimentos de onda emitidos pelo sol, se estendendo desde o ultravioleta até o infravermelho, com alto grau de reprodutibilidade. Todas as amostras foram submetidas à luz solar simulada com diferentes tempos de exposição, variando de 30 a 120 minutos. Assim, foi avaliado o comportamento do filtro de acordo com o tempo de exposição.

Conclui-se deste estudo, que os filtros solares aqui trabalhados são estáveis termicamente, porém instáveis fotoeletricamente. A instabilidade foi observada através da formação de subprodutos derivados dos filtros estudados, bem como deslocamento no equilíbrio químico entre as estruturas envolvidas, aumentando a concentração de produtos minoritários. Estes fatores alteram a capacidade absorptiva do filtro, fazendo com que os mesmos não sejam tão estáveis quanto antes da exposição fotoelétrica.

O metoxinamato de octila e a benzofenona 3 são os filtros com maiores absorptividades molares 23300 e 14380 respectivamente e foram os que apresentaram maior perda de eficiência, aproximando-se dos 20% no período de 2 horas. Por outro lado, o salicilato de octila cuja absorptividade molar é de 4130 e sua perda foi próxima aos 10%.

As técnicas de infravermelho (IV), ultravioleta (UV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram utilizadas para caracterizar as alterações estruturais, efetividade absorptiva e deslocamentos de equilíbrio, resultantes das avaliações térmica e fotoelétrica. Essas metodologias foram eficientes, de fácil aplicação e com observação direta dos resultados. Foram viáveis e de baixo custo, podendo ser aplicadas na caracterização e verificação de estabilidade de filtros já consolidados no mercado de cosméticos ou em desenvolvimento. Destaca-se a importância da técnica de RMN, que possibilitou identificar e quantificar todas as estruturas modificadas, sem métodos de separações prévias. A correlação entre UV e RMN foi efetiva para demonstrar que as menores perdas de absorptividade estão também ligadas às menores diferenças no RMN, como observado para o salicilato de octila.

ABSTRACT

This work describes the thermal and photoelectric stability investigation of commercial sunscreens benzophenone-3, octyl methoxycinnamate and octyl salicylate. The purpose was determining thermal and photoelectric (resistance to sunlight) stability.

For thermal stability evaluation, thermal ramp was set up in attempt to get closer to conditions which sunscreen could be submitted in manufacture or in people using. In this test each filter was exposed to temperature variations from 30 to 65 °C, in times and speeds of heating, under synthetic air atmosphere.

A solar simulator was used for photoelectric stability evaluation. The measures were not performed with samples irradiated at a specific wavelength, but exposed to all wavelengths emitted by the sun, extending from the ultraviolet to infrared, with high reproducibility. The samples were exposed to simulated solar light in five different times, ranging from 30 to 120 minutes. This change aims to understand how the filter behaves with the increased exposure time.

Infrared, ultraviolet and NMR spectroscopies were used on structural characterization of the compounds submitted to thermal and photoelectrical evaluation.

This study has demonstrated that sunscreens evaluated are thermally stable but photoelectrically unstable. This instability was observed by formation of minor compounds derivative of sunscreens studied. The shift in the chemical equilibrium producing higher concentrations of minor compounds was also observed. These factors change the absorptive capacity of the sunscreens, causing loss of stability in solar protection.

Octyl methoxycinnamate and benzophenone 3 have the higher molar absorptivity (23,300 and 14,380, respectively) and presented the higher loss of efficiency, overcoming 20% in 2 hours of exposure. On the other hand octyl salicylate has lower molar absorptivity value (4.130) and presented lower loss of efficiency, overcoming 10% in 2 hours of exposure.

The used methodologies have low cost and are viable, representing an interesting tool in stability evaluation of sunscreens already established in cosmetic market or in development. This study also emphasizes the importance of NMR technique that enabled us to identify and quantify all structures modified without any previous separation. The correlation between UV and NMR techniques was also effective to demonstrate that lower losses in molar absorptivity are directly related to lower differences on NMR spectra, as observed in octyl salicylate.

1- Introdução

Os conceitos sobre várias questões durante o percurso da História humana sofreram alterações e, em alguns casos, as alterações foram radicais, alterando completamente o que antes era tido como padrão. A beleza é um exemplo e pele bronzeada, logicamente, não está fora disto.

Para muitas sociedades da Europa pré-revolução industrial, ter uma pele branca era sinônimo de beleza e riqueza. A pele era um sinal de *status*, já que só tinham a pele morena os trabalhadores rurais, que passavam horas em trabalho sob o sol, tendo a sua cor moldada pela exposição à radiação ultravioleta. Portanto, mulheres de todas as classes se empenhavam por ter pele alva e clara. Logicamente, as pertencentes à nobreza se sobressaíam por realmente não necessitarem estar expostas ao sol, como também se valer de recursos para tais fins como: pós de arroz e de chumbo, que em certas condições, podiam ser mortais (Sanchez & Delaporte 2008).

No início do século XX, período posterior à revolução industrial, onde imperava o novo sistema de acúmulo de riquezas, possuir a pele morena e com bronzeado marcante tornou-se moda. Agora sob nova tendência, a cor da pele novamente se converte em algo que distinguiria as classes. Assim, pessoas pertencentes às classes mais privilegiadas ou abastadas tinham mais condições e tempo para usufruírem suas férias, praticando atividades esportivas ao ar livre sob o sol, viagens a locais ensolarados e assim se bronzeando naturalmente. Condição esta que neste momento da história não era condizente com o ritmo de vida dos menos favorecidos.

Nesta nova conjuntura econômica e social, o sol ganha destaque levando pessoas a, cada vez mais, se exporem a radiação para terem a pele bronzeada.

Diante disso, sabe-se que, esta exposição inadequada ao Sol, pode provocar insolações, queimaduras, envelhecimento precoce da pele, alterações do sistema imunológico, afecções oculares e câncer de pele. Esta busca desenfreada pela pele bronzeada vem causando vários problemas, resultando num incremento considerável na incidência de cânceres de pele em toda a população mundial, desde os anos setenta do século XX. Destaque a maior incidência naqueles que possuem pele clara, onde 2 a 3 milhões são anualmente acometidos por câncer de pele (Sanchez & Delaporte 2008). Uma das causas que pode ser atribuída a esse fato eram os hábitos de exposição solar sem os devidos cuidados e por acreditar que pele bronzeada era sinônimo de saúde.

Assim, existe uma recomendação internacional sobre quais seriam os horários apropriados para se expor ao sol, em quais regiões do globo deveríamos ter mais cuidado e sempre estarmos protegidos com produtos que possam atenuar os efeitos nocivos da radiação ultravioleta do sol. Apesar de informações a respeito serem veiculadas na mídia, em escolas e em vários outros locais e meios de comunicação, principalmente quando se inicia um novo verão, cada dia mais pessoas se expõem exageradamente ao sol sem a proteção devida, ou mesmo em câmaras artificiais de bronzeamento, uma vez que a cor da pele tem sido considerada como padrão de beleza e saúde em várias partes do mundo.

Portanto o uso de protetores solares se torna cada vez mais indicado, ocupando uma fatia extremamente importante do mercado.

1.1 - Radiação Ultravioleta

1.1.1- Conceitos e Características

O sol é o responsável por emitir a maior parte da imensa quantidade de energia que chega ao nosso planeta sob forma de radiação eletromagnética. A temperatura do núcleo solar é de aproximadamente $1,5 \times 10^7 \text{K}$, deste astro só conseguimos ver sua camada exterior, chamada de fotosfera. A fotosfera é a camada que possui cerca de 400 km de espessura e onde mais de 90% da radiação solar é emitida, especialmente no visível. A fotosfera é muitas vezes referida como superfície ou coroa solar e sua temperatura esta por volta de 4500 a 7000 K (Vaquero; Vasquez, 2009).

De toda a energia solar emitida, uma pequena parte da radiação que, chega à terra, exerce sobre nós duas funções antagônicas: uma benéfica, por suas ações de aquecimento, síntese de vitamina e antidepressiva; e outra apresenta ação adversa, devido a sua crucial influência no envelhecimento da pele e do risco de aparecimento de câncer de pele (Sanchez; Delaporte 2008).

A radiação eletromagnética emitida pelo sol mostra um largo espectro de comprimentos de onda e é uma fonte de energia natural que possui um grande potencial de utilização devido a sua abundância e acessibilidade. Pode ser dividida em duas maiores regiões de acordo com a capacidade de ionização atômica: radiação ionizante e radiação não-ionizante. A radiação ionizante, por sua vez, é subdividida em raios-X e raios gama, enquanto as radiações não ionizantes subdividem-se em radiação ultravioleta, visível e a infravermelha. Felizmente, a radiação ionizante, altamente prejudicial, não penetra na atmosfera terrestre (Kirchhoff, 1995).

Este espectro eletromagnético é constituído por ondas com comprimentos que variam numa faixa extremamente ampla. As várias faixas de comprimento de onda ou frequência desse espectro receberam ao longo do tempo denominações especiais. A separação entre as faixas não é muito rigorosa, podendo sobrepor-se, uma vez que foram concebidas por motivos históricos e não propriamente por motivos físicos ou biológicos. A radiação infravermelha foi a primeira a ser descoberta, em 1880. A seguir, foram descobertas a radiação ultravioleta, em 1881, as ondas de rádio, em 1888, a radiação X, em 1895, a radiação gama, em 1900 e as microondas, em 1932 (Okuno & Vilela 2005).

No entanto, para atender o escopo desse trabalho, ateve-se apenas a alguns comprimentos de onda da radiação na região do ultravioleta (UV).

Essa radiação é a de maior energia que, atinge a crosta terrestre, e varia de 100 a 400 nanômetros. Este tipo de radiação é responsável por 90% dos danos causados à pele, pois pode penetrar profundamente, afetando em conjunto a renovação celular, diminuindo a elasticidade da pele devido ao aumento das metaloproteínas de matriz (MMPs) elastase e collagenase, além de outros males como o câncer. Esta radiação é arbitrariamente subdividida em outras classificações de acordo com seus efeitos biológicos: UVA (320-400 nm), UVB (280-320 nm), UVC (200-280 nm) e UV do vácuo (100-200 nm) (Shaath 1997). A figura 1.1 mostra a penetração na pele dessas radiações, destacando as diferentes camadas que são atingidas.

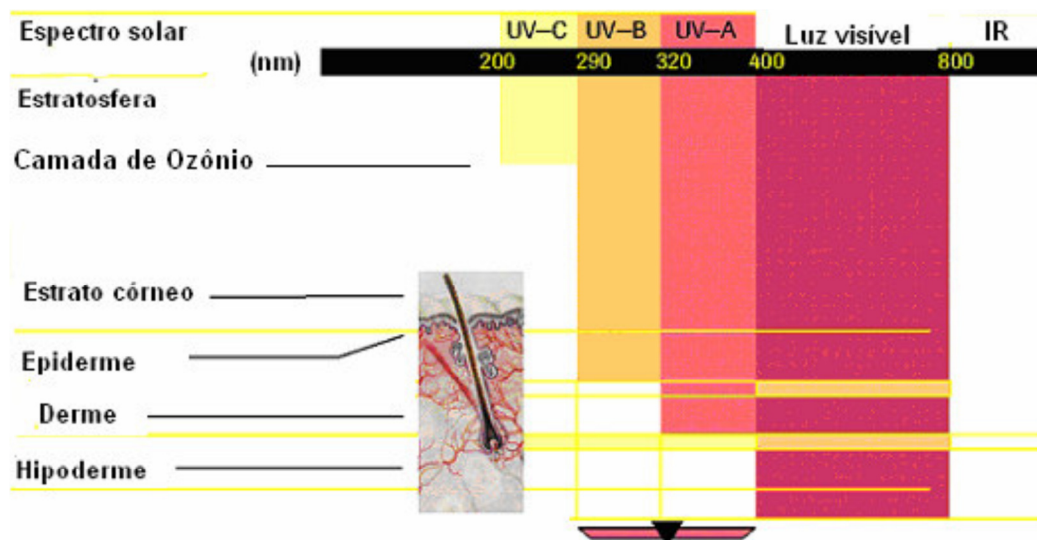


Figura 1.1 – Penetração da radiação nas diferentes camadas da pele (Deccache, 2006).

Para cada uma destas subdivisões tem-se:

UVA: Promove bronzeamento direto, porém, seu acúmulo ao longo dos anos, provoca efeitos crônicos como: alterações das fibras colágenas e

elásticas, favorecendo o envelhecimento precoce (Billhimer, 1989), imunossupressão e carcinogênese (Haywood, 2006).

UVB: Radiação eritematosa, sendo uma reação de defesa do organismo que aumenta a formação de melanina bronzeando a pele (Rieger, 1989), causa inflamação cutânea e possui capacidade carcinogênica (Kullavanijaya; Lim, 2005).

UVC: Radiação germicida, por sua ação esterilizante, é prejudicial ao tecido cutâneo sendo, porém bloqueada pela camada de ozônio (Kirchoff, 1995).

1.2 - Índice Solar mundial e suas recomendações

O índice UV solar mundial (IUV) é a medida da intensidade da radiação UV solar na superfície terrestre. Este índice se expressa como um valor superior a zero e quanto maior o seu valor mais alta é a probabilidade de ocorrência de lesões cutâneas e oculares em um menor tempo (UVI Guide WHO, 2003; Sanchez & Delaporte 2008).

O IUV é uma grandeza adimensional e pode ser calculado pela seguinte equação:

$$I_{UV} = k_{er} \cdot \int_{250 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E_{\lambda} \cdot s_{er}(\lambda) d\lambda$$

Equação 1.1 – Formula para cálculo do IUV (UVI Guide WHO, 2003)

onde k_{er} é uma constante igual a 40 m²/W, E_{λ} é a irradiância espectral solar para a faixa $d\lambda$ de comprimento de onda λ , S_{er} é um fator de peso que resulta do espectro de ação relativo ao eritema. Esse espectro foi obtido por A. F. Mckinlay e B. L. Diffey (1987) e adotado pela (CIE) Commission internationale de l'éclairage (ROY, 2000; CÉSARINI *et. al.* 2003).

O IUV deve ser utilizado como parte integral de um programa para informar a população, sobre a proteção solar e os riscos da radiação UV para a saúde, assim como modificar o comportamento das pessoas, no que diz respeito à exposição à radiação UV. O IUV deve ser levado em consideração especialmente pelos grupos da população vulneráveis e com alta taxa de exposição solar, como as crianças e os turistas. Deve servir para informar a população, sobre os diversos efeitos da radiação UV, à saúde (SANCHEZ & DELAPORTE 2008).

O IUV em sua descrição segue algumas cores, tentando referendar graus de intensidade, e este encontra-se em numerações que determinam a

incidência da radiação na superfície terrestre, e seus devidos alertas (Quadro 1.1).

Quadro 1.1 – Valores de IUV, faixa de intensidade da radiação e cores de demonstração de alerta (LLUV, PUC MINAS)

ÍNDICE UV	FAIXA	ALERTA
1 e 2	baixo	verde
3 a 5	moderado	amarelo
6 e 7	alto	laranja
8 a 10	muito alto	vermelho
11+	extremo	púrpura

A Intensidade da radiação UV e consequentemente o valor do índice, variam ao longo do dia. Ao comunicar o IUV, enfatiza-se a intensidade máxima da radiação UV em um determinado dia, produzido durante o período de quatro horas em torno do meio dia solar (OKUNO & VILELA, 2005; SANCHEZ & DELAPORTE 2008).

Segue abaixo algumas páginas na internet que, fornecem o IUV diário em seus boletins metrológicos:

www.tempoagora.com.br; www.master.iag.usp.br/ceuv;
www.satelite.cptec.inpe.br/uv; www.epa.gov/sunwise/uvindex.html
www.metoffice.com/weather/uv/uv_uk.html

1.3 – Pele

1.3.1 – Características e funções da pele

A pele é o órgão mais pesado do corpo humano, variando em peso de 3 a 3,5 kg, isto é, 2 vezes o peso do cérebro, sendo também o órgão mais extenso, podendo chegar a 2 m² em um adulto jovem. Esta estrutura está ordenada principalmente em epiderme, derme e hipoderme, partes estas que serão pormenorizadas a seguir (PEYREFITTE et al., 1998).

Assim, a pele constitui, antes de tudo, a primeira linha de defesa contra as agressões de nosso meio ambiente, não sendo de maneira nenhuma uma barreira intransponível. Ela é a pedra angular da luta contra o

calor e atua em funções importantes como: proteção física, regulação térmica, percepção sensorial através da ocorrência de uma vasta rede de estruturas especializadas, que permitem a sensação de calor, frio, dor e pressão. A pele participa também de diversas funções biológicas como: a resposta inflamatória e imune, pigmentação, crescimento piloso, cicatrização, síntese de vitamina D, como várias outras funções metabólicas (DECCACHE, 2006; HEGEDUS, 2006 e PEYREFITTE et al., 1998).

As três principais camadas da pele são:

1 – Epiderme: camada que sofre com maior intensidade os efeitos nocivos dos raios solares e possui espessura muito fina, variando entre 0,04 e 1,5 mm, segundo sua localização. Sua camada mais externa é chamada de extrato ou camada córnea.

A epiderme também desempenha fator importante na proteção contra os raios solares, modificando-se e adaptando-se quando a agressão provocada pelos raios ultravioleta é intensa. Os três principais responsáveis por esta proteção são:

- Manto hidrolipídico: seu efeito protetor é pequeno. Está essencialmente ligado a um composto contido no suor, o ácido urocânico (figura 1.2), que possui um máximo de absorção por volta dos 277 nm. A concentração deste aumenta com o aumento do suor na pele.

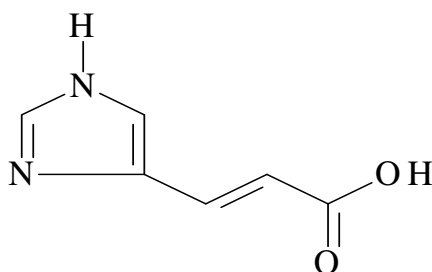


Figura 1.2 – Estrutura molecular do ácido urocânico.

- Extrato ou manto córneo: Funciona como um espelho, efetuando difração ou absorvendo uma grande parte dos raios que atingem a pele. Esta camada pode aumentar de espessura quando exposta à radiação solar intensa, o que apresenta uma proteção suplementar. Cerca de 5 a 10% da luz incidente na pele, pode ser absorvida ou refletida pelo manto córneo (LÉPORI, 2002).
- Barreira Melânica: Parte mais importante e eficaz contra os raios solares. Naturalmente presente nos indivíduos de raça negra. Nos indivíduos de pele branca, há a necessidade de exposição solar, para surgimento de quantidade maior de melanina e assim formação desta

barreira. Esta exposição solar é o fenômeno de bronzeamento onde ocorre à estimulação de todos os estágios da melanogênese. A barreira melânica pode, multiplicar por dez, o tempo mínimo para contrair uma insolação.

A melanina desempenha um papel de filtro químico absorvente, refletindo em mais de 90% os raios ultravioleta que ultrapassam a camada córnea. Entretanto, a natureza da melanina difere de acordo com a programação genética de cada indivíduo: a melanina dos morenos (eumelanina) assegura muito melhor seu papel do que a melanina dos ruivos ou claros (faeomelania) (PEYREFITTE et al., 1998).

2 – Derme: Constituída assim por um tecido conjuntivo denso composto de células como fibroplastos, granulócitos e macrófagos e macromoléculas sintetizadas pelos fibroplastos que forma a matriz extracelular, formada por colágeno, elastina, glicosaminoglicanos e glicoproteínas de estrutura, que tem função de se comunicar com as células controlando suas atividades metabólicas. Ela é formada por duas camadas pouco distintas, que são a derme papilar e reticular (mais profunda). Ambas contêm muitas fibras elásticas, vasos sanguíneos e linfáticos além de nervos. Nesta camada encontram-se os pêlos, as glândulas sebáceas e sudoríparas, as unhas e diversas terminações nervosas. Assim a derme serve de nutrição para epiderme, que não é irrigada. (PEYREFITTE et al., 1998; ROBERT, 1994).

3 – Hipoderme: constituída de lobos gordurosos limitados por travessões de fibras colágenas providas da derme, que vão se fixar nas aponevroses dos músculos ou no periósteo dos ossos, limitando assim a mobilidade da pele. Estas separações servem de passagem aos vasos e nervos destinados a derme.

Por fim, como pode ser visto na Figura 1.3, a hipoderme como um todo, possui uma função de suporte ou sustentação, aportando todas as outras fases sobre ela, além de fazer a junção dos sistemas internos com a pele.

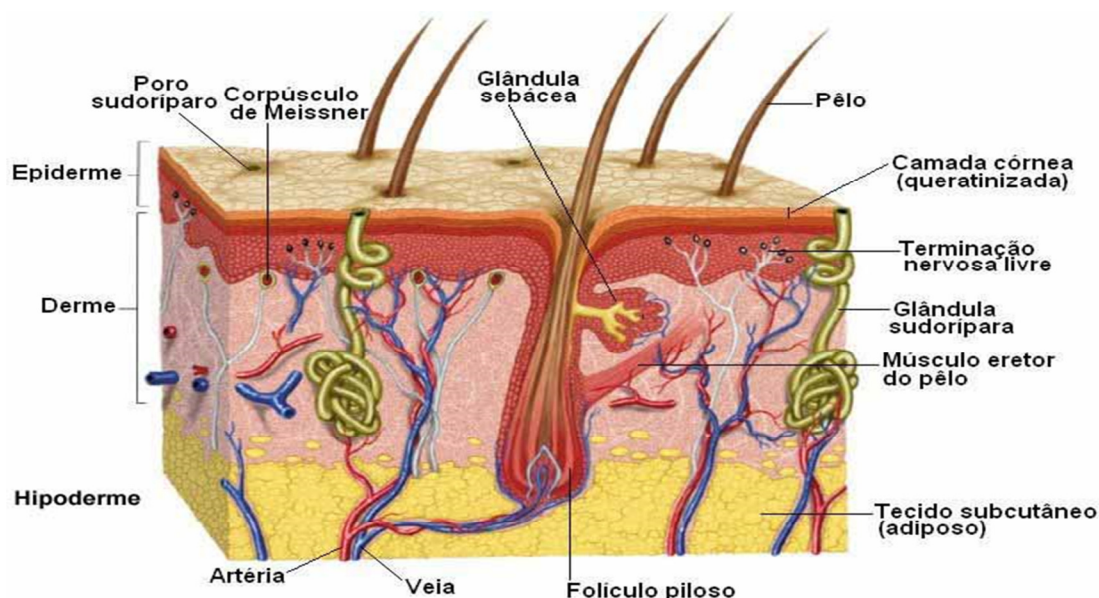


Figura 1.3 - Estrutura da pele (Natura,2008)

1.3.2 – Síntese das Melaninas e suas funções

Quando a pele é irradiada pela luz solar ou fontes artificiais de luz, que contenham comprimentos de onda na faixa do UV, desencadeia-se uma série de reações que resultam na formação da melanina. Essas reações ocorrem no interior do melanossoma, o qual foi produzido pelo melanócito e transportado para o queratinócito. A dispersão ocorre quando os melanossomas estão cheios do pigmento (melanina), transferindo os aos queratinócitos vizinhos, que fazem eles mesmos com que o pigmento migre durante sua ascensão à epiderme. A este processo dá-se o nome de melanogênese (MATHEUS & KUREBAYASHI, 2002; PEYREFITTE et al., 1998).

Assim, por definição, tem-se que melanogênese é o processo de síntese e distribuição das melaninas na epiderme e nos pêlos.

As melaninas (na verdade um conjunto de compostos diferentes), são polímeros orgânicos com várias ligações duplas conjugadas, de tal forma que absorvem energia nas faixas UV e Visível.

O mecanismo de formação das melaninas é um tanto complexo. Sendo assim, são apresentadas na figura 1.4, como um guia, as várias etapas da síntese (MATHEUS & KUREBAYASHI, 2002).

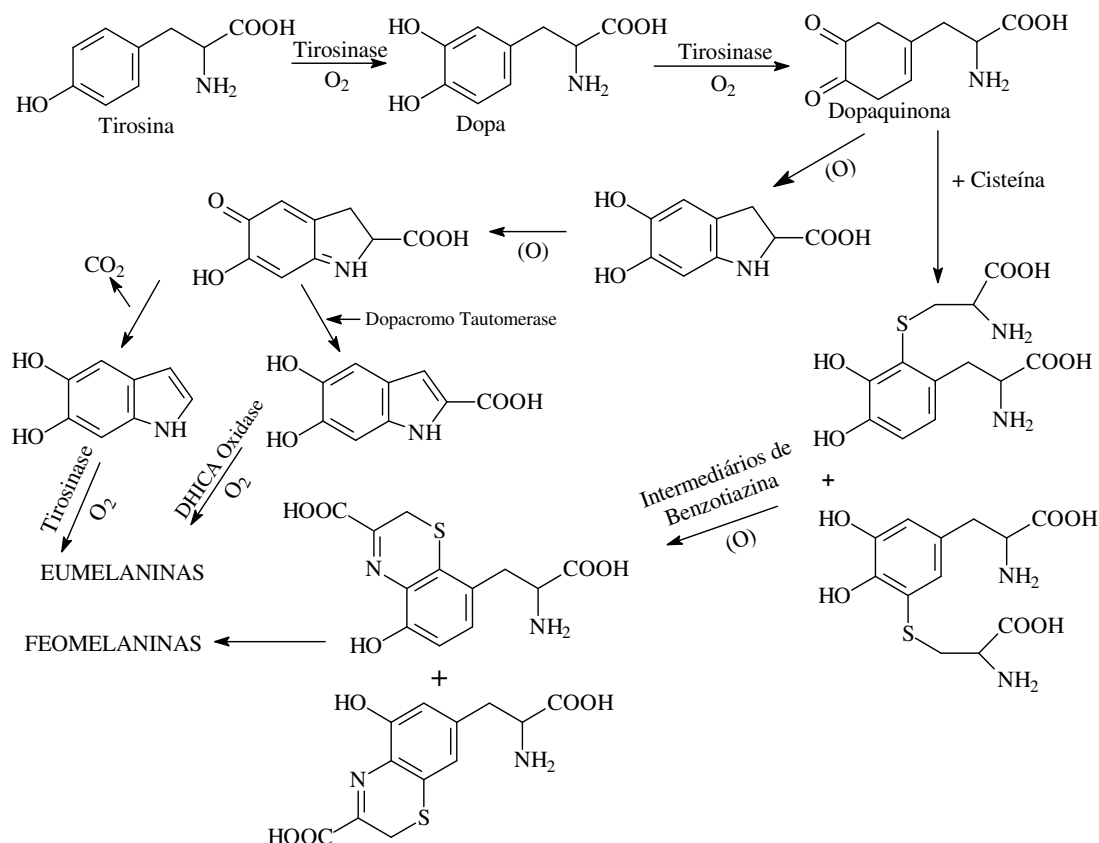


Figura 1.4 – Reações de formação da Melanina (MATHEUS & KUREBAYASHI, 2002).

As etapas A e B da Figura 1.4 são catalisadas pela enzima tirosinase, uma oxidase que contém cobre em sua estrutura, além de galactose e manose. Alguns trabalhos provaram que a radiação de dopa (segunda substância na rota de síntese), aumenta a velocidade de reação da tirosinase (MATHEUS & KUREBAYASHI, 2002).

Após a conversão de tirosina em dopaquinona, a síntese pode seguir por dois caminhos diferentes. O primeiro é a combinação de dopaquinona com oxigênio, culminando no pigmento preto (eumelanina), enquanto a reação com enxofre resulta no pigmento vermelho (feomelanina). O composto com enxofre de maior interesse é o aminoácido cisteína e o tripeptídeo glutatona (GSH). A radiação UV tem capacidade de inibir a enzima glutatona redutase, diminuindo a síntese de feomelanina e aumentando a eumelanina (MATHEUS & KUREBAYASHI, 2002).

