



Ministério da Educação
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Química
Curso de Pós-Graduação – Nível de Mestrado em Química

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E
DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO
FILTRO SOLAR OCTOCRILENO EM
COSMÉTICOS E URINA**

João Bosco Galindo Júnior

**Campo Grande – MS
2008**



Ministério da Educação
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Química
Curso de Pós-Graduação – Nível de Mestrado em Química

ESTUDO ELETROQUÍMICO E DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO FILTRO SOLAR OCTOCRILENO EM COSMÉTICOS E URINA

João Bosco Galindo Júnior

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

Orientador: Prof^o. Dr. Valdir Souza Ferreira

**Campo Grande – MS
2008**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL

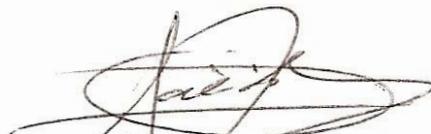
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO – NÍVEL DE MESTRADO EM QUÍMICA

TERMO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO
DE
JOÃO BOSCO GALINDO JÚNIOR

“ESTUDO ELETROQUÍMICO E DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO
FILTRO SOLAR OCTOCRILENO EM COSMÉTICOS E URINA”

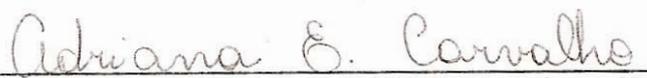
Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação – Nível de Mestrado em Química (Resolução nº 12/2008) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área de Concentração: Físico-Química.

Aprovada Por:



Prof. Dr. VALDIR SOUZA FERREIRA

Orientador e Presidente da Comissão Examinadora
DQI/UFMS



Prof.^a. Dr.^a. ADRIANA EVARISTO DE CARVALHO
DQI/UFMS



Prof. Dr. GIUSEPPE ABIOLA CÂMARA DA SILVA
DQI/UFMS

Campo Grande, 9 de maio de 2008.

“Não há nada de nobre em sermos superiores ao próximo. A verdadeira nobreza consiste em sermos superiores ao que éramos antes.”

(Autor desconhecido)

Aos meus pais, João Bosco e Ednéia, por todos os ensinamentos; foram estes que me trouxeram até aqui. Por sempre apoiarem os meus passos e acreditarem na minha capacidade para concretização dos meus projetos de vida. Pai e Mãe.....amo vocês!

AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, sem Ele eu não poderia estar aqui para concretização deste trabalho. Obrigado pelas bênçãos derramadas sobre mim e sobre todos a minha volta.
 - ✓ Ao Prof. Dr. Valdir, pelos quase 5 anos de orientação, confiança e paciência. Muito obrigado por ter acreditado em minha capacidade e ter me dado essa oportunidade.
 - ✓ Aos meus pais, pela dedicação e confiança depositadas sobre mim. E pelo carinho com que me conduziram durante toda a minha vida.
 - ✓ Aos meus irmãos Helton e Klézio e minha cunhada Célia que quando passavam em casa, me tiravam um pouco da tensão que é o curso de mestrado; e grande incentivo ao término do curso.
 - ✓ À minha tia Vera, vó Ana minha prima Ana e sua filha Débora, pelos incentivos e valiosos conselhos sobre a vida.
 - ✓ Ao meu amigo-irmão Jakson, grande companheiro quando retorno à casa dos meus pais. Valeu pela companhia em todos os momentos.
 - ✓ Ao meu amigo Carlos, companheiro de todas as horas. Obrigado por sempre poder contar com você: bons e maus momentos, difíceis escolhas, diversão..... Obrigado também pelo imenso auxílio na separação e identificação do produto da eletrólise.
 - ✓ À Michelli pela amizade, companheirismo, momentos de descontração e apoio no término do trabalho; pelos conselhos e discussões existentes durante esses anos de convivência. Bons momentos juntos!
 - ✓ À Josiana, amiga sempre. Não nos vemos com tanta frequência, mas você estará sempre em minha vida. Muito obrigado por ter feito parte dela!
 - ✓ Às minhas companheiras de todas as horas: Crislaine e Jacqueline. Amo muito vocês duas. Tudo que passamos juntos vale muito a pena!
 - ✓ À Ana Carolina; amizade que surgiu nos anos de pós-graduação. Obrigado pelos conselhos e divertidos momentos.
 - ✓ Às irmãs Júlia e Joana e seu filho João Francisco pela amizade e excelentes momentos vividos na casa de vocês. Obrigado por me deixarem participar de suas vidas. Sem esquecer do Juliano; valeu!
-

-
- ✓ Ao meu amigo Girlan e meus novos amigos feitos por intermédio dele: Mauro Henrique, Frederico, Emerson e Aderildo; por terem sido grandes incentivadores e motivadores deste trabalho, assim como amigos que encontrei nesses dois anos para as horas agradáveis e para as difíceis.
 - ✓ Aos amigos e amigas de laboratório: Juliano, Hebert, Daniela, Sebastião, e Simone pela companhia, diversas ajudas prestadas, e muitas horas de diversão. Agradecimento especial ao Alcides: sua presença fez grande diferença ao meu modo de pensar sobre a vida; exemplo de perseverança. Obrigado pelos excelentes conselhos.
 - ✓ À Prof. Dr. Merlin Bandeira e à Msc. Tatiane pela amizade e preocupação sobre o trabalho e valiosos conselhos sobre tudo. Obrigado por estarem sempre presentes!
 - ✓ Aos amigos de outras partes do departamento: Márcio, Maxwell, Éder e César. Obrigado pelas ótimas horas de descontração.
 - ✓ À Prof. Dr. Marcia, pela ajuda, amizade e confiança.
 - ✓ Aos Prof. Dr. Luis Henrique Viana, Gilberto Maia e Sílvio Oliveira pelas discussões e sugestões nos mais diversos campos da química e da vida.
 - ✓ Aos meus Tios e Tias: Noêmia, João, Medes e Bone. Obrigado por participarem da minha vida e por incentivarem sempre.
 - ✓ Aos meus amigos de Água Clara/MS: Ana Carmem, Jakcellen, Danielle, Fernanda, Mariana, Mayara e Karita. Sempre me acolheram e se preocuparam comigo.
 - ✓ Aos meus amigos de Andradina/SP; em especial: Dil, Thiago, Juliana e Vânia.
 - ✓ À Farmácia de Manipulação Lunia-Centro Sul pelos materiais gentilmente doados para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos aqueles que de alguma maneira participaram na realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

Meu muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	<i>i</i>
LISTA DE TABELAS	<i>vi</i>
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	<i>viii</i>
RESUMO	<i>xi</i>
ABSTRACT	<i>xii</i>
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	2
1.1.1 RADIAÇÃO UVA	2
1.1.2 RADIAÇÃO UVB	3
1.2 PENETRAÇÃO DA RADIAÇÃO UV NA PELE	3
1.2.1 EFEITOS NA PELE	4
1.3 CÂNCER DE PELE	5
1.3.1 CARCINOMA BASOCELULAR	5
1.3.2 CARCINOMA ESPINOCELULAR	6
1.3.3 MELANONA	6
1.4 FORMAS DE PROTEÇÃO CONTRA A RADIAÇÃO UV	6
1.4.1 AGENTES BIOLÓGICOS FOTOPROTETORES	7
1.4.2 AGENTES FÍSICOS FOTOPROTETORES	8
1.5 FILTROS SOLARES	8
1.5.1 FILTROS FÍSICOS	9
1.5.2 FILTROS QUÍMICOS	9
1.6 FORMULAÇÕES DE PROTETORES SOLARES	11
1.7 FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR	13
1.7.1 DETERMINAÇÃO DO FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR	14
1.7.2 METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DO FPS	16
1.8 MÉTODOS DE ANÁLISE DE FILTROS SOLARES	17
1.8.1 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS	18
1.8.2 ESPECTROFOTOMETRIA	21
1.8.3 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS	22
1.8.3.1 ESTUDOS REALIZADOS COM TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE FILTROS SOLARES	23
1.8.4 OUTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISE	25
2 OBJETIVOS	26
3 PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 EQUIPAMENTOS	27
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	29
3.3 PROCEDIMENTOS PARA MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	29
3.4 PROCEDIMENTO PARA ELETRÓLISE A LONGO TEMPO DE POTENCIAL CONTROLADO	30
3.5 COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	30
3.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES	31

3.6.1	PROCEDIMENTO DE TRATAMENTO DA AMOSTRA DE URINA _____	32
3.7	ESTUDO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS E VALIDAÇÃO DO MÉTODO	32
3.7.1	INTERVALO LINEAR E LINEARIDADE _____	33
3.7.2	SENSIBILIDADE _____	33
3.7.3	PRECISÃO _____	33
3.7.4	LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO _____	34
3.7.5	EXATIDÃO _____	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	36
4.1	DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS 1 E 2 PARA DETERMINAÇÃO DE FILTROS SOLARES EM AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES	36
4.1.1	METODOLOGIA 1: DETERMINAÇÃO DE OCR EM PROTETORES SOLARES ATRAVÉS DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO _____	38
4.1.1.1	EFEITO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE _____	38
4.1.1.2	EFEITO DO TEMPO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO (E_{ac}) _____	39
4.1.1.3	EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO (t_{ac}) _____	40
4.1.1.4	INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS (f) _____	41
4.1.1.5	EFEITO DA AMPLITUDE DOS PULSOS (E_{sw}) _____	42
4.1.1.6	INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE VARREDURA DE POTENCIAL (ΔE_s) _____	43
4.1.1.7	PARÂMETROS INSTRUMENTAIS SELECIONADOS _____	44
4.1.1.8	CURVAS ANALÍTICAS _____	45
4.1.1.9	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO DO OCR EM PROTETORES SOLARES _____	47
4.1.2	METODOLOGIA 2: DETERMINAÇÃO DE OCR EM PROTETORES SOLARES ATRAVÉS DO ELETRODO DE MERCÚRIO _____	51
4.1.2.1	EFEITO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE _____	51
4.1.2.2	EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO (E_{ac}) _____	52
4.1.2.3	EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO (t_{ac}) _____	53
4.1.2.4	INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS (f) _____	54
4.1.2.5	EFEITO DA AMPLITUDE DOS PULSOS (E_{sw}) _____	55
4.1.2.6	INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE VARREDURA DE POTENCIAL (ΔE_s) _____	56
4.1.2.7	PARÂMETROS INSTRUMENTAIS SELECIONADOS _____	57
4.1.2.8	CURVAS ANALÍTICAS _____	58
4.1.2.9	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO DO OCR EM PROTETORES SOLARES _____	60
4.1.2.10	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE FILTROS SOLARES EM AMOSTRAS DE PROTETOR SOLAR _____	63
4.1.2.11	DETERMINAÇÃO DO OCR EM URINA _____	72
4.2	COMPORTAMENTO CICLOVOLTAMÉTRICO DO OCR _____	73
4.2.1	ESTUDO DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO OCR ATRAVÉS DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA _____	73
4.2.2	DIAGNÓSTICO DO PROCESSO ELETRÓDICO _____	74
4.3	ELETRÓLISE DE LONGO TEMPO A POTENCIAL CONTROLADO _____	91
4.3.1	IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO DA ELETRÓLISE _____	96
4.3.1.1	DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DE INFRAVERMELHO, RMN ^1H (300MHz) E ^{13}C (75MHz) _____	96
5	CONCLUSÃO _____	113
6	ATIVIDADES FUTURAS _____	115
7	REFERÊNCIAS _____	116
8	ANEXOS _____	123
8.1	ESTRUTURA DOS FILTROS SOLARES _____	123

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estrutura molecular do filtro solar Octocrileno _____ 11
- Figura 2:** Redução do OCR ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3), pH 5,5 sob diferentes técnicas voltamétricas: (a)VOQ, (b) VVL e (c) VPD na superfície do eletrodo de carbono vítreo. _____ 37
- Figura 3:** Redução do OCR ($2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2), pH 4,4 sob diferentes técnicas voltamétricas: (a)VOQ, (b) VPD e (c) PPD na superfície do eletrodo de mercúrio. _____ 37
- Figura 4:** Influência do pH do eletrólito suporte na I_p e E_p do OCR ($5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3), através das técnicas de VOQ. _____ 38
- Figura 5:** Voltamogramas de VOQ para uma solução $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR, em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3). $f = 60 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ _____ 39
- Figura 6:** Efeito do potencial de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3) pH5,5. $f = 60 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$; $t_{ac} = 45 \text{ s}$. _____ 40
- Figura 7:** Influência do tempo de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3) pH5,5. $f = 60 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$. _____ 41
- Figura 8:** Avaliação da frequência de onda quadrada na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3) pH5,5; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. _____ 42
- Figura 9:** Influência da variação da amplitude de pulso na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $f = 90 \text{ Hz}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ _____ 43
- Figura 10:** Influência do incremento de potencial na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$. _____ 44
- Figura 11:** Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas do padrão de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,5, onde: (a) branco; (b) $5,0 \cdot 10^{-6}$; (c) $8,0 \cdot 10^{-6}$ (d) $1,0 \cdot 10^{-5}$ (e) $2,0 \cdot 10^{-5}$ (f) $3,0 \cdot 10^{-5}$ (g) $4,0 \cdot 10^{-5}$ (h) $5,0 \cdot 10^{-5}$ (i) $6,0 \cdot 10^{-5}$ (j) $7,0 \cdot 10^{-5}$ (k) $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$. _____ 46
- Figura 12:** Curva analítica do padrão de OCR. _____ 46
- Figura 13:** Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 15 em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0, onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$. _____ 48

Figura 14: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 30 em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH 5,0, onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 45$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 49

Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 45 em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH 5,0 onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 45$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 49

Figura 16: Efeito da variação do pH na corrente de pico e no potencial de pico de redução do OCR numa concentração de 1.10^{-7} mol L⁻¹ para a técnica de VOQ. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV. _____ 52

Figura 17: Efeito do potencial de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução $5,0.10^{-8}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $t_{ac} = 45$ s. _____ 53

Figura 18: Influência do tempo de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução $5,0.10^{-8}$ mol L⁻¹ de OCR em meio tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH4,4. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 54

Figura 19: Avaliação da frequência de onda quadrada na corrente de pico de uma solução $1,0.10^{-7}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV. _____ 55

Figura 20: Influência da variação da amplitude de pulso na corrente de pico de uma solução $1,0.10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V; $f = 90$ Hz; $\Delta E_s = 2$ mV. _____ 56

Figura 21: Influência do incremento de potencial na corrente de pico de uma solução $1,0.10^{-7}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4. $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V; $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV. _____ 57

Figura 22: Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas do padrão de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4, onde: (a) branco; (b) $2,0.10^{-8}$; (c) $5,0.10^{-8}$ (d) $1,0.10^{-7}$ (e) $1,5.10^{-7}$ (f) $2,0.10^{-7}$ (g) $2,5.10^{-7}$ (h) $3,0.10^{-7}$ (i) $3,5.10^{-7}$ (j) $4,0.10^{-7}$ (k) $4,5.10^{-7}$ (l) $5,0.10^{-7}$ mol L⁻¹. $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V; $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV. _____ 59

Figura 23: Curva analítica do padrão de OCR. _____ 59

Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 15 em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4, onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 61

Figura 25: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 30 em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH 4,0, onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 62

Figura 26: Voltamograma de onda quadrada para a redução simultânea dos filtros OCR, BENZO e OMC em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4; todos na concentração de $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 64

Figura 27: Voltamograma de onda quadrada para a redução simultânea dos filtros OCR, BENZO e OMC em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4; todos na concentração de $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹, na presença de $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de CTAB. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 65

Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a construção das curvas analíticas dos filtros OCR, BENZO e OMC realizado em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4 e $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de CTAB, onde: (a) branco e (b – g) adições sucessivas do padrão de OCR no intervalo de concentração de $7,0 \cdot 10^{-7}$ a $4,2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹; (A) branco e (B – G) adições sucessivas do padrão de BENZO no intervalo de concentração de $7,0 \cdot 10^{-7}$ a $4,2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹; (A') branco e (B' – G') adições sucessivas do padrão de OMC no intervalo de concentração de $7,0 \cdot 10^{-7}$ a $4,2 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 66

Figura 29: Curva analítica correspondente ao filtro solar OCR. _____ 66

Figura 30: Curva analítica correspondente ao filtro solar BENZO. _____ 67

Figura 31: Curva analítica correspondente ao filtro solar OMC. _____ 67

Figura 32: Voltamogramas de onda quadrada para a amostra de protetor solar FPS 45 realizado em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4 e $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de CTAB, onde: (a, A e A') equivalem a adição da amostra; (b – e) adições sucessivas do padrão de OCR; (B – E) adições sucessivas do padrão de BENZO; e (B' – E') adições sucessivas do padrão de OMC. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 69

Figura 33: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar OCR em amostra de protetor FPS 45. _____ 69

Figura 34: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar BENZO em amostra de protetor FPS 45. _____ 70

Figura 35: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar OMC em amostra de protetor FPS 45. _____ 70

Figura 36: Voltamogramas de onda quadrada para a determinação do OCR em urina em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4 onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V. _____ 72

- Figura 37:** Voltamograma cíclico para: (a) uma solução $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ de OCR em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,40 e (b) somente com eletrólito suporte. $v = 50$ mV s⁻¹. _____ 74
- Figura 38:** Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ em pH 4,0 variando-se a velocidade de varredura de potencial (v) 10 a 500 mV s⁻¹. _____ 75
- Figura 39:** Variação E_{pc} com v , para uma solução de OCR $1,10 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2). _____ 84
- Figura 40:** Variação I_p com $v^{1/2}$, para uma solução $1,10 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2). _____ 85
- Figura 41:** Variação da $I_p \cdot v^{-1/2}$ com v para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2). _____ 86
- Figura 42:** Efeito da variação do log I_p em função do log v para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2). _____ 87
- Figura 43:** Influência do pH no E_{pc} em VC para uma solução $1,10 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR, em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2), no intervalo de pH de 2,3 a 9,5. _____ 90
- Figura 44:** Voltamograma cíclico do OCR em dimetilformamida (DMF), análogo ao difenilfulveno. _____ 92
- Figura 45:** Voltamograma cíclico de uma solução de 50 mL de OCR $0,012$ mol L⁻¹ em $0,153$ mol L⁻¹ de TTB em ACN, utilizando eletrodo de carbono vítreo com área de 4 cm². $v = 100$ mV s⁻¹ _____ 93
- Figura 46:** Fotos ilustrativas no momento antes do início da eletrólise (A), após 40min de eletrólise (B), e após 5h de eletrólise (C). _____ 94
- Figura 47:** Corrente vs tempo para uma eletrólise de uma solução de 50 mL de OCR $0,012$ mol L⁻¹ em $0,153$ mol L⁻¹ de TTB em ACN, sob superfície do eletrodo de carbono vítreo de 4 cm² de área. _____ 95
- Figura 48:** Voltamogramas cíclicos realizados após cada hora de eletrólise. $v = 100$ mV s⁻¹. _____ 96
- Figura 49:** Representação do OCR no sistema de Cahn, Ingold e Prelog. _____ 97
- Figura 50:** Espectro de Infravermelho do Octocrileno. _____ 98
- Figura 51:** Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do Octocrileno. _____ 100
- Figura 52:** Espectro de RMN ¹³C (75 MHz) do Octocrileno. _____ 102
- Figura 53:** Espectro DEPT 135 do Octocrileno. _____ 103
-

-
- Figura 54:** Espectro de Infravermelho do produto de eletrólise. _____ 104
- Figura 55:** Equação da reação de eletrólise do OCR e a representação de Fisher para os produtos. _____ 105
- Figura 56:** Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do produto de eletrólise. _____ 107
- Figura 57:** Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do produto de eletrólise. _____ 109
- Figura 58:** Espectro DEPT 135 do produto de eletrólise. _____ 110
- Figura 59:** Voltamograma de onda quadrada de comparação entre OCR antes (a) e após (b) a eletrólise; (c) branco. Soluções preparadas nas mesmas condições _____ 111
-

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de Pele e Fatores de Proteção Solar Recomendados _____	14
Tabela 2: Lista dos filtros solares regulamentados pela ANVISA. _____	15
Tabela 3: Percentagem dos filtros solares nas embalagens das amostras analisadas ____	31
Tabela 4: Parâmetros instrumentais para análise de OCR com eletrodo de carbono vítreo, através da técnica de VOQ. _____	45
Tabela 5: Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar OCR, por VOQ em eletrodo de carbono vítreo. _____	47
Tabela 6: Valores de recuperação das amostras de protetores solares através da técnica de VOQ _____	50
Tabela 7: Valores obtidos para a determinação do OCR em protetores solares através da técnica de VOQ. _____	50
Tabela 8: Parâmetros instrumentais para análise de OCR com eletrodo de mercúrio, através da técnica de VOQ. _____	58
Tabela 9: Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar OCR, por VOQ em eletrodo de mercúrio. _____	60
Tabela 10: Valores de recuperação das amostras de protetores solares através da técnica de VOQ. _____	62
Tabela 11: Valores obtidos para a determinação do OCR em protetores solares através da técnica de VOQ. _____	63
Tabela 12: Parâmetros quantitativos para a determinação simultânea de filtros solares. _	68
Tabela 12: Valores recuperados para os filtros solares analisados. _____	71
Tabela 13: Comparação dos valores rotulados nas embalagens dos protetores solares com os encontrados pela metodologia VOQ. _____	71
Tabela 14: Valores de recuperação do OCR em urina fortificada _____	73
Tabela 15: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ e etanol (8:2) pH 2,3. _____	76
Tabela 16: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L ⁻¹ e etanol (8:2) pH 3,4. _____	77

- Tabela 17:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4. _____ 78
- Tabela 18:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 5,3. _____ 79
- Tabela 19:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 6,4. _____ 80
- Tabela 20:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 7,4. _____ 81
- Tabela 21:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 8,4. _____ 82
- Tabela 22:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 9,5. _____ 83
- Tabela 23:** Valores da inclinação obtidos para variação do $\log I_p$ em função do $\log v$ nos voltamogramas cíclicos de redução do OCR. _____ 87
- Tabela 24:** Valores de $|E_{pc} - E_{pc/2}|$ obtido a altas velocidade (500 mV s^{-1}), nos diferentes pHs analisados. _____ 88
- Tabela 25:** Cálculo teórico de αn e do número de elétrons n , envolvidos na redução do OCR, a partir da relação para uma transferência eletrônica irreversível $|E_{pc} - E_{pc/2}| = 47,7/\alpha n$ (mV a 25°C) (Equação 4). _____ 89
- Tabela 27:** Dados espectrais de RMN ¹H (300 MHz) do Octocrileno. _____ 99
- Tabela 28:** Dados espectrais de RMN ¹³C (75 MHz) do Octocrileno. _____ 101
- Tabela 29:** Dados espectrais de RMN ¹H (300 MHz) do produto de eletrólise. _____ 106
- Tabela 30:** Dados espectrais de RMN ¹³C (75 MHz) do produto de eletrólise. _____ 108
-

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACN	Acetonitrila
Ag	Prata
AgCl	cloreto de prata
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BENZO	benzofenona-3
BR	Britton-Robinson
CBC	carcinoma basocelular
CCD	cromatografia camada delgada
CDCI₃	clorofórmio deuterado
CEC	carcinoma basocelular
CG	cromatografia a gás
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
COLIPA	European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association
CPNM	câncer de pele não-melanoma
CTAB	brometo de cetil trimetil amônio
CTFA	Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association
DEPT	intensificação da distorção por transferência de polarização
DME	dose mínima eritematosa
DNA	ácido desoxirribonucléico
<i>E_{ac}</i>	potencial de acúmulo
EHPM	etilhexil p-metoxicinamato
<i>E_{pc}</i>	potencial de pico catódico
<i>E_{pc/2}</i>	potencial de pico a meia altura
<i>E_{sw}</i>	amplitude de pulso
FDA	Food and Drug Administration
FPS	fator de proteção solar
G	Gramas
HMDE	eletrodo de gota pendente de mercúrio
Hz	Hertz
INCI	International Nomenclature of Cosmetics Ingredients
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia

$I_p \nu^{-1/2}$	função corrente
I_{pc}	corrente de pico catódico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Infravermelho
J	constante de acoplamento
L	Litro
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
Log	Logaritmo
LV	luz visível
M	coeficiente angular da reta
MBC	4-metil benzilideno cânfora
MHz	Megahertz
Min	Minuto
mL	Mililitro
mm ²	milímetro quadrado
mol L ⁻¹	concentração molar
MRC	material de referência certificado
MS	espectrômetro de massa
mV	Milivolt
N	número de elétrons
N ₂	Nitrogênio
nA	Nanoampere
OCR	Octocrileno
OMC	Octil metóxicinamato
PABA	ácido para aminobenzóico
pH	concentração hidrogeniônica
PPD	Polarografia de Pulso Diferencial
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RNI	radiação não-ionizante
RPM	rotações por minuto
RSD	desvio padrão relativo

RUV	radiação ultravioleta
S	Segundo
S_b	estimativa do desvio padrão
t_{ac}	tempo de acúmulo
TMS	Trimetilsilano
TTB	tetrabutilamônio tetraflúorborato
VC	Voltametria Cíclica
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
V/S	Versus
VVL	Voltametria de Varredura Linear
Z	número de prótons
ΔE_p	variação do potencial de pico
ΔE_s	incremento de varredura de potencial
α	coeficiente de transferência eletrônica
μA	Microampere
v	velocidade de varredura

RESUMO

O Octocrileno (OCR) é um filtro solar utilizado contra a radiação UVB e proteção adicional das radiações UVA do espectro ultravioleta, tipicamente utilizado para aumentar a eficiência de outros filtros solares, bem como melhorar a resistência do produto final à água. A capacidade de absorção de um filtro solar está relacionada à sua concentração no produto de proteção solar. Neste trabalho o comportamento eletroquímico desta substância foi avaliado através da Técnica de Voltametria Cíclica, onde pôde-se constatar a presença de dois elétrons envolvidos na redução da substância e sugerido que um próton esteja envolvido na etapa de reação de pré-protonação. Realizou-se eletrólise a longo tempo com potencial controlado com o propósito de identificar o grupo redutor da espécie, comprovando que esta ocorre no grupo alceno existente na molécula do OCR. A resposta eletroquímica do OCR foi obtida sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo e sobre a superfície do eletrodo de gota pendente de mercúrio. Duas metodologias foram desenvolvidas com o uso desses eletrodos para determinação eletroanalítica de OCR, utilizando a Técnica de Voltametria de Onda Quadrada. As condições otimizadas para a redução do OCR foram utilizadas para a sua determinação individual com eletrodo de carbono vítreo; e individual, simultânea e em urina humana com o uso do eletrodo de HMDE. Para todas estas determinações, bons valores de recuperação puderam ser encontrados com valores significativos de precisão e exatidão, comprovando ser uma excelente alternativa para sua determinação nestas amostras.

