



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO
FILTRO SOLAR
BUTIL METOXIDIBENZOILMETANO E
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO INDIVIDUAL E SIMULTÂNEA EM
COSMÉTICOS**

ALCIDES DAVID

CAMPO GRANDE – MS
2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO
DO FILTRO SOLAR
BUTIL METOXIDIBENZOILMETANO E
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO INDIVIDUAL E SIMULTÂNEA EM
COSMÉTICOS**

ALCIDES DAVID

Dissertação apresentada no Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química (Área Físico-Química).

Orientador: Prof^o. Dr. Valdir Souza Ferreira

CAMPO GRANDE – MS
Abril/2008

*Dedico este trabalho a minha esposa
Mirian pelo carinho, compreensão e
apoio incondicional ao longo desta
jornada.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Profº Dr. Valdir Souza Ferreira pela Orientação;
 - A minha esposa, toda minha família e a minha nora Vanusa pelo apoio incondicional;
 - Ao João Bosco por me ajudar a dar os primeiros passos e continuar me auxiliando no decorrer do trabalho;
 - Aos professores do curso de Mestrado pelos ensinamentos;
 - A Dra. Irene R. Montania pela ajuda psicológica;
 - Aos colegas do LP5: Juliano, Priscila, Michelli, Sebastião, Hebert, Andréia, Bruno, Simone, Crislaine, Daniella, Jackeline e Dante.
 - Aos demais colegas do DQI;
 - Aos colegas da IAGRO pelo incentivo, apoio e compreensão.
 - Ao Propp UFMS
-

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO

- Determinação de Butil Metoxidibenzoilmetano por Voltametria de Onda Quadrada em protetor solar. 14º ENQA (Encontro Nacional de Química Analítica), João Pessoa, 2007.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| LISTA DE FIGURAS | I |
| LISTA DE TABELAS | VI |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS..... | VIII |
| RESUMO | XII |
| ABSTRACT | XIII |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E SEUS EFEITOS SOBRE A PELE..... | 1 |
| 5 – 10% UV 90 – 95% UV | 2 |
| 1.2 O BRONZEAMENTO DA PELE E OS EFEITOS TÍPICOS DA RADIAÇÃO UV. | 2 |
| 1.3. OS FILTROS SOLARES | 3 |
| 1.4 FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR | 6 |
| | |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 9 |
| 2.1 FOTOQUÍMICA DO BM DBM..... | 9 |
| 2.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FILTROS UV | 13 |
| 2.3 SURFACTANTES..... | 27 |
| 2.3.1 SURFACTANTES CATIÔNICOS | 28 |
| 2.3.2 SURFACTANTES ANIÔNICOS | 28 |
| 2.3.3 SURFACTANTES ANFÓTEROS..... | 28 |
| 2.3.4 SURFACTANTES NÃO-IÔNICOS | 28 |
| 2.3.5 CARACTERÍSTICAS DOS SURFACTANTES..... | 29 |
| 2.3.6 FORMAÇÃO DAS MICELAS..... | 30 |
| 2.3.7 CATÁLISE MICELAR | 30 |
| | |
| 3. ASPECTOS DA VOLTAMETRIA | 32 |
| 3.1 CONCEITOS E TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS..... | 32 |
| 3.2 USOS GERAIS DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS | 32 |
| 3.2.1 ALGUNS ASPECTOS IMPORTANTES | 33 |
| 3.3 TÉCNICAS DE PULSO..... | 33 |
| 3.3.1 VOLTAMETRIA DE PULSO NORMAL | 33 |
| 3.3.2 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (VPD)..... | 33 |
| 3.3.3 VOLTAMETRIA DE PULSO NORMAL E DIFERENCIAL (PPD) | 34 |
| 3.3.4 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA | 34 |
| | |
| 4. OBJETIVOS | 36 |
| 4.1 OBJETIVO GERAL | 36 |
| 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 36 |
| | |
| 5. PARTE EXPERIMENTAL..... | 37 |
| 5.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS..... | 37 |
| 5.2 REAGENTES E SOLUÇÕES | 37 |
| 5.3 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS..... | 38 |
| 5.4 COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS | 38 |
| 5.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 39 |

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 6.1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO BM DBM, POR VOQ | 40 |
| 6.1.1 INFLUÊNCIA DO pH..... | 40 |
| 6.1.2 EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO..... | 46 |
| 6.1.3 EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO | 46 |
| 6.1.4 EFEITO DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS | 47 |
| 6.1.5 EFEITO DA AMPLITUDE DOS PULSOS | 49 |
| 6.1.6 INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE PULSO | 50 |
| 6.1.7 OBTENÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS..... | 52 |
| 6.2 EFEITO DE SURFACTANTES NA REDUÇÃO DO BM DBM | 58 |
| 6.2.1 INFLUÊNCIA DE SURFACTANTE CATIONICO (CTAB) | 58 |
| 6.2.2 INFLUÊNCIA DE SURFACTANTE ANIÔNICO (DSS) | 59 |
| 6.2.3 INFLUÊNCIA DE SURFACTANTE NEUTRO TRITON X-100 (TX-100) | 62 |
| 6.3 DETERMINAÇÃO DO BM DBM EM AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES | 64 |
| 6.3.1 DETERMINAÇÃO DO BM DBM NA AMOSTRA A COM FPS 20 (manipulada)..... | 65 |
| 6.3.2 DETERMINAÇÃO DO BM DBM NA AMOSTRA C FPS 30 (comercial) | 66 |
| 6.3.3 PARÂMETROS OTIMIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BM DBM E OCTOCRILENO (OCR)..... | 68 |
| 6.3.4 OBTENÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS PARA OS FILTROS BM DBM E OCR..... | 69 |
| 6.3.5 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BM DBM E OCR NA AMOSTRA B FPS 30 (manipulada)..... | 71 |
| 6.4 ESTUDO DA COMPLEXAÇÃO DO BM DBM COM Ni(II)..... | 73 |
| 6.4.1 ESTUDO ESTEQUIOMÉTRICO BM DBM : Ni (II) | 76 |
| 6.4.2 CURVAS ANALÍTICAS DO COMPLEXO BM DBM : Ni (II)..... | 77 |
| 6.4.3 DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA AMOSTRA B FPS 30 (manipulada)..... | 79 |
| 6.4.4 DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA AMOSTRA D FPS 15 (comercial)..... | 81 |
| 6.4.5 ESTUDOS PARA A DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA PRESENÇA DE DSS EM URINA HUMANA | 82 |
| 6.4.5.1 CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA PRESENÇA DE DSS EM URINA HUMANA | 84 |
| 6.4.5.2 DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA PRESENÇA DE DSS EM AMOSTRA DE URINA HUMANA | 86 |
| 6.4.6 ESTUDOS PARA DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) SIMULTANEAMENTE COM O METOXICINAMATO DE OCTILA (MCO)..... | 87 |
| 6.4.6.1 CURVA ANALÍTICA PARA O MCO COM Ni(II) NA PRESENÇA DE CTAB | 89 |
| 6.4.6.2 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BM DBM:Ni(II) E MCO NA PRESENÇA DE CTAB NA AMOSTRA D FPS 15 (comercial)..... | 91 |
| 7. CONCLUSÃO | 95 |
| 8. ATIVIDADES FUTURAS | 97 |

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------------------------|------------|
| 9. BIBLIOGRAFIA..... | 98 |
| 10. ANEXO..... | 105 |
| 10.1 ESTRUTURAS DOS FILTROS SOLARES ESTUDADOS | 105 |

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Mecanismo de atuação dos filtros solares químicos..... | 4 |
| Figura 2: Mecanismo de atuação dos filtros solares físicos: (A) por reflexão e (B) por espalhamento | 5 |
| Figura 3: Formas isoméricas do BM DBM. Soluções de BM DBM contém em equilíbrio térmico as formas EQ e C. A forma EQ (isômero-Z) é dominante e usualmente demonstra ser >90% do BM DBM presente. | 9 |
| Figura 4: Espectro de absorção para a forma EQ do BM-DBM ($\approx 33\mu\text{M}$) em acetonitrila. 10 | |
| Figura 5: Formas ENQ do BM DBM. ENQ1 (isômero-E) e ENQ2 (isômero-Z) | 11 |
| Figura 6: O componente de 1 ^a -ordem da deterioração de NCE1 pode envolver um pré-equilíbrio que implica na formação de NCE2. A fácil rotação da ligação simples dentro de NCE2 rende a forma de CE. Existe a possibilidade que um pseudo 1 ^a -ordem do NCE1 esteja implicado no processo e CE está envolvido na deterioração do NCE1 ao CE, não sendo governada num período curto. As designações NCE1 e NCE2, incluem os isômeros equivalentes como os grupos metoxi e t-butil que são intercambiados. A forma K pode também estar em equilíbrio direto com o CE..... | 12 |
| Figura 7: (A) representação esquemática da VOQ, onde: 1) potencial na forma de onda; 2) escada de potencial; 3) forma de aplicação do potencial na VOQ; 4) forma da onda da corrente; 5) sinal da corrente; 6) corrente diferencial e 7) corrente total. (B) Forma de aplicação do potencial na VOQ..... | 35 |
| Figura 8: Voltamogramas esquemáticos de VOQ, onde 1) representa um processo redox de um sistema reversível e 2) de um sistema irreversível. | 35 |
| Figura 9: Voltamogramas obtidos através da redução de uma solução de BM DBM $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8 , utilizando as técnicas de VOQ, VPD e PPD. Condições para VOQ: $f = 90 \text{ Hz}$, $a = 20 \text{ mV}$, incremento de varredura = 2 mV ; para VPD: tempo de modulação = $0,05 \text{ s}$, intervalo de tempo = $0,4 \text{ s}$, incremento de varredura = 4 mV , $a = 25 \text{ mV}$; para PPD: intervalo de tempo = $0,5 \text{ s}$, incremento de varredura = 4 mV , $a = 25 \text{ mV}$ | 40 |
| Figura 10: Voltamogramas de onda quadrada para uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$: Etanol (6:4 v / v), em diferentes pHs: (A) pH 3,35 , (B) pH 4,35 , (C) pH 5,30 , (D) pH 6,30 , (E) pH 7,40 , (F) pH 8,35 , (G) pH 9,60 , (H) pH 10,55 , (I) pH 10,95..... | 42 |
| Figura 11: Figura 11: (a) variação da corrente de pico de redução de uma solução $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do BM DBM em função do pH do meio; (b) variação do potencial de pico em função do pH do meio..... | 43 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 12: (a) variação da corrente e potencial de pico de redução de uma solução $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do BM DBM em função do pH do meio; (b) Voltamogramas obtidos através da variação do pH do meio.44
- Figura 13: Relação entre potencial de pico em função da variação do pH do meio de 2,55 à 8,35. Condições: solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v). 45
- Figura 14: Efeito do tempo de deposição sobre a corrente de pico do BM DBM em pH 6,30.....46
- Figura 15: Efeito do potencial de deposição na corrente de pico de redução do BM DBM nas condições estabelecidas anteriormente.47
- Figura 16: Avaliação da aplicação da frequência de pulsos de onda quadrada na corrente de pico de redução do BM DBM.48
- Figura 17: Voltamogramas obtidos através da variação da frequência de aplicação de pulsos na corrente de pico do BM DBM, onde: (a) branco, (b) 30 Hz, (c) 60 Hz, (d) 70 Hz, (e) 90 Hz, (f) 120 Hz, (g) 150 Hz e (h) 180 Hz.48
- Figura 18: Influência da amplitude de pulso na corrente e potencial de pico de redução do BM DBM, para uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 6,30.49
- Figura 19: Voltamogramas do BM DBM em pH 6,30 para diferentes valores de amplitude de pulso (10 à 180 mV), com a inserção da relação de corrente de pico com a amplitude. 50
- Figura 20: Avaliação do incremento de potencial na corrente de pico do BM DBM.51
- Figura 21: Voltamogramas da avaliação do incremento de varredura na corrente de pico de redução do BM DBM, onde: (a) branco; (b) 2 mV; (c) 4 mV; (d) 6 mV; (f) 8 mV; (g) 10 mV.....51
- Figura 22: Curva analítica do padrão BM DBM em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 6,30.53
- Figura 23: Voltamogramas obtidos da curva analítica da Figura 22, onde: (a) branco; (b) $5,91 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (c) $7,87 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (d) $1,078 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (e) $2,057 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (f) $3,033 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (g) $4,008 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (h) $4,980 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (i) $5,951 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.55
- Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada obtidos através da redução de uma solução de BM DBM $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em meio tampão BR:Metanol (6:4 v/v) pH 6,2 e parâmetros definidos anteriormente, onde: (A) pH 4,20, (B) pH 5,20, (C) pH 6,20, (D) pH 7,35, (E) pH 8,20 e (F) pH 8,90.56
- Figura 25: i_p e E_p vs. pH na redução de uma solução de BM DBM $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de pH 1,3 à pH 11,6 em meio tampão BR:Metanol (6:4 v/v) e parâmetros definidos anteriormente (Tabela 6).56

LISTA DE FIGURAS

- Figura 26: Curva analítica do padrão BM DBM em tampão BR:Metanol (6:4 v/v) pH 6,20.57
- Figura 27: Voltamogramas obtidos da curva analítica da Figura 20, onde: (a) branco; (b) $9,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹; (c) $2,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹; (d) $4,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (e) $6,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹; (f) $8,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹; (g) $1,08 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (h) $2,07 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (i) $3,55 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (j) $5,03 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (k) $6,50 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (l) $7,96 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e (m) $9,43 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹....57
- Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada obtidos no estudo de pH com adição de surfactante catiônico cloreto de cetiltrimetil amônio. Condições: solução de BM DBM 3×10^{-5} mol L⁻¹ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v), (A) pH 2,55 com adição de $4,84 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de CTAB, (B) pH 3,35 com adição de $1,23 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, (C) pH 6,30 com adição de $6,15 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (D) pH 10,55 com adição de $8,18 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.....59
- Figura 29: Voltamogramas de onda quadrada obtidos no estudo de pH com adição de $4,79 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de DSS, $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de BM DBM em tampão BR:Metanol (6:4 v/v), onde: (A) pH 3,10, (B) pH 4,20, (C) pH 5,20, (D) pH 6,20, (E) pH 7,35, (F) pH 8,20, e (G) pH 8,90.....61
- Figura 30: Voltamogramas e gráfico, obtidos a partir de sucessivas adições de DSS a 1%. Condições: solução de BM DBM $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ em tampão BR:Etanol (7:3 v/v) pH 6,20, (a) branco, (b) padrão BM DBM sem DSS, (c) $2,71 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, (d) $3,72 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, (e) $4,73 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e (f) $5,71 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.....61
- Figura 31: Voltamogramas obtidos no estudo de pH com adição de TR-100 $1,93 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v), onde: (A) pH 2,55, (B) pH 3,35, (C) pH 3,90, (D) pH 4,35, (E) pH 5,30, (F) pH 6,30, (G) pH 7,40, (H) pH 8,35, (I) pH 9,60, (J) pH 10,55.....63
- Figura 32: i_p vs pH na redução de uma solução $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de BM DBM, com e sem adição de $1,93 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Triton X-100 para o pico 1.....64
- Figura 33: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos o BM DBM na Amostra A, nas condições: BR:Etanol (6:4 v/v), pH 6,30 e demais condições otimizadas mostradas na Tabela 6, onde: (a) branco, (b) amostra $5,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (c) $2,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (d) $5,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (e) $8,8 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e (f) $1,17 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.....65
- Figura 34: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos para o BM DBM na Amostra C. Condições: BR:Etanol (6:4 v/v), pH 6,30 e demais condições estabelecidas anteriormente, onde: (a) branco, (b) amostra $5,786 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (c) $1,982 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (d) $3,956 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (e) $5,923 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e (f) $7,881 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.....67
- Figura 35: Voltamogramas e curva analítica obtidos para sucessivas adições do padrão de BM DBM, onde: (a) branco, (b) $9,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (c) $1,99 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (d) $2,99 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (e) $3,98 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (f) $4,97 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (g) $5,96 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (h) $6,95 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (i) $7,93 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (j) $8,91 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e (k) $9,9 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.....69
- Figura 36: Voltamogramas e curva analítica obtidos, a partir de sucessivas adições de padrão de OCR, onde: (a) branco, (b) $1,08 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (c) $2,17 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (d) $3,26 \times 10^{-7}$

LISTA DE FIGURAS

7 mol L^{-1} , (e) $4,34 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $5,42 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $6,50 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $7,57 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $8,65 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,72 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e (k) $1,08 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$70

Figura 37: Voltamogramas e curvas de adição de padrão para a determinação simultânea de OCR e BM DBM em tampão BR:Etanol (7:3 v/v) pH 6,05, onde: (a) branco, (b) amostra com $3,58 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR, c) $1,62 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $3,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e) $4,87 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, f) $6,48 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e b) amostra com $2,51 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de BM DBM, c) $1,49 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $2,98 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $4,46 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, f) $5,94 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 71

Figura 38: Voltamogramas obtidos através da redução de uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) complexada com Ni(II) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com adição de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH , onde: (A) pH 5,25, (B) pH 5,60, (C) pH 5,80, (D) pH 6,30, (E) pH 7,70, (F) pH 8,10, (G) pH 8,60, (H) pH 9,05, (I) pH 9,40, (J) pH 9,70.75

Figura 39: i_p vs pH na redução de uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com e sem adição de Ni(II).75

Figura 40: Voltamogramas e gráfico, obtidos após adições sucessivas de uma solução de Ni(II) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $2,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ até $3,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre uma solução de BM DBM $5,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, com adição de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH76

Figura 41: Voltamogramas e curva analítica, obtidos através de adições do BM DBM complexado com Ni(II). Condições: BM DBM : Ni(II) (1,0:1,2), Ni(II) $8,28 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, NH_4OH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, onde: (a) branco, (b) $9,95 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (c) $1,989 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $2,981 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $3,971 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $4,959 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $5,945 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e (h) $6,929 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$77

Figura 42: Voltamogramas e curva analítica, obtidos através de adições de BM DBM complexado com Ni(II). Condições: BM DBM : Ni(II) (1,0:2,5), Ni(II) $2,683 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, NH_4OH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, onde: (a) branco, (b) $1,96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $2,94 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,92 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $4,90 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $5,88 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $6,85 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $7,82 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $8,80 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,77 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e (k) $1,07 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$78

Figura 43: Voltamogramas e curva de adição de padrão obtido para a Amostra B. Condições: Ni(II) a $3,85 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, NH_4OH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,8, onde: (a) branco, (b) amostra $7,82 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (adicionado), c) $3,89 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $7,75 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $1,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e f) $1,54 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$80

Figura 44: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos para o BM DBM na amostra D. Condições: Ni(II) $4,81 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, NH_4OH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,8, onde: (a) branco, (b) amostra $8,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (adicionado), c) $3,89 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $7,75 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $1,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e f) $1,54 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$81

Figura 45: (a) branco com $2,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de padrão BM DBM, (b) adição de $2,44 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni(II) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH , (c) adição de $5,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DSS e (d) adição de $9,59 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de BM DBM.83

LISTA DE FIGURAS

Figura 46: Voltamogramas e curva de calibração para sucessivas adições de BM DBM. As condições foram às citadas na Tabela 25 e demais condições anteriormente estabelecidas, onde: (a) branco, (b) $9,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, (c) $1,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (d) $2,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (e) $3,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (f) $4,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (g) $5,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e (h) $6,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹85

Figura 47: Voltamogramas e curva de adição obtidos na determinação do BM DBM na amostra de urina. As condições da determinação são aquelas mostradas na Tabela 25, onde: (a) branco, (b) amostra $2,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (adicionado), (c) $1,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (d) $2,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (e) $4,3 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e (f) $5,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.87

Figura 48: i_p vs. concentração de CTAB, na presença de Ni(II) com adição de NH₄OH, para uma solução $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de MCO.88

Figura 49: Voltamogramas obtidos através de adições de CTAB sobre uma solução $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de MCO.89

Figura 50: Voltamogramas e curva analítica obtidos a partir de sucessivas adições do padrão de MCO $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Condições: BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, $4,775 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Ni(II), $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de NH₄OH e $7,85 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de CTAB, onde (a) branco, (b) $9,55 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (c) $1,908 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (d) $2,859 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (e) $3,809 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (f) $4,757 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (g) $5,703 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (h) $6,647 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (i) $7,590 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (j) $8,530 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e (k) $9,469 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.90

Figura 51: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos na determinação da amostra D para o BM DBM. As condições utilizadas, foram as mostradas na Tabela 30, juntamente com os demais parâmetros anteriormente definidos, onde: (a) branco), (b) amostra $8,14 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ (adicionado), (c) $3,89 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (d) $7,75 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (e) $1,16 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e (f) $1,54 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.92

Figura 52: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos para o MCO na determinação da amostra D. As condições utilizadas foram as mostradas na Tabela 30 e os demais parâmetros anteriormente definidos, onde: (a) branco, (b) amostra $7,61 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (adicionado), (c) $2,79 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (d) $5,62 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, (e) $8,41 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e (f) $1,12 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.93

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Alguns filtros UV de uso permitido em protetores solares no Brasil e na Europa. | 5 |
| Tabela 2: Critério de classificação do FPS segundo ANVISA, 2002. | 7 |
| Tabela 3: Relação entre efeito eritematogênico e intensidade da radiação em cada comprimento de onda (λ) (MANSUR, <i>et al.</i> , 1986). | 8 |
| Tabela 4: Propriedades do BM DBM. | 9 |
| Tabela 5: Alguns tipos de surfactantes utilizados em Química Analítica. | 29 |
| Tabela 6: Parâmetros Eletroanalíticos Otimizados. | 52 |
| Tabela 7: Parâmetros obtidos da curva analítica da Figura 22 do filtro solar BM DDBM. | 54 |
| Tabela 8: Parâmetros obtidos da curva analítica da Figura 26 do filtro solar BM DBM. | 58 |
| Tabela 9: Valores recuperados de BM DBM para a Amostra A FPS 20, pela técnica de VOQ. | 66 |
| Tabela 10: Valores obtidos na determinação do BM DBM na Amostra A, a partir do valor percentual rotulado, através da técnica de VOQ. | 66 |
| Tabela 11: Valores recuperados de BM DBM na Amostra C por VOQ. | 67 |
| Tabela 12: Valores obtidos para o BM DBM na Amostra C a partir do valor percentual rotulado através da técnica de VOQ. | 68 |
| Tabela 13: Parâmetros Eletroanalíticos Otimizados para determinação simultânea de BM DBM e OCR por VOQ. | 68 |
| Tabela 14: Parâmetros analíticos obtidos através da curva analítica da Figura 35 para o BM DBM. | 69 |
| Tabela 15: Parâmetros analíticos obtidos através da curva analítica da Figura 36 para o OCR. | 70 |
| Tabela 16: Valores encontrados de OCR e BM DBM na Amostra B, por VOQ. | 72 |
| Tabela 17: Valores encontrados para o OCR e BM DBM na Amostra B a partir dos valores percentuais rotulados, por VOQ. | 73 |
| Tabela 18: Parâmetros obtidos da curva analítica da Figura 41 para o BM DBM complexado com Ni(II) por VOQ. | 78 |
| Tabela 19: Parâmetros obtidos da curva analítica da Figura 42 para o BM DBM complexado com Ni(II) por VOQ. | 79 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 20: Tempo de desaeração com nitrogênio na determinação do BM DBM complexado com Ni(II)..... | 79 |
| Tabela 21: Valores encontrados para o BM DBM complexado com Ni(II) para a Amostra B..... | 80 |
| Tabela 22: Valores encontrados para o BM DBM complexado com Ni(II) para a Amostra B a partir do valor percentual rotulado através da técnica de VOQ. | 81 |
| Tabela 23: Valores encontrados de BM DBM complexado com Ni(II) na Amostra D por VOQ..... | 82 |
| Tabela 24: Valores encontrados para o BM DBM complexado com Ni(II) na Amostra D a partir do valor percentual rotulado através da técnica de VOQ. | 82 |
| Tabela 25: Parâmetros otimizados para determinação do BM DBM em urina humana. | 83 |
| Tabela 26: Parâmetros obtidos da curva analítica da Figura 46 para o BM DBM complexado com Ni(II) e na presença de DSS por VOQ. | 85 |
| Tabela 27: Tempo de desaeração com nitrogênio na determinação em urina. | 86 |
| Tabela 28: Valores recuperados de BM DBM na amostra de urina por VOQ..... | 87 |
| Tabela 29: Parâmetros analíticos obtidos através da curva analítica da Figura 50 para o MCO..... | 90 |
| Tabela 30: Parâmetros otimizados para determinação simultânea de BM DBM e MCO por VOQ..... | 91 |
| Tabela 31: Valores encontrados de BM DBM na Amostra D simultaneamente com MCO por VOQ..... | 92 |
| Tabela 32: Valores encontrados para o BM DBM na Amostra D simultaneamente com o MCO a partir dos valores percentuais rotulados, por VOQ. | 93 |
| Tabela 33: Valores encontrados de MCO na amostra D simultaneamente com BM DBM, por VOQ..... | 94 |
| Tabela 34: Valores encontrados para o MCO na Amostra D simultaneamente com o BM DBM a partir dos valores percentuais rotulados, por VOQ. | 94 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

α = alfa

a = amplitude

ΔE = variação de potencial elétrico

μ = intervalo de confiança

$ALmol^{-1}$ = unidade do coeficiente de inclinação da reta (ámpere.litro/mol)

A = ámpere (unidade de corrente elétrica)

Ag = prata

AgCl = cloreto de prata

AIS = análise de injeção seqüencial

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

bar = unidade de pressão

BM DBM = butil metoxi dibenzoilmetano

BF-3 = benzofenona-3

BZ-4 = benzofenona-4

BZP = 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona-5-ácido sulfônico

C = ceto

C_8 = coluna de fase reversa (OH^- substituído por CH_3)

C_{18} = coluna de fase reversa (OH^- substituído por CH_3)

COLIPA = Comitee de la Liaison des Associations Europeans de L'Industries de la Parfumerie, de Produits Cosmetiques et de Toilette (Associação Européia das Indústrias Cosméticas, de Artigos de Toucador, e Perfumaria)

CCD = cromatografia de camada delgada

CCEM = cromatografia capilar eletrocinética micelar

CE = enol quelado

CL = cromatografia líquida

CLAE = cromatografia líquida de alta eficiência

CLAE-FR = cromatografia líquida de alta eficiência de fase reversa

CL-UV-DAD = cromatografia líquida de alta eficiência e detecção com arranjo de fotodiodo

CMC = concentração micelar crítica

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CO₂ = gás carbônico

CTAB = cloreto de cetiltrimetil amônio

CG = cromatografia em fase gasosa

CG-EM = cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa

DBM = dibenzoilmetano

DEM = dose eficaz média

[DEM]/min = dose eficaz média por minuto

DNA = ácido desoxiribonuclêico

DP = desvio padrão

DPR = desvio padrão relativo

EAM = extração auxiliada por microondas

EDTA = ácido etileno diamino tetra acético

EFS = extração em fase sólida

EHMC = 2-etilhexil-p-metoxicinamato

ENQ = enol não-quelado

EQ = enol-quelado

Esw = amplitude de onda quadrada

E = potencial elétrico

FDA = Food and Drug Administration

E_p = potencial de pico

EZC = eletroforese de zona capilar

FSH = gonadotrofina folículo-estimulante hipofisária

FPS = fator de proteção solar

f = frequência

HS = homosalato

HP-β-CD = hidroxipropil beta ciclo dextrina

Hz = Hertz

IF = injeção de fluxo

IF-QL = injeção de fluxo- quimiluminescência

i_{for} = corrente enviada

i_{net} = corrente líquida

i_{rev} = corrente reversa

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

i_p = corrente de pico

IS = injeção sequencial

IUPAC = União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV = infra-vermelho

k = constante estatística

LH = gonadotrofina luteotrófica hipofisária

LOD = limite observado de detecção

LOQ = limite observado de quantificação

LOQS = limites observados de quantificação

M = concentração molar

MCO = metoxicinamato de octila

4-MBC = 3(4-metilbenzilideno cânfora)

MEFS = micro extração em fase sólida

$\mu\text{g/mL}$ = microgramas por mililitro

min = minutos

mg/L = miligramas por litro

μm = micrometro

μM = micro molar

mL = mililitros

mg/kg = ppm (miligramas por quilograma)

mol L^{-1} = concentração molar

mV = milivolt

nA = nanoampere

ng/mL = nanogramas por mililitros

nM = nanomolar

NCE = enol não-quelado

NH_4OH = Hidróxido de amônio

Ni(II) = níquel II

nm = nanômetro

nM = nanomolar

OCR = octocrileno

ODS = octadecil sílica

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ODP = octil dimetil PABA

OCM = octil metoxicinamato

OS = octil salicilato

PABA = 2-fenilbenzimidazolone-5-ácido sulfônico

PBS = 2-fenilbenzimidazolone-5-ácido sulfônico

pH = potencial hidrogeniônico

PP = pico-pico

PZ = pico zero

QL = quimiluminescência

s = segundo

SHBG = globulina ligadora dos hormônios sexuais

R = coeficiente de correlação

RMN = ressonância magnética nuclear protônica

R – X = estrutura de um surfactante típico (R=cadeia de hidrocarboneto e X=grupo cabeça polar)

R_nX⁺Y⁻ = estrutura de um surfactante catiônico

rpm = rotações por minuto

RSD = desvio padrão relativo

TDS = tereftalideno dicânfora sulfônico

TX-100 = Triton X-100

UV = raios ultravioleta

UVA = raios ultravioleta A

UVA I = raios ultravioleta A de 400 a 320 nm

UVA II = raios ultravioleta A de 340 a 320 nm

UV – vis = ultravioleta – visível

V = volt

VOQ = voltametria de onda quadrada

V/s = volts por segundo

v/v = concentração volume-volume

RESUMO

RESUMO

O butil metoxidibenzoilmetano (BM DBM) é um dos filtros solares utilizados, em protetores solares, para absorver a radiação ultravioleta A (UVA). Neste trabalho, foi avaliado o comportamento da redução eletroquímica do BM DBM através da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ), utilizando como eletrólito de suporte o tampão Britton Robinson (BR) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em mistura com etanol (6:4 v/v) e eletrodo de mercúrio. A redução do BM DBM foi avaliada num intervalo de pH de 2,55 à 12,30, onde se observa que o comportamento de redução é influenciado pelo pH do meio, sendo que, o pH 6,30 promove uma maior corrente de pico com melhor definição de pico em $-1,21 \text{ V}$ e em pHs 2,55 e 3,35 e no intervalo de 10,10 à 12,30 são observados dois picos de redução. A redução foi avaliada no complexo BM DBM:Ni(II)/NH₄OH e também na presença de surfactantes aniônico, catiônico e neutro. A complexação com Ni(II)/NH₄OH promove excelente aumento na corrente de pico de redução e no sinal obtido. O surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (DSS) proporciona um aumento na corrente de pico de redução. As condições otimizadas para a redução do BM DBM, por VOQ, foram utilizadas no desenvolvimento de metodologias para a determinação individual e simultânea em protetores solares e urina humana fortificada. As determinações em amostras de protetores solares apresentam bons valores de recuperação com significativa precisão e exatidão. A complexação com Ni(II)/NH₄OH e o aumento na proporção do eletrólito de suporte tampão BR, na mistura com etanol possibilitam uma maior sensibilidade do método. Na determinação simultânea com metoxicinamato de octila (MCO) é fundamental a adição de surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), para promover o aparecimento do pico de redução do MCO. O aumento na proporção do tampão BR e a otimização de parâmetros eletroanalíticos, permite a determinação simultânea do BM DBM e octocrileno (OCR). A complexação com Ni(II) e a adição de DSS possibilita a detecção do BM DBM em urina humana fortificada na faixa de concentração de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. As metodologias propostas são precisas e exatas, sendo boas opções para determinação do BM DBM individual e simultaneamente em protetores solares e urina humana.

Palavras-Chave: Butil Metoxidibenzoilmetano; Metoxicinamato de Octila; Octocrileno; voltametria de onda quadrada e protetores solares.

ABSTRACT

ABSTRACT

The Butyl Methoxydibenzoylmethane (BMDBM) is one of the used existing solar filters to absorb UVA radiation. In this work, the electrochemical reduction behavior of BMDBM was evaluated by the Square Wave Voltammetry (SWV) technique, by using a supporting electrolyte consisted of Britton-Robinson buffer (BR) 0,04 mol L⁻¹ with ethanol (6:4 v/v) and mercury electrode. The BMDBM electroreduction was evaluated in pH range 2.55 – 12.30, its behavior is strong by influenced by the pH with pH 6,30 promotes greater current peak with better definition of peak at -1.21 V and at pH 2.55-3.35 and 10.10-12.30 are observed two electroreduction peaks. The electroreduction was evaluated to the complex BMDBM:Ni(II)/NH₄OH, in the presence of anionic, cationic and neutral surfactants. The complexation with Ni(II)/NH₄OH showed excellent increase in the current peak of reduction and in signal obtained. The anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS) provides an increase in the current of peak reduction. The conditions optimized to reduce the BMDBM in SWV were used in the development of methodologies for determining individual and simultaneous in sunscreen and human urine fortified. The determinations on samples to sunscreen showed good recovery with significant values of precision and accuracy. The complexation with Ni(II)/NH₄OH and the increase in proportion with ethanol of electrolyte support buffer BR enabled sensibility to the method. In simultaneous determination with octyl methoxycinnamate (OMC), the addition of cetyltrimethylammonium bromide is fundamental to promote the reduction of OMC. The increase in proportion of BR buffer and optimization of parameters electro analytics, allowed simultaneous determination of the BMDBM and octocrilene (OCR). The complexation with Ni(II) and the addition of SDS allows the detection of BMDBM in human urine fortified in the range of concentration of 10⁻⁸ mol L⁻¹. The proposed methodologies are precise and accurate, with good options for determining the BMDBM individually and simultaneously in sunscreen and human urine.

Keywords: Butyl Methoxydibenzoylmethane; Octyl Methoxycinnamate; Octocrilene; Square Wave Voltammetry; sunscreen.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A cada dia é maior o número de produtos comerciais que possuem em sua composição filtros solares. Tradicionalmente são usados protetores solares para tomar sol por mais tempo sem que apareçam os desagradáveis efeitos do eritema solar. Atualmente, estão sendo adicionados a outros produtos cosméticos para evitar que componentes ativos sensíveis à radiação solar se decomponham. Os filtros solares também são usados para estabilizar corantes e perfumes, impedindo que as possíveis reações promovidas por fótons se apresentem entre eles e os tensoativos do produto. Além do uso em cosméticos, os filtros solares, são utilizados na produção de plásticos, papel, pinturas, etc., para manter as propriedades quando expostos ao sol (SANCHEZ, M. C. ; CUESTA J.A. , 2000-2004).

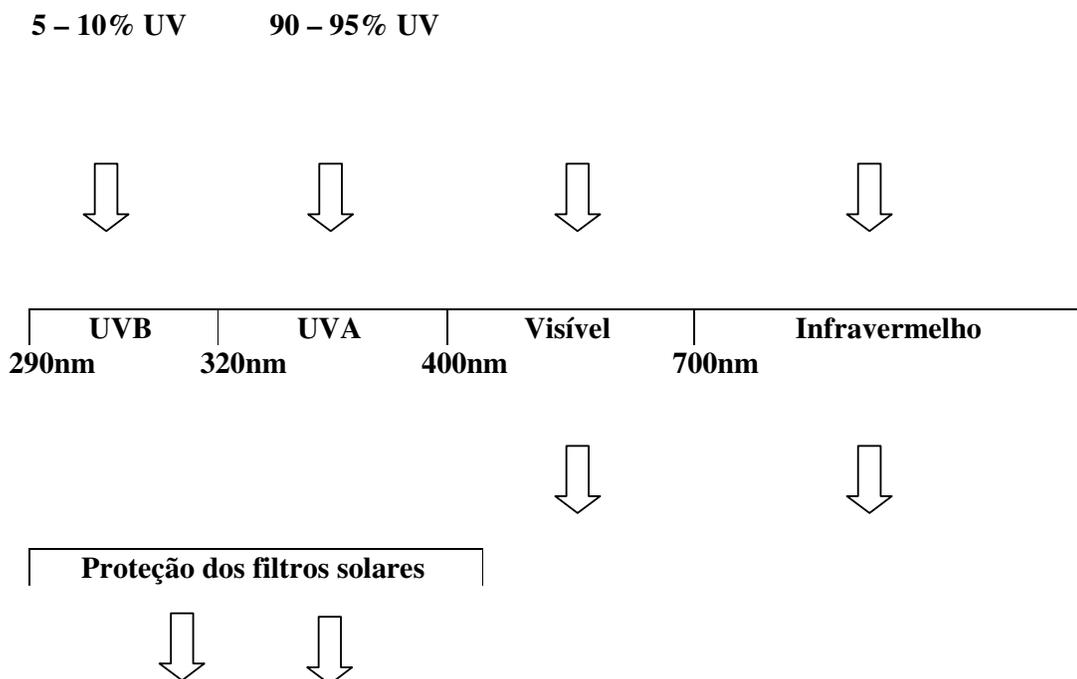
1.1 A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E SEUS EFEITOS SOBRE A PELE

A radiação ultravioleta (UV) é a fração da radiação solar que apresenta o menor comprimento de onda e uma maior energia. Divide-se em três zonas conhecidas como ultravioleta A (UVA), que vai de 400 a 320 nm, ultravioleta B (UVB), que vai de 320 a 280nm e a mais energética, a ultravioleta C (UVC) de 280 a 200nm. A zona UVA pode ser dividida em UVA I de 400nm a 340nm e UVA II de 340nm a 320nm. A radiação UVC é filtrada naturalmente pela camada de ozônio, não atingindo as camadas inferiores da atmosfera e, portanto, não causando danos aos seres vivos.