Sobre os aspectos e diferenças destas melaninas, podemos dizer que as eumelaninas são pigmentos marrons ou pretos, contendo enxofre, estas dão as cores escuras. Elas estão presentes em todos os mamíferos. As feomelinas são os pigmentos amarelo ou vermelho-marrom, que contêm uma concentração maior de enxofre e são responsáveis pelas cores claras.

De fato, os dois tipos de melanina estão presentes em todos os indivíduos, onde formam arranjos complexos, responsáveis por múltiplas nuances de cores da epiderme e dos pêlos (PEYREFITTE et al., 1998).

Nos indivíduos de pele branca, os melanossomas se desintegram progressivamente no interior dos queratinócitos, durante sua migração à superfície. Nos indivíduos de pele negra, os melanócitos são maiores e mais ativos, possuindo grãos de melanina até nas camadas mais superficiais da epiderme.

A barreira melânica é o dispositivo mais eficaz contra os raios solares, sendo que a eumelanina assegura melhor este papel do que a feomelanina (PEYREFITTE et al., 1998).

1.3.3 – Efeitos da Radiação Solar na Pele

Os efeitos agudos na pele ocorrem principalmente devido à radiação UVB e incluem o eritema, edemas e o escurecimento dos pigmentos seguidos de bronzeamento, mais relacionado à radiação UVA e espessamento de epiderme e da derme (SANTOS, 2007).

A exposição excessiva à radiação UV resulta em inúmeras alterações crônicas na pele. O Programa das Nações Unidas para o meio ambiente (UNEP) estima que mais de 2 milhões de casos de câncer de pele não-melanoma e 200 mil casos de melanomas malignos ocorrem no mundo a cada ano. Um decréscimo de 10% da camada de ozônio levaria a mais 300 mil casos de câncer não melanoma e 4,5 mil de melanomas por ano. A ocorrência mundial de melanomas malignos está fortemente relacionada à exposição ao sol durante o lazer e ao histórico de queimaduras solares. Existem ainda algumas evidências de que o risco de desenvolvimento de melanoma está relacionado também à exposição intermitente aos raios UV especialmente durante a infância (WHO, 2002).

O cuidado deve ser permanente, pois tanto a radiação UVA como UVB promovem danos, principalmente nos tempos atuais em decorrência da destruição da camada de ozônio. Os raios UVB, que estão intrinsecamente relacionados ao surgimento do câncer de pele, têm aumentado progressivamente sua incidência sobre a superfície terrestre, expondo um número maior de pessoas a esta radiação. Da mesma forma, tem ocorrido um aumento da incidência dos raios UVC, que são potencialmente mais carcinogênicos do que os UVB (INCA, 2011).

Por sua vez, os raios UVA quase não são bloqueados pela camada de ozônio, e causam câncer de pele em quem se expõe a eles em horários de alta incidência continuamente e ao longo de muitos anos. As pessoas de pele clara que vivem em locais de alta incidência de luz solar, são as que

apresentam maior risco de serem acometidos por tais doenças. Como mais de 50% da população brasileira têm pele clara e se expõem ao sol excessivamente e descuidadamente, seja por trabalho, seja por lazer, além do país situar-se numa zona de alta incidência de raios ultravioleta, nada mais previsível e explicável do que a alta ocorrência do câncer de pele entre brasileiros (INCA, 2011).

A radiação UVA é menos energética, porém mais penetrante chegando até a derme e também mais abundante, gerando riscos à saúde, como acontece com a radiação UVB. Assim, o cuidado deve ser sempre para os dois comprimentos de onda. Nas crianças, a atenção deve ser especial, pois além de terem uma pele mais sensível, o risco de desenvolvimento de um câncer é significativamente maior, quando a exposição dos indivíduos à radiação aconteceu na infância. E esta deve ser uma preocupação constante para aqueles que querem proteger as crianças, mas também envelhecer com saúde, pois estudos apontam que entre 50 e 80% da radiação solar recebida por um indivíduo ao longo da vida ocorre entre os 18 e 21 primeiros anos de vida (INCA, 2011; RIBEIRO, 2006; SANCHEZ & DELAPORTE 2008).

1.4 – Protetor e Filtro Solar

Para fins de compreensão, protetor solar é definido como qualquer emulsão creme ou loção, gel ou fluido corporal que tenha, como principal função, proteger a pele do usuário, ou seja, o produto acabado, assim como é vendido no mercado.

Por outro lado, filtro solar é o princípio ativo, contido no protetor solar, que confere ao mesmo, a função de absorver ou refletir principalmente a radiação ultravioleta, portanto trata-se do composto químico absorvedor.

O mercado cosmético é um dos mais pujantes existentes no início do sec. XXI, tendo crescimento acima da média mundial para este mercado (ABIHPEC,2011).

A indústria Brasileira apresentou um crescimento médio deflacionado composto de 10,5% nos últimos 15 anos, passando de um faturamento “ExFactory”, líquido de impostos sobre vendas, de R\$ 4,9 bilhões em 1996 para R\$ 27,3 bilhões em 2010. Analisando o crescimento bruto nos últimos 10 anos tem-se o mercado sendo multiplicado por 3,64 vezes de 2000 para 2010, conforme apresentado na figura 1.5 (ABIHPEC,2011).

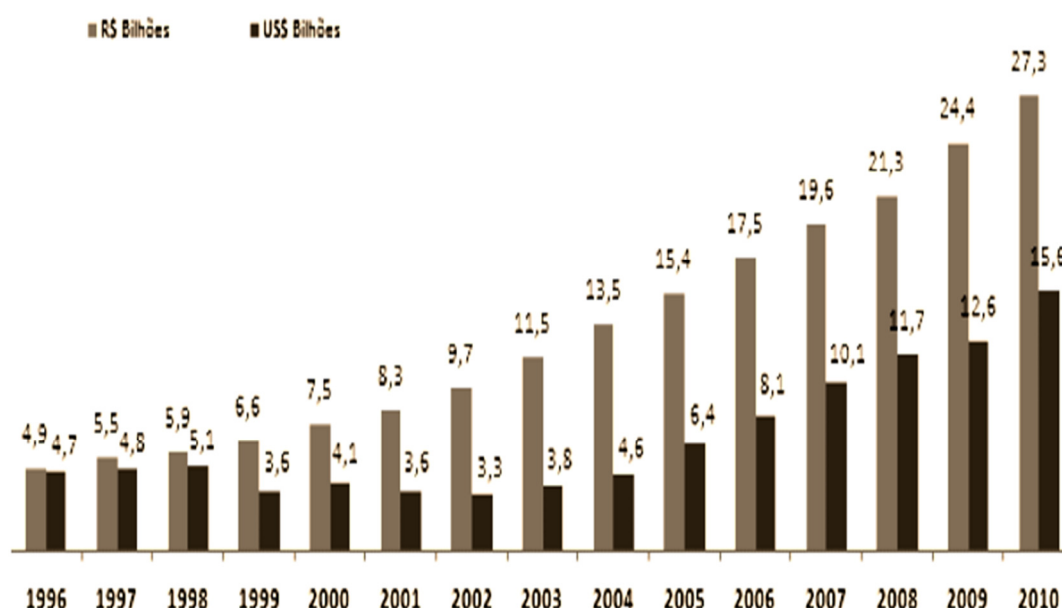


Figura 1.5 – Crescimento do setor de cosméticos nacional (ABIHPEC,2011).

Vários são os fatores que contribuem para o crescimento do setor cosmético, dentre estes, o mercado de protetores solares, que cresce em ritmo bastante acelerado.

O faturamento anual com protetores passou de R\$ 407,2 milhões no ano de 2006 para R\$ 1,037 bilhão em 2010, tendo um crescimento superior ao do setor cosmético e representando 3,8% de todo o faturamento deste mercado (ABIHPEC,2007; ABIHPEC,2011).

Isto se deve ao fato, de que, a cada ano, mais brasileiros consomem protetores solares. A conscientização das pessoas em relação aos danos que a exposição solar sem proteção pode causar à pele, redução de taxas para o segmento e a consequente democratização de seu uso, vem elevando o mercado de proteção solar. Assim o mercado brasileiro vê surgir, a cada ano, novas marcas ou reformulações de linhas já conhecidas, novos nichos, inovações em formulações, embalagens e texturas. Torna-se bastante competitivo inclusive em termos de *marketing*, com campanhas cada vez mais abrangentes e idéias criativas para não perder o consumidor e ganhar espaço (COSMETICOSBR, 2007).

Mas as inovações não ocorrem somente na linha de frente, ou seja, na parte visível ao consumidor final, muitas pesquisas têm sido feitas na área, a fim de melhorar ou trabalhar em novos compostos que possuam menor grau de sensibilização e espectro de absorção com maior faixa de absorção (GUARATINI *et. al.*, 2009).

As pesquisas de novos compostos fotoestáveis para utilização em protetores solares são extensivamente realizadas, sendo que atualmente se destaca um interesse crescente para o desenvolvimento de filtros baseados

em produtos naturais. A escolha de novos ativos envolve principalmente a capacidade de absorção da luz ultravioleta pelos cromóforos de cada composto, associada à possível atividade antioxidante (GUARATINI *et. al.*, 2009).

1.4.1- Histórico dos Filtros solares

O primeiro uso popular de filtros solares no mundo ocorreu em 1928, nos EUA, com o uso comercial de uma emulsão contendo dois compostos capazes de absorver a energia da radiação UV, o salicilato de benzila e o cinamato de benzila (SHAATH, 1997).

O protetor solar mais famoso no início do século XX foi o “Ambre Solaire” lançado em 1935 por Eugene Schueller, contendo o salicilato de benzila como filtro UV em um veículo oleoso. A partir daí Schueller fundou a companhia atualmente conhecida como L’Oreal (URBACH, 2001).

De 1930 à 1950, os salicilatos e cinamatos foram usados, e o ácido *para*-aminobenzóico (PABA) foi patenteado e introduzido no mercado em 1943. Com o início da segunda guerra mundial, os fuzileiros navais americanos usaram uma mistura oleosa de cor vermelha, para se proteger de queimaduras e bolhas causadas pela exposição solar, o ativo era o PABA. Até aquela época, com exceção da benzofenona, os filtros eram primariamente protetores UVB (SHAAT, 2007).

Na década de 1970, foram organizadas as primeiras comissões para regular os filtros solares e a maioria absoluta dos filtros visava à proteção UVB. Os filtros eram apenas absorvedores de energia. Já na década de 1980, iniciou-se o entendimento dos efeitos da radiação UVA, pesquisas apontavam evidências de que esta radiação poderia ocasionar danos crônicos à pele e filtros com proteção neste comprimento de onda começaram a ser introduzidos no mercado, como foi o caso da avobenzona, derivados de cânfora e benzofenonas, dando início ao declínio de popularidade dos PABA’s (SHAAT, 2007; URBACH, 2001).

Ainda na década de 1970 popularizou-se o uso de alguns filtros inorgânicos como o dióxido de titânio sendo apresentado em dispersão micronizada para melhorar o espalhamento e sempre oferecer incremento de proteção na faixa UVA e alta estabilidade com baixa fotorreatividade para a pele (SHAAT, 2007).

Já na década de 1990, agências reguladoras já bem estabelecidas tanto na Europa, quanto nos EUA, contribuíram para melhorar o entendimento e esclarecimento do setor. O Brasil ainda se iniciava nesta questão, pois o mercado começava a responder a tais reclames, mas só no final da década e início do novo milênio, houve consolidação de uma

Agência com resoluções e esclarecimentos pertinentes, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

Portanto, no final do século XX e início do XXI, introduziu-se novos compostos com 2 ou até 3 sítios cromóforos, estruturas sintéticas de peso molecular acima de 500 Daltons, fazendo com que as mesmas não penetrassem na pele, ficando sempre sob a superfície da epiderme, tendo assim um incremento de eficiência como também de segurança a reações adversas e absorção pelo organismo. No final de 2010 ainda vive-se esta nova geração de filtros que vão desde o desenvolvimento com polímeros, estruturas orgânicas que se assemelham aos filtros inorgânicos refletindo a radiação, encapsulamento em *vitro* e outras mais. A tendência para esta nova geração é o alto peso molecular, garantido maior segurança, pelos motivos citados acima, como também o maior espectro de proteção, cobrindo uma maior faixa de comprimentos de onda (SHAAT, 2007).

1.4.2- Funcionamento dos Filtros Solares

Existem hoje duas classes de filtros solares: orgânicos e inorgânicos, classificados rotineiramente e respectivamente como filtros de efeito químico (filtros químicos) e filtros de efeito físico (filtros físicos). Tal classificação apresenta apenas um caráter comercial e necessita ser reavaliada. Os processos de absorção e reflexão de radiação são considerados fenômenos físicos desde que não haja uma reação química. Assim, um composto absorvedor de radiação UV não necessariamente deve ser chamado de filtro químico. A classificação de filtros orgânicos e inorgânicos torna-se mais sensata, uma vez que nos filtros orgânicos temos a presença de compostos orgânicos e nos inorgânicos temos a presença de óxidos metálicos (FLOR *et. al.* 2007).

1.4.2.1- Filtros Inorgânicos

Os filtros inorgânicos são representados por dois tipos de óxidos metálicos, o dióxido de titânico (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), sendo o TiO_2 apresenta uma maior aceitação no mercado.

Esta classe de produtos representa a forma mais segura e eficaz para proteger a pele, pois apresentam baixo potencial de irritação, sendo inclusive, os filtros solares recomendados no preparo de foto protetores para uso infantil e pessoas com pele sensível (FLOR *et. al.* 2007).

Tais produtos agem refletindo ou espalhando a radiação UV, e devem estar em quantidade suficiente na formulação, pois só assim poderão atuar

como protetores, tanto contra a radiação UV quanto na Visível (SHAAT, 2007).

Nos filtros inorgânicos, os processos de proteção envolvidos são diferentes daqueles dos compostos orgânicos. Vale ressaltar que os filtros inorgânicos são constituídos de partículas, de preferência com tamanhos da ordem da radiação que se quer espalhar e somente por isso podem refletir ou espalhar a radiação (FLOR *et. al.* 2007).

Os óxidos usados como filtros solares quando incorporados às formulações ficam suspensos, sendo o tamanho das partículas do óxido de suma importância, não apenas na eficácia do protetor solar, como também na aparência cosmética e estabilidade do produto. Um dos pontos negativos na utilização deste tipo de filtro solar é a tendência em deixar uma película branca sobre a pele, que poder ser esteticamente desagradável (FLOR *et. al.* 2007).

Uma inovação na tecnologia de filtros inorgânicos criou versões microparticuladas destes óxidos. As partículas são reduzidas durante o processo de obtenção a dimensões tais que, não absorvam nem espalhem radiação visível, mas absorvam e espalhem a radiação UV. Essas micropartículas, também chamadas pigmentos micronizados, representam um grande avanço, pois não deixam película perceptível sobre a pele. Nestas versões o tamanho da partícula está na faixa de 70 a 200 nm (FLOR *et. al.* 2007).

Estes produtos podem ser fornecidos em suspensões micronizadas ou nanosuspensões, onde além de melhorarem o espalhamento do produto na pele, diminuem o efeito esbranquiçado.

1.4.2.2- Filtros Orgânicos

Os filtros orgânicos por suas facilidades de formulação estão presentes em quase todas as formulações de protetores solares e em função disso as pesquisas científicas e desenvolvimento de novos filtros são quase sempre baseadas em filtros orgânicos.

Os filtros enquadrados como orgânicos são classificados de acordo com seu grupo químico, como exemplo os derivados do ácido *para*-aminobenzóico, da benzofenona, do ácido cinâmico, do ácido gálico, do benzoxacol, do benzimidazol, da cânfora e dos cumarínicos (MATHEUS & KUREBAYASHI, 2002).

Já os filtros naturais são derivados de óleos vegetais ou mesmo de extratos glicólicos ou fluídos que absorvem as radiações UVA e UVB, porém, esta absorção é considerada baixa, mostrando que, não se deve formular

produtos fotoprotetores baseados apenas nestes compostos (MATHEUS & KUREBAYASHI, 2002).

Os filtros orgânicos sintéticos são, em sua grande maioria, incolores e de fácil solubilização e incorporação em formulações, motivos pelos quais costumam ser acrescentados em cosméticos em geral. No entanto, apresentam maior risco de causar reações por contato e por foto contato que, os agentes inorgânicos (SANCHEZ & DELAPORTE 2008).

Estes filtros são capazes de absorver a radiação UV (alta energia) e transformá-la em radiações com energias menores e inofensivas ao ser humano. Tais compostos são, essencialmente, compostos aromáticos com grupos carboxílicos. Apresentam-se como estruturas aromáticas conjugadas nas posições *orto* ou *para*, com grupos doadores de elétrons (aminas, metoxilas ou até duplas ligações conjugadas) e aceptores de elétrons (ácidos carboxílicos, ésteres, hidroxilas ou até carbonilas) (FLOR *et. al.* 2007; SHAAT, 2007).

A absorção da radiação UV ocorre quando os elétrons situados no orbital molecular π ocupado de mais alta energia (HOMO) são excitados para o orbital π^* , orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) e, ao retornarem para o estado inicial, o excesso de energia é liberado em forma de radiação eletromagnética menos energética (FLOR *et. al.* 2007).

O grande sucesso da operação está em absorver um comprimento de onda altamente enérgico e danoso à pele humana e transformá-lo em um comprimento de onda de menor energia e inofensivo, fato este que leva a pessoa a não ser atingida pelos fótons da radiação inicial (solar), pois estes são absorvidos e o filtro os devolve em maiores comprimentos de onda, neste caso em forma de calor (FLOR *et. al.* 2007; SHAAT, 2007).

Vale lembrar que esta radiação eletromagnética menos energética não é detectada pela pele, pois está recebendo uma larga quantidade de calor (radiação no infravermelho) em função da direta exposição ao sol. O retorno de energia gerado pelo composto ocorre em comprimentos de onda na faixa do infravermelho e do visível (neste caso promovendo os fenômenos de fluorescência e fosforescência). Sendo que as transições eletrônicas que estão envolvidas durante a absorção da luz UV ocorrem entre a diferença de energia HOMO-LUMO (FLOR *et. al.* 2007; SHAAT, 2007).

Sobre a diferença de energia ou energia necessária no processo, cálculos de mecânica quântica, mostram que a energia do *quanta* presente na radiação UVA e UVB, estão na faixa de algumas ordens de magnitude da energia do elétron delocalizado no composto aromático. Lembrando que compostos com este tipo de estrutura em sua grande maioria ressonam ou

absorvem energia na faixa de comprimento de onda de 280-400 nm, justamente na faixa UVA-B (SHAAT, 2007).

Pode-se também entender essas diferenças de máximos de absorção por uma maneira simplificada da Teoria de Orbital Molecular (TOM). Na figura 1.6a tem-se uma simplificação dos orbitais moleculares do benzeno. Inserindo no anel uma espécie doadora de elétrons, aumenta-se a possibilidade de ressonância e a estabilidade do anel (Figura 1.6b). Sendo mais estável, a energia dos orbitais ligantes diminui e, conseqüentemente, a dos antiligantes aumenta, elevando assim a diferença de energia dos orbitais HOMO-LUMO (efeito hipsocrômico). Por outro lado, a adição de uma espécie aceptora de elétrons ao anel aromático diminui a estabilidade do sistema (Figura 1.6c). Desta forma, a energia dos orbitais ligantes aumenta e a dos antiligantes diminui, reduzindo a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO (efeito batocrômico) (HUHEEY *et. al.* 1993; SANTOS FILHO, 1999).

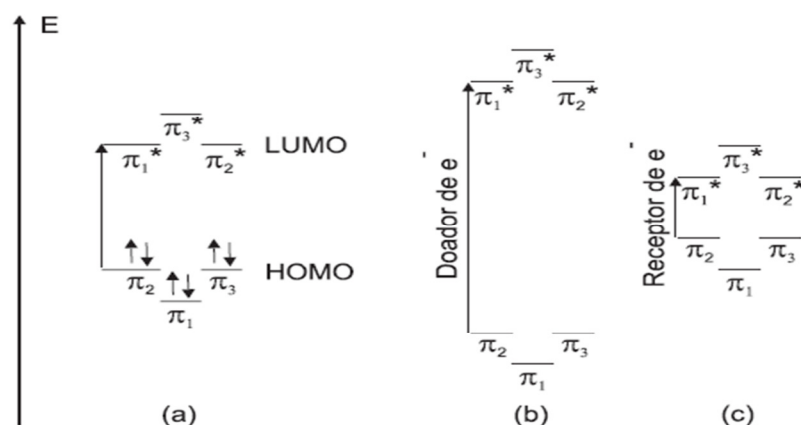


Figura 1.6 – (a) Anel benzênico sem substituintes; (b) Anel benzênico com substituinte doador de elétrons; (c) Anel benzênico com substituinte receptor de elétrons (SANTOS FILHO, 1999).

Dentro do processo de absorção e retorno de energia para o meio pelos filtros, alguns fenômenos indesejados podem ser observados. Isto porque a recepção da radiação pode ser suficientemente energética, para causar a uma fração das estruturas dos filtros solares, reações fotoquímicas como: *cis-trans*, ceto-enol, isomerização fotoquímica ou simples desestruturação, causando a inativação do efeito absorvedor daquele composto ou aumento do comprimento de onda máximo de absorção (SHAAT, 2007).

Trabalhos têm sido realizados sobre estabilidade dos filtros e produção de filtros mais estáveis, esta preocupação se deve ao fato, de que o protetor solar tem sua ação diretamente ligada ao poder absorvedor do filtro contido na composição (DAMIANI *et. al.*, 2006; RODIL *et. al.*, 2009)

Estudos já apontam que nos próprios protetores solares, esta eficiência decai com o índice de radiação absorvido pelo produto. E isto além de ser tão maior quanto maior for a incidência de radiação, também é tão maior quanto maior for a proteção que o protetor oferece. O estudo também mostra que há uma variação na perda de efetividade dos protetores por possuírem diferentes formulações, demonstrando que os compostos fotoreagem diferentemente em função dos filtros contidos nos mesmos não serem iguais (MAIER *et. al.*, 2001).

Corroborando com tais estudos, alguns têm sido conduzidos nos próprios compostos de filtro solar, utilizando metodologias semelhantes às aplicadas nos protetores, para verificar o decaimento da eficiência, bem como para a verificação do surgimento de alguns subprodutos de degradação fotoquímica (TARRAS-WAHLBERG *et. al.*, 1999).

1.4.3- Fator de Proteção Solar (FPS)

O termo FPS – Fator de Proteção Solar é a denominação comercial dada aos protetores solares. O número exposto indica a relação entre a quantidade de energia ultravioleta requerida para produzir uma dose eritemática na pele protegida, em relação à energia requerida para produzir uma dose eritemática na pele não protegida.

Exemplificado: se uma pessoa pode ficar ao sol por 10 min. sem nenhum produto na pele sem desenvolver eritema, com um protetor FPS 15, este tempo pode ser prolongado para 15 vezes, ou seja 150 min. (2 horas e 30 min.).

Sendo assim a determinação do FPS é uma técnica de comprovação da eficácia do protetor para a porção UVB, e somente UVB, não mensurando a parte UVA do espectro eletromagnético. Diversos estudos e esforços vêm sendo realizados no sentido de padronizar uma metodologia de determinação de um Fator de Proteção para a radiação UVA. Alguns países por intermédio de suas agências regulatórias já se encontram bastante adiantados nesta questão como, os EUA, Europa e Austrália, porém, ainda não se alcançou um consenso nesta questão no Brasil.

A ANVISA está em vias de aprovar uma nova instrução para a fabricação de protetores que contemplam a proteção UVA e UVB, mas ainda em 2011 permanece o critério apenas do FPS que, é terminantemente UVB.

Assim é muito importante que as formulações protetoras alcancem ambos os espectros, UVA e UVB da radiação solar independente das instruções normativas, por segurança do consumidor (MURPHY, 2002).

Portanto, o motivo de se haver o FPS, deriva de que o mesmo determina a ação dos protetores, suprimindo a necessidade de um meio de comparação pelo consumidor, já que muitos produtos atuam no mercado do mundo inteiro como concorrentes (JANOUSEK *et. al.*, 1997).

1.4.4- Alguns Filtros solares Comerciais

Existe hoje uma gama grande e variada de filtros solares disponíveis para uso no mercado, sendo que alguns podem sofrer restrições de uso e/ou limite de concentração em certos países e outros não. Abaixo serão apresentados apenas 5 filtros, onde os 3 primeiros foram os filtros utilizados no desenvolvimento desse trabalho e demonstração da metodologia e os outros 2 se destacam pelo valor histórico ou eficiência.

Para se esclarecer a escolha dos 3 filtros envolvidos neste estudo, destaca-se como já mencionado a importância histórica e comercial dos mesmos, visto que estes filtros escolhidos são bastante usados ainda hoje, estando presente em aproximadamente 75% dos protetores comercializados no país. Dentre estes se observa filtros líquidos e sólidos, absorvedores UVA e UVB, possuindo assim características interessantes e variadas para a condução de um trabalho geral e abrangente, que pode ser estendido a outros filtros comerciais, como a experimentos e trabalhos de produção de novos filtros.

Benzofenona 3

Filtro largamente utilizado no mundo, um dos primeiros filtros a ter absorção na região do UVA curto (<340nm). Apresenta-se como um pó amarelo, insolúvel em água e óleo mineral, mas solúvel em solventes de média polaridade, etanol e outros.

Apresenta boa estabilidade, podendo ter validade de até 3 anos, se estocado corretamente, e apresenta absorção máxima por volta de 286 e 324 nm, com ϵ (coeficiente de absorção) máximo respectivamente de 14380 L/mol.cm e 9130 L/mol.cm.

Este filtro possui vários outros nomes, sejam eles químicos ou comerciais, como oxibenzona, possui peso molecular de 228,25 g/mol e fórmula molecular de $C_{14}H_{12}O_3$.

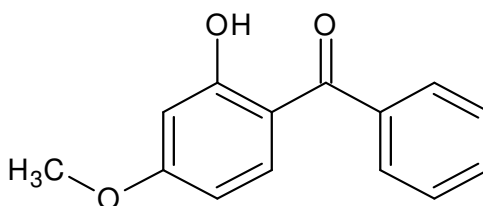


Figura 1.7 - Estrutura da Benzofenona 3

Metoxicinamato de octila

Este é um filtro que apresenta um ótimo custo benefício e não só por isso está presente em várias formulações, mas também por apresentar boa compatibilidade, bom coeficiente de absorção no UVB, boa solubilidade em alguns veículos, fácil adição e manipulação em formulações (PATTANAARGSON & LIMPHONG, 2001). É solúvel em óleos e álcoois, insolúvel em água e apresenta-se como um líquido de viscosidade baixa, levemente amarelo, odor extremamente fraco, mas característico.

Possui boa estabilidade, desde que armazenado em condições favoráveis. A absorção máxima ocorre por volta dos 311 nm, possui uma boa absorvidade molar, na ordem de 23300 L/mol.cm e dentre seus vários nomes químicos e comerciais, também é conhecido por Octinoxate.

Sua massa molecular é de 290,40 g/mol e sua fórmula molecular é $C_{18}H_{26}O_3$.

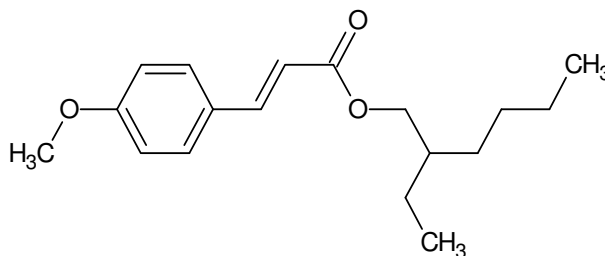


Figura 1.8 - Estrutura do Metoxicinamato de Octila

Salicilato de octila

Este filtro é muito utilizado como filtro coadjuvante, auxiliando e potencializando outros filtros. Possui ótima compatibilidade com outras matérias primas e é solúvel em produtos como, alguns álcoois, acetona e outros, porém insolúvel em água. Sua aparência é de um líquido com baixa viscosidade e com coloração indo de transparente a levemente amarelado.