Palavras-Chave: Octocrileno; Voltametria de Onda Quadrada; Determinação Eletroanalítica; Protetores Solares.

ABSTRACT

Octocrylene (OCR) is a solar filter used for protection of the skin against UVB radiation and additional protection against UVA radiations from the ultraviolet spectrum, typically used to increase the efficiency of other solar filters, as well as improving the resistance to water in the final product. The absorption capacity of a solar filter is related to its concentration in the product of solar protection. In this study the electrochemical behavior of this substance was evaluated by Cyclic Voltammetric techniques, where it could be suggested the presence of two electrons involved in the reduction of the substance and argued that one proton is involved in the reaction stage of pre-protonation. It has been done a long time electrolysis with controlled potential with the aim of identify the reductor group, proving that this occurs in alcene group existing in the OCR molecule. The electrochemical responses of the OCR were obtained on the surface of the vitreous carbon electrode and on the surface of pending drop of mercury (HMDE). Two methodologies were developed with the use of these electrodes to the electroanalytical determination of OCR, using the technique of Square Wave Voltammetry. The optimized conditions for the reduction of OCR were used for individual determination in vitreous carbon electrode, and individually, simultaneously and in human urine in an electrode of HMDE. The results presented here demonstrate that electrochemical techniques are an alternative method for determination of OCR in these samples.

Keywords: Octocrylene; Square Wave Voltammetry; Electroanalytical Determination; Solar Filter.

1 INTRODUÇÃO

O Sol é a principal fonte de energia eletromagnética para o nosso planeta, onde estão incluídas as radiações não ionizantes (RNI). Quando essas radiações chegam à superfície da Terra, elas constroem o espectro solar terrestre, que compreende as faixas do ultravioleta (RUV), da luz visível (LV) e do infravermelho (IV)^[1].

A exposição à luz solar, dependendo da intensidade, frequência e características individuais, pode resultar em efeitos benéficos ao ser humano, como sensação de bem estar físico e mental, estímulo à circulação sanguínea, elevação na capacidade de formação da hemoglobina, prevenção e cura do raquitismo e estímulo à produção de melanina com conseqüente bronzeamento da pele^[2].

A intensidade com que as RNI atingem a superfície do nosso planeta e, conseqüentemente, a nossa pele, depende de vários fatores, como comprimento de onda, estação do ano, latitude, horário, barreiras atmosféricas, altitude, poluição e quantidade e tipos de nuvens^[3].

No entanto, a exposição solar prolongada pode ter conseqüências patológicas na pele. Para um indivíduo de pele normal há três perigos de exposição solar:

- Os efeitos agudos: queimadura solar, fototoxicidade induzida por medicamentos;
- Os riscos a longo prazo da exposição descontrolada e repetida resultando no desenvolvimento de rugas e envelhecimento precoce da pele;
- O desenvolvimento de lesões pré-malignas e malignas (carcinoma basocelular, carcinoma espinocelular e melanomas);

Para evitar esses malefícios causados pelas radiações solares, certos cuidados devem ser tomados como: o horário de exposição deve ser o de menor intensidade dos raios (não é recomendável a exposição entre 10 e 16 horas); durante a exposição solar não é aconselhável a utilização de produtos como perfumes ou outros não específicos; optar por guarda-sóis de algodão e de cor clara, pois a cor escura absorve radiação e calor, e tecidos de nylon produzem sombra, mas não protegem da radiação solar. Como fator

¹ Garcia, S.; Santos, E. P. *Revista Brasileira Farmacologia*, v. 71, p. 99, 1990

² Harry, R. G. *Harry's Cosmeticology – The principles and practice of modern cosmetics*, 6nd ed, Great Britain, Hill Books, v. 1, p. 306-337, 1973

³ Kullavanijaya, P.; Lim, H. W. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v. 52, p. 937-951, 2005

principal de proteção, o uso de protetores solares é o mais indicado em todos os casos citados acima.

1.1 A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

As radiações ultravioletas (RUV) são responsáveis pelas mudanças de tonalidade da pele, aquela indesejável vermelhidão que aparece depois de um banho de sol sem proteção. São três as categorias de radiações ultravioletas: UVC, UVB e UVA^[4].

Os raios UVC emanados pelo sol são os mais danosos, porém não atingem a nossa pele. O comprimento de suas ondas é mais curto do que os outros dois tipos de ultravioleta, ficando entre 100 nm e 290 nm. Estes raios são barrados na camada de ozônio e não atingem a superfície da Terra. O comprimento de ondas das radiações UVB e da UVA situam-se na faixa entre 290 nm e 400 nm e estas radiações chegam à superfície agindo nos tecidos vivos.

1.1.1 RADIAÇÃO UVA

Os raios UVA atravessam facilmente a atmosfera e a camada de ozônio (o comprimento de suas emissões está entre 320 nm e 400 nm), penetrando mais profundamente na pele em todas as horas do dia. São eles que contribuem decisivamente para o bronzeamento da pele. Embora menos nocivos que os UVB, os UVA também causam danos, devido à incidência constante na superfície da Terra, o que acaba compensando, em parte, a diferença de energia entre os raios UVB e os UVA. Os raios UVA representam cerca de 95% da radiação UV que atinge a superfície da Terra, e o fazem durante todo o dia.

Ao ser absorvida, o UVA reage com o oxigênio molecular, produzindo espécies capazes de induzir reações inflamatórias na pele e danos ao DNA. Como efeitos cutâneos similares aos causados pelo UVB não ocorrem uniformemente ao longo da região do UVA, sendo subdividida em UVA-1 (340 a 400 nm) e UVA-2 (315-340 nm), esta última mais eritematogênica. Na segunda região estão os comprimentos de onda intermediários (315 nm a 340 nm), mais eficientes na produção de danos diretos ao DNA, fotoimunossupressão, eritema, espessamento do estrato córneo e melanogênese^[5].

⁴ Billhimer, W. L. *Cosmetics & Toiletries*. Ed. Port., São Paulo, v. 1, p. 41-48, 1989

⁵ Rieger, M. M. *Cosmetics & Toiletries* Ed. Port., São Paulo, v. 1, p. 33-40, 1989

Os dois mecanismos pelos quais a radiação ultravioleta pode danificar o DNA são a excitação direta das moléculas, predominante na região do UVB, e a geração de espécies altamente reativas de oxigênio, predominante na região UVA. Os danos oxidativos possivelmente são intermediados pela melanina. Células previamente irradiadas com dose baixa de UVA e posteriormente com alta dose apresentam duas vezes mais danos oxidativos do que aquelas sem a pré-irradiação^[5].

1.1.2 RADIAÇÃO UVB

Os raios UVB têm reduzida capacidade de atravessar grandes distâncias na atmosfera (o comprimento de suas ondas fica entre 290nm e 315 nm) e são parcialmente filtrados pela camada de ozônio. Do total de radiação UV que atinge a superfície da Terra, cerca de 5% é UVB. Porém, estes têm grande importância do ponto de vista fotobiológico (danos à pele). Esses raios atingem a epiderme (camada externa da pele) e são responsáveis por 80% dos danos provocados pelo sol. São eles que causam a sensação de ardência, vermelhidão da pele, queimaduras^[6].

O principal benefício dos raios UVB é a sua participação na síntese de vitamina D, indispensável na prevenção do raquitismo e da osteoporose^[6].

Dependendo do tipo de pele (fototipo) e da quantidade de raios solares aos quais a pessoa se expõe durante a vida, os raios UVB podem produzir danos graves, como o câncer da pele. A advertência para evitar a exposição ao sol nos horários críticos deve-se, principalmente, aos efeitos nocivos da radiação UVB.

1.2 PENETRAÇÃO DA RADIAÇÃO UV NA PELE

As radiações UVA e UVB penetram em diferentes níveis da pele. A UVA penetra até a derme (a segunda camada da nossa pele, onde se encontram as fibras de colágeno, responsáveis pela elasticidade) e afeta o tecido dérmico. Já a UVB limita-se à epiderme (a camada externa da pele, a que tocamos), restringindo a sua ação à camada de células germinativas de nosso epitélio (reveste as superfícies externa e interna do corpo e toma parte nos processos de absorção, de secreção e sensoriais). Essa ação do raio UVB na

⁶ Corrêa, M. P.; Dubuisson, P. A.; Plana-Fattori, A. *Photochemistry and Photobiology*, v.78, p. 49-54, 2003
Estudo eletroquímico e determinação eletroanalítica do filtro solar octocrileno em cosméticos e urina

epiderme pode resultar em danos irreversíveis aos núcleos dessas células, caracterizados pelas alterações pré-malignas ou no próprio câncer da pele.

Desde que penetre na pele, qualquer uma das duas formas de radiação será absorvida pelos cromóforos (estruturas responsáveis pela absorção de determinados comprimentos de onda). Na pele, o principal cromóforo para UVA é a melanina e para UVB é a molécula de DNA presente no núcleo das células. Como essa energia assimilada precisa ser dissipada, ocorre uma formação de radicais livres, que se ligam às células sadias da pele, provocando ruptura ou alterações das suas rotas metabólicas. O processo de envelhecimento da pele está intimamente relacionado à formação de radicais livres^[7].

1.2.1 EFEITOS NA PELE

Diversos efeitos nocivos à saúde podem ser causados pelo excesso de exposição à radiação ultravioleta, tais como: queimaduras, sardas, depleção do sistema imunológico, envelhecimento acelerado, catarata e câncer de pele. Este último efeito se destaca como o mais preocupante, podendo se apresentar na sua forma mais temida e letal, chamada de melanoma maligno, ou na sua forma mais comum e com baixo poder de metástase, o câncer de pele não-melanoma (CPNM)^[8].

A exposição solar crônica também resulta numa condição conhecida como foto envelhecimento induzida por UV, que ocorre quando elementos chave de suporte da pele são danificados pela radiação. Trata-se de um processo cumulativo que contribui para a formação de rugas, flacidez e outros sinais de velhice. O impacto do foto envelhecimento pode ser visto facilmente quando se compara a diferença da pele da face com a de uma área que não sofre exposição constante à luz solar, como as nádegas. Embora essa pele tenha estrutura muito semelhante à da face, ela parece ser mais macia, por ser exposta a menos quantidade de luz. Estudos já demonstraram diferenças intrínsecas entre a pele foto envelhecida e a pele envelhecida naturalmente^[9].

FOTOSSENSIBILIDADE é uma reação em que é necessária a participação da luz. Pode ser desencadeada por dois mecanismos:

- **fototóxico**: certas drogas têm a capacidade de absorver radiação produzindo quadros clínicos somente em áreas expostas, semelhantes à queimadura solar. É

⁷ Mc Kinlay, A. F.; Diffey, B. L. *CIE Journal*, v. 6, p. 17-22, 1987

⁸ Diffey, B.L *Physics in Medicine and Biology*, v. 36, p. 299-328, 1991

⁹ Schueller, R.; Romanowski, P. *Cosmetics & Toiletries*, Ed. Port., São Paulo, v. 12, p. 33 - 40, 1989

uma reação dose-dependente, não requer sensibilização prévia e ocorre poucas horas depois da exposição à droga^[10].

- **fotoalérgico**: reação imunológica tardia, que requer quantidades mínimas do agente causador da alergia que, em presença de exposição adequada a determinado comprimento de onda das radiações solares, desencadeia uma reação^[10].
- **fotossensibilidades idiopáticas** incluem doenças adquiridas e genéticas. Urticária solar, erupção actínica polimórfica, porfiria, xerodermia pigmentosa e lupo eritematoso encontram-se entre as doenças associadas à fotossensibilidade. Na maioria dos casos, sua etiologia é desconhecida. É necessário utilizar fotoproteção suplementar eficaz todo o tempo para minimizar os danos que podem ocorrer na pele sensível. Em muitos casos, o espectro de ação da doença situa-se na faixa do UVA I (340 – 400 nm)^[10].

1.3 CÂNCER DE PELE

Câncer de pele pode ser definido como o crescimento anormal de células resultando num tumor que pode se apresentar em forma de caroço, ferida, vermelhidão, mancha e outros. Normalmente ele aparece em partes da pele mais expostas ao sol, como o rosto, colo, pescoço e braço. Existem vários tipos de câncer de pele, dos quais, três são mais comuns e graves.

1.3.1 CARCINOMA BASOCELULAR

O carcinoma basocelular (CBC) é um câncer que se origina na camada mais profunda da epiderme. Habitualmente, o carcinoma das células basais ocorre nas superfícies da pele expostas à luz solar. Os tumores começam como formações muito pequenas, brilhantes, duras e elevadas sobre a pele (nódulos) e crescem muito lentamente, algumas vezes tão lentamente que podem passar despercebidos. Em alguns casos, a borda do câncer pode apresentar um aspecto branco-peroláceo. Quando eles crescem perto dos olhos, da boca, dos ossos ou do cérebro, as conseqüências da invasão podem ser graves. Mesmo assim, na maioria dos indivíduos, esses tumores simplesmente crescem lentamente

¹⁰ Johnson & Johnson, **Guia de informações sobre fotoproteção** - Guia De Fotoproteção, Outubro de 2005
Estudo eletroquímico e determinação eletroanalítica do filtro solar octocrileno em cosméticos e urina

no interior da pele. De todos os modos, a remoção precoce dos carcinomas pode evitar grandes danos às estruturas subjacentes^[11].

1.3.2 CARCINOMA ESPINOCELULAR

O Carcinoma Espinocelular (CEC) é o segundo tumor maligno de pele mais freqüente. Como ele pode gerar metástases, é mais grave que o Carcinoma Basocelular. Também é mais comum em pessoas de pele clara. Geralmente ocorre após os 50 anos e atinge mais os homens. Este tipo de tumor tem origem no crescimento anormal das células da epiderme. Costuma ocorrer na pele exposta ao Sol (lábio inferior, orelhas, face, dorso das mãos), mas pode aparecer também na pele não exposta e mucosas (bucal e genitais).

Inicia-se geralmente a partir de uma área áspera da pele que se torna saliente, podendo inclusive formar uma ferida. É parecido com o Carcinoma Basocelular, só que se origina na camada média da epiderme^[12].

1.3.3 MELANONA

O mais perigoso dos três tumores citados, o melanoma é um tumor agressivo e traiçoeiro, pois provoca metástase – ramificações malignas em outros órgãos. O melanoma se origina nas células produtoras de pigmento da pele (melanócitos). Ele pode iniciar como um pequeno tumor cutâneo pigmentado sobre a pele normal, mais freqüentemente em áreas expostas ao sol. Quando o melanoma invade profundamente a pele, é mais provável que ele se dissemine através dos vasos sanguíneos e linfáticos e cause a morte do indivíduo em questão de meses ou poucos anos^[11, 12].

1.4 FORMAS DE PROTEÇÃO CONTRA A RADIAÇÃO UV

A camada atmosférica e a pele são as duas principais proteções naturais com que à humanidade conta para bloquear os raios ultravioletas que chegam a Terra. A camada de ozônio, que envolve o planeta a uma distância entre 20 km e 60 km acima da superfície é a primeira proteção contra a luz solar, uma vez que ela absorve toda a radiação UVC e parte

¹¹ Atillasoy, E. S.; Seykora, J. T.; Soballe, P. W.; Elenitsas, R.; Nesbit, M.; Elder, D. E. **American Journal of Pathology**, v. 152, p. 1179-1186, 1998

¹² Steiner, D. **Cosmetics & Toiletries**, Ed Port, São Paulo, v. 9, p. 26-27, 1997

da radiação UVB. Depois disso, as pessoas contam com a melanina existente na pele para funcionar como um segundo filtro. Além de bloquear fisicamente parte da radiação UV, a melanina absorve energia luminosa, dissipando-a na forma energia não danosa^[13, 14].

Quanto mais escura a pele, maior sua resistência a danos provocados pela luz solar. Portanto, as pessoas que não têm a proteção da melanina, como os albinos, correm maiores riscos de câncer de pele. Contudo, independentemente da cor da pele, a proteção que os mecanismos naturais conseguem proporcionar à pele é limitada. Todos os tipos de pele necessitam de proteção suplementar^[14].

1.4.1 AGENTES BIOLÓGICOS FOTOPROTETORES

Normalmente, a epiderme pode absorver radiação UVB e UVA, refletir 5% a 10% de radiação presente na faixa de 250 nm a 3000 nm, e consegue espalhar a luz visível que chega até ela.

As moléculas com grupos cromóforos podem absorver a energia irradiada pela luz solar. As células de pirimidina e purina, bases do DNA, e proteínas (especialmente triptofan e tirosina) absorvem na faixa de comprimento de onda dos raios UVB. Quando o ácido nucléico absorve radiação UVB, fotoprodutos são formados, principalmente ciclobutano e dímeros da pirimidina; se não reparados, estes fotoprodutos podem atuar como agente mutagênico ou citotóxico.

O ácido urocânico, presente no suor do ser humano, possui pico de absorção à 277 nm, está localizado na epiderme e é considerado como um dos agentes fotoprotetores presentes na pele.

Melanina é a proteína responsável pela pigmentação da cor da íris dos olhos, cor da pele, cor dos pêlos, entre outros. Tem como principal função proteger os tecidos do corpo contra os efeitos nocivos dos raios solares. As células produtoras de melanina são mais ativas em pessoas de pele escura. É produzida pelos melanoblastos e estimulada pela exposição à luz. A melanina é uma forte aliada na defesa contra os raios ultravioleta, pois cria uma espécie de barreira de proteção contra esses raios. Ainda não há uma explicação consistente sobre a influência da radiação ultravioleta na síntese de melanina. Existem duas classes principais de melanina: a eumelanina e a feomelanina.

¹³ Lautenschlager S.; Wulf, H. C.; Pittelkow, M. *Review*, v. 370, p. 528-537, 2007

¹⁴ Mansur, J. S.; Brender, M. N. R.; Mansur, M. C. A.; Azulay, R. D. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, v. 61, p. 121-24, 1986

Reações fotoquímicas podem ocorrer nos tecidos oculares levando a danos agudos e crônicos para os olhos após exposição ao sol. Os olhos, assim como outros tecidos, possuem mecanismos de defesa contra reações fotoquímicas; um deles seriam os antioxidantes, que incluem pigmento macular *xanthophyll*, melanina, glutathione peroxidase (GSH-Px), superóxido dismutase e a heme oxigenase; e outros radicais como a vitamina E, vitamina C, beta caroteno, e ubiquinona^[3].

1.4.2 AGENTES FÍSICOS FOTOPROTORES

A fotoproteção solar engloba várias ações como o uso de fotoprotetores de natureza física como é o caso do uso de roupas e a redução da exposição evitando-se os horários de maior radiação e dando-se preferência aos locais com sombras.

Chapéus fornecem variáveis proteções solar para cabeça e pescoço, dependendo da largura da borda e do tipo de material de confecção.

A fabricação de maquiagem sem filtros solares também pode nos fornecer certa proteção às partes do corpo na qual ela é utilizada, em resultado ao teor de pigmentos presente na mesma. No entanto, estes pigmentos gradualmente perdem sua capacidade de criar um filme sobre a superfície cutânea em torno de 4 horas após a aplicação, resultando em uma diminuição da sua propriedade fotoprotetora. A diminuição da proteção também poderá ocorrer mais rapidamente pelo fato da remoção acidental, devido à transpiração como também o lacrimejar dos olhos.

Grandes organizações de saúde têm apontado o uso de óculos para a proteção contra a radiação solar, que podem absorver de 99% a 100% da totalidade do espectro UV (até 400 nm); proteção adicional à retina pode ser fornecida por lentes que reduzem a transmissão de radiação ultravioleta. As lentes sem aplicação de filmes específicos absorvem a grande parte das radiações abaixo de 320 nm. Em contrapartida, a radiação UVA ultrapassa estas lentes; portanto, o uso de filme plástico contendo zinco, cromo, níquel ou outros metais que bloqueiam raios UV pode ser utilizado para proteção contra UVA^[3].

1.5 FILTROS SOLARES

Os protetores solares são definidos como qualquer cosmético ou produto contendo filtros solares que atuam contra a radiação UV em sua formulação a fim de proteger a pele

da ação prejudicial dos raios UV, evitando ou minimizando os danos que pode provocar à saúde do ser humano^[15].

Os filtros solares são usados em formulações para promoverem um fator de proteção solar específico (FPS) e absorver um amplo espectro de RUV, impedindo a passagem de determinados comprimentos de ondas^[16].

Filtros solares devem ser usados para impedir as alterações degradativas da derme, que produzem o enfraquecimento, a frouxidão da pele, e todas as manifestações com as quais as pessoas se preocupam.

Os filtros físicos (ou inorgânicos) e os filtros químicos (ou orgânicos) são os dois tipos de agentes que bloqueiam a radiação ultravioleta. Seus principais mecanismos de ação podem ser classificados como absorção, reflexão e difusão das radiações.

1.5.1 FILTROS FÍSICOS

Os bloqueadores físicos contêm ingredientes *in natura* que não absorvem os raios UV seletivamente, mas quando aplicados em um filme fino, primariamente refletem e dispersam a radiação UV e a radiação visível devido ao tamanho das partículas e à espessura do filme. Estes incluem o óxido de zinco, o dióxido de titânio, o talco (silicato de magnésio), o óxido de magnésio, caulim, óxido ferroso ou férrico e sulfato de bário. Os bloqueadores solares físicos são essenciais para pacientes particularmente sensíveis aos raios UV assim como à radiação visível, e são normalmente aplicados em áreas limitadas como nariz, lábios, ou orelhas.