A radiação UVB é a responsável fundamental das queimaduras solares, podendo causar o envelhecimento prematuro da pele, formação de rugas, danos no colágeno e, inclusive surgimento de câncer. Em contrapartida, a radiação UVA, menos energética, favorece a aparição de manchas vermelhas e reações de fotossensibilização (SANCHEZ, M. C.; CUESTA, J.A., 2000-2004).

INTRODUÇÃO

Os efeitos que as radiações UV provocam na pele são mostrados pelo esquema abaixo:



Os filtros solares são importantes para proteger contra as radiações UVB e UVA, por que:

Os raios UVB são absorvidos diretamente pelo DNA, produzindo queimaduras e induzindo ao câncer de pele por meio de danos nos cromossomos.

Os raios UVA são absorvidos pelos cromóforos da pele, onde e quando produzem espécies de radicais livres. Implicando na indução de câncer de pele e envelhecimento da pele (SCI COSMETICS E COLLOIDS, February 2005).

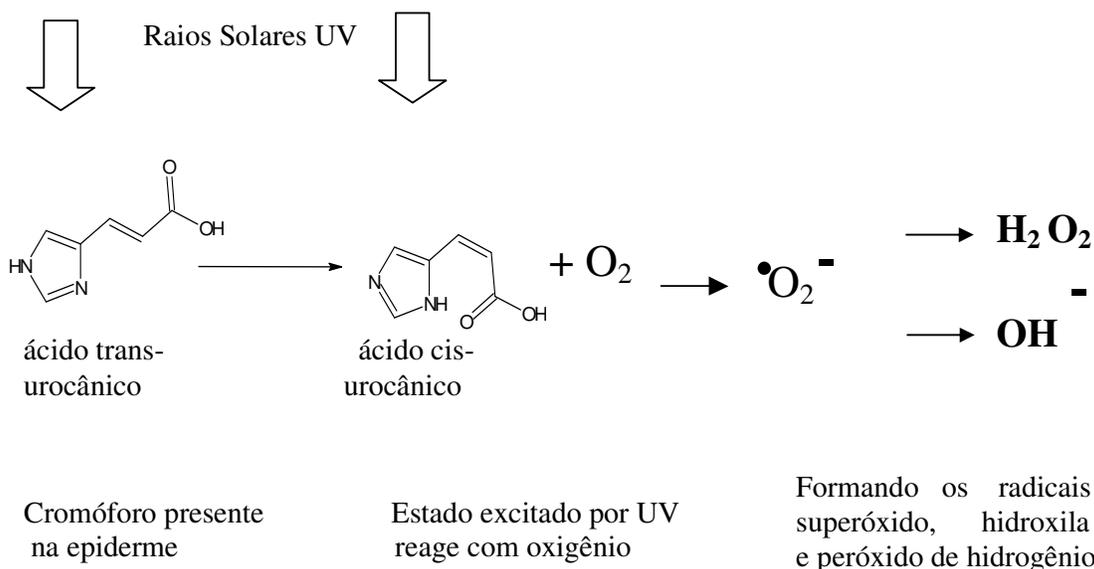
1.2 O BRONZEAMENTO DA PELE E OS EFEITOS TÍPICOS DA RADIAÇÃO UV

Em uma pele clara o bronzeamento se inicia após 15 minutos de exposição solar e é caracterizado pelo inchaço dos melanócitos. Com exposição prolongada, as células vacualizam-se, conduzindo a um aumento de escamação, aumento da espessura da pele, desalinhamento e desorganização dos queratócitos, inchaço das células endoteliais, com aparição, inclusive, de reações inflamatórias dérmicas. Estas reações se iniciam após 15

INTRODUÇÃO

minutos e ficam mais intensas transcorridas 24 horas, desaparecendo depois de 2 a 5 dias (SANCHEZ, M. C. ; CUESTA, J.A. , 2000-2004).

Os danos que os radicais livres provocam na pele são mostrados pelo esquema abaixo:



Danos à pele:

Degradação do colágeno devido à sabida ação dos radicais livres e como resultado a pele passa por um fotoenvelhecimento (SCI COSMETICS E COLLOIDS, February 2005).

1.3. OS FILTROS SOLARES

Para minimizar todos os efeitos até então citados, em muitos produtos cosméticos, como os protetores solares e, em todos os produtos bronzeadores, recorrem-se ao uso de filtros solares. Os filtros solares são definidos como substâncias que absorvem, refletem ou dispersam a radiação UVB e UVA.

Os protetores solares são produtos cosméticos que possuem em sua formulação filtros solares, que protegem à pele contra os raios UV nocivos à saúde, eliminando ou minimizando os efeitos que essa radiação causa ao ser humano (SALVADOR, A.; CHISVERT, A., 2005)

INTRODUÇÃO

Os filtros solares são classificados em químicos e físicos:

Os filtros solares químicos absorvem a luz (**Figura 1**) e são formados por moléculas orgânicas com grupos cromóforos na região do UV, e possuem elétrons pouco ligados. Estes grupos podem ser metoxi substituídos na posição orto ou para de um anel aromático. Esta estrutura absorve a energia eletromagnética alcançando um nível eletronicamente excitado, imediatamente retorna ao seu estado fundamental, devolvendo a energia em forma de uma radiação de comprimento de onda muito mais elevado na zona do infravermelho, percebendo-se um suave esquentamento na pele, ou melhor, uma fluorescência ou fosforescência a 450-480nm (SANCHEZ, M.C.; CUESTA, J. A. , 2000-2004).

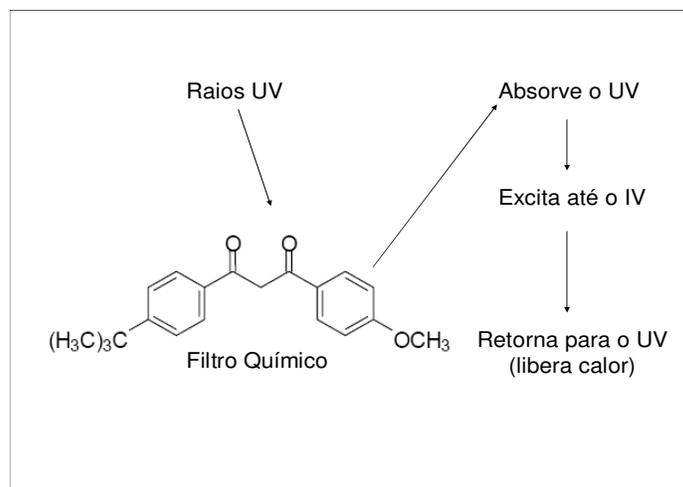


Figura 1: Mecanismo de atuação dos filtros solares químicos

Os filtros solares químicos aprovados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), são dos grupos dos aminobenzoatos, salicilatos, bezofenonas, derivados do dibenzoilmetano, cinamatos e acrilatos, por exemplo, as benzofenonas – 1, 2, 3, 4, 6, 9, 11, **butil metoxidibenzoilmetano**, etilhexil metoxocinamato, etilhexil salicilato, octocrileno, homosalato, isoamil pmetoxicinamato, metil antranilato, 4-metilbenzilideno cânfora, octocrileno, PEG- 25 PABA, ácido sulfônico fenilbenzimidazolono. As concentrações máximas permitidas, bem como, a radiação afetada são mostradas na **Tabela 1**. No Brasil a ANVISA regulamenta o uso de filtros solares, bem como, as concentrações máximas permitidas mas não determina nenhuma metodologia para a quantificação desses filtros em produtos cosméticos.

INTRODUÇÃO

Os filtros solares físicos, formam uma camada sobre a pele e, atuam refletindo ou espalhando os raios UV, sendo compostos basicamente por dióxido de titânio e óxido de zinco (**Figura 2**). Algumas dessas substâncias têm outras aplicações em cosmética como, por exemplo, base para maquiagem e pomadas contra irritações da pele em produtos infantis, recentemente estão sendo introduzidos como complementos dos filtros químicos em protetores solares de alta eficiência.

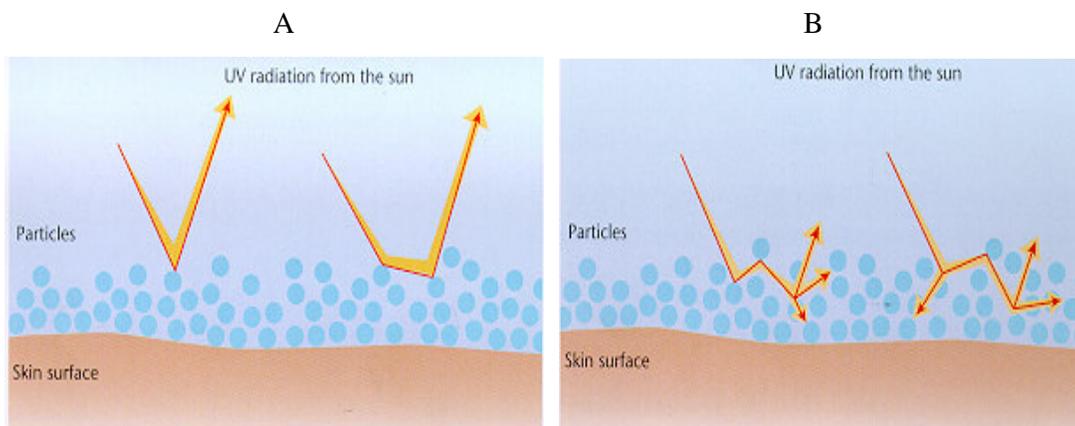


Figura 2: Mecanismo de atuação dos filtros solares físicos: (A) por reflexão e (B) por espalhamento

Tabela 1: Alguns filtros UV de uso permitido em protetores solares no Brasil e na Europa.

| Filtros Solares | % Máxima | | Radiação Afetada |
|-------------------------------------------|----------|----------|------------------|
| | Brasil | Europa | |
| Etil hexil dimetil PABA | 8 | 8 | UVB |
| Etil hexil salicilato | 5 | 5 | UVB |
| Etil triazonio | 5 | 5 | UVB |
| Homosalato | 15 | 10 | UVB |
| Etilhexil metoxicinamato | 10 | 10 | UVB/UVA |
| Octocrileno | 10 | 10 | UVA |
| Benzofenona-3 | 10 | 10 | UVB |
| Butil metoxidibenzoilmetano | 5 | 5 | UVA |
| 3-Benzilideno cânfora | 2 | 2 | UVB/UVA |
| 4-Metilbenzilideno cânfora | 4 | 4 | UVA |
| Bis-etilhexiloxifenolmetoxifenil triazine | 10 | 10 | UVB |
| Drometrisol trisiloxano | 15 | 15 | UVA |

Fonte: Abaco Vital

INTRODUÇÃO

1.4 FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR

A determinação do fator de proteção solar (FPS) é uma técnica de comprovação de eficácia do fotoprotetor para a porção UVB do espectroeletrromagnético. Diversos estudos vêm sendo realizados no sentido de padronizar uma metodologia para determinação do FPS quanto à radiação UVA, porém ainda não se alcançou um consenso nesta questão. No entanto, são muito importantes que as formulações fotoprotetoras alcancem ambos os espectros, UVA e UVB, da radiação solar (MURPHY, 2002).

A determinação do FPS no Brasil é regulamentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), atualmente de acordo com a resolução 237 de 2002, que preconiza a realização deste teste de acordo com a metodologia do FDA (Federal Register, norma FDA, may, 2003). O ensaio preconiza a utilização de uma formulação padrão contendo 8% de salicilato de homomentila (FPS 4,47); ou de acordo com a norma COLIPA (ref. 94/289, october 1994), uma formulação padrão contendo 2,7% de metoxicinamato de octila (FPS $3,7 \pm 0,3$) (JANOUSEK, 1990; ANVISA, 2002).

A determinação do FPS *in vivo* é realizada utilizando-se 20 voluntários sadios de ambos os sexos, com sensibilidade média a radiação UV. Prepara-se uma parte das costas de cada indivíduo (30 cm^2), de modo que em uma parte é aplicada a formulação em teste e a outra é o controle. Irradia-se com lâmpada UV (300 w), vinte minutos após a aplicação da formulação. O tempo para formação do eritema é observado e determina-se o FPS de acordo com a razão entre o tempo necessário de exposição à radiação UV para produzir eritema na pele protegida e o tempo de ocorrência do eritema na pele desprotegida (**Tabela 2**) (ANVISA, 2002).

Fórmula 1: Determinação do fator de proteção solar *in vivo* (adaptado de ANVISA, 2002).

$$\text{FPS} = \frac{\text{DME na pele protegida}}{\text{DME na pele desprotegida}}$$

DME: Dose mínima de radiação capaz de produzir eritema mínimo, em kJ/mol.

INTRODUÇÃO

Tabela 2: Critério de classificação do FPS segundo ANVISA, 2002.

| FPS | Classificação |
|----------------|---------------|
| $\geq 2 < 6$ | Baixo |
| $\geq 6 < 12$ | Moderado |
| $\geq 12 < 20$ | Alto |
| ≥ 20 | Muito alto |

Embora a metodologia de determinação *in vivo* seja a mais adequada e oficialmente utilizada na maioria dos países, ela é uma metodologia bastante dispendiosa e apresenta questões éticas por se tratar de testes com seres humanos.

A metodologia de determinação do FPS *in vitro* (MANSUR *et al.*, 1986) apresenta como vantagem o fato da não utilização de voluntários humanos, além de ser um método adequado para análises rotineiras no desenvolvimento de formulações e de controle de qualidade como mostra a **Fórmula 2** e a **Tabela 3**. É um método rápido e que apresenta boa correlação com a determinação do FPS *in vivo* (GARCIA *et al.*, 1990; SANTOS *et al.*, 1999; BARTH, 2000).

Fórmula 2: Cálculo do FPS segundo Mansur (MANSUR, 1986)

$$FPS = FC \cdot \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \cdot 2 \cdot I(\lambda) \cdot Abs(\lambda)$$

onde:

FC = fator de correção (igual a 10).

EE(λ) = efeito eritomatogênico da radiação no comprimento de onda λ .

I(λ) = intensidade de luz solar no comprimento de onda λ .

Abs(λ) = leitura espectrofotométrica da absorbância da solução da preparação no comprimento de onda λ .

Os valores de EE (λ) X I (λ) são tabelados e descritos em relação a cada comprimento de onda de leitura.

INTRODUÇÃO

No método *in vitro* utiliza-se a espectrofotometria na região do UV, medindo-se a absorvância de uma solução da formulação nos comprimentos de onda da região do UVB 290, 295, 300, 305, 310, 315, 320 nm (MANSUR, *et al.*, 1986).

As formulações fotoprotetoras são classificadas segundo a ANVISA, de acordo com o FPS apresentado na **Tabela 2**. As formulações comercializadas devem ser rotuladas de acordo com esta orientação.

Tabela 3: Relação entre efeito eritematogênico e intensidade da radiação em cada comprimento de onda (λ) (MANSUR, *et al.*, 1986).

| $\lambda(\text{nm})$ | EE (λ) X I (λ) |
|----------------------|------------------------------------|
| 290 | 0,0150 |
| 295 | 0,0817 |
| 300 | 0,2874 |
| 305 | 0,3278 |
| 310 | 0,1864 |
| 315 | 0,0839 |
| 320 | 0,0180 |
| $\Sigma =$ | 1,0000 |

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FOTOQUÍMICA DO BM DBM

O derivado mais usado do dibenzoilmetano (DBM) em produtos de proteção solar é o butil metoxidibenzoilmetano (**BM DBM**) encontrado com nomes comerciais como Avobenzona, Parsol 1789, Neo Heliopan 357, Eusolex 9020. Algumas de suas propriedades são mostradas na **Tabela 4**.

Tabela 4: Propriedades do BM DBM.

| | |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aspecto | Pó cristalino, de cor desde branco até amarelo pálido, com fraco odor aromático |
| Pureza | > 95% |
| Ponto de fusão | 81-86 °C |
| Absorbância de raios UV | 355-359 nm |
| Ponto de ebulição | > 100 °C |
| Solubilidade | Óleo de parafina (1%), isopropanol e etanol (2%), Miristato de isopropila (IPM) (6%), decil oleato (10%), etilhexil salicilato (14%), triglicérido caprílico/ caprínico (16%), etilhexil metoxicinamato (18%), homosalato e isoamil p-metoxicinamato (20%), octocrileno (27%) e metil antranilato (33%). |
| Insolubidade | Água, glicerina e óleo mineral |
| Absorção máxima | 357 nm |
| Toxicidade DL50 (oral) | > 5g / kg |

Fonte: Abaco Vital e FLOR, J. et al, 2007

As soluções de BM DBM contém uma mistura, em equilíbrio, das formas Ceto (C) e Enol-Quelado (EQ) (**Figura 3**), sendo a forma EQ dominante em uma larga escala de ambientes.

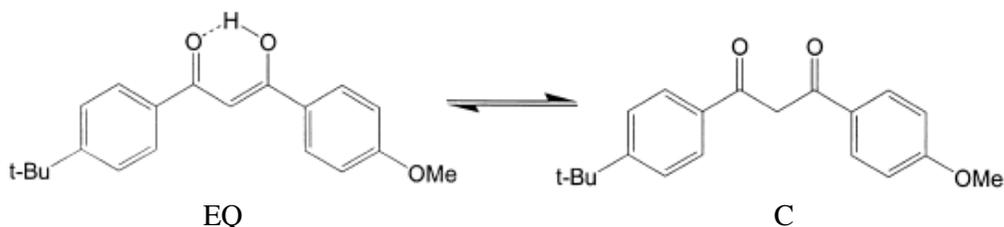


Figura 3: Formas isoméricas do BM DBM. Soluções de BM DBM contém em equilíbrio térmico as formas EQ e C. A forma EQ (isômero-Z) mostrada na **Figura 5** é dominante e usualmente demonstra ser >90% do BM DBM presente.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fotoestabilidade do BM DBM é sensível a propriedades como (polaridade prótica ou não-prótica) do ambiente do solvente e também à presença de outros solutos (DEFLANDRE, A. et al, 1988 e SCHWACK, W. et al, 1995).

A forma EQ indica uma forte absorção na região de UVA com máximo por volta de 355 nm (Figura 4), enquanto que a forma C absorve fortemente na região ao redor de 260 nm, mas com uma cauda de absorção que se estende nas regiões de UVB e UVA .

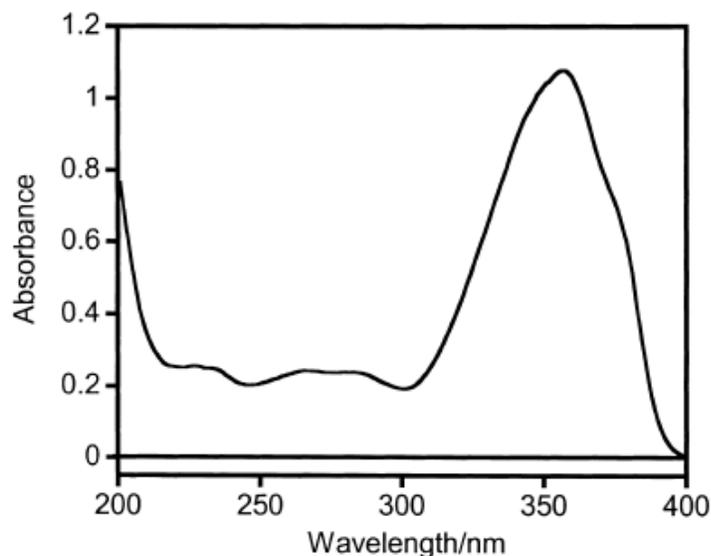


Figura 4: Espectro de absorção para a forma EQ do BM-DBM ($\approx 33\mu\text{M}$) em acetonitrila.

A forma enol não-quelado (ENQ) (**Figura 5**), também são possíveis, embora tenham uma existência transiente, como revelado por estudos de fotodecomposição com luz de laser (ANDRAE, I. et al, 1997). A fotoquímica dos derivados do DBM é complexa (SCHAWACK, W. et al, 1995 e ANDRAE, I. et al, 1997), especialmente porque os vários isômeros e tautômeros possuem propriedades fotoquímicas diferentes (CANTRELL, A. ; MACGARVEY, D.J. , 2001).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

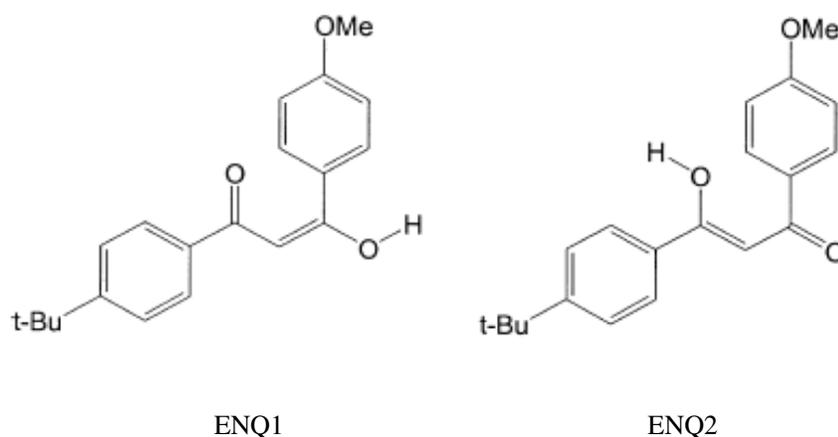


Figura 5: Formas ENQ do BM DBM. ENQ1 (isômero-E) e ENQ2 (isômero-Z)

Aspectos cinéticos da degradação da forma ENQ do BM DBM foram relatados pela fotodecomposição através da luz de laser a 355nm. Observa-se a formação de um estado triplet da forma C em soluções de BM DBM, a partir da excitação a laser a 266 nm, com, conseqüente, formação de um único oxigênio quando as soluções são excitadas nestes comprimentos de onda. Essas espécies de enol não-quelado (ENQ) são formadas pela quebra de uma ligação simples do anel por rotação da forma (ENQ2) ou por isomerização sobre a dupla ligação C=C (**Figura 6**). Propõe-se que ENQ2 pode reverter-se a EQ, por um processo rápido, pela rotação sobre aquela ligação simples. Conseqüentemente, é atribuído a espécie transiente observada, a forma ENQ1, formada pela isomerização sobre a dupla ligação C=C. Propõe-se que essa reversão de ENQ1 a EQ envolve um pré-equilíbrio entre ENQ1 e ENQ2, suportados por estudos de dependência da temperatura (CANTRELL, A.; MACGARVEY, D.J., 2001).

A cinética de deteriorização do ENQ1 em solventes não-polares, como tolueno e ciclohexano, são uma mistura de 1ª-ordem e 2ª-ordem e o componente 2ª-ordem é muito mais evidente em solventes não-polares do que em solventes polares (CANTRELL, A.; MACGARVEY, D.J., 2001).

Dados cinéticos de absorção do UV-VIS em 355nm com excitação a laser em soluções de BM-DBM revelam que o intermediário ENQ reverte-se a EQ através dos processos de 1ª-ordem e 2ª-ordem, ambos indicando energias de ativação negativa. (CANTRELL, A.; MACGARVEY, D. J., 2001).

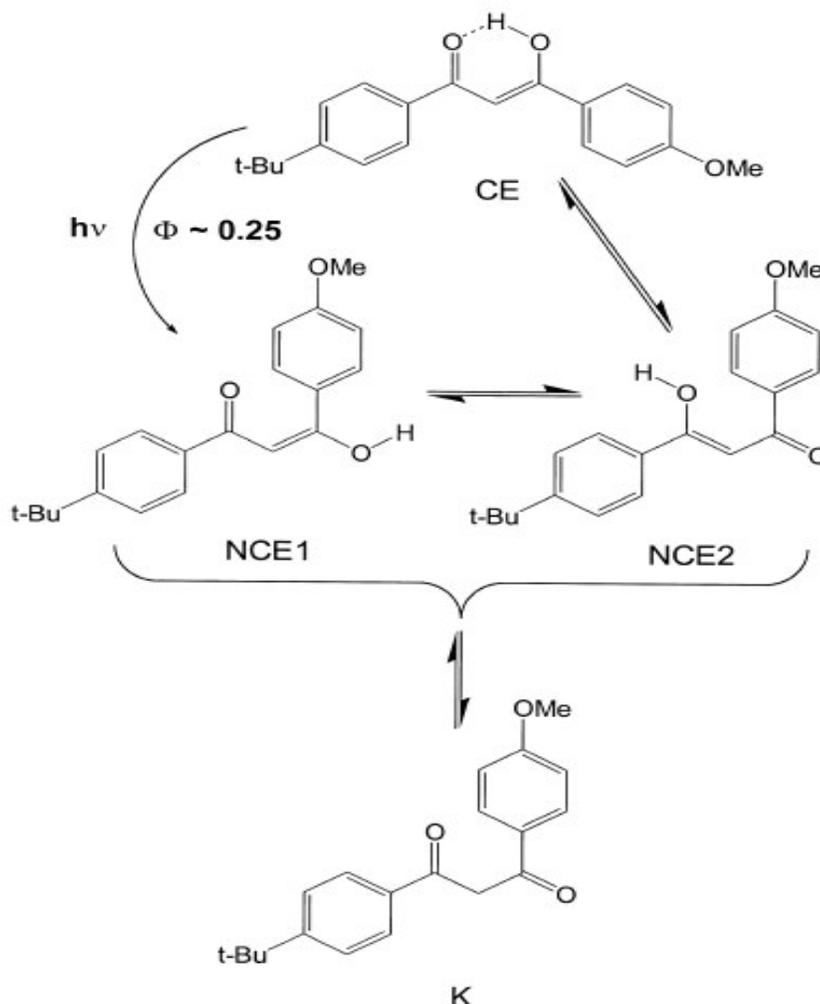


Figura 6: O componente de 1^a-ordem da deterioração de NCE1 pode envolver um pré-equilíbrio que implica na formação de NCE2. A fácil rotação da ligação simples dentro de NCE2 rende a forma de CE. Existe a possibilidade que um pseudo 1^a-ordem do NCE1 esteja implicado no processo e CE está envolvido na deterioração do NCE1 ao CE, não sendo governada num período curto. As designações NCE1 e NCE2, incluem os isômeros equivalentes como os grupos metoxi e t-butil que são intercambiados. A forma K pode também estar em equilíbrio direto com o CE.

A fotodecomposição do BM DBM tem sido atribuída à formação de radical livre, resultado das reações de quebra na posição α , seguida de fotoexcitação da forma C do BM DBM (SCHWACK, W. et al, 1995 e ROSCHER, N.M. et al, 1994).

Os filtros UVA são raros e não suficientemente fotoestáveis, CHATELAIN, E.; GABARD, B. investigaram a introdução de Tinosorb S (Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazina) em um protetor solar contendo BM-DBM para avaliar a fotoestabilidade. O protetor

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

foi irradiado com uma fonte ótica filtrada da luz de xenônio (irradiação UV ajustada em 1 dose eficaz média [DEM]/min) . O fator de proteção ao sol FPS foi avaliado espectrometricamente e através de métodos cromatográficos após a irradiação, ficou demonstrado que o Tinosorb S impediu a fotodegradação do BM-DBM , conduzindo a uma relação sustentada do FPS e do filtro UVA mesmo após irradiação com doses de até 30 DEM.

Estudos realizados por SCALIA, S. et al, mostram o efeito da complexação de ciclodextrina na degradação fotoinduzida e produção de radicais livres pelo agente do protetor solar butil metoxidibenzoilmetano (BM DBM). Para o estudo foi preparada uma solução com o complexo BM DBM e hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP- β -CD) e caracterizada por difração de Raios-X e análises térmicas. Amostras livres ou complexadas com BM DBM foram expostas por duas horas em luz solar simulada. A espectroscopia de ressonância paramagnética (rotação-captura/elétron) foi utilizada para avaliar a formação de radicais e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para medir a extensão da fotodegradação do BM DBM. Os resultados obtidos demonstraram que os radicais livres gerados pelo BM DBM, quando exposto em luz solar simulada, são efetivamente varridos pela inclusão do agente do protetor solar dentro da cavidade (HP- β -CD). Na adição, a fotodegradação do BM DBM foi reduzida de 63,1% para 27,6%, pela complexação, com HP- β -CD para a solução e emulsão preparadas.

2.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FILTROS UV

No decorrer dos anos, houve a necessidade de desenvolvimento de metodologias analíticas para identificação e quantificação de filtros solares em cosméticos, devido à necessidade de controlar a qualidade de uma grande quantidade de produtos cosméticos lançados no mercado, contendo em sua composição diferentes filtros UV, com uso aprovado em vários países.

No final dos anos 60, a principal técnica utilizada para identificação de diversos filtros solares foi à cromatografia de camada delgada (CCD). O filtro metil fenilbenzaxazolo foi isolado através da CCD por EIDEN, F. et al, 1969 identificando os espectros infravermelho e ultravioleta e quantificando por métodos gravimétricos e fotométricos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um método usando a CLAE foi desenvolvido por RASTOGI, S.C.; JENSEN, G.H., 1998 para identificação de vinte filtros UV, empregando para a análise dos filtros UV uma coluna empacotada com polímero, emparelhamento de íon e eluição gradiente, seguido de detecção por arranjo de diodo. Não encontraram problemas para analisar 24 filtros UV em produtos de proteção solar.

Utilizando cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM) e a ressonância magnética nuclear protônica (RMN), MASSE, M.O. et al, 2001 identificaram filtros solares derivados do ácido p-aminobenzóico (PABA), PEG-25 PABA, gliceril PABA, etil dihidroxipropil PABA e octil dimetil PABA) utilizando amostras de padrões comerciais.

Várias técnicas foram utilizadas ao longo do tempo para determinação de filtros UV em produtos de proteção solar, sendo a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) a técnica mais utilizada.

A determinação do ácido 4-amino benzóico, em urina, foi conseguida através de um método enzimático desenvolvido por BANDO, N. et al, 1990, através do uso do 4-aminobenzoato hidroxilase para converter o ácido 4-aminobenzóico em 4-hidroxilamina. A subsequente conversão de 4-hidroxilamina em corante indofenol para ser quantificado colorimetricamente. O método é reproduzível e a resposta do ensaio é linear para até 40 $\mu\text{mol/L}$. O método minimiza eficientemente interferências, um problema corrente em métodos colorimétricos.

A cromatografia eletrocínica micelar foi utilizada por PIETTA, P. G., et al, 1995 para determinação de protetores solares em produtos cosméticos. O método otimizado envolveu a presença de um surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (DSS) 30 mM e um modificador orgânico acetonitrila 2,5% (v/v) em eletrólito suporte tampão fosfato 18 mM (pH=7,0), e foi aplicado para determinação dos filtros UVA e UVB 2,4-dihidroxi-benzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona-5-ácidosulfônico, 2-fenilbenzimidazolone-5-ácido sulfônico, 1-(4-terc-butilfenil)-3-fenil-1,3-propadiona e **butil metoxidibenzoilmetano**. A identificação foi conseguida com um espectro UV em linha. As recuperações foram entre 88 e 92% e o limite de detecção foi abaixo de 0.15 mg/ml.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A análise do 2-etilhexil-p-metoxicinamato (EHMC) usando a CLAE e espectroscopia Raman foi experimentada e comparada por CHENG, J. et al, 1997. O (EHMC) tem uma forte exposição ao sinal Raman, esse sinal surge claramente em ambas, soluções de EHMC em etanol bem como em loções comerciais de protetores solares desse filtro. Um método para detecção direta e análise do EHMC foi desenvolvido usando a espectroscopia Raman e validado pela correlação das intensidades Raman com ensaios por CLAE para uma série de protótipos de formulações de proteção solar. Para os ensaios da CLAE foram usados coluna de octadecil sílica (ODS), detecção UV a 308 nm, fase móvel composta por 85:14,5:0,5 de metanol-água-ácido-acético com um fluxo de 1,5 mL/min. Foi utilizado o método capilar via detecção Raman e o método de fibra ótica via detecção Raman e a intensidade de regressão linear dada pela equação: $Y = 0,2082X - 0,0202$, onde X é a concentração de EHMC em % (m/m), e Y é a intensidade Raman relativa. O coeficiente de correlação para a equação da regressão linear é 0,9993. Baseado nessas informações é possível empregar a espectroscopia Raman como método de controle em produção comercial de produtos contendo EHMC.

Uma nova técnica foi desenvolvida por FELIX, T., et al, 1998 para determinação de benzofenona-3 e seus metabólitos, em urina, usando microextração em fase sólida (MEFS) combinada com cromatografia em fase gasosa-captura de íon quadrupolo e espectrometria de massa (CGEM). Três espécies de fibras (MEFS) foram usadas e comparadas nesse estudo. Parâmetros para a detecção foram examinados, em meio aquoso, como tempo de equilíbrio, extrações múltiplas para uma via vs. diferentes vias, a temperatura e os tempos máximos de desorção, e os efeitos de sal e solvente na eficiência da extração. Amostras de urina humana foram fortificadas com soluções padrões de benzofenona-3 e analisadas através do método de (MEFS) para determinar a faixa linear, limite de detecção e precisão. As determinações da faixa linear foram de 10 a 1000 ng/ml com precisões de desvio médio padrão relativo de 7%. Finalizando, o método foi aplicado a urina em espécime de um ser humano, sendo detectado para ambos MEFS e EFS 260 e 200 ng/ml para benzofenona-3 e 2-4-dihidroxibenzofenona, respectivamente.

A espectrometria ultravioleta derivativa de segunda ordem foi utilizada por AZEVEDO, J. A., et al, 1999 para determinação dos filtros UVA e UVB 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-ácido sulfônico (BZP) e 2-fenilbenzimidazolono-5-ácido sulfônico (PBS),

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

respectivamente, em diferentes solventes e comprimentos de onda. O método usado para a determinação do BZP em etanol a 95% foi o pico-zero (PZ) a 356,0 nm e para o PBS, o solvente usado foi trietanolamina 0,1 mol L⁻¹ e os métodos foram o PZ a 317,5 nm e o pico-pico (PP) de 317,5-323,0 nm. Os resultados estatísticos para o método mostram linearidade de 0,9999 e uma precisão média de 1,12% (PZ) para BZP e 0,55% (PZ) e 0,63% (PP) para o PBS. As recuperações médias para BZP e PBS foram de 97,28% (PZ), 103,13% (PZ) e 103,71% (PP), respectivamente.

Um novo método analítico para determinação de p-aminobenzoato e cinamato, em matriz cosmética, por extração de fluido supercrítico (EFS) e cromatografia capilar eletrocínica micelar (CCEM) foi proposto por WANG, S. P.; CHEN, W. J., 2000. Os filtros UV foram extraídos por (EFS) e analisados por (CCEM) e CLAE. Metanol e ácido acético foram usados como modificador na EFS e as recuperações da EFS foram entre 98,43 a 101,83% com boa reprodutibilidade (desvio padrão relativo, DPR=0,94-1,77%) foram obtidos. O método CCEM ofereceu uma boa resolução ($R_s=1,44$) e aceitáveis limites de detecção na faixa de 157 a 828 ng/ml. A comparação entre os resultados obtidos por CCEM e CLAE com relação a especificidade, sensibilidade e reprodutibilidade a CLAE se mostrou melhor, mas a CCEM é mais rápida, efetiva e econômica que a CLAE. A técnica analítica proposta foi aplicada para a determinação de PABA e cinamato em 10 produtos de proteção solar usando análise direta e determinação por adição de padrão.

Um procedimento de fluxo de injeção isodiferencial foi desenvolvido para a determinação de dois filtros UV (oxibenzona e 2-etilhexil-4-metoxicinamato) em formulações de protetores solar, baseada na aproximação isodiferencial, usando a espectrometria ultravioleta derivativa, por CHISVERT, A, et al, 2001. O uso do espectro da derivativa segunda permitiu uma determinação seletiva dos analitos, livre de interferências da matriz e sem pré-tratamento das amostras. Foram preparadas soluções padrões dos analitos e analisadas pelo procedimento proposto para verificar os comprimentos de onda apropriados. O procedimento foi validado comparado com a CLAE. A sensibilidade para a oxibenzona, determinada pelo método proposto foi de $(9,2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$ ml μg^{-1} , e o limite de detecção instrumental foi 0,5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ e para o 2-etilhexil-4-metoxicinammato a sensibilidade foi de $(4,6 \mu \pm 0,1) \times 10^{-5}$ ml μg^{-1} e o limite de detecção de 2,1 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A determinação espectrométrica de oxibenzona em protetores solar, baseada na reação com níquel II, injeção de fluxo (IF) e injeção sequencial (IS) foi proposta por CHISVERT, A. et al, 2001. O método proposto é baseado na reação de complexação entre oxibenzona e Ni(II) em meio amoniacal. As condições otimizadas para IF foram (0,02-0,12 g do protetor solar dissolvido em etanol e completado o volume para 25 mL, injetado alíquota de 200 μ L no canal duplo IF com filtro de 0,45 μ m. Ni (II) 0,02 M em 20:80 água:etanol e solução de NH₃ 1.0 M em 20:80 água:etanol sendo, respectivamente, aspirado por cada canal. A determinação foi conduzida a 376 nm usando padrões de oxibenzona em etanol (faixa de trabalho de 50 μ g/mL). Para a IS foram usadas soluções padrões de 40 μ g/mL . Ni(II) 0,01 M em 20:80 água:etanol e solução de NH₃ 0,5 M em 20:80 água:etanol foram aspiradas para conduzir à reação colorimétrica. As medidas de absorbância foram efetuadas em 376 nm e corrigidas a 700 nm para minimizar os efeitos refrativos indexados pelas variações. A curva de calibração obtida pelo padrão interno para o método (IS) foi linear na faixa de trabalho (50 μ g/mL) com $r^2 = 0,9990$, sensibilidade estimada pela inclinação da curva de calibração foi de 0,0115 mL/ μ g e recuperações de 100 \pm 5% para cinco amostras de protetores solar. Para o método (IF) $r^2 = 0,998$, RSD na faixa de 1,5-3,5% . Os resultados do método proposto foram comparados com a CLAE mostrando-se eficiente. O filtro UV **butil metoxidibenzoilmetano** não pode estar presente na formulação cosmética pois sua banda de absorbância se sobrepõe ao complexo Ni(II)-oxibenzona.