É utilizado também como filtro para proteção de fórmulas e possui boa estabilidade desde que armazenado em condições favoráveis. Sua absorção máxima ocorre por volta de 305 nm, seu ϵ é de 4130 L/mol.cm aproximadamente. Seu peso molecular é de 250,4 g/mol e sua fórmula molecular é $C_{15}H_{22}O_3$.

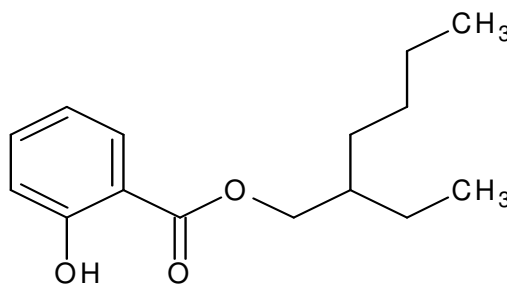


Figura 1.9 - Estrutura do Salicilato de Octila

Ácido *para*-amino benzóico (PABA)

Este foi um dos mais utilizados filtros, sendo o precursor de certas estruturas absorvedoras, como o Padimato® O. Pode-se até dizer que o uso de protetores solares surgiu com este filtro. Apesar de ser ainda permitido em vários países, sofre forte resistência comercial devido a sua fototoxicidade, levando a algumas reações adversas.

O PABA apresenta-se como um sólido cristalino branco a levemente amarelado, sem odor, solúvel em etanol, acetato de etila e outros solventes de média polaridade e é insolúvel em óleo mineral e solventes apolares.

Possui absorbância máxima por volta de 283 nm, com absortividade molar de 15300 L/mol.cm, seu peso molecular considerado hoje baixo para um filtro é de 137,14 g/mol, sua formula molecular é $C_7H_7NO_2$.

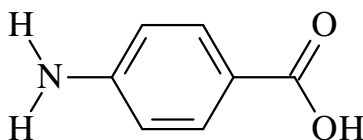


Figura 1.10 - Estrutura do Ácido *Para* Amino Benzóico (PABA)

Bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina

Este filtro faz parte da nova geração de filtros, possuindo amplo espectro de absorção, indo desde o UVB até o UVA longo. Este produto apresenta ótimas propriedades, sendo compatível com as matérias primas utilizadas nas fórmulas, mas necessita de alguns cuidados para sua correta manipulação. É conhecido por seu nome comercial, Tinorsob® S, também existem relatos como Bemotrizinol, que junto com o Tinorsob® M constitui a linha de frente dos filtros solares de uma grande companhia.

Este filtro apresenta-se como pó amarelo, podendo também ser comercializado em suspensão para melhor dispersão. Possui odor característico e é solúvel em óleo mineral e miristrato de isopropila, sendo insolúvel em água e solventes fortemente polares.

Possui absorvâncias máximas em 310 e 343 nm, sua absorvidade molar é 46000 e 51900 L/mol.cm respectivamente, mostrando grande eficiência. Seu peso molecular, outro ponto forte, demonstrando segurança é de 627,8 g/mol e sua fórmula molecular é $C_{38}H_{49}N_3O_5$.

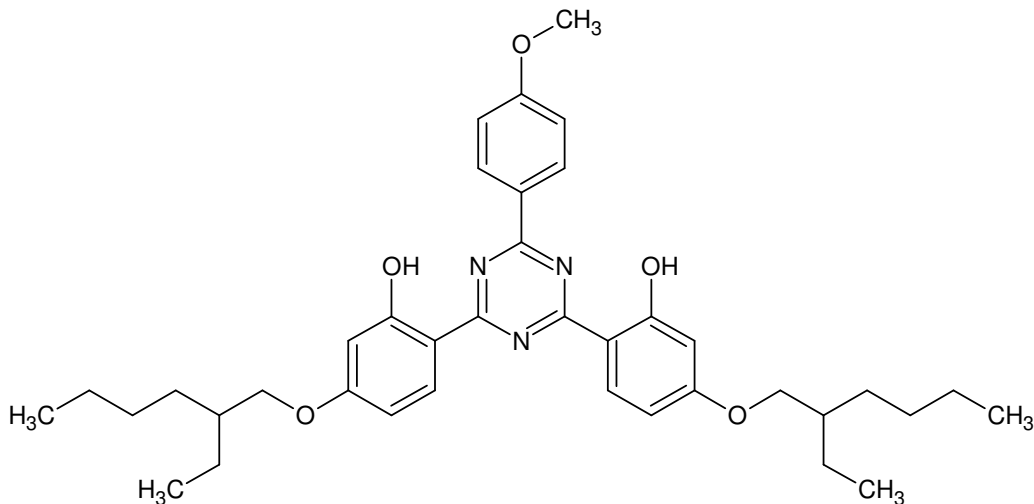


Figura 1.11 - Estrutura do Tinorsob S (Bemotrizinol)

1.5 – Técnicas Utilizadas no Trabalho

As técnicas escolhidas para realização do projeto seguiram uma dinâmica de forma que fosse possível caracterizar os filtros, bem como suas possíveis variações ao longo do método e processo escolhido.

1.5.1 – Espectroscopia no Infravermelho

É certamente uma das técnicas analíticas mais importantes para o químico moderno. Sua área de aplicação envolve o estudo de polímeros, identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, análise de misturas complexas como gasolina e poluentes atmosféricos, controle de qualidade de produtos diversos, estudo de semicondutores, transporte de moléculas bioativas em tecidos vivos, mecanismo de catálise etc (Barbosa, 2007).

Fator relevante na técnica é que por ser relativamente antiga e abrangente, os equipamentos podem ser acessíveis e disponíveis em muitos laboratórios de pesquisa.

Neste trabalho a técnica serviu para fornecer informações importantes, principalmente na caracterização, sobre alguns grupos funcionais presentes nas estruturas dos filtros solares estudados.

1.5.2 – Espectroscopia no Ultravioleta

Medidas de absorção nas regiões do ultravioleta e visível são largamente utilizadas para a identificação e determinação de diversos compostos inorgânicos e orgânicos. De fato, os métodos de absorção molecular UV-VIS são provavelmente os mais utilizados para análise quantitativa em laboratórios químicos, ambientais, forenses e clínicos em todo o mundo (HOLLER *et. al.*, 2009).

Esta técnica desempenha papel central nesse trabalho, sendo uma referência para a visualização de degradação dos filtros solares, bem como verificação de possíveis diminuições da capacidade absorptiva, sendo fundamental para a verificação das estabilidades térmica e fotoelétrica.

A absorção ultravioleta ou visível é geralmente o resultado da excitação de elétrons de ligação. Devido a isso, os comprimentos de onda das bandas de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligação nas espécies em estudo (HOLLER *et. al.*, 2009).

A maior parte das bandas de absorção na região do UV-VIS é larga, pois, a cada nível de energia eletrônica estão associados os níveis de vibração e de rotação. Assim, as transições dos elétrons podem ocorrer a partir de um entre vários estados e de rotação de um nível de energia eletrônica para um entre diversos estados de vibração ou de rotação do nível mais elevado (SOLOMONS, 1996), fazendo com que as bandas sejam alargadas ou dependendo das estruturas até conjugadas.

A absorptividade molar é a grandeza usada para verificação da quantidade de energia absorvida por uma determinada estrutura, em determinado comprimento de onda. É simplesmente, a constante de proporcionalidade que relaciona a absorbância medida (A), num certo comprimento de onda (λ), à concentração molar (C) da amostra e ao comprimento (l) (em centímetros) da trajetória do feixe, através da célula da amostra (cubeta), podendo ser expressa pela seguinte expressão matemática:

$$A = \epsilon.C.l \quad \text{ou} \quad \epsilon = A/C.l$$

1.5.2.1- Absorção por compostos orgânicos

A maioria das aplicações de espectroscopia de absorção para compostos orgânicos baseia-se nas transições de elétrons n ou π para o estado π^* , uma vez que as energias necessárias para esses processos levam as bandas de absorção para a região ultravioleta-visível (200 – 700 nm). Ambas as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ exigem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais π . Compostos que



contêm esses grupos funcionais e que são capazes de absorver radiação UV-VIS são chamadas de cromóforas (HOLLER *et. al.*, 2009).

Aqui verificamos que todos os filtros solares devem ter sua absorção entre 280-400 nm, faixa que compreende as radiações UVB e UVA. Todos os filtros deverão conter insaturações, sejam elas entre carbonos ou entre carbono e um heteroátomo, como no caso da carbonila, pois, somente assim, teremos essas estruturas possuindo grupos cromóforos que absorvam nesta faixa energética.

1.5.2.2 – Efeitos das conjugações

Os filtros solares são estruturas que apresentam várias conjugações e estas lhes dão as características absorvedoras e, conseqüentemente, qualquer alteração em seus substituintes, pode gerar efeitos ou distorções em suas características absorptivas peculiares.

Uma das melhores formas de produzir um deslocamento batocrômico, é aumentar a extensão da conjugação em um sistema de ligação dupla. Na presença de ligações duplas conjugadas, os níveis de energia eletrônica de um cromóforo, ficam mais próximos. Conseqüentemente, a energia necessária para produzir uma transição, de um nível de energia eletrônico ocupado, para um nível desocupado diminui, e o comprimento de onda da luz absorvida fica maior (PAVIA *et. al.*, 2010; SOLOMONS, 1996).

A conjugação de dois cromóforos não apenas resulta em um deslocamento batocrômico, mas também aumenta a intensidade da absorção, isto também é possível e evidente quando temos conjugações de anéis aromáticos ou da própria aromaticidade como um todo (figura 1.12 e 1.13). O fato é que o deslocamento batocrômico, pode ser visto com clareza, mas o efeito hiperocrômico ou hipocrômico nem sempre é possível, como também a previsão de qual acontecerá (BRUICE, 2006; SILVERSTEIN & R. M. & WEBSTER, 2001).

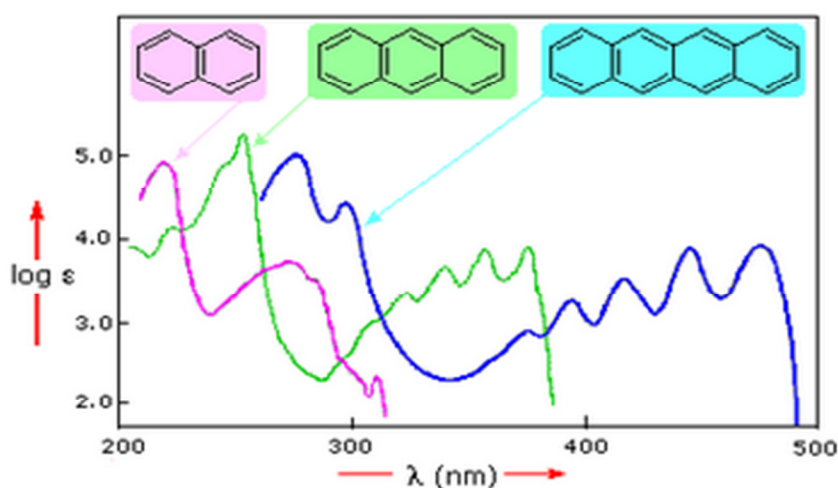


Figura 1.12 – Influencia da conjugação de anéis no deslocamento batocrômico (SILVERSTEIN & R. M. & WEBSTER, 2001).

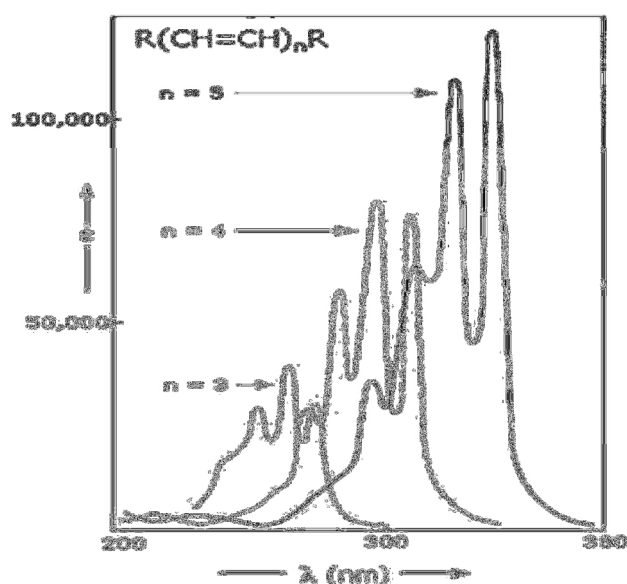


Figura 1.13 – Ilustração de deslocamento batocrômico em relação ao aumento de duplas conjugadas (SILVERSTEIN & R. M. & WEBSTER, 2001).

Esses dois efeitos são de grande importância no uso e interpretação de espectros eletrônicos de compostos orgânicos, porque a conjugação desloca a absorção seletiva de luz de cromóforos isolados, de uma região do espectro não acessível de imediato (absorção não visível em função de estar em mesma região dos solventes) para uma região que é facilmente estudada, como UV ou Visível. A posição e intensidade exatas da banda de absorção do sistema podem, ser correlacionadas com a extensão da conjugação no sistema

1.5.3 - Análise Térmica

Conceitua-se Análise Térmica como um conjunto de técnicas que, permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de determinada substância ou material, em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO, 1987).

No método ou processo em um sistema de termoanálise, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível se observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é amplificado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

As técnicas termoanalíticas utilizadas neste trabalho são:

- Termogravimetria (TG);
- Análise Térmica Diferencial (DTA).

1.5.3.1 – Análise Termogravimétrica

É a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada (IONASHIRO, 1999).

Em outras palavras, pode ser definida como um processo contínuo, que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material, em função da temperatura e/ou tempo (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

Tipicamente Curvas TG e sua derivada (DTG) são apresentadas como ilustrado na figura 1.14.

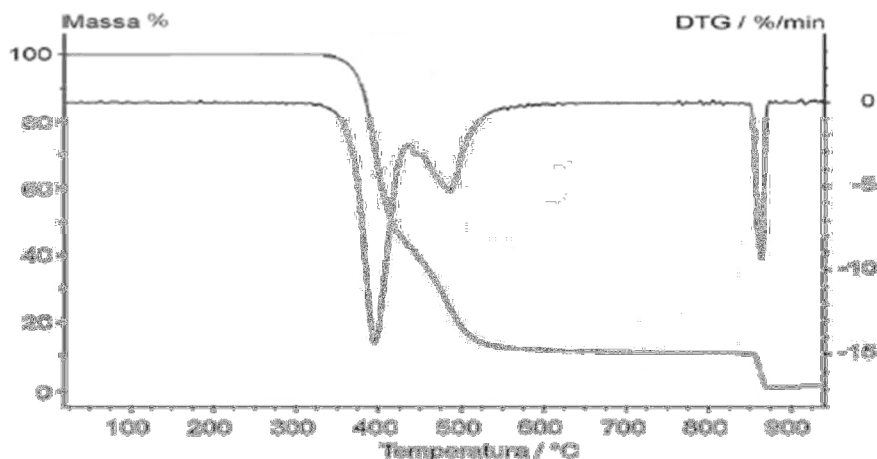


Figura 1.14 – Gráfico de uma TG com sua DTG (RODRIGUES; MARCHETO, 2004)

1.5.3.2 – Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura de referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = cte$) (IONASHIRO, 1999).

Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmicas ou exotérmicas), decorrentes de mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações químicas. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

Assim, a DTA diferenciará os vários fenômenos, sobre o âmbito endotérmico, exotérmico, mudança de capacidade calorífica ou transições vítreas. Abaixo a figura 1.15 mostra esquematicamente uma curva de DTA, demonstrando as três principais mudanças perceptíveis em uma curva DTA.

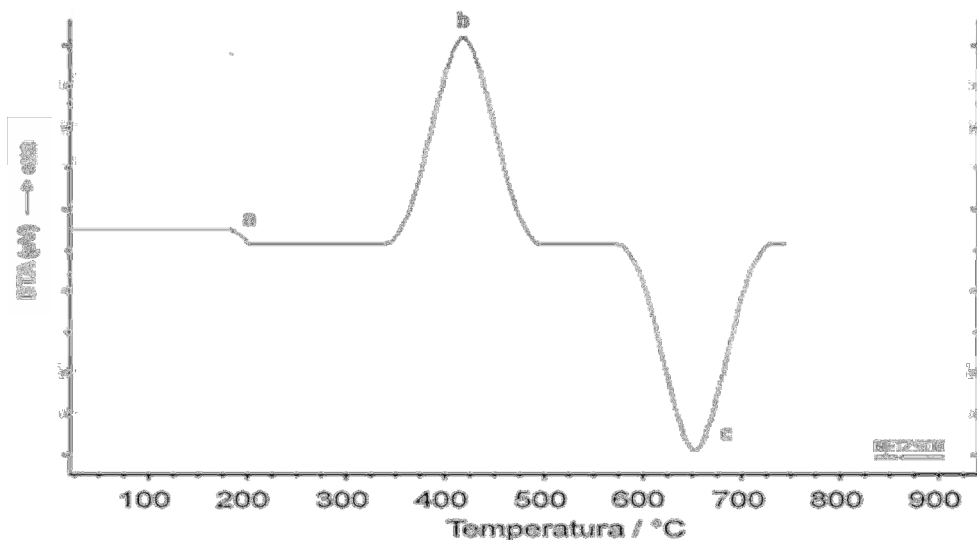


Figura 1.15 – a) mudança na capacidade calorífica; b) Reação Exotérmica e c) Reação Endotérmica (NETZSCH, 2002)

1.5.4 – Simulação Solar

Para obter reprodutibilidade no trabalho, uma vez que se tem a real necessidade de expor os filtros à luz solar, para verificar sua degradação, utilizou-se um simulador solar.

O espectro extraterrestre encontrado em torno da Terra, conhecido como air mass null (AM0), tem intensidade de 1367 Watts por metro quadrado (W/m^2) e o espectro terrestre encontrado na superfície, conhecido como AM1,5G, tem uma intensidade de 1000W/m^2 (ORBITAL ENGENHARIA, 2009), existindo uma diferença de intensidade entre os dois espectros como é mostrado na figura 1.16.

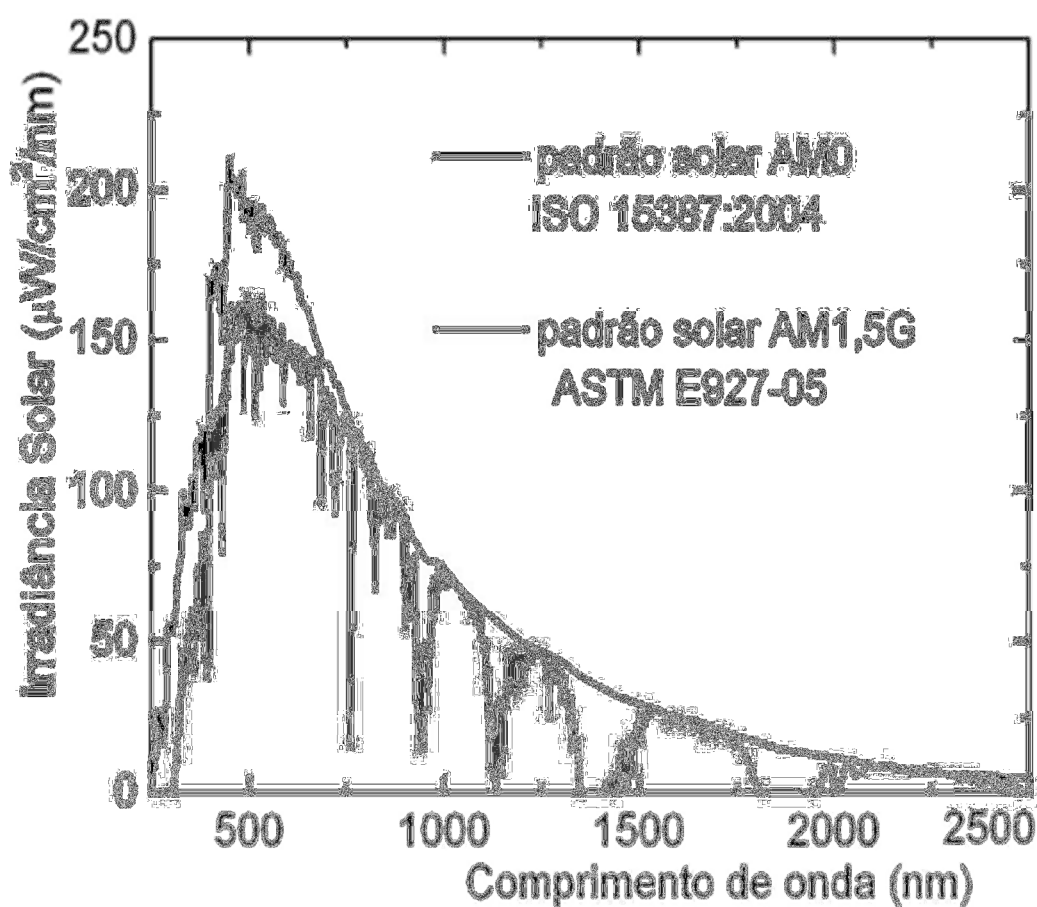


Figura 1.16 – Comparativo dos espectros solares, extraterrestre (AM0) e terrestre (AM1,5G) (ORBITAL ENGENHARIA, 2009).

Assim, o espectro fornecido pelo simulador, nos atende satisfatoriamente, conforme visto na figura 1.17.

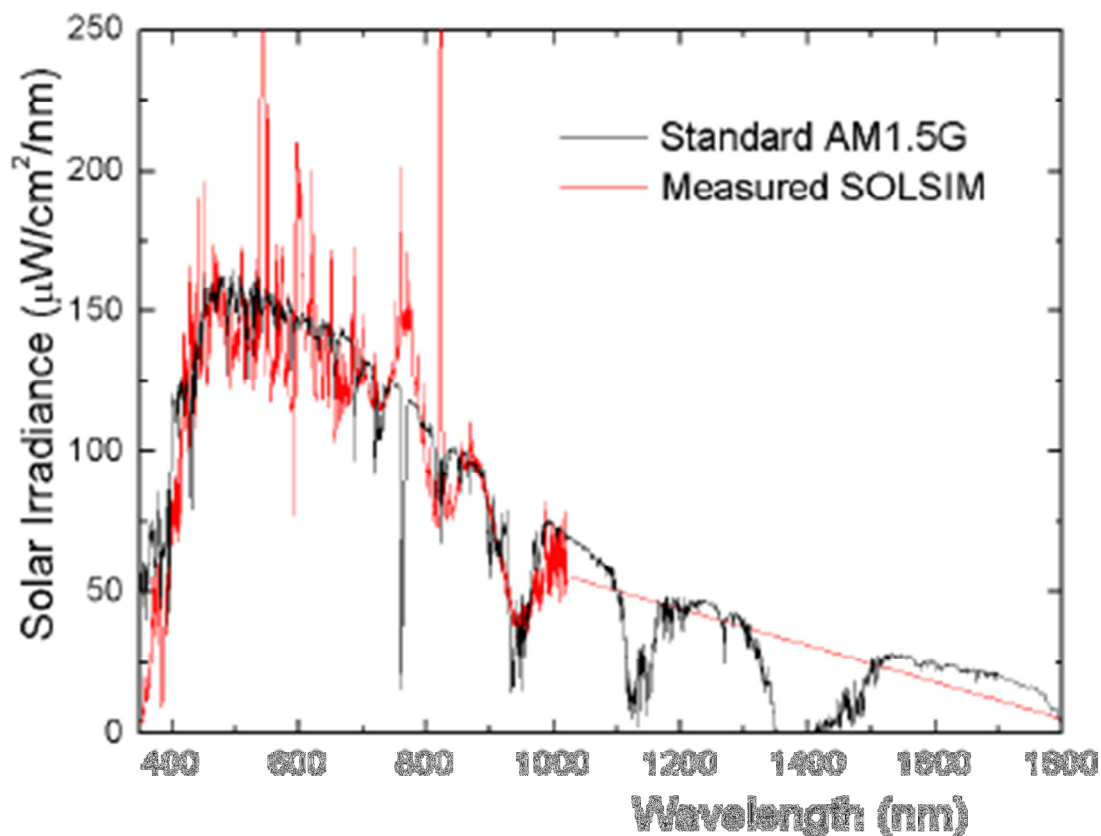


Figura 1.17 – Comparativo dos espectros, solar e do simulador solar utilizado no trabalho (ORBITAL ENGENHARIA, 2009).

1.5.5 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) está baseada na medida de absorção ou emissão de radiação eletromagnética na região de radiofrequência, aproximadamente entre 4 a 900 MHz. Ao contrário da absorção no ultravioleta, no visível e no infravermelho, os núcleos dos átomos, em vez dos elétrons externos, estão envolvidos no processo de absorção ou emissão. Além disso, para que o núcleo adquira o estado de energia requerido, para que ocorra a absorção, é necessário colocar a amostra em um campo magnético intenso (HOLLER *et. al.*, 2009).

O fenômeno de ressonância magnética nuclear ocorre quando núcleos alinhados com um campo aplicado, são induzidos a absorver energia e a mudar a orientação de spin em relação ao campo aplicado. E esta absorção, é um processo quantizado, e a energia absorvida deve ser igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos.

A RMN é de grande utilidade, porque nem todos os prótons de uma molécula têm ressonância exatamente na mesma frequência. Em um campo magnético aplicado, os elétrons de valência dos núcleos, são forçados a

circular, e os elétrons dos seus vizinhos também, gerando uma grande rede, onde todos influenciarão e serão influenciados. Esta influência poderá ser com maior ou menor intensidade, de acordo com a posição dos núcleos na estrutura e geometria da mesma. No entanto essa circulação eletrônica, chamada corrente diamagnética local, gera um campo magnético de direção oposta ao campo magnético aplicado, promovendo assim as diferenças nas frequências de ressonância, identificadas pelos picos no espectro de RMN. A este fenômeno, dá-se o nome de blindagem diamagnética ou anisotropia (PAVIA *et. al.*, 2010).

Portanto como resultado da anisotropia, cada núcleo é blindado contra o campo magnético aplicado, em uma amplitude que depende da densidade eletrônica ao seu redor. Em via de regra, quanto maior for a densidade eletrônica ao redor do núcleo, maior será o campo induzido que se opõe ao campo aplicado (PAVIA *et. al.*, 2010).

Este efeito pode ser visualizado no espectro do álcool etílico, onde também há o fenômeno de troca de prótons com o solvente, como podemos ver na figura 1.18.

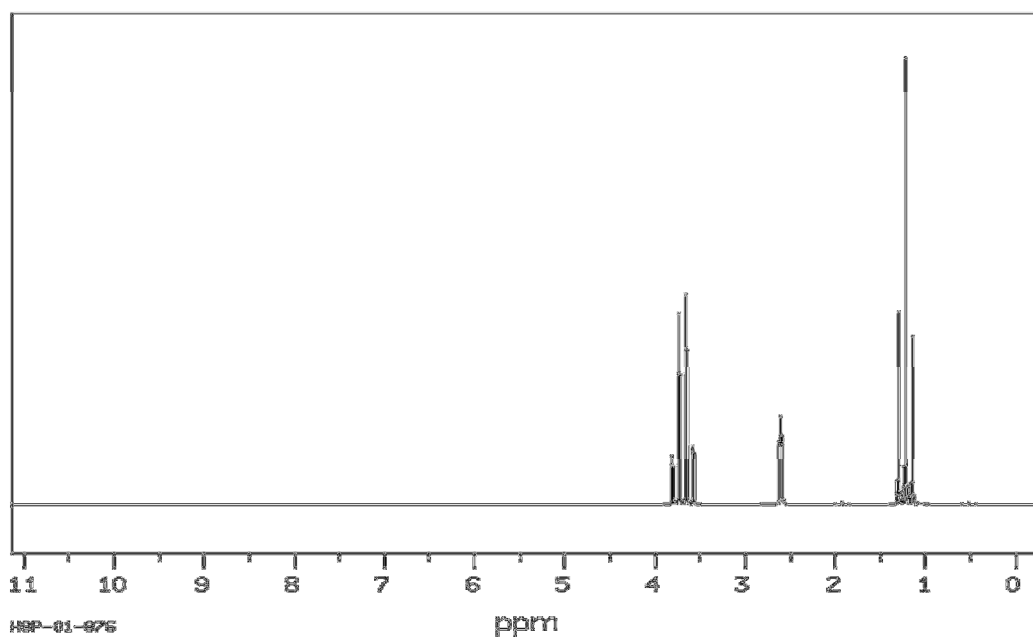


Figura 1.18 – Espectro de RMN ^1H acoplado do Álcool Etílico (SBDS, 2011)

Portanto, devido a todas as suas peculiaridades, a técnica de RMN, têm-se tornado, ao longo do tempo, uma importante ferramenta de pesquisa (FREITAS, 1999). Neste trabalho, como não seria diferente, a técnica desempenha papel relevante, pois, possibilita a verificação de sinais de produtos de degradação, com relativa segurança em função de sua sensibilidade (KAGAWA, 2005), com tempo de análise diminuto, utilização de pouca amostra, reprodutibilidade e segurança nos resultados.