1.5.2 FILTROS QUÍMICOS

Os filtros químicos, ou orgânicos, são aqueles que absorvem a energia luminosa, convertendo-a em energia não danosa para a pele humana. Existem numerosos compostos aprovados para uso em protetores solares, cada qual com absorção em determinadas faixas de comprimentos de onda.

As moléculas com grupos cromóforos C=C, C=O e N=O, incorporados em formulações cosméticas, conferem a capacidade de absorver a energia das radiações em

¹⁵ Salvador, A.; Chisvert, A. *Analytica Chimica Acta*, v. 537, p. 1, 2005

¹⁶ Klampfl, C. W.; Leitner, T. *Journal of Separation Science*, v. 23, p. 2424, 2002

vários comprimentos de onda. A energia da radiação responsável pela formação de eritemas corresponde à energia de ressonância eletrônica que é absorvida por estes grupos cromóforos. Como a eficácia de um filtro solar químico é proporcional à sua concentração, pode se elevar a eficácia erimatogênica^[17], aumentando sua concentração; contudo esta hipótese está condicionada a limites definidos por legislação própria. A alternativa mais viável consiste na associação de vários filtros seletivos. Assim proporcionam fatores de proteção variados, o que conduz a uma maior adequação aos fototipos, prolonga a proteção em maior extensão de espectro solar, conseguem-se validades mais prolongadas e diminui-se, em alguns casos, o nível de efeitos adversos.

Uma diversidade de substâncias orgânicas heterocíclicas, aromáticas e alifáticas conjugadas demonstram que, ao absorverem certa radiação, esta lhes provoca a transição dos elétrons para níveis energéticos superiores, adquirindo assim, instabilidade com tendência a regressar ao estado inicial e podendo vir a ser novamente excitados. Se a molécula adquire maior estabilidade quando excitada, o processo torna-se irreversível e a substância irradiada perde a capacidade de absorção no comprimento de onda inicial^[18].

Os filtros químicos em uso no mundo podem ser classificados como derivados dos seguintes materiais:

- PABA e p-aminobenzoatos;
- Salicilatos;
- Cinamatos;
- Benzofenonas;
- Antranilatos;
- Dibenzoilmetanos;
- Derivados de Cânfora;
- Derivados Triazínicos
- E outros derivados de misturas químicas.

Dentre os filtros solares químicos temos como modelo de estudos o filtro solar Octocrileno (**OCR**), denominação dada pelo INCI (Internacional Nomenclature of Cosmetics Ingredient) e CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association), e

¹⁷ Kreps, S. I.; Goldemberg, R. L. *Cosmetics Science and Technology*, 2nd ed, p. 2-241, 1972

¹⁸ Wolf, R.; Wolf, D.; Morganti, P.; Ruocco, V. *Clinics in Dermatology*, v. 19, p. 452-453, 2001

encontrado pelo nome químico de **2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenil-2-propenoato**. O OCR se apresenta como um líquido viscoso amarelo claro e com odor aromático típico; é um filtro solar que absorve boa parte dos raios UVB e promove uma absorção adicional dos raios UVA. Seu ponto máximo de absorção está na faixa de 303 nm do espectro ultravioleta; é tipicamente utilizado para aumentar a eficiência de outros filtros solares, devida à sua ampla faixa de absorção, bem como também melhorar a resistência do produto final à água, dado que é um produto insolúvel em água.

O OCR pode ser encontrado também pelos seus nomes comerciais: Neo Heliopan 303, Uvinil N-539, Escalol 597. A concentração máxima permitida para a maioria dos países, assim como no Brasil, é de 10%; e a quantidade a ser usada dependerá do fator de proteção que se deseja no produto final.

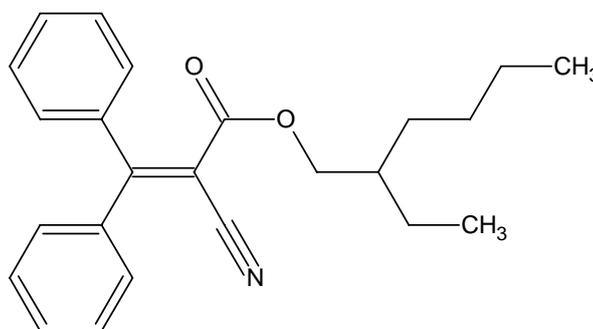


Figura 1: Estrutura molecular do filtro solar Octocrileno

1.6 FORMULAÇÕES DE PROTETORES SOLARES

Para disponibilizar um filtro solar ao consumidor é necessário que o mesmo esteja incorporado a um veículo. A esta associação filtro solar/veículo denomina-se protetor solar ou fotoprotetor. Algumas características são exigidas para que os protetores solares sejam comercializados. Além de química, fotoquímica e termicamente inertes os protetores devem apresentar características como ser atóxicos; não ser sensibilizantes, irritantes ou mutagênicos; não ser volátil; possuir características solúveis apropriadas; não ser absorvido pela pele; não alterar sua cor; não manchar a pele e as vestimentas; ser incolor; ser compatível com a formulação e material de acondicionamento e ser estável no produto final^[19].

¹⁹ Flor J.; Davolos, M. R.; Correa, M. A. *Química Nova*, v. 30, p. 153-158, 2007

Para preparar um protetor solar é necessária a presença de dois componentes básicos: os ingredientes ativos (filtros orgânicos e/ou inorgânicos) e os veículos. Diversos são os veículos possíveis de serem utilizados no preparo de protetores solares, envolvendo desde simples soluções até estruturas mais complexas como emulsões. Os principais veículos empregados em preparações fotoprotetoras podem ser^[19]:

- *Loções hidro-alcoólicas*: compostas principalmente de água e álcool, são fáceis de espalhar na pele e evaporam rapidamente. Seu emprego tem sido questionado em razão dos baixos níveis de proteção obtidos. Além disso, o uso do álcool etílico sobre a pele tem sido questionado.
- *Cremes e loções emulsionadas*: as emulsões constituem de longe o melhor veículo para os filtros solares. Sendo constituídas de componentes tanto apolares (lipossolúveis) quanto polares (hidrossolúveis), podem carregar em sua estrutura tanto filtros hidrossolúveis quanto lipossolúveis, fato bastante saudável do ponto de vista da proteção. Tais sistemas podem ser O/A (óleo em água) ou A/O (água em óleo), características que também podem conduzir a preparações mais ou menos protetoras. As emulsões A/O são as mais adequadas para a proteção da pele, porém apresentam elevado caráter graxo ou gorduroso, com conseqüente desconforto para o usuário. Em razão do exposto, as emulsões O/A constituem os sistemas mais empregados e garantem adequada proteção com um sensorial mais confortável ao usuário.
- *Géis*: são os veículos obtidos através de um espessante hidrofílico. Independentemente da origem do espessante, sejam eles naturais (gomas, alginatos) ou sintéticos (polímeros e copolímeros de acrilamida), os géis resultantes geralmente não oferecem os mesmos níveis de proteção que as emulsões. Além disso, para manter a transparência característica deste grupo de preparações existe a necessidade dos filtros solares serem hidrossolúveis. Como somente se conseguem altos níveis de proteção através da mistura de filtros e sendo estes, em sua grande maioria, lipossolúveis, a obtenção de géis transparentes é uma tarefa técnica extremamente delicada e pode envolver a inclusão de solventes nem sempre desejados, como é o caso do álcool etílico. Na preparação de géis fotoprotetores também se deve evitar a presença de filtros inorgânicos. Mesmo sendo microparticulados, os filtros inorgânicos oferecem ao gel, na melhor das hipóteses, aspecto opaco e, na maioria das vezes, resultam em aglomerados visíveis aos olhos

do consumidor. O problema destas preparações não se resume apenas ao aspecto estético, mas, fundamentalmente, aos baixos níveis de proteção oferecidos. A presença de aglomerados no protetor levará à formação de uma película não homogênea em toda a extensão da pele, fato este que comprometerá sensivelmente o nível da proteção.

1.7 FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR

O Fator de Proteção Solar (FPS) é um valor prático, que pode ser utilizado para qualquer tipo de pele, com a finalidade de avaliar a quantidade de tempo durante o qual a pele estaria protegida contra dano solar^[20]. O primeiro passo na escolha de um protetor solar é determinar qual o tipo de pele da pessoa (**Tabela 1**). Vale à pena lembrar que o uso de protetores solares é recomendável para todos os tipos de pele, por mais escura que seja, pois apenas a melanina não é suficiente para bloquear todas as radiações solares.

Atividades como nadar ou a prática de esportes em que as pessoas transpirem demasiadamente, podem reduzir a eficiência dos protetores solares. Isso nos leva à necessidade de escolher um produto resistente à água. Aqui, vale detalhar duas definições: resistente à água são os produtos capazes de resistir a 40 minutos de imersão, enquanto os muito resistentes à água resistem a 80 minutos de imersão. Isso significa que o FPS do produto se mantém inalterado por esses períodos de imersão em água com atividade física moderada. Portanto, é recomendável reaplicar o produto após estes períodos de imersão em água ou atividade física intensa.

²⁰ ANVISA - Resolução RDC N°. 237 de 22 de agosto de 2002

Tabela 1: Tipos de Pele e Fatores de Proteção Solar Recomendados

Tipo de Pele	Fotosensibilidade à Radiação UVA	Histórico de Queimadura Solar e Bronzeamento	FPS Recomendado	
			Mínimo	Máximo
1	Extremamente sensível	Sempre queima facilmente, nunca bronzeia.	20	30 ou +
2	Muito Sensível	Sempre queima facilmente, bronzeia minimamente.	12	< 20
3	Sensível	Queima moderadamente; bronzeia gradualmente.	8	< 12
4	Moderadamente Sensível	Queima minimamente, sempre bronzeia bem.	4	< 8
5	Pouco sensível	Raramente queima, bronzeia intensamente.	2	< 4
6	Não Sensível	Nunca queima, pele profundamente pigmentada.	S.R.	S.R.

S.R.: Sem Recomendação

Nota: Classificação baseada nos primeiros 45-60 minutos de exposição solar após o inverno.

1.7.1 DETERMINAÇÃO DO FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR

O FPS é uma medida clínica para retardar a formação de eritema (a cor avermelhada) na pele humana.

A eficácia de um protetor solar é medida em função de seu FPS, o qual indica quantas vezes o tempo de exposição ao sol, sem o risco de eritema, pode ser aumentado com o uso do protetor. Considerando, por exemplo, as mesmas localizações geográficas, estação do ano, condições climáticas e período do dia, uma pessoa de pele clara que pode ficar 20min exposta ao sol sem protetor solar, poderá ficar 300 minutos exposta ao sol com um protetor de FPS = 15, pois $20 \times 15 = 300$. Quanto maior o FPS maior será a proteção, ou seja, maior será o tempo que a pele ficará protegida frente à radiação UVB. Ressalta-se que o FPS é definido em função da radiação UVB causadora de eritemas. O valor do FPS é calculado através da Equação:

$$FPS = \frac{DME \text{ (pele com proteção)}}{DME \text{ (pele sem proteção)}}$$

onde DME = dose mínima eritematosa, ou seja, dose mínima necessária para ocorrer o eritema^[19].

Somente os filtros solares listados pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) ^[21], podem ser utilizados aos produtos de proteção solar, que visam à proteção da pele de certos efeitos danosos causados pela radiação UV. A **Tabela 2** mostra os filtros permitidos por esta resolução.

Tabela 2: Lista dos filtros solares regulamentados pela ANVISA^[21].

Substância (NOME)	Máxima Concentração Autorizada
BENZALCÔNIO CÂNFORA	6%
TERAFTALIDENO CÂNFORA ÁCIDO SULFÔNICO.	10% (expresso como ácido)
BUTIL METOXI DIBENZOIL METANO	5%
ÁCIDO SULFÔNICO BENZELIDENO CÂNFORA	6% (expresso como ácido)
OCTOCRILENO	10% (expresso como ácido)
CINOXATO	3%
BENZOFENONA – 8	3%
METIL ANTRANILATO	5%
TEA SALICILATO	12%
BENZOFENONA – 2	10%
ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZILIMIDAZOL (SAIS DE POTÁSSIO)	8% (expresso como ácido)
OCTIL OU ETILHEXIL METOXICINAMATO	10%
BENZOFENONA – 3	10%
BENZOFENONA - 4 (ÁCIDO) BENZOFENONA - 5 (Na)	10% (expresso como ácido)
PABA	15%
HOMOSALATO	15%
POLIACRILAMIDOMETIL BENZILIDENO CÂNFORA	6%
DIÓXIDO DE TITÂNIO	Sem limite
PEG - 25 PABA	10%
OCTIL OU ETILHEXIL DIMETIL PABA	8%
OCTIL OU ETILHEXIL SALICILATO	5%

²¹ ANVISA – Resolução RDC N°. 161 de 11 de setembro de 2001

ISOAMYLp –METOXICINAMATO	10%
4 – METIL BENZILIDENO CÂNFORA	4%
3- BENZILIDENO CÂNFORA	2%
OCTIL OU ETILHEXIL TRIAZÔNIO	5%
ÓXIDO DE ZINCO	Sem limite
DROMETRIZOL TRISILOXANO	15%
DIOCTIL OU DIETILHEXIL BUTAMIDOTRIAZÔNIO	10%
METILENO BIS-BENZOTRIAZONIL TETRAMETILBUTILFENOL	10%
BIS-IMIDAZILATO	10% (expresso em ácido)
ANISOTRIAZINA	10%

1.7.2 METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DO FPS

Segundo o **INMETRO** (Instituto Nacional de Metrologia), as amostras são submetidas a ensaios "in vivo", de acordo com as metodologias **FDA** (Food and Drugs Administration) e **COLIPA** (The European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association), com o objetivo de avaliar a eficiência dos protetores solares através da determinação do Fator de Proteção Solar, embora não haja uma metodologia analítica oficial para a determinação de filtros UV em cosméticos de proteção solar^[22].

- *Metodologia FDA* - o Fator de Proteção Solar de um produto é determinado a partir da média do FPS obtido através da aplicação do produto nas costas de 20 (vinte) voluntários que são expostos a uma fonte de luz artificial que simula a radiação solar. A média final encontrada não pode ser inferior ao FPS declarado na embalagem do produto pelo seu fabricante e a variação dos 20 (vinte) valores encontrados não pode ser maior que 5%.
- *Metodologia COLIPA* - este método pode ser aplicado no mínimo em 10 (dez) e no máximo em 20 (vinte) voluntários, dependendo da relevância estatística desejada. Assim como no método anterior, o FPS também é obtido a partir da média dessas medições. Os parâmetros para a aprovação permitem uma variação de +20% e - 20% em relação ao FPS declarado.

²² <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/protetorSolar.asp>, acessado em 14 de dezembro de 2007, 14:40h

1.8 MÉTODOS DE ANÁLISE DE FILTROS SOLARES

Em virtude do grande desenvolvimento e comercialização de protetores solares, aumentou-se o interesse em identificar e determinar os filtros UV em cosméticos, devido ao controle de qualidade destes produtos.

Para esta finalidade, as técnicas cromatográficas são as principais metodologias aplicadas para a determinação dos filtros solares, desta forma os métodos eletroanalíticos podem ser uma alternativa para o controle de qualidade destes filtros, visto que estes métodos envolvem baixo custo e oferecem respostas rápidas^[23].

Um conjunto de técnicas voltamétricas de análises, conhecido pela denominação abrangente de técnicas eletroanalíticas, está sendo cada vez mais utilizado em áreas do conhecimento tão distintas como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química, com o objetivo de se obter informações fundamentais sobre as propriedades das substâncias. Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios, de adsorção em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, exemplificam algumas das numerosas aplicações atuais das chamadas técnicas eletroanalíticas.

Uma das mais importantes de suas características relaciona-se com o fato destas técnicas possibilitarem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Uma grande vantagem da técnica consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra sem necessidade de etapas de pré-purificações ou de separações prévias, além de tornar possível a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas^[24].

Embora ainda não exista um método analítico oficial para a determinação de filtros ultravioletas em cosméticos que apresentem proteção aos raios solares há, entretanto, regulamentação desses produtos por legislação, e logo, faz-se necessário o uso de métodos analíticos para o controle de filtros solares presentes em cosméticos que ofereçam este tipo de proteção^[15].

²³ Cheng, J.; Li, Y-S.; Roberts, R. L.; Walker, G. *Talanta*, v. 44, p. 1807-1813, 1997

²⁴ Souza, D.; Machado, A.S.; Avaca, L.A. *Química Nova*, v. 26, p. 81-89, 2003

Dentre os regulamentos existentes em nosso país, destacam-se: a resolução que estabelece a lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, onde se estabelece os valores máximos de concentração autorizados para os filtros solares presentes no mercado^[21]; e a resolução que aprova o regulamento técnico sobre filtros solares em cosméticos^[20]. Desta forma, serão apresentados nesta revisão apenas alguns estudos, no intuito de demonstrar as várias técnicas que têm sido utilizadas para análise de filtros de proteção solar.

1.8.1 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

No final da década de 60 a cromatografia de camada delgada (CCD) foi a principal técnica utilizada no processo de identificação de diversos compostos. Eiden et al.^[25], isolaram pela CCD em protetores solares o filtro metil fenilbenzoxazolo para identificar os espectros de infravermelho e ultravioleta para posteriormente quantificá-los pelos métodos gravimétricos e fotométricos. Dois anos depois, o mesmo autor conseguiu isolar o cinoxato, substância esta encontrada em cosméticos de proteção solar e identificá-la através das técnicas de RMN e UV.

Outros autores como Lien & Hilderink^[26], também utilizaram a técnica de CCD acoplada à espectrometria de absorção UV para a quantificação de 50 filtros UV, porém das 197 amostras analisadas apenas 24 filtros puderam ser identificados. A evolução dos métodos permitiu melhorar a determinação quantitativa através da CCD, resultando na cromatografia de camada delgada de alta performance usando um detector densiométrico para uma quantificação mais precisa destes filtros^[27, 28]. Poucos trabalhos têm sido publicados utilizando a cromatografia a gás (CG) para a determinação de filtros solares, isso se deve ao fato de que os filtros são compostos de difícil volatilização e termoestabilização^[29]. Os filtros ionizáveis como o PABA ou ácidos Sulfônicos por terem baixa volatilização, foram identificados e quantificados por Masse & Borremans^[30], e Musial & Sherma^[27], respectivamente.

²⁵ Eiden, F.; Tenczer, J.; Melzer, H. Analysis of the psychopharmaceutical, noxiptilin (Agedal). **Deut. Apoth. Zeitung**, v. 109, p. 1646, 1969

²⁶ Liem, P.H.; Hilderink, H. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 1, p. 341, 1979

²⁷ Musial B.; Sherma, J. **Acta Chromatographica**, v. 8, p. 5, 1998

²⁸ Westgate, E.; Sherma, J. **American Laboratory**, v. 32, p. 13, 2000

²⁹ Masse, O. M.; Herpol B. M. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 1, p. 101, 1979

³⁰ Masse, O. M.; Herpol B. M. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 23, p. 259, 2001

Usualmente os detectores mais utilizados para CG são o ionizador de chama (DIC) e o detector espectrométrico de massa (MS) acoplado em linha para a identificação de filtros UV presentes em cosméticos^[30, 31, 32].

Considerando que os filtros solares são compostos de baixa volatilidade, a técnica cromatográfica mais apropriada para esta determinação é a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)^[33, 34]. Os principais solventes utilizados na separação em fase reversa foram água, acetonitrila, metanol e tetrahidrofurano, utilizando no modo de eluição isocrático ou gradiente.

A maioria das metodologias aplicadas para a determinação de filtro solar em cosméticos utiliza a CLAE, onde o maior objetivo dos trabalhos é o desenvolvimento e validação de metodologias para a determinação de filtros solares. Dutra et al. 2002^[35], desenvolveram e validaram um método de cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação quantitativa e simultânea de benzofenona-3, octil metóxicinamato e salicilato de octila contidos em emulsões de produtos de proteção solar. Os coeficientes de correlação e a porcentagem da recuperação para benzofenona-3, octil metóxicinamato e salicilato de octila foram 0,9999 e 99,46%; 0,9995a e 98,85%; 0,9998 e 98,84%, respectivamente. Os desvios padrão relativos (RSD) para amostras comerciais estavam entre 0,50 e 0,70%.

Cheng et al 1997^[23], realizaram análises do etilhexil-p-metoxinamato (EHPM) utilizando a CLAE e espectroscopia Raman, correlacionando as intensidades de Raman com os picos obtidos por CLAE, isto aplicado para uma série de formulações que continham o EHPM podendo empregar a espectroscopia Raman como um método de controle na produção comercial de produtos de proteção solar que contem EHPM.

A determinação simultânea de seis filtros UV orgânicos foi realizada por CLAE com detecção espectrofotométrica de UV. Os filtros determinados eram: sulisobenzona, oxibenzona, octildimetil PABA, octilmetoxicinamato, salicilato e homosalato de octil. O tempo requerido para a análise era 25 minutos e os limites da detecção estavam entre 0,2 e

³¹ Ikeda K.; Suzuki, S.; Watanabe, Y. **Journal of Chromatography A**, v. 513, p. 321, 1990

³² Ro, K. W.; Choi, J. B.; Lee, M. H.; Kim, J. W. **Journal of Chromatography A**, v. 688, p. 375-382, 1994

³³ Hild, J. **Dtsch. Lebensm. Rundsch.** v. 89, p. 7, 1993

³⁴ Li, J.; Kang, J. X.; Wu, D. N. **Chinese Journal Of Chromatography**, v. 18, p. 462, 2000

³⁵ Dutra, E. A.; Kedor-Hackmann, E. R. M.; Santoro, M. I. R. M. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 24, p. 97-102, 2002

2 mg L⁻¹, à exceção do sulisobenzona, que deu um limite de detecção de 20 mg L⁻¹. O procedimento proposto não envolve solventes orgânicos tóxicos^[36].

Além das determinações realizadas na matriz cosmética, há também estudos em que a finalidade predominante era estabelecer procedimentos padrão para a análise rápida dos compostos em várias amostras da pele. A atenção particular foi dada à preparação das amostras biológicas cuja constituição natural poderia interferir com a análise quantitativa. Este método usou a modalidade cromatográfica isocrática em CLAE com detecção UV^[37].

Outro ponto de interesse a respeito dos filtros solares é o comportamento de sua estabilidade, visto ser esta a dependência para que o filtro possa fornecer a proteção prevista durante a utilização do produto de proteção solar. Usando este propósito, a estabilidade da benzofenona-3, do butilmetóxidibenzoilmetano e do octil metóxicinamato foi determinada. As curvas de calibração para os três filtros UV mostraram resposta linear no intervalo de 0,03 a 30 µg. A recuperação absoluta da amostra aproximou-se de 100%^[38]. Outro estudo realizado foi a avaliação da foto-estabilidade de 4 diferentes formulações, usando CLAE e espectrofotometria; no estudo de foto-estabilidade, 40mg de cada formulação foram espalhados em uma placa de vidro e colocados para secar antes da exposição à diferentes irradiações de UVA/UVB. As amostras expostas foram então imersas em isopropanol e dissolvidas por banho ultra-sônico. Os componentes do filtro na solução resultante foram quantificados pela análise em CLAE com detecção em 325nm e pelo espectrofotômetro. Neste estudo, as quatro combinações dos filtros UV mostraram perfis diferentes de foto estabilidade^[39]. O octil metóxicinamato é analisado pela sua estabilidade, bem como também é quantificado o produto proveniente da sua foto degradação^[40].