Análises de injeção sequencial para benzofenona-4 (BZ4) e ácido sulfônico fenilbenzilmidazalone (PBS) em protetores solar spray através de extração em fase sólida (EFS) acoplada espectrometria ultravioleta foi realizado por CHISVERT, A. et al, 2002. A eluição seletiva para ambos foi realizada por extração em fase sólida em linha, por retenção com microcoluna SAX e separação por variação de pH na eluição. A sensibilidade obtida foi de 0,042 \pm 0,001 mL/ μ g para o PBS e 0,0159 \pm 0,0003 mL/ μ g para BZ4. Os limites de detecção foram de 1,6 μ g/mL para PBS e 0,6 μ g/mL para BZ4. Os desvios padrões relativos foram de 1-6% para PBS e 1-12% para BZ4. O método foi validado comparando as concentrações determinadas dos protetores solar com a CLAE.

Um procedimento sensível de injeção de fluxo (IF) foi desenvolvido por TOWNSHEND, A. et al, 2002 para determinação do filtro UV octil dimetil PABA em

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

formulações cosméticas, baseado em quemiluminescência (QL) induzida por permanganato de potássio em ácido sulfúrico. Ambos, segunda-ordem e gráficos de calibração log-log foram utilizados para realizar as análises. Noventa injeções por hora podem se conduzidas, em média uma amostra colocada a 18 h^{-1} se cinco injeções de soluções são realizadas. O limite de detecção (3σ) foi de 25 ng/mL . Foram estudados os efeitos da matriz e outros filtros UV. Formulações contendo o filtro octil dimetil PABA foram analisadas pelo método proposto IF-QL e pelo método de referência CLAE, dando resultados comparáveis.

A cromatografia em fase gasosa (CG) foi usada por LAMBROPOULOU, D. A. et al, 2002 para determinação dos filtros UV 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona e ácido octildimetil-p-aminobenzóico em águas de piscina e de banho através da microextração em fase sólida (MEFS). O método foi desenvolvido para determinação de traços dos referidos filtros UV em água, empregando (MEFS) e (CG) com ionização de chama e detecção com espectrometria de massa (EM). Foram investigados muitos dos parâmetros que afetam o processo de (MEFS), como tempo de desorção, perfil do tempo de extração, aditivos de sais, pH e temperatura. As camadas de fibras poli(dimetilsiloxilana) $100\text{-}\mu\text{m}$ e poliacrilato $85\text{-}\mu\text{m}$ foram as que se mostraram mais eficientes para a extração de ambos os compostos em matrizes aquosas. As curvas de calibração estiveram linear na faixa de $10\text{-}500 \mu\text{g/L}$ obtidas para os dois compostos e valores típicos de desvio padrão relativo de $5\text{-}9\%$ para ambos os modos de extração. As recuperações foram de $82\text{-}98\%$, com limites de quantificação abaixo de $1 \mu\text{g/L}$. A comparação com o método proposto e a convencional extração em fase sólida multiresidual mostram resultados satisfatórios para resíduos de filtros solares em água.

A determinação de traços do filtro UV ácido 2-fenilbenzimidazolone-5-sulfônico em amostras de urina humana, em linha, através da extração em fase sólida (EFS) acoplada à detecção fluorimétrica foi proposta por VIDAL, M. T. et al, 2003. A separação foi realizada com microcoluna SAX, sendo o analito retido e eluído seletivamente. A determinação foi conduzida destituída de qualquer reação de derivação, medindo diretamente a fluorescência inerente do analito. Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram de 301 e 681 nm , respectivamente. A calibração da adição padrão foi realizada, em linha, dentro do sistema, e foi requerida uma única solução padrão. O limite de detecção foi de 12 ng/mL . O método foi

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

satisfatoriamente usado para determinar o filtro UV em amostras fortificadas e não fortificadas, destituídas de qualquer pré-tratamento. Os DPR foram da ordem de 2 a 13%.

A extração por fluido supercrítico (EFS) e eletroforese capilar (EC) foi usada na determinação de benzofenonas em matriz cosmética por WANG, S. P. ; LEE, W. T., 2003. Os filtros foram extraídos por (EFS) e analisados por eletroforese de zona capilar (EZC) e por CLAE. Esse estudo foi aplicado para identificar benzofenonas em matriz cosmética e, simultaneamente, investigar o procedimento de migração na (EZC). Foi adicionado surfactante, não iônico, (Tween 20) para otimizar a separação na (EZC). Na EFS foi usado modificador com 2,5% de dióxido de carbono e 10% de ácido fosfórico aquoso-metanol (1:1) como fluido supercrítico. As recuperações reais foram de 92% com desvios padrões relativos inferiores a 4%. Essa técnica analítica foi também aplicada para análise de benzofenonas em dez protetores solar comerciais.

A determinação espectrométrica indireta do ácido p-aminobenzóico em formulações de protetores solares através de análises, de injeção seqüencial, foi conseguida por SALVADOR, A. et al, 2003. A determinação é baseada na reação do PABA com hipoclorito em meio ácido e, subsequente, medida do cloro residual pela reação com o-toluidina. As variáveis experimentais envolvendo a análise de injeção seqüencial (AIS) como volumes de amostra e reagentes, razão fluxo de propulsão, duração da espiral de reação e concentração adequada de reagentes foram estudadas. A AIS foi linear numa faixa de 20 µg/mL (limite de detecção $3s_{y/x}/b$) de 1,0 µg/mL e mensuradas por direta 55 injeções h⁻¹. O método proposto foi validado através de resultados comparados com a CLAE procedimento usado como referência.

Recentes estudos em animal e *in vitro*, reportaram a semelhante atividade ao estrogênio de filtros químicos usados nas preparações de protetores solares. Foram investigados, por JANJUA, N. R. et al, 2004, três filtros solares benzofenona-3 (BF-3), metoxicinamato de octila (MCO) e 3-(4-metilbenzilideno) cânfora (4-MBC) quanto à absorção e influência nos níveis de hormônios reprodutivos endógenos, em seres humanos, após aplicação tópica. Em duas semanas foram estudados 32 voluntários, sendo 15 homens jovens e 17 mulheres pós-menopausa, através de uma determinada aplicação tópica diária em todo o corpo de 2 mg/cm² da formulação básica do creme, nas primeira e segunda semanas dos três filtros a 10% (m/m).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As concentrações máximas no plasma foram de 200 ng/mL de BF-3, 20 ng/mL de 4-MBC e 10 ng/mL de MCO para as mulheres e de 300 ng/mL de BF-3, 20 ng/mL de 4-MBC e 20 ng/mL de MCO para os homens. Todos os filtros foram detectados na urina. Os hormônios reprodutivos FSH, LH ficaram inalterados, mas diferenças menores nos níveis de testosterona foram observadas entre as 2 semanas. Uma diferença menor nos níveis de estradiol e β inibidor, no soro, foram observadas em um único homem. Essas diferenças nos níveis dos hormônios não relatadas para a exposição de protetores solares. Estradiol e testosterona foram medidos por análise de imunorádio, soro FSH, LH e SHBG foram medidos por análise imunofluorométrica.

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), permite a determinação simultânea de filtros solares presentes em produtos cosméticos e também em outras matrizes como, urina, fluidos biológicos, plasma, epiderme humana e águas residuais.

O método de CLAE foi empregado para a comparação da fotoestabilidade de cinco agentes de protetores solar por VANQUERP, V. et al, 1999 após irradiação seletiva dos filtros benzofenona-3, PEG-25 PABA, octil dimetil PABA, 4-metilbenzilideno cânfora e **butil metoxidibenzoilmetano**, em níveis na faixa de 25-60 μ M. Os ensaios foram conduzidos usando coluna C₈ com fase móvel metanol-água, detector ajustado para o comprimento de onda de 300 nm. Os ensaios foram lineares com os seguintes limites: 0,2 μ g/mL para benzofenona-3, 1 μ g/mL para PEG-25 PABA, 0,15 μ g/ml para octil dimetil PABA, 0,1 μ g/mL para metilbenzilideno cânfora e 0,05 μ g/mL para **butil metoxidibenzoilmetano**. O cálculo da meia-vida indicam uma boa fotoestabilidade dos protetores estudados e permite a classificação entre os mesmos.

Um procedimento rápido de extração por fluido supercrítico (EFS) para isolamento de cinco agentes mais comuns em protetores solar (2-etilhexil-p-dimetilaminobenzoato, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-etilhexil-p-metoxicinamato, 4-metilbenzilideno cânfora e **4-terc-butil-4'-metoxidibenzoilmetano**), foi proposto por SCALIA, S., 2000. Foram investigados os fatores que afetam a eficiência da EFS indicados para as recuperações desses filtros, que são afetados principalmente pela pressão supercrítica do CO₂ e pelo método de captura. Os protetores solares foram analisados por CLAE em coluna de fase reversa, subsequentemente,

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

extração dos produtos cosméticos com CO₂ a 250 bar e 40 °C, usando sequencialmente uma coluna C₁₈ eluida com metanol-acetonitrila-tetrahidrofurano-água (45:10:10:35, v/v) com 0,5% de ácido acético (v/v), fluxo médio de 0,4 mL/min e tempo total de retenção de 12 minutos. O método de EFS teve uma recuperação de 94,8%, rendimento elevado comparado com a extração líquida convencional e, exibiu uma precisão superior de 5,3% de desvio padrão relativo. As curvas de calibração para cada filtro foram lineares na faixa de 45-80 µg/mL e 450-800 µg/mL, com coeficientes de correlação de 0.996.

A determinação de três agentes de proteção solar através de extração auxiliada por microondas (EAM) e CL, foi obtida por SHIH, Y.; CHENG, F. C., 2000. Após extração dos filtros solares (octil metoxi cinamato, benzofenona-3 e 4-metilbenzilideno cânfora) os extratos foram analisados por CL provida de coluna C₁₈, eluida com acetonitrila-água (90:10, v/v) e fluxo médio de 90 µL/min. As curvas de calibração das áreas de pico vs. concentração foram na faixa de 0,2-80 µg/mL, com tempo máximo de retenção do último analito de 4 min. A precisão dos ensaios foi de 40 µg/mL variando numa faixa de 1,5 a 2,2% dependendo do agente de proteção solar e, os limites de detecção foram de 2,0-4,0 ng/mL.

A CLAE em fase reversa e a densimetria de absorção ultravioleta foi utilizada por WESTGATE, E.; SHERMA, J., 2000 para determinação do octilsalicilato (OS) em loções. Foi utilizado coluna C₁₈ ligada com sílica gel com um pré-adsorvente ou concentrador e indicador fluorescente, fase móvel com diclorometano-metanol (1:1). O coeficiente de correlação das curvas de calibração foi em média de 0.998. A exatidão do método foi validada através da recuperação de um branco da loção fortificado com 0,900% de OS. Sendo o resultado analítico de 0,983%, com erro representativo de 0,778% e uma recuperação de 99,2%.

A determinação de seis filtros UV (sulisobenzona, oxibenzona, octil dimetil PABA, octil metoxicinamato, octil salicilato e homosalato), de uso autorizado em formulações de proteção solar, foi conseguida através CLAE com detecção espectrofotométrica por CHISVERT, A. et al, 2001. Foi utilizada a fase estacionária C₁₈ e fase móvel com etanol-água-ácido acético (70:29,5:0,5) com fluxo médio de 0,5 mL/min e as medidas UV conduzidas a 313 nm. O tempo requerido para a análise foi de 25 min e os limites de detecção entre 0,2 e 2,0 mg/L, exceto para sulisobenzona que apresentou limite de detecção de 20 mg/L. O

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

procedimento proposto é exato, seguro e o método analítico é natural pois não envolve solventes orgânicos tóxicos.

A técnica CLAE com detecção UV foi utilizada para determinação quantitativa dos filtros solares octil dimetil PABA (ODP), homosalato (HS) e octil salicilato (OS) em produtos de proteção solar por MASSE, M. O ; BORREMANS, M. H., 2001. As amostras dos protetores foram solubilizadas em metanol, levadas ao ultra-som por 20 min. e centrifugadas para obter uma solução límpida. Foi usada uma coluna C₁₈, fase móvel metanol-água (85:15, v/v), temperatura de 35 °C, fluxo de 1 mL/min, detecção de 310 a 317 nm para os filtros analisados. Os fatores de regressão R² foram de 0,9996 (ODP), 0,9999 (HS) e 0,9997 (OS) e as recuperações foram de 102,2% (ODP), 98,53% (OS) e 105,88% (HS) com DPR entre 1,62-2,35%.

A determinação dos filtros benzofenona-4, benzofenona-3, **butil metoxidibezoilmetano**, octildimetil PABA, octil metoxicinamato, homosalato e octil salicilato foi conseguida por CHISVERT, A. et al, 2001 utilizando a CLAE, com detecção UV, fase estacionária C₁₈ e fase móvel isocrática etanol-água-ácido acético (70:29.5: 0,5) contendo 65,4mM de hidroxipropil-β-ciclodextrina, tempo de 20 minutos e limites de detecção entre 1,5 e 2,3 mg/L.

A determinação dos filtros UV solúveis em água benzofenona-4 (BZ4), tereftalideno dicânfora ácido sulfônico (TDS) e ácido fenilbenzimidazolono sulfônico (PBS), em protetores solares spray aquosos foi proposta por CHISVERT. A; SALVADOR, A., 2002 através da CL. Foi usada fase estacionária C₁₈ e fase móvel com eluição isocrática de etanol 20 mM e tampão acetato de sódio pH 4,6 (30:70, v/v) com fluxo médio de 0,5 mL/min. A fase móvel foi usada também como solvente para padrões e amostras. Detecção UV a 313 nm, corrida analítica de 5,5 min. E limites de detecção de 0,5, 0,9 e 2 µg/mL para BZ4, TDS e PBS, respectivamente. O método proposto não envolve solventes altamente tóxicos.

A validação da limpeza de equipamentos usados para a produção de artigos cosméticos na indústria, utilizando a CL, foi proposta por MAZONAKIS, N. E. et al, 2002. A técnica de CL foi aplicada nos procedimentos de rotina de limpeza dos equipamentos (tanques de

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

preparação e estocagem, bocais de enchimento e utensílios) usados na produção de cosméticos, para garantir previamente a ausência dos produtos manufaturados. Para garantir aproximada qualidade foi descrito um apropriado protocolo de ações, quantificação analítica dos resultados pela detecção e limites de quantificação. O método analítico usado mostrou-se satisfatoriamente sensível para determinação de resíduos do selecionado “o pior de todos os casos”(um produto cosmético contendo metoxicinamato de octila (MCO). O método analítico usado para a determinação dos resíduos do MCO para a detecção foi de 1,11mg/L e para quantificação >3,34mg/L, faixa de linearidade de 0,50-150mg/L, $r = 0,99994$ e precisão para todos os pontos de calibração, $RSD = 0,21-1,35\%$. A faixa de recuperação de 87,6 – 101,3% mostrou uma boa exatidão do método.

Os resíduos de filtros solares UV (benzofenona-3, 4-metilbenzilideno cânfora, octilmetoxicinamato, e **butil metoxi dibenzoilmetano**), foram quantificados por DIMOSTHENIS L. et al, 2003 através de enriquecimento e extração em fase sólida combinada com CLAE e detecção com arranjo de fotodiodo (CL-UV-DAD) e Cromatografia em fase Gasosa (CG) acoplada a espectrometria de massa (CG-EM). A adição de surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (DSS) permitiu uma melhor separação dos picos do **BM DBM e** octilmetoxicinamato. As recuperações foram entre 86 e 99%, com LOQs abaixo de 0,5ng/L.

A determinação do BM DBM com outros 17 filtros UV de uso aprovado, foi conseguida por SCHAKEL, D.J et al, 2004 utilizando a CLAE com fase estacionária C_{18} , eluição gradiente etanol-tampão acetato aquoso contendo EDTA 0,2 mM, fluxo médio de 1,0 mL/min e detecção UV conduzida a 313 e 360 nm. O tempo requerido para a análise foi de 32 minutos e os limites de detecção entre 30 e 4130 mg/kg nos produtos de proteção solar originais. Tween 80 foi usado para quebrar as diferentes emulsões e facilitar a extração dos filtros UV e a adição de EDTA promoveu melhor resolução no pico do BM DBM. O método foi validado para os filtros UV em três matrizes, óleo, emulsão água em óleo e emulsão óleo em água e as recuperações das amostras fortificadas foram de 86-113%, dependendo da matriz usada.

O desenvolvimento e validação do método de cromatografia de alta eficiência em fase reversa não aquosa (CLAE-FR) para determinação de quatro filtros químicos UV em

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

formulações de proteção solar (Tinosorb M, Eusolex OCR, Eusolex 2292 e Eusolex OS) em formulações de proteção solar foi conseguida por SMYRNIOTAKIS, C. G. et al, 2004. A eluição isocrática foi utilizada com fase estacionária coluna C18 Hypersil BDS RP, usando como fase móvel metanol-acetonitrila (90:10, v/v) com fluxo médio de 1,5 mL/min. A determinação dos quatro filtros UV não foi interferida por excipientes dos produtos. O método de padrão externo, bem como, o método de adição padrão foram usados para as determinações. As curvas de calibração para o padrão externo foram lineares para Eusolex OCR, Eusolex 2292, Eusolex OS e Tinosorb M na faixa de concentração de 0,5-100 μM , 0,5-100 μM , 0,5-200 μM e 0,2-100 μM , respectivamente. No decorrer do estudo o DPR das determinações foram de 3% e os limites de detecção e quantificação para os compostos foram iguais a 36 e 110 nM, 220 e 660 nM, 170 e 520 nM, 44 e 130 nM, respectivamente. As recuperações para amostras fortificadas dos filtros foram de 96-103%.

O ensaio de CLAE-FR foi estudado para determinação de agentes de proteção solar aplicados na pele de voluntários humanos para avaliar a penetração e a absorção sistêmica por SARVCIYA, V., et al, 2004. Os ensaios por CLAE-FR foram aplicados em quatro filtros mais comuns em cosméticos (2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-etilhexil-p-metoxicinamato, octilsalicilato e homosalato) em uma série de matrizes biológicas. A separação foi conseguida utilizando uma coluna C₁₈ com metanol-água como fase móvel e os ensaios permitiram analisar os filtros solares em fluidos biológicos, incluindo solução de albumina de soro bovino (ASB), plasma e urina e em epiderme humana. Os ensaios foram lineares ($r^2 > 0,99$) com um limite mínimo detectável de 0.8 ng para oxibenzona, 0.3 ng para octilmetoxicinamato e 0,2 ng para homosalato e octilsalicilato. As variações inter e intra dia para os quatro filtros foram inferiores a 3%. As recuperações dos agentes em plasma, solução e membrana epidermal ASB 4% (m/v) foram entre 91-104%, para urina nos quatro filtros e oxibenzona e seus metabólitos foram maiores que 86%. Aproximadamente 1% da dose aplicada de oxibenzona e seus metabólitos foram detectados na urina e quantidades apreciáveis foram também detectadas no extrato córneo. Os ensaios através da CLAE e os procedimentos de extração desenvolvidos são sensíveis, simples, rápidos, precisos e reproduzíveis.

Utilizando coluna de ciano-propil-sílica, eluída com metanol-acetonitrila-tetrahidrofurano-água (40:10:10:40 v/v/v/v) contendo 0,5% de ácido acético (v/v) SIMEONI,

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

S. et al, 2005 determinaram oito filtros UV usados em protetores solares (octil metoxicinamato, oxibenzona, butil metoxidibenzoilmetano, octil salicilato, metilbenzilideno cânfora, octil dimetil aminobenzoato, ácido sulfônico fenilbenzimidazolono e octocrileno) através da CLAE com detector UV-vis. As recuperações foram de 95,7 a 103,7% com desvio padrão relativo de 6,1%.

A validação de método por CLAE para determinação de cinco filtros solares benzofenona-3 (B-3), butil metoxidibenzoilmetano (BM DBM), octil metoxicinamato (OM), octil salicilato (OS) e homosalato (HS) foi conseguida por KEDOR-HACKMANN, E. R. M. et al, 2006 através de separação e quantificação a 40°C com eluição gradiente em coluna de fase reversa C₁₈, constituída de fase móvel A [acetonitrila : água (10 : 90 v/v)] e fase móvel B [acetonitrila : água (90 : 10 v/v)], fluxo de 1 mL/min e detecção Uv a 310nm, tempo de análise 17 minutos. Os coeficientes de correlação e as porcentagens de recuperação foram, respectivamente: para B-3, BM DBM, OM, OS, e HS de 0,9798 e 98,5%; 0,9672 e 98,8%; 0,9922 e 99,1%; 0,9961 e 98,9%; 0,9909 e 99,4%. Foram obtidos desvios padrões relativos entre 1,07% e 2,44%.

Um preciso, exato, seletivo e sensível método por cromatografia em fase líquida foi proposto por ABDEL-NABI, I. M. et al, 2006, para determinação de benzofenona-3 em fluidos biológicos e diversos tecidos em ratos. O limite mínimo de detecção para a benzofenona-3 foi de 2,0 ng/mL e o tempo de retenção foi de 6,01 minutos. As curvas padrões para a benzofenona-3 foram lineares em uma larga faixa de concentração, em metanol, em diferentes grupos de fluidos, variando de 6,25 ng/mL a 100 µg/mL. A benzofenona foi detectada no sangue de um grupo de ratos saudáveis, após administração oral, sendo requerida hidrólise com HCl. A benzofenona-3 atinge um pico máximo de concentração no sangue após uma hora da administração. A benzofenona-3 livre é representada por uma pequena porcentagem, na urina, durante 12 horas após a administração.

Recentemente, foram publicados alguns trabalhos utilizando técnicas eletroquímicas para quantificação de filtros UV em produtos cosméticos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os filtros butil metoxidibenzoilmetano, etilmetoxicinamato etilhexilsalicilato e benzofenona e oxibenzona foram determinados em amostras de protetores solares, através da técnica de voltametria cíclica, utilizando como eletrodo de trabalho o carbono epoxi por CHANG & CHANG, 2001 . O desempenho do eletrodo de trabalho foi comparado através de medidas por voltametria cíclica do hexacianoferrato (III) em sistemas aquosos e não aquosos com um eletrodo de pasta de carbono e parafina. São reportadas no sistema curvas de corrente vs. potencial bem definidas, boa linearidade da corrente vs. velocidade de varredura e corrente vs. concentração. As amostras dos protetores foram solubilizadas com 5 mL de metanol, levadas ao ultrasson por 15 min., centrifugadas por 5 min. a 4300 rpm, filtradas em membrana de 0,45 μm e um volume de 1 mL foi diluído, em balão volumétrico, para 10 mL com eletrólito de suporte. A precisão das recuperações foram satisfatórias apenas para octilsalicilato (95,5%) e benzofenona (97,3%), para os outros filtros ficou numa faixa de 73-86%, sendo oxibenzona (86,3%), octilmetoxicinamato (82,7%) e butil metoxi dibenzoilmetano (73,8%). Os estudos eletroquímicos dos filtros foram realizados em protetores solares, utilizando eletrodos compostos por carbono-epoxi em solventes não aquosos.

A técnica de voltametria de pulso diferencial em eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio foi utilizada por WANG, 2002, para determinar Benzofenona-3, etilhexilmetoxicinamato e etilhexilsalicilato em protetores solares. Os potenciais de pico foram de -1,988 V, -1,610 V e -1,464 V para 2-etilhexilsalicilato, 2-etilhexil-4-metoxicinamato e 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona, respectivamente. Os possíveis mecanismos de reação são discutidos através de valores de pH, potencial de pico e corrente de pico. Os filtros solares foram separados através de um fino filme de mercúrio depositado no eletrodo de carbono vítreo em solução de hidróxido de tetrabutylamônio 0,1 mol L⁻¹. O processo de eletrorredução foi aplicado para determinação quantitativa simultânea dos agentes de protetores solar em cosméticos e os resultados obtidos foram comparados com a CLAE mostrando boa conformidade.

Os produtos cosméticos como protetores solares, batons, creme para os pés e loções anti-rugas foram analisados para determinação do etilhexilmetoxicinamato (EHMC) individual e simultaneamente com o 4-metil-benzilideno cânfora, através da técnica de polarografia de pulso diferencial, baseado na redução eletroquímica em eletrodo de mercúrio gotejante

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

como eletrodo de trabalho, por (PIERETTI, A. S. et al, 2006). Foi utilizado como eletrólito de suporte o tampão Britton-Robinson (pH 4,0) na presença do surfactante catiônico cloreto de cetiltrimetilamônio $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As condições foram otimizadas onde o HEMC mostrou um único pico de redução a $-1,49 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl , com limite de detecção de $3,76 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação de $1,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Utilizando a técnica de voltametria de redissolução catódica por onda quadrada CARDOSO, J. C. et al, 2006 determinaram individual e simultaneamente, com auxílio de surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), o filtro metilbenzilideno cânfora (MBC), juntamente, com benzofenona-3 e etilhexilmetoxicinamato. As condições otimizadas para o melhor sinal de corrente de pico de redução para o MBC foram com tampão Britton Robison $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 e 8,0, CTAB a 1% (m/v) em uma concentração de $2,74 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, observando-se um único pico de corrente de redução em $-1,21 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl . A metodologia desenvolvida foi aplicada em produtos cosméticos comerciais para determinar o MBC individual e simultaneamente com os outros dois filtros. O limite de detecção foi de $2,99 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e o de quantificação de $9,98 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

2.3 SURFACTANTES

A importância dos surfactantes em química analítica se deve, principalmente, à sua capacidade em modificar algumas propriedades reacionais com conseqüente melhoria em sensibilidade e/ou seletividade analítica. As principais características do uso de surfactantes estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (WEEST, C.C.; HARWEEL, J.H., 1992).

As propriedades e usos dos surfactantes provêm de duas propriedades fundamentais: de um lado a sua capacidade de **adsorção** e as interfaces e de outro lado a sua tendência de **associação** para formar estruturas organizadas (AVRANAS, A. et al, 2006).

Nas últimas décadas, o uso de surfactantes teve um aumento significativo em praticamente todos os campos da Química Analítica, em função de suas características em modificar diferentes propriedades reacionais associadas ao crescente emprego destes compostos nos mais variados produtos de forma natural ou sintética (WEEST, C.C.; HARWEEL, J.H., 1992 e PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E., 1985).

Os surfactantes são frequentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc.) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc.) da micela (WEEST, C.C.; HARWEL, J.H., 1992 e PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E., 1985).

Um surfactante típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8 a 18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros (PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E., 1985).

2.3.1 SURFACTANTES CATIÔNICOS

Um surfactante catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (SAUNDERS, L., 1966 e ATTWOOD, D. et al, 1970).

2.3.2 SURFACTANTES ANIÔNICOS

Dentre os surfactantes aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (GEER, R. D. et al, 1971).

2.3.3 SURFACTANTES ANFÓTEROS

Os surfactantes anfóteros possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico, e dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina e sultaina como também álcool amino fosfatidil e ácidos (KURZ, J.L., 1962).

2.3.4 SURFACTANTES NÃO-IÔNICOS

Os surfactantes não-iônicos são derivados do polioxietileno (de compostos como alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, aminas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (FENDLER, E.J. et al, 1972).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A **Tabela 5**, mostra os principais agentes surfactantes empregados para o estabelecimento de ambientes organizados visando melhoria de desempenho em métodos analíticos (MANIASSO, N. , 2001).

Tabela 5: Alguns tipos de surfactantes utilizados em Química Analítica.

| <i>TIPO</i> | <i>AGENTE SURFACTANTE</i> | <i>FÓRMULA</i> |
|--------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CATIÔNICOS | Brometo de cetiltrimetil amônio(CTAB) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ |
| | Brometo de dodecilmetil amônio (DTAB) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ |
| | Cloreto de cetilpiridino(CICP) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}^-$ |
| ANIÔNICOS | Dodecil sulfato sódico (SDS) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$ |
| | Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico(aerosol OT) | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^- \text{Na}^+$ |
| | Di-hexadecil fosfato(DHF) | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$ |
| NÃO-IÔNICOS | Polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol(Triton X-100) | $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2$  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ |
| | Polioxielileno (23)dodecanol (brij 35) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ |
| ANFÓTEROS | 3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB12) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$ |
| | 4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$ |

Fonte: MANIASSO, 2001

2.3.5 CARACTERÍSTICAS DOS SURFACTANTES

O surfactante tem uma característica de estrutura molecular, consistindo de um grupo funcional que tem pequena atração pelo solvente chamado grupo liofílico. Este é conhecido como uma estrutura anfipática. Quando o surfactante é dissolvido em um solvente, a presença do grupo liofóbico no interior do solvente causa uma distorção da estrutura líquida do solvente, aumentando a energia livre do sistema.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em solução aquosa com surfactante, essa distorção da água pelo grupo liofóbico (hidrofóbico) do tensoativo resulta no aumento da energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula surfactante para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. A presença do surfactante diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (superfície de energia livre ou tensão superficial) (FENDLER, J.H., 1992).

2.3.6 FORMAÇÃO DAS MICELAS

Cada micela é composta por uma quantidade de moléculas de surfactante, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar (MUKERJEE, P.; MYSELS, K.J., 1971). O termo “micela normal” é utilizado para se referir em agregados de surfactantes em meio aquoso. A estrutura da micela normal formada indica que o grupo cabeça hidrofílico está direcionado para o contato com a solução aquosa formando uma superfície polar, enquanto que a cadeia linear (cauda) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não-polar (ROSEN, M.J., 1978).

A formação de associações de colóides pode também ocorrer em vários solventes não-polares; neste caso, os agregados dos surfactantes são denominados “micelas reversas” ou “micelas invertidas” (ROSEN, M.J., 1978 e PILPEL, N., 1963). Nos sistemas, de micelas reversas, as cabeças polares dos anfifílicos estão concentradas no interior do agregado e por esta razão formam um núcleo central hidrofílico (MANIASSO, N., 2001).

Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de solubilizar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis. A quantidade de soluto solúvel é em geral diretamente proporcional à concentração do surfactante, desde que a concentração do surfactante seja igual ou superior que a concentração micelar crítica (CMC) e que existam várias possibilidades de solubilização no sistema micelar (DURHAM, K., 1961).

2.3.7 CATÁLISE MICELAR

Os efeitos que as micelas exercem nas reações químicas têm sido estudados durante as últimas décadas, resultando no desenvolvimento de equações teóricas correspondentes aos processos químicos que ocorrem em ambientes micelares (MENGER, F.M. et al, 1978 e CABANE, 1985).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os sistemas micelares podem modificar a velocidade das reações e surpreende, portanto, que estas características foram pouco exploradas para melhorar os métodos cinéticos de análise. As micelas catalisam as reações químicas e para que esta catálise ocorra são necessários que se cumpram duas condições: o substrato deve se solubilizar no agregado micelar e o centro da solubilização não deve impedir que o centro reativo do substrato seja acessível ao reativo atacante.

Deve-se ter em conta que se o substrato contém grandes grupos hidrófobos em sua estrutura, o que pode levar à formação de micelas mistas com o agente surfactante. Estes fenômenos também afetam em grande extensão a velocidade e a estereoquímica da reação na qual o substrato participa.

Os mecanismos que envolvem esta modificação no meio reacional são complexos, e não totalmente estabelecidos, sendo que várias teorias descrevem o que pode ocorrer durante este processo (MENGER, F.M. et al, 1978 e CABANE, 1985).

3. ASPECTOS DA VOLTAMETRIA

Os métodos analíticos mais usuais empregados para determinação quantitativa de filtros solares em cosméticos são os métodos cromatográficos, espectroscópicos, técnicas microscópicas e técnicas eletroanalíticas, sendo esta última o alvo de nosso estudo.

3.1 CONCEITOS E TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante, em função do tempo.

O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma (ALEIXO, L. M.). Os primeiros estudos voltamétricos foram feitos por Heyrovsky e Kulceras em 1922 usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Portanto, a primeira técnica desenvolvida foi a polarografia (ALEIXO, L. M.).

3.2 USOS GERAIS DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

Na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos em soluções aquosas e não aquosas, medidas da taxa e constantes cinéticas, determinação de processos com e superfícies de adsorção, determinação de transferência de elétrons e mecanismo de reação, determinação de propriedades termodinâmicas de espécies solvatadas, estudos de processos de oxidação e redução em vários meios, determinação de valores de complexação e coordenação (KOUNAVES, S. P.).

Na determinação quantitativa de compostos farmacêuticos, íons metálicos em água em concentrações até parte por bilhão, potenciais redox, detecção do analito eluído em (CLAE) e análises de fluxos de injeção, número de elétrons em reação redox e estudo cinético de reações (KOUNAVES, S. P.).

ASPECTOS DA VOLTAMETRIA

3.2.1 ALGUNS ASPECTOS IMPORTANTES

Após o preparo da amostra, o tempo requerido para a obtenção de vários voltamogramas é de segundos (voltametria de onda quadrada), de minutos (voltametria cíclica), e possivelmente de 30 minutos ou mais para determinações de concentrações baixíssimas. As substâncias oxidáveis ou reduzíveis, em certo volume de solvente, e o eletrodo, devem ser eletroquimicamente inertes. Providenciar informações sobre as espécies a serem identificadas. A amostra deve ser muito bem dissolvida (KOUNAVES, S. P.).

A exatidão varia com a técnica de 1 a 10% e o limite de detecção também varia com a técnica de partes por mil até partes por trilhão (KOUNAVES, S. P.).

3.3 TÉCNICAS DE PULSO

As técnicas de pulso são baseadas na cronoamperometria que é a medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um pulso diferencial. As características da corrente medida estão relacionadas com a largura do pulso e com o degrau de potencial que é aplicado no eletrodo para produzir o processo faradaico (OSTERYONG, J.; OSTERYONG, K., 1985).

3.3.1 VOLTAMETRIA DE PULSO NORMAL

Baseia-se em medidas de corrente originadas por uma programação de potencial composta por seqüência de pulsos de potencial, com tempo de duração constante e amplitudes constantes, sobreposta a um potencial de base constante (DAHMEN, E.A.M.F.).

3.3.2 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (VPD)

São aplicados pulsos de igual amplitude sobre uma rampa linear de potencial e a corrente é medida antes e depois da aplicação do pulso. Estas correntes, são subtraídas, pois, a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica e, então, graficadas contra o potencial da rampa linear, gerando um voltamograma de pulso diferencial, com forma de uma curva gaussiana. Esta técnica é mais sensível que a de pulso normal (SOUZA, D. et al).

ASPECTOS DA VOLTAMETRIA

3.3.3 VOLTAMETRIA DE PULSO NORMAL E DIFERENCIAL (PPD)

É uma mistura das técnicas de pulso normal e diferencial, apresentando modos alternados de aplicação de pulsos de potencial. A medida inicia-se em um potencial onde não há processo faradaico. O primeiro par de pulsos consiste em um pulso de potencial para um valor E_1 , seguido por um pequeno pulso diferencial ΔE , para o valor E_2 . O potencial é, então, restabelecido ao valor do potencial inicial e os pulsos seguintes são semelhantes aos iniciais, porém, em sentido inverso, $-\Delta E$. nessa técnica há uma elevada sensibilidade a pequenos valores de corrente e grande diferenciação das correntes faradaica e capacitiva (SOUZA, D. et al).

3.3.4 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

Voltametria de onda quadrada (VOQ), do inglês “Square Wave Voltammetry”, é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SOUZA, D. et al, 2003).

O sinal de excitação em VOQ consiste de um pulso simétrico de onda quadrada de amplitude E_{sw} sobreposto nas ondas em forma de escada no ponto mais alto ΔE , o pulso da onda quadrada coincide com o início do degrau da escada. A corrente líquida, i_{net} , é obtida através da diferença entre a corrente enviada e a reversa ($i_{for} - i_{rev}$) e está no centro do potencial redox. O pico mais alto é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa e são possíveis limites de detecção de 10^{-8} M (KOUNAVES, S. P.). A **Figura 7** mostra uma representação esquemática e a forma de aplicação do potencial para a VOQ e a **Figura 8** voltamogramas de processos redox reversível e irreversível (RAMALEY, L.; KRAUSE Jr., M. S. , 1969).

Do ponto de vista prático, a maior vantagem da VOQ é a possibilidade de se obter correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura, melhorando, assim, a sensibilidade da técnica. Além disso, por tratar-se de uma técnica de pulso, a corrente faradaica pode ser coletada em um intervalo de tempo adequado para que a contribuição da corrente capacitiva tenha se minimizado.

Quando se considera a utilização do eletrodo gotejante de mercúrio, a maior vantagem da VOQ é a possibilidade de se promover uma varredura completa do potencial durante o

ASPECTOS DA VOLTAMETRIA

tempo de vida de uma única gota de mercúrio, reduzindo consideravelmente o tempo necessário à realização do experimento, comparado com as tradicionais técnicas eletroanalíticas e a manipulação do mercúrio dispensado após o experimento.