2 - Objetivo

Verificar a real absorção de algumas estruturas absorvedoras de radiação UV, tidas como filtros comerciais, quando submetidos à exposição térmica e fotoelétrica, é um dos objetivos desse trabalho. O trabalho visa, mensurar os efeitos das diferentes temperaturas que os filtros podem estar expostos, tanto no processo de fabricação, como também no uso pelo consumidor. A verificação da estabilidade fotoelétrica também é obtida por intermédio de luz solar simulada, onde se verifica a ação de todo o espectro solar e não apenas alguns comprimentos de onda, ou faixas no UV.

O trabalho objetiva, ainda, o acúmulo de conhecimento sobre filtros solares, seus mecanismos de ação e suas funcionalidades, servindo ainda para o desenvolvimento e capacitação profissional em técnicas espectroscópicas como RMN, IV, UV, e análise térmica.

Longe de encerrar o assunto e sabendo que existem vários outros filtros que poderiam ser caracterizados, este trabalho pode ser visto como um ponto de partida, para validação de métodos para verificação de estabilidade térmica e fotoelétrica para filtros, bem como cooperar para resolver questões sobre a durabilidade e segurança, tanto para usuários do produto final no mercado, como de produtores, que utilizam tais matérias primas para a industrialização dos protetores solares.

3 – Parte Experimental

Nestes próximos tópicos serão apresentados reagentes, equipamentos, alguns acessórios importantes utilizados em todo o desenvolvimento do trabalho, bem como a metodologia aplicada para realização das devidas análises.

3.1 – Reagentes utilizados

Álcool etílico p.a (etanol 99,5%)	Isofar
Brometo de potássio 99% (grau espectroscópico)	Acros Organics
Gás sintético N50	Air Liquide
Clorofórmio deuterado 99,8% com TMS 0,05% v/v	CIL, Inc.
Neo Heliopan BB (benzofenona 3; 97,5%)	Symrise
Univil MC 80 (metoxicinamato de octila; 99%)	Basf
Neo Heliopan OS (salicilato de octila; 99,5%)	Symrise

3.2 – Materiais e Equipamentos

1. Espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 400;
2. Analisador Termogravimétrico Shimadzu DTG-60H;
3. Espectrômetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 45;
4. Simulador Solar Orbital Engenharia Solsim;
5. Espectrômetro RMN Bruker Avance III 500 e
6. Balança Analítica Shimadzu Libror AEG-45SM.

Para a realização dos experimentos nesses equipamentos, foram utilizados alguns acessórios e insumos que serão apontados de acordo com o respectivo número do equipamento já apresentado acima;

1. Prensa Shimadzu com capacidade de até 12 toneladas;
2. Cadinhos de alumina;
3. Cubetas de Quartzo;
4. Placas de Petri para armazenamento dos filtros para exposição e
5. Tubos de 5 milímetros e sonda TBI-Z.

3.3- Métodos

3.3.1 – Análise no IV

Uma alíquota de KBr foi macerada em almofariz de ágata, colocada em pastilhador e submetida a prensagem com força de 6 toneladas por aproximadamente 5 minutos, confeccionando assim o branco ou background do equipamento.

A pastilha com benzofenona 3 foi confeccionada macerando-se KBr com aproximadamente 0,5% de BZ3, em almofariz de ágata. Essa mistura, foi colocada em pastilhador e prensada com força de 6 toneladas por 5 minutos.

Para as pastilhas com MOC e SOC, macerou-se KBr em almofariz de ágata e colocadas em pastilhador, sendo levado à prensa e submetido à força de 6 toneladas por 5 minutos. Após pronta a pastilha de KBr, gotejou-se uma gota do filtro, no centro da pastilha.

Na obtenção dos espectros utilizou-se 21 varreduras entre 4000 e 400 cm^{-1} , em modo de transmitância e resolução de 2 cm^{-1} .

Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

3.3.2 – Análise no UV

Para a confecção das soluções, pesou-se 60 mg dos filtros e solubilizou-se em balões de 100 mL com etanol. Destes balões, retirou-se 2 mL e transferiu-se para balões de 50 mL completando o volume novamente com etanol, obtendo-se soluções de 24 ppm.

Para obtenção dos espectros de UV, utilizou-se como parâmetros varredura na região compreendida entre 280 e 400 nm (faixa que compreende o UVA e UVB), com velocidade de 70 nm/min e resolução de 2 nm.

Todas as análises foram feitas em triplicatas a partir de solução estoque no balão de 100 mL, sendo que no início de cada série de triplicatas, etanol foi utilizado como branco.

3.3.3 – Análise de RMN

Pesou inicialmente 70 µg de amostra dos filtros solares e colocou-se tais quantidades em tubos de 5 mm, adicionando a estes 500 µL de CDCl_3 e com o devido cuidado, agitados até solubilização completa.

O solvente escolhido, se deve ao fato de que o mesmo conseguiu solubilizar completamente tanto os filtros líquidos, como o sólido, além de possuir baixa viscosidade, favorecendo a uma melhor resolução e consequente interpretação do espectro.

Na obtenção dos espectros de RMN, foram utilizados os seguintes parâmetros: sequência de pulso zg30, TD de 65536, NS de 1024, SWH de 7,002.801 Hz, AQ de 4.67932 s, tempo de espera (D1) de 0,8s e tubo girando a 20 Hz. Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

No tratamento dos dados utilizou-se programa Topspin 2.1.

3.3.4 – Análise térmica (Teste Térmico)

Para obtenção da curva de TG/DTA, foi utilizada atmosfera de gás sintético, com fluxo de 50 mL/min, cadinhos de alumina, e rampa térmica específica, como descrito adiante.

Para o procedimento de avaliação da estabilidade térmica foi utilizado rampa de aquecimento descrita a seguir na tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Rampa de Variação da temperatura versus tempo, realizado na Análise Térmica (Visualização de 3 ciclos de aquecimento).

Vel. (°C/min.)	Temp. (°C)	Tempo de Exposição (min.)
5	50	30
5	60	120
1	65	30
-1	60	90
-5	30	120
5	50	30
5	60	120
1	65	30
-1	60	90
-5	30	120
5	50	30
5	60	120
1	65	30
-1	60	90
-5	30	0

A escolha desta rampa segue algumas premissas: o aquecimento se dá inicialmente a 5 °C/min. até 50 e 60°C, contando com pausas pertinentes que tentam reproduzir a manutenção da temperatura ou aquecimento (parte isotérmica), no caso destes produtos estarem expostos diretamente ao Sol ou fontes de calor. Estas situações podem ser produzidas, por exemplo, quando se deixa o produto na areia da praia, ou em bordas de piscinas, ou dentro do carro, em dia ensolarado, recebendo diretamente e indiretamente os raios solares.

Assim essa rampa, apresenta 3 ciclos de aquecimento e resfriamento, tentando reproduzir uma exposição prolongada, onde cada um dos ciclos cobre um período de aproximadamente 7 horas, período de extrema radiação solar.

Para a escolha das temperaturas finais, realizaram-se medidas na cidade de Goiânia, Goiás, em vários dias ensolarados e sem sinais de chuva e nuvens em abundância. Os dias escolhidos contemplaram todas as estações do ano, sendo 2 dias para cada. A realização das medidas consistia em colocar um protetor solar exposto diretamente ao sol e outro armazenado dentro de um carro todo fechado, próximo ao para-brisa, tendo também a incidência dos raios solares na embalagem do produto, realizando assim as medidas e posteriormente as médias, que podem ser observadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Dados de exposição do protetor em diferentes dias e estações.

Dias escolhidos	Temperatura dos testes (°C)	
	Direta	Carro
12 e 13/08/2010 (inv.)	50	54
28 e 29/11/2010 (pri.)	46	48
25 e 26/01/2011 (ver.)	54	58
24 e 25/04/2011 (out.)	44	45

Somado a isso, a questão temperatura envolve também o processo de fabricação dos protetores, onde em muitos casos, por não dizer na maioria, o processo envolve aquecimento de alguns materiais graxos e água até 80 °C. Depois da mistura destes dois constituintes, adiciona-se mais água e outros produtos pertencentes à composição, como os filtros solares, em temperaturas, muitas vezes, próximas a 60 °C. Assim para ter uma margem de segurança e condição de estresse, o filtro foi submetido a temperaturas de até 65°C.

A quantidade de amostra foi de 15 mg e todas as análises foram feitas em duplicatas.

Submetendo as amostras à análise térmica e com a rampa proposta, conseguimos avaliar os efeitos da exposição térmica e prováveis produtos de degradação formados.

As amostras submetidas ao teste térmico foram novamente analisadas por espectrometria no infravermelho, ultravioleta e RMN, nas mesmas condições analisadas inicialmente para a amostra padrão, afim de, se avaliar as possíveis alterações na estrutura molecular.

3.3.5 – Exposição à radiação solar simulada (Teste Fotoelétrico)

Inicialmente, antes da exposição das amostras, o simulador foi calibrado a uma temperatura que poderia variar de 37 a 47°C. Após calibrada a temperatura e estabilização das lâmpadas, em placa de Petri, pesou-se 2 g da amostra de filtro solar, sendo as mesmas cuidadosamente acondicionadas na placa para possuírem camada fina e receberem a radiação de forma uniforme.

O equipamento usado é composto por dois tipos diferentes de lâmpadas em uma configuração geométrica que permite regulagem para se obter a melhor uniformidade possível (ORBITAL ENGENHARIA, 2009).

O sistema tem 4 lâmpadas de descarga em gás xênon (150W cada) e 20 lâmpadas dicróicas especiais (50 W cada). O sistema é alimentado com 220 V e consome 2000 W. A alimentação das lâmpadas é mantida constante manualmente por um estabilizador (VARIAC).

Para cada filtro e suas várias exposições foi repetido o processo, sempre feito em duplicatas.

As amostras foram submetidas à radiação solar simulada, com diferentes tempos e classificadas em códigos para distingui-las e caracterizá-las, como mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Códigos e tempo de exposição das amostras de filtro solar.

Código de diferenciação	Tempo de exposição (min.)
Tempo 0 (T0)	0
Tempo 1 (T1)	30
Tempo 2 (T2)	45
Tempo 3 (T3)	60
Tempo 4 (T4)	90
Tempo 5 (T5)	120

Deste modo, todas as amostras foram expostas às mesmas quantidades de energia, segundo os tempos de exposição propostos, obtendo-se assim um grupo com 5 amostras para cada filtro avaliado.

O maior tempo de exposição solar foi de 120 minutos (2 horas). Esse tempo não foi escolhido aleatoriamente, mas sim pelo fato de que a RDC n° 237/02 e Resolução 211/05 da ANVISA instruem que todos os produtores de Protetor Solar devem indicar que o mesmo seja reaplicado a cada 2 horas, por questão de proteção e segurança, ou mesmo por retirada do protetor pelo suor ou umidade. Assim, o tempo pertinente de exposição escolhido foi de 2 horas, onde “legalmente” o filtro solar deverá estar ativo e protegendo a pele dos danos provocados pela radiação solar.

4 – Resultados e Discussões

Para apresentação dos resultados, abordou-se inicialmente a caracterização das amostras, dando sequência pelos testes de estabilidade térmica e posteriormente os testes de estabilidade fotoelétrica. Discutiu-se cada filtro solar separadamente.

4.1 – Caracterização das amostras

4.1.1 – Benzofenona 3

A amostra padrão foi analisada via espectroscopia no IV e obteve-se o espectro mostrado na Figura 4.1.

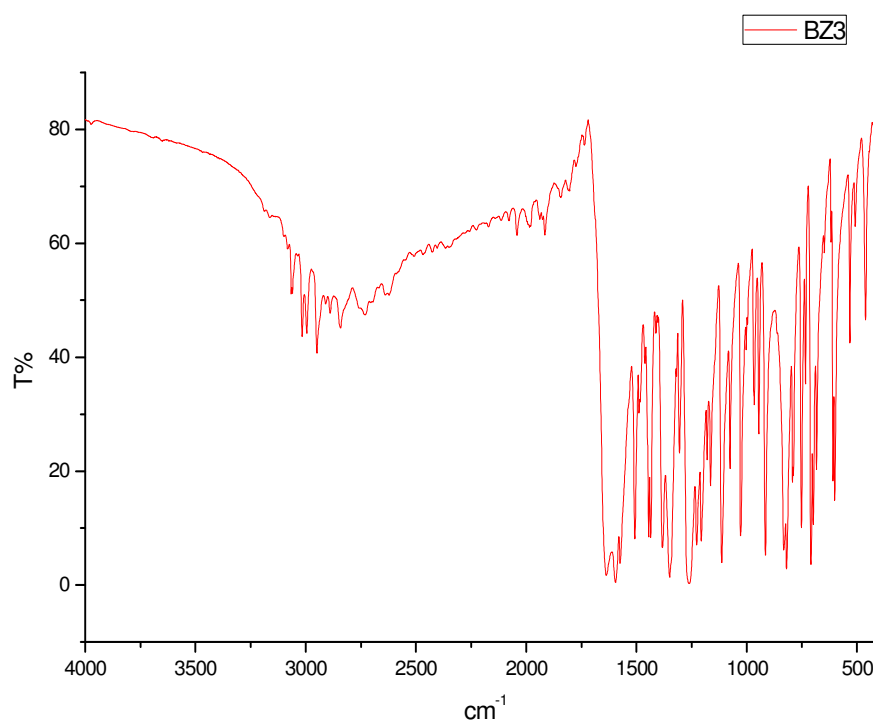


Figura 4.1 – Espectro de IV da Benzofenona 3 padrão.

Como se pode observar no espectro, existe uma banda larga que se estende de 3200 a 2700 cm^{-1} , esta banda corresponde ao estiramento da ligação O-H. Possuindo dois fatores para estar com intensidade baixa (esta banda geralmente se apresenta larga e intensa) e deslocada para regiões de menor comprimento de onda, em uma região bem abaixo do normal para este tipo de ligação. Primeiro fato incorre em que, nesta estrutura temos a formação de uma ligação hidrogênio intramolecular, fazendo com que haja uma diminuição da força de ligação OH, pela influência da ligação hidrogênio. Como o hidrogênio está também ligado a outro átomo eletronegativo, a força da ligação OH diminui, reduzindo, assim, sua frequência de absorção. O segundo fato incorre que esta estrutura é muito plana e com forte efeito ressonante, que envolve 16 núcleos, fazendo com que a ligação OH seja um pouco mais lábil, sendo assim deslocada para região de menor energia.

Pode-se visualizar também em 3100, 3050, 2950 e 2800 cm^{-1} , picos característicos dos estiramentos das ligações $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ e $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (CH_3 e CH_2). Em 1260 e 1190 cm^{-1} visualiza-se os estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-O-C de éter. Esta região é característica para os alquil-aril-éteres como é o caso da benzofenona 3. Já em 1680 cm^{-1} observa-se o estiramento da ligação CO da carbonila, neste caso também um pico em 1650 cm^{-1} , sendo provavelmente originado pela ressonância de Fermi.

Portanto os principais picos apresentados no espectro da Figura 4.1 indicam a existência de grupos funcionais característicos da BZ3.

Adiante com a caracterização da amostra, esta foi submetida à espectroscopia no UV, como mostrado na Figura 4.2.

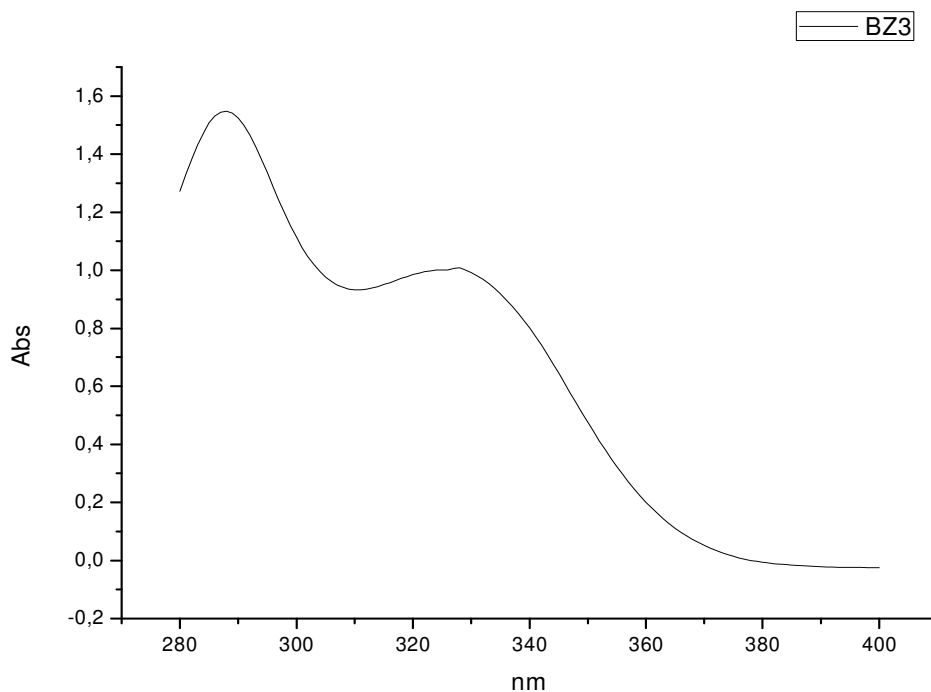


Figura 4.2 – Espectro de UV da Benzofenona 3 padrão.

No espectro da figura 4.2, visualiza-se a BZ3 apresentando duas regiões de absorção máxima, uma localizada por volta de 288 nm e a outra em 328 nm, levando a absortividades molares de 14742 e 9600 L/mol.cm respectivamente.

Para finalizar a caracterização da amostra de BZ3, realizou-se ainda espectrometria de RMN, como é apresentado na figura 4.3. As atribuições dos sinais dessa amostra são apresentadas na Tabela 4.1.

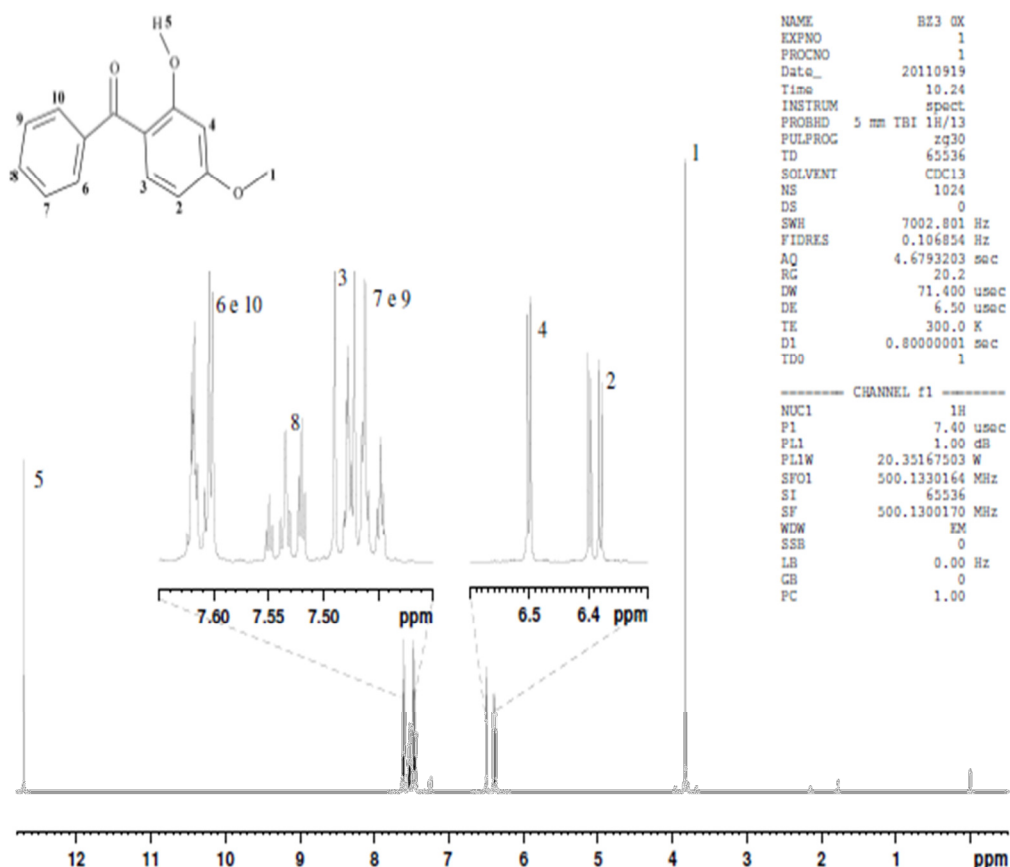


Figura 4.3 - Espectro de RMN de ^1H da BZ3 padrão.

Tabela 4.1 – Descrição dos picos e constantes para o espectro de RMN de ^1H da BZ3 (CDCl_3 , 500MHz).

Hidrogênio	δ ^1H (multiplicidade, J Hz)	Integral
1-OMe	3,82 (s)	3,00
2	6,39 (dd; 9,0 e 2,5)	1,0012
3	7,48 (d; 9,0)	1,0151
4	6,50 (d; 2,5)	0,9926
5-OH	12,70 (s)	0,9532
6 e 10	7,61 (m)	2,0361
7 e 9	7,46 (m)	2,0523
8	7,53 (tt; 7,4 e 2,0)	1,0142

Os espectros apresentados são coerentes com os apresentados na literatura (SBDS, 2011; SHAAT, 2007).

Dentro ainda da caracterização da amostra de BZ3, fato interessante ocorre no espectro de RMN, visto que, mesmo no espectro padrão, verifica-se alguns sinais consideráveis, indicando que existe alguma outra estrutura. Esses sinais não poderiam ser apenas das impurezas, pois existem com intensidades maiores do que a concentração de impurezas descrita pelo fabricante.

Parte-se assim para a elucidação da possível estrutura ali existente, tendo como orientação que a Benzofenona 3, possui equilíbrio com algum confômero (TARRAS-WAHLBERG *et. al.*,1999). Todas as considerações feitas aos sinais da estrutura em equilíbrio fizeram-se desconsiderando os satélites existentes no espectro, satélites estes que surgem, devido tanto ao giro da amostra, como a acoplamentos com outros núcleos ativos como o ^{13}C . Estes apontamentos são mostrados a seguir, bem como a figura 4.4 e 4.5, que mostram a estrutura que se encontra em equilíbrio.

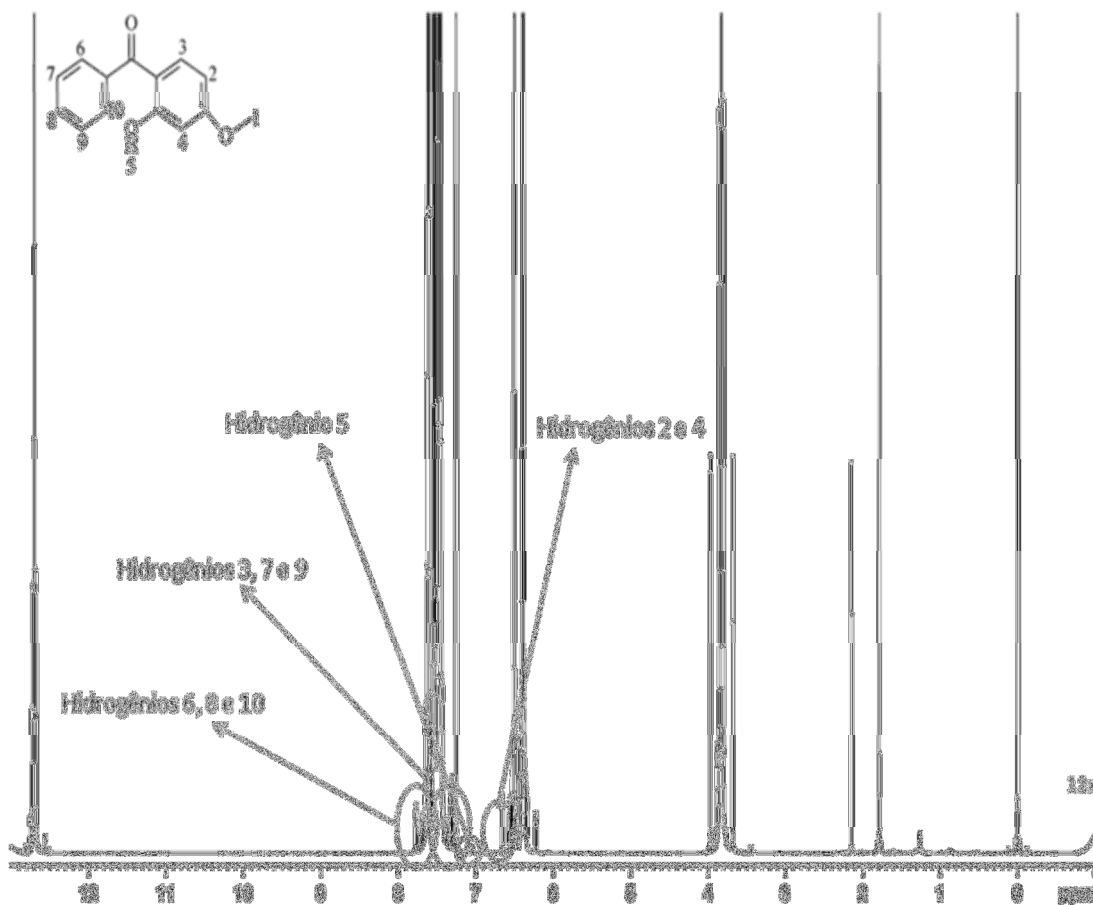


Figura 4.4 – Ampliação do espectro da BZ3 padrão para visualização de sinais existentes de estrutura em equilíbrio.

Na figura 4.4, pode-se visualizar os sinais das substâncias em equilíbrio conformacional, destacando-se os sinais do confômero minoritário. As estruturas em equilíbrio são apresentadas na figura 4.5.

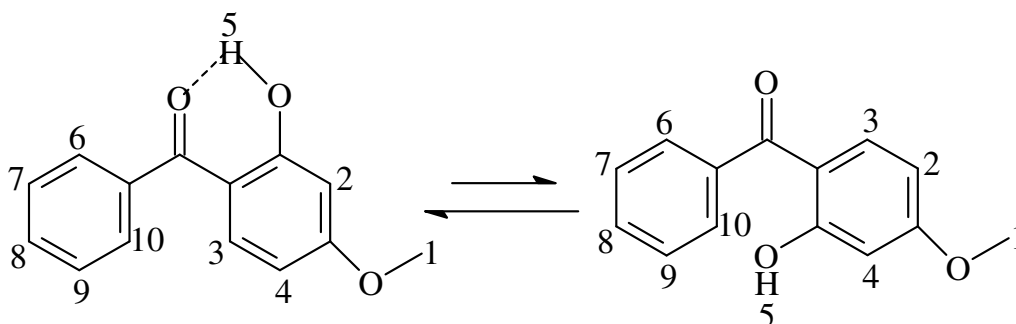


Figura 4.5 – Equilíbrio da Benzofenona 3 e substância encontrada.