Um procedimento não danoso ao meio ambiente para a determinação de filtros solares tem como base a cromatografia líquida de fase reversa com utilização de solventes que não agridem o ambiente. Com este método desenvolvido, foi possível determinar 18 filtros que promovem proteção aos raios ultravioletas, sendo os mais utilizados em cosméticos contra ação solar^[41]. Em cromatografia líquida com detector por UV

³⁶ Chisvert, A.; Pascual-Martí, M. C.; Salvador, A. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 369, p. 638-641, 2001

³⁷ Potard, G.; Laugel, C.; Baillet, A.; Schaefer, H.; Marty, J. P. **Internacional Journal Pharmaceutical**, v. 189, p. 249-260, 1999

³⁸ Meijer, J.; Lodén, M. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 18, p. 1821-1832, 1995

³⁹ Gaspar, L.R.; Campos, P.M.B.G.M. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 307, p. 123-128, 2006

⁴⁰ Pattanaargson, S.; Limphong, P. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 23, p. 153-160, 2001

⁴¹ Chisvert, A.; Salvador, A. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, p. 15-24, 2005

desenvolveram-se metodologias para determinações de 16 filtros solares orgânicos autorizados em produtos de proteção solar, obtendo-se recuperação entre 86-113%, utilizando amostras do tipo óleo, emulsões de água/óleo e emulsões de óleo/água^[42].

Outras técnicas também são utilizadas para a determinação de filtro solar, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, onde se pode realizar a determinação de salicilato e benzofenona em cosméticos. Sete filtros foram utilizados para este estudo: cinco benzofenonas e dois salicilatos^[32], e a determinação de benzofenona-3 em água pura e urina humana por micro extração em fase sólida utilizando a cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massa^[43].

1.8.2 ESPECTROFOTOMETRIA

As técnicas espectroscópicas têm sido usadas em menor quantidade do que os métodos cromatográficos. Devido à presença de vários filtros UV em amostras a determinação direta por estas técnicas torna-se difícil, exigindo um tratamento especial para primeiramente separar os filtros do restante do conteúdo.

Através da técnica de espectrometria ultravioleta derivativa Scurei & Oprea^[44], conseguiram determinar uma mistura binária de filtros UV (octil metóxicinamato e etilhexil salicilato) simultaneamente. Já Azevedo et al^[45], utilizaram-se da mesma técnica para determinar o ácido fenilbenzimidazol sulfônico e benzofenona-4 fazendo-se uso de dois tipos de tratamento das amostras.

A primeira contribuição para a determinação de benzofenona-3 e octil metóxicinamato pelos métodos convencionais e por injeção em fluxo através de um método automatizado foi proposta por Chisvert et al^[36]. Outra metodologia proposta por estes autores foi determinar benzofenona-3 complexando este filtro com níquel em meio amoniacal, e na seqüência analisando por medidas espectrofotométricas, aplicando em cremes e loções.

⁴² Schakel, D.J.; Kalsbek, D.; Boer, K. *Journal of Chromatography A*, v. 1049, p. 127-130, 2004

⁴³ Felix, T.; Hall, B. J.; Brodbelt, J. S. *Analytica Chimica Acta*, v. 371, p. 195-203, 1998

⁴⁴ Scurei, D. & Oprea, M. *Revista de Chimie (Bucharest)*, v. 47, p. 564-571, 1996

⁴⁵ Azevedo, J. S.; Viana, N. S.; Soares, C. D. V. *II Farmaco*, v. 54, p. 573, 1999.

1.8.3 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

O desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas deve-se principalmente, à viabilização da instrumentação eletroquímica alcançada com o avanço tecnológico resultante da evolução da informática.

As técnicas de pulso são baseadas na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial. As características da corrente medida estão relacionadas tanto com a largura do pulso quanto com o degrau de potencial que é aplicado no eletrodo para promover o processo faradaico. Nas técnicas de pulso, a perturbação do potencial do eletrodo não é uma função linear do tempo do experimento, sendo que a sistemática para a variação de potencial segue uma seqüência de pulsos de potenciais, cujas respostas de corrente obtidas dependem de como estes pulsos são aplicados. Exatamente a diferença na maneira de aplicar os pulsos de potencial é que define as características básicas de cada uma destas técnicas. Dentre estas técnicas, será dado destaque à voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada e polarografia de pulso diferencial.

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial, a corrente é medida antes de o pulso ser aplicado e no final do pulso. Estas correntes são subtraídas, e então graficadas contra o potencial da rampa linear, gerando um voltamograma de pulso diferencial, com a forma de uma curva gaussiana. Esta técnica possibilita a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido (a corrente capacitiva não depende da concentração do analito)^[46].

A polarografia de pulso diferencial, realizada na presença de um eletrodo de mercúrio gotejante, baseia-se na idéia de medir a corrente no momento em que a diferença entre a curva faradaica desejada e a curva da corrente de carga capacitiva interferente é grande. A maior sensibilidade da polarografia de pulso diferencial pode ser atribuída a duas fontes: a primeira é um aumento da corrente faradaica e a segunda é um decréscimo na corrente de carga capacitiva não-faradaica. Este método tem se tornado o procedimento polarográfico analítico mais usado e é útil principalmente na determinação da concentração de traços de íons de metais pesados^[46].

⁴⁶ SKOOG; HOLLER; NIEMAN. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ªed, Editora Bookman, 2002, Reimpressão 2006

A voltametria de onda quadrada 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; entre os quais temos: frequência (este parâmetro é de importância máxima em voltametria de onda quadrada, pois determina a intensidade do sinal e, por sua vez, a sensibilidade da técnica); amplitude de pulso (outro parâmetro que influencia fortemente a corrente de pico, ajudando na determinação da sensibilidade da técnica) e incremento de varredura - a razão efetiva da variação do potencial é o produto da frequência com o incremento da varredura; logo, este parâmetro aumentará também o sinal e a sensibilidade da técnica; entretanto, altos valores de variação de potencial alargam os picos e podem diminuir a definição da análise^[47].

1.8.3.1 ESTUDOS REALIZADOS COM TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE FILTROS SOLARES

Panigati et al. ^[48], realizou a determinação simultânea de chumbo e cádmio em TiO₂ utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, na qual fazia-se o uso de trietanolamina para remover interferentes do titânio. Para este estudo foram encontradas curvas lineares para concentrações de chumbo e cádmio de até 50 µg L⁻¹ em solução, obtendo-se o valor de 1 µg L⁻¹ de limite de detecção e valores de recuperação de 94,3% para o chumbo e de 77,4% para o cádmio.

Kotkar et al. ^[49], fez uso da voltametria de pulso diferencial utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado como eletrodo de trabalho para determinação de PABA em amostras farmacêuticas, encontrando uma faixa linear de trabalho de 0,4 – 500 µg cm⁻³ com limite de detecção de 0,1 µg cm⁻³, tendo como parâmetro, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e amplitude de pulso de 50 mV em eletrólito suporte Tampão Britton-Robinson pH 2,0.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada na determinação de butil metoxidibenzoilmetano, benzofenona-3, octil metóxicinamato e etilhexil salicilato em

⁴⁷ Codognoto, L.; Machado, S.A.S.; Avaca, L.A. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1670-1675, 2002

⁴⁸ Panigati, M.; Piccone, M.; D'Alfonso, G.; Orioli, M.; Carini, M. **Talanta**, v. 58, p. 481-488, 2002

⁴⁹ Kotkar, R.; Srivastava, A.K. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 119, p. 524-530, 2006

cosméticos utilizando como eletrodo de trabalho uma camada de carbono epóxi imobilizada sobre uma superfície de silício em amostras de protetores solares^[50].

Benzofenona-3, octil metóxicinamato e etilhexil salicilato foram determinados em protetores solares utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial em eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio^[51].

No que se refere ao uso da técnica polarográfica, há o estudo do filtro solar octil metóxicinamato, tanto determinação individual, como determinação simultânea com os filtros solares 4-metilbenzilideno cânfora e 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona em preparações cosméticas disponíveis comercialmente. O eletrólito suporte usado foi tampão Britton-Robinson pH 4,0 na presença de surfactante catiônico brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) (concentração de $1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Neste estudo foi encontrado um limite de detecção de $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação de $1,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; e valores de recuperação compreendidos entre 97 - 112%^[52].

O comportamento voltamétrico do filtro solar 4-metilbenzilideno cânfora (MBC) foi estudado pela voltametria de onda quadrada usando o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho. A metodologia desenvolvida foi aplicada para a determinação de MBC em produtos de proteção solar de FPS 15, 20 e 30 e para a determinação simultânea quando outros agentes da proteção eram associados, como benzofenona-3 e octil metóxicinamato. O limite de detecção calculado encontrado foi de $2,99 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $9,98 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ^[53].

Em outro trabalho, Cardoso et al.^[54], propuseram uma metodologia baseada na redução eletroquímica para a determinação simultânea de metilbenzilideno cânfora, benzofenona-3 e octil metóxicinamato utilizando a técnica de polarografia de pulso diferencial; obtiveram maior pico de corrente e melhor separação entre os picos na utilização de tampão Britton-Robinson – metanol (8:2) em pH 4,0 e surfactante catiônico CTAB na concentração de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

⁵⁰ Chang, M-L; Chang, C-M; **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 9, p. 199-206, 2001

⁵¹ Wang, L.; Tseng, S. **Analytica Chimica Acta**, v. 432, p. 39-48, 2001

⁵² Silva, A.P.; Trindade, M.A.; Ferreira, V.S. **Talanta**, v. 68, p. 679-685, 2005

⁵³ Cardoso, J. C.; Armondes, B. M. L.; Araujo, T. A.; Raposo Jr, J. L.; Poppi, N. R.; Ferreira, V. S. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 301-307, 2006

⁵⁴ Cardoso, J. C.; Armondes, B. M. L.; Galindo Jr, J. B.; Ferreira, V. S. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** v. 63, p. 34-40, 2008

Poucas metodologias utilizando as técnicas eletroquímicas para a determinação de filtros UV têm sido encontradas na literatura. Contudo, existe ainda uma ampla escala de filtros solares que não foram determinados por este tipo de análise.

1.8.4 OUTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISE

A quimiluminescência foi aplicada para a determinação de filtros UV em cosméticos por Townshend et al^[55]. Este sistema de injeção de fluxo foi utilizado para a determinação direta de etilhexil dimetil PABA por quimiluminescência induzida, gerada pela reação de permanganato de potássio em meio de ácido sulfúrico.

Outras técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas com menor frequência para a identificação e quantificação de filtros UV, como a ressonância magnética nuclear^[56]; a espectroscopia Raman^[57, 23]; a espectroscopia atômica e a espectroscopia de absorção atômica de chama^[58]; a espectroscopia de fluorescência de Raio-X ^[59] e a espectroscopia de emissão de plasma^[60].

⁵⁵ Townshend, A.; Wheatley, R. A.; Chisvert, A.; Salvador, A. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 209-215, 2002

⁵⁶ Mori, K.; Itoh, K.; Suzuki, S.; Nakamura, H. **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 42, p. 60, 1996

⁵⁷ Narayanan, V. A.; Bello, J. M.; Stokes, D. L.; Vo Dinh, T. **Analisis**, v. 19, p. 307-310, 1991

⁵⁸ Kawachi, A. & Ishida, M. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, p. 131-5, 1996

⁵⁹ Salvador, A.; Gadea, I.; Chisvert, A.; Pascual-Martí, M. C. **Chromatographia**, v. 54, p. 795-797, 2001

⁶⁰ Salvador A.; Pascual-Martí, M. C.; Adell, J. R.; Requeni, A. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, p. 301-306, 2000

2 OBJETIVOS

Considerando a grande potencialidade das técnicas eletroquímicas no desenvolvimento de metodologias para análises de diversas substâncias eletroativas a baixas concentrações e a existência de poucas metodologias utilizando-se destas técnicas para a determinação de filtros UV, os principais objetivos deste trabalho são:

- Estudar o comportamento eletroquímico para redução do filtro solar Octocrileno através de técnicas voltamétricas em meio aquoso sobre a superfície do eletrodo de mercúrio e do eletrodo de carbono vítreo.
- Desenvolver metodologia eletroanalítica para determinação de OCR em diferentes amostras.
- Aplicar as metodologias eletroanalíticas desenvolvidas para a determinação desta substância em cosméticos de proteção solar e em urina.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS

As análises voltamétricas utilizando o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho foram realizadas em um potenciostato / galvanostato modelo μ AUTOLAB TYPE II (EcoChimie BV), acoplado a um sistema de multi eletrodos Metrohm 663 VA Stand equipado com um software GPES para aquisição dos dados; o sistema de multi eletrodos é composto por:

- Eletrodo de trabalho constituído pela gota de mercúrio de área superficial de $0,52 \text{ mm}^2$;
- Eletrodo de referência constituído por Ag/AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- Eletrodo auxiliar de carbono vítreo.

As análises voltamétricas utilizando o eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho foram realizadas em um potenciostato / galvanostato Princeton Applied Research modelo VersaStat II, acoplado a um microcomputador equipado com um software Research Electrochemistry 4.3 para aquisição dos dados, ligado a um sistema de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho constituído pelo eletrodo de carbono vítreo;
- Eletrodo de referência constituído por Ag/AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- Eletrodo auxiliar de platina.

Parâmetros usuais referentes às técnicas de voltametria de onda quadrada, polarografia de pulso diferencial e voltametria de pulso diferencial como duração dos pulsos, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram ajustados mediante os estudos prévios.

As medidas de pH foram realizadas em um titulador automático Titroline alpha (Shott) no modo “MEDIDAS de pH”, o qual é dotado de um agitador magnético TM 125 Shott.

Um ultra-som UNIQUE modelo UltrasonicCleaner USC 1400 foi utilizado para dissolução dos reagentes e para limpeza do eletrodo de carbono vítreo.

Para a pesagem dos materiais foi utilizada uma balança analítica Sartorius Research R160P.

Para adições de pequenas quantidades de soluções na célula e diluições apropriadas foram utilizadas micropipetas com graduações de 10 a 1000 μL da marca Oxford Series 3000.

As amostras foram centrifugadas em uma centrífuga da marca Cole Parmer 17250, utilizando uma velocidade de 3400 rpm.

Os experimentos de eletrólise de longo tempo a potencial controlado foram conduzidos num potenciostato / galvanostato Princeton Applied Research modelo 273, acoplado a um microcomputador equipado com um software Research Electrochemistry 4.3 para obtenção dos dados foi utilizada uma célula eletroquímica para um volume de 50mL com tampa contendo cinco entradas: três para os eletrodos (trabalho, auxiliar e referência), uma para entrada de gás e outra para a saída. Os eletrodos utilizados para esta técnica foram:

- Eletrodo de trabalho constituído pelo eletrodo de carbono vítreo com área geométrica de 4 cm^2 ;
- Eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L^{-1} de dupla junção;
- Eletrodo auxiliar constituído por uma rede de platina.

Para as cromatografias em camada delgada (CCD) foram utilizadas cromatofolhas de alumínio sílica gel 60 F₂₅₀ – MERCK.

Foi utilizado sílica Flash (70-230 mesh) como fase estacionária para o fracionamento em colunas.

As revelações cromatográficas foram feitas utilizando como revelador vapor de iodo e vanilina/ácido sulfúrico/etanol.

Os espectros de infravermelho foram obtidos e registrados em espectrômetro Bomem modelo 100.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H (300MHz), RMN de ^{13}C (75MHz), DEPT 135 foram registrados no espectrômetro Bruker DPX-300, no Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (DQI/UFMS).

Todos os espectros de RMN de ^1H e RMN ^{13}C , foram obtidos em CDCl_3 , e como referência interna foram utilizados os sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente e/ou tetrametilsilano (TMS).

Os espectros apresentados foram gerados pelo programa ACD/LABS 6.0.

Os tratamentos dos dados obtidos foram feitos no programa computacional Origin 6.0.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados no preparo de soluções foram de grau analítico e a água destilada foi purificada através do sistema Milli-Q Plus (18,2 MΩ cm⁻¹ Millipore).

Os padrões de octocrileno (OCR - Galena); benzofenona-3 (BENZO - Merck) e octil metóxicinamato (OMC - Merck) utilizados neste presente trabalho foram gentilmente cedidos pela Farmácia de Manipulação Centro Sul – Lunia.

As soluções dos padrões de OCR, BENZO E OMC foram preparadas separadamente na concentração 1,0.10⁻² mol L⁻¹ em balão volumétrico de 10 mL, através da pesagem de quantidades apropriadas das substâncias, e dissolução em etanol (Quimex); exceto BENZO e OMC que foram solubilizadas em metanol (Quimex). As soluções foram estocadas em vidro escuro e mantidas sob refrigeração até a sua utilização.

As soluções de trabalho foram preparadas por diluição da solução estoque no solvente apropriado, momentos antes da utilização ou por adição de alíquotas da solução estoque diretamente na célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte.

O eletrólito suporte utilizado nos estudos foi composto por solução tampão Britton Robinson (BR) 0,04 mol L⁻¹ preparada em diferentes pHs, pela dissolução de ácido acético (Merck), ácido fosfórico (Merck) e ácido bórico (Merck). Para o ajuste do pH das soluções foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 0,2 mol L⁻¹ (NaOH - Merck).

Na preparação do eletrólito para experimentos de eletrólise a longo tempo foi utilizado sal quaternário de tetrabutilamônia tetraflúorborato (TTB) diluído em acetonitrila (ACN) (grau HPLC) na concentração de 0,153 mol L⁻¹. A massa de 0,21077g de OCR foi diluída com esta solução em balão volumétrico de 50mL, afim de se obter uma concentração de 0,012 mol L⁻¹ de OCR.

3.3 PROCEDIMENTOS PARA MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma cela eletroquímica contendo 10 mL do eletrólito suporte, em seguida a solução foi desaerada por 10 minutos com N₂ para minimizar a presença de oxigênio em solução. Utilizando então o eletrólito desaerado,

foram registradas as medidas polarográficas e/ou voltamétricas, no intervalo de potencial de trabalho adequado. Após este período, alíquotas do padrão dos filtros solares foram adicionadas; a solução foi então desaerada novamente, por um tempo de 20 segundos e então novas medidas eletroquímicas foram então registradas.

3.4 PROCEDIMENTO PARA ELETRÓLISE A LONGO TEMPO DE POTENCIAL CONTROLADO

O OCR foi submetido à eletrólise pelo tempo de cinco horas e trinta minutos (tempo necessário para a obtenção de 10% do valor da corrente observada no início da eletrolise), no potencial de -1,6V vs Ag/AgCl, sob agitação mecânica e borbulhamento de gás nitrogênio. As eletrólises foram efetuadas em eletrólito do sal quaternário TTB em ACN 0,153 mol L⁻¹ e OCR na concentração de 0,012 mol L⁻¹.

Após a finalização da eletrólise, transferiu-se a solução para um funil de separação adicionando-se logo em seguida água destilada, acetato de etila e hexano para a extração da fase orgânica. Repetiu-se a adição de acetato de etila e hexano na fase aquosa por mais duas vezes para garantir a extração efetiva do material eletrolisado. Em seguida, a fase orgânica foi lavada com água e posteriormente seca com sulfato de magnésio. Após a separação das fases, eliminou-se o excesso de solvente (acetato de etila e hexano) no evaporador rotativo a pressão reduzida e a seguir efetuou-se cromatografia em camada delgada na qual se observou a presença de duas manchas de diferentes intensidades sendo separadas em coluna cromatográfica de sílica Flash utilizando acetato de etila como eluente, fornecendo 0,15386 g do produto majoritário da eletrólise.

O produto foi caracterizado por técnicas espectroscópicas convenientes, sendo os respectivos resultados expostos de maneira detalhada na seção 4.3 do presente trabalho.

3.5 COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Os métodos foram aplicados em amostras de protetores solares disponíveis no comércio e em farmácias de manipulação.

Três tipos de protetores solares foram escolhidos para serem analisados. Dois destes produtos foram manipulados pela Farmácia de Manipulação Centro Sul – Lunia, de FPS 15 e 30 (Formulação A e B respectivamente); sendo o meio composto por: *Formulação A:*

contendo apenas o filtro solar OCR. *Formulação B*: contendo o filtro solar OCR e metóxi dibenzoilmetano. Ambos os produtos contêm em sua formulação Tinosorb 6 e 3% respectivamente, em creme base. A **Tabela 3** mostra os valores das percentagens dos filtros solares nas amostras utilizadas.

O outro protetor analisado é disponível no mercado com FPS 45 (Formulação C) sendo o meio composto por: trietanolamina, cetil fosfato, EDTA dissódico, uréia, propil-metil parabeno, propileno glicol, PEG 400, octinil succinato de alumínio, acrilatos / C₁₀₋₃₀, alquil acrilato crosopolímero e água. As percentagens da formulação C são também mostradas na **Tabela 3**.

Tabela 3: Percentagem dos filtros solares nas embalagens das amostras analisadas

AMOSTRA	PERCENTAGEM		
	OCR	BENZO	OMC
FORMULAÇÃO A	5,0	-	-
FORMULAÇÃO B	5,0	-	-
FORMULAÇÃO C	8,0	6,0	7,5

3.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES

As amostras de protetores solares utilizadas neste trabalho foram tratadas da seguinte forma: levando-se em consideração a percentagem rotulada do respectivo filtro solar nas embalagens dos protetores (**Tabela 3**), calculou-se a massa necessária para obter uma solução de concentração $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A massa calculada foi pesada em tubo de ensaio, seguida pela adição de aproximadamente 10 mL de etanol como diluente. Em seguida, a solução foi levada para ultra-som por um tempo de 10 minutos até tornar-se turva e, então, centrifugada. O sobrenadante obtido foi transferido para um balão volumétrico de 25 mL; esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. Completou-se o volume do balão e homogeneizou-se adequadamente. Diluições foram realizadas de acordo com a necessidade de cada técnica voltamétrica utilizada. A solução preparada foi armazenada em recipiente adequado e armazenada sob refrigeração até sua utilização.

3.6.1 PROCEDIMENTO DE TRATAMENTO DA AMOSTRA DE URINA

Amostras de urina foram obtidas de voluntários sadios e estocadas em geladeira até o momento de sua utilização.

A preparação da amostra de urina humana fortificada com o filtro solar OCR baseou-se no seguinte processo: em um balão volumétrico adicionou-se uma alíquota da solução padrão do referido filtro a fim de se obter uma concentração final de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, em seguida esta solução foi encaminhada a um ultra-som onde foi exposta por um período de 10 minutos para garantir uma melhor solubilização. Por fim, esta foi armazenada em refrigerador até o momento das análises.

3.7 ESTUDO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS E VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. A validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência dos estudos realizados para aplicação em amostras ^[61, 62].

Embora a validação de metodologias seja um assunto bem conhecido e abordado na literatura, não existe nenhum guia de validação de metodologia específico para métodos eletroanalíticos, assim como existe para as técnicas cromatográficas. Assim a maioria dos autores tem seguido princípios gerais que podem ser aplicados com sucesso para qualquer técnica analítica. Os principais parâmetros avaliados neste trabalho foram; o intervalo linear, linearidade, sensibilidade, precisão, limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD) e exatidão.

⁶¹ Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C.H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004

⁶² Brito, N. M.; Amarante, O. P. J.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. **Pesticidas: R. Ecotoxicol e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003

3.7.1 INTERVALO LINEAR E LINEARIDADE

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A faixa de aplicação corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da substância em exame, que atenda aos requisitos de precisão e exatidão. A faixa de aplicação é normalmente expressa nas mesmas unidades dos resultados obtidos pelo método, e depende do uso em questão^[61].

3.7.2 SENSIBILIDADE

A sensibilidade é um parâmetro que descreve como a resposta (intensidade de corrente no potencial de pico) varia em função da concentração dos analitos. Ela pode ser expressa pelo coeficiente angular da reta obtida a partir da regressão linear da curva analítica ^[63]. Em métodos sensíveis, uma pequena diferença na concentração do analito causa grande variação no valor do sinal analítico medido. Esse critério expressa a capacidade do procedimento analítico de gerar variação no valor da propriedade monitorada ou medida, causada por pequeno incremento na concentração ou quantidade do analito.

3.7.3 PRECISÃO

A precisão (repetibilidade e reprodutividade) é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma amostra. Pode ser estimada através do desvio padrão, variância ou coeficiente de variação. Para todas as determinações efetuadas neste trabalho, como construção das curvas analíticas e análises de amostras de protetores solares, os resultados foram obtidos em triplicatas e a estimativa do desvio padrão foi então calculada^[61].

⁶³ Amarante Jr, O. P.; Caldas, E. P. A.; Brito, N. M.; Santos, T. C. R.; Vale, M. L. B. F. **Cadernos de Pesquisas**, v. 11, p. 116-131, 2001.