Uma outra vantagem apresentada pela VOQ é a redução do ruído de fundo por meio de varreduras repetitivas. Além disso, ainda é possível, pela observação dos sinais das varreduras direta e inversa, se obter as informações análogas àquelas obtidas utilizando a VC, porém com uma sensibilidade maior devido à minimização da contribuição da corrente capacitiva (SOUZA, D. et al, 2003).

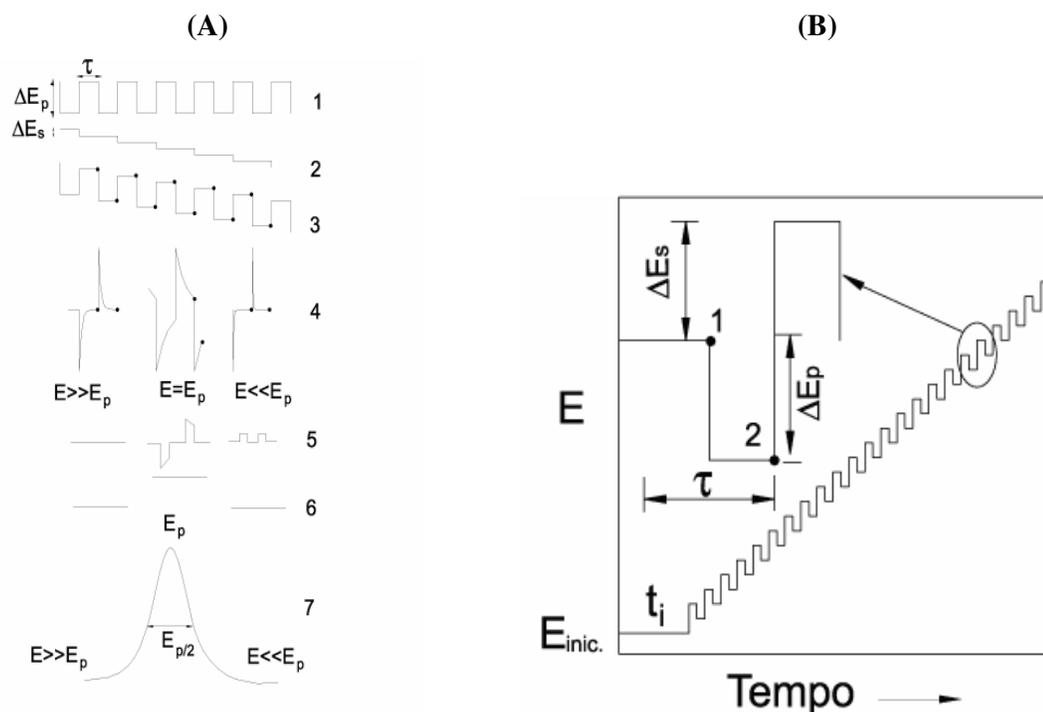


Figura 7: (A) representação esquemática da VOQ, onde: 1) potencial na forma de onda; 2) escada de potencial; 3) forma de aplicação do potencial na VOQ; 4) forma da onda da corrente; 5) sinal da corrente; 6) corrente diferencial e 7) corrente total. (B) Forma de aplicação do potencial na VOQ.

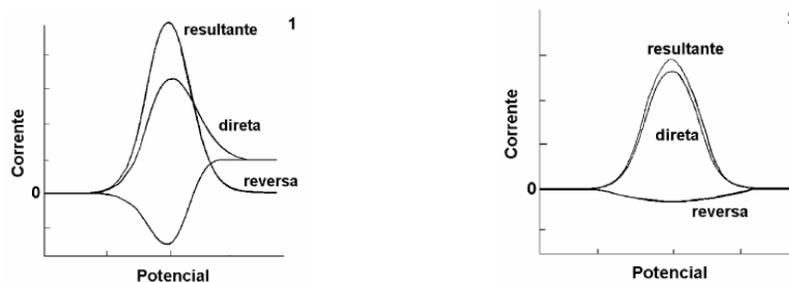


Figura 8: Voltamogramas esquemáticos de VOQ, onde 1) representa um processo redox de um sistema reversível e 2) de um sistema irreversível.

OBJETIVOS

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Realizar estudos do comportamento eletroanalítico do filtro solar químico butil metoxidibenzoilmetano (BM DBM), através de técnicas voltamétricas e desenvolver metodologias analíticas para determinação em protetores solares e urina humana fortificada.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Verificar o comportamento do (BM BDM) no intervalo de pH de 2,5 à 12,5 frente ao eletrólito de suporte tampão Britton Robinson (BR). Estudar o efeito da adição de surfactantes aniônicos, catiônicos e neutros no comportamento eletroanalítico do filtro, utilizando o eletrodo de mercúrio, como eletrodo de trabalho, através da técnica de voltametria de onda quadrada.

Obter as melhores condições analíticas e quantificar o (BM DBM) individual e simultaneamente com outros filtros solares químicos presentes na composição de protetores solares disponíveis no mercado ou manipulados em farmácias.

PARTE EXPERIMENTAL

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

As medidas voltamétricas foram realizadas através de um potenciostato / galvanostato PGSTAT30, marca EcoChemie, acoplado a um Stand para eletrodos METROHN, modelo 663 VA com célula para três eletrodos (o de trabalho constituído por gota de mercúrio de área $0,52 \text{ mm}^2$, de referência Ag/AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e auxiliar constituído de carbono vítreo). O equipamento foi interfaceado a um microcomputador PC com sistema operacional Windows XP e gerenciado pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System), versão 4.9.

As adições de volumes na célula voltamétrica e as diluições das soluções foram realizadas com o auxílio de micropipetas com graduações de 10 a $1000 \mu\text{L}$ da marca Oxford.

A remoção do oxigênio dissolvido, nas soluções analisadas, foi realizada pela passagem de nitrogênio puro, por um tempo de 5 minutos.

5.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de grau analítico e a água destilada utilizada foi purificada através do sistema Milli-Q ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ Millipore).

O padrão do filtro solar butil metoxidibenzoilmetano (BM-DBM), NEO HELIOPAN 357 (SYMRISE)-(AVOBENZONA) da marca GALENA foi adquirido na Farmácia de manipulação Farmacêutica e os padrões dos filtros solares octocrileno (OCR) e etilhexilmetoxicinamto (EHMC), da marca Merck, foram cedidos, como cortesia, pela Farmácia de Manipulação Centro Sul – Lunia.

Os padrões dos filtros solares foram pesados diretamente em balões volumétricos calibrados e dissolvidos com etanol p.a. (Merck) para se obter uma solução estoque de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e, na seqüência, efetuou-se uma diluição para obter uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram transferidas para frascos de cor âmbar e estocadas sob refrigeração (de 2 a 8°C) até serem utilizadas.

Os surfactantes testados foram o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) da marca Acros, dodecil sulfato de sódio (DSS) da Merck e triton X-100 da Sigma, todos preparados em meio aquoso a 1% (m/v).

PARTE EXPERIMENTAL

O eletrólito de suporte utilizado foi o tampão Britton-Robinson (BR), constituído dos ácidos acético, ortofosfórico e bórico supra puros da marca Merck, preparados através da diluição e dissolução dos ácidos todos na concentração de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em balão volumétrico calibrado. O ajuste do pH desejado foi realizado com solução de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck).

As vidrarias e as células voltamétricas, utilizadas no decorrer do experimento, foram lavadas com detergente neutro e enxaguadas dez vezes com água, três vezes com água destilada e por duas vezes com água purificada do sistema Milli-Q.

5.3 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS

As medidas eletroquímicas foram efetuadas em uma célula contendo 10 mL de solução (6 mL de tampão BR e 4 mL de etanol). Esta solução foi desaerada com nitrogênio puro por um tempo de 5 minutos seguidos pela realização da medida do branco. Após este período, alíquotas dos padrões dos filtros solares e ou amostras foram adicionadas e as medidas voltamétricas foram registradas. Os tempos para desaeração foram de: padrões (60s para 1ª leitura, 10s para as 2ª e 3ª leituras), amostras (100s para a 1ª leitura e 20s para as 2ª e 3ª leituras).

5.4 COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

As metodologias desenvolvidas foram aplicadas em amostras de quatro protetores solares com diversos fatores de proteção solar (FPS), adquiridos em farmácias de manipulação, mediante solicitação, “manipuladas” (**Amostras A e B**) e no comércio “comerciais” (**Amostras C e D**).

Composição da **Amostra A** FPS 20, manipulada pela Farmacêutica: BM DBM (Avobenzona) 4% (filtro UVA), óxido de zinco e dióxido de titânio 1% (filtros físicos), nipazol, tween 80, penoniph, sepiigel e água deionizada.

Composição da **Amostra B** FPS 30, manipulada pela Farmácia de Manipulação Centro Sul – Lúnia, como cortesia: BM DBM (Neo Heliopan 357) 3% (filtro UVA), Octocrileno (Neo Heliopan 303) 5% (filtro UVB), EDTA dissódico, nipagim, propileno glicol, BHT cristal, cosmowax J (Paramul), nipazol, cetiol, e água destilada.

PARTE EXPERIMENTAL

Composição da **Amostra C** (comercial) FPS 30: dióxido de titânio 5% (filtro físico), butilmetoxidibenzoilmetano 2,5% (filtro UVA), padimato-O 7,5% (filtro UVB), ácido esteárico, água purificada, copolímero PVP/eicoseno, EDTA dissódico, éster isopropílico, metilparabeno, monoestearato de glicerina, óleo mineral, óxido de ferro, perfume, propilenoglicol, propilparabeno e trietanolamina.

Composição da **Amostra D** (comercial) FPS 15: butil metoxidibenzoilmetano 1% (filtro UVA), octiltriazona 5% (filtro UVB), etilhexil metoxicinamato 9% (filtro UVB/UVA), EDTA dissódico, lecitina hidrogenada, imidazolidinil uréia, metilparabeno, propilparabeno, propileno glicol, acrilatos/C10-30 copolímero de acrilato de alquila, carbonato de dicaprilil, acetato de tocofenil, oleato de sorbitano, álcool cetearil 20 EO, isomerato de sacarídeo, fragrância, semente de beijo de camélia, extrato da folha da camélia sinensis, extrato de glicina de soja, óleo de glicina de soja (soybean), colesterol, ceramida III, ceramida II, ácido oléico, ácido palmítico, lecitina hidrogenada, trietanolamina, fenoxietanol e água.

5.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As quatro amostras de protetores solares foram pesadas diretamente em balões volumétricos calibrados, a fim de se obter uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A massa pesada foi calculada baseando-se na porcentagem rotulada de cada filtro solar. As amostras manipuladas (**Amostras A e B**) foram dissolvidas totalmente com etanol, sem a necessidade de nenhum tratamento, e foram transferidas para frascos de cor âmbar. Para as amostras adquiridas no comércio (**Amostras C e D**) a solubilização foi auxiliada por banho ultrassônico durante 5 minutos, seguida de centrifugação por 10 minutos a 3900 rpm, sendo o sobrenadante transferido para frascos de cor âmbar. Foram efetuadas diluições de 10 e 100 vezes e as soluções foram transferidas para frascos de cor âmbar. Todas as soluções, estoques e diluídas, foram mantidas sob refrigeração até serem analisadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a avaliação das técnicas voltamétricas de voltametria de onda quadrada (VOQ), voltametria de pulso diferencial (VPD) e polarografia de pulso diferencial (PPD) a que apresentou a melhor resposta foi à VOQ (**Figura 7**) e, portanto, foi adotada para os estudos seguintes. Os parâmetros avaliados foram a influência do pH, efeito do tempo de deposição, efeito do potencial de deposição, efeito da frequência de aplicação dos pulsos, efeito da amplitude dos pulsos e a influência do incremento de pulso.

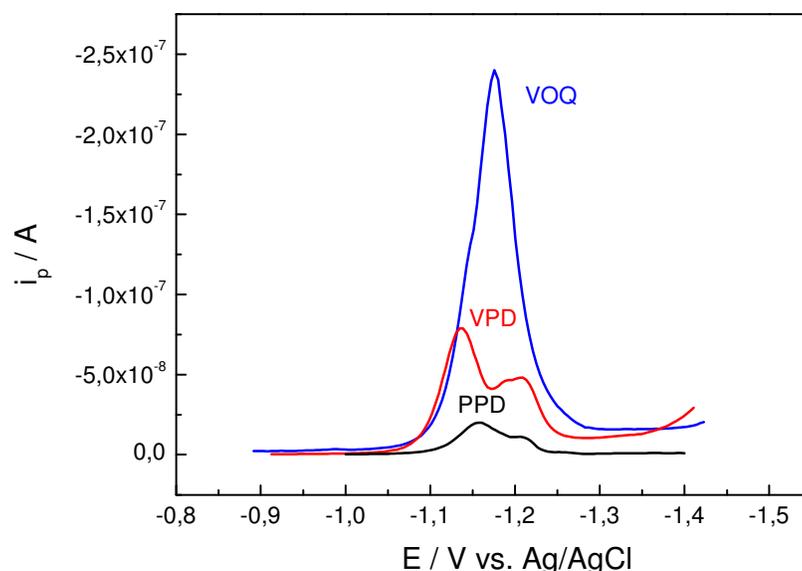


Figura 9: Voltamogramas obtidos através da redução de uma solução de BM DBM $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, utilizando as técnicas de VOQ, VPD e PPD. Condições para VOQ: $f = 90 \text{ Hz}$, $a = 20 \text{ mV}$, incremento de varredura = 2 mV ; para VPD: tempo de modulação = $0,05 \text{ s}$, intervalo de tempo = $0,4 \text{ s}$, incremento de varredura = 4 mV , $a = 25 \text{ mV}$; para PPD: intervalo de tempo = $0,5 \text{ s}$, incremento de varredura = 4 mV , $a = 25 \text{ mV}$.

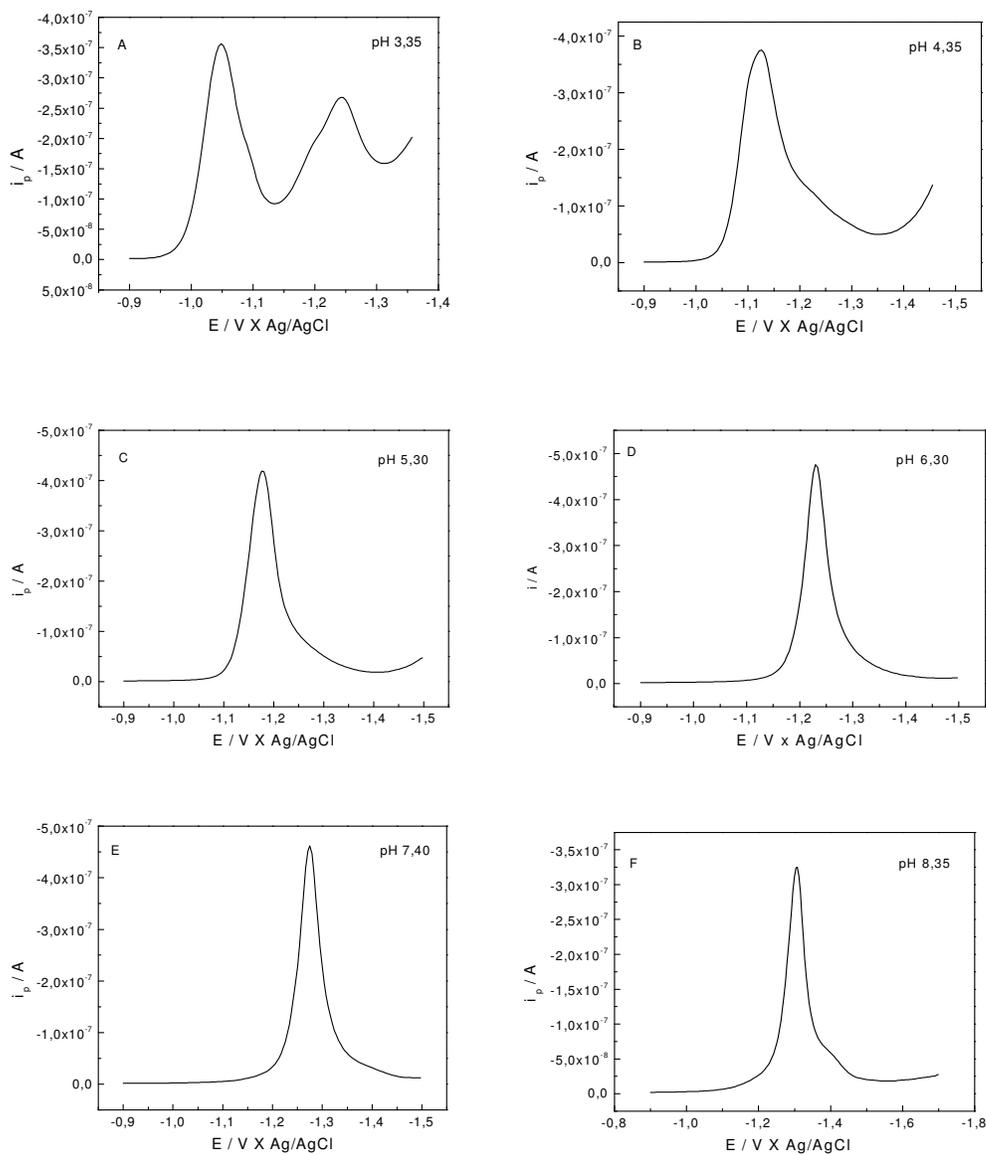
6.1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO BM DBM, POR VOQ

6.1.1 INFLUÊNCIA DO pH

Para verificar o efeito do pH do eletrólito de suporte, tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, na redução do BM DBM, foi realizado um estudo num intervalo de pH de 2,55 a 12,30. Devido à baixa solubilidade do BM DBM, em meio aquoso, foi estudado o efeito da adição de etanol e verificado que a melhor condição foi a mistura BR:Etanol (6:4 v/v).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 10** mostra alguns dos voltamogramas de onda quadrada obtidos no estudo de pH de uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

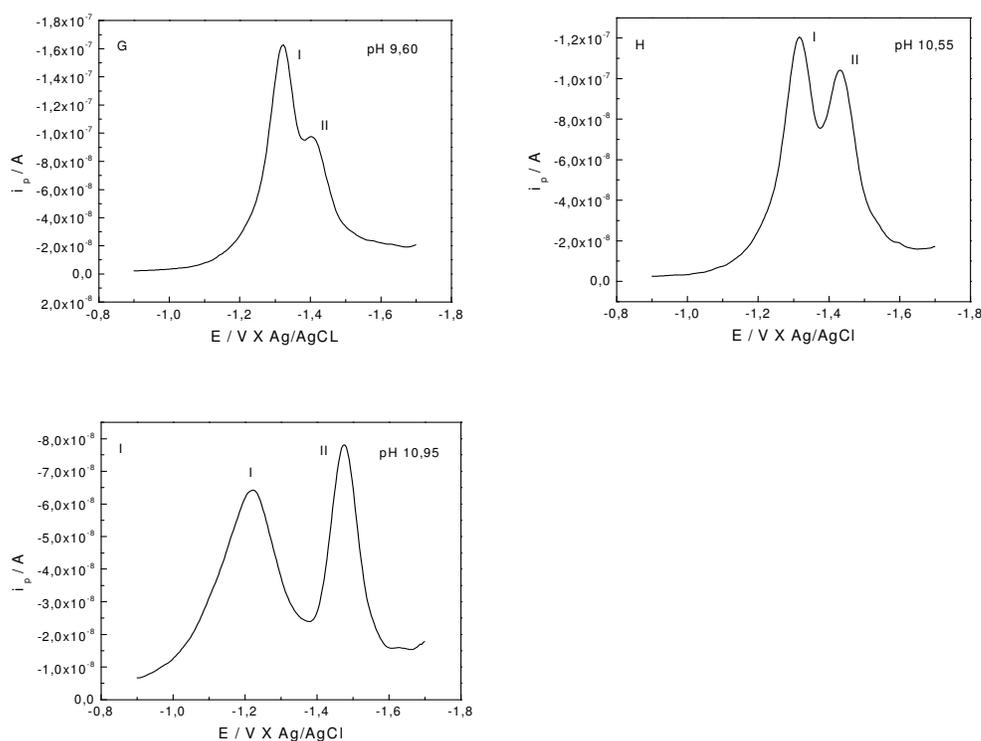


Figura 10: Voltamogramas de onda quadrada para uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$: Etanol (6:4 v / v), em diferentes pHs: (A) pH 3,35 , (B) pH 4,35 , (C) pH 5,30 , (D) pH 6,30 , (E) pH 7,40 , (F) pH 8,35 , (G) pH 9,60 , (H) pH 10,55 , (I) pH 10,95.

Na **Figura 10** observamos à formação de dois picos de redução do BM DBM para os valores de pH 3,35 e 4,35 e para o intervalo de pH de 10,1 a 12,30 e apenas um pico no intervalo de pH de 3,90 à 9,60.

A influência da variação de pH na corrente de pico e no potencial de pico é mostrada na **Figura 11**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

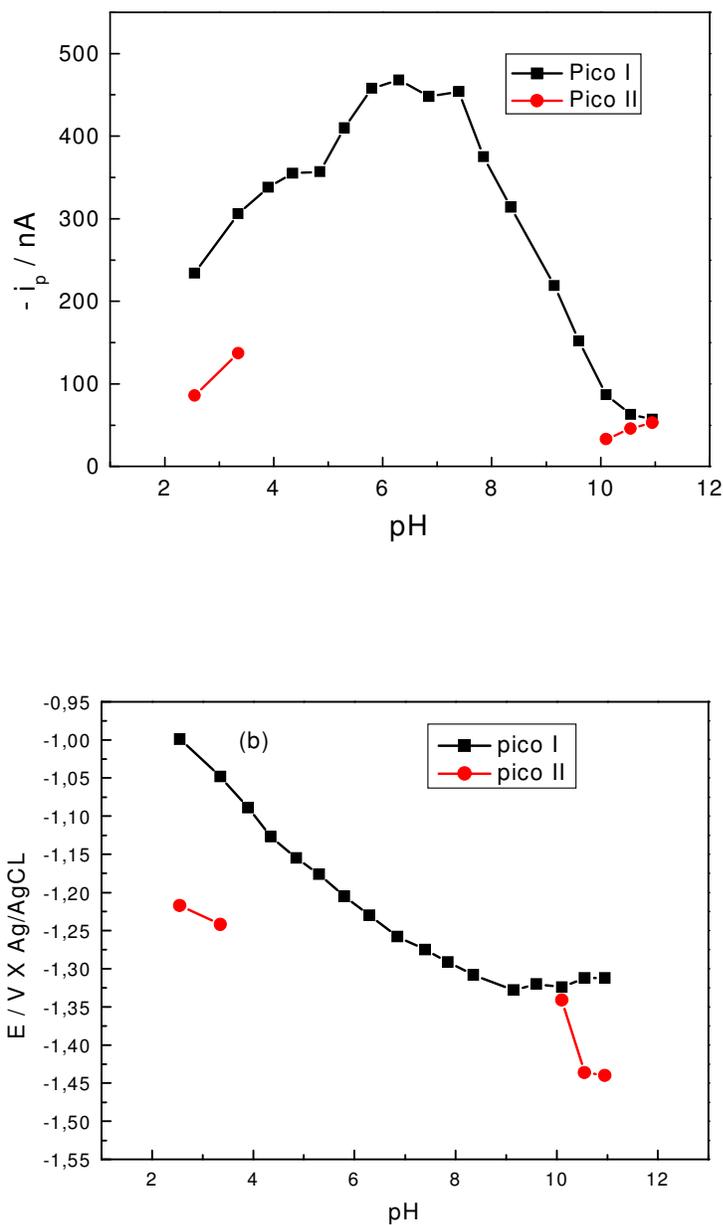


Figura 11: Figura 11: (a) variação da corrente de pico de redução de uma solução $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do BM DBM em função do pH do meio; (b) variação do potencial de pico em função do pH do meio.

A influência do pH para o pico I na redução do BM DBM mostrada na **figura 12**, indica que o tampão BR pH 6,30 proporciona um maior valor de corrente **12(a)** com melhor definição de pico **12(b)**, sendo adotado para os estudos seguintes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

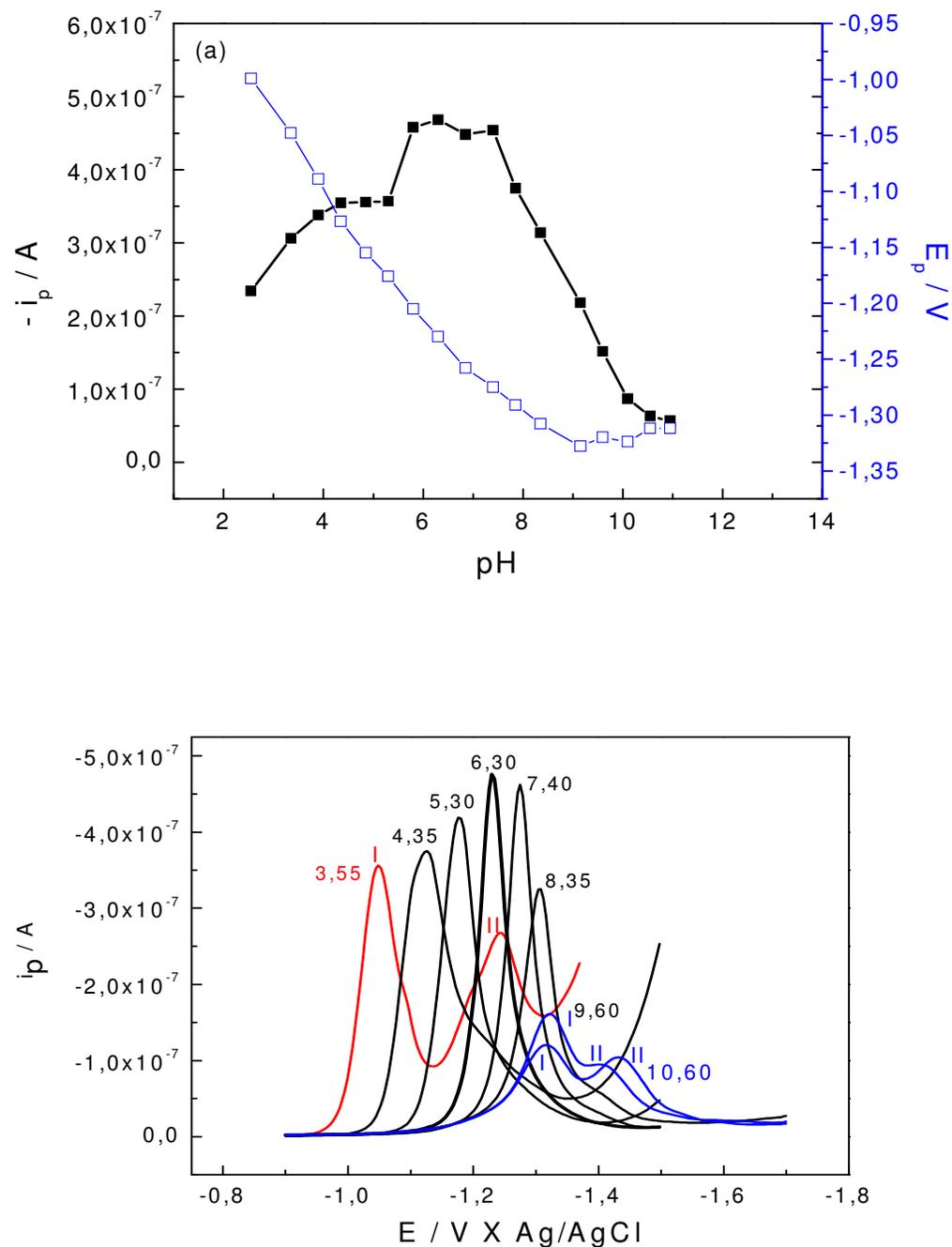


Figura 12: (a) variação da corrente e potencial de pico de redução de uma solução $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do BM DBM em função do pH do meio; (b) Voltamogramas obtidos através da variação do pH do meio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os potenciais de pico deslocam-se para valores mais negativos com o aumento do pH do meio, este comportamento é típico de processo onde ocorre prévia protonação da espécie. Este comportamento foi confirmado utilizando-se a inclinação da relação linear entre o potencial de pico e o pH, dada por:

$$E_p = - 0,8796 - 0,0538\text{pH} \quad \text{Equação 1}$$

que, relacionando-se 53,8 mV com a equação de Nernst (60 mV de inclinação para a transferência de n prótons e n elétrons, com $n = 1,2,3\dots$) VAZ, C. M. P., et al, 1996, mostra a possibilidade de envolvimento do mesmo número de prótons e elétrons na redução eletroquímica. A **Figura 13** apresenta as relações entre potencial de pico com a variação do pH do eletrólito de suporte, com coeficiente de correlação $R = 0.9919$.

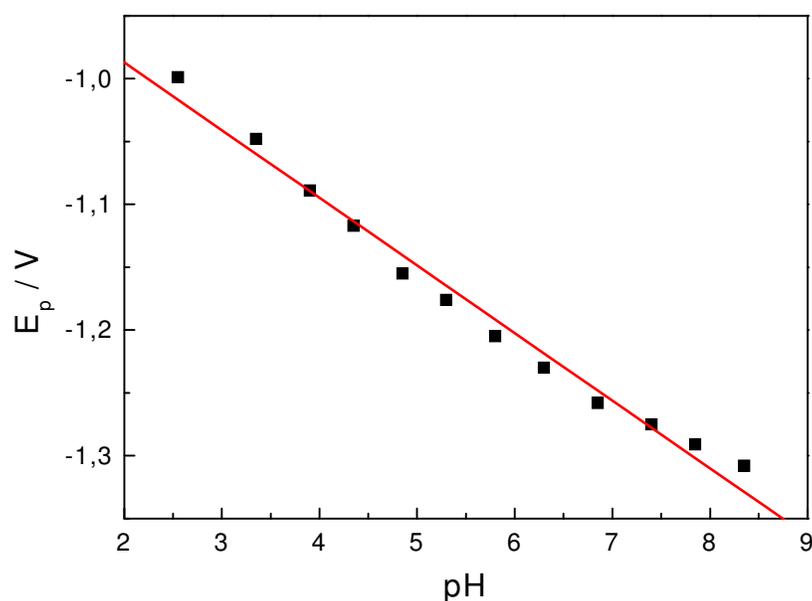


Figura 13: Relação entre potencial de pico em função da variação do pH do meio de 2,55 à 8,35. Condições: solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1.2 EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO

O tempo de deposição do BM DBM sobre a gota de mercúrio foi avaliado para uma solução $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de tampão BR:Etanol (6:4 v/v), variando-se o tempo de acúmulo de 0 à 210 s com um potencial de deposição fixado em $-0,2 \text{ V}$.

A **Figura 14** mostra o efeito dessa deposição na corrente de pico de redução do filtro solar.

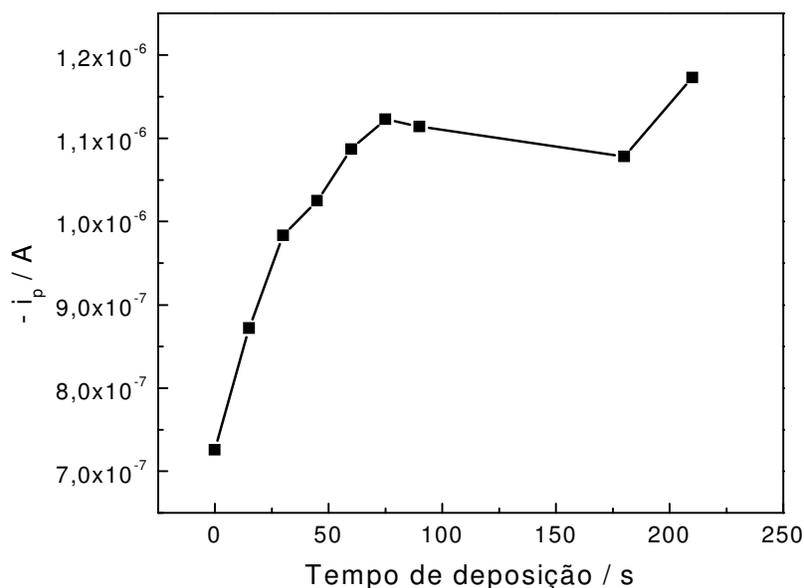


Figura 14: Efeito do tempo de deposição sobre a corrente de pico do BM DBM em pH 6,30.

Através da figura acima é possível verificar um aumento da corrente de pico, devido a um aumento de deposição do BM DBM no eletrodo até 60s e a partir 70s verificamos uma estabilidade na corrente de pico devido ao processo de saturação da gota de mercúrio do eletrodo. Após várias tentativas de obtenção de curva analítica linear utilizando um tempo de deposição de 30s, visando uma diminuição do tempo da análise, optou-se em trabalhar com o tempo de deposição de 60s o que proporcionou a obtenção de curvas analíticas lineares, limite de detecção menor, melhorando assim a sensibilidade do método.

6.1.3 EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O potencial de deposição foi avaliado de 0 à -0,8 V nas condições estabelecidas anteriormente (solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, em tampão BR:Etanol (6:4 v/v), pH 6,30 e tempo de deposição de 30 s. A **Figura 15** mostra a variação na corrente de pico de redução.

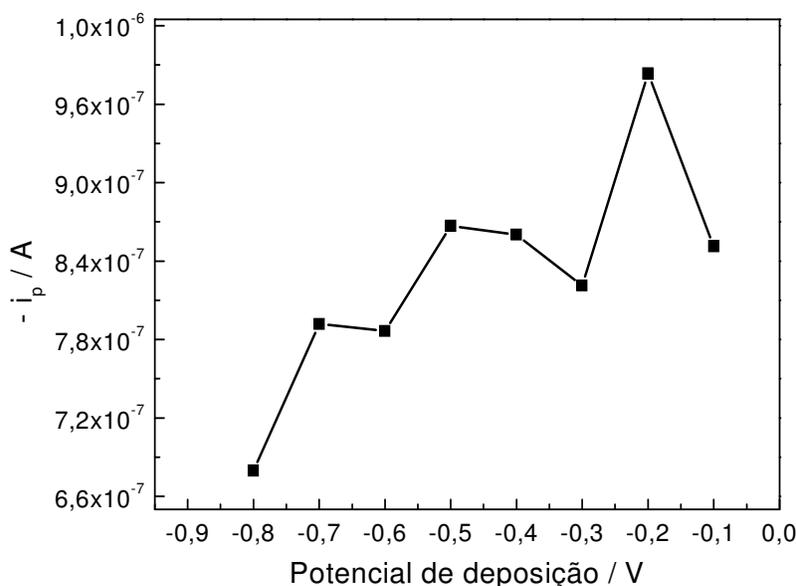


Figura 15: Efeito do potencial de deposição na corrente de pico de redução do BM DBM nas condições estabelecidas anteriormente.

Na **Figura 15** é possível constatar que em -0,2 V a corrente de pico de redução do BM DBM atinge a maior intensidade em função da variação do potencial de deposição, ficando este valor adotado para prosseguimento dos estudos.

6.1.4 EFEITO DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS

A frequência de aplicação de pulsos de potencial é um parâmetro importante na VOQ, pois melhora a sensibilidade e possibilita observar o tipo de processo e o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica SOUZA, D. et al, 2003. A **Figura 16** mostra os valores de corrente de redução obtidos para frequências no intervalo de 30 a 270 Hz, sendo que a partir de 180 Hz ocorre redução de corrente, permanecendo constante. Os voltamogramas obtidos, apresentados na **Figura 17** indicam que a frequência de 80 Hz promove uma boa corrente de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

redução para BM DBM sem prejudicar o sinal, adotada para o prosseguimento dos estudos, pois, frequências maiores provocam o alargamento dos picos e deslocamento da linha de base.

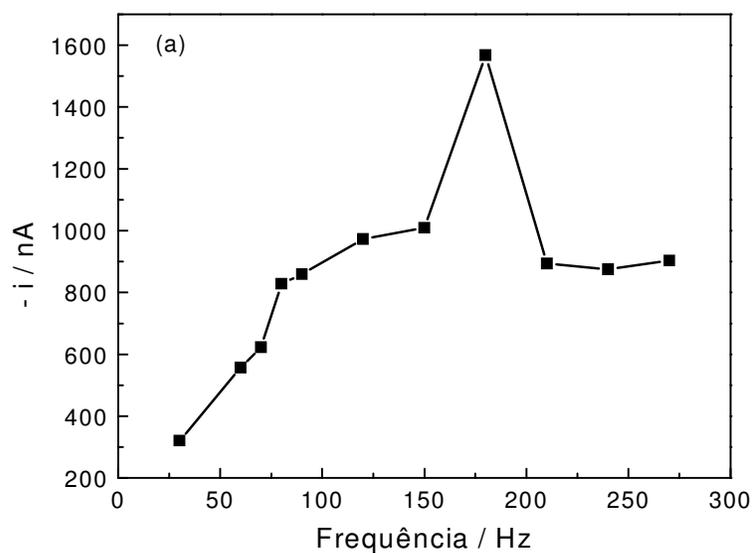


Figura 16: Avaliação da aplicação da frequência de pulsos de onda quadrada na corrente de pico de redução do BM DBM.