A variação observada no deslocamento químico dos hidrogênios do confôrmero minoritário é justificada pelo efeito anisotrópico de desproteção causado pelo grupo carbonila. A quebra da ligação de hidrogênio permite o giro do anel aromático, fazendo com que os hidrogênios 3 e 4, anteriormente distantes do grupo carbonila, se aproximem do mesmo percebendo assim uma maior intensidade do efeito de desblindagem causado pela carbonila.

Os sinais da estrutura em equilíbrio com a BZ3 são ampliados na figura 4.6.

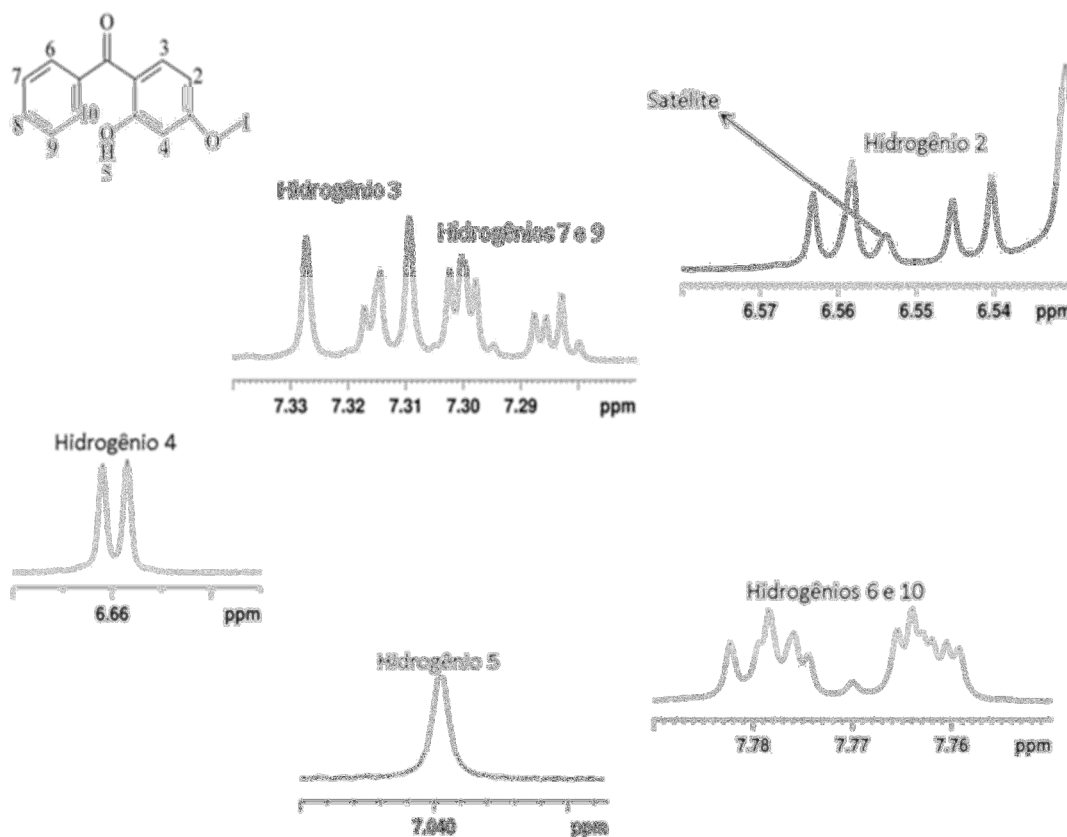


Figura 4.6 – Ampliação dos sinais da estrutura em equilíbrio com a benzofenona 3.

Observa-se que todos os sinais da BZ3 sofreram alteração em seus deslocamentos químicos, com exceção dos hidrogênios metoxílicos, que não podem ser vistos, por provavelmente estarem sobrepostos pelo sinal do confômero majoritário. A tabela 4.2 mostra os dados destes picos em percentuais relacionados aos picos da estrutura principal.

Tabela 4.2 – Descrição dos picos e constantes para os sinais da estrutura em equilíbrio com a BZ3.

Hidrogênio	$\delta^1\text{H}$ (multiplicidade, J Hz)	Integral (%)
1-OMe	Não Observado	-
2	6,55; dd; 9,0 e 2,5	0,7631
3	7,32; d; 9,0	0,6854
4	6,66; d; 2,5	0,5466
5-OH	7,04; s	0,0308
6 e 10	7,77; m	0,5685
7 e 9	7,30; tdd; 7,45, 1,3 e 0,35)	0,6127
8	Não observado	-

O hidrogênio 8 não foi observado, pois de acordo com o deslocamento químico dos outros hidrogênios aromáticos, este hidrogênio seria observado na região onde se encontram os hidrogênios aromáticos do confômero majoritário, deixando o sinal do hidrogênio 8 provavelmente encoberto.

Outro forte indício da estrutura proposta para o confômero é o sinal do hidrogênio 5, ou seja a hidroxila, pois, no confômero majoritário ela aparece com valor de integração próximo aos demais hidrogênios, mas já no confômero minoritário, este valor está bem abaixo dos demais. Isto porque no corfômero majoritário a hidroxila está quelada com a carbonila em uma ligação de hidrogênio intramolecular, dificultado a troca do próton com o CDCl_3 e no outro confômero esta troca se processa de forma espontânea.

4.1.2 – Metoxicinamato de Octila

Como estabelecido no procedimento anterior, obteve-se espectro de IV da amostra de metoxicinamato de octila (MOC), como se observa na figura 4.7.

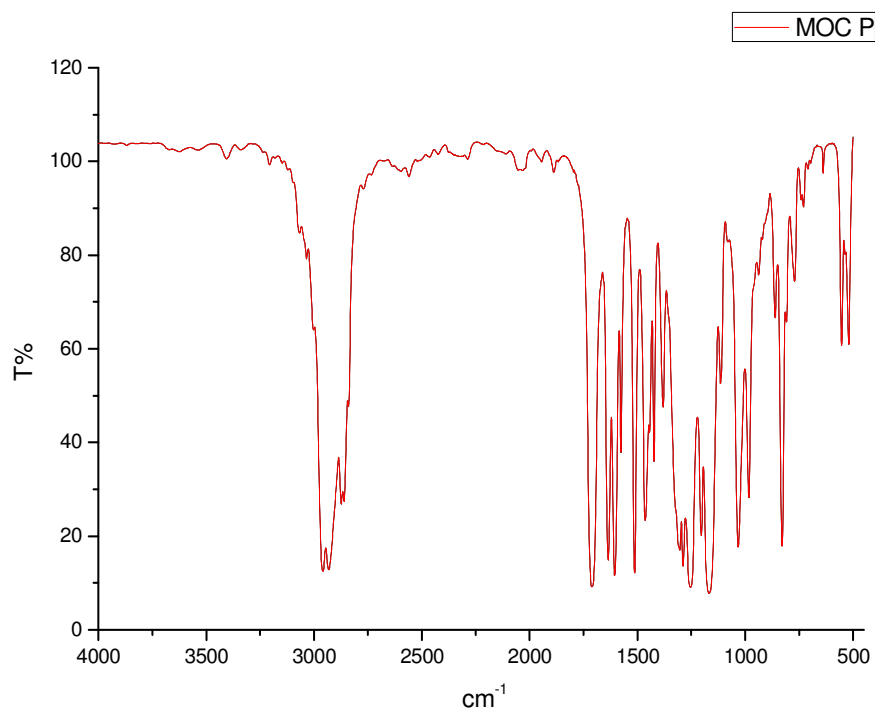


Figura 4.7 – Espectro no IV do Metoxicinamato de Octila padrão.

No espectro apresentado, observa-se picos em 2990, 2980 e 2850 cm^{-1} , os quais são característicos dos estiramentos das ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (CH_3 e CH_2), além dos picos em 3100 e 3060 cm^{-1} característicos da ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ de alkenos e aromáticos respectivamente. Essas absorções são esperadas para o composto em questão.

Entre 1280 e 1250 cm^{-1} tem-se a banda característica dos alqui-aril-éteres, presente na estrutura do filtro avaliado. Finalmente, observamos os picos em 1730, 1280 e 1190 cm^{-1} , respectivamente, característicos dos estiramentos das ligações CO (carbonila), C-CO-O e O-C-C do éster presente na estrutura.

Prosseguindo com a caracterização, a amostra padrão foi submetida à espectroscopia no UV e o espectro obtido é apresentado na figura 4.8.

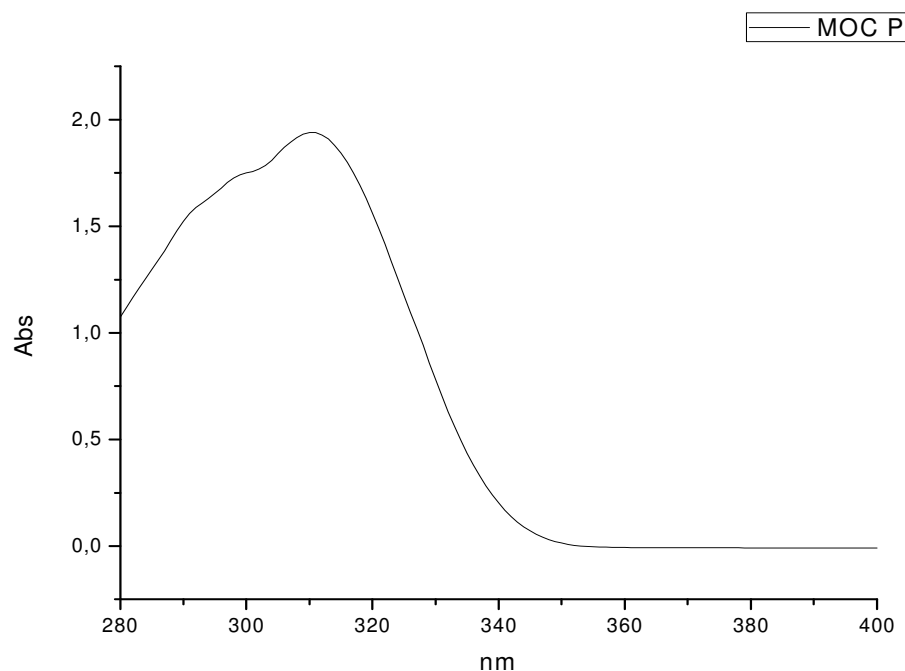


Figura 4.8 – Espectro no UV do Metoxicinamato de Octila padrão.

No espectro da figura 4.8, observa-se uma grande banda de absorção que começa por volta de 335 nm e persiste até 280 nm, tendo um máximo de absorção por volta de 310 nm, valor este que gera uma absorvidade molar de 23474 L/mol.cm, alcançando espectro e valores condizentes com a literatura (SBDS, 2011; SHAAT, 2007).

Concluindo o procedimento de caracterização para o MOC, submeteu-se a amostra à espectroscopia de RMN, verificando sinais característicos do MOC. Isto pode ser visualizado na figura 4.9, junto a tabela 4.3 e suas caracterizações.

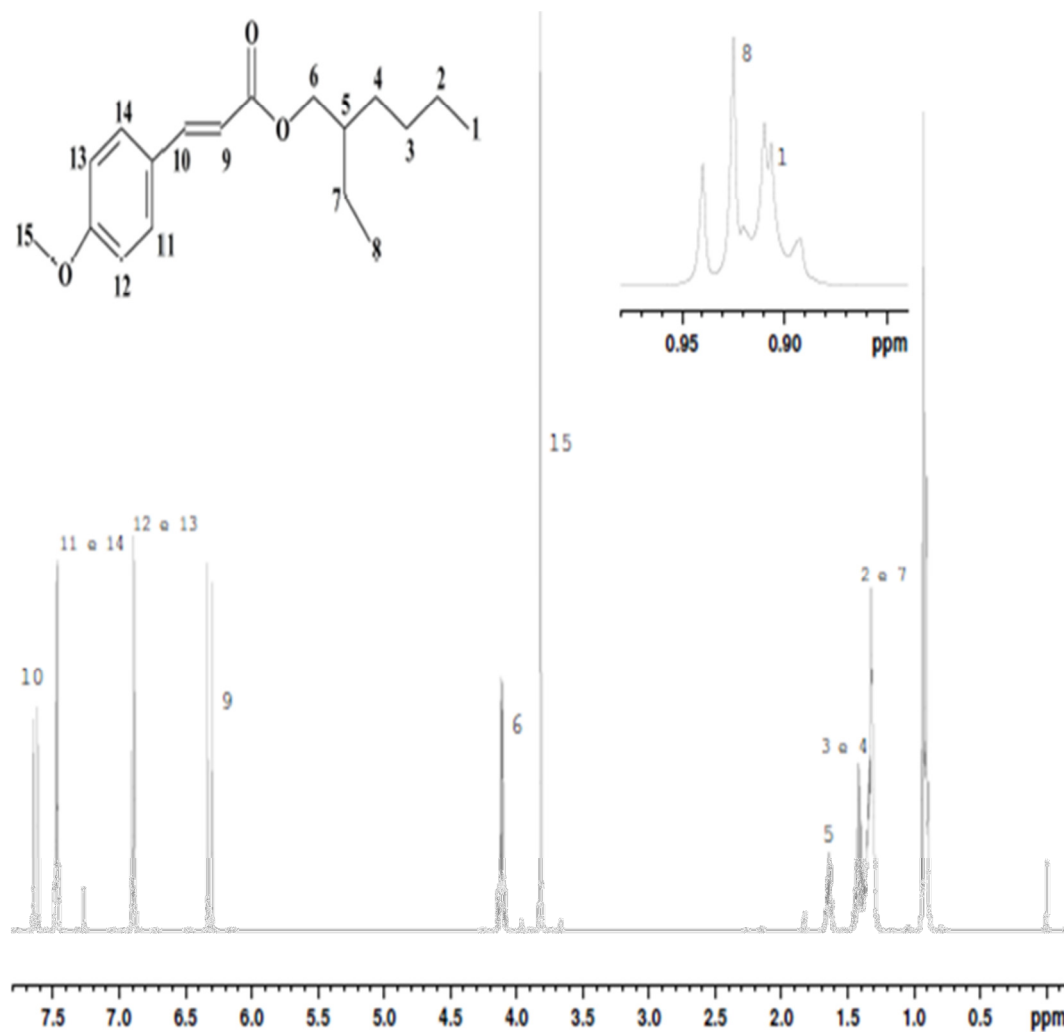


Figura 4.9 - Espectro de RMN ^1H da amostra padrão de MOC.

Tabela 4.3 – Descrição dos picos e constantes para o Espectro de RMN ^1H do MOC.

Próton	δ ^1H (multiplicidade, J Hz)	Integral
1-Me	0,90 (t; 6,8)	3,0000
2 e 7	1,32 (m)	Indeter.
3 e 4	1,40 (m)	Indeter.
5	1,64 (sep; 6,1)	1,0071
6	4,11 (m)	2,0013
8-Me	0,92 (t; 7,45)	3,000
9	6,32 (d; 16)	0,9956
10	7,63 (d; 16)	1,0026
11 e 14	7,45 (d; 8,7)	2,0016
12 e 13	6,90 (d; 8,7)	1,9988
15-OMe	3,82 (s)	2,9971

Todos os dados e valores apresentados coincidem com valores e dados apresentados na literatura para o MOC.

4.1.3 – Salicilato de Octila

Seguindo o procedimento, a amostra de salicilato de octila (SOC) foi submetida à espectroscopia no IV e o espectro obtido é apresentado na figura 4.10.

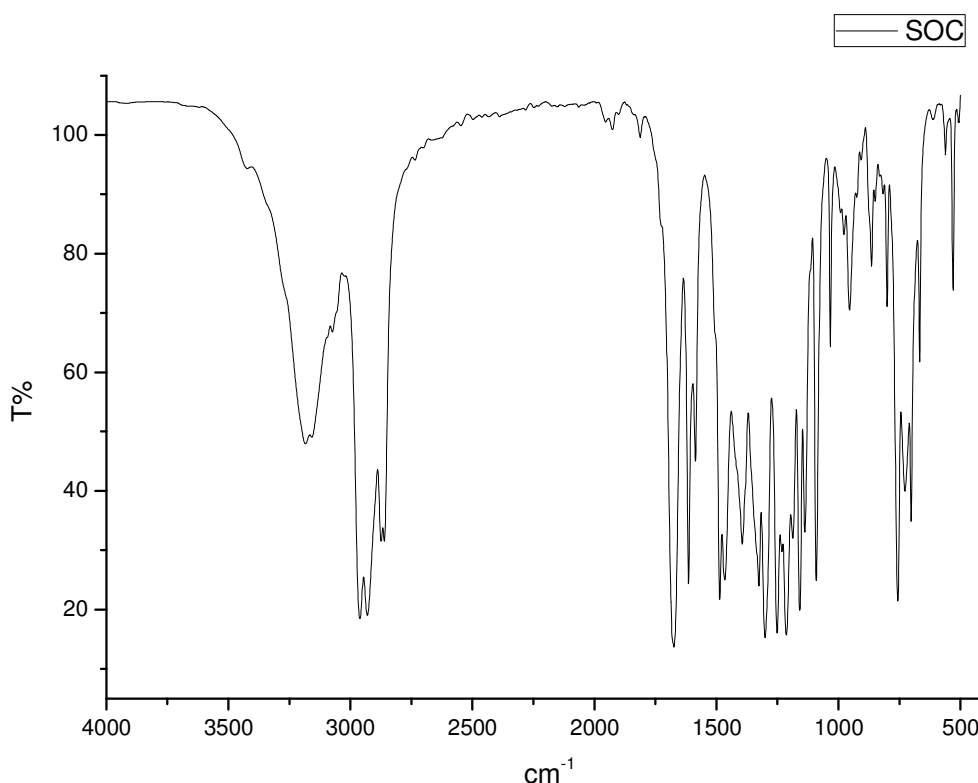


Figura 4.10 – Espectro no IV do salicilato de octila padrão.

Visualiza-se claramente uma banda que se estende de 3450 até 3100 cm^{-1} , com intensidade máxima por volta de 3200 cm^{-1} , sendo a banda do estiramento da ligação OH ligada ao anel aromático, a qual se encontra um pouco deslocada para direita em função da formação de ligação hidrogênio intramolecular, fato este já discutido na Benzofenona 3. Pode-se ainda visualizar os picos em 2990, 2970 e 2820 cm^{-1} , característicos das ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (CH_3 e CH_2). Os picos das ligações $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ que apareceriam por volta de 3080 cm^{-1} não são claramente visíveis em função da sobreposição causada pela banda da ligação OH.

O grupamento éster é caracterizado pelos picos em 1700, 1280 e 1200 cm^{-1} , originados das ligações CO (carbonila), C-CO-O e O-C-C, respectivamente.

Adiante com a caracterização da amostra obteve-se o espectro no UV, apresentado na figura 4.11.

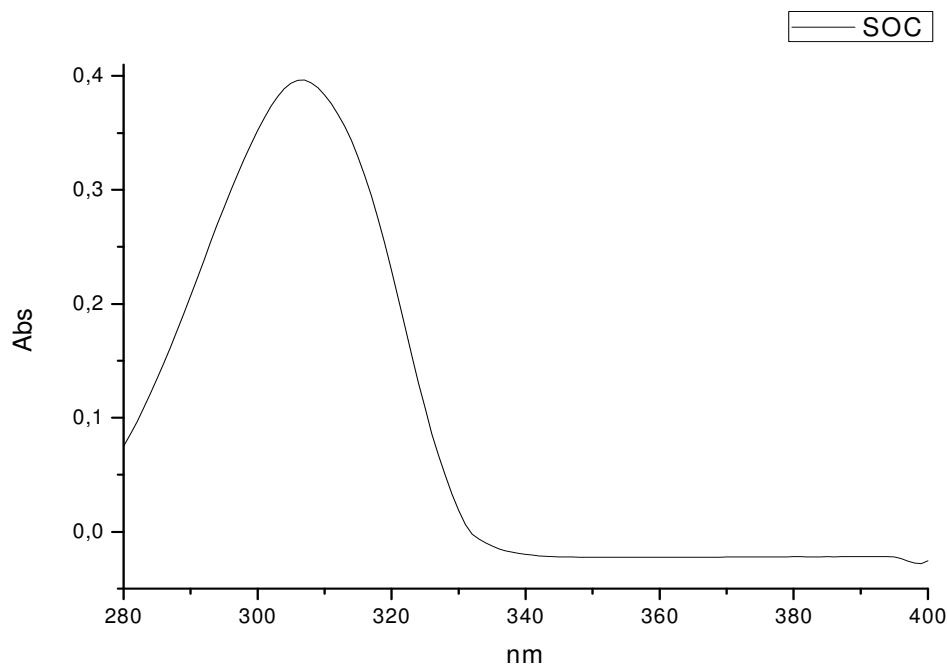


Figura 4.11 – Espectro no UV do salicilato de octila padrão.

Nesse espectro observa-se banda com máximo de absorbância por volta de 307 nm, levando a uma absorvidade molar de 4133 L/mol.cm, compatível com a literatura (SBDS, 2011; SHAAT, 2007).

Concluindo a caracterização, obteve-se espectro de RMN de ^1H onde, se têm sinais junto com os respectivos deslocamentos químicos peculiares da estrutura do SOC, como se observa na figura 4.12 e Tabela 4.4.

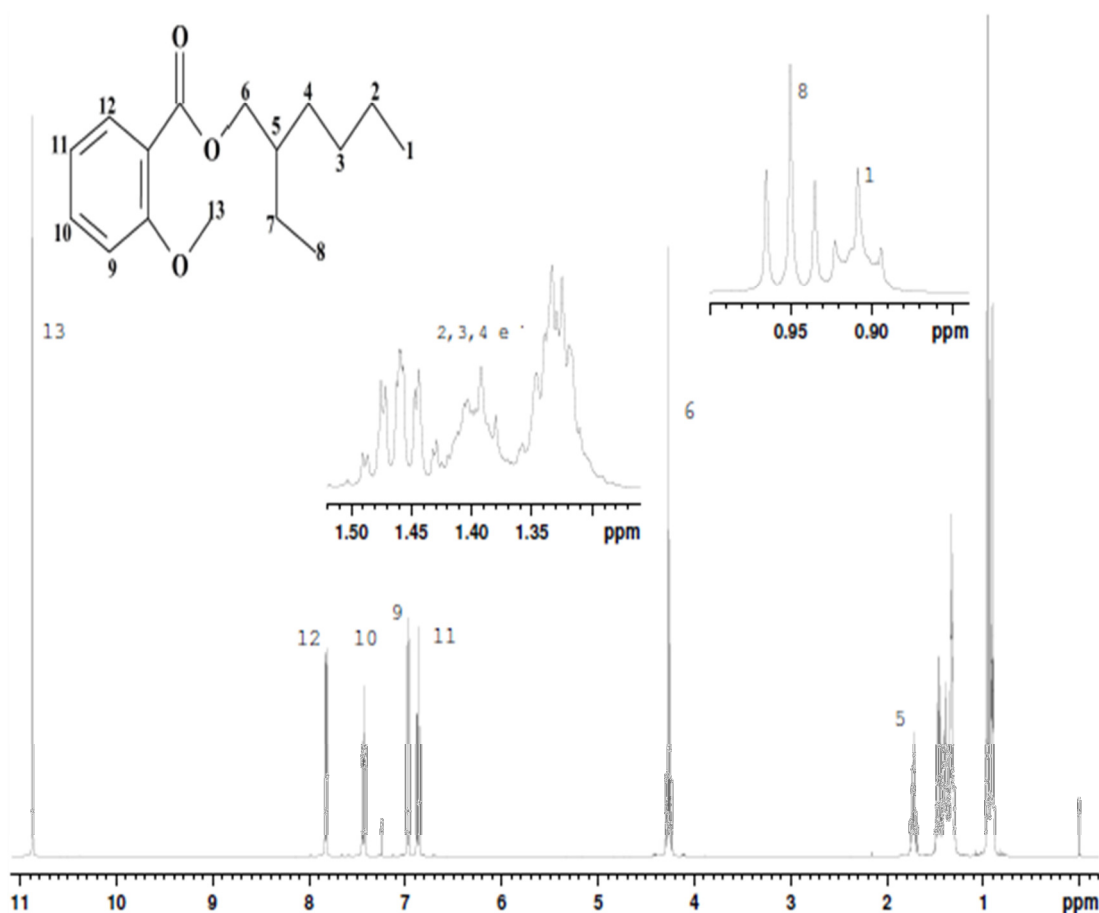


Figura 4.12 - Espectro de RMN ^1H da amostra padrão de SOC.

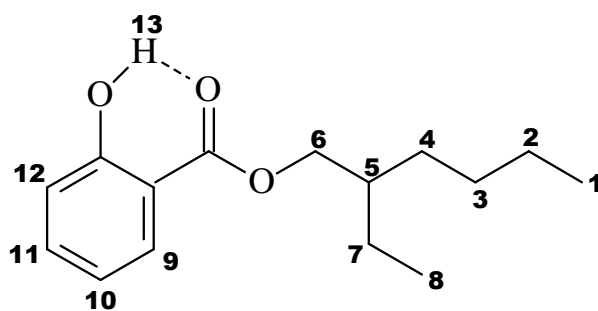


Tabela 4.4 – Descrição dos picos e constantes para o Espectro de RMN ^1H do SOC.

Próton	δ ^1H (multiplicidade, J Hz)	Const. (Hz)
1-Me	0,91 (t; 7,1)	2,8119
2,3,4 e 7	1,4 (m)	7,9789
5	1,72 (sep; 61,2)	1,0549
6	4,26 (m)	2,0108
8-Me	0,95 (t; 7,5)	2,9931
9	6,97 (ddd; 8,4, 1,2 e 0,4)	0,9378
10	7,43 (ddd; 8,4, 7,2 e 1,8)	0,9625
11	6,87 (ddd; 8,0, 7,2 e 1,2)	0,9599
12	7,82 (ddd; 8,0, 1,8 e 0,4)	0,9542
13-OH	10,88 (s)	0,9505

4.2 – Estabilidade térmica

4.2.1 – Benzofenona 3

Depois de caracterizada, a amostra de BZ3 foi submetida ao teste térmico em aparelho termogravimétrico, onde as curvas de TG e DTA podem ser visualizadas na figura 4.13.

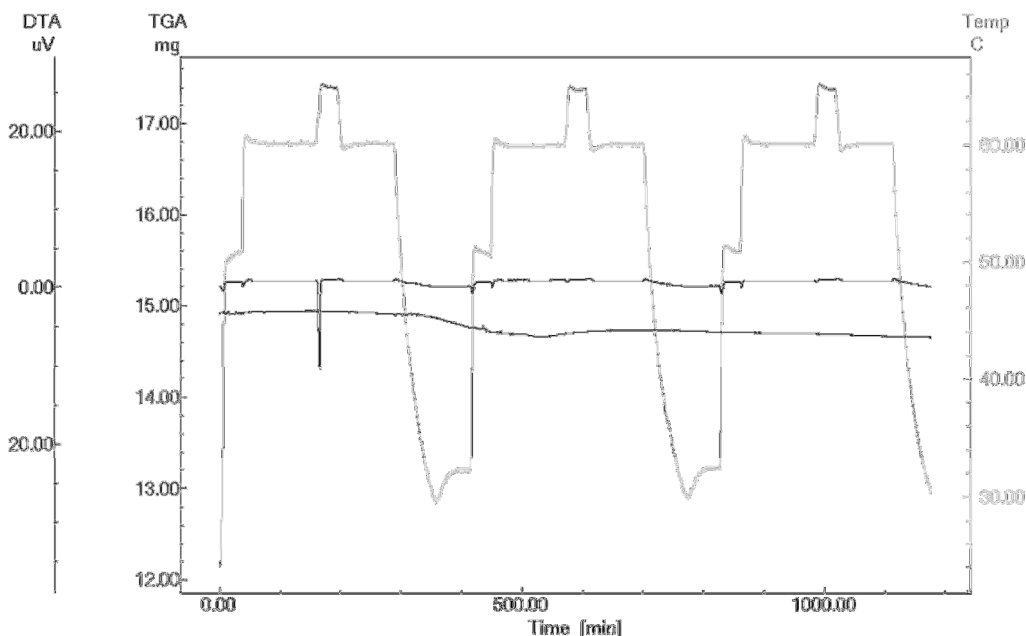


Figura 4.13 – Curvas de TG e DTA em função de tempo e temperatura para a Benzofenona 3.