3.7.4 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

O limite de detecção (LD do inglês, *limit of detection*) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental.

O limite de quantificação (LQ do inglês, *limit of quantification*) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental

O LD é calculado segundo a definição da IUPAC, a partir da equação:

$$LD = \frac{3 \cdot S_b}{m} \quad \text{Equação 1}$$

onde m é o coeficiente angular da reta obtida da curva, S_b é a estimativa do desvio padrão da curva.

O LQ é calculado assumindo o uso da **Equação 2**, que segue as mesmas definições citadas para a equação 1:

$$LQ = \frac{10 \cdot S_b}{m} \quad \text{Equação 2}$$

O LD e LQ foram calculados através das equações das retas obtidas das curvas analíticas^[61, 63].

3.7.5 EXATIDÃO

A exatidão, definida como a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico, constitui a chave para o propósito da validação. Os quatro métodos principais, propostos para o estudo da exatidão, são baseados no uso de material de referência certificado (MRC), na comparação do método proposto com um método de referência, no uso de ensaios de recuperação na matriz e em estudos colaborativos.

A exatidão também pode ser estabelecida mediante comparação entre os valores obtidos pelo método proposto com os valores obtidos para as mesmas amostras com outro método validado (método com precisão e exatidão avaliadas). Após análise de diferentes amostras com ambos os métodos, as diferenças obtidas para cada amostra são calculadas e comparadas com o valor desejado. Estabelece-se, então, o nível de confiança de acordo com o intervalo de concentração (menores valores de concentração causam maior dispersão dos dados aumentando o limite de confiança).

Estudos colaborativos implicam a aceitação de pelo menos oito laboratórios (número mínimo) em desenvolver determinado método. O ensaio de recuperação constitui o método mais utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra.

A exatidão é expressa como erro sistemático percentual, inerente ao processo. O erro sistemático ocorre pela perda da substância devido à baixa recuperação da extração, medidas volumétricas imprecisas ou substâncias interferentes na amostra (entre outros).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS 1 E 2 PARA DETERMINAÇÃO DE FILTROS SOLARES EM AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES

O comportamento eletroquímico do OCR foi previamente investigado utilizando o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) e o eletrodo de carbono vítreo. Com o objetivo de comparar a intensidade do sinal de redução, utilizaram-se as técnicas de voltametria de pulso diferencial (VPD), voltametria de varredura linear (VVL), polarografia de pulso diferencial (PPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ).

Analisando os voltamogramas obtidos para solução de OCR em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol, observa-se que a intensidade da I_p é mais pronunciada nos voltamogramas obtidos pela técnica de VOQ (**Figuras 2 e 3**). Desta forma, a técnica de VOQ mostrou-se mais sensível do que a VPD e a VVL para o eletrodo de carbono vítreo; e mais sensível do que a VPD e PPD para o eletrodo de mercúrio sendo mais viável para o desenvolvimento de uma metodologia para determinação do filtro solar em formulações de produtos de proteção solar. Para tal, vários parâmetros foram estudados e otimizados, tais como: pH e os parâmetros instrumentais da técnica de VOQ, para cada eletrodo.

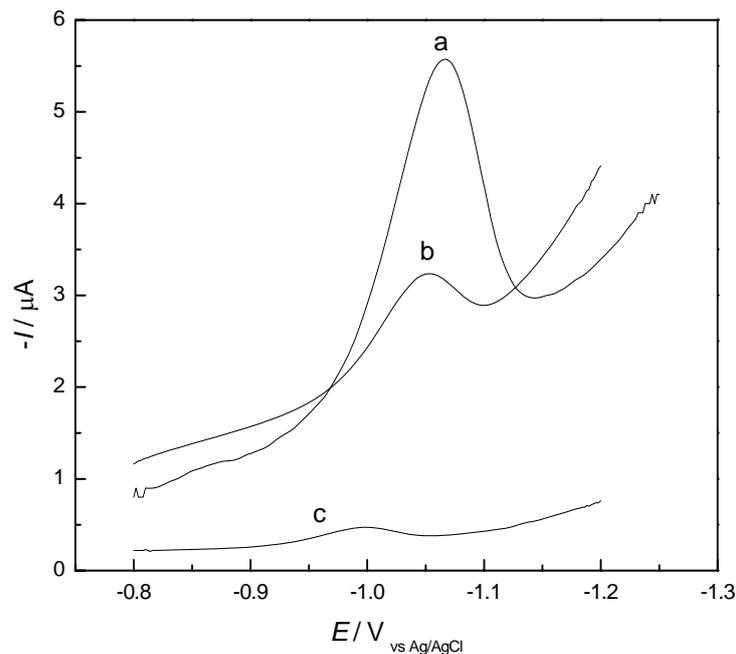


Figura 2: Redução do OCR (5.10^{-5} mol L⁻¹) em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (7:3), pH 5,5 sob diferentes técnicas voltamétricas: (a)VOQ, (b) VVL e (c) VPD na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

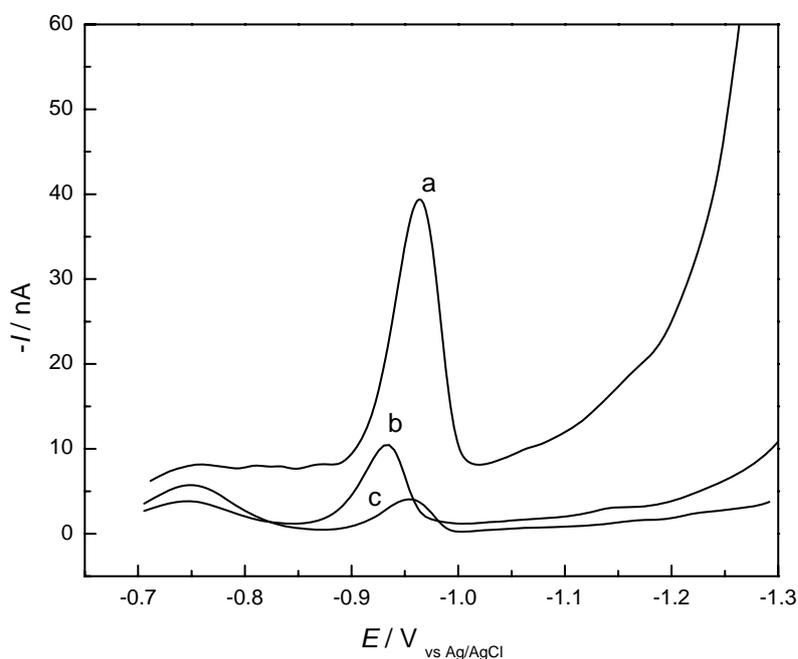


Figura 3: Redução do OCR (2.10^{-7} mol L⁻¹) em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2), pH 4,4 sob diferentes técnicas voltamétricas: (a)VOQ, (b) VPD e (c) PPD na superfície do eletrodo de mercúrio.

Duas metodologias foram desenvolvidas para determinação de OCR: uma com o uso do eletrodo de carbono vítreo e a técnica VOQ e outra baseada no uso do eletrodo de mercúrio, também com a técnica de VOQ. As técnicas foram adotadas por apresentarem bons sinais (melhor resolução e maior I_p) de redução do OCR.

4.1.1 METODOLOGIA 1: DETERMINAÇÃO DE OCR EM PROTETORES SOLARES ATRAVÉS DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

4.1.1.1 EFEITO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE

A redução do OCR foi estudada através da técnica de VOQ no intervalo de pH de 2,4 a 11,3, em tampão BR na concentração de $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. O eletrólito de suporte composto por apenas tampão BR provoca precipitação do OCR em função da baixa solubilidade do filtro em meio aquoso, sendo necessária a adição de etanol para aumentar solubilidade do OCR. Para fins analíticos, a proporção tampão BR / etanol adotada para prosseguir com os estudos foi de 7:3 mL.

O comportamento voltamétrico do OCR é marcadamente influenciado pelo pH do eletrólito suporte, este efeito é ilustrado através dos valores de potencial e corrente de pico apresentados na **Figura 4**.

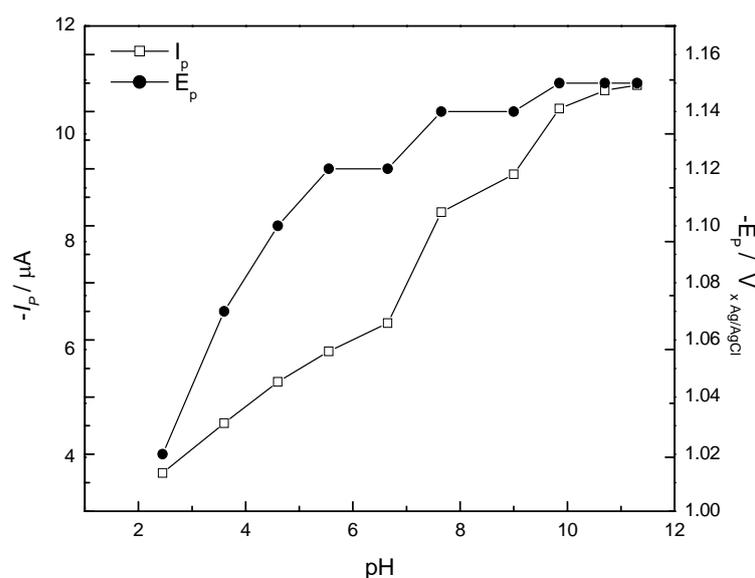


Figura 4: Influência do pH do eletrólito suporte na I_p e E_p do OCR ($5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3), através das técnicas de VOQ.

Quanto à influência do pH na resposta da corrente de pico do OCR, no comportamento para VOQ, observou-se que o gráfico de I_p em função do aumento do pH apresenta um ligeiro aumento da I_p , não apresentando um ponto máximo de valor de I_p no intervalo estudado. É importante destacar que para valores de pH acima de 6,0, mesmo com maiores valores de I_p , o voltamograma passa a apresentar seu pico de redução mais próximo da descarga do eletrólito (**Figura 5**); isto comprometeria a análise do filtro em amostras em virtude do efeito matriz que normalmente antecipa a descarga do eletrólito suporte.

Do ponto de vista analítico, a resposta da I_p e do E_p com o pH foi estudada de forma a otimizar um valor definido para o desenvolvimento da metodologia de análise de OCR, para isso, fatores como a altura de pico e a sua definição foram considerados. Desta forma, foi escolhido o tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5 como eletrólito suporte para estudos posteriores.

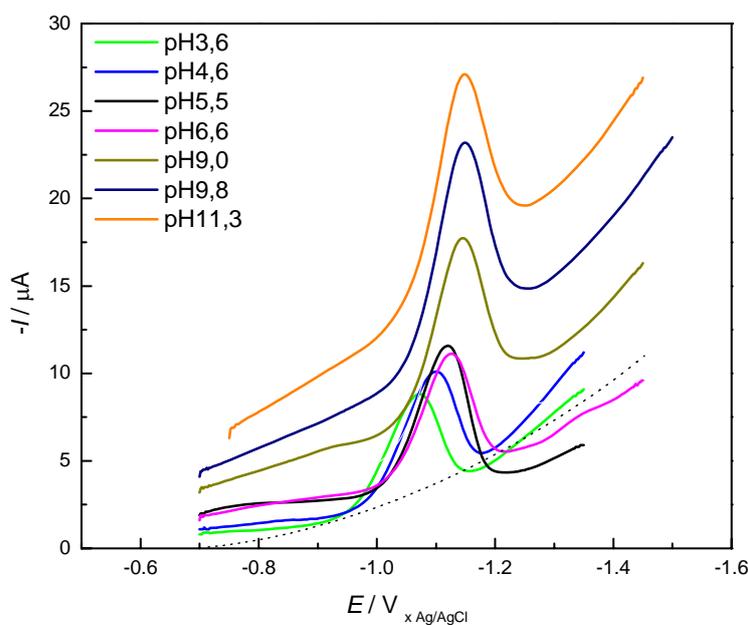


Figura 5: Voltamogramas de VOQ para uma solução $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR, em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3). $f = 60 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$

4.1.1.2 EFEITO DO TEMPO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO (E_{ac})

O potencial de deposição do OCR sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo foi verificado para uma solução $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,5, variando o potencial de deposição na faixa de 0 a $-0,8 \text{ V}$. A **Figura 6** mostra esta variação na corrente de pico.

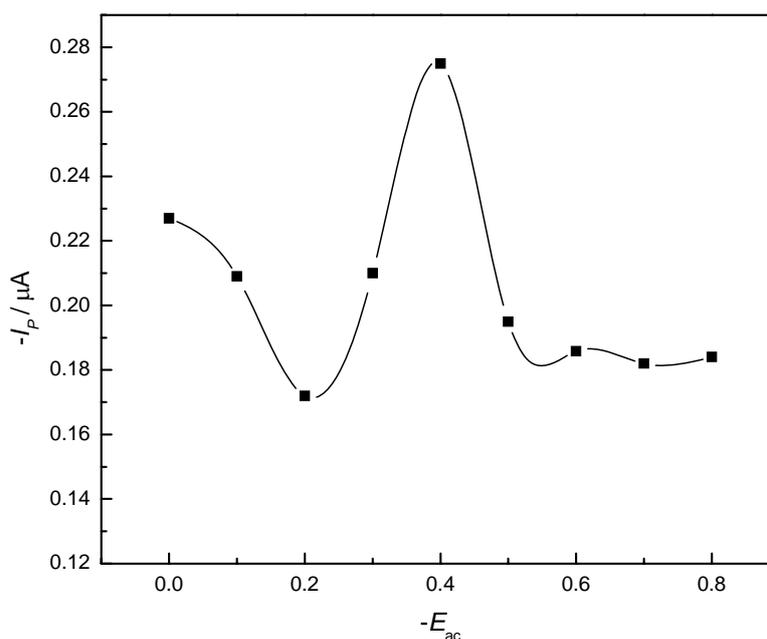


Figura 6: Efeito do potencial de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} de OCR em meio de tampão BR $0,04$ mol L^{-1} e etanol (7:3) pH5,5. $f = 60$ Hz; $E_{sw} = 25$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV; $t_{ac} = 45$ s.

Através da figura acima, é possível constatar que em $-0,4$ V a corrente de pico atinge a sua maior intensidade em função da variação do potencial de deposição, e em valores superiores do que este é observado um intenso decaimento na corrente. Assim, o valor adotado para prosseguir com os estudos seguintes foi o de $-0,4$ V.

4.1.1.3 EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO (t_{ac})

Após se ter estabelecido o potencial de deposição, avaliou-se o efeito do tempo de deposição na redução do OCR. As condições utilizadas foram as mesmas no estudo anterior. O intervalo do tempo de deposição avaliado compreendeu o intervalo de tempo de acúmulo entre 0 e 150 s com um potencial de deposição fixo em $-0,4$ V.

A **Figura 7** mostra o efeito desta deposição na corrente de pico.

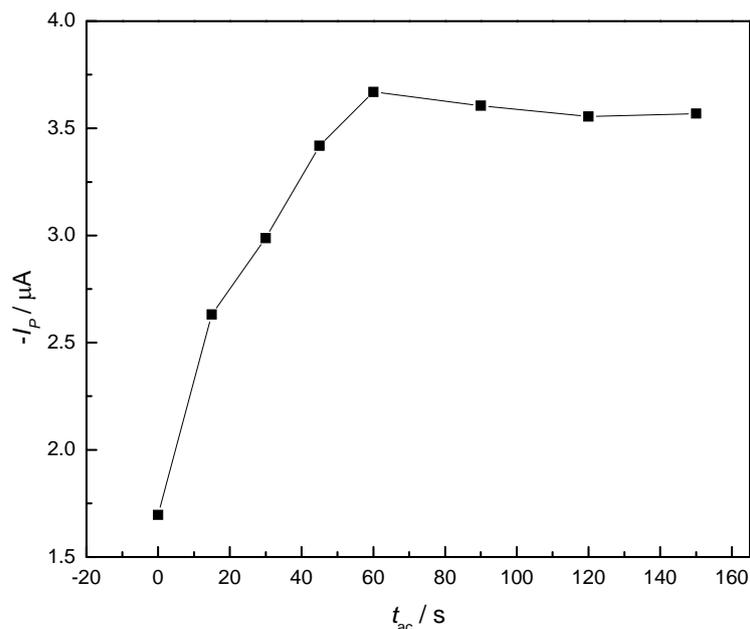


Figura 7: Influência do tempo de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3) pH5,5. $f = 60 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

Através da **Figura 7** é possível verificar que a partir de 45 segundos de deposição, inicia-se o processo de saturação da superfície do eletrodo de carbono vítreo, a partir deste momento a corrente de pico não é mais influenciada pelo tempo de deposição, logo se preferiu trabalhar com o tempo de 45 segundos.

4.1.1.4 INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS (f)

A frequência de aplicação de pulsos de potencial é um dos mais importantes parâmetros voltamétricos envolvidos na VOQ, pois além de melhorar a sensibilidade da análise ainda possibilita uma observação do tipo de processo e o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica [24]. A **Figura 8** apresenta os valores de corrente de redução, obtidos para diferentes valores de frequência para o OCR até 180 Hz.

De acordo com os voltamogramas obtidos com a variação das frequências de pulso, 90Hz promove melhor definição do pico de redução do OCR e por isso foi adotada nos estudos seguintes.

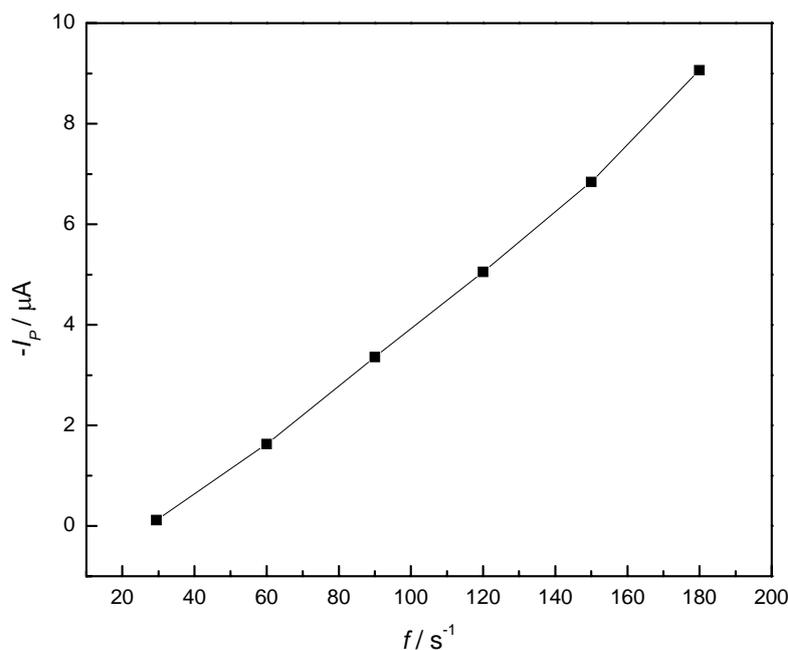


Figura 8: Avaliação da frequência de onda quadrada na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (7:3) pH5,5; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

4.1.1.5 EFEITO DA AMPLITUDE DOS PULSOS (E_{sw})

Para sistema redox totalmente irreversível, a sensibilidade analítica na voltametria de onda quadrada também sofre grande influência com a variação da amplitude da onda^[24]. A **Figura 9** mostra o efeito da variação da amplitude na corrente de pico para OCR. Observa-se que para valores de amplitudes menores que 50 mV, o aumento da intensidade de corrente é linear. Adicionalmente, amplitudes maiores parecem não atuar de modo significativo na sensibilidade para propósitos analíticos. Em função disto, optou-se em trabalhar com amplitude da onda quadrada de 50 mV.

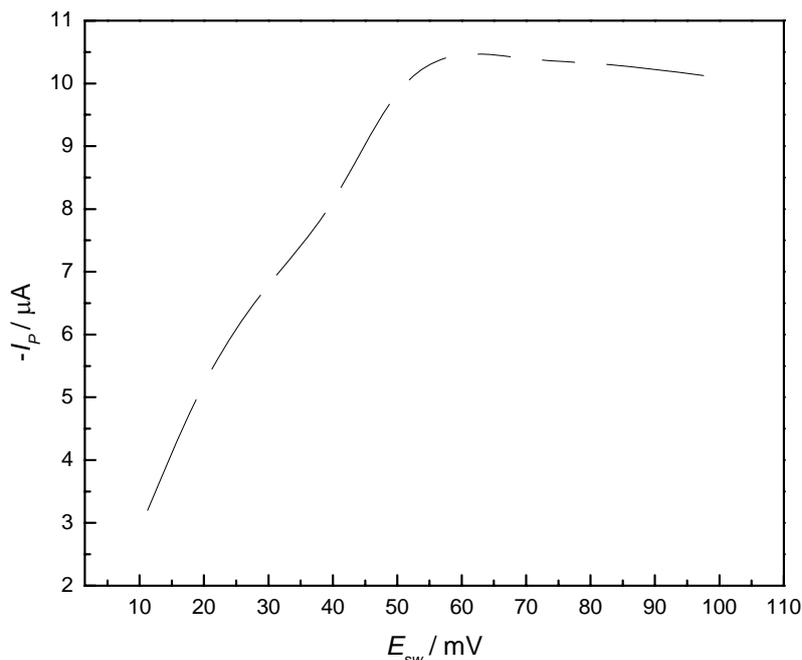


Figura 9: Influência da variação da amplitude de pulso na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $f = 90 \text{ Hz}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$

4.1.1.6 INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE VARREDURA DE POTENCIAL (ΔE_s)

A velocidade efetiva na voltametria de onda quadrada é o resultado do produto da frequência pelo incremento de varredura. Deste modo, um incremento de varredura maior pode aumentar o sinal obtido e, assim, melhorar a sensibilidade do método. No entanto, com incrementos maiores pode ocorrer um alargamento nos picos obtidos e, assim, a resolução do voltamograma pode ser comprometida ^[24]. A **Figura 10** mostra o efeito desta variação na corrente de pico, variado de 2,0 a 10 mV.

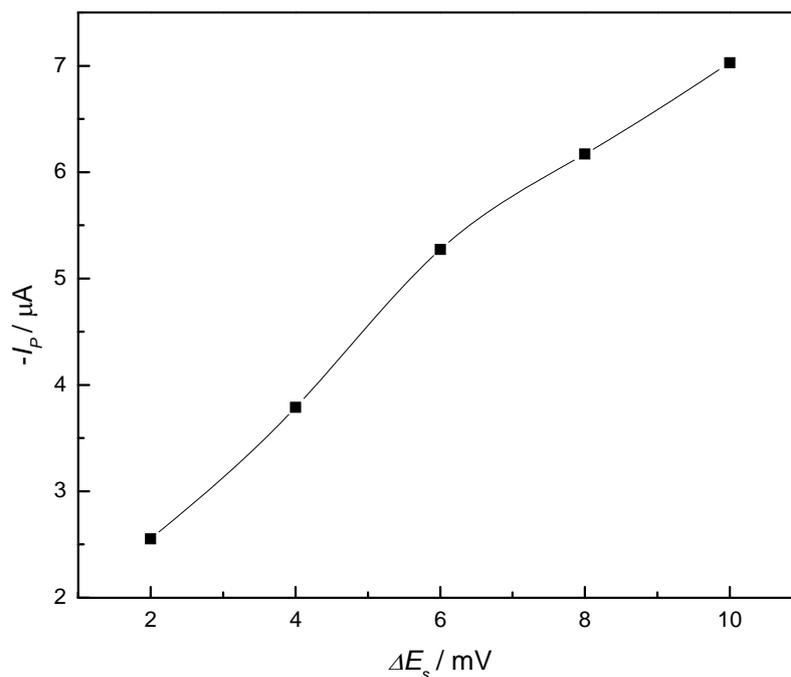


Figura 10: Influência do incremento de potencial na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$.

Incrementos de pulsos maiores do que 6,0 mV prejudicam consideravelmente a forma do pico de redução do OCR, apesar das maiores correntes obtidas acima deste valor, a escolha do valor de 4,0 mV para o incremento proporcionou a melhor relação ganho de corrente / sinal obtido.