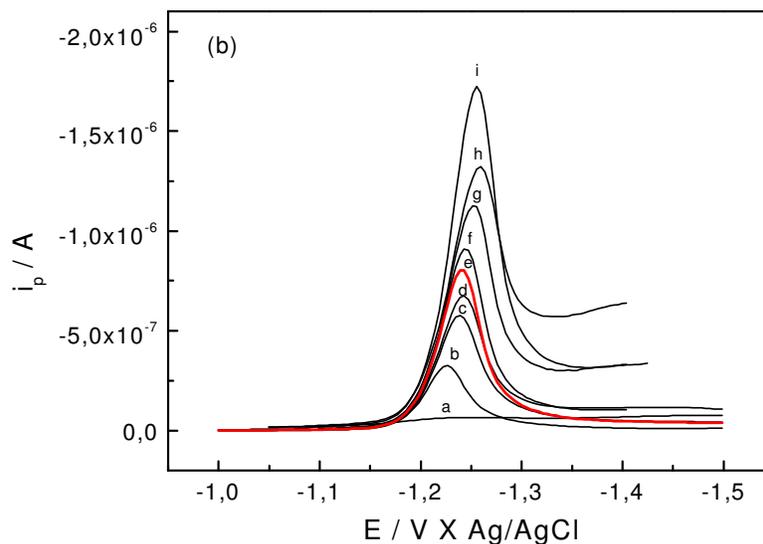


Figura 17: Voltamogramas obtidos através da variação da frequência de aplicação de pulsos na corrente de pico do BM DBM, onde: (a) branco, (b) 30 Hz, (c) 60 Hz, (d) 70 Hz, (e) 90 Hz, (f) 120 Hz, (g) 150 Hz e (h) 180 Hz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1.5 EFEITO DA AMPLITUDE DOS PULSOS

Em um sistema redox totalmente irreversível, a sensibilidade analítica na VOQ sofre uma grande influência do aumento da amplitude de onda, isto porque a largura da meia onda se manter constante para amplitudes maiores que 20 mV, SOUZA, D. et al, 2004. Com isso, a variação na amplitude de pulso é um dos parâmetros a ser otimizado por VOQ. A **Figura 18** mostra o efeito da variação da amplitude de pulso entre 10 e 130 mV na corrente e potencial de pico de redução do BM DBM. Observa-se que para valores de amplitudes menores que 50 mV o aumento de corrente apresenta uma tendência linear, por isso, optou-se em trabalhar com amplitude de onda quadrada de 50 mV. Os voltamogramas mostrados na **Figura 19** confirmam que um melhor sinal é obtido nesta amplitude de pulso.

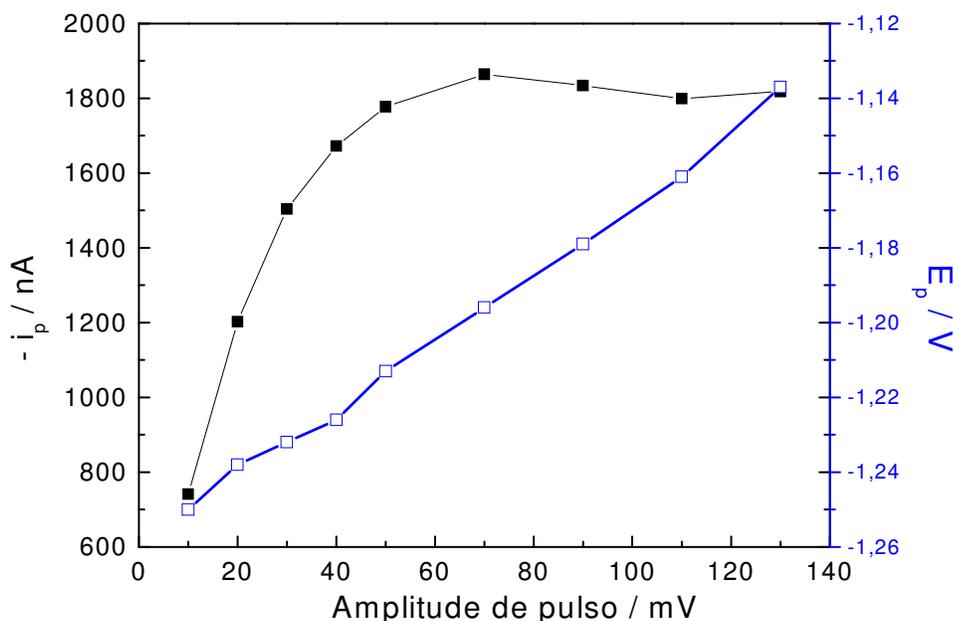


Figura 18: Influência da amplitude de pulso na corrente e potencial de pico de redução do BM DBM, para uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 6,30.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

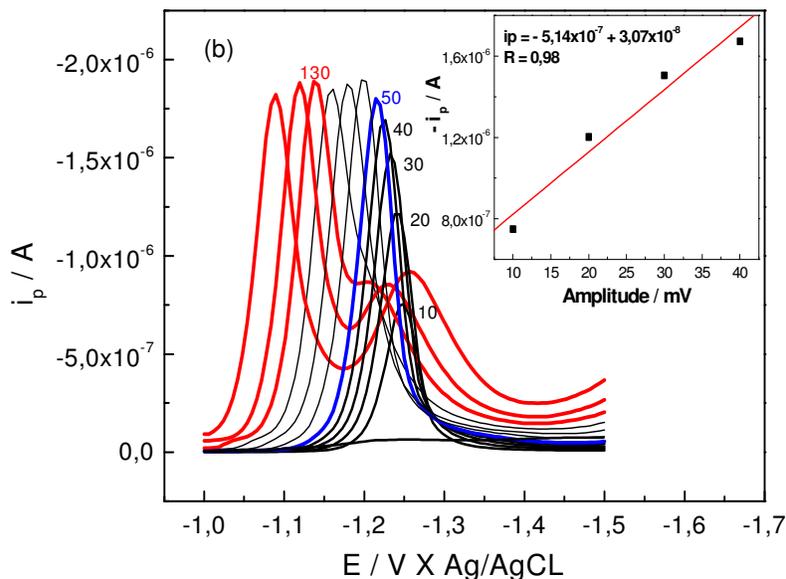


Figura 19: Voltamogramas do BM DBM em pH 6,30 para diferentes valores de amplitude de pulso (10 à 180 mV), com a inserção da relação de corrente de pico com a amplitude.

Os voltamogramas acima mostram um deslocamento do potencial de pico de redução para valores mais positivos com o aumento de amplitude e para amplitudes a partir de 130 mV ocorrem à formação de dois picos de redução

Uma análise do comportamento da corrente de pico em função das mudanças na amplitude dos pulsos de potenciais mostra um aumento linear até a amplitude de 40 mV, após este valor o aumento não é mais linear, tendendo a se tornar constante com o aumento da amplitude, evidenciando um patamar. Este comportamento está de acordo com a teoria da VOQ, desenvolvida para sistemas totalmente irreversíveis com a espécie adsorvida na superfície do eletrodo, que afirma que para amplitudes acima de 50 mV a corrente de pico é constante J. OSTERYONG, R. OSTERYONG, 1985.

6.1.6 INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE PULSO

A velocidade na voltametria de onda quadrada é igual ao produto da frequência pelo incremento de varredura. Sendo assim, um incremento de varredura maior pode aumentar o sinal obtido, melhorando a sensibilidade da técnica. Porém, com incrementos maiores podem

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ocorrer alargamento nos picos e comprometer a resolução do voltamograma, SOUZA, D. et al, 2004.

A **Figura 20** mostra o efeito da variação do incremento de varredura de 2 a 10 mV na corrente de pico de redução do BM DBM e a **Figura 21** mostra a resolução dos voltamogramas (sinal obtido) para essa variação.

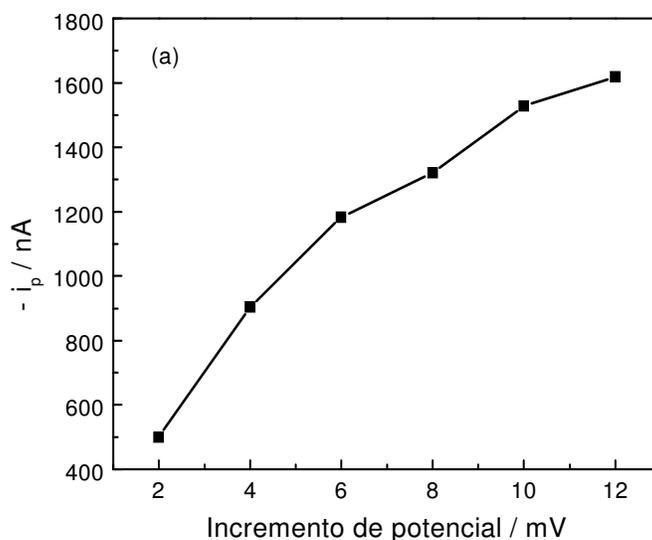


Figura 20: Avaliação do incremento de potencial na corrente de pico do BM DBM.

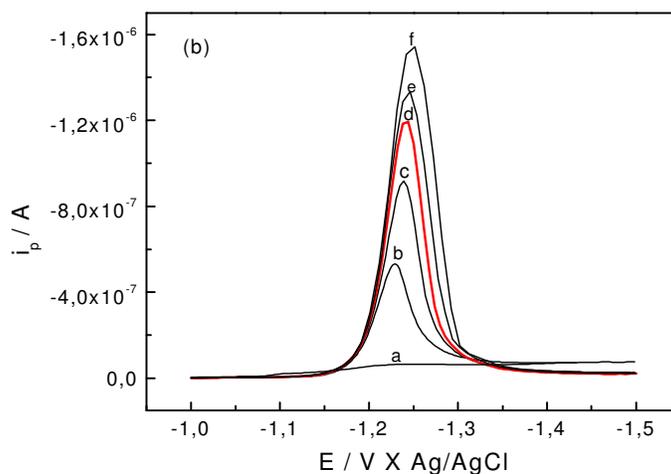


Figura 21: Voltamogramas da avaliação do incremento de varredura na corrente de pico de redução do BM DBM, onde: (a) branco; (b) 2 mV; (c) 4 mV; (d) 6 mV; (f) 8 mV; (g) 10 mV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após estes estudos, foi possível encontrar as condições experimentais necessárias para obtenção de curvas analíticas, visando à determinação do BM DBM em amostras de protetores solares e urina humana fortificada. A **Tabela 6** mostra as condições eletroanalíticas obtidas.

Tabela 6: Parâmetros Eletroanalíticos Otimizados.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|-----------------------------------------|----------------|
| Tampão BR:ETANOL (v/v) | 6:4 |
| pH do tampão BR | 6,30 |
| Potencial de Deposição (s) | -0,2 |
| Tempo de Deposição (s) | 60 |
| Tempo de Equilíbrio (s) | 15 |
| Frequência de Aplicação dos Pulsos (Hz) | 80 |
| Potencial Inicial (V) | -1,0 |
| Potencial Final (V) | -1,5 |
| Potencial de pico(V) | -1,21 |
| Incremento de Varredura (mV) | 6,0 |
| Amplitude dos Pulsos (mV) | 50 |
| Velocidade de varredura (V/s) | 0,48 |

6.1.7 OBTENÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS

Após a otimização das condições experimentais, foram obtidas curvas analíticas com aumento linear da corrente de pico de redução em função das adições sucessivas do padrão do BM DBM . Os LOQ e LOD foram calculados segundo a definição da IUPAC a partir das **Equações 1 e 2**. As curvas de calibração, bem como, os voltamogramas obtidos e as tabelas de parâmetros das curvas analíticas são mostrados nas **Figuras 22, 23, 26, 27 e Tabelas 7 e 8**. As **Figuras 22 e 23** mostram, respectivamente, a curva de calibração e os voltamogramas obtidos com tampão BR:Etanol (6:4 v/v), não sendo possível obter curva linear em intervalo de concentrações menores, daquela mostrada na **Tabela 7**. Diante disso, foi realizado um estudo de pH utilizando o tampão BR:Metanol (6:4 v/v) (**Figura 24**), onde o pH 6,20 promoveu maior corrente de pico de redução e melhor definição de sinal. As **Figuras 26 e 27** mostram,

RESULTADOS E DISCUSSÃO

respectivamente, a curva de calibração e os voltamogramas obtidos e a **Tabela 8** mostra o intervalo de concentração menor e mais amplo, utilizando o metanol como solvente.

$$\text{LOD} = \frac{k \text{ DP}}{m} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{LOQ} = \frac{k \text{ DP}}{m} \quad \text{Equação 3}$$

Onde m é o coeficiente angular da reta obtida da curva analítica, DP é o desvio padrão da curva e k é uma constante estatística. O uso de $k = 3$ para o LOD (limite de detecção) permite um nível de confiança de 99,8% para uma medida assumindo distribuição normal. Para o LOQ (limite de quantificação) foi utilizado $k = 10$.

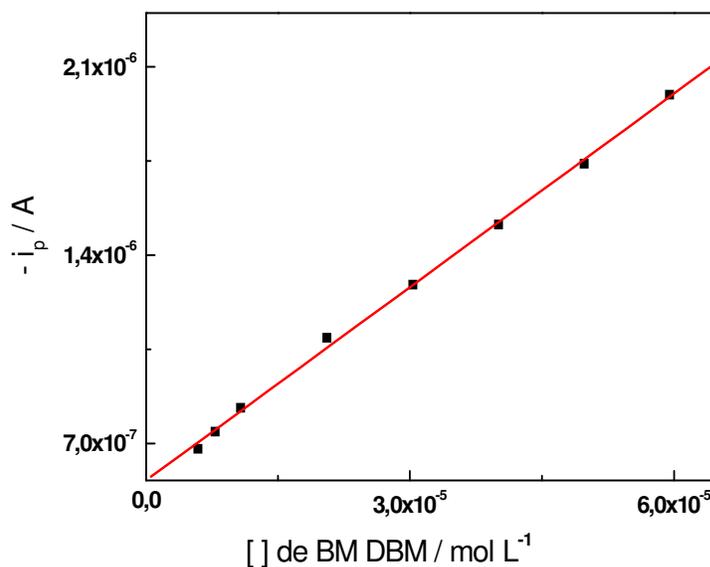


Figura 22: Curva analítica do padrão BM DBM em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 6,30.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

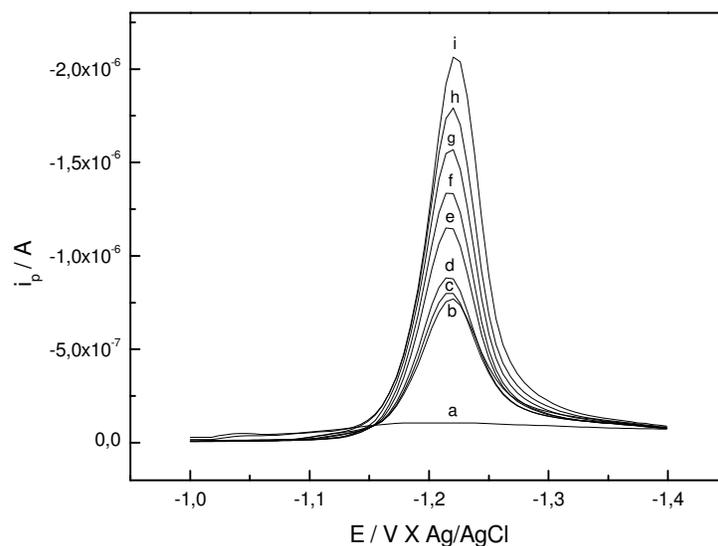


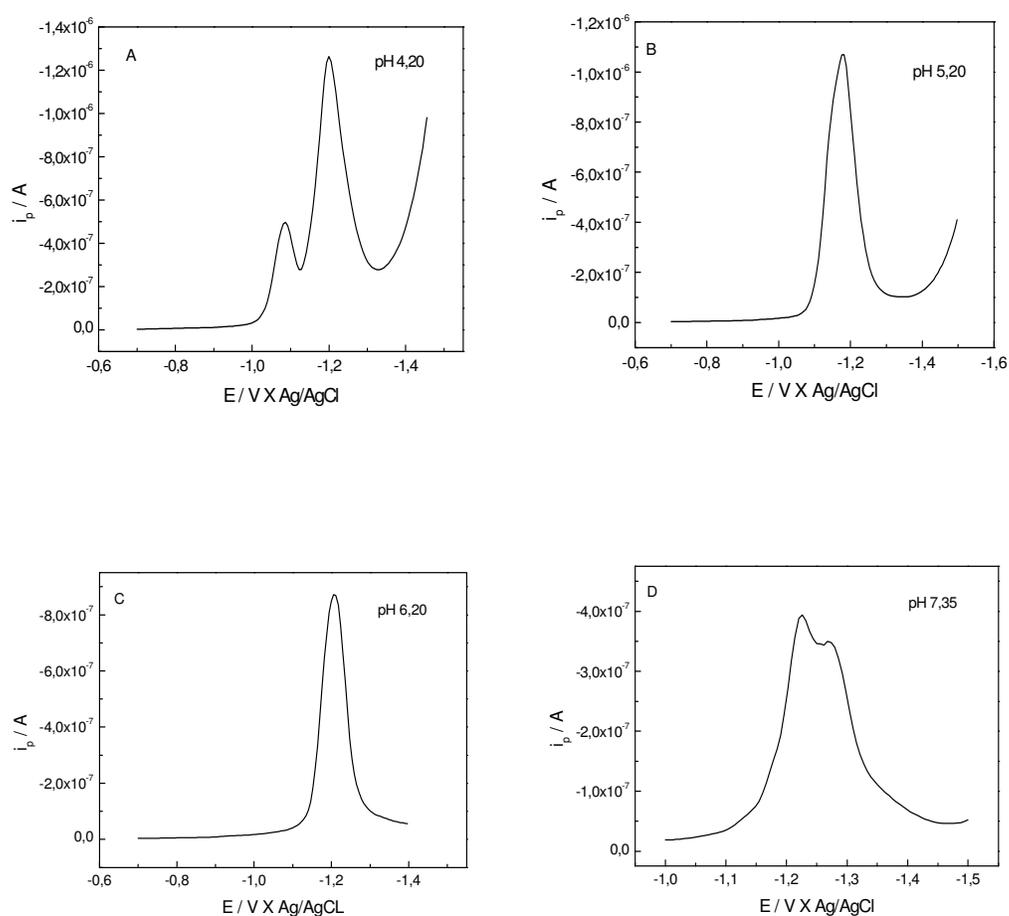
Figura 23: Voltamogramas obtidos da curva analítica da **Figura 22**, onde: (a) branco; (b) $5,91 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (c) $7,87 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (d) $1,078 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (e) $2,057 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (f) $3,033 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (g) $4,008 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (h) $4,980 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (i) $5,951 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.55

Tabela 7: Parâmetros obtidos da curva analítica da **Figura 22** do filtro solar BM DDBM.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Intervalo de concentração (mol L ⁻¹) | $5,91 \times 10^{-6} - 5,95 \times 10^{-5}$ |
| Intercepto (A) | $-5,63 \times 10^{-7}$ |
| Desvio Padrão (A) | $2,073 \times 10^{-8}$ |
| Inclinação (ALmol ⁻¹) | $2,394 \times 10^{-2}$ |
| Coefficiente de Correlação | 0,9992 |
| LOD (mol L ⁻¹) | $2,6 \times 10^{-6}$ |
| LOQ (mol L ⁻¹) | $8,66 \times 10^{-6}$ |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar da mistura BR:Metanol (6:4 v/v) propiciar uma curva analítica linear em uma faixa de concentração menor e mais ampla (**Figuras 26 e 27**), não foi utilizada no prosseguimento dos estudos. Estudos realizados demonstraram que essa mistura possibilita a redução do BM DBM apenas num intervalo de pH de 5,20 à 6,20 com boa corrente e definição de pico. Apesar disso, foi testada na quantificação de uma das amostras em estudo, porém, não foi possível a recuperação. A **Figura 24** mostra os voltamogramas para alguns valores de pH obtidos na redução de uma solução de BM DBM $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de pH 1,3 à pH 11,6.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

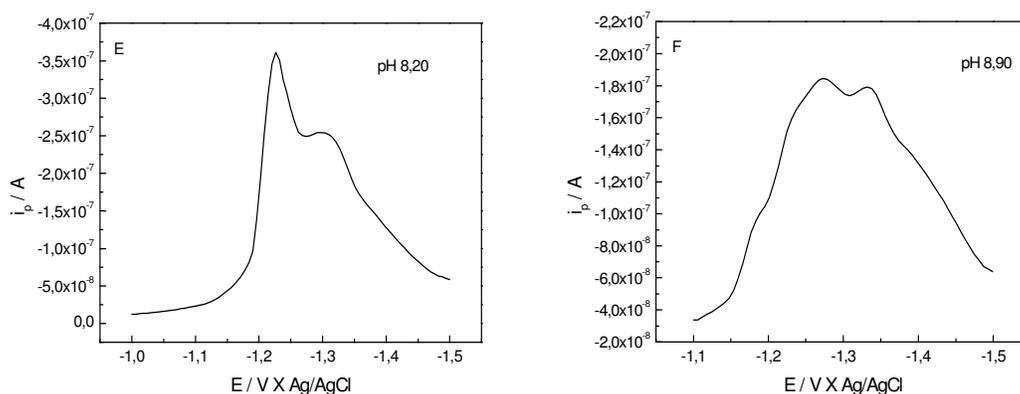


Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada obtidos através da redução de uma solução de BM DBM $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em meio tampão BR:Metanol (6:4 v/v) pH 6,20 e parâmetros definidos anteriormente, onde: (A) pH 4,20, (B) pH 5,20, (C) pH 6,20, (D) pH 7,35, (E) pH 8,20 e (F) pH 8,90.

Os voltamogramas da **Figura 24** mostram que apenas em pH 5,20 e pH 6,20 temos uma boa corrente de pico com boa definição do sinal. Em pH 3,10 e 4,20 observamos dois picos de redução e partir do pH 8,90 e até pH 11,6 as correntes de pico ficam cada vez menores e as definições do sinal ficam piores, apresentando dois picos de redução. A **Figura 25** mostra a relação entre a corrente e potencial do pico I com a variação do pH do meio.

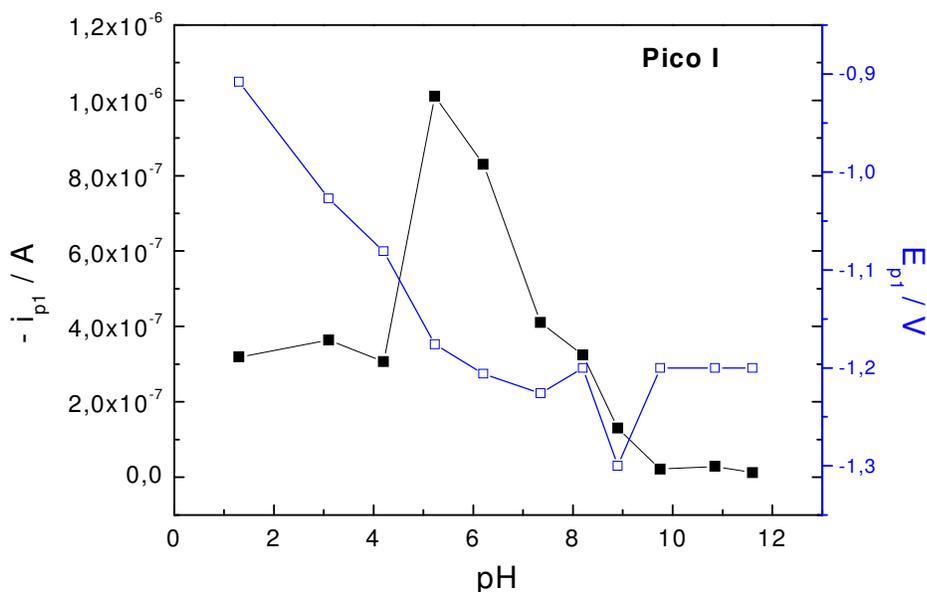


Figura 25: i_p e E_p vs. pH na redução de uma solução de BM DBM $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de pH 1,3 à pH 11,6 em meio tampão BR:Metanol (6:4 v/v) e parâmetros definidos anteriormente (**Tabela 6**).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

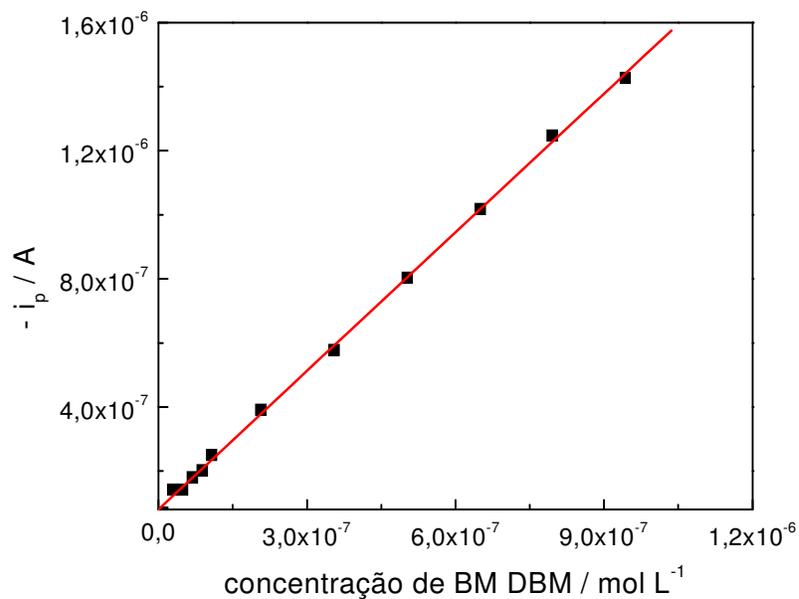


Figura 26: Curva analítica do padrão BM DBM em tampão BR:Metanol (6:4 v/v) pH 6,20.

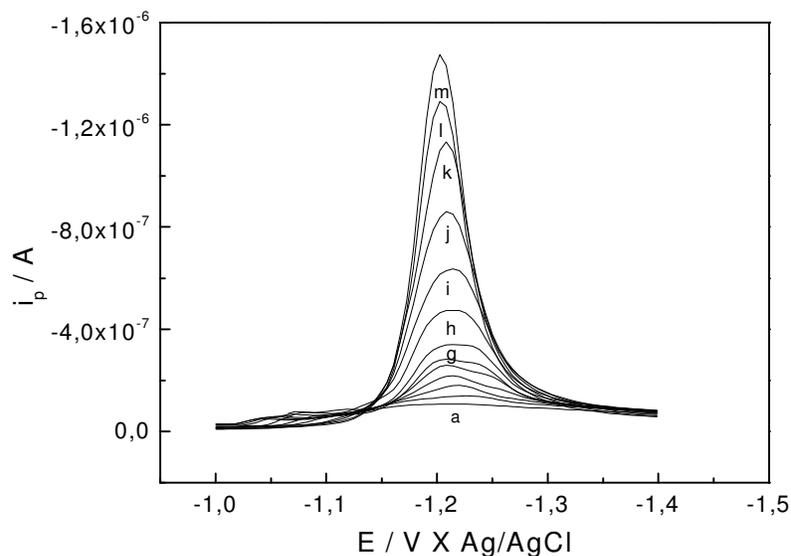


Figura 27: Voltamogramas obtidos da curva analítica da **Figura 26**, onde: (a) branco; (b) $9,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹; (c) $2,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹; (d) $4,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹; (e) $6,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹; (f) $8,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹; (g) $1,08 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (h) $2,07 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (i) $3,55 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (j) $5,03 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (k) $6,50 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹; (l) $7,96 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e (m) $9,43 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 8: Parâmetros obtidos da curva analítica da **Figura 26** do filtro solar BM DBM.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Intervalo de concentração (mol L ⁻¹) | $9 \times 10^{-9} - 9,43 \times 10^{-7}$ |
| Intercepto (A) | $-7,95 \times 10^{-8}$ |
| Desvio padrão (A) | $1,488 \times 10^{-8}$ |
| Inclinação (ALmol ⁻¹) | 1,443 |
| Coefficiente de correlação | 0,9995 |
| LOD (mol L ⁻¹) | $3,09 \times 10^{-8}$ |
| LOQ (mol L ⁻¹) | $1,03 \times 10^{-7}$ |

6.2 EFEITO DE SURFACTANTES NA REDUÇÃO DO BM DBM

As propriedades e usos dos surfactantes provêm de duas propriedades fundamentais: de um lado a sua capacidade de **adsorção** e as interfaces e de outro lado a sua tendência de **associação** para formar estruturas organizadas (AVRANAS, A. et al, 2006). Sendo assim, foi estudado a influência de surfactantes aniônicos, catiônicos e neutros na redução do BM DBM em diferentes pHs.

6.2.1 INFLUÊNCIA DE SURFACTANTE CATIÔNICO (CTAB)

O estudo de pH com CTAB (**Figura 28**) mostra os voltamogramas obtidos para alguns pHs e as condições de realização desse estudo, onde ocorre melhor definição de sinal. Para os demais pHs ocorrem formação de dois ou mais picos de redução. Nesse estudo a concentração do surfactante variou de $4,12 \times 10^{-5}$ à $9,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. A **Figura 28** mostra o efeito promovido pela melhor concentração de CTAB e que apenas em pH 3,35, é observado aumento na corrente de pico com boa definição de sinal. Devido a esse estudo, foi descartada a possibilidade do uso de CTAB na continuidade dos estudos para determinação do BM DBM em amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

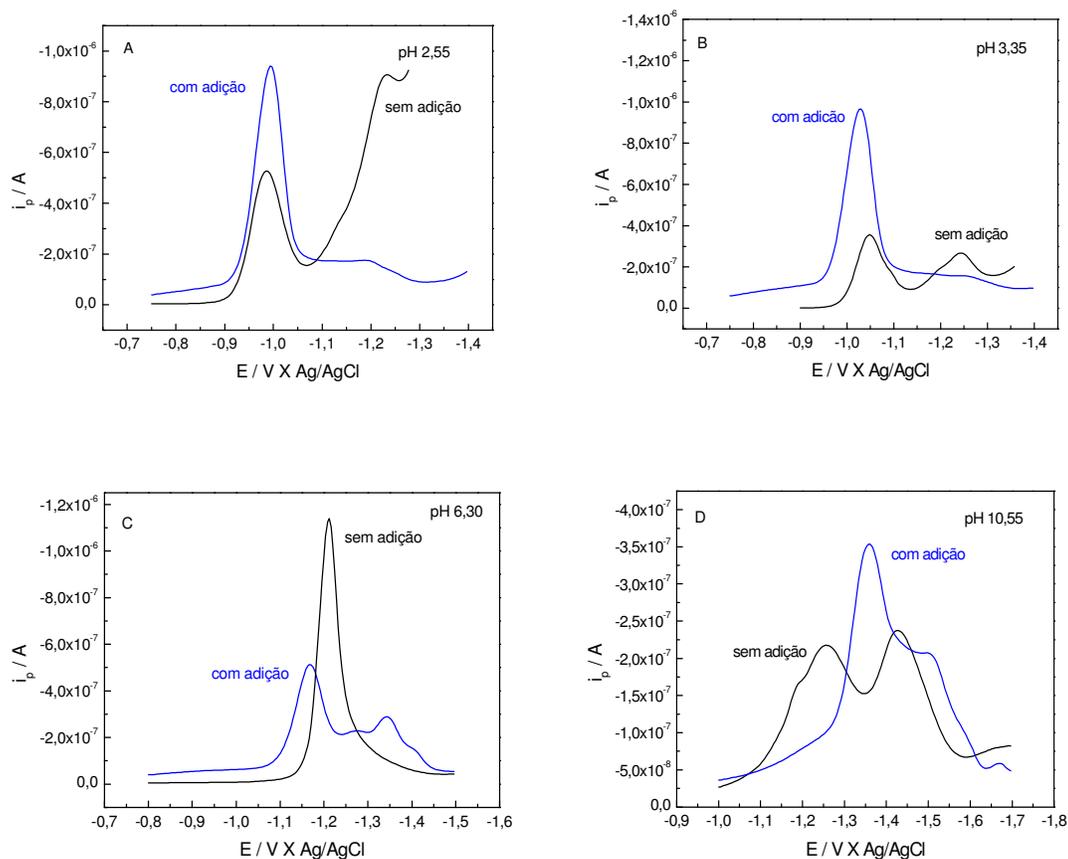
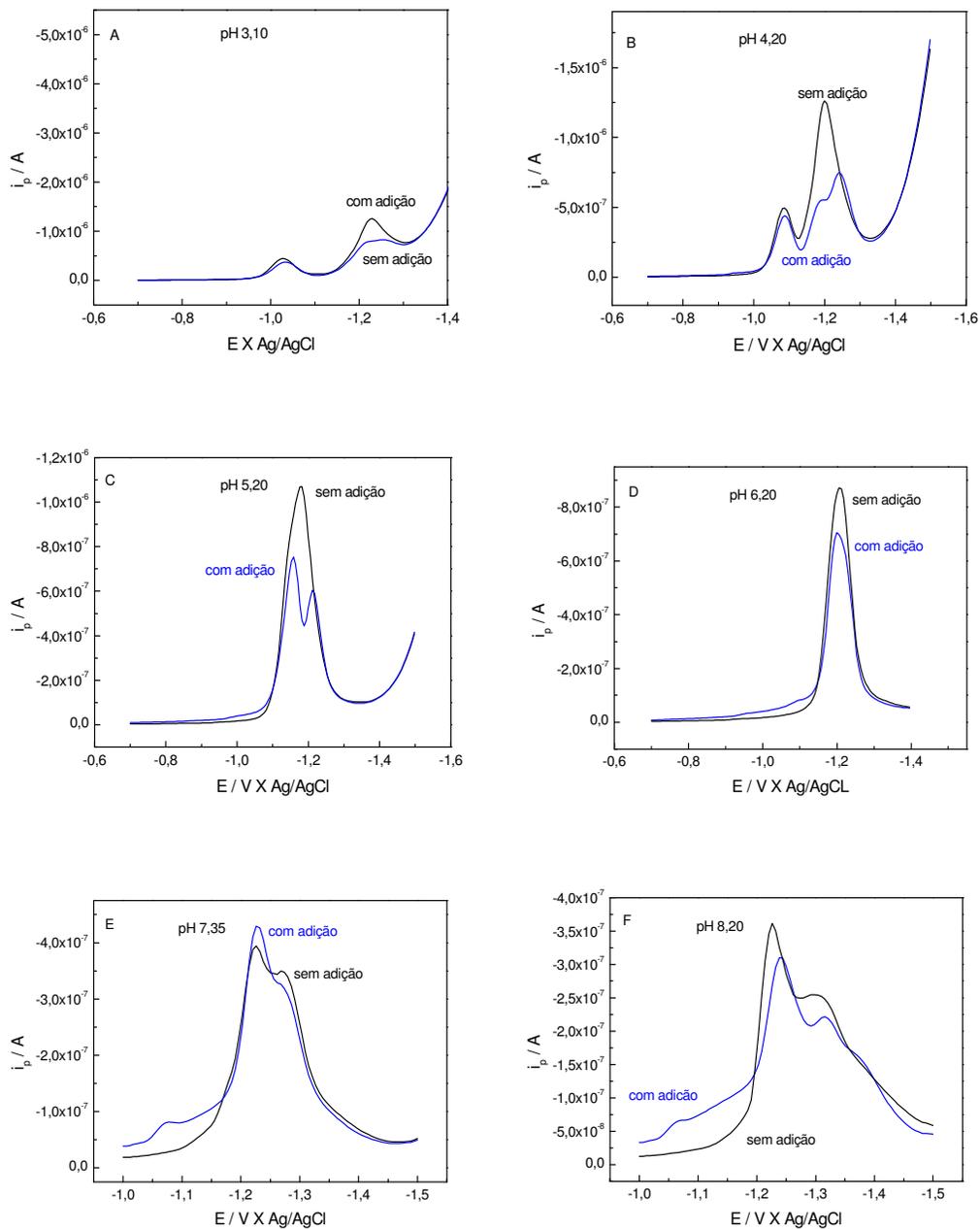


Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada obtidos no estudo de pH com adição de surfactante catiônico cloreto de cetiltrimetil amônio. Condições: solução de BM DBM $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v), (A) pH 2,55 com adição de $4,84 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CTAB, (B) pH 3,35 com adição de $1,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (C) pH 6,30 com adição de $6,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (D) pH 10,55 com adição de $8,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

6.2.2 INFLUÊNCIA DE SURFATANTE ANIÔNICO (DSS)

Esse estudo foi realizado com uma solução de BM DBM $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Metanol (6:4 v/v) com adição de solução de dodecil sulfato de sódio (DSS) a 1% numa concentração de $4,79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com os parâmetros eletroanalíticos previamente definidos, para avaliar a utilização da mistura BR:Metanol, visto que, na curva analítica da **Figura 26** o intervalo de redução é linear numa faixa de concentração menor. Os voltamogramas com e sem adição de surfactante obtidos para alguns pHs são mostrados na **Figura 29**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



RESULTADOS E DISCUSSÃO

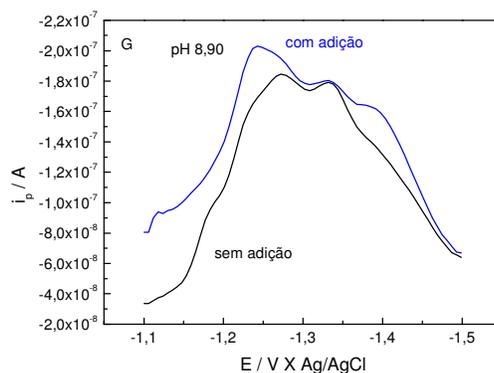


Figura 29: Voltamogramas de onda quadrada obtidos no estudo de pH com adição de $4,79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DSS, $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de BM DBM em tampão BR:Metanol (6:4 v/v), onde: (A) pH 3,10, (B) pH 4,20, (C) pH 5,20, (D) pH 6,20, (E) pH 7,35, (F) pH 8,20, e (G) pH 8,90.