Através da curva de TG observa-se uma perda de massa de 1,798%, perda esta que está dentro da margem de impurezas da amostra, que de acordo com o fabricante pode ser de até 3%.

Sobre os picos endotérmicos apresentados na curva DTA, nota-se no primeiro ciclo, por volta de 62°C um grande e agudo pico, sinalizando uma absorção de energia característica de mudança de fase, onde neste momento alcançou-se o ponto de fusão da estrutura. A observação de outros picos endotérmicos na curva de DTA nos chama bastante a atenção, pois evidencia a ocorrência de mais absorção de energia, que pode ser atribuída à evaporação ou degradação de impurezas. Fato interessante é que a BZ3, não retorna dentro do período de registro para o estado sólido, pois não se observa nenhum pico exotérmico. Assim, o composto permanece líquido por certo tempo, mesmo abaixo de seu ponto de fusão, adquirindo assim, algum arranjo meta estável.

As amostras oriundas dos testes térmicos foram reanalisadas através das espectroscopias no IV, UV e RMN, obtendo-se os espectros das figuras 4.14, 4.15 e 4.16.

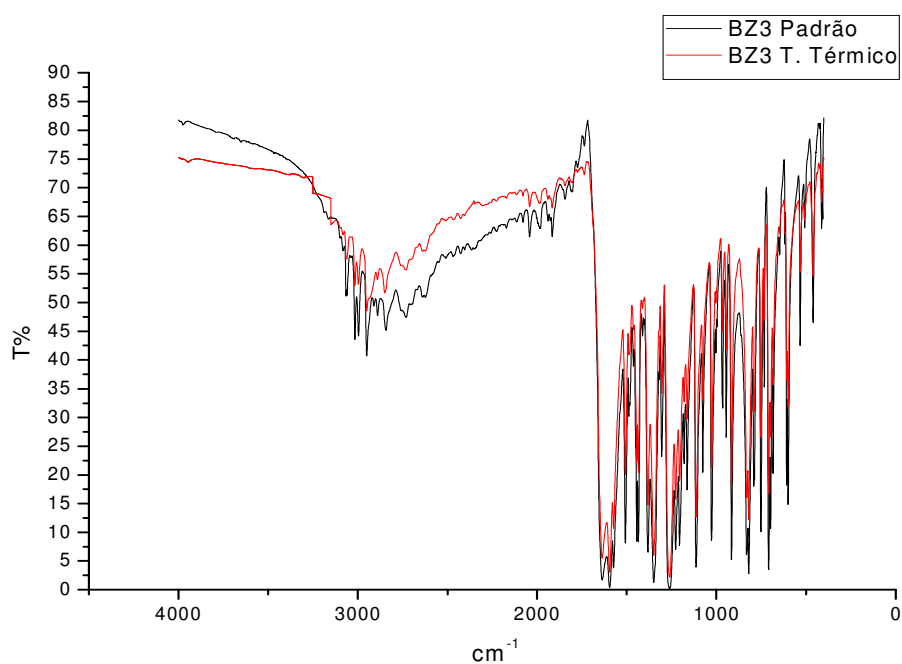


Figura 4.14 – Espectros no IV comparativo da Benzofenona 3 antes e após teste térmico.

Aqui verificamos que não houve nenhuma modificação ou surgimento de novos picos, como também nenhum pico foi deslocado para outra região, seja energeticamente superior ou inferior. A proporcionalidade entre os picos também se mantém.

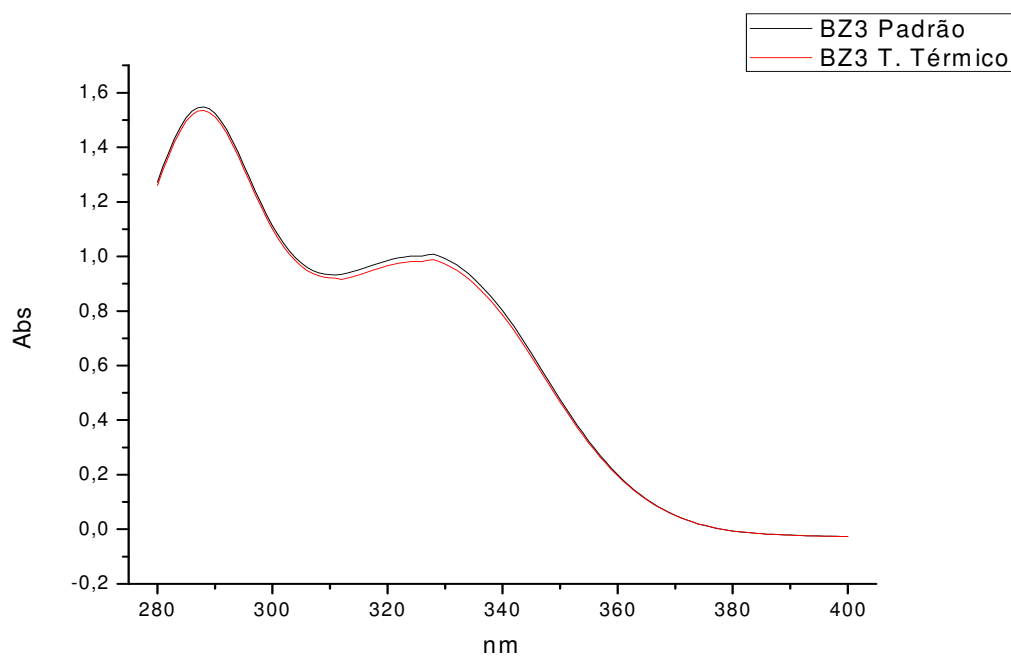


Figura 4.15 – Espectros no UV comparativos da Benzofenona 3 antes e após teste térmico.

Nos espectros no UV, não houve modificações significativas nas absorções, muito menos deslocamentos nas bandas de absorção, sendo que estas mudanças podem ser de origem instrumental ou de exposição luminosa.

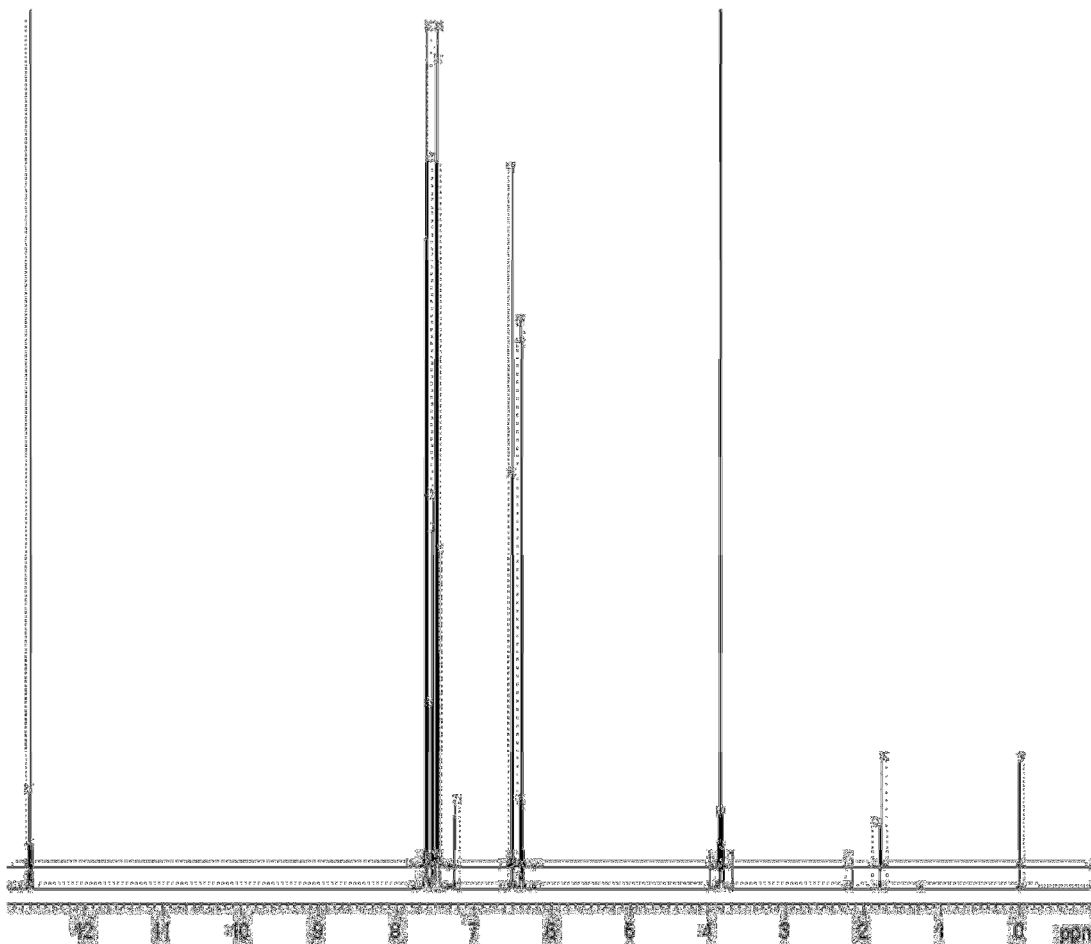


Figura 4.16 – Espectros de RMN ^1H comparativo da Benzofenona 3 antes e após teste térmico.

Com o espectro de RMN da figura 4.16, tem-se a confirmação de que não houve mudança significativa na estrutura da BZ3, este resultado corrobora com o exposto e visualizado nas outras técnicas, onde a espécie química resistiu ao tratamento térmico, mantendo sua estrutura inalterada.

4.2.2 – Metoxicinamato de Octila

Seguindo, portanto, o procedimento já descrito, submeteu-se a amostra ao teste térmico, obtendo-se as curvas de TG e DTA, apresentadas na figura 4.17.

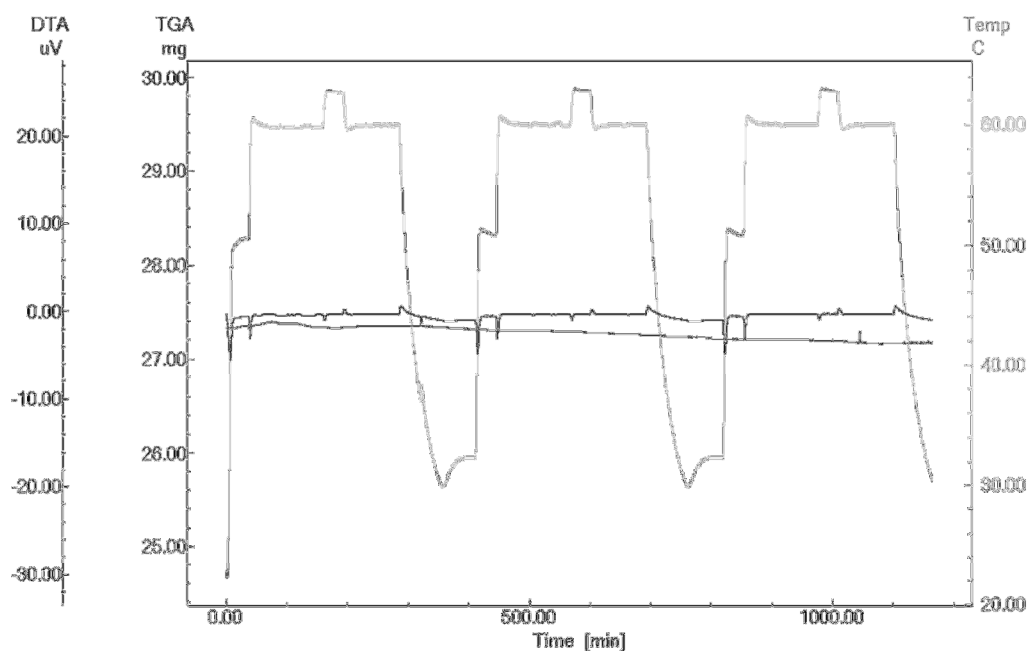


Figura 4.17 – Curvas de TG e DTA em função de tempo e temperatura para metoxicinamato de octila.

Analisando a curva de TG, observa-se uma perda de massa de 0,582%. Perda esta que pode ser atribuída a impurezas voláteis nas temperaturas submetidas no teste térmico, já que a pureza atribuída ao produto varia de 98-99%. A curva de DTA apresenta picos endotérmicos podendo ser evaporações destas impurezas, já que tais energias não foram devolvidas ao sistema em picos exotérmicos, indicando realmente que energia foi retirada definitivamente do sistema.

Feito o teste térmico com a amostra, para fins de comparação, obteve-se espectros das técnicas no IV, UV e RMN apresentados nas figuras 4.18, 4,19 e 4.20, respectivamente.

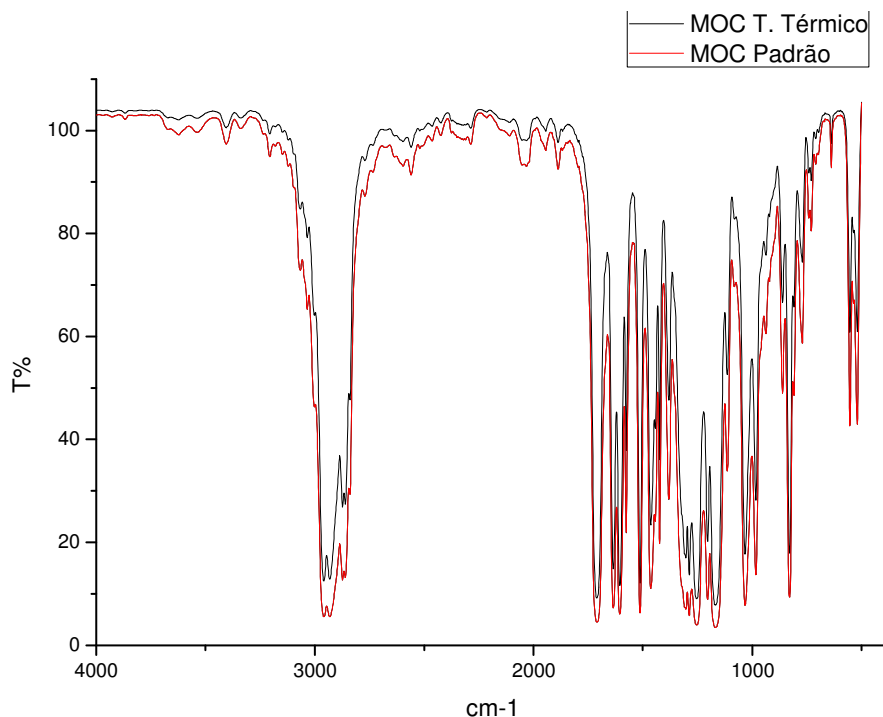


Figura 4.18 – Espectros no IV comparativo do metoxicinamato de octila antes e depois do teste térmico.

Como visualizado nos espectros da figura 4.18, não houve nenhum deslocamento de bandas ou picos, como também desaparecimento ou surgimento de bandas. Além disso, a proporcionalidade entre picos se manteve inalterada. Fato que pode ser ainda corroborado pelo espectro da figura 4.19.

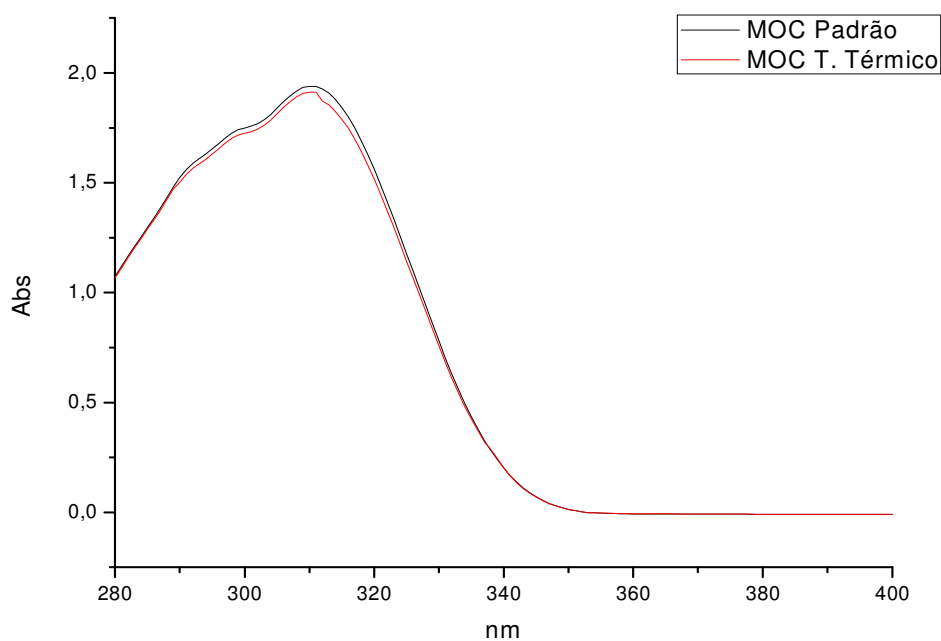


Figura 4.19 – Espectros no UV comparativo do Metoxicinamato de Octila antes e após teste térmico.

Como observado nos espectros da figura 4.19, as absorções permanecem praticamente as mesmas, não havendo deslocamento de bandas nem surgimento de outras.

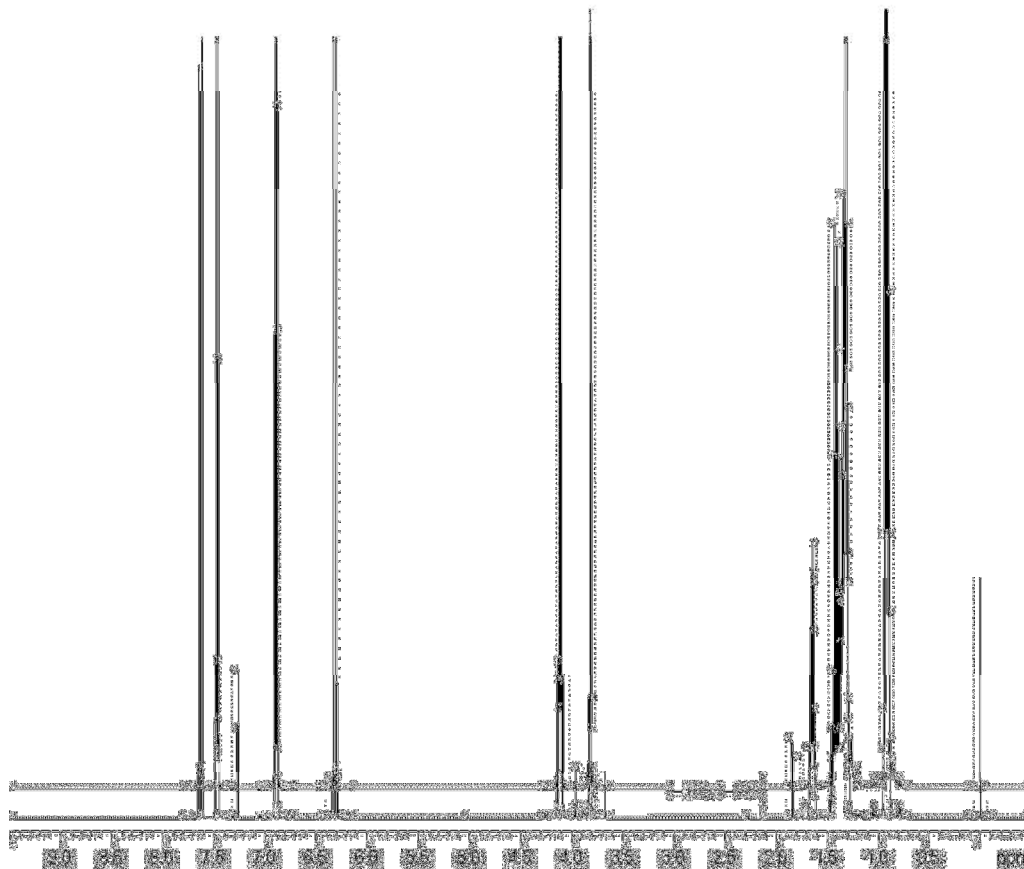


Figura 4.20 – Espectros de RMN ^1H comparativo do MOC antes e após teste térmico.

Mais uma vez, por intermédio da técnica de RMN, pode-se visualizar que o espectro do composto antes e depois do teste térmico não apresentou mudanças estruturais significativas (figura 4.20), pois não houve surgimento de sinais visíveis, que evidenciaria alterações, seguindo assim, o mesmo resultado das outras técnicas espectroscópicas apresentadas.

4.2.3 – Salicilato de Octila

A amostra de SOC padrão foi submetida ao aquecimento em função do tempo em aparelho de análise térmica, obtendo-se as curvas de TG e DTA apresentadas na figura 4.21.

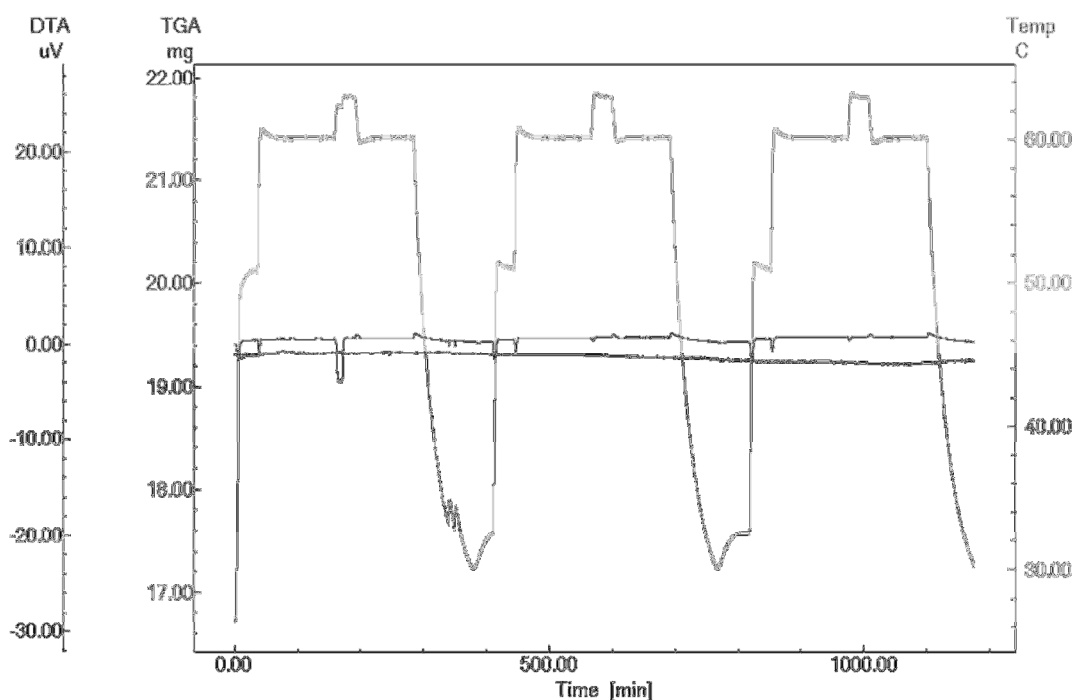


Figura 4.21 – Curvas de TG e DTA em função de tempo e temperatura do salicilato de octila.

A curva de TG nos mostra uma perda de massa ao longo do teste de 0,347%, massa que a exemplo dos filtros anteriores pode ser das impurezas contidas na amostra, que se volatilizaram nas temperaturas alcançadas no teste. Isto é condizente, pois a pureza descrita pelo fabricante para o SOC está por volta de 99,5%.

A curva de DTA apresenta alguns picos endotérmicos que justificam a evaporação destas impurezas, já que não existem picos exotérmicos que justifique a devolução ao meio desta energia absorvida, mostrando que algumas substâncias realmente saíram da amostra.

Após o teste térmico, submeteu-se a amostra a análises espectroscópicas no IV, UV e RMN, com posterior comparação com o padrão para identificar possíveis diferenças, e estes espectros encontram-se nas figuras 4.22, 4.23 e 4.24, respectivamente.

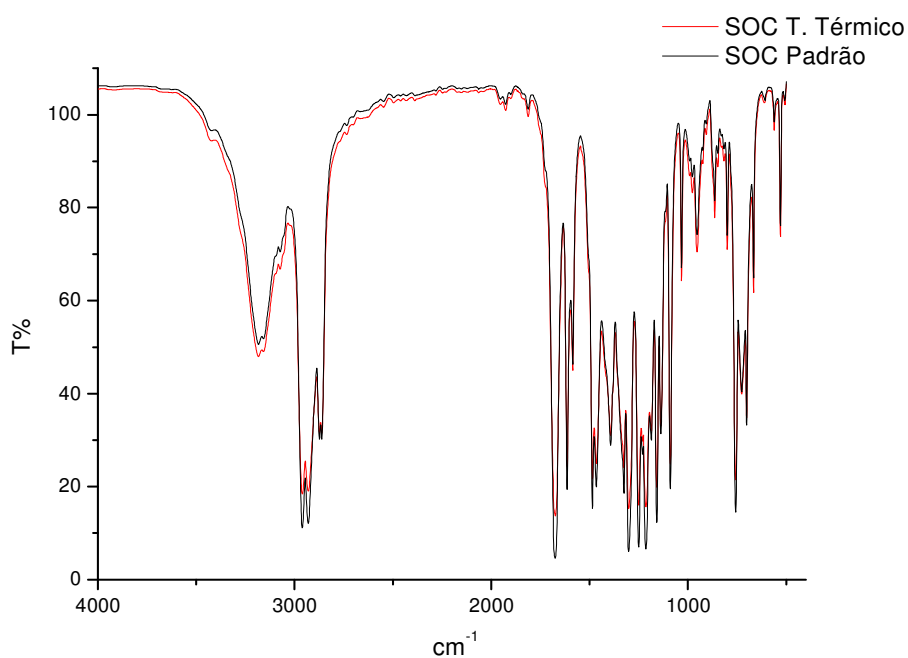


Figura 4.22 – Espectros no IV comparativo do Salicilato de Octila antes e depois do teste térmico.

Como observado, o espectro mantém seu padrão na amostra submetida ao teste, não há aparecimento de novos picos, nem deslocamento de bandas ou picos. O padrão de proporcionalidade entre os espectros se mantém inalterado. Seguindo este padrão de conformidade tem-se o espectro da Figura 4.23.

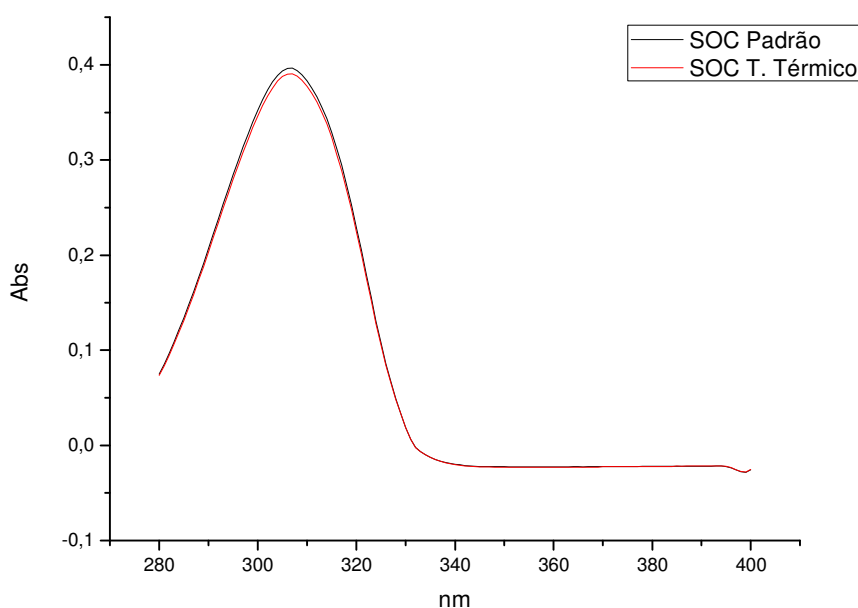


Figura 4.23 – Espectros no UV comparativo do salicilato de octila antes e após teste térmico.