4.1.1.7 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS SELECIONADOS

Outros parâmetros experimentais que influenciam na resposta da I_p do OCR, também foram avaliados, tais como: tempo de ultra-som para limpeza do eletrodo de carbono vítreo, velocidade de agitação, tempo de equilíbrio.

Desta forma, as melhores condições experimentais encontradas para estes parâmetros, assim como os demais que foram selecionados nos estudos anteriores, são apresentados na tabela abaixo (**Tabela 4**), como parâmetros otimizados para o desenvolvimento da metodologia para determinação de OCR utilizando eletrodo de carbono vítreo, através da técnica de VOQ.

Tabela 4: Parâmetros instrumentais para análise de OCR com eletrodo de carbono vítreo, através da técnica de VOQ.

Parâmetros	Parâmetro selecionado
Tipo de eletrólito	Tampão BR e etanol (7:3)
Concentração do eletrólito	0,04 mol L ⁻¹
pH	5,50
Tempo de ultra-som para limpeza do eletrodo	2,0 min
Tempo de acúmulo	45s
Potencial de acúmulo	-0,4V
Frequência	90,0Hz
Amplitude de pulso	50,0mV
Incremento de varredura	4,0mV
Tempo de equilíbrio	15 s
Velocidade de agitação	1.500 rpm

4.1.1.8 CURVAS ANALÍTICAS

Após a otimização das condições experimentais, os voltamogramas de onda quadrada para a redução do OCR foram obtidos em um intervalo de concentração de $5,0 \cdot 10^{-6}$ a $8,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH 5,5 com um tempo de deposição de 45 segundos com o potencial de acúmulo de -0,4V.

Nestas condições, observou-se um aumento linear da corrente de pico com a adição de OCR. As curvas analíticas foram construídas em triplicata; a **Figura 11** apresenta os voltamogramas obtidos com as adições de OCR e a **Figura 12** mostra uma das curvas obtidas e apresenta a relação entre as correntes de pico e a concentração de OCR.

Através dos parâmetros obtidos para as curvas de calibração mostradas pela **Tabela 5**, foi possível obter os valores de LD e LQ através das **Equações 1 e 2** os quais foram calculadas em função do desvio padrão do intercepto.

Baseado nestes valores é possível constatar que a metodologia de VOQ está apta para determinar o OCR em amostras de protetores solares que contenham o referido composto.

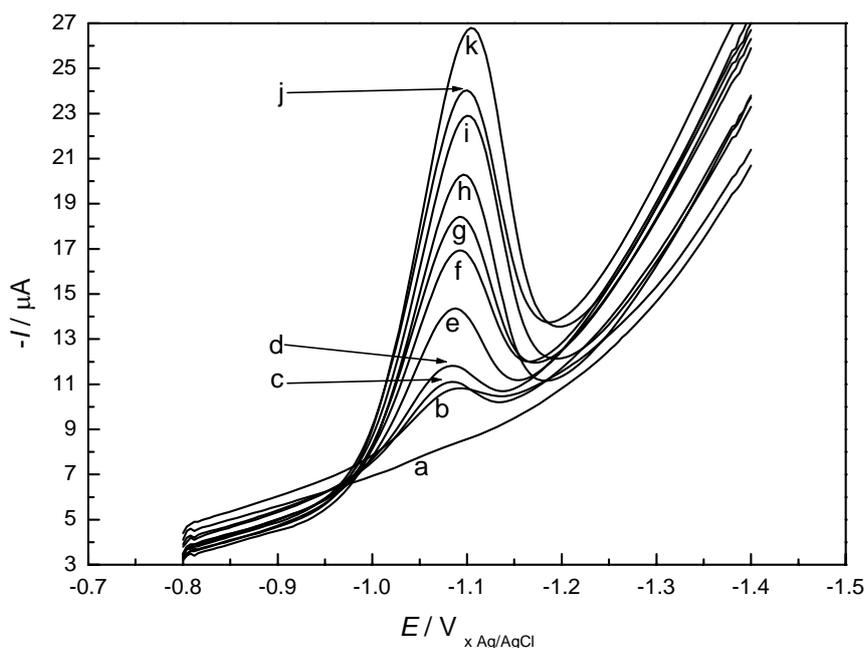


Figura 11: Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas do padrão de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,5, onde: (a) branco; (b) $5,0 \cdot 10^{-6}$; (c) $8,0 \cdot 10^{-6}$ (d) $1,0 \cdot 10^{-5}$ (e) $2,0 \cdot 10^{-5}$ (f) $3,0 \cdot 10^{-5}$ (g) $4,0 \cdot 10^{-5}$ (h) $5,0 \cdot 10^{-5}$ (i) $6,0 \cdot 10^{-5}$ (j) $7,0 \cdot 10^{-5}$ (k) $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

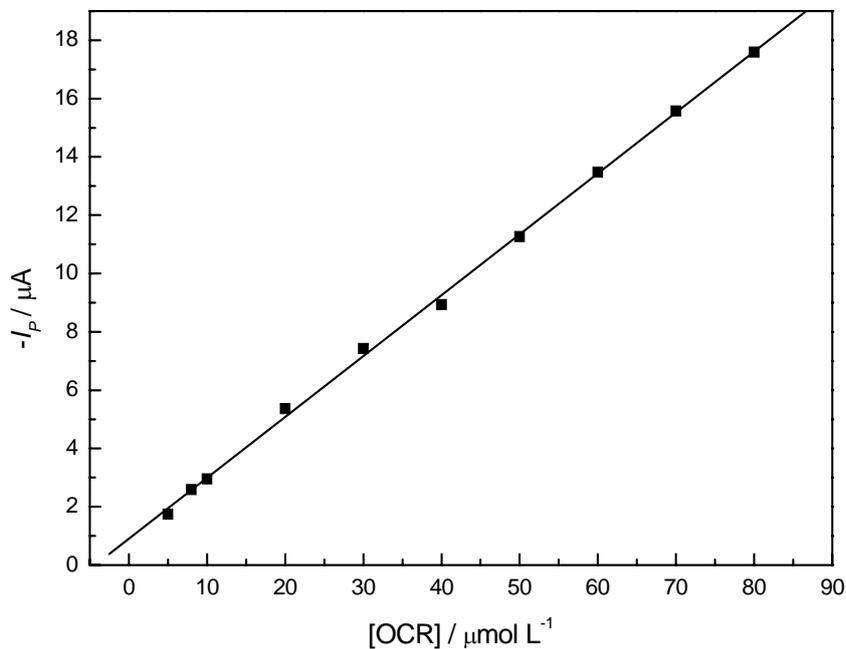


Figura 12: Curva analítica do padrão de OCR.

Tabela 5: Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar OCR, por VOQ em eletrodo de carbono vítreo.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>VALORES</i>
Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	5,00.10 ⁻⁶ – 8,00.10 ⁻⁵
Intercepto (μA)	0,899
Desvio padrão (μA)	0,196
Coefficiente angular (μA L mol ⁻¹)	0,154
Coefficiente de correlação	0,9995
LD (mol L ⁻¹)	2,81.10 ⁻⁶
LQ (mol L ⁻¹)	9,00.10 ⁻⁶

4.1.1.9 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO DO OCR EM PROTETORES SOLARES

A metodologia desenvolvida foi aplicada para a determinação do OCR em amostras de protetores solares utilizando o método de adição de padrão.

A técnica de adição de padrão é muito aplicada nos métodos eletroquímicos para contrabalancear o efeito de matriz. Isso porque a matriz geralmente apresenta espécies que afetam as propriedades das substâncias a serem determinadas. Desta forma, o objetivo principal é realizar as medidas em condições muito próximas das condições das amostras, onde as interferências que afetam as correntes de pico da amostra afetam também as correntes de pico referentes ao analito mais às alíquotas da solução sucessivamente adicionadas sobre a amostra.

Sendo assim, três tipos de protetores solares foram analisados, onde, dois deles são de origem manipulada e um de origem comercial. Todos os protetores avaliados continham em seu rótulo a percentagem do filtro utilizado. Desta forma pôde se realizar uma comparação entre o valor verdadeiro obtido pela técnica eletroquímica com o valor indicado pelo fabricante.

Nenhum tipo de tratamento mais específico das amostras foi necessário para a realização das análises.

Os voltamogramas obtidos para as amostras de protetores solares FPS 15, 30 e 45, são mostrados através das **Figuras 13, 14 e 15**. Como observado, as análises não sofreram interferência dos outros compostos presentes nas amostras.

A **Tabela 6** expressa os valores de recuperação obtidos para as amostra de protetores solares. Os valores encontrados para esta determinação variaram de 98,84 a 105,5 % confirmando desta forma, a viabilidade da utilização da técnica de VOQ com eletrodo de carbono vítreo para a determinação do OCR em amostras de protetores solares.

Também foi possível realizar a comparação dos valores rotulados pelos fabricantes com os encontrados pela técnica desenvolvida. Estes valores são mostrados pela **Tabela 7**, onde todos os valores obtidos se aproximam dos valores rotulados.

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.

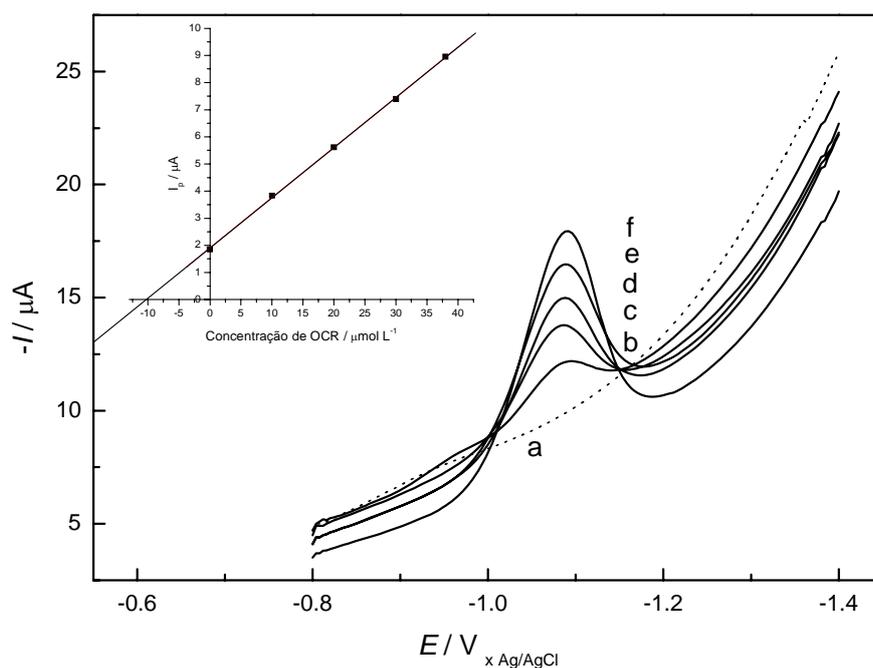


Figura 13: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 15 em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH 5,0, onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 45$ s; $E_{ac} = -0,4$ V.

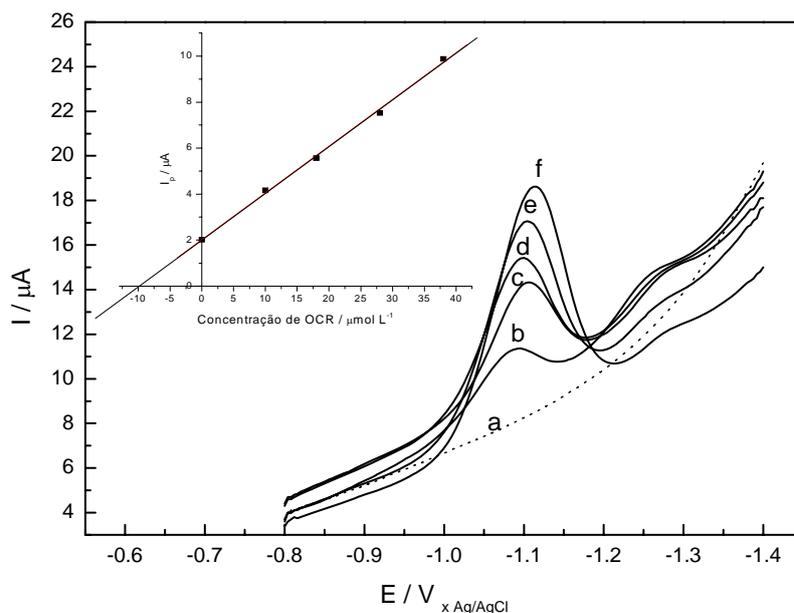


Figura 14: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 30 em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0, onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

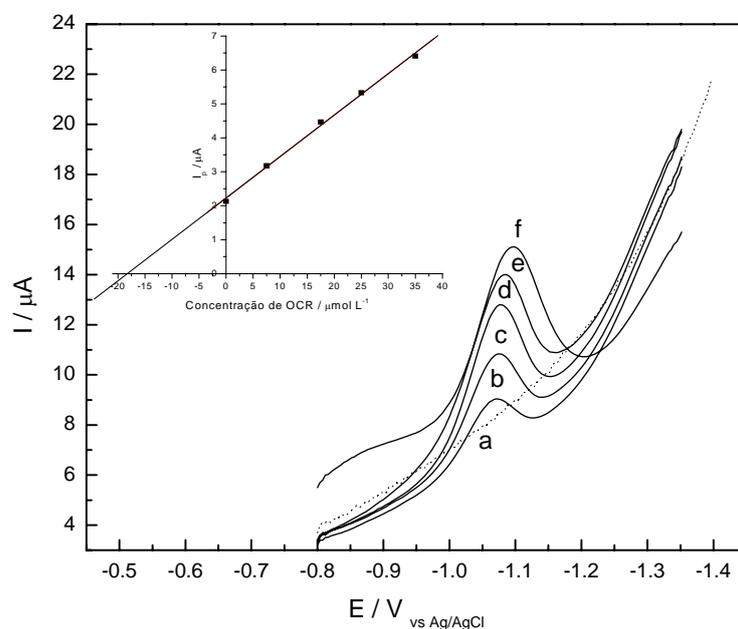


Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 45 em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 45 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

Tabela 6: Valores de recuperação das amostras de protetores solares através da técnica de VOQ

<i>Amostras</i>	<i>Valor Adicionado (molL⁻¹)</i>	<i>Valor Encontrado (molL⁻¹)</i>	<i>Valor Recuperado (%) ±μ</i>	<i>Desvio Padrão (%)</i>	<i>Erro Relativo (%)</i>
		1,07.10 ⁻⁵			
FPS 15	1,00.10 ⁻⁵	1,09.10 ⁻⁵	106,3 ± 8,469	3,411	0,0600
		1,02x10 ⁻⁵			
		9,91.10 ⁻⁶			
FPS 30	1,00.10 ⁻⁵	9,95.10 ⁻⁶	99,9 ± 2,719	1,095	0,0013
		1,01.10 ⁻⁵			
		1,83.10 ⁻⁵			
FPS 45	1,80.10 ⁻⁵	1,82.10 ⁻⁵	102,1 ± 5,11	2,056	0,0259
		1,89.10 ⁻⁵			

Tabela 7: Valores obtidos para a determinação do OCR em protetores solares através da técnica de VOQ.

<i>Amostras</i>	<i>Valor Rotulado (%)</i>	<i>Valor Encontrado (%)</i>	<i>Valor Recuperado (%) ±μ</i>	<i>Desvio Padrão (%)</i>	<i>Erro Relativo (%)</i>
		5,391			
FPS 15	5,0	5,493	5,341 ± 0,506	0,204	0,0682
		5,140			
		4,960			
FPS 30	5,0	4,980	4,998 ± 0,124	0,050	0,0004
		5,055			
		8,095			
FPS 45	8,0	8,051	8,169 ± 0,415	0,167	0,0211
		8,360			

4.1.2 METODOLOGIA 2: DETERMINAÇÃO DE OCR EM PROTETORES SOLARES ATRAVÉS DO ELETRODO DE MERCÚRIO

No desenvolvimento de metodologia para a determinação do OCR em eletrodo de mercúrio, também se fez necessária a avaliação dos parâmetros de existentes na VOQ; os mesmos que foram estudados no desenvolvimento da metodologia 1.

4.1.2.1 EFEITO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE

O estudo da influência do pH para o OCR foi realizado em meio tampão BR no intervalo de pH de 2,3 a 10,5 para uma solução 1.10^{-7} mol L⁻¹ através da técnica de voltametria de onda quadrada, onde pode ser observada a relação que existe entre a corrente e o potencial de pico com o pH do meio. Nas análises em eletrodo de mercúrio por VOQ, também houve a necessidade de adicionar ao tampão BR uma proporção de etanol para a questão da solubilização do OCR no meio. Esta proporção ficou estabelecida como sendo tampão BR / etanol (8:2).

No estudo de pH, mostrado na **Figura 16**, observa-se um aumento da corrente de pico do pH 2,3 até 4,0; e para valores acima, ocorre uma queda gradativa da corrente de pico até pH 10,5. Para os demais estudos, foi estabelecido o uso do pH 4,4, por apresentar uma corrente de pico de maior intensidade e uma melhor resolução do pico. Uma relação linear do potencial de pico com a variação do pH, é mostrada também na **Figura 16**.

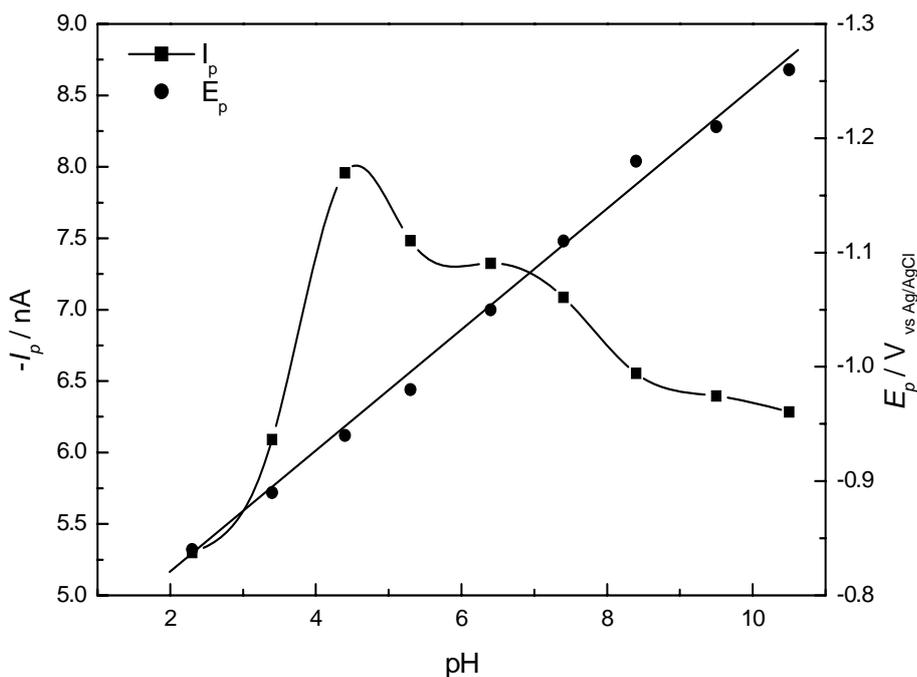


Figura 16: Efeito da variação do pH na corrente de pico e no potencial de pico de redução do OCR numa concentração de 1.10^{-7} mol L⁻¹ para a técnica de VOQ. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV.

Como é observado, o aumento do pH do eletrólito suporte proporcionou o deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos. Esse comportamento pode ser atribuído à existência de uma reação de pré-protonação acoplada ao processo de transferência eletrônica.

A análise da **Figura 16** mostra que o E_p varia com o aumento do pH evidenciando que íons H^+ estão envolvidos no processo de redução do OCR.

Para os próximos estudos ficou estabelecido o uso de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4.

4.1.2.2 EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO (E_{ac})

Considerando a importância do potencial de deposição no processo de adsorção, para otimizar este parâmetro foi examinada a dependência da corrente de pico com o potencial de deposição aplicado ao eletrodo de trabalho, num intervalo de -0,1V a -0,8V

para uma solução de $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4, pelo período de 30 segundos.

Como se pode observar na **Figura 17** constata-se que em $-0,4 \text{ V}$ a corrente de pico atinge a sua maior intensidade. Para valores superiores observa-se uma diminuição da corrente de pico do OCR. Portanto, usou-se $-0,4 \text{ V}$ como potencial de deposição para os demais estudos.

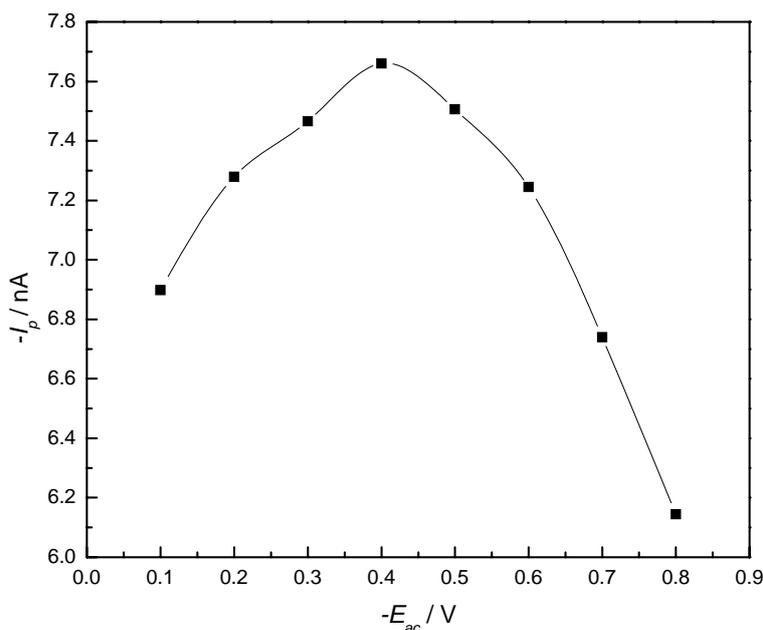


Figura 17: Efeito do potencial de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$; $t_{ac} = 45 \text{ s}$.

4.1.2.3 EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO (t_{ac})

A influência do tempo de deposição do OCR sobre a superfície do eletrodo de mercúrio foi verificado para uma solução $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ etanol (8:2) pH 4,4, variando o tempo de acúmulo de 0 a 210 s com um potencial de deposição fixo em $-0,4 \text{ V}$, conforme estabelecido na seção anterior.

A **Figura 18** mostra o efeito desta deposição na corrente de pico.

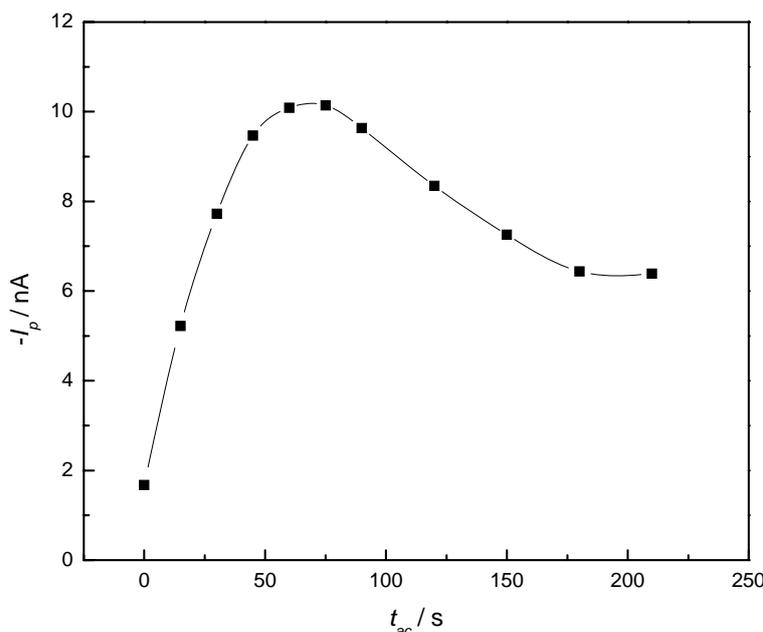


Figura 18: Influência do tempo de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH4,4. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

Na concentração de OCR a $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, a corrente de pico aumenta de acordo com o aumento do tempo de acúmulo até 60s e a partir daí segue com um decréscimo, indicando a saturação da superfície da gota de mercúrio. Para estudos futuros optou-se trabalhar com tempo de acúmulo de 30 segundos, evitando possível saturação da gota de mercúrio quando for necessário trabalhar com uma concentração maior, até mesmo quando da aplicação da metodologia em amostras.