O estudo de pH mostra que o único pH que proporciona melhor definição de sinal e maior corrente de pico é o pH 6,20 (**Figura 29D**), que foi adotado para uma possível utilização no decorrer do trabalho. A **Figura 30** mostra os voltamogramas, para algumas das adições, e o gráfico obtido a partir de sucessivas adições de DSS a 1%.

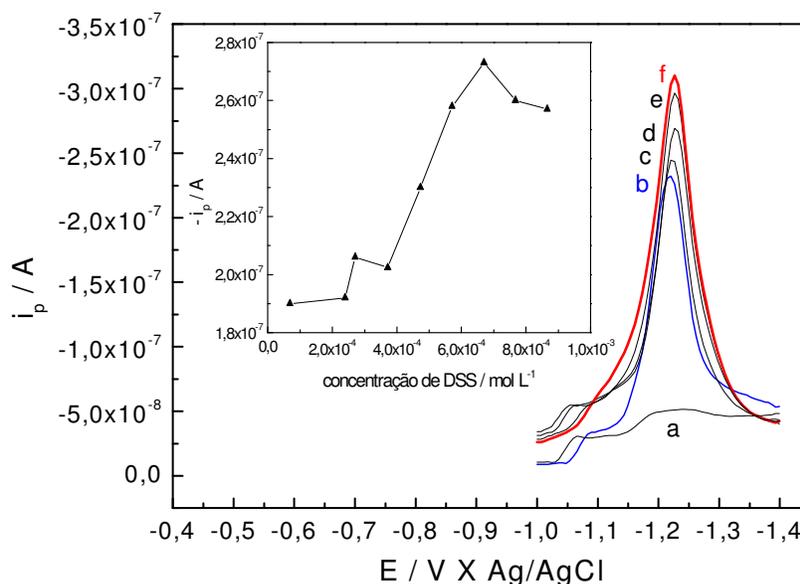


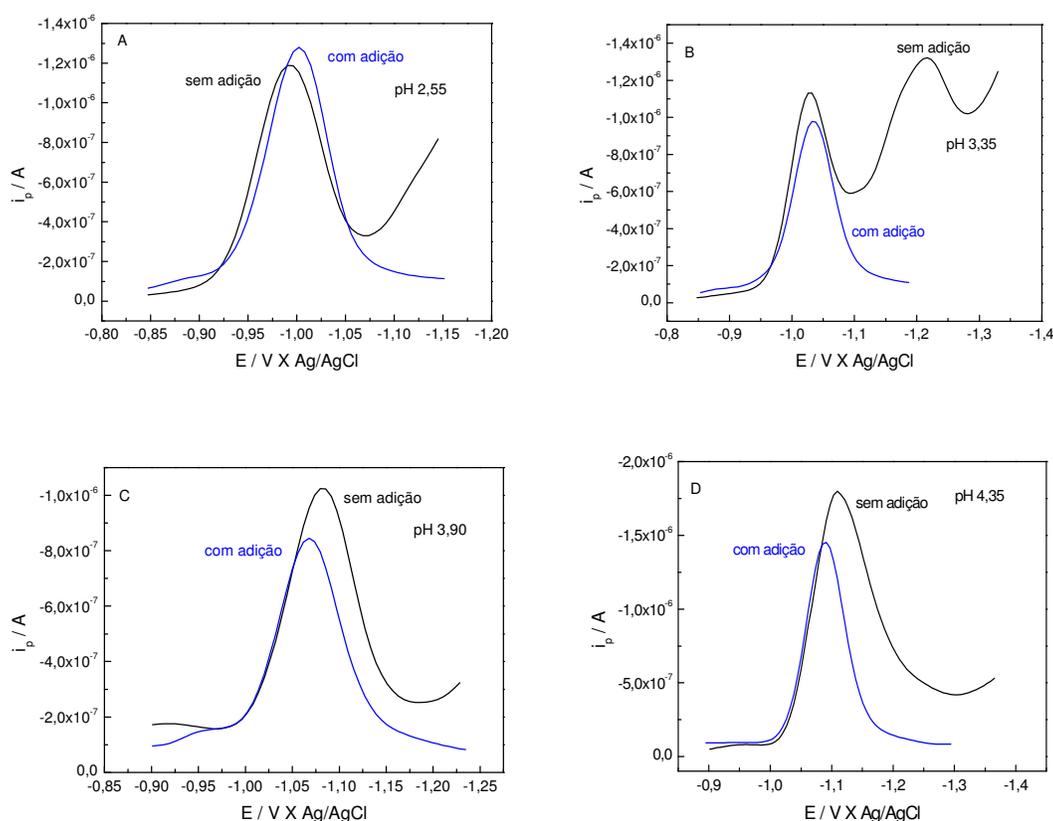
Figura 30: Voltamogramas e gráfico, obtidos a partir de sucessivas adições de DSS a 1%. Condições: solução de BM DBM $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (7:3 v/v) pH 6,20, (a) branco, (b) padrão BM DBM sem DSS, (c) $2,71 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,72 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $4,73 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (f) $5,71 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Adotou-se para uma possível utilização na continuidade do trabalho a concentração de $5,71 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DSS, pois, foi a que forneceu o maior pico de corrente de redução do BM DBM com a melhor definição de sinal, como mostra a **Figura 30** em (f). A adição de $5,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DSS, tampão BR:Etanol (7:3 v/v) pH 6,20 e demais condições definidas anteriormente, propiciou uma detecção do BM DBM no intervalo de concentração de $4,0 \times 10^{-8}$ à $1,0 \times 10^{-5}$, porém, as curvas analíticas obtidas não foram lineares.

6.2.3 INFLUÊNCIA DE SURFACTANTE NEUTRO TRITON X-100 (TX-100)

Esse estudo foi realizado com os parâmetros eletroanalíticos já definidos, utilizando solução de TX-100 a 1%, na faixa de pH de 2,55 a 12,30. Os voltamogramas, com e sem adição de surfactante, de pH 2,55 à 10,55, bem como, as condições utilizadas são mostrados na **Figura 31** e os valores de corrente de pico vs. pH na **Figura 32**.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

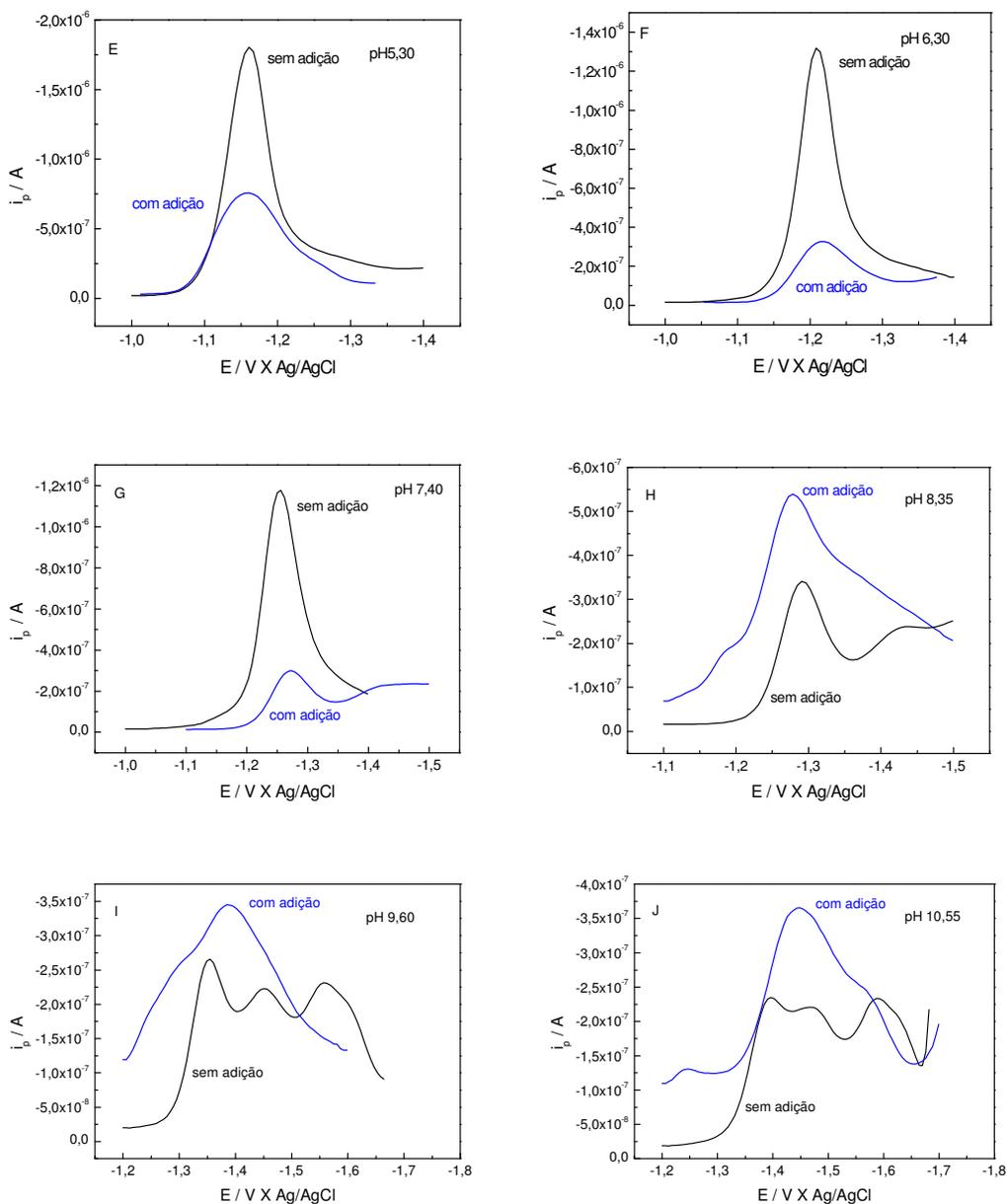


Figura 31: Voltamogramas obtidos no estudo de pH com adição de TR-100 $1,93 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v), onde: (A) pH 2,55, (B) pH 3,35, (C) pH 3,90, (D) pH 4,35, (E) pH 5,30, (F) pH 6,30, (G) pH 7,40, (H) pH 8,35, (I) pH 9,60, (J) pH 10,55.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

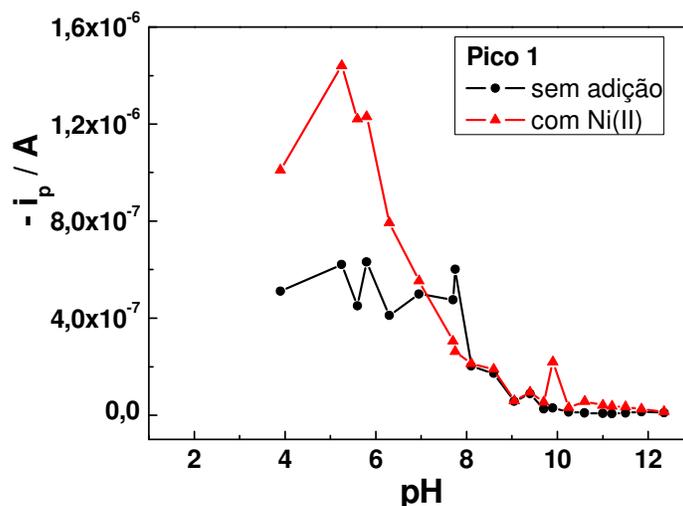


Figura 32: i_p vs pH na redução de uma solução $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de BM DBM, com e sem adição de $1,93 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Triton X-100 para o pico 1.

Na **Figura 31**, voltamogramas **A,B,C e D**, mostram que o intervalo de pH apresenta maior corrente de pico de redução do BM DBM e melhor definição de sinal e é escolhida para uma possível continuidade dos estudos. Do pH 4,85 até pH 12,30 as correntes de pico diminuem e a definição do sinal piora, apresentando dois ou mais picos de redução. A adição de $1,93 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de TX-100, tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pHs 3,35, 3,90, 4,35 e demais condições definidas anteriormente, propiciaram uma detecção do BM DBM no intervalo de concentração de $3,0 \times 10^{-6}$ à $2,0 \times 10^{-5}$, porém, as curvas analíticas não apresentaram boa linearidade, mesmo assim, estas condições foram utilizadas na quantificação de uma das amostras em estudo, não se obtendo boas recuperações sobre o valor rotulado.

6.3 DETERMINAÇÃO DO BM DBM EM AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES

A metodologia desenvolvida, através da técnica de voltametria de onda quadrada, foi aplicada para a determinação do BM DBM em protetores solares de diferentes FPS, utilizando os parâmetros eletroanalíticos otimizados como: tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 6,30, potencial de deposição -0,2 V, tempo deposição 60 s, frequência 90 Hz, incremento de varredura 6 mV, amplitude 50 mV e velocidade de varredura 0,54 V/s. Foi utilizada a técnica de adição de padrão com objetivo de realizar as medidas em condições próximas das condições das amostras, pois, esta técnica possibilita minimizar o efeito de matriz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A validação da metodologia foi avaliada em função da precisão expressa em termos de desvio padrão com 95% de confiabilidade e n-1 grau de liberdade e a exatidão expressa em termos de erro relativo.

6.3.1 DETERMINAÇÃO DO BM DBM NA AMOSTRA A COM FPS 20 (manipulada).

Foram realizadas cinco determinações, sendo utilizada a média de três medidas para cada uma das adições das amostras e dos padrões. Os valores encontrados estiveram entre 95,0% a 102,8% e os coeficientes de correlação $R=0,999$. Os voltamogramas, bem como, a curva de adição de padrão para uma das determinações são mostrados através da **Figura 33** e os valores obtidos para as cinco determinações são mostrados na **Tabela 9** e **Tabela 10**.

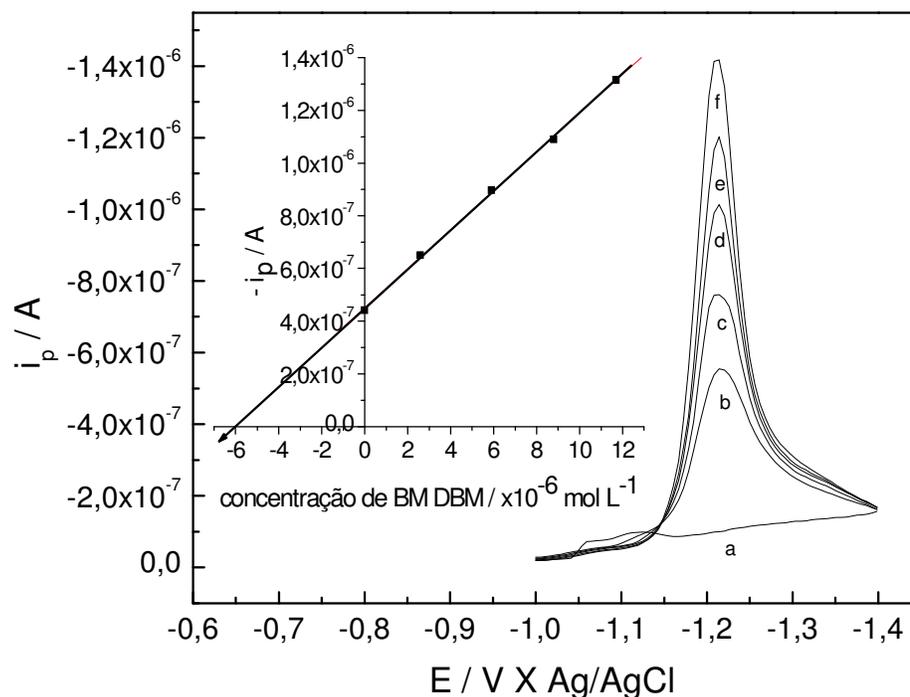


Figura 33: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos o BM DBM na **Amostra A**, nas condições: BR:Etanol (6:4 v/v), pH 6,30 e demais condições otimizadas mostradas na **Tabela 6**, onde: (a) branco, (b) amostra $5,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $2,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $5,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $8,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e (f) $1,17 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 9: Valores recuperados de BM DBM para a **Amostra A** FPS 20, pela técnica de VOQ.

| <i>Valor Adicionado</i> (mol L ⁻¹) | <i>Valor Obtido</i> (mol L ⁻¹) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) ±μ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 5,994x10 ⁻⁶ | 5,84x10 ⁻⁶ | 97,40 | 99,20± 3,737 | 3,010 | 0,800 |
| 5,994x10 ⁻⁶ | 6,02x10 ⁻⁶ | 100,40 | | | |
| 5,994x10 ⁻⁶ | 5,694x10 ⁻⁶ | 95,00 | | | |
| 5,0x10 ⁻⁶ | 5,14x10 ⁻⁶ | 102,80 | | | |
| 5,0x10 ⁻⁶ | 5,012x10 ⁻⁶ | 100,20 | | | |

Tabela 10: Valores obtidos na determinação do BM DBM na **Amostra A**, a partir do valor percentual rotulado, através da técnica de VOQ.

| <i>Valor Rotulado</i> (%) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) ±μ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) | <i>Coefficiente De Correlação</i> |
|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 4,0 | 3,900 | 3,970 ± 0,153 | 0,123 | 0,750 | 0,9996 |
| 4,0 | 4,020 | | | | 0,9996 |
| 4,0 | 3,800 | | | | 0,9996 |
| 4,0 | 4,120 | | | | 0,9996 |
| 4,0 | 4,010 | | | | 0,9999 |

6.3.2 DETERMINAÇÃO DO BM DBM NA AMOSTRA C FPS 30 (comercial)

Foram efetuadas cinco determinações para **Amostra C** e os valores obtidos foram entre 96,3% a 103,2% com coeficientes de correlação entre 0,998 e 0,999. A **Figura 34** mostra os voltamogramas e a curva de adição de padrão obtidos para uma das determinações do BM DBM e as **Tabelas 11 e 12** os valores obtidos nas cinco determinações realizadas..

RESULTADOS E DISCUSSÃO

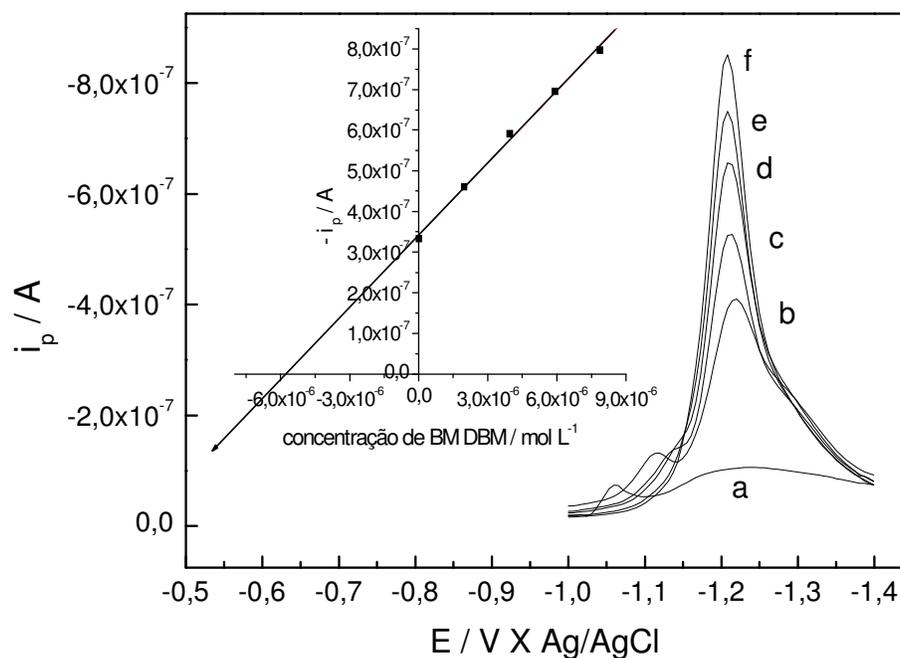


Figura 34: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos para o BM DBM na **Amostra C**. Condições: BR:Etanol (6:4 v/v), pH 6,30 e demais condições estabelecidas anteriormente, onde: (a) branco, (b) amostra $5,786 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, c) $1,982 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, d) $3,956 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e) $5,923 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e f) $7,881 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 11: Valores recuperados de BM DBM na **Amostra C** por VOQ.

| <i>Valor Adicionado</i> (mol L^{-1}) | <i>Valor Obtido</i> (mol L^{-1}) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) $\pm \mu$ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $5,786 \times 10^{-6}$ | $5,570 \times 10^{-6}$ | 96,30 | $99,98 \pm 3,661$ | 2,953 | 0,020 |
| $5,786 \times 10^{-6}$ | $5,650 \times 10^{-6}$ | 97,60 | | | |
| $5,786 \times 10^{-6}$ | $5,820 \times 10^{-6}$ | 100,60 | | | |
| $5,786 \times 10^{-6}$ | $5,913 \times 10^{-6}$ | 102,20 | | | |
| $4,269 \times 10^{-6}$ | $4,406 \times 10^{-6}$ | 103,20 | | | |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 12: Valores obtidos para o BM DBM na **Amostra C** a partir do valor percentual rotulado através da técnica de VOQ.

| <i>Valor Rotulado (%)</i> | <i>Valor Obtido (%)</i> | <i>Valor Médio Obtido (%) ±μ</i> | <i>Desvio Padrão (%)</i> | <i>Erro Relativo (%)</i> | <i>Coefficiente de Correlação</i> |
|---------------------------|-------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 2,50 | 2,410 | 2,498 ± 0,088 | 0,071 | 0,080 | 0,9998 |
| 2,50 | 2,440 | | | | 0,9992 |
| 2,50 | 2,510 | | | | 0,9984 |
| 2,50 | 2,550 | | | | 0,9984 |
| 2,50 | 2,580 | | | | 0,9982 |

6.3.3 PARÂMETROS OTIMIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BM DBM E OCTOCRILENO (OCR).

As condições otimizadas (**Tabela 13**) para a determinação simultânea dos dois filtros solares foram baseadas nas condições já estabelecidas para o BM DBM juntamente com os parâmetros estabelecidos para o OCR por GALINDO JR., J., et al em Determinação Eletroanalítica de Octocrileno em Protetor Solar, trabalho exposto na 30ª SBQ, 2007.

Tabela 13: Parâmetros Eletroanalíticos Otimizados para determinação simultânea de BM DBM e OCR por VOQ.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|-----------------------------------------|----------------|
| Tampão BR:ETANOL (v/v) | 7:3 |
| pH do tampão BR | 6,05 |
| Potencial de Deposição (s) | -0,4 |
| Tempo de Deposição (s) | 60 |
| Tempo de Equilíbrio (s) | 15 |
| Frequência de Aplicação dos Pulsos (Hz) | 80 |
| Potencial Inicial (V) | -0,9 |
| Potencial Final (V) | -1,5 |
| Potencial de pico do OCR (V) | -1,08 |
| Potencial de pico do BM DBM (V) | -1,22 |
| Incremento de Varredura (mV) | 5,0 |
| Amplitude dos Pulsos (mV) | 30 |
| Velocidade de varredura (V/s) | 0,4 |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.4 OBTENÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS PARA OS FILTROS BM DBM E OCR

As curvas analíticas para os filtros BM DBM e OCR mostraram-se lineares (**Figuras 35 e 36**), respectivamente, com coeficientes de correlação $R=0,999$ e os parâmetros analíticos obtidos a partir das curvas de calibração são mostrados nas **Tabelas 14 e 15**.

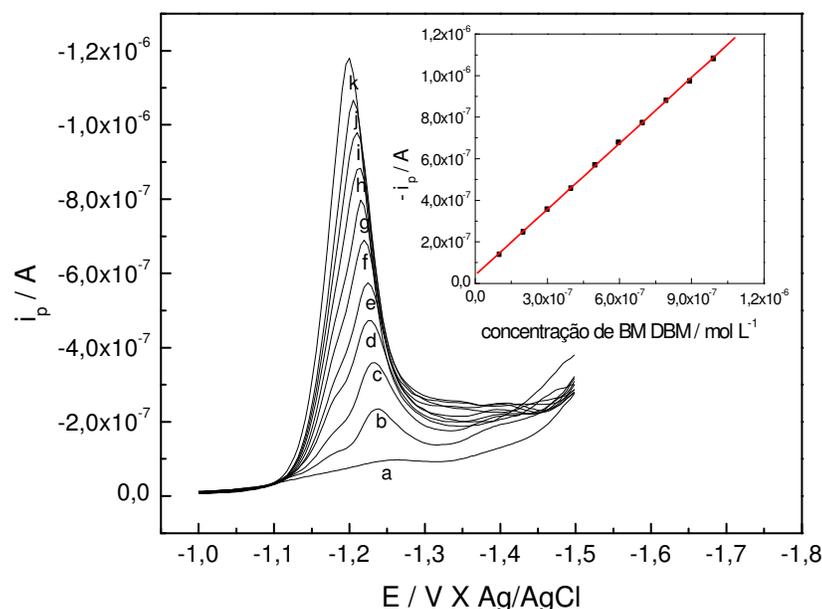


Figura 35: Voltamogramas e curva analítica obtidos para sucessivas adições do padrão de BM DBM, onde: (a) branco, (b) $9,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $2,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $3,98 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $4,97 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $5,96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $6,95 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $7,93 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $8,91 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e (k) $9,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 14: Parâmetros analíticos obtidos através da curva analítica da **Figura 35** para o BM DBM.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Intervalo de concentração (mol L^{-1}) | $9,90 \times 10^{-8} - 9,90 \times 10^{-7}$ |
| Intercepto (A) | $-3,97 \times 10^{-8}$ |
| Desvio padrão (A) | $5,36 \times 10^{-9}$ |
| Inclinação (A mol^{-1}) | 1,057 |
| Coefficiente de correlação | 0,9998 |
| LOD (mol L^{-1}) | $1,5 \times 10^{-8}$ |
| LOQ (mol L^{-1}) | $5,0 \times 10^{-8}$ |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

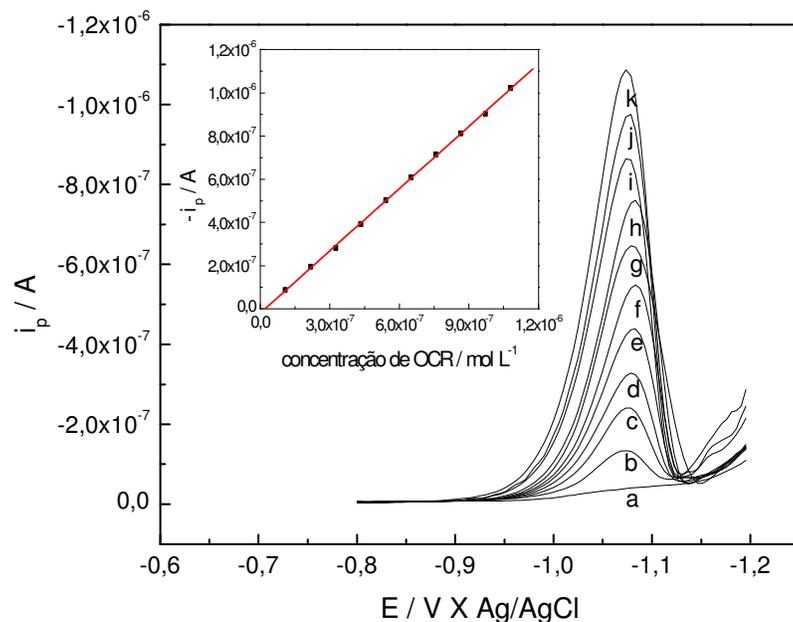


Figura 36: Voltamogramas e curva analítica obtidos, a partir de sucessivas adições de padrão de OCR, onde: (a) branco, (b) $1,08 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $2,17 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $3,26 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $4,34 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $5,42 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $6,50 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $7,57 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $8,65 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $9,72 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e (k) $1,08 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 15: Parâmetros analíticos obtidos através da curva analítica da **Figura 36** para o OCR.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Intervalo de concentração (mol L^{-1}) | $1,08 \times 10^{-7} - 1,08 \times 10^{-6}$ |
| Intercepto (A) | $1,93 \times 10^{-9}$ |
| Desvio padrão (A) | $7,24 \times 10^{-9}$ |
| Inclinação ($A L \text{mol}^{-1}$) | 0,96 |
| Coefficiente de correlação | 0,9997 |
| LOD (mol L^{-1}) | $2,2 \times 10^{-8}$ |
| LOQ (mol L^{-1}) | $7,5 \times 10^{-8}$ |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.5 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BM DBM E OCR NA AMOSTRA B FPS 30 (manipulada)

Utilizando as condições otimizadas, o BM DBM foi determinado simultaneamente com o OCR na **Amostra B**. A **Figura 37** mostra os voltamogramas e as curvas de adição de padrão para uma das determinações. Foram efetuadas cinco determinações e os valores obtidos foram entre 91,9 e 108,1% para o OCR e 93,6 e 106,4% para o BM DBM como mostrado nas **Tabelas 16** (valor adicionado) e **Tabela 17** (valor rotulado).

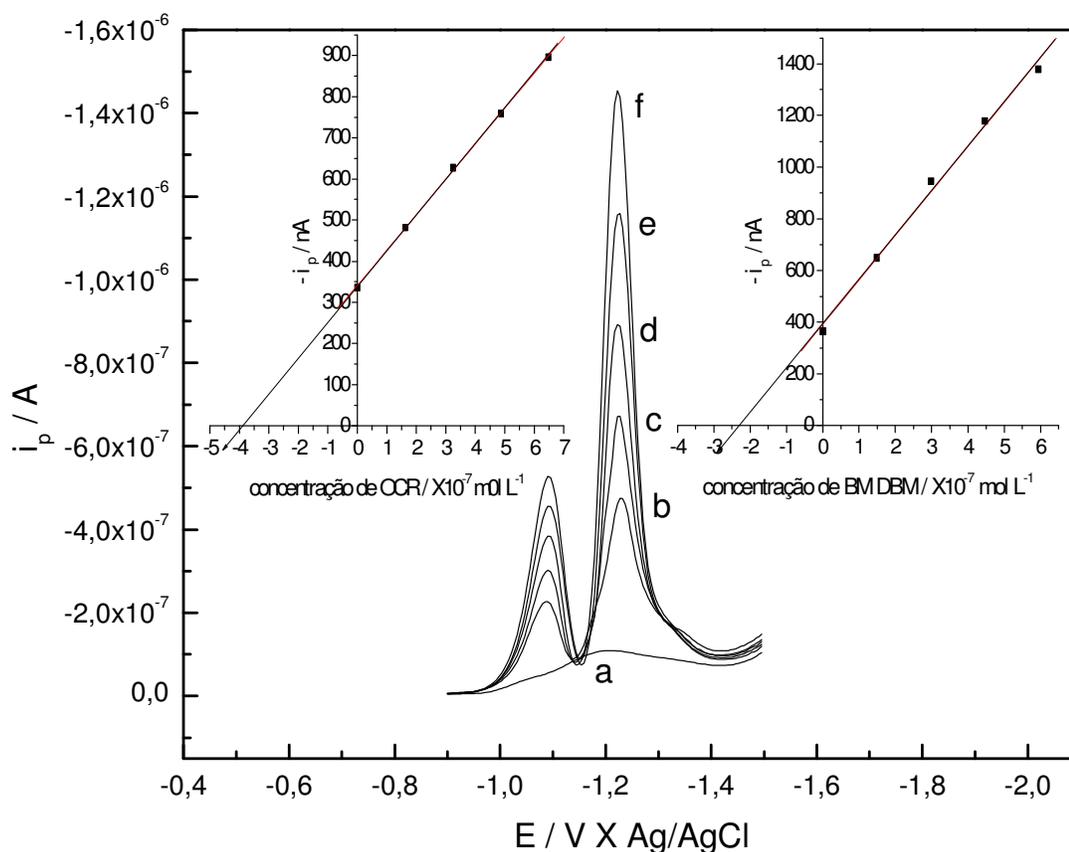


Figura 37: Voltamogramas e curvas de adição de padrão para a determinação simultânea de OCR e BM DBM em tampão BR:Etanol (7:3 v/v) pH 6,05, onde: (a) branco, (b) amostra com $3,58 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR, c) $1,62 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $3,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e) $4,87 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, f) $6,48 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e b) amostra com $2,51 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de BM DBM, c) $1,49 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $2,98 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $4,46 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, f) $5,94 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 16: Valores encontrados de OCR e BM DBM na **Amostra B**, por VOQ.

| <i>Valor Adicionado</i> (<i>mol L⁻¹</i>) | <i>Valor Obtido</i> (<i>mol L⁻¹</i>) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) $\pm \mu$ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| OCR | | | | | |
| 3,58x10 ⁻⁷ | 3,87x10 ⁻⁷ | 108,10 | 99,98 ± 9,008 | 7,256 | 0,020 |
| 3,58x10 ⁻⁷ | 3,72x10 ⁻⁷ | 103,90 | | | |
| 3,58x10 ⁻⁷ | 3,70x10 ⁻⁷ | 103,30 | | | |
| 3,58x10 ⁻⁷ | 3,29x10 ⁻⁷ | 91,90 | | | |
| 3,58x10 ⁻⁷ | 3,32x10 ⁻⁷ | 92,70 | | | |
| BM DBM | | | | | |
| 2,51x10 ⁻⁷ | 2,35x10 ⁻⁷ | 93,60 | 99,60 ± 7,547 | 6,079 | 0,400 |
| 2,51x10 ⁻⁷ | 2,37x10 ⁻⁷ | 94,40 | | | |
| 2,51x10 ⁻⁷ | 2,46x10 ⁻⁷ | 98,00 | | | |
| 2,51x10 ⁻⁷ | 2,65x10 ⁻⁷ | 105,60 | | | |
| 2,51x10 ⁻⁷ | 2,67x10 ⁻⁷ | 106,40 | | | |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

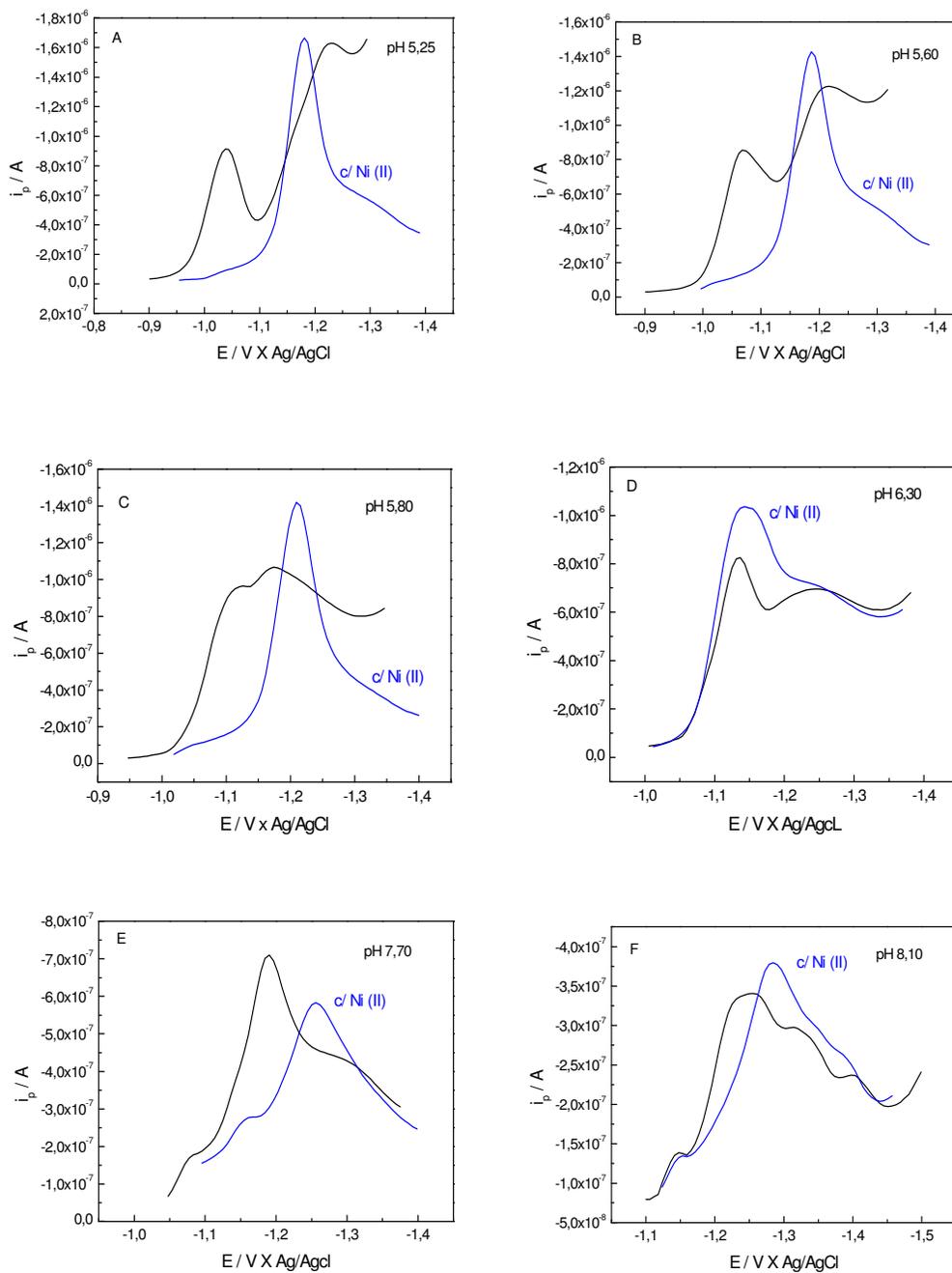
Tabela 17: Valores encontrados para o OCR e BM DBM na **Amostra B** a partir dos valores percentuais rotulados, por VOQ.

| <i>Valor Rotulado (%)</i> | <i>Valor Obtido (%)</i> | <i>Valor Médio Obtido (%) $\pm\mu$</i> | <i>Desvio Padrão (%)</i> | <i>Erro Relativo (%)</i> | <i>Coefficiente de Correlação</i> |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| OCR | | | | | |
| 5,00 | 5,40 | 5,00 \pm 0,444 | 0,358 | 0,000 | 0,9998 |
| 5,00 | 5,19 | | | | 0,9958 |
| 5,00 | 5,17 | | | | 0,9992 |
| 5,00 | 4,60 | | | | 0,9979 |
| 5,00 | 4,64 | | | | 0,9992 |
| BM DBM | | | | | |
| 3,00 | 2,81 | 2,99 \pm 0,202 | 0,163 | 0,010 | 0,9969 |
| 3,00 | 2,83 | | | | 0,9990 |
| 3,00 | 2,94 | | | | 0,9953 |
| 3,00 | 3,17 | | | | 0,9995 |
| 3,00 | 3,19 | | | | 0,9990 |

6.4 ESTUDO DA COMPLEXAÇÃO DO BM DBM COM Ni(II)

É sabido que o BM DBM forma complexo com Ni(II) em meio amoniacal, segundo CHISVERT, A. et al, 2001. Por essa razão, foram realizados estudos visando à otimização das condições estabelecidas anteriormente para poder quantificar o BM DBM com o Ni(II). Inicialmente, foi realizado um estudo de pH no intervalo de 3,90 à 12,35 para determinar o pH que forneceria um maior pico de corrente de redução com melhor resolução. Os voltamogramas, bem como, às condições do estudo são mostrados na **Figura 38**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



RESULTADOS E DISCUSSÃO

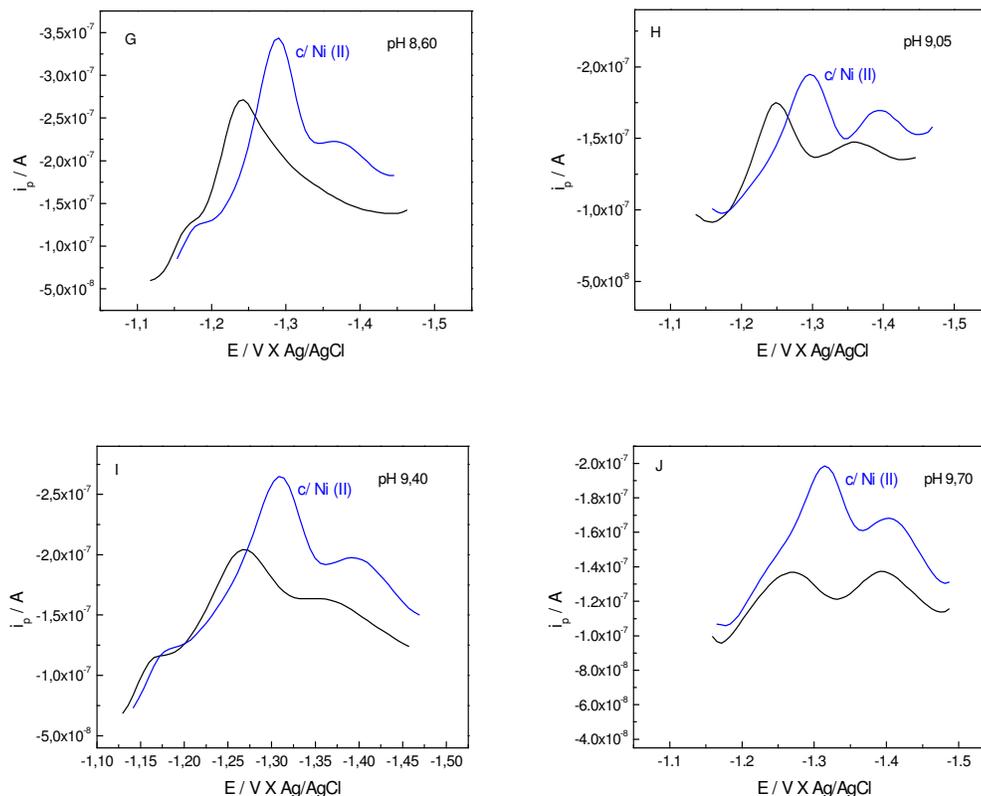


Figura 38: Voltamogramas obtidos através da redução de uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) complexada com Ni(II) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com adição de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH , onde: (A) pH 5,25, (B) pH 5,60, (C) pH 5,80, (D) pH 6,30, (E) pH 7,70, (F) pH 8,10, (G) pH 8,60, (H) pH 9,05, (I) pH 9,40, (J) pH 9,70.