Como observa-se, não existe deslocamento nem surgimento de bandas, o espectro permanece praticamente inalterado, conservando a absorvidade molar da estrutura em questão.

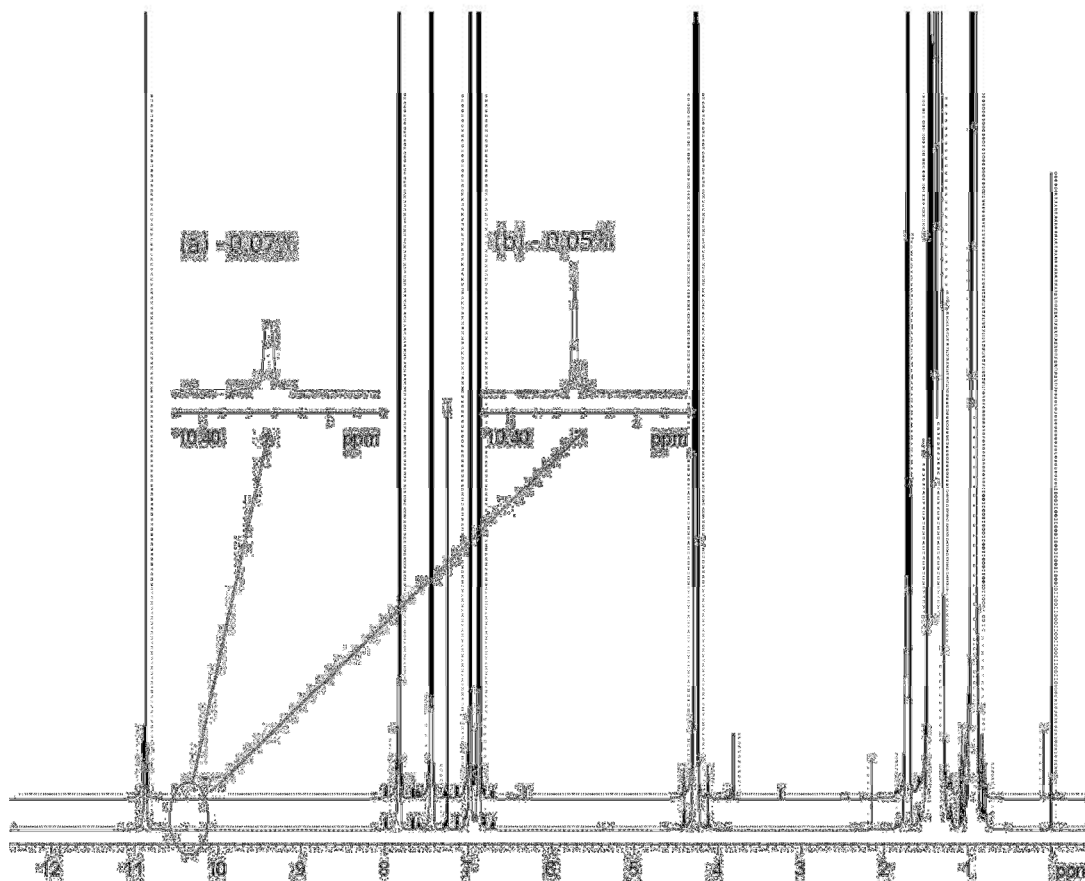


Figura 4.24 – Espectros comparativos de RMN ^1H do SOC antes e depois do teste térmico.

Nos espectros de RMN, as amostras antes e depois da exposição térmica permaneceram praticamente inalteradas, havendo uma pequena diferença em um sinal de singlete, por volta de 10,37 ppm, sinalizando a existência de uma hidroxila quelada. Fazendo-se uma integração relativa ao sinal da hidroxila (singlete por volta de 10,88 ppm), tem-se que na amostra submetida ao teste, esta integração relativa é 0,07% (figura 4.24a), já na amostra padrão a integração relativa é 0,05% (figura 4.24b)

4.3 – Estabilidade Fotoelétrica

Neste teste de estabilidade fotoelétrica, conforme já mencionado em procedimento, as amostras de todos os 3 filtros foram submetidas a luz solar simulada (para efeito de reprodutibilidade) em diferentes tempos de exposição (30, 45, 60, 90 e 120 min).

A seguir, se discutiu as diferenças observadas nos espectros no UV, IV e RMN, antes e após exposição solar simulada das amostras em estudo.

4.3.1 – Benzofenona 3

Nos espectros de UV, pode-se observar claramente que com o tempo de exposição à radiação solar simulada, o produto foi perdendo absorvidade, ou seja, as absorções das amostras diminuíram em função do tempo de exposição aos quais foram submetidas.

Esta perda de eficiência chama a atenção para o fato de que, isso ocorreu de forma linear e semelhante em todo o processo, visto que não houve deslocamento de bandas ou alteração de locais de intensidades máximas de absorção, mas sim um decaimento da absorção ao longo de todos os comprimentos de onda propostos, conforme espectro da Figura 4.25.

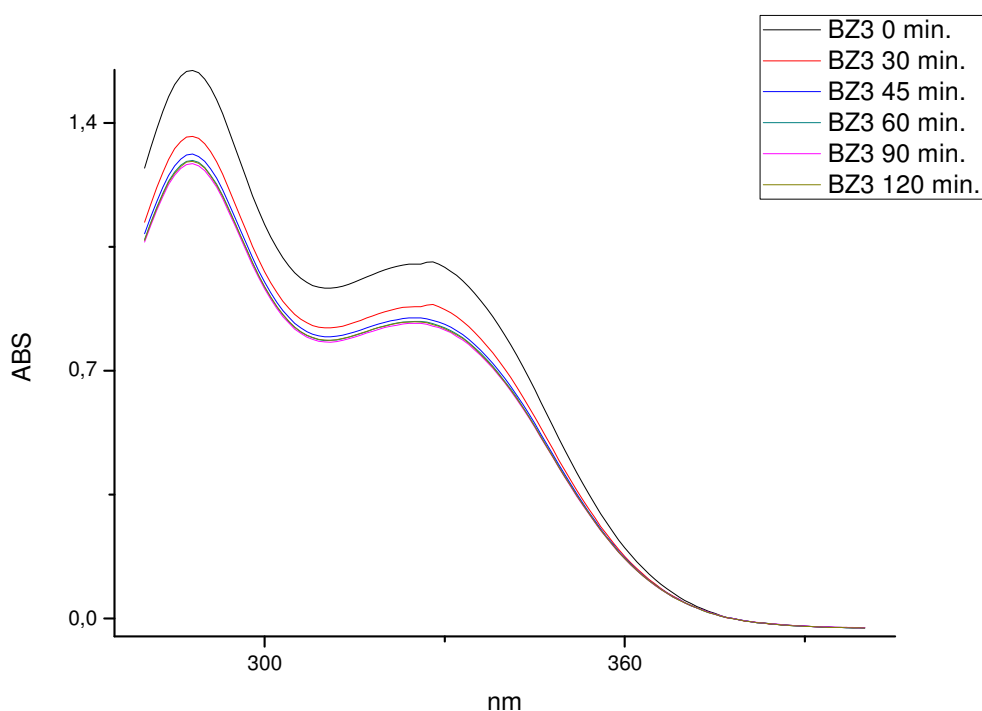


Figura 4.25 - Espectros de absorbância no UV, das amostras de BZ3 padrão e irradiadas nos tempos previstos.

Como se percebe, a perda de eficiência já ocorre de forma acentuada nos primeiros 30 minutos de exposição. Depois ao passar de 45 minutos a mesma vai diminuindo de intensidade, chegando aos 120 minutos com uma perda de absorvidade próxima aos 20%.

Por intermédio da espectroscopia no IV não se observou alteração estrutural ou surgimento de picos dos produtos de degradação. Isto pode ser devido a concentração do produto de degradação não gerar picos ou bandas

com intensidades suficientes para não serem sobrepostos pelas bandas e picos da estrutura original.

A comparação dos dados de RMN de ^1H da amostra de BZ3, antes e após exposição solar, destacou sinais adicionais, que foram atribuídos ao produto da degradação fotoelétrica, para a visualização destes sinais desconsiderou-se os satélites existentes. Portanto os sinais de uma nova estrutura são apresentados na figura 4.26.

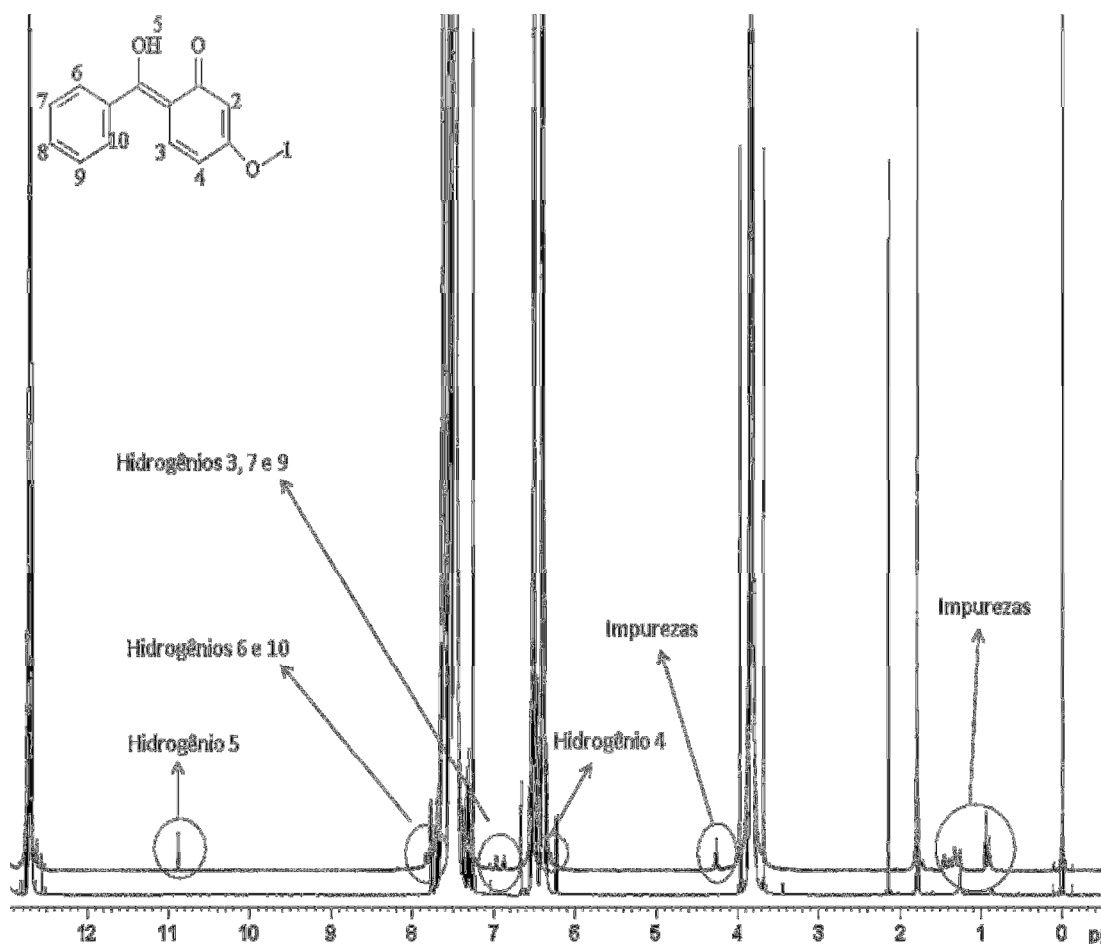


Figura 4.26 – Diferenças entre os espectros de RMN ^1H da BZ3 padrão e irradiada.

Os picos adicionais são muito semelhantes ao da estrutura original, indicando que a estrutura degradada não é tão diferente. Na figura 4.27 os sinais são ampliados.

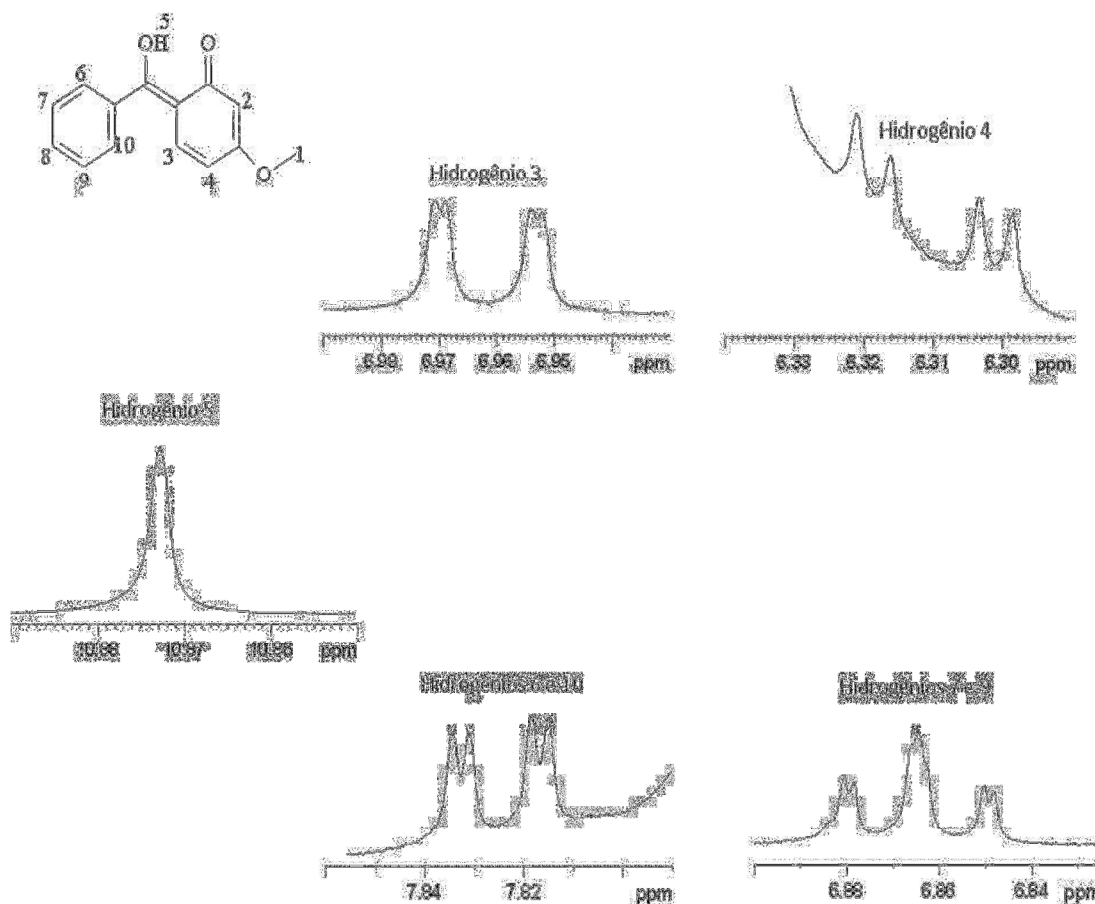


Figura 4.27 – Ampliações dos sinais do produto de degradação da BZ3.

Conforme se demonstra na Figura 4.27, com exceção dos hidrogênios 1, 2 e 8, todos os sinais são observados no espectro. Igualmente ao produto original, o sinal da metoxila (H-1) não é observado devido à superposição com o sinal da metoxila do produto principal. O mesmo ocorre para o hidrogênio 2, cujo sinal encontra-se sobreposto pelos sinais dos hidrogênios 3 e 4 da Benzofenona 3. Esta suposição foi confirmada através do uso de um programa de simulação espectral (ACD). Para o hidrogênio 8, esperaria-se que seu descolamento químico fosse em uma região intermediária a dos hidrogênios 7/9 e 6/10 da estrutura degradada, mas justamente entre estes, existem picos de hidrogênios aromáticos da benzofenona 3, levando a proposta de sobreposição do sinal desse hidrogênio pelos hidrogênios da estrutura principal.

A estrutura proposta para o produto da degradação fotoelétrica parece bem plausível, pois representa o equilíbrio ceto-enólico da BZ3. Além disso, as multiplicidades dos sinais e seus respectivos deslocamentos químicos são coerentes com o esperado para essa proposta, a exemplo do deslocamento da hidroxila, que nos dois casos (padrão e degradado) aparece quelada, ou seja, realizando ligação de hidrogênio com a carbonila. Entretanto, no produto degradado a hidroxila está na forma enólica,

deixando a ligação oxigênio-hidrogênio menos lábil e a ligação de hidrogênio menos efetiva. Portanto o hidrogênio está mais blindado na estrutura proposta, justificando o deslocamento de 12,70 ppm no espectro padrão, para 10,87 na degradada. Vale ressaltar que sinais para hidroxilas não queladas seriam observados em menores valores de deslocamento. A atribuição dos sinais do espectro de RMN de ^1H para o produto da degradação fotoelétrica é apresentada na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Dados de RMN ^1H para o subproduto da BZ3 (CDCl_3 , 500 MHz).

Hidrogênio	δ ^1H (multiplicidade, J Hz)
1-OMe	Não observado
2	Não observado
3	6,96 (dd; 8,5 e 0,8)
4	6,32 (dd; 8,5 e 2,4)
5-OH	10,87 (s)
6 e 10	7,83 (dd; 8,0 e 1,64)
7 e 9	6,86 (ddd; 8,0, 7,0 e 1,1)
8	Não observado

4.3.2 – Metoxicinamato de Octila

A perda de absorção do metoxicinamato de octila é claramente observada através do espectro na região do UV, figura 4.25. Como ocorrido com o filtro anterior, as amostras vão perdendo eficiência ao longo do tempo de exposição à radiação solar simulada, chegando a uma quase estabilização por volta dos 45 minutos de exposição. Observou-se uma queda significativa no coeficiente de absorção da amostra, com o passar do tempo de exposição.

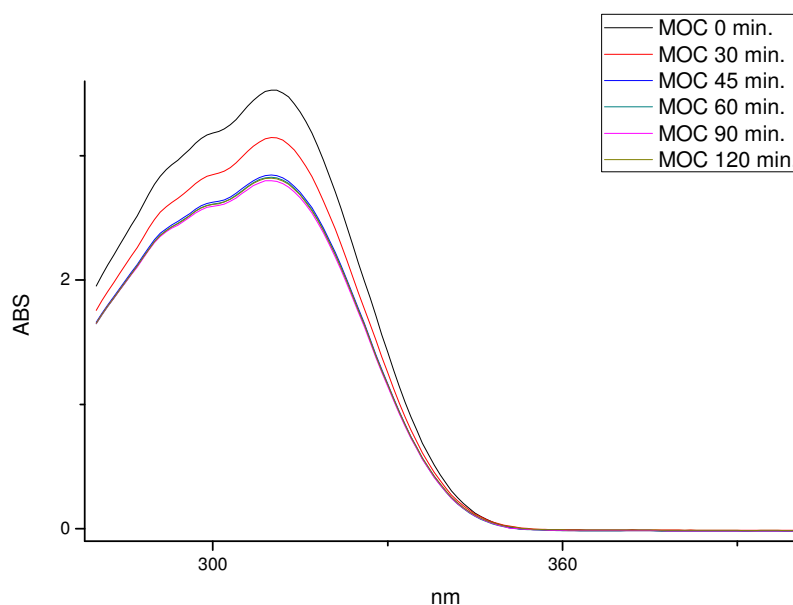


Figura 4.28 - Espectros de absorção no UV das amostras de MOC padrão e irradiadas nos tempos previstos.

Fato interessante na degradação é que ela chega a ser intensa nos primeiros 30 minutos, mas já aos 45 minutos há uma estabilização, a ponto de não notarmos muita diferença entre a amostra que teve uma exposição à luz solar simulada de 45 min. ou de 120 min. A perda de absorbância neste filtro chega a pouco mais de 20%.

Outro fato que nos leva à identificar a mudança estrutural no metoxicinamato de octila é a alteração da coloração de incolor para amarelo-alaranjado, que se intensifica com o aumento do tempo de exposição. Este fato também pode ser comprovado pela Figura 4.29, que nos mostra um razoável aumento da intensidade de absorção no visível por parte da amostra exposta à 120 min. Esta maior absorção ocorre principalmente nos comprimentos de onda inferiores a 500 nm, região pela qual a absorção pode gerar uma coloração amarelo-alaranjada.

Para que fosse possível verificar diferenças perceptíveis, as amostras submetidas à varredura no visível estavam na concentração de 600 ppm.

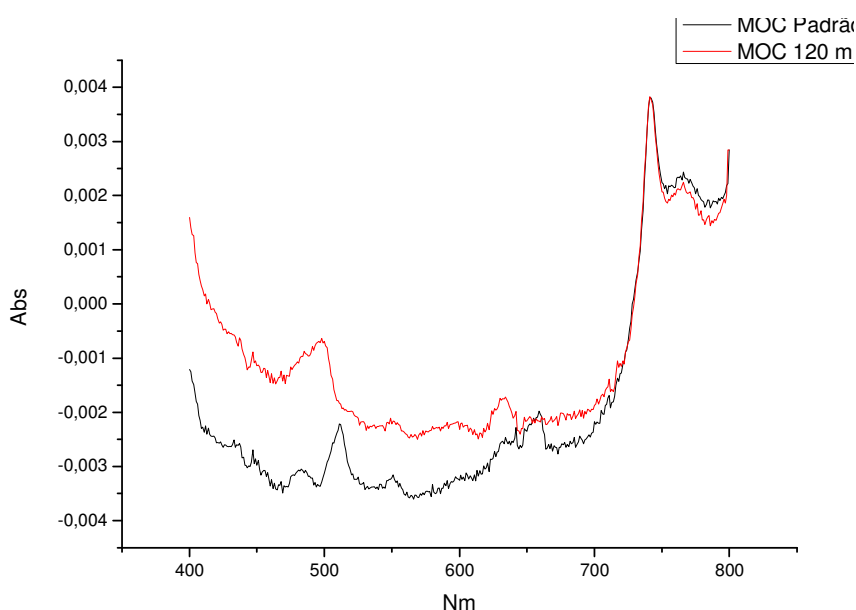


Figura 4.29 - Espectros comparativos no visível do metoxicinamato de octila antes e após exposição solar simulada.

Como se observou anteriormente, a técnica de IV não traz grandes informações em função de não conseguir visualização de picos de produtos minoritários, que certamente estão sobrepostos pela estrutura padrão.

No tocante à técnica de RMN de ^1H , novos picos são observados, no espectro com a amostra degradada, confirmando a fotoreação observada por UV. De acordo com estudos realizados anteriormente (TARRAS-WAHLBERG *et. al.*, 1999), o esperado para o metoxicinamato de octila, ao ser submetido à radiação na região do UV, seria a alteração da configuração

da dupla ligação de *trans* para *cis*, dando origem a um equilíbrio a partir de então. Esta foto reação é apresentada na figura 4.30.

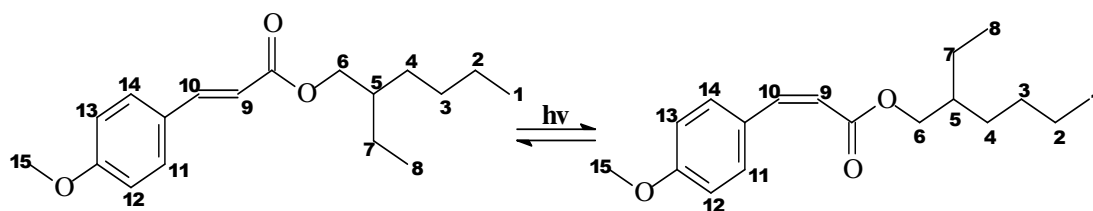


Figura 4.30 – Conversão do MOC na forma *trans* para *cis*, por exposição à radiação solar simulada.

A figura 4.31 ilustra os espectros padrão e irradiado do MOC e a tabela 4.6, mostra os valores para os hidrogênios nas duas formas.

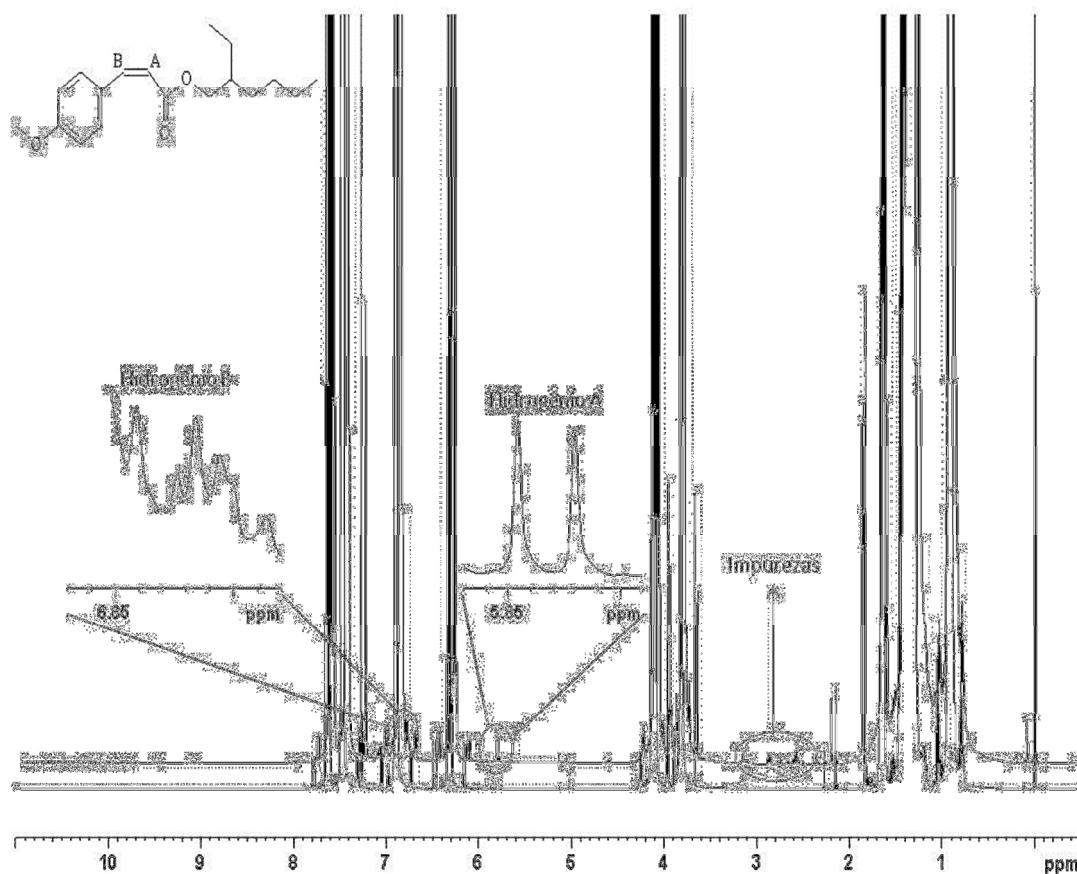


Figura 4.31 – Comparativo dos espectros de RMN ^1H do MOC padrão e irradiado como também suas diferenças.

Tabela 4.6 – Comparativo dos sinais dos hidrogênios da dupla *exo*, das formas *trans* e *cis* do MOC.