O estudo dos parâmetros de potencial e tempo de deposição possibilita a investigação de espécies que possuam capacidade de adsorção à superfície do eletrodo, possibilitando menores valores de detecção do analito.

4.1.2.4 INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS (f)

A frequência da onda quadrada é um dos mais importantes parâmetros da VOQ, pois é ela que determina a intensidade dos sinais e, conseqüentemente, a sensibilidade do método. Neste parâmetro (**Figura 19**), observou-se que com o aumento da frequência, ocorre um aumento proporcional na intensidade de corrente de pico e também ocorre deslocamento dos potenciais de pico para regiões mais positivas. No entanto, frequências

acima de 90 Hz prejudicam a qualidade do sinal. Por este motivo, a frequência de trabalho escolhida foi de 90 Hz, onde se obtém um voltamograma bem definido com grande corrente de pico.

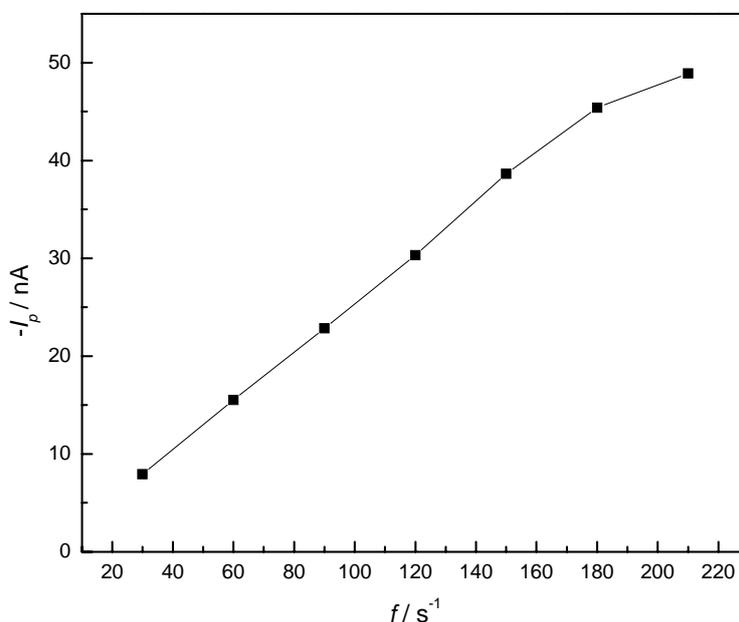


Figura 19: Avaliação da frequência de onda quadrada na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V; $E_{sw} = 50$ mV; $\Delta E_s = 2$ mV.

Segundo a teoria de O’Dea et al. ^[64], a intensidade de corrente varia linearmente com a frequência de aplicação de pulsos para sistemas totalmente irreversíveis com processos controlados por adsorção das espécies. No comportamento da corrente de pico em função da frequência de onda quadrada para o OCR observou-se que a intensidade de corrente de pico varia linearmente com a frequência, mostrando que o processo de redução sobre o eletrodo de mercúrio é irreversível e controlado por adsorção.

4.1.2.5 EFEITO DA AMPLITUDE DOS PULSOS (E_{sw})

Para estudo do efeito da variação da amplitude dos pulsos (**Figura 20**), nota-se que para valores menores que 20 mV, o aumento da intensidade de corrente é linear. Adicionalmente, amplitudes maiores parecem não atuar de modo significativo na

⁶⁴ O’Dea, J. J.; Ribes, A.; Osteryoung, J. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 345, p. 287-301, 1993

sensibilidade para propósitos analíticos. Em função disto, optou-se por trabalhar com amplitude de 20 mV.

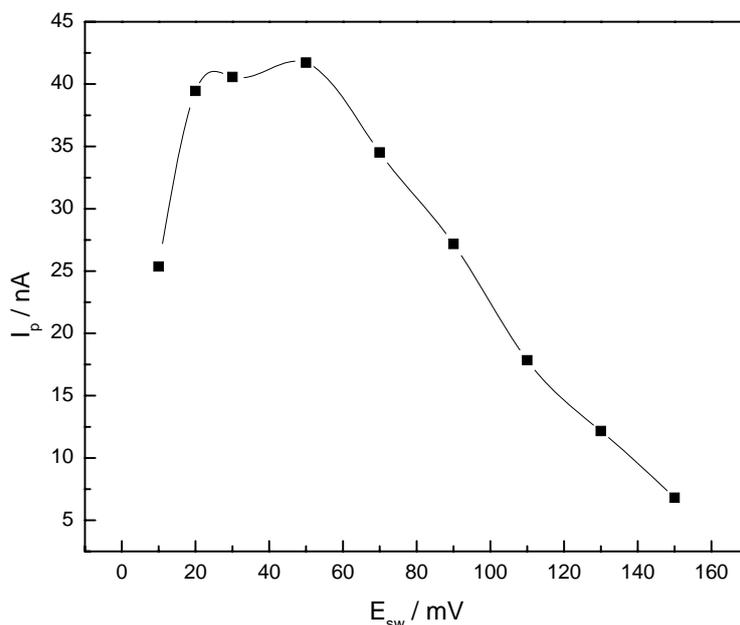


Figura 20: Influência da variação da amplitude de pulso na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4; $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $f = 90 \text{ Hz}$; $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

4.1.2.6 INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE VARREDURA DE POTENCIAL (ΔE_s)

Conforme citado no item 4.1.1.6 deste presente trabalho, temos para o eletrodo de mercúrio a utilização do incremento de varredura de 4 mV (Figura 21), por ser este o valor no qual se obteve melhor definição do pico de redução.

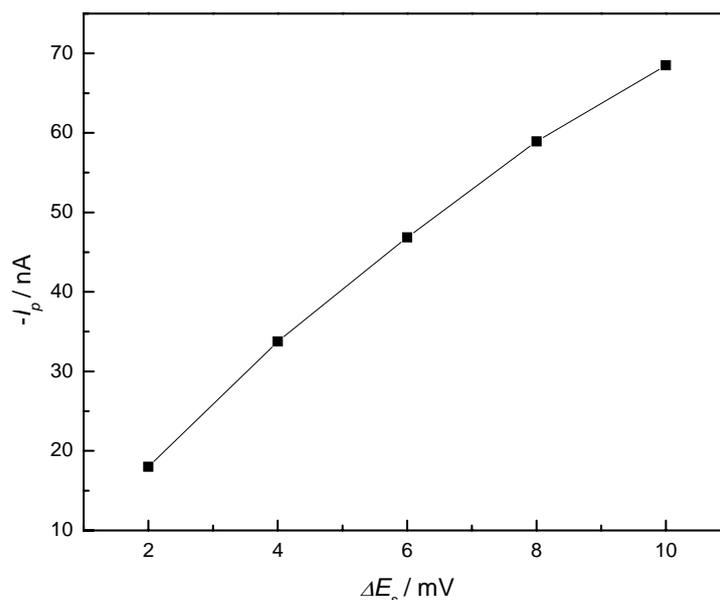


Figura 21: Influência do incremento de potencial na corrente de pico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4. $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 20 \text{ mV}$.

4.1.2.7 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS SELECIONADOS

Para a técnica de VOQ em eletrodo de mercúrio alguns parâmetros experimentais que podem influenciar na resposta da I_p do OCR foram avaliados, tais como: tamanho da gota de Hg, velocidade de agitação e tempo de equilíbrio.

Desta forma, as melhores condições experimentais encontradas para estes parâmetros, assim como os demais que foram selecionados nos estudos anteriores, são apresentados na **Tabela 8**, como parâmetros otimizados para o desenvolvimento da metodologia para determinação de OCR utilizando eletrodo de mercúrio, através da técnica de VOQ.

Tabela 8: Parâmetros instrumentais para análise de OCR com eletrodo de mercúrio, através da técnica de VOQ.

Parâmetros	Parâmetro selecionado
Tipo de eletrólito	Tampão BR e etanol (8:2)
Concentração do eletrólito	0,04 mol L ⁻¹
pH	4,40
Tempo de acúmulo	30s
Potencial de acúmulo	-0,4V
Frequência	90,0Hz
Amplitude de pulso	20,0mV
Incremento de varredura	4,0mV
Tamanho da gota de Hg	0,52mm ²
Tempo de equilíbrio	15 s
Velocidade de agitação	1500 rpm

4.1.2.8 CURVAS ANALÍTICAS

As curvas analíticas foram construídas para o padrão de OCR sob a metodologia em estudo, VOQ em eletrodo de mercúrio, utilizando as melhores condições de trabalho.

As curvas analíticas foram construídas em triplicata para a metodologia estudada. Na **Figura 22** são apresentados os voltamogramas obtidos por adições sucessivas de OCR e a **Figura 23** mostra uma das curvas obtidas para OCR por VOQ, dentro do intervalo de concentração de $2,0 \cdot 10^{-8}$ a $5,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹. Como pode ser observado, a curva apresentou linearidade em todo intervalo de concentração estudado, com um coeficiente de correlação de 0,999.

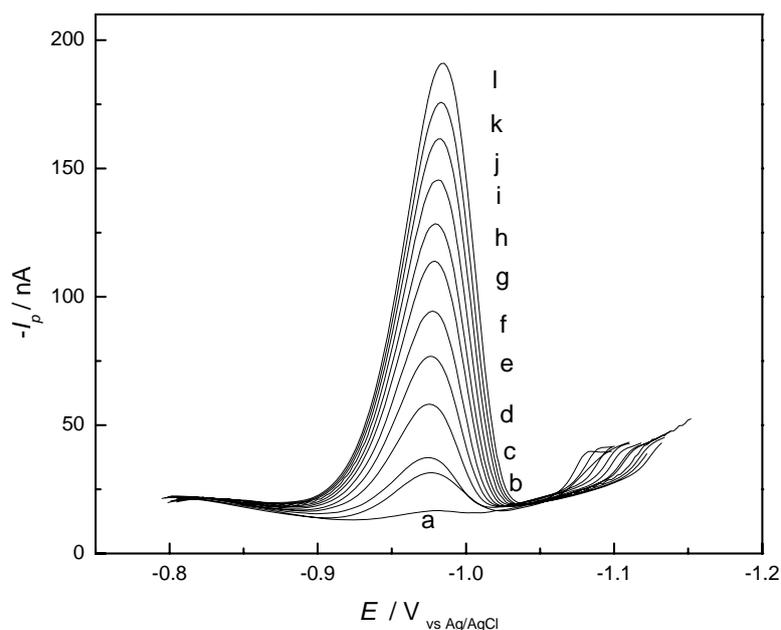


Figura 22: Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas do padrão de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4, onde: (a) branco; (b) $2,0 \cdot 10^{-8}$; (c) $5,0 \cdot 10^{-8}$ (d) $1,0 \cdot 10^{-7}$ (e) $1,5 \cdot 10^{-7}$ (f) $2,0 \cdot 10^{-7}$ (g) $2,5 \cdot 10^{-7}$ (h) $3,0 \cdot 10^{-7}$ (i) $3,5 \cdot 10^{-7}$ (j) $4,0 \cdot 10^{-7}$ (k) $4,5 \cdot 10^{-7}$ (l) $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$; $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 20 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$.

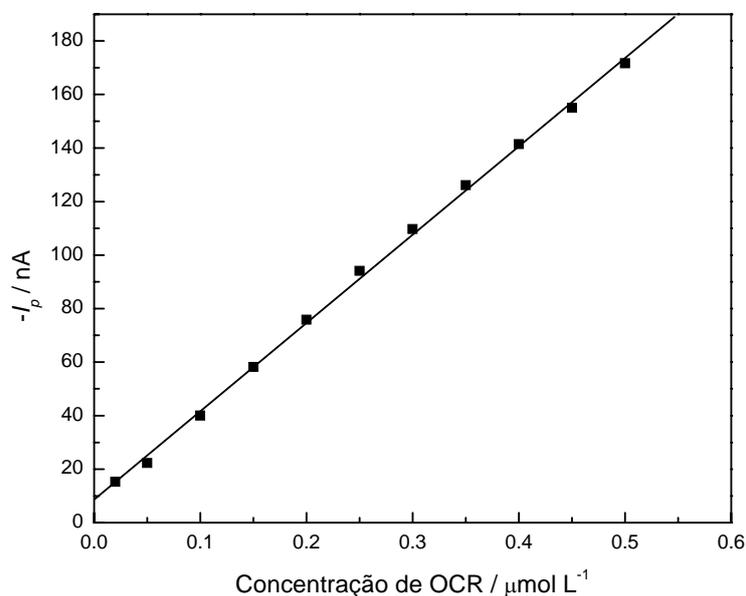


Figura 23: Curva analítica do padrão de OCR.

Através dos parâmetros obtidos para as curvas de calibração (**Tabela 9**), foi possível obter os valores de LD e LQ através das **Equações 1 e 2** os quais foram calculados em função do desvio padrão do intercepto.

Baseado nestes valores constata-se que a metodologia de VOQ desenvolvida em eletrodo de mercúrio também pode ser aplicada para determinar o OCR em amostras de protetores solares em urina que contenham o referido composto.

Tabela 9: Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar OCR, por VOQ em eletrodo de mercúrio.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>VALORES</i>
Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	2,00.10 ⁻⁸ – 5,00.10 ⁻⁷
Intercepto (nA)	8,458
Desvio padrão (nA)	2,068
Coefficiente angular (µA L mol ⁻¹)	0,318
Coefficiente de correlação	0,999
LD (mol L ⁻¹)	3,30.10 ⁻⁹
LQ (mol L ⁻¹)	1,09.10 ⁻⁸

4.1.2.9 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO DO OCR EM PROTETORES SOLARES

A metodologia desenvolvida foi aplicada para a determinação do OCR em amostras de protetores solares utilizando o método de adição de padrão.

As amostras analisadas foram as mesmas utilizadas na determinação de OCR pela Metodologia 1 (**seção 4.1.1**).

Os voltamogramas obtidos para as amostras de protetores solares FPS 15 e 30, são mostrados através das **Figuras 24 e 25**. Como observado, nesta metodologia, as análises também não sofreram interferência dos outros compostos presentes nas amostras.

A **Tabela 10** expressa os valores de recuperação obtidos para as amostra de protetores solares e a **Tabela 11** mostra a comparação dos valores rotulados pelos fabricantes com os encontrados pela metodologia desenvolvida.

Da mesma forma, a validação da metodologia foi avaliada em função da precisão esta 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.

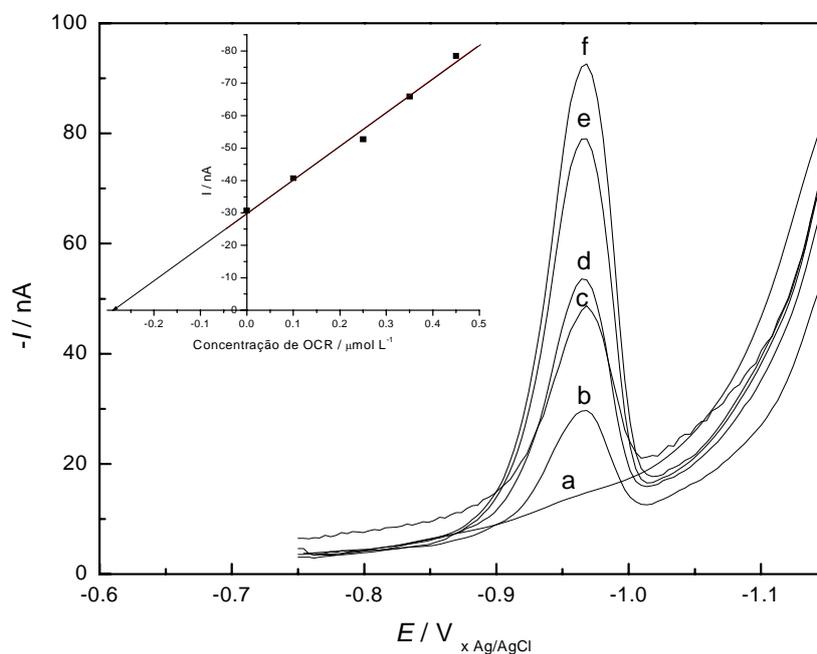


Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 15 em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4, onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 20 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

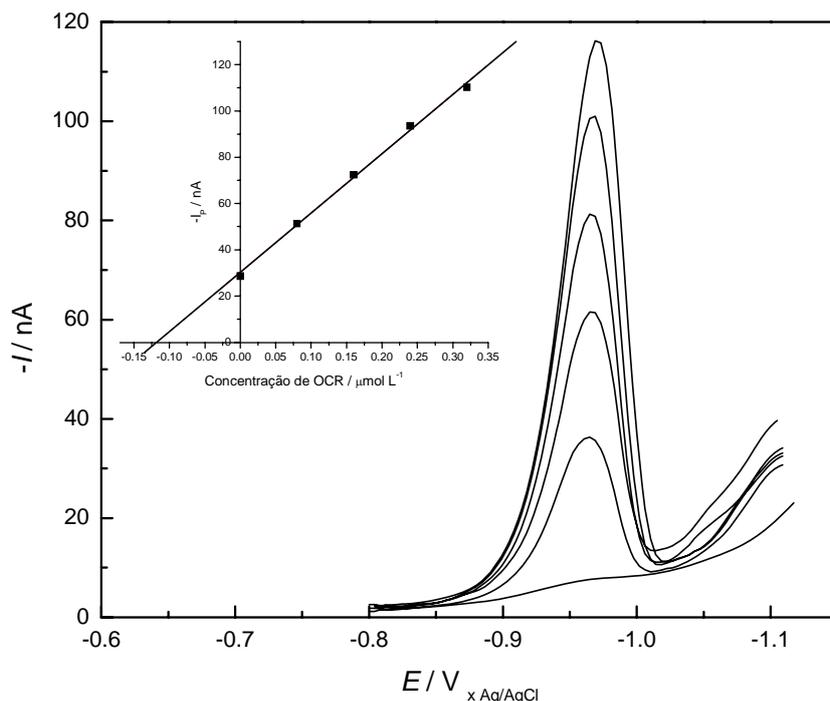


Figura 25: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 30 em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH 4,0, onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90$ Hz; $E_{sw} = 20$ mV; $\Delta E_s = 4$ mV; $t_{ac} = 30$ s; $E_{ac} = -0,4$ V.

Tabela 10: Valores de recuperação das amostras de protetores solares através da técnica de VOQ.

<i>Amostras</i>	<i>Valor Adicionado (molL⁻¹)</i>	<i>Valor Encontrado (molL⁻¹)</i>	<i>Valor Recuperado (%) ±μ</i>	<i>Desvio Padrão (%)</i>	<i>Erro Relativo (%)</i>
		2,88.10 ⁻⁷			
FPS 15	3,0.10 ⁻⁷	2,97.10 ⁻⁷	98,62 ± 5,931	2,389	0,0144
		3,02x10 ⁻⁷			
		1,07.10 ⁻⁷			
FPS 30	1,0.10 ⁻⁷	1,02.10 ⁻⁷	103,00 ± 9,433	3,800	0,0293
		9,98.10 ⁻⁸			

Tabela 11: Valores obtidos para a determinação do OCR em protetores solares através da técnica de VOQ.

<i>Amostras</i>	<i>Valor Rotulado (%)</i>	<i>Valor Encontrado (%)</i>	<i>Valor Recuperado (%) ±μ</i>	<i>Desvio Padrão (%)</i>	<i>Erro Relativo (%)</i>
		4,804			
FPS 15	5,0	4,954	4,932 ± 0,288	0,116	0,0136
		5,038			
		5,350			
FPS 20	5,0	5,100	5,147 ± 0,458	0,185	0,0294
		4,990			

4.1.2.10 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE FILTROS SOLARES EM AMOSTRAS DE PROTETOR SOLAR

Os protetores solares comercializados hoje em dia associam em sua composição mais de um filtro químico a fim de garantir um maior espectro de absorção dos raios solares.

A mesma metodologia desenvolvida para a determinação individual do OCR foi aplicada para a determinação simultânea de outros filtros solares. O comportamento do OCR, BENZO e OMC todos na concentração de $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente, é mostrado na **Figura 26**.

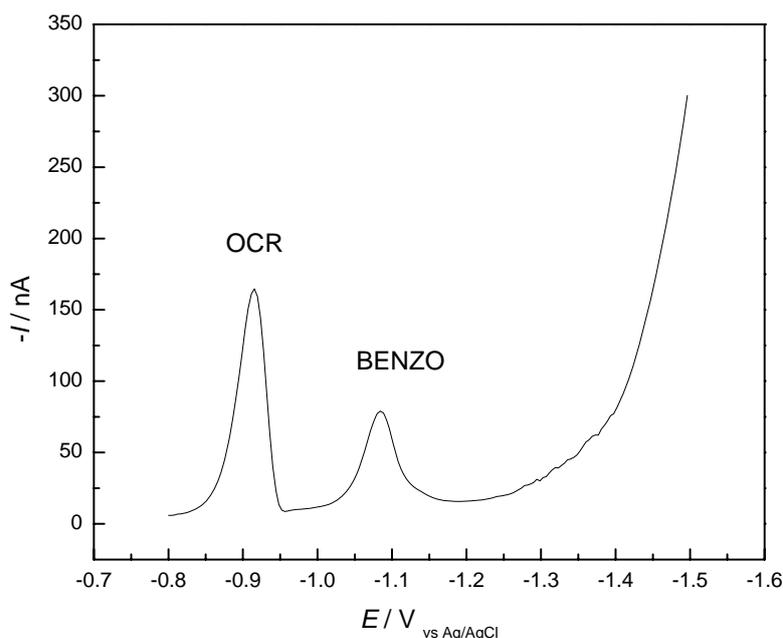


Figura 26: Voltamograma de onda quadrada para a redução simultânea dos filtros OCR, BENZO e OMC em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4; todos na concentração de $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 20 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

Esta figura apresenta a redução de apenas dois dos três filtros adicionados. Através do potencial de redução de cada filtro solar, pode-se confirmar os respectivos picos. Desta forma, apenas o OCR e a BENZO foram reduzidos neste meio.

Segundo Silva⁵² e Cardoso⁵⁴, a redução do OMC acontece somente na presença de surfactante catiônico, portanto a fim de otimizar uma condição para a determinação simultânea dos três filtros, adicionou-se uma concentração adequada de CTAB, a mesma utilizada nos estudos realizados por Cardoso⁵⁴. O comportamento destes filtros neste novo eletrólito é mostrado pela **Figura 27**.

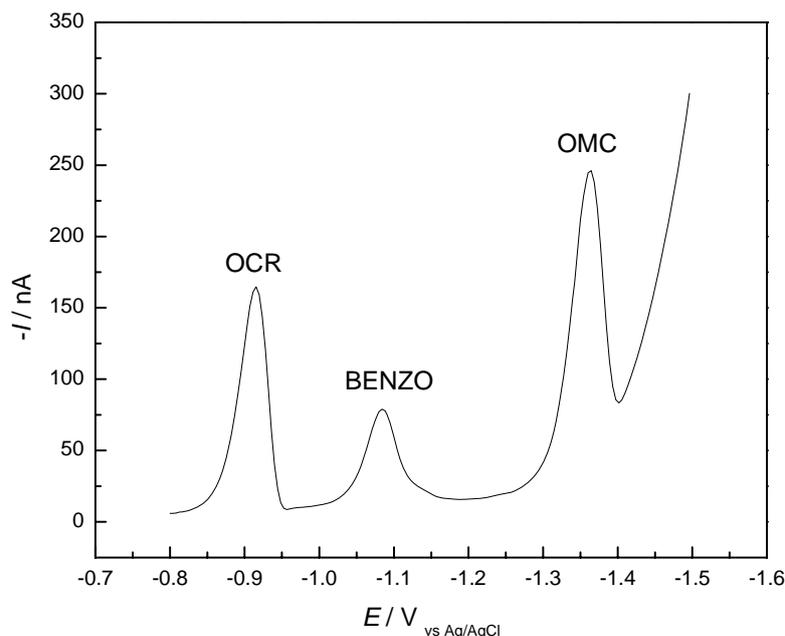


Figura 27: Voltamograma de onda quadrada para a redução simultânea dos filtros OCR, BENZO e OMC em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4; todos na concentração de $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CTAB. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 20 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

A presença do CTAB no eletrólito de suporte favoreceu a redução do OMC. Três picos de redução são observados: $-0,914 \text{ V}$ para o OCR; $-1,083$ para a BENZO e $-1,362 \text{ V}$ para o OMC vs Ag/AgCl.