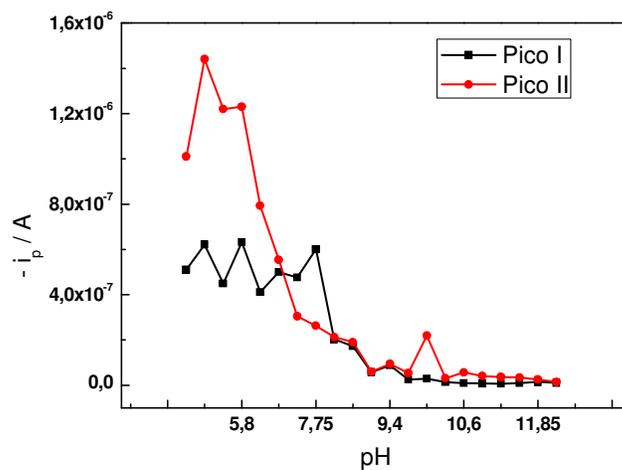


Figura 39: i_p vs pH na redução de uma solução de BM DBM $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com (Pico II) e sem adição de Ni(II) (Pico I).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo de pH (**Figuras 38C e 39**) mostra que o pH 5,8 é o que proporciona uma maior corrente de pico de redução com melhor definição do sinal, por isso, foi escolhido para a continuidade dos estudos visando a quantificação do filtro solar no complexo BM DBM:Ni(II) em amostras de protetores solares e urina humana fortificada. A partir do pH 5,8 nota-se uma diminuição da corrente de pico e uma piora do sinal.

6.4.1 ESTUDO ESTEQUIOMÉTRICO BM DBM : Ni (II)

Para encontrar a melhor proporção do complexo BM DBM:Ni(II) que permitisse a quantificação do filtro solar, foram realizadas adições de Ni(II) a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com adição de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH , sobre uma solução de BM DBM a $5,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e as medidas foram registradas. A **Figura 40** mostra o efeito da adição de Ni(II) na corrente de pico de redução do BM DBM e no sinal obtido.

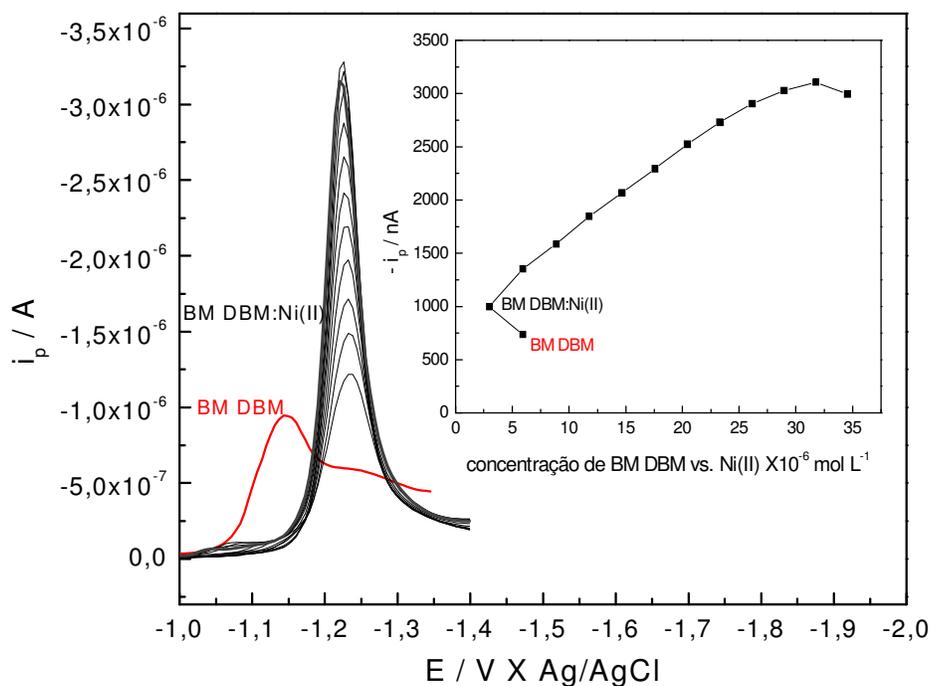


Figura 40: Voltamogramas e gráfico, obtidos após adições sucessivas de uma solução de Ni(II) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $2,97 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ até $3,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre uma solução de BM DBM $5,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, com adição de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados obtidos na figura acima, optamos em utilizar uma estequiometria 1,0:1,2 BM DBM : Ni(II) / NH_4OH 0,01 mol L^{-1} para a primeira curva e 1,0:2,5 para a segunda curva, que nos forneceu uma alta corrente de pico de redução e um excelente sinal, para prosseguimento do trabalho. Observamos que concentrações maiores que as escolhidas de Ni(II) saturam a gota de mercúrio.

6.4.2 CURVAS ANALÍTICAS DO COMPLEXO BM DBM : Ni (II)

Foram obtidas duas curvas analíticas do BM DBM complexado com Ni(II) em meio amoniacal em faixas de concentrações diferentes, como é mostrado nas **Figuras e Tabelas** abaixo. As curvas foram lineares com coeficiente de correlação $R = 0,999$ e apresentaram boas correntes de pico de redução e excelente sinal.

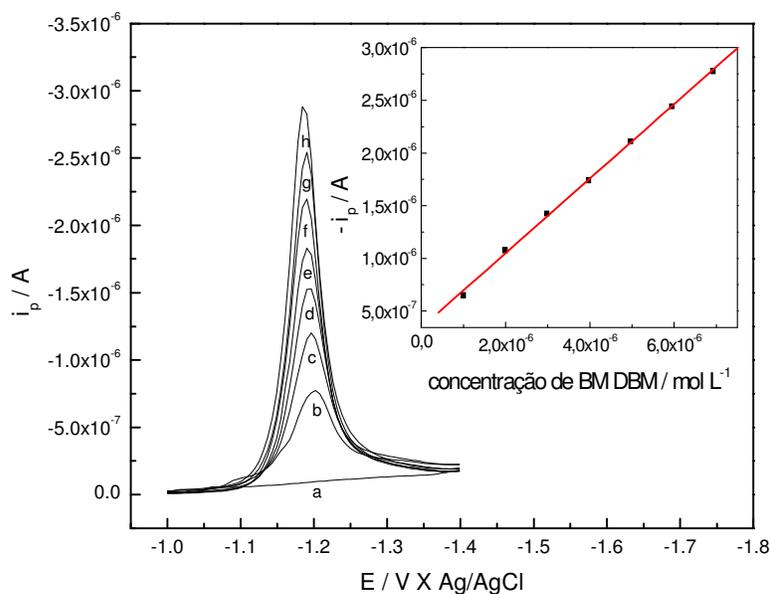


Figura 41: Voltamogramas e curva analítica, obtidos através de adições do BM DBM complexado com Ni(II). Condições: BM DBM : Ni(II) (1,0:1,2), Ni(II) $8,28 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , NH_4OH 0,01 mol L^{-1} , tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, onde: (a) branco, (b) $9,95 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} (c) $1,989 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , (d) $2,981 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , (e) $3,971 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , (f) $4,959 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , (g) $5,945 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} e (h) $6,929 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 18: Parâmetros obtidos da curva analítica da **Figura 41** para o BM DBM complexado com Ni(II) por VOQ.

| Parâmetros | Valores |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Intervalo de concentração (mol L ⁻¹) | $9,95 \times 10^{-7} - 6,929 \times 10^{-6}$ |
| Intercepto (A) | $-3,432 \times 10^{-7}$ |
| Desvio padrão (A) | $2,905 \times 10^{-8}$ |
| Inclinação (A mol ⁻¹) | 0,354 |
| Coefficiente de correlação | 0,9994 |
| LOD (mol L ⁻¹) | $2,46 \times 10^{-7}$ |
| LOQ (mol L ⁻¹) | $8,21 \times 10^{-7}$ |

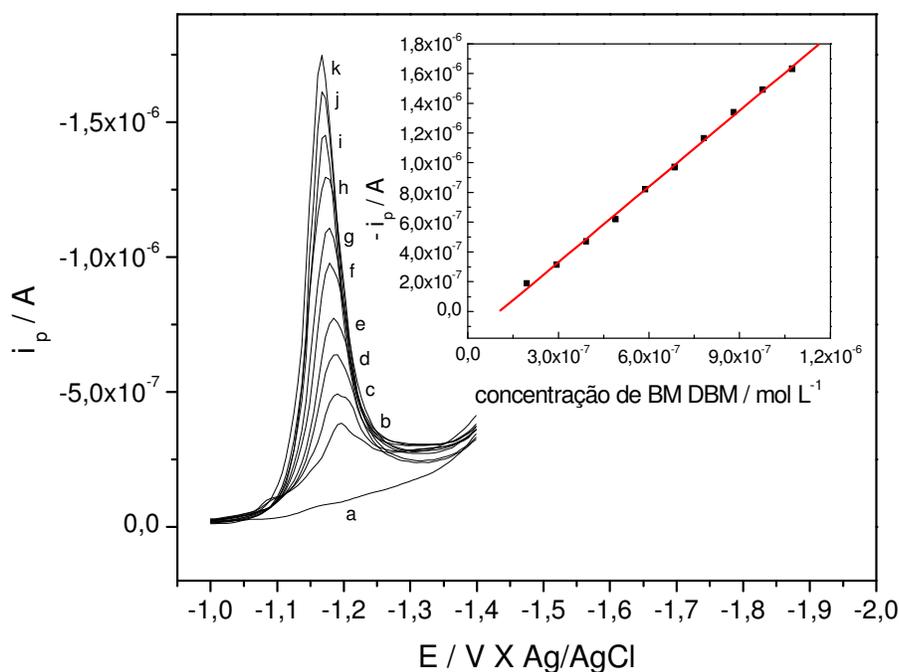


Figura 42: Voltamogramas e curva analítica, obtidos através de adições de BM DBM complexado com Ni(II). Condições: BM DBM : Ni(II) (1,0:2,5), Ni(II) $2,683 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, NH₄OH 0,01 mol L⁻¹, tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, onde: (a) branco, (b) $1,96 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (c) $2,94 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (d) $3,92 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (e) $4,90 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (f) $5,88 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (g) $6,85 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (h) $7,82 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (i) $8,80 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, (j) $9,77 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e (k) $1,07 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 19: Parâmetros obtidos da curva analítica da **Figura 42** para o BM DBM complexado com Ni(II) por VOQ.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Intervalo de concentração (mol L ⁻¹) | 1,96x10 ⁻⁷ – 1,07x10 ⁻⁶ |
| Intercepto (A) | 1,795x10 ⁻⁷ |
| Desvio padrão (A) | 2,209x10 ⁻⁸ |
| Inclinação (ALmol ⁻¹) | 1,70 |
| Coefficiente de correlação | 0,9991 |
| LOD (mol L ⁻¹) | 3,80x10 ⁻⁸ |
| LOQ (mol L ⁻¹) | 1,29x10 ⁻⁷ |

A determinação do BM DBM complexado com Ni(II) exigiu tempos maiores de desaeração com nitrogênio (**Tabela 20**) para ocorrer a formação do complexo BM DBM:Ni(II).

Tabela 20: Tempo de desaeração com nitrogênio na determinação do BM DBM complexado com Ni(II).

| <i>Parâmetro</i> | <i>Tempo de Desaeração (s)</i> |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| Branco | 300 |
| Amostra 1 ^a leitura | 200 |
| Amostra 2 ^a e 3 ^a leituras | 20 |
| Padrão 1 ^a leitura | 100 |
| Padrão 2 ^a e 3 ^a leituras | 20 |

6.4.3 DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA AMOSTRA B FPS 30 (manipulada)

Os valores obtidos nas determinações do BM DBM na Amostra B foram entre 97,7% a 100,4% e coeficientes de correlação R=0,999. A **Figura 43** mostra os voltamogramas e a curva de adição de padrão para uma das determinações e as **Tabelas 21 e 22** mostram os valores obtidos nas determinações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

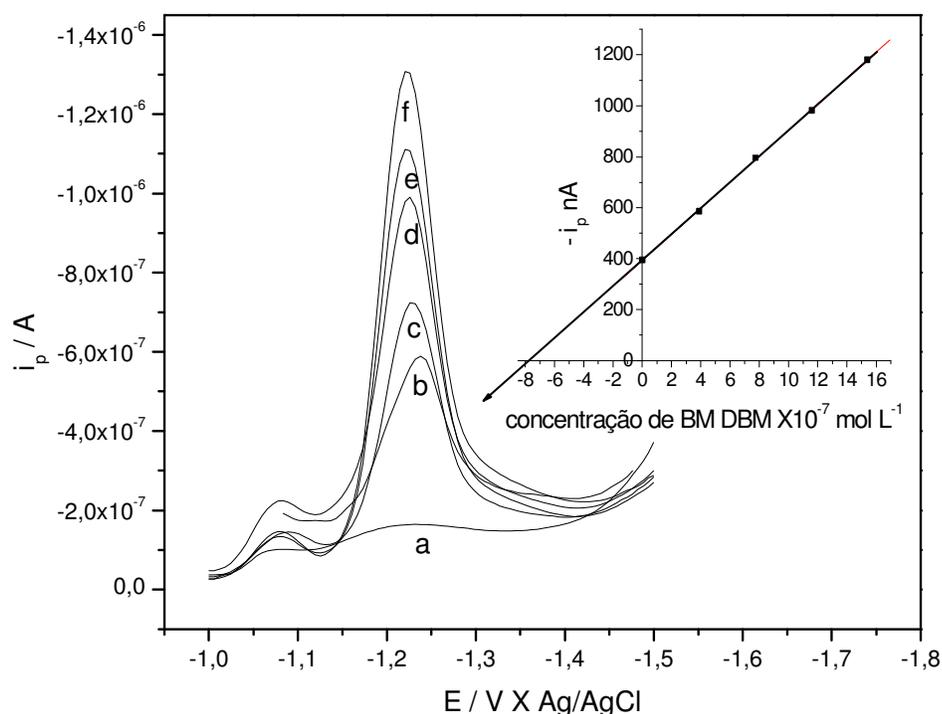


Figura 43: Voltamogramas e curva de adição de padrão obtido para a **Amostra B**. Condições: Ni(II) a $3,85 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, NH_4OH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,8, onde: (a) branco, (b) amostra $7,82 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (adicionado), c) $3,89 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $7,75 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $1,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e f) $1,54 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 21: Valores encontrados para o BM DBM complexado com Ni(II) para a **Amostra B**.

| <i>Valor Adicionado</i> (mol L^{-1}) | <i>Valor Obtido</i> (mol L^{-1}) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) $\pm \mu$ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $7,82 \times 10^{-7}$ | $7,64 \times 10^{-7}$ | 97,70 | 99,10 \pm 1,520 | 1,224 | 0,900 |
| $7,76 \times 10^{-7}$ | $7,60 \times 10^{-7}$ | 97,90 | | | |
| $7,82 \times 10^{-7}$ | $7,73 \times 10^{-7}$ | 99,40 | | | |
| $7,82 \times 10^{-7}$ | $7,82 \times 10^{-7}$ | 100,00 | | | |
| $7,82 \times 10^{-7}$ | $7,85 \times 10^{-7}$ | 100,40 | | | |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 22: Valores encontrados para o BM DBM complexado com Ni(II) para a **Amostra B** a partir do valor percentual rotulado através da técnica de VOQ.

| Valor Rotulado (%) | Valor Obtido (%) | Valor Médio Obtido (%) $\pm \mu$ | Desvio Padrão (%) | Erro Relativo (%) | Coefficiente de Correlação |
|--------------------|------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| 3,00 | 2,93 | 2,97 \pm 0,045 | 0,036 | 1,000 | 0,9997 |
| 3,00 | 2,94 | | | | 0,9994 |
| 3,00 | 2,96 | | | | 0,9999 |
| 3,00 | 3,00 | | | | 0,9988 |
| 3,00 | 3,01 | | | | 0,9988 |

6.4.4 DETERMINAÇÃO DO BM DBM:NI(II) NA AMOSTRA D FPS 15 (comercial)

Nas determinações do filtro solar na **Amostra D** foram obtidos valores entre 95,0% a 99,7% com coeficientes de correlação $R=0,999$. A **Figura 44** mostra os voltamogramas e a curva de adição de padrão para uma das determinações e as **Tabelas 23 e 24** mostram os valores obtidos nas determinações.

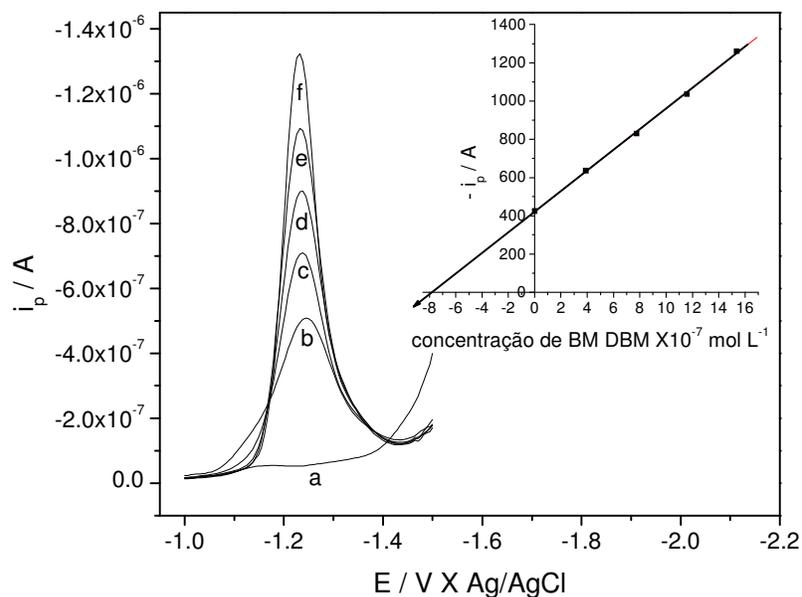


Figura 44: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos para o BM DBM na **amostra D**. Condições: Ni(II) $4,81 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, NH_4OH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,80, onde: (a) branco, (b) amostra $8,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (adicionado), c) $3,89 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $7,75 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $1,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e f) $1,54 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 23: Valores encontrados de BM DBM complexado com Ni(II) na **Amostra D** por VOQ.

| <i>Valor Adicionado</i> (mol L ⁻¹) | <i>Valor Obtido</i> (mol L ⁻¹) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) ±μ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 8,14x10 ⁻⁷ | 7,73x10 ⁻⁷ | 95,00 | 97,60 ± 2,614 | 2,106 | 2,400 |
| 8,14x10 ⁻⁷ | 7,83x10 ⁻⁷ | 96,20 | | | |
| 8,14x10 ⁻⁷ | 7,94x10 ⁻⁷ | 97,50 | | | |
| 8,14x10 ⁻⁷ | 8,12x10 ⁻⁷ | 99,70 | | | |
| 8,14x10 ⁻⁷ | 8,12x10 ⁻⁷ | 99,7 | | | |

Tabela 24: Valores encontrados para o BM DBM complexado com Ni(II) na **Amostra D** a partir do valor percentual rotulado através da técnica de VOQ.

| <i>Valor Rotulado</i> (%) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) ±μ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) | <i>Coefficiente de Correlação</i> |
|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1,000 | 0,950 | 0,976 ± 0,026 | 0,021 | 2,400 | 0,9996 |
| 1,000 | 0,962 | | | | 0,9999 |
| 1,000 | 0,975 | | | | 0,9999 |
| 1,000 | 0,997 | | | | 0,9991 |
| 1,000 | 0,997 | | | | 0,9999 |

6.4.5 ESTUDOS PARA A DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA PRESENÇA DE DSS EM URINA HUMANA

Devido à técnica de voltametria de onda quadrada propiciar uma alta sensibilidade, na ordem de 1,0x10⁻⁹ mol L⁻¹, à metodologia desenvolvida pode também ser aplicada para determinação do BM DBM em amostra de urina fortificada.

Foi utilizada uma amostra de urina humana de um voluntário sadio, a qual foi fortificada com o padrão de BM DBM a uma concentração de 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, não sendo necessário nenhum tratamento na amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve a necessidade de otimização de novas condições analíticas, visando à detecção do BM DBM em uma faixa de concentração menor, já que, as concentrações de BM DBM que são absorvidas pelo organismo humano, devido ao uso desse filtro solar e, são eliminadas pela urina, encontram-se numa faixa de ng/mol. A **Figura 45** mostra os voltamogramas obtidos na otimização das condições de complexação com Ni(II) e adição de surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (DSS) e a **Tabela 25** mostra os novos parâmetros eletroanalíticos otimizados para a determinação do BM DBM em urina humana.

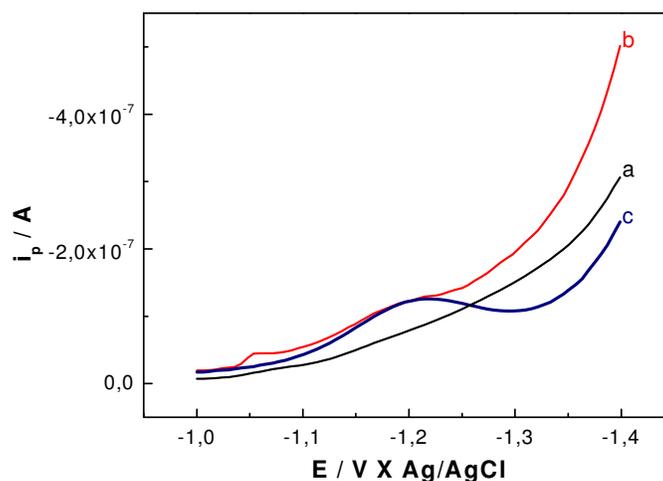


Figura 45: (a) branco com $2,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de padrão BM DBM, (b) adição de $2,44 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de Ni(II) e $0,01$ mol L⁻¹ de NH₄OH e (c) adição de $5,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de DSS.

Tabela 25: Parâmetros otimizados para determinação do BM DBM em urina humana.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| Tampão BR:ETANOL (v/v) | 7:3 |
| pH do tampão BR | 5,45 |
| Adição de Ni(II) (mol L ⁻¹) | $2,44 \times 10^{-7}$ |
| Adição de NH ₄ OH (mol L ⁻¹) | $1,0 \times 10^{-2}$ |
| Adição de DSS (mol L ⁻¹) | $5,77 \times 10^{-4}$ |

Os demais parâmetros iniciais otimizados para o BM DBM foram mantidos. O eletrólito de suporte quase que elimina a contribuição da migração para a transferência de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

massa da espécie eletroativa, diminui a resistência da solução e, assim, diminui a queda ôhmica não compensada entre o eletrodo de trabalho e o de referência, estabelece a composição da solução (pH, força iônica, concentração de ligantes) que controla as condições da reação e minimiza os efeitos da matriz BARD, A. J. & FAUKNER, L. R., 2001, sendo assim, um aumento de eletrólito na mistura BR:Etanol (6:4 v/v) para (7:3 v/v) propiciou uma maior adsorção da substância na gota de mercúrio, possibilitando uma detecção em uma faixa menor de concentração. A **Figura 45** em (a) não apresenta pico de corrente, em (b) revela um aumento na corrente devido a formação do complexo BM DBM:Ni(II), porém não aparece pico de corrente de redução. Após a adição do DSS em (c) ocorre à formação do pico de corrente de redução do BM DBM proporcional à concentração adicionada. A concentração de DSS utilizada foi aquela otimizada na **Figura 30** em (f) pg. 62.

6.4.5.1 CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA PRESENÇA DE DSS EM URINA HUMANA

A curva analítica foi obtida através de adições sucessivas do padrão de BM DBM a $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com boa linearidade, como mostra os voltamogramas e a curva de corrente de pico de redução vs. concentração de BM DBM no potencial de pico $E_p = -1,20 \text{ V}$ na (**Figura 46**). A **Tabela 26** mostra os parâmetros obtidos a partir da curva analítica mostrada na **Figura 46**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

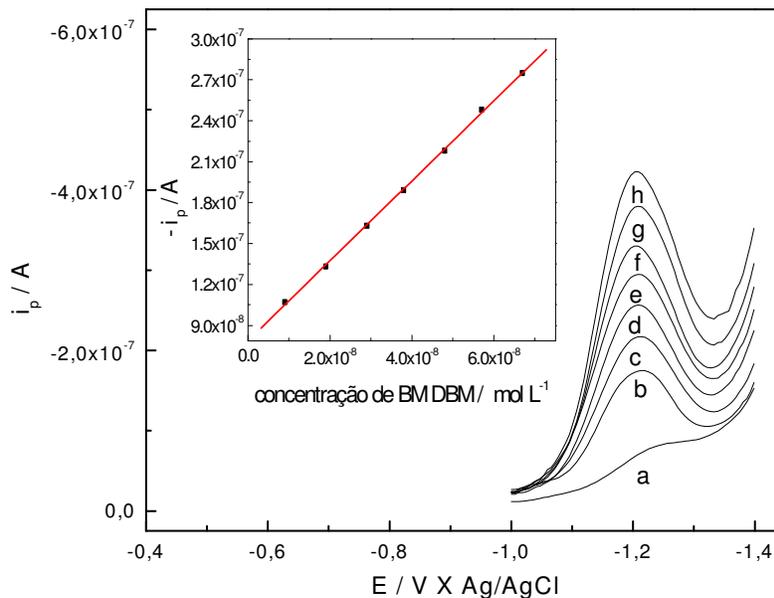


Figura 46: Voltamogramas e curva de calibração para sucessivas adições de BM DBM. As condições foram às citadas na **Tabela 25** e demais condições anteriormente estabelecidas, onde: (a) branco, (b) $9,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, (c) $1,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (d) $2,9 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (e) $3,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (f) $4,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, (g) $5,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e (h) $6,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Tabela 26: Parâmetros obtidos da curva analítica da **Figura 46** para o BM DBM complexado com Ni(II) e na presença de DSS por VOQ.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Intervalo de concentração (mol L ⁻¹) | $9,0 \times 10^{-9} - 6,7 \times 10^{-8}$ |
| Intercepto (A) | $-7,86 \times 10^{-8}$ |
| Desvio padrão (A) | $1,68 \times 10^{-9}$ |
| Inclinação (ALmol ⁻¹) | 2,93 |
| Coefficiente de correlação | 0,9997 |
| LOD (mol L ⁻¹) | $1,0 \times 10^{-9}$ |
| LOQ (mol L ⁻¹) | $5,0 \times 10^{-9}$ |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.4.5.2 DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) NA PRESENÇA DE DSS EM AMOSTRA DE URINA HUMANA

A determinação do BM DBM nessa amostra foi realizada através da adição de alíquotas da amostra diretamente na célula eletroquímica, contendo 10 ml do tampão BR:Etanol pH 5,45 (7:3 v/v), $2,44 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de Ni(II), $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de NH₄OH e $5,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de DSS, seguida de quatro adições de solução padrão de BM DBM a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os tempos de desaeração com nitrogênio para retirada de oxigênio, complexação com o Ni(II) e interação com o surfactante DSS são mostrados na **Tabela 27**. Os registros das correntes de pico foram efetuados em triplicata para cada adição, sendo utilizada para elaboração das curvas de adição de padrão, a média dos três registros de cada adição. A **Figura 47** mostra os voltamogramas de onda quadrada e a curva de adição de padrão obtida para uma das determinações do BM DBM na amostra de urina fortificada. Foram obtidas recuperações entre 97,2% a 104,5%, para cinco determinações, com coeficientes de correlação em média de $R = 0,999$ (**Tabela 28**).

Os valores de recuperação encontrados viabilizam a utilização do método proposto para determinação do filtro solar BM DBM em amostras de urina humana.

Tabela 27: Tempo de desaeração com nitrogênio na determinação em urina.

| <i>Parâmetro</i> | <i>Tempo de Desaeração (s)</i> |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|
| Branco | 300 |
| Amostra 1 ^a leitura | 200 |
| Amostra 2 ^a e 3 ^a leituras | 20 |
| Padrão 1 ^a leitura | 100 |
| Padrão 2 ^a e 3 ^a leituras | 20 |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

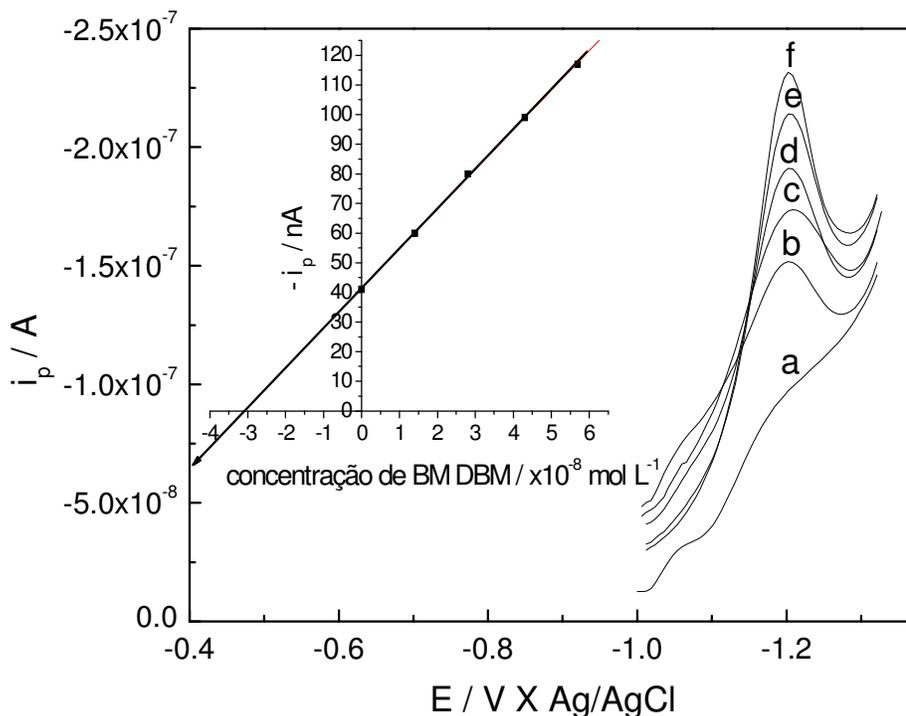


Figura 47: Voltamogramas e curva de adição obtidos na determinação do BM DBM na amostra de urina fortificada. As condições da determinação são aquelas mostradas na **Tabela 25**, onde: (a) branco, (b) amostra $2,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (adicionado), c) $1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, d) $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, e) $4,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e f) $5,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 28: Valores recuperados de BM DBM na amostra de urina por VOQ.

| Valor Adicionado (mol L^{-1}) | Valor Recuperado (mol L^{-1}) | Valor Recuperado (%) | Valor Médio Recuperado (%) $\pm \mu$ | Desvio Padrão (%) | Erro Relativo (%) | Coefficientes De Correlação |
|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| $2,9 \times 10^{-8}$ | $2,82 \times 10^{-8}$ | 97,20 | $100,30 \pm 3,640$ | 2,932 | 0,300 | 0,9994 |
| $2,9 \times 10^{-8}$ | $2,86 \times 10^{-8}$ | 98,60 | | | | 0,9998 |
| $2,9 \times 10^{-8}$ | $2,88 \times 10^{-8}$ | 99,30 | | | | 0,9992 |
| $2,9 \times 10^{-8}$ | $2,96 \times 10^{-8}$ | 102,10 | | | | 0,9985 |
| $2,9 \times 10^{-8}$ | $3,03 \times 10^{-8}$ | 104,50 | | | | 0,9997 |

6.4.6 ESTUDOS PARA DETERMINAÇÃO DO BM DBM:Ni(II) SIMULTANEAMENTE COM O METOXICINAMATO DE OCTILA (MCO)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o MCO só apresenta pico de redução na presença de um surfactante catiônico PIERETTI, A. S. et al, 2006, utilizamos o brometo de cetiltrimetilamônia (CTAB) para promover o aparecimento do pico. O Ni(II) foi utilizado para aumentar a corrente de pico do BM DBM e promover uma melhor definição do sinal. A **Figura 48** mostra o comportamento na corrente de pico de redução de uma solução $5,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de MCO, em tampão BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, adicionada de $4,88 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni(II) e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH diante de adições sucessivas de CTAB de $8,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à $1,526 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e a **Figura 49** mostra alguns voltamogramas dessas adições onde observa-se a maior corrente de pico na concentração de $7,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, adotada como concentração final na construção da curva analítica.