	Forma <i>trans</i>	Forma <i>cis</i>
Hidrogênio A	6,31(d; 16)	5,83 (d; 12,7)
Hidrogênio B	7,63 (d; 16)	6,83 (d; 12,7)

Dentro dos valores encontrados, nota-se que os hidrogênios da dupla *exo* na forma *cis* se deslocaram para uma região mais blindada do espectro. Essa blindagem pode ser atribuída a menor atuação do efeito anisotrópico de desblindagem do grupo carbonila na forma *trans*. Podemos, ainda, sugerir que os elétrons ficaram mais confinados neste tipo de ligação, pois saíram de uma estrutura antiperiplanar na forma *trans*, para uma sinperiplanar. A forma anti, contribui muito mais para a dispersão da carga negativa e consequentemente para a ressonância dos elétrons, ou conjugação das ligações duplas, o que justifica a queda de absorvidade nos espectros de UV e o melhor aproveitamento da forma *trans* como um filtro solar.

Fato de muita relevância para identificação da estrutura *cis* é sua constante de acoplamento, que difere da constante encontrada na estrutura *trans*, onde os valores obtidos demonstram realmente uma diferença no ângulo entre os hidrogênios ligados aos carbonos da dupla ligação, sendo a constante da estrutura *cis* menor que na *trans*.

4.3.3 – Salicilato de Octila

No espectro do salicilato de octila na região do UV, pode-se observar novamente a perda de eficiência do filtro. Por outro lado, como é visto na figura 4.32, a queda é menos sensível que nos filtros anteriores, indicando uma maior estabilidade. Vale a pena lembrar que o salicilato de octila é o filtro com menor coeficiente de absorção, se degradando, portanto, menos do que aqueles que absorvem de forma mais contundente.

Verifica-se assim, que a perda de absorção ocorre de forma linear e de certa forma regular, pois não se verifica o surgimento ou o deslocamento de banda.

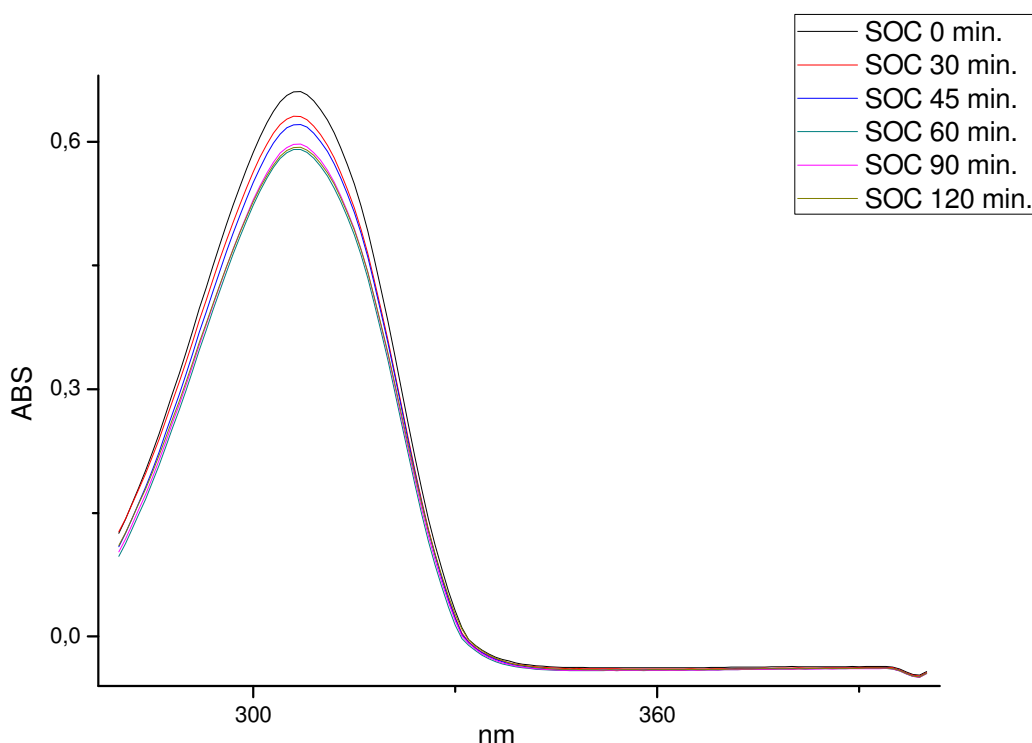


Figura 4.32 - Espectros de absorção no UV das amostras de SOC padrão e irradiadas nos tempos previstos.

No salicilato de octila observa-se novamente degradação mais intensa nos primeiros 30 minutos, alcançando a estabilização deste processo por volta dos 60 minutos. Nesse caso, a perda de eficiência está em torno de 10%.

Os espectros na região do IV apresentaram o mesmo comportamento observado para os demais filtros, ou seja, não evidenciou nenhuma alteração estrutural pelos mesmos motivos dos filtros anteriores.

Corroborando com os dados obtidos das outras técnicas, este filtro foi o que apresentou menor perda de eficiência, levando a acreditar que também deveria apresentar as menores diferenças nos espectros de RMN. De fato, observaram-se baixas intensidades nos picos que surgiram na amostra irradiada.

Entre os picos que surgiram no salicilato de octila irradiado, destacamos os picos em 10,38; 7,33 e 6,75 ppm, conforme se verifica na figura 4.33. Devido às baixas intensidades não foi possível atribuir as multiplicidades, mas percebe-se claramente a existência das constantes de acoplamento dos sinais (por volta de 7 e 8 Hz), que representam o anel aromático do composto padrão.

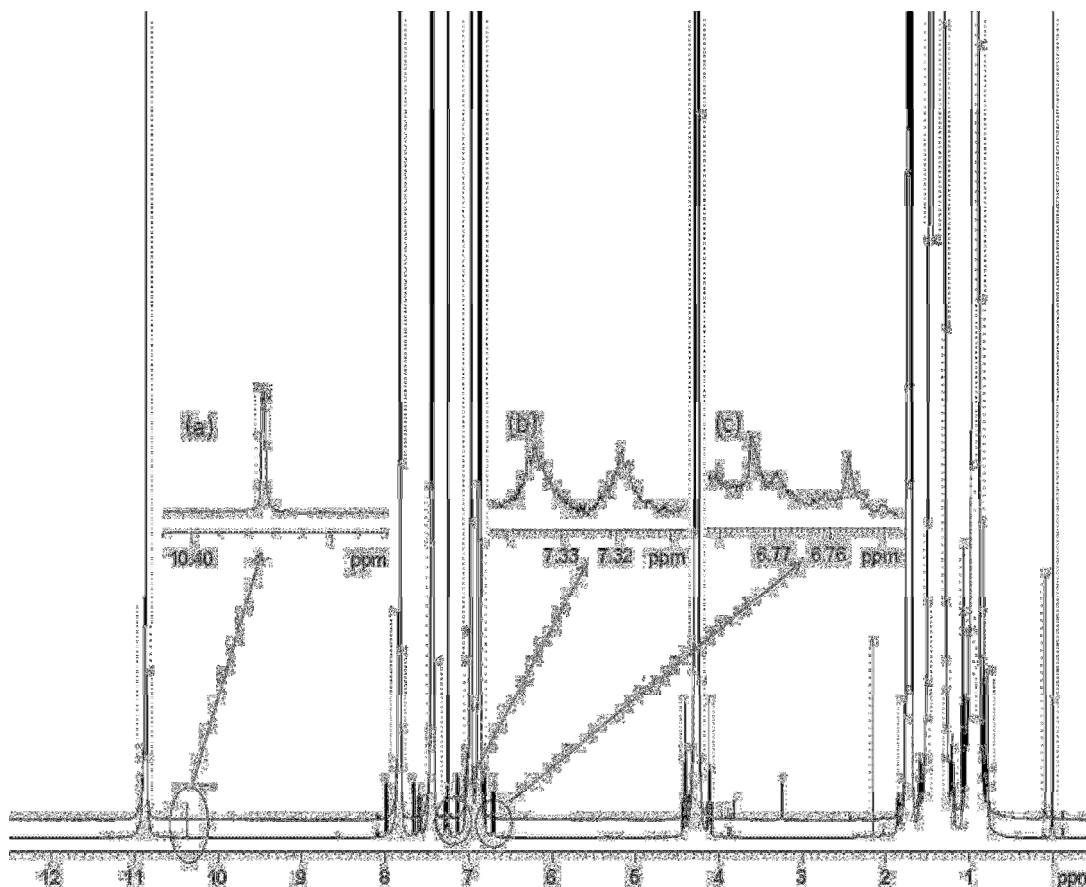


Figura 4.33 a,b e c– Comparativo dos espectros de RMN de ^1H , das amostras padrão e irradiada de SOC, com suas alterações.

Analisando-se os dados, é possível propor que as estruturas do SOC padrão e irradiado estão em equilíbrio conformacional, conforme apresentado abaixo (figura 4.34). Este equilíbrio se justifica pela pequena alteração nos deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos. Além disso, pode-se observar a blindagem do hidrogênio hidroxílico de 10,88 para 10,38 ppm (figura 4.33a).

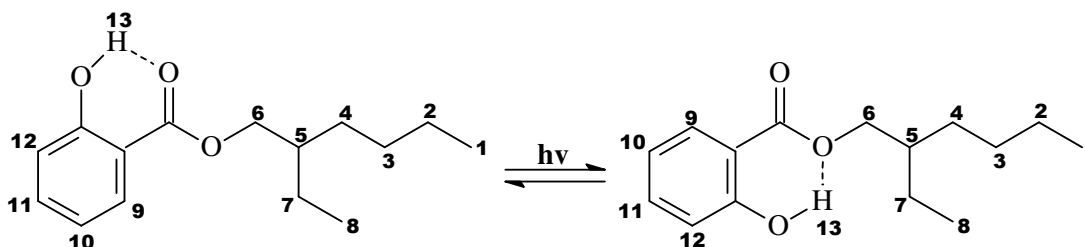


Figura 4.34 – Equilíbrio do SOC, com exposição à radiação solar simulada.

Na estrutura principal, tem-se o hidrogênio quelado de forma mais efetiva sendo menos susceptível a troca com o clorofórmio deuterado e devido à carbonila possuir uma polaridade negativa acentuada, deslocada

para o oxigênio, o hidrogênio se mantém menos blindado do que na estrutura em equilíbrio, justificando o sinal em região de maior ppm.

Acredita-se também que este equilíbrio já existia antes mesmo da exposição à radiação solar. Sendo que o sinal identificado por volta de 10,37 ppm, aparece em todos os espectros como visualiza-se na figura 4.35.

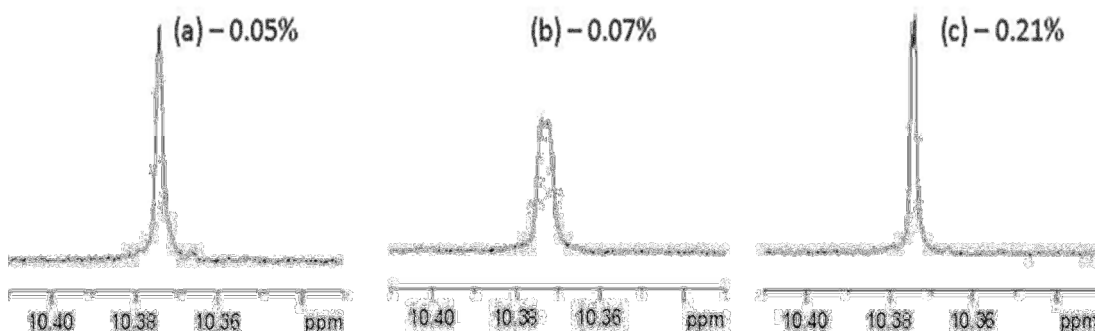


Figura 4.35 – Sinais identificados da estrutura em equilíbrio, nos diferentes espectros (padrão, t. térmico e t. fotoelétrico), junto a sua integração relativa ao sinal do hidrogênio da hidroxila da estrutura principal.

Na figura 4.35a, verifica-se o sinal obtido no espectro da amostra padrão, verificando a existência do equilíbrio deslocado com grande intensidade no sentido da estrutura principal.

Já na figura 4.35b, o sinal obtido no espectro da amostra submetida a teste térmico, a intensidade não mudou significativamente, pois o valor da integração sofreu pequena alteração.

Por outro lado, na figura 4.35c, onde o sinal foi obtido no espectro da amostra submetida ao teste fotoelétrico, verifica-se uma mudança relativa considerável, quando comparada com as amostras padrão e submetida ao tratamento térmico, evidenciando que o equilíbrio foi levemente deslocado em direção à estrutura minoritária.

Sob tais condições se observa que a exposição à radiação solar gera apenas um ligeiro deslocamento do equilíbrio no sentido da estrutura minoritária, sendo uma das causas da diminuição da absorção à radiação solar.

5 – Conclusão

A metodologia apresentada neste trabalho para a verificação de estabilidade térmica e fotoelétrica de filtros solares comerciais mostrou-se eficiente e conclusiva. A junção de técnicas a fim de se chegar a um mesmo resultado e consequentemente reforçar conclusões, também se mostrou eficaz em função da coerência dos resultados.

Concluimos, portanto, em relação à metodologia que a mesma é indicada para realização de tais medidas e averiguações.

No tocante aos dados coletados, analisaremos os mesmos sobre dois aspectos distintos que foram abordados no decorrer desse trabalho, os quais são: o teste de estabilidade térmica e o teste fotoelétrico (irradiação solar).

No **teste Térmico**, pudemos verificar e concluir que nenhum dos 3 filtros testados sofreram alterações estruturais significativas, como também não tiveram a sua efetividade absorviva diminuída, como demonstrado nas figuras 4.15, 4.19 e 4.22, nos levando a concluir que estes filtros são estáveis termicamente a temperaturas não superiores a 65 °C.

Essa informação é de real valia, tanto para consumidores de produtos de proteção solar, quanto para produtores dos filtros solares em questão. Agora se tem a noção, com dados e base científica, de que esses filtros utilizados em um número muito grande de protetores solares, não se degradam ou perdem sua efetividade em temperaturas iguais ou inferiores a 65 °C. Tendo assim a segurança de que tais filtros no processo de fabricação ou devidamente armazenados em embalagens a granel, longe da luz, ou como também já manipulados em fracos comerciais, não sofrerão qualquer tipo de perda de absorção em relação à retenção da energia solar nos comprimentos de onda UVA e UVB.

Acreditamos até que outros filtros comerciais e novos desenvolvimentos deveriam também passar por metodologia semelhante a fim de certificação de confiabilidade.

No tocante ao **teste Fotoelétrico**, as conclusões são diferentes das obtidas no teste térmico, pois tivemos aqui a observação de que todos os filtros, em maior ou menor percentual, se degradaram e perderam sua capacidade absorviva, frente à radiação solar.

Todos os filtros apresentaram declínio de absorção de radiação UVA e UVB, como observado nas figuras 4.25, 4.28 e 4.32. Vimos também que estes decréscimos foram sempre mais íngremes nos primeiros 30 minutos e em alguns casos houve uma estabilização por volta dos 45 minutos de exposição simulada.

Fato interessante ligado à perda de absorvidade é que o metoxicinamato de octila é o filtro com maior coeficiente de absorvidade, chegando a 23300 e foi justamente o que apresentou uma maior perda, alcançando pouco mais de 20% no período de 2 horas, seguido pela benzofenona 3 que tem coeficientes de absorvidades de 14380 e 9130 e teve perda de absorvidade próxima a 20%. Por último, o salicilato de octila cujo, o coeficiente é de 4130 e sua perda foi próxima aos 10%.

Concluimos então, que nestes casos apresentados, a perda de absorvidade foi tão maior quanto maior era o coeficiente de absorvidade molar. Destacando-se, que o salicilato de octila se mostrou o mais estável dos 3 filtros, provavelmente em função de sua menor absorção de energia nesta região.

Uma característica peculiar apresentada pelo metoxicinamato, após a exposição à radiação, foi a alteração de sua coloração, passando de incolor para amarelo-alaranjado intenso.

Todos os filtros apresentaram situações de equilíbrio com algumas estruturas que surgiram ou já existiam, caracterizando um processo de degradação. As concentrações das estruturas minoritárias são intensificadas com o processo de irradiação solar. Ressaltamos que, em hipótese alguma descartamos a idéia de que outras estruturas possam ter surgido com a irradiação solar e não detectadas pelos métodos ou técnicas aqui utilizados.

Esse trabalho também enfatizou a importância da técnica de RMN, que possibilitou identificar e quantificar todas as estruturas modificadas, sem métodos de separações prévias, uma vez que nos espectros das amostras irradiadas surgiram novos picos, demonstrando claramente que houve alterações nas estruturas primárias, justificando assim parte das perdas de absorvidade observadas na técnica de UV. Esta correlação entre UV e RMN foi ainda efetiva na demonstração de situações, como a do salicilato de octila, onde a menor perda de absorvidade está também ligada às menores diferenças no RMN, tanto no aparecimento de novos picos, como também nas intensidades dos mesmos.

Portanto, concluimos que os filtros não são estáveis fotoeletricamente, embora em pequenas proporções, e que essa instabilidade é maior principalmente nos minutos iniciais. Dado este, extremamente importante, pois mostra que ao entrar em contato com a luz solar o filtro já começa a perder sua capacidade absorviva, isso serve de alerta tanto para consumidores do produto acabado (protetor solar), como para os produtores no processo de fabricação, levando em elevada consideração a armazenagem de tais matérias primas, que evitem o contato com a luz solar e a exposição desnecessária do produto a granel à luminosidade, como também vale ressaltar a real reaplicação do mesmo

pelos consumidores finais conforme legislação ANVISA, RDC n° 237/02 e Resolução 211/05, que estimula a reaplicação do protetor a cada 2 horas, sabendo agora além dos motivos citados em lei, mas também para manter a real absortividade dos protetores solares.

6 – Bibliografia

A

ABIHPEC (Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos). Panorama do Setor, 2007.

ABIHPEC (Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos). Panorama do Setor, 2010.

ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução n. 237, de 22 de agosto de 2002. Regulamento técnico sobre protetores solares em cosméticos. Disponível em: <<http://elegis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18298&word=resolu%C3%A7%C3%A3o>>.

ATKINS P., JONES L.; Princípios de Química Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman editora, Porto Alegre, reimpressão 2001, 2002.

B

BARBOSA L. C. A.; Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Editora UFV, Viçosa, 2007.

BARTH A. L.; Fator de proteção solar versus coeficiente de carga de filtros solares químicos: avaliação fotobiológica de uma mistura de filtros solares químicos. Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

BILLHIMER, W.L. Avaliação de filtros solares em seres humanos: proteção contra queimadura solar. Cosmet. Toilet., v.1, p. 41-44, 1989.

BRUCE, P. Y., Química Orgânica, Volume 1, 4a edição, Pearson/Prentice Hall, 2006.

C

CÉSARINI J.P., MICHEL L., MAURETTE J.M. ADHOUTE H. BEJÓT M. Immediate effects of UV radiation on the skin: modification by an antioxidant complex containing carotenoids. Photodermatol. Photoimmunol. Photomed. 19 pg 183-189, 2003.

COSMETICOSBR. Mercado solar aposta em tecnologias e diferenciações para crescer. Mercados – 29/10/2007, São Paulo, 2007.

D

DAMIANI E., ROSATI L., CASTAGNA R., CARLONI P., GRECI L.: Changes in ultraviolet absorbance and hence in protective efficacy against lipid peroxidation of organic sunscreens after UVA irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology. Biology* 82, pg. 204-213, 2006.

DECCACHE, D.S. Formulação dermocosmética contendo DMAE Glicolato e filtros solares. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

DIFFEY, B.L.; Human exposure to solar ultraviolet radiation. *J. Cosmet. Dermatol.*, v.1, p-124-130, 2002.

F

FLOR J., DAVOLOS M.R., CORREA M.A; Protetores solares, *Química Nova*, vol 30, número 1, 2007.

FITZPATRICK T.B., BOLOGNA J.L., Global Solar UV, Index, WHO, WMO, UNEP, 2002.

FREITAS J. C. C, BONAGAMBA T. J.; Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear, número 1, Os núcleos atômicos e a RMN. AUREMN. Rio de Janeiro, 1999.

G

GASPARRO, F.P. Sunscreens, skin photobiology, and skin cancer: the need for UVA protection and evaluation of efficacy. *Environ. Health Perspect.*, v. 108, n.1, p.71-78, 2000.

GIOLITO I.; Apostila de métodos termoanalíticos. IQ/USP, vol. 2, 1987.

GUARATINI T. CALLEJON D.R., PIRES D.C., LOPES J.N.C, LIMA L.M., NETO D.G., SUSTOVICH C., LOPES N.P.: *Química Nova*, vol 32, pg. 717-721, 2009.

H

HAYWOOD, R.; Relevance of Sunscreen Application Method, Visible Light and Sunlight Intensity to Free-radical Protection: A Study of ex vivo Human Skin. *Photochem. Photobiol.*, v.82, p. 1123-1123, 2006.

HEGEDUS, F.; Non-surgical treatment modalities of facial photodamage: practical knowledge for the oral and maxillofacial professional. *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.* 2006; v. 35.

HUHEEY J. E., KEITER E.A., KEITER R. L.; Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity, 5th ed., Harper Collins College. New York, 1993.

HOLLER F. J., SKOOG D. A, CROUCH S. R.; Princípios de Análise Instrumental. Bookman editora, 6^o edição, Porto Alegre, 2009.

I

INCA, Instituto Nacional do Câncer. Radiação solar, Exposição excessiva ([/www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=21](http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=21)). Ministerio da Saude, Rio de Janeiro, 2011.

IONASHIRO M.; Giolito, Fundamentos da Termogravimetria, Análise Termica Diferencial e Calorimetria Exploratoria Diferencial. Giz Editorial. São Paulo. 1999.

J

JANOUSEK A., LOWE, N.J., SHAATH M.A., PATHAK M.A.; *Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects*. New York. Marcel Dekker, 1997.

K

KAGAWA M., MACHIDA Y., NISHI H., HAGINAKA J.: Enantiomeric purity determination of acetyl-L- carnitine by NMR with chiral lanthanide shift reagentes. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. Vol. 38, pg. 918-923, 2005.

KIRCHOFF, V.W.J.H.; *Ozônio e Radiação UV-B*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. 1^o Ed. São José dos Campos. Transtec Editorial, 1995. 63p.

KULLAVANIJAYA, P.; LIM, H.W.; Photoprotection. J. Am. Acad. Dermatol., v. 52, p. 937-958, 2005.

L

LÉPORI, L.R; *Miniatlas : a pele*. São Paulo: Soriak, 2002.

M

MAIER H., SHAUBERGER G., BRUNNHOFER K., HONIGSMANN H.; Change of Ultraviolet Absorbance of Sunscreens to Solar-Simulated Radiation. The Journal of Investigate Dermatology. Vol. 117, N^o 2, 2001.

MANSUR J. S. et al. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. An. Bras. Derm., v. 61, n. 4, p. 121-124, 1986.

MATHEUS L.G.M., KUREBAYASHI A.K.; Fotoproteção: A Radiação Ultravioleta e sua influência na pele e nos cabelos. ABC. 1º edição. São Paulo. Tecnopress Editora e Publicidade Ltda. 2002.

MCKINLAY A.F.; DIFFEY B.L., A Reference spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. CIE J. 6 (1) pg 17-22, 1987.

MOTHÉ C. G.; AZEVEDO A. D.; Análise Térmica de Materias. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2009.

MURPHY G. M.; An update on photoprotection. Photodermatol. Photoimmunol. Photomed., v. 18, 2002.

N

NATURA; Imagem retirado da seguinte página: <http://naturavendas.wordpress.com/2008/10/04/a-pele/> em agosto de 2011.

NETZSCH CD – ROM; XVII Seminário “Aplicação da Técnica de Análise Térmica voltada para Institutos Acadêmicos e Indústria” - 04 de Outubro de 2002, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Normas técnicas da ABNT NBR 11879, ASTM e IEC, (Comentários extraído do 4º Workshop Nanoaeroespacial de 2009).

O

OKUNO E.; VILELA, M.A.C.; Radiação Ultravioleta: Características e efeitos. Sociedade brasileira de Física. 1º Ed. São Paulo. Editora Livraria da Física, 2005. 78p.

OLIVEIRA E. C.; Transformada de Fourier em instrumentação Analítica. Editora Epse. www.banasmetrologia.com.br/imprime.asp?codigo=2477, 2008.

ORBITAL ENGENHARIA LTDA; 4º Workshop Nanoaeroespacial, Parque Tecnológico de São José dos Campos, São Paulo, 30 de novembro à 1 de dezembro de 2009.

P

PATTANAARGSON S., LIMPHONG P.: Stability of octyl methoxycinnamate and identification of its photo-degradation product. International Journal of Cosmetic Science, vol. 23, pg. 153-160, 2001.

PAVIA D. L., LAMPMAN G. M., KRIZ G. S., VYVYAN J. R.; Introdução à Espectroscopia, tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning. São Paulo, 2010.

PEYREFITTE G.; MARTINI M., CHIVOT M.; Cosmetologia, Biologia Geral e Biologia da Pele. São Paulo. Organização Andrei Editota Ltda, 1998.

R

RIBEIRO C., Cosmetologia aplicada a Dermoestética, 1ª edição. São Paulo, Pharmabooks, 2006.

ROBERT, L. O envelhecimento. Lisboa: Instituto Piaget, 1994.

RODIL R., MOEDER M., ALTENBURGER R., SHMITT-JANSEN M.: Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen and their degradation mixtures in water. Anal Bioanal Chem. 395, pg. 1513-1524, 2009.

RODRIGUES G. V., MARCHETTO O.; Apostila de Análises Térmicas. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

ROY C.R., Ultraviolet radiation protection methods. Radiat. Prot. Dosim. 91 1-3 pg 239-245, 2000.

S

SANCHEZ, G.M.; DELAPORTE, R.H; Sol e Saúde: Fotoproteção. 1ª Ed. São Paulo. Pharmabooks, 2008. 76p.

SANTOS FILHO P. F.; Estrutura Atômica & Ligação Química, 1ª Ed. D UNICAMP, Campinas, 1999.

SANTOS V.M.; Preparação de filtros solares em nanosistema visando à maior ação protetora. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de Farmácia. Rio de Janeiro, 2007).

SAYRE R. M.; DOWDY J.C.; GERWIG A.J.; SHIELDS W.J; LLOYD R.V: Unexpected Photolysis of the Sunscreen Octinoxate in Presence of the Sunscreen Avobenzone. Photochemistry and Photobiology. Vol., 81 pag., 452-455, 2005.

SBDS, Spectral Database for Organic Compounds, espectros visualizados em 07/11/11, na seguinte página da web: riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

SHAAT, N.A.; The Chemistry of Sunscreens. 2ª Ed. New York. Marcel Dekker, 1997.

SHAAT, N.A.; The Encyclopedia of Ultraviolet Filters. Illions. Allured Publishing Corporation, 2007.

SILVERSTEIN, R. M. & WEBSTER, F. X., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª edição, LTC. Rio de Janeiro, RJ, 2001.

SILVERSTEIN, R. M. & WEBSTER, F. X. KIEMLE D. J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7ª edição, LTC. Rio de Janeiro, RJ, 2006.

SOLOMONS T. W. G.; Química Orgânica 1. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 6ª edição. Rio de Janeiro, 1996.

T

TARRAS-WAHLBERG N., STENHAGEN G., LARKO O., ROSÉN A., WENNERBERG A., WENNERSTROM O.; Changes in Ultraviolet Absorption of Sunscreens after Ultraviolet Irradiation. The Journal Investigate of Dermatology. Vol. 113, N° 3, 1999.

U

URBACH F. The historical aspects of sunscreens. J. Photoch. Photobio. B., vol. 64, 2001.

UVI Guide of World Health Organization (WHO), 2003.
www.who.int/publications.

V

VAQUERO, J. ; VASQUEZ, M.; The Sun Recorded through History. 1º Ed. New York. Astrophysics and Space Science Library, 2009.

W

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Ultraviolet radiation: global solar UV index Fact sheet N°271, August, 2002.