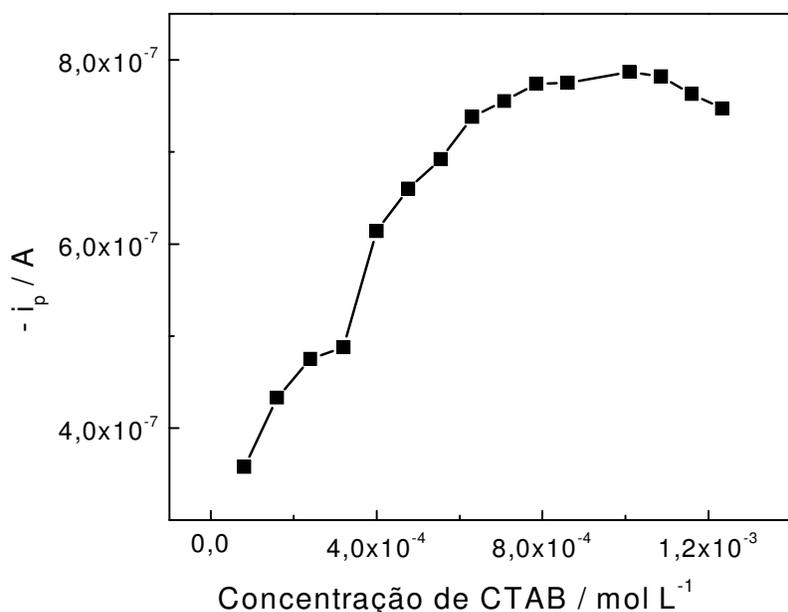


Figura 48: i_p vs. concentração de CTAB, na presença de Ni(II) com adição de NH_4OH , para uma solução $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de MCO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

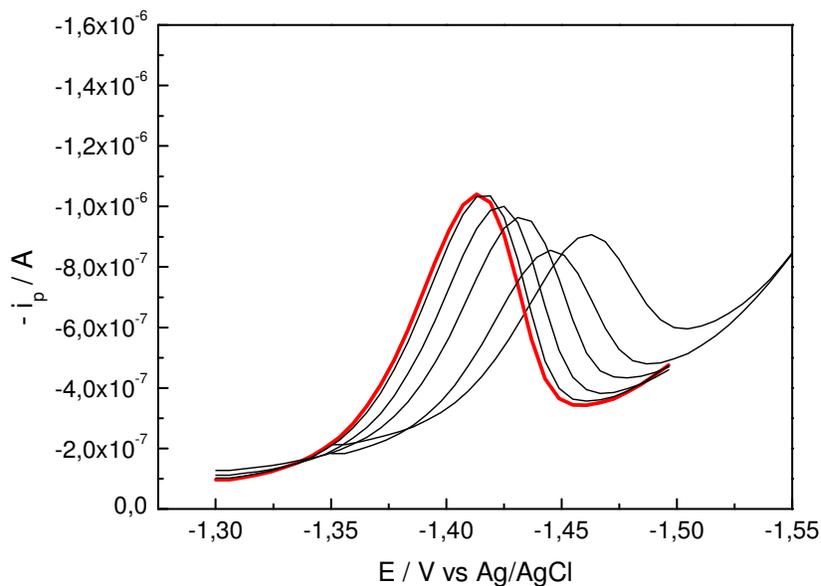


Figura 49: Voltamogramas obtidos através de adições de CTAB sobre uma solução $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de MCO.

6.4.6.1 CURVA ANALÍTICA PARA O MCO COM Ni(II) NA PRESENÇA DE CTAB

A curva analítica apresentou boa linearidade, com aumento da corrente de pico de redução e boa definição do sinal. Os voltamogramas e a curva analítica obtidos são mostrados na **Figura 50**, bem como, as condições de sua realização e os valores obtidos a partir da curva de calibração são mostrados na **Tabela 29**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

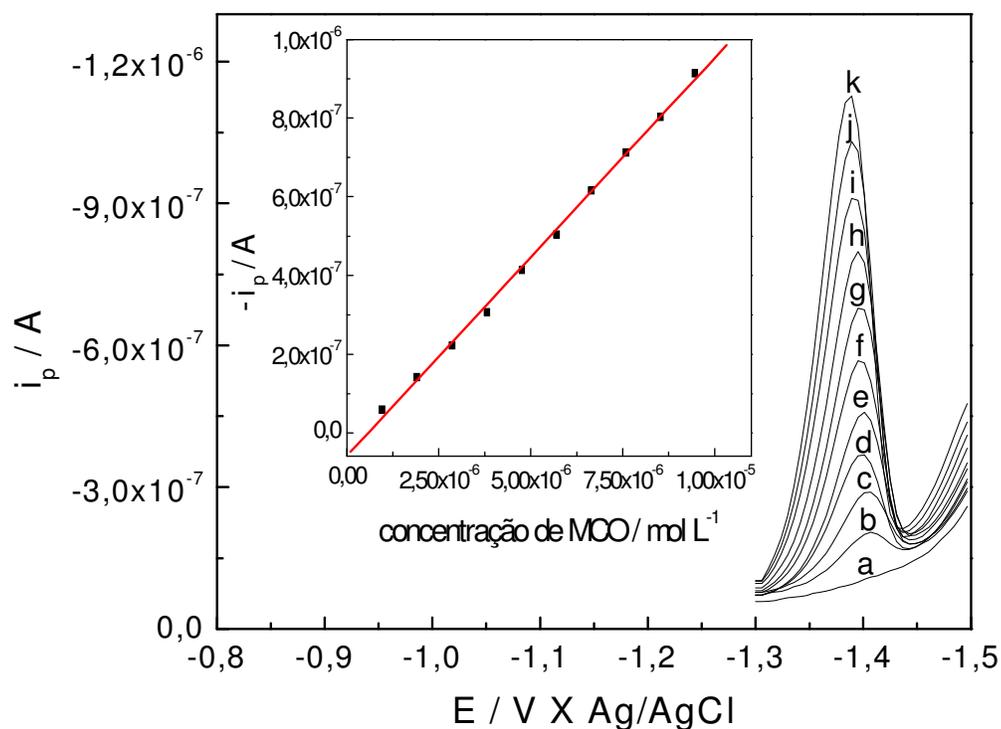


Figura 50: Voltamogramas e curva analítica, obtidos a partir de sucessivas adições do padrão de MCO $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: BR:Etanol (6:4 v/v) pH 5,8, $4,775 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni(II), $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH e $7,85 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CTAB, onde (a) branco, (b) $9,55 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $1,908 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (d) $2,859 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (e) $3,809 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (f) $4,757 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (g) $5,703 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (h) $6,647 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (i) $7,590 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, (j) $8,530 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e (k) $9,469 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 29: Parâmetros analíticos obtidos através da curva analítica da **Figura 50** para o MCO.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Intervalo de concentração (mol L^{-1}) | $9,55 \times 10^{-7} - 9,469 \times 10^{-6}$ |
| Intercepto (A) | $5,85 \times 10^{-8}$ |
| Desvio padrão (A) | $1,375 \times 10^{-8}$ |
| Inclinação (A mol^{-1}) | 0,1011 |
| Coefficiente de correlação | 0,999 |
| LOD (mol L^{-1}) | $4,08 \times 10^{-7}$ |
| LOQ (mol L^{-1}) | $1,36 \times 10^{-7}$ |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Tabela 30** mostra os parâmetros otimizados para determinação simultânea de BM DBM e MCO, sendo mantidas as demais condições anteriormente estabelecidas.

Tabela 30: Parâmetros otimizados para determinação simultânea de BM DBM e MCO por VOQ.

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valores</i> |
|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| pH do tampão BR:Etanol (6:4 v/v) | 5,80 |
| Adição de Ni(II) (mol L ⁻¹) | 4,85x10 ⁻⁶ |
| Adição de NH ₄ OH (mol L ⁻¹) | 1,0x10 ⁻² |
| Adição de CTAB (mol L ⁻¹) | 8,47x10 ⁻⁴ |

6.4.6.2 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BM DBM:Ni(II) E MCO NA PRESENÇA DE CTAB NA AMOSTRA D FPS 15 (comercial)

O sinal de redução do BM DBM com adição de surfactante catiônico (CTAB) é ruim em pH 5,8, ocorrendo a formação de dois ou mais picos, como foi mostrado anteriormente no estudo de pH com surfactantes (**Figura 28** pg. 60). Sendo assim, para a determinação simultânea foi necessário registrar primeiro a complexação BM DBM:Ni(II) na amostra com adições de padrão do BM DBM, determinando, assim, a concentração presente na amostra. Em seguida foi adicionado o CTAB, determinando a concentração de MCO presente na amostra por adição de padrão. A **Figura 51** mostra os voltamogramas e curva de adição de padrão obtida para uma das determinações do BM DBM na amostra e as **Tabelas 31 e 32** mostram os valores encontrados para cinco determinações com valores entre 92,7 e 102,1% e coeficientes de correção médios R=0,999. A **Figura 52** mostra os voltamogramas e a curva de adição de padrão para uma das determinações do MCO na amostra e as **Tabela 33 e 34** mostram os valores encontrados para cinco determinações com valores entre 91,7 e 101,2% e coeficientes de correlação médios R=0,999.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

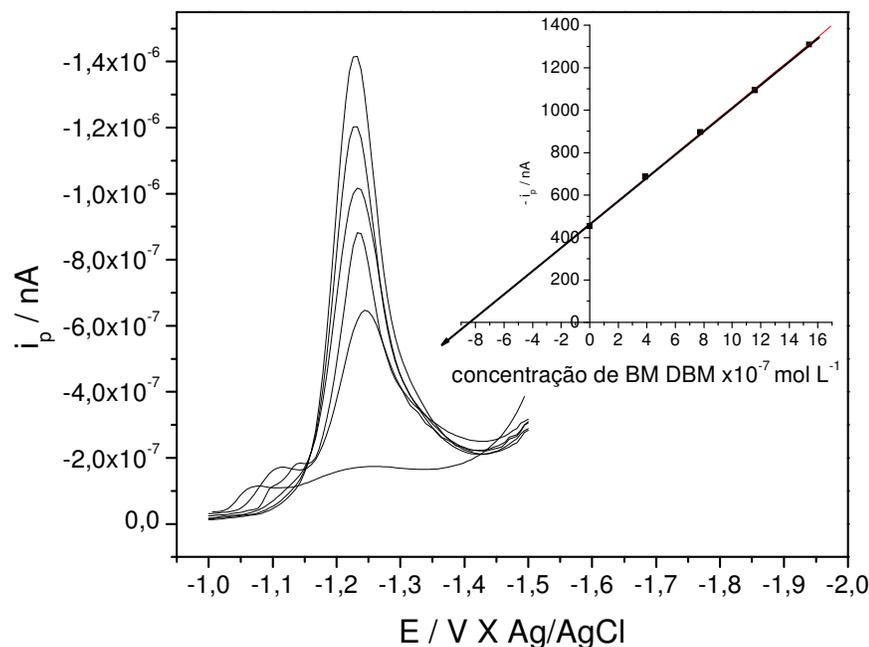


Figura 51: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos na determinação da **amostra D** para o BM DBM. As condições utilizadas, foram mostradas na **Tabela 30**, juntamente com os demais parâmetros anteriormente definidos, onde: (a) branco), (b) amostra $8,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (adicionado), c) $3,89 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, d) $7,75 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e) $1,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e f) $1,54 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 31: Valores encontrados de BM DBM na **Amostra D** simultaneamente com MCO por VOQ.

| Valor Adicionado (mol L^{-1}) | Valor Obtido (mol L^{-1}) | Valor Obtido (%) | Valor Médio Obtido (%) $\pm \mu$ | Desvio Padrão (%) | Erro Relativo (%) |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $8,14 \times 10^{-7}$ | $7,55 \times 10^{-7}$ | 92,70 | 99,10 \pm 4,693 | 3,780 | 0,900 |
| $8,14 \times 10^{-7}$ | $8,08 \times 10^{-7}$ | 99,30 | | | |
| $8,14 \times 10^{-7}$ | $8,12 \times 10^{-7}$ | 99,70 | | | |
| $8,14 \times 10^{-7}$ | $8,28 \times 10^{-7}$ | 101,70 | | | |
| $8,14 \times 10^{-7}$ | $8,31 \times 10^{-7}$ | 102,10 | | | |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 32: Valores encontrados para o BM DBM na **Amostra D** simultaneamente com o MCO a partir dos valores percentuais rotulados, por VOQ.

| <i>Valor Rotulado (%)</i> | <i>Valor Obtido (%)</i> | <i>Valor Médio Obtido (%) ± μ</i> | <i>Desvio Padrão (%)</i> | <i>Erro Relativo (%)</i> | <i>Coefficiente de Correlação</i> |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 1,000 | 0,927 | 0,991 ± 0,047 | 0,038 | 0,90 | 0,9990 |
| 1,000 | 0,993 | | | | 0,9975 |
| 1,000 | 0,997 | | | | 0,9977 |
| 1,000 | 1,017 | | | | 0,9989 |
| 1,000 | 1,021 | | | | 0,9997 |

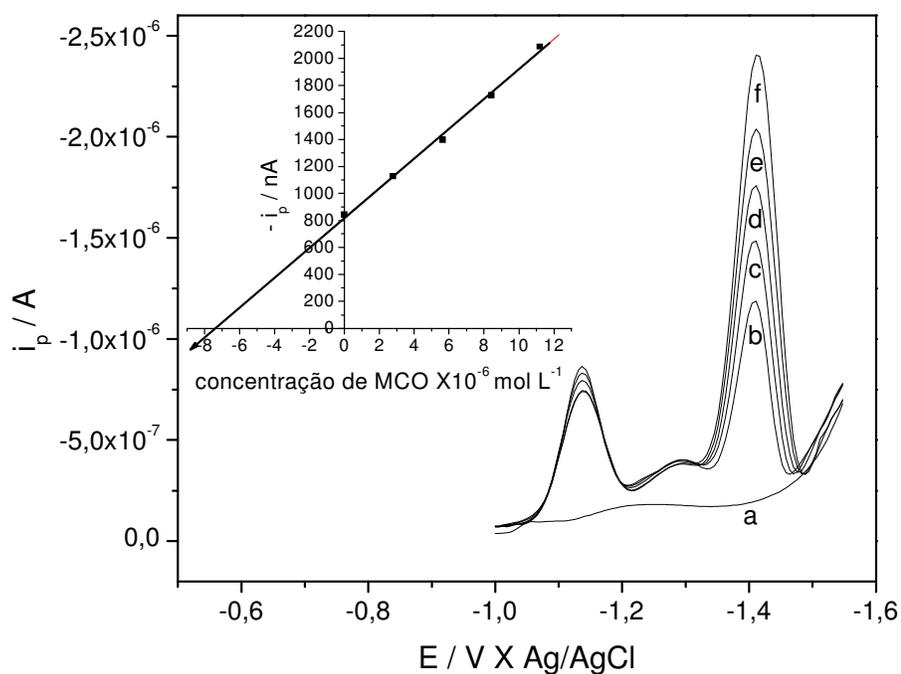


Figura 52: Voltamogramas e curva de adição de padrão, obtidos para o MCO na determinação da **amostra D**. As condições utilizadas foram as mostradas na **Tabela 30** e os demais parâmetros anteriormente definidos, onde: (a) branco, (b) amostra $7,61 \times 10^{-6}$ mol L $^{-1}$ (adicionado), (c) $2,79 \times 10^{-6}$ mol L $^{-1}$, (d) $5,62 \times 10^{-6}$ mol L $^{-1}$, (e) $8,41 \times 10^{-6}$ mol L $^{-1}$ e (f) $1,12 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dois primeiros picos na **Figura 52** são referentes às adições de BM DBM que, com surfactante catiônico (CTAB) ocorre à formação de dois picos de redução.

Tabela 33: Valores encontrados de MCO na amostra **D** simultaneamente com BM DBM, por VOQ.

| <i>Valor Adicionado</i> (mol L ⁻¹) | <i>Valor Obtido</i> (mol L ⁻¹) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) ±μ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 7,61x10 ⁻⁶ | 7,70x10 ⁻⁶ | 101,2 | 96,8 ± 4,470 | 3,600 | 3,200 |
| 7,61x10 ⁻⁶ | 7,54x10 ⁻⁶ | 99,1 | | | |
| 7,61x10 ⁻⁶ | 6,98x10 ⁻⁶ | 91,7 | | | |
| 7,61x10 ⁻⁶ | 7,31x10 ⁻⁶ | 96,1 | | | |
| 7,61x10 ⁻⁶ | 7,30x10 ⁻⁶ | 96,0 | | | |

Tabela 34: Valores encontrados para o MCO na Amostra **D** simultaneamente com o BM DBM a partir dos valores percentuais rotulados, por VOQ.

| <i>Valor Rotulado</i> (%) | <i>Valor Obtido</i> (%) | <i>Valor Médio Obtido</i> (%) ±μ | <i>Desvio Padrão</i> (%) | <i>Erro Relativo</i> (%) | <i>Coefficiente de Correlação</i> |
|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 9,0 | 9,11 | 8,71 ± 0,113 | 0,091 | 0,913 | 0,9990 |
| 9,0 | 8,92 | | | | 0,9998 |
| 9,0 | 8,25 | | | | 0,9996 |
| 9,0 | 8,64 | | | | 0,9993 |
| 9,0 | 8,63 | | | | 0,9980 |

CONCLUSÃO

7. CONCLUSÃO

- No estudo voltamétrico realizado, verificou-se que os potenciais de pico deslocam-se para valores mais negativos com o aumento do pH do meio, sendo este comportamento típico de processo onde ocorre prévia protonação da espécie. Este comportamento foi confirmado utilizando-se a inclinação da relação linear entre o potencial de pico e o pH, mostrando a possibilidade de envolvimento do mesmo número de prótons e elétrons na redução eletroquímica.
- A análise do comportamento da corrente de pico em função da variação da amplitude dos pulsos de potenciais mostra um aumento linear até a amplitude de 40 mV, após este valor o aumento não é mais linear, tendendo a se tornar constante com o aumento da amplitude, evidenciando um patamar. Este comportamento está de acordo com a teoria da VOQ, desenvolvida para sistemas totalmente irreversíveis com a espécie adsorvida na superfície do eletrodo, que afirma que para amplitudes acima de 50 mV a corrente de pico é constante.
- A metodologia desenvolvida por VOQ propicia a construção de curvas de calibração lineares com $R = 0,9992$ numa faixa de concentração de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ à $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os valores obtidos nas determinações do BM DBM, com relação ao valor adicionado, nas **Amostras A** (95,0% a 102,8%) e **B** (96,3% a 103,2%), apresentam significativas precisão e exatidão, com coeficientes de correlação médios de 0,9990.
- A complexação com Ni(II) com adição de NH_4OH , promove uma detecção do BM DBM num intervalo de concentração menor de $2,0 \times 10^{-7}$ à $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, visto que, ocorre um aumento na corrente de pico de redução e uma melhora do sinal obtido. As curvas de calibração apresentam boa linearidade com $R = 0,9991$ e as determinações nas **Amostras B** (97,7% a 100,4%) e **D** (95,0% a 99,7%) apresentam precisão e exatidão significativas, com excelentes coeficientes de correlação médios $R_M = 0,9997$.
- A determinação do BM DBM em urina humana fortificada, no intervalo de concentração de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, só foi possível devido a complexação com Ni(II), adição de NH_4OH , adição de surfactante aniônico DSS e aumento na mistura da proporção do eletrólito de

CONCLUSÃO

suporte tampão BR:Etanol de (6:4 v/v) para (7:3 v/v). A curva de calibração foi linear num intervalo de concentração de $9,0 \times 10^{-9}$ à $6,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e as recuperações do BM DBM para cinco determinações em uma amostra de urina foram de 97,2% a 104,5% frente aos valores adicionados, com precisão e exatidão significativas e coeficientes de correlação médios de $R_M = 0,9995$.

- Na determinação simultânea do BM DBM e MCO é necessário a presença do CTAB, pois, só o surfactante catiônico é capaz de promover o aparecimento do pico de redução do filtro solar MCO e a adição de Ni(II) e NH₄OH para complexar o BM DBM. A curva de calibração para o MCO com adição de Ni(II), NH₄OH e CTAB foi linear num intervalo de concentração de $9,5 \times 10^{-7}$ à $9,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com coeficiente de correlação $R = 0,9990$. Os valores obtidos na determinação simultânea do BM DBM e MCO para a **Amostra D** foram, respectivamente, de (92,7% a 102,7%) e (91,7% a 101,2%), com boa precisão e exatidão e coeficientes de correlação médios para ambos de $R_M = 0,9990$.
- Para a determinação simultânea do BM DBM com o OCR foi necessário otimizar os parâmetros inicialmente definidos para o BM DBM, juntamente com os parâmetros estabelecidos para o OCR. O aumento do eletrólito de suporte na mistura BR:Etanol de (6:4 v/v) para (7:3) promove uma sensibilidade maior do método, facilitando a determinação simultânea. As curvas de calibração, para ambos, apresentaram boa linearidade com coeficiente de correlação $R = 0,9990$. Os valores obtidos na **Amostra B** para cinco determinações foram de 93,6% a 106,5% para o BM DBM e de 91,9% a 108,1% para o OCR, com coeficientes de correlação médios, respectivamente, $R_M = 0,9991$ e $R_M = 0,9994$ e significativos valores de precisão e exatidão.
- As metodologias desenvolvidas, por VOQ, podem ser utilizadas para determinação do BM DBM individual e simultaneamente com outros filtros solares, visto que, a corrente de redução é proporcional ao aumento da concentração das espécies, propiciando curvas analíticas lineares. Diante dos valores obtidos nas determinações das amostras analisadas verifica-se que as metodologias desenvolvidas oferecem boa precisão e exatidão, podendo ser utilizadas para a quantificação desses filtros solares em protetores solares e urina humana.

ATIVIDADES FUTURAS

8. ATIVIDADES FUTURAS

- Estudo do mecanismo de reação de redução do BM DBM, bem como, a caracterização dos produtos obtidos.

BIBLIOGRAFIA

9. BIBLIOGRAFIA

ABACO VITAL. Club de Perfumería y Cosmética. **Fichero de Datos Técnicos de Materias Primas.**

ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Universidade Estadual de Campinas.** Instituto de Química.

ANDRAE, I; BRINGHEN, A.; BOEHM, F.; GONZENBACH, H.; HILL, T.; MULROY, L.; G. TRUSCOTT, T. G. A UVA FILTER (4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane) photoprotection reflects photophysical properties. **J. Photochem. Photobiol. B: Biol.** 37, 147-150, 1997.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Câmara Técnica de Cosméticos (CATEC). **Parecer técnico n. 7 de 28 de setembro de 2001.** Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/informa/parecer_alfa.htm>.

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

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S. B. **Journal Physical Chemistry.** 74, 3529, 1970.

AVRANAS, A; KOIMTZOGLU, P.; SEDLÁČKOVÁ, N. Effect of the deaeration on the adsorption of some cationic surfactants at the mercury/electrolyte solution interface. **Journal of Colloid and Interface Science.** 296, 634–639, 2006.

AZEVEDO, J. S.; VIANA Jr., N. S.; SOARES, C. D. V. UVA/UVB sunscreen determination by second-order derivative ultraviolet spectrophotometry. **II Farmaco.** 54, 573-578, 1999.

BANDO, N.; OGAWA, T.; TSUJI, H.; SASSAOKA, K. Enzymatic Method for Selective Determination of 4-Aminobenzoic Acid in Urine. **Clin. Chem.** 36/11, 1937-1940, 1990.

BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. Electrochemical methods fundamentals and applications. 2^a ed New York: John Wiley & Sons, 2001.

BARTH, A. L. **Fator de proteção solar versus coeficiente de carga de filtros solares químicos: avaliação fotobiológica de uma mistura de filtros solares químicos.** 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)– Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

CABANE, B. **Nature.** 314-385, 1985

BIBLIOGRAFIA

CANTRELL, A.; MACGARVEY, D. J. Photochemical studies of 4-tert-butyl-4-methoxydibenzoylmethane. **Journal of Photochemistry and Photobiology**. 64, 117-122, 2001.

CARDOSO, J.C.; ARMONDES, B. M. L.; ARAÚJO, T. A.; RAPOSO, J. L.; POPPI, N. R.; FERREIRA, V. S. Determination of 4-methylbenzilidene camphor in sunscreen by square

wave voltammetry in media of cationic surfactant. **Microchemical Journal** Article in Press, Corrected Proof., 2006.

CHANG, M. L. & CHANG, C. M. Voltammetric determination of sunscreen by convenient epoxy-carbon composite electrodes. **Journal of Food and Drug Analysis**. 9, 4, 199-206, 2001.

CHATELAIN,E.;GABARD,B.Photostabilization of Butyl methoxydibenzoylmethane (Avobenzone) and Ethylhexyl methoxycinnamate by Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine (Tinosorb S), a New UV Broadband Filter. **Photochemistry and Photobiology**. 74 401-406 2001.

CHENG, J.; LI, Y. S.; ROBERTS, R. L.; WALKER, G. Analysis of 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate in sunscreen products by HPLC and Raman spectroscopy. **Talanta**. 44, 1807-1813,1997.

CHISVERT, A.; PASCUAL-MARTI, M. C.; SALVADOR, A. Determination of UV-filters in sunscreen by HPLC. **Fresenius J. Anal. Chem**. 369, 638-641, 2001.

CHISVERT, A.; PASCUAL-MARTI, M. C.; SALVADOR, A. Determination of the UV filters worldwide authorised in sunscreen by high-performance liquid chromatography. Use of cyclodextrins as mobile phase modifier. **Journal of Chromatography A**. 921, 207-215, 2001.

CHISVERT, A.; SALVADOR, A. Determination of water-soluble UV filters in sunscreen sprays by liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. 977, 277-280, 2002.

CHISVERT, A.; SALVADOR, A.; PASCUAL-MARTI, M. C. Simultâneos determination of oxybenzoe and 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate in sunscreen formulations by flow injection-isodifferential derivative ultraviolet spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. 428, 183-190, 2001,

CHISVERT, A.; SALVADOR, A.; PASCUAL-MARTI, M. C.; MARCH, J. G. Efficient and sequential injection methods for spectrophotometric determination of oxibenzoe in sunscreens based on reaction with Ni(II). **Fresenius J. Anal Chem**. 369, 684-689, 2001.

CHISVERT, A.; VIDAL, M. T.; SALVADOR, A. Sequential injection analysis for benzophenone-4 and phenylbenzimidazole sulphonic acid in sunscreen sprays by solid-phase

BIBLIOGRAFIA

extraction coupled with ultraviolet spectrometry. **Analytica Chimica Acta.** 464, 295-301, 2002.

CITERNESI, U.; ANDERSEN, K. **I.R.A. Instituto Ricerche Applicate srl.** Usmate Velate (Mi) Italy.

DAHMEN, E. A. M. F. *Electroanalysis (Theory and Application in in aqueos and non-aqueos media in automated chemical control)*. **Elsevier.** Amsterdam. 1986.

DEFLANDRE, A.; LANG, G. Photostability assentement of sunscreens benzylidene camphor and dibenzoylmethane derivatives. **Int. J. Cos. Sci.** 10, 53-62, 1988.

DIMOSTHENIS, L. GIOKAS; VASILIOS, A. SAKKAS; TRIANTAFILLOS, A. ALBANIS
Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extracion coupled to liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A.** 1026, 289-293, 2004.

DURHAM, K. "Surface activity and detergency". **N.Y., Ed.Mcmillan.** 1961.

EIDEN, F.; TENCZER, J.; MELZER, H. Analysis of the psychopharmaceutical, noxiptilin (Agedal). **Deut. Apoth. Ztg.** 109, 1646, 1969.

FELIX, T.; HALL, B. J.; BRODBELT, J. S. Determination of benzophenone-3 and metabolites in water and human urine by solid-phase microextraction and quadrupole ion trap GC-MS. **Analytica Chimica Acta.** 371, 195-203, 1998.

FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. **J. Phys. Chem.** 75, 369, 1971.

FENDLER, J. H. "Membrane mimetic chemistry". **N.Y., Ed.John Wiley.**1992.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. **Química Nova.** 30, 153-158, 2007.

GALINDO JR., J.; FERREIRA, V. S. Determinação Eletroanalítica do Octocrileno em Protetor Solar. **30ª SBQ, 2007.**

GARCIA, S.; SANTOS, E. P. Avaliação do FPS de produtos comerciais por método in vitro. **Revista Brasileira de Farmácia,** v. 71, n. 4, p. 99, 1990.

GEER, R. D.; EYLAR, E. H.; ANACKER, E. W. **J. Phys. Chem.** 75, 3529, 1971.

HAMALEY, L.; KRAUSE Jr., M. S. *Anal. Chem.* . 41, 1362, 1969.

HAMALEY, L.; KRAUSE Jr., M. S. *Anal. Chem.* . 41, 1365, 1969.

JANJUA, N. R.; MOGENSEN, B.; ANDERSON, A. N.; PETERSEN, J. H.; HENRIKSEN, M; SKAKKEBAEK, N. E.; WULF, H. C. Systemic Absorption of the Sunscreens Benzophenone-3, Octyl-Methoxycinnamate e 3-(4-Methyl-Benzilidene) Camphor After Whole-Body Topical

BIBLIOGRAFIA

Application and Reproductive Hormone Levels in Humans. **Journal of Investigative Dermatology**. 123, 57-61, 2004.

JANOUSEK, A. Regulatory aspects of sunscreens in europe. In: LOWE, N. J.;SHAATH, M. A. **Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects**. New York: Marcel Dekker, 1990. p. 137-147.

KEDOR-HACKMANN, E. R. M.; DE LOURDES PÉREZ GONZÁLEZ, M. L.; SINGH, A. K.; SANTORO, M. I. R. M. Validation of a HPLC method for simultaneous determination of five sunscreen in lotion preparation. **International Journal of Cosmetic Science**. 29, 219, 2006.

KOUNAVES, S. P.; Voltammetric Thechniques, Chapter 37. **Handbook of Instrumental Thechniques for Analytical**.

KURS, J. L. **J. Phys. Chem.** 66, 2239, 1962.

LAMBROPOULOU, D. A.; GIOKAS, D. L.; SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A.; KARAYANNIS, M. I. Gás chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**. 967, 243-253, 2002.

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

MASSE, M. O.; DELPORTE, C.; BERVELT, E. Identification de filtres solaires dérivés de l'acide para-aminobenzoïque par spectroscopia RMN et par CPG/SM. **International Journal of Cosmetic Science**. 23, 259-279, 2001.

MASSE, M. O.; HERPOL-BORREMANS, M. Dosage de l'octyl dimethyl PABA, de l'homosalate et de l'octyl salicylate dans lês produits de protection solaire. **International Journal of Cosmetic Science**. 23, 325-331, 2001.

MAZONAKIS, N. E.; KARATHANASSI, P. H.; PANAGIOTOPOULOS, D. P.; HAMOSFAKIDI, P. G.; MCLISSOS, D. A. Cleaning validation in the toiletries industry. **Analytica Chimica Acta**. 467, 261-266, 2002.

MENGER, F. M.; YOSHINAGA, H.; VENKATUSUBBAN, K. S. . **J. Am. Chem. Soc.** . 100, 4676, 1978.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. "Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems". **Washington: U.S. GOV. Printing Office, Superintendent of Documents**. (NSRDS-NBS 36). 1971.

MURPHY, G. M. An update on photoprotection. **Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.**, v. 18, p. 1-4, 2002.

BIBLIOGRAFIA

- OSTERYONG, J.; OSTERYONG, R. **Anal. Chem.** 57, 101^a, 1985.
- PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. **Anal. Chim. Acta.** 169, 1985.
- PIERETTI, A. S.; TRINDADE, M. A. G.; FERREIRA, V. S. Polarographic Determination of sunscreen agents in cosmetic products in micelar media. **Talanta.** 68, 679-685, 2006.
- PIETTA, P. G.; BRUNO, A.; MAURI, P. L.; GARDANA, C.; MAFFEI-FACINO, R.; CARINI, M. Determination of sunscreen agents by micellar electrokinetic chromatography. **Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis.** 13/3, 229-235, 1995.
- PILPEL, N. **Chem. Ver.** 63, 2211, 1963.
- RASTOGI, S. C.; JENSEN, G. H. Identification of filters UV in sunscreen products by high-performance liquid chromatography-diode-array detection. **Journal of Chromatography A.** 828, 311-316, 1998.
- ROSEN, M. J. "Sufactants and interfacial phenomena". N.Y., Ed. **Wiley-Intercience.** 1978.
- SALVADOR, A.; CHISVERT, A. Sunscreen analysis. A critical survey on UV filters determination. **Analytica Chimica Acta.** 537, 1, 2005.
- SALVADOR, A.; CHISVERT, A. RDRIGUEZ, A.; MARCH, J. G. Indirect - spectrophotometric determination of p-aminobenzoic acid in sunscreen formulations by sequential injection analysis. **Analytica Chimica Acta.** 493, 233-239, 2003.
- SÁNCHEZ, M. C.; CUESTA, J. A., Departamento de Engenharia Química, Universidade de Granada, Espanha. **Ábaco Vital Club de Perfumaria e cosmética.** 2000-2004.
- SANTOS, E. P. et al. "In vitro" and "in vivo" determinations of sun protection factors of sunscreens lotions with octylmethoxycinnamate. **International Journal of Cosmetic Science,** n. 20, p. 1-5, 1999.
- SARVCIYA, V.; RISK, S.; BCNSON, H. A. E. Liquid chromatography assay for common sunscreen agents: application to in vivo assessment of skin penetration and systemic absorption in human volunteers. **Journal of Chromatography B.** 803, 225-231, 2004.
- SAUNDERS, L. **Biochim. Biophys. Acta.** 70, 125, 1966.
- SCALIA, S. Determination of sunscreen aents in cosmetic products by supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A.** 870, 199-205, 2000.
- SCALIA, S.; SIMEONI, S.; BARBIERI, A.; SOSTERO, S. Influence of cyclodextrins on the photoestability and photo-induced free radical production by the sunscreen agent, butylmethoxydibenzoylmethane. **Dept. of Pharmaceutical Sciences and Dept. of Chemistry-University of Ferrara-Ferrara Italy.**

BIBLIOGRAFIA

SCHAKEL, D. J.; KALSBECK, D.; BOER, K. Determination of sixteen UV filters in sunscreen formulations by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. 1049, 127-130, 2004.

SCHWACK, W.; RUDOLPH, T. Photochemistry of dibenzoyl methane UVA filters. **I. J. Photochem. Photobiol. B: Biol.** 28, 229-234, 1995.

SCI Cosmetics e Colloids 14/15th February 2005. **Copyright Oxonica 2005.**

SHIH, Y.; CHENG, F. C. Determination of sunscreen agents in cosmetic products using microwave-assisted extraction and liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. 876, 246-246, 2000.

SIMEONI, S.; TURSILLI, R.; BIANCHI, A.; SCALIA, S. Assay of common sunscreen agents in sunscreen products by high-performance liquid chromatography on a cyanopropyl-bonded silica column. **Journal Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. 38, 250-255, 2005.

SMYRNIOTAKIS, C. G.; ARCHONTAKI, H. A. Development and validation of a non-aqueous reversed-phase high-performance liquid chromatographic method for the determination of four chemical UV filters in sunscreen formulations. **Journal of Chromatography A**. 1031, 319-324, 2004.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Química Nova**. 26, 1, 81-89, 2003.

TOWNSHEND, A.; WHEATLEY, R. A.; CHISVERT, A.; SALADOR, A. Flow injection-chemiluminescence determination of octyl dimethyl PABA in sunscreen formulations. **Analytica Chimica Acta**. 462, 209-215, 2002.

VANQUERP, V.; RODRIGUEZ, C.; COIFFARD, C.; COIFFARD, L. J. M.; ROECK-HOLTZHAUER, Y. D. High-performance liquid chromatographic method for the comparison of the photostability of five sunscreen agents. **Journal of Chromatography A**. 832, 273-277, 1999.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO L. H.; AVACA L. A. **Int. J. Environ. Anal. Chem.** 62, 65, 1996.

VIDAL, M. T.; CHISVERT, A.; SAVADOR, A. Sensitive sequential-injection system for determination of 2-phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid in urine samples using on-line solid-phase extraction coupled with fluorimetric detection. **Talanta**. 59, 591-599, 2003.

WANG, L. H. Voltammetric Behavior of Sunscreen Agents at Mercury Film Electrode. **Electroanalysis**. 14, 773, 2002.

WANG, S. P.; LEE, W. T. Determination of benzophenones in a cosmetic matrix by supercritical fluid extraction and capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**. 987, 269-275, 2003.

BIBLIOGRAFIA

WANG, S. P.; CHEN, W. J. Determination of p-aminobenzoates and cinamate in cosmetic matrix by supercritical fluid extraction and micellar electrokinetic capillary chromatography. **Analytica Chimica Acta**. 416, 157-167, 2000,

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H.; **Environ. Sci. and Techn.** 1992, 26, 2324.

WESTGATE, E.; SHERMA, J. Determination of the sunscreen octylsalicylate in lotions by reversed-phase high-performance thin layer chromatography and ultraviolet absorption densiometry. **American Laboratory**. August, 13-19, 2000.

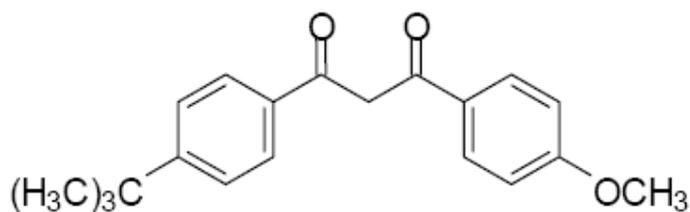
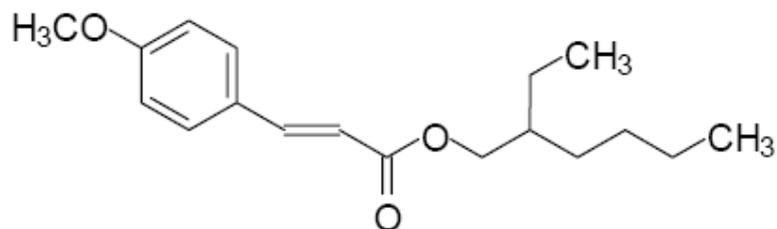
ANEXO

10. ANEXO

10.1 ESTRUTURAS DOS FILTROS SOLARES ESTUDADOS

Filtro 1: butil metoxi dibenzoilmetano

1 – (4 – terc. – butilfenil) – 3 – (4 – metoxifenil) propano – 1,3 - diona

**Filtro 2: metoxi cinamato de octila****Filtro 3: octocrileno**