Após ter otimizado as condições para redução simultânea dos três filtros solares, obteve-se as curvas analíticas para o OCR, BENZO e OMC.

As curvas foram construídas em um intervalo de concentração de $7,0 \cdot 10^{-7}$ a $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de cada filtro em um eletrólito de suporte composto por tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente e $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de surfactante catiônico CTAB.

A **Figura 28** mostra os voltamogramas obtidos com as variações das concentrações dos filtros OCR, BENZO e OMC e as **Figuras 29 a 31** mostram as suas respectivas curvas.

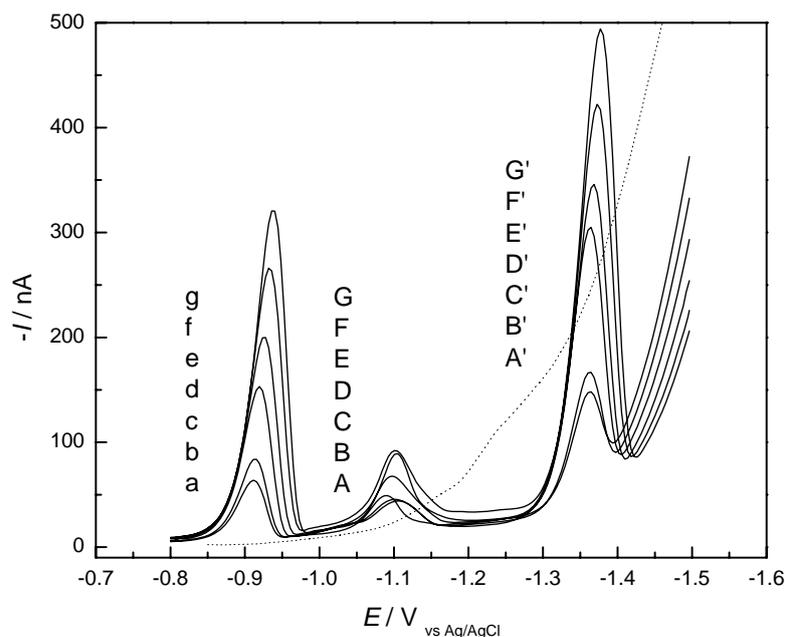


Figura 28: Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a construção das curvas analíticas dos filtros OCR, BENZO e OMC realizado em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4 e $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CTAB, onde: (a) branco e (b – g) adições sucessivas do padrão de OCR no intervalo de concentração de $7,0 \cdot 10^{-7}$ a $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (A) branco e (B – G) adições sucessivas do padrão de BENZO no intervalo de concentração de $7,0 \cdot 10^{-7}$ a $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; (A') branco e (B' - G') adições sucessivas do padrão de OMC no intervalo de concentração de $7,0 \cdot 10^{-7}$ a $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 20 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

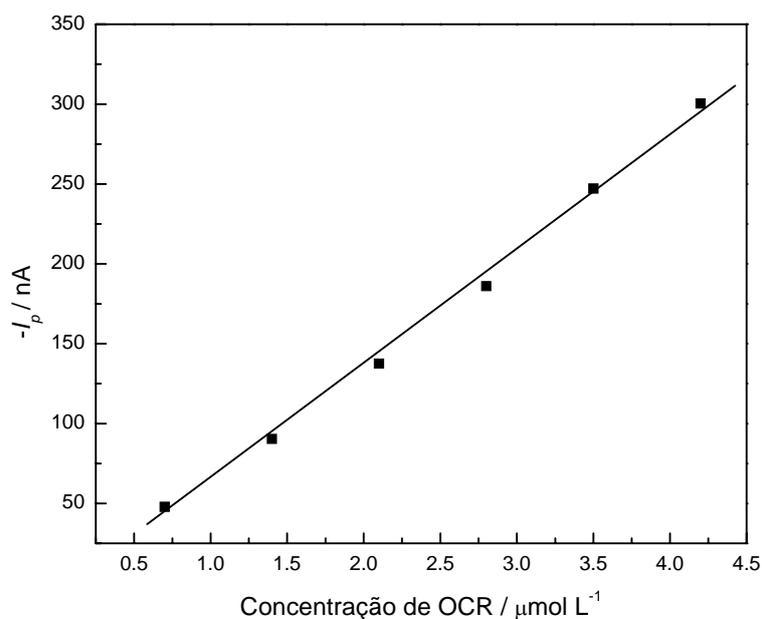


Figura 29: Curva analítica correspondente ao filtro solar OCR.

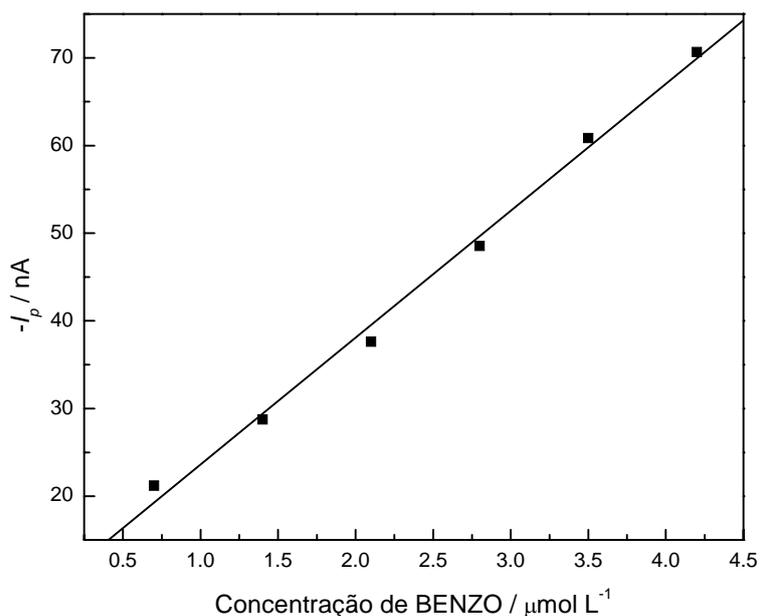


Figura 30: Curva analítica correspondente ao filtro solar BENZO.

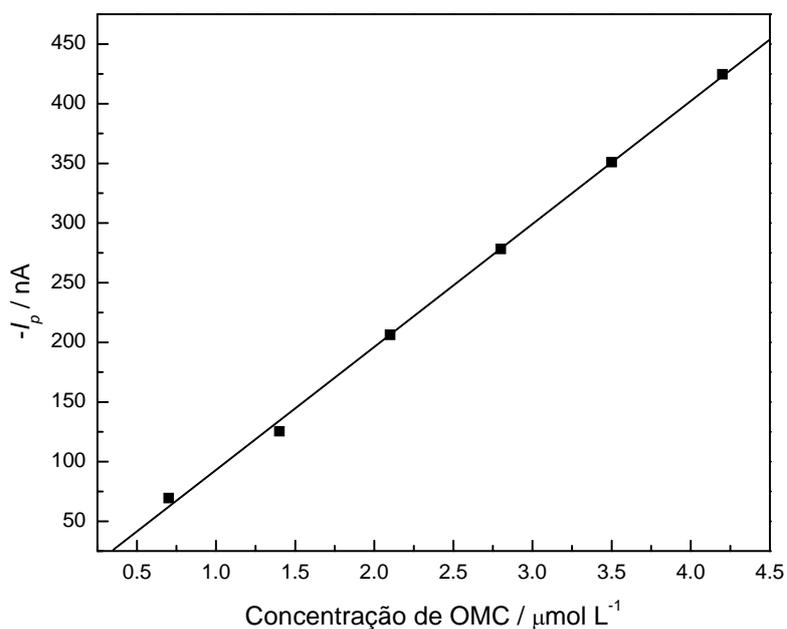


Figura 31: Curva analítica correspondente ao filtro solar OMC.

Através das curvas acima é possível perceber que todos os filtros analisados apresentaram uma boa linearidade da corrente de pico com a variação da concentração. Os parâmetros estatísticos obtidos das curvas, tais como LD e LQ utilizando as **Equações 1 e 2**, são mostrados através da **Tabela 12**.

Tabela 12: Parâmetros quantitativos para a determinação simultânea de filtros solares.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>OCR</i>	<i>BENZO</i>	<i>OMC</i>
Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	$7,00 \cdot 10^{-7} - 4,20 \cdot 10^{-6}$	$7,00 \cdot 10^{-7} - 4,20 \cdot 10^{-6}$	$7,00 \cdot 10^{-7} - 4,20 \cdot 10^{-6}$
Intercepto (nA)	9,954	9,138	10,004
Desvio padrão (nA)	6,442	1,632	5,840
Coefficiente angular (nA mol ⁻¹)	0,0696	0,0158	0,1045
Coefficiente de correlação	0,998	0,997	0,999
LD (mol L ⁻¹)	$2,65 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-7}$
LQ (mol L ⁻¹)	$8,8610^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$5,67 \cdot 10^{-7}$

A aplicação da metodologia desenvolvida foi avaliada para uma amostra de protetor solar FPS 45 contendo em sua formulação 8,0% de OCR; 6,0% de BENZO e 7,5% de OMC (massa/massa) utilizando a técnica de adição de padrão.

As condições de determinação foram as mesmas utilizadas na obtenção das curvas analíticas, tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol, na proporção 8:2 mL, pH 4,4 além da presença de $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ de CTAB.

A preparação da amostra é descrita na parte experimental (**seção 3.5**) onde nenhum tipo de pré-tratamento foi necessário, simplificando ao máximo esta determinação.

Os voltamogramas obtidos da amostra e das sucessivas adições dos padrões dos filtros, são mostrados pela **Figura 32**. As respectivas curvas de recuperação são mostradas pelas **Figuras 33 a 35**.

Os valores encontrados para esta determinação são mostrados através da **Tabela 13**, onde é possível verificar uma boa recuperação entre os valores adicionados e os valores encontrados.

A validação da metodologia foi realizada em função da precisão expressa em termos de desvio padrão e a exatidão expressa em termos de erro relativo.

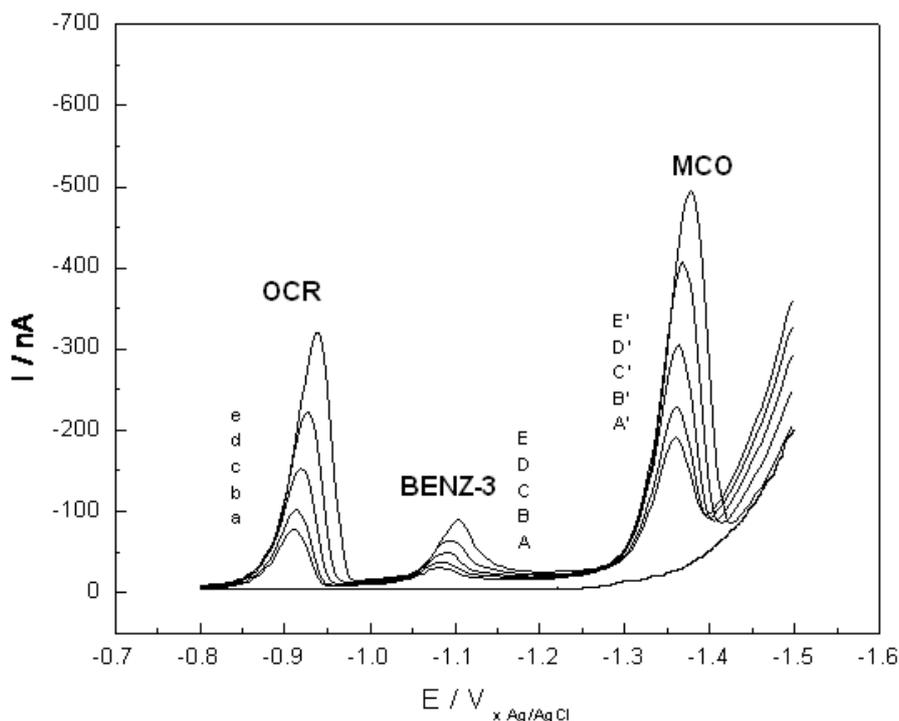


Figura 32: Voltamogramas de onda quadrada para a amostra de protetor solar FPS 45 realizado em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4 e $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CTAB, onde: (a, A e A') equivalem a adição da amostra; (b – e) adições sucessivas do padrão de OCR; (B – E) adições sucessivas do padrão de BENZO; e (B' – E') adições sucessivas do padrão de OMC. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 20 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

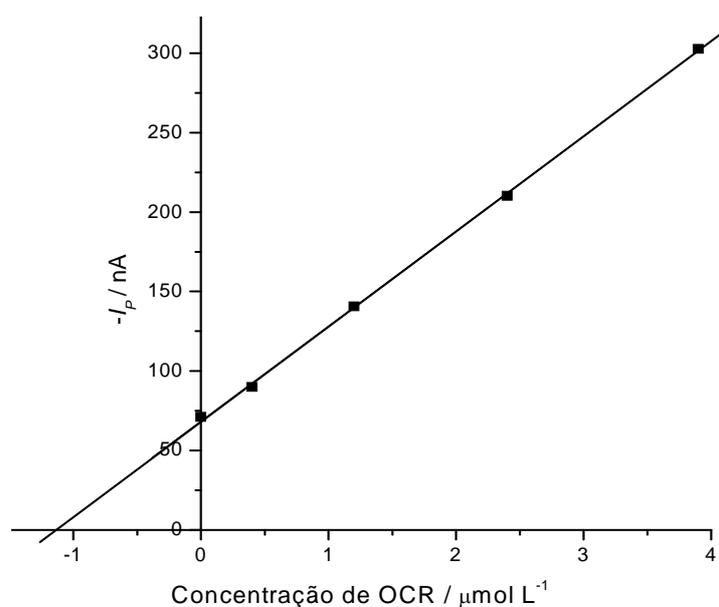


Figura 33: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar OCR em amostra de protetor FPS 45.

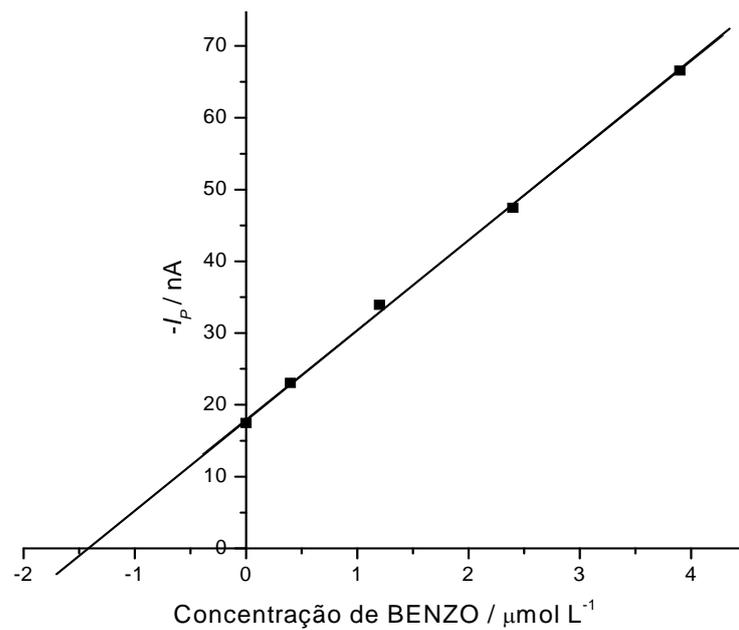


Figura 34: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar BENZO em amostra de protetor FPS 45.

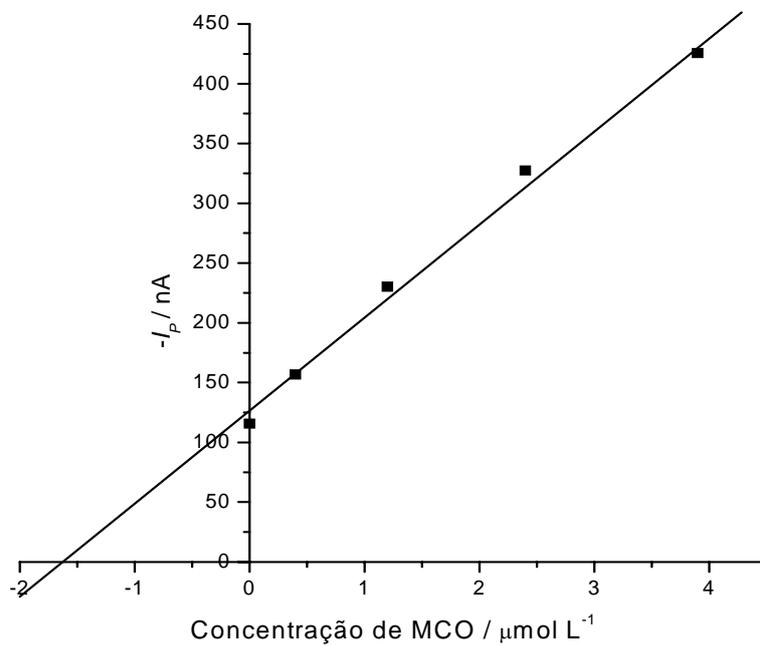


Figura 35: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar OMC em amostra de protetor FPS 45.

Tabela 13: Valores recuperados para os filtros solares analisados.

<i>Amostra FPS 20</i>	<i>Valor adicionado (mol L⁻¹)</i>	<i>Valor recuperado (mol L⁻¹)</i>	<i>Porcentagem Encontrada (%)</i>	<i>Desvio Padrão (%)</i>	<i>Erro Relativo (%)</i>
		9,95.10 ⁻⁷			
OCR	1,00.10 ⁻⁶	9,85.10 ⁻⁷	100,33 ± 5,86	2,362	0,003
		1,03.10 ⁻⁶			
		1,12.10 ⁻⁶			
BENZO	1,16.10 ⁻⁶	1,15.10 ⁻⁶	97,98 ± 3,26	1,314	0,020
		1,14.10 ⁻⁶			
		1,15.10 ⁻⁶			
OMC	1,18.10 ⁻⁶	1,20.10 ⁻⁶	99,43 ± 5,31	2,138	0,006
		1,17.10 ⁻⁶			

Uma comparação entre os valores rotulados pelo fabricante com os encontrados pela metodologia desenvolvida é mostrada pela **Tabela 14**, onde é possível verificar uma conformidade entre estes valores.

Tabela 14: Comparação dos valores rotulados nas embalagens dos protetores solares com os encontrados pela metodologia VOQ.

<i>Filtros</i>	<i>Valor Rotulado (%)</i>	<i>Valor Encontrado (%)</i>	<i>Valor Recuperado (%)</i>	<i>Desvio Padrão (%)</i>	<i>Erro Relativo (%)</i>
		7,98			
OCR	8,0	7,90	8,05 ± 0,47	0,189	0,006
		8,26			
		5,68			
BENZO	6,0	5,83	5,75 ± 0,19	0,078	0,039
		5,78			
		7,41			
OMC	7,5	7,73	7,56 ± 0,40	0,162	0,008
		7,53			

4.1.2.11 DETERMINAÇÃO DO OCR EM URINA

A metodologia proposta também pode ser aplicada para a determinação do OCR em amostras de urina humana fortificada.

Foram utilizadas amostras de urina humana de voluntário sadio, as quais foram fortificadas com o padrão de OCR como descrito no procedimento experimental.

A determinação do OCR nestas amostras foi realizada através da diluição de alíquotas da amostra diretamente na célula eletroquímica, sem a necessidade de nenhum tipo de tratamento prévio.

A **Figura 36** mostra os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a determinação do OCR em uma amostra de urina humana fortificada com $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do respectivo padrão.

As porcentagens de recuperação encontradas para as duas determinações, onde cada determinação foi realizada em triplicata sob as melhores condições experimentais otimizadas, são apresentadas na **Tabela 15**. Os valores de recuperação são significativamente satisfatórios e indicam a viabilidade de utilização do método proposto para a determinação do filtro solar em amostras de urina humana.

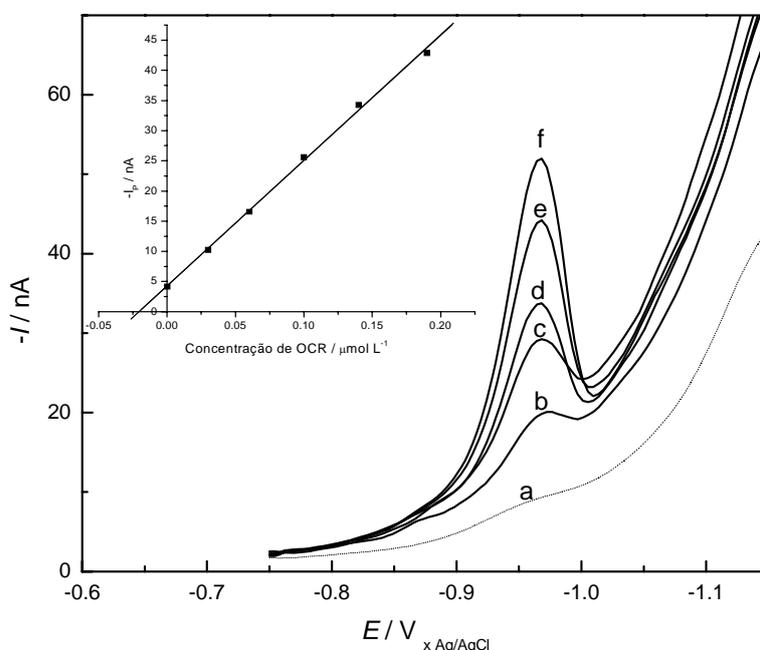


Figura 36: Voltamogramas de onda quadrada para a determinação do OCR em urina em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2) pH 4,4 onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de OCR. $f = 90 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 20 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$; $t_{ac} = 30 \text{ s}$; $E_{ac} = -0,4 \text{ V}$.

Tabela 15: Valores de recuperação do OCR em urina fortificada

<i>Amostras</i>	<i>Valor Adicionado (mol L⁻¹)</i>	<i>Valor Encontrado (mol L⁻¹)</i>	<i>Valor Recuperado (%)</i>	<i>Desvio Padrão (%)</i>	<i>Erro Relativo (%)</i>
Urina Humana	2,00.10 ⁻⁸	2,07.10 ⁻⁸ 1,99.10 ⁻⁸ 2,02.10 ⁻⁸	101,33 ± 5,06	2,020	0,013

4.2 COMPORTAMENTO CICLOVOLTAMÉTRICO DO OCR

4.2.1 ESTUDO DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO OCR ATRAVÉS DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Com objetivo de obter informações sobre o processo eletródico de redução do OCR, realizou-se o estudo através da técnica de Voltametria Cíclica (VC), no intervalo de pH de 2,3 a 9,5.

O voltamograma cíclico obtido para uma solução 1.10⁻⁶ mol L⁻¹ de OCR em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2), pH 4,40, no intervalo de -0,75 a -1,25 V vs Ag/AgCl, para varredura no sentido catódico, em eletrodo de Hg é apresentado na **Figura 37**.

Este voltamograma é caracterizado por um único pico catódico em aproximadamente -0,97 V vs Ag/AgCl, e pela ausência de picos anódicos na varredura reversa.

A ausência do pico anódico na varredura reversa do OCR não implica necessariamente que o processo eletródico seja uma transferência eletrônica irreversível^[65]. Essa característica do voltamograma pode ser decorrente, por exemplo, de uma reação química posterior a transferência eletrônica. Assim sendo, os resultados ciclovolamétricos indicam previamente uma transferência eletrônica irreversível ou uma reação química acoplada a transferência de carga.

⁶⁵ BARD, A. J.; & FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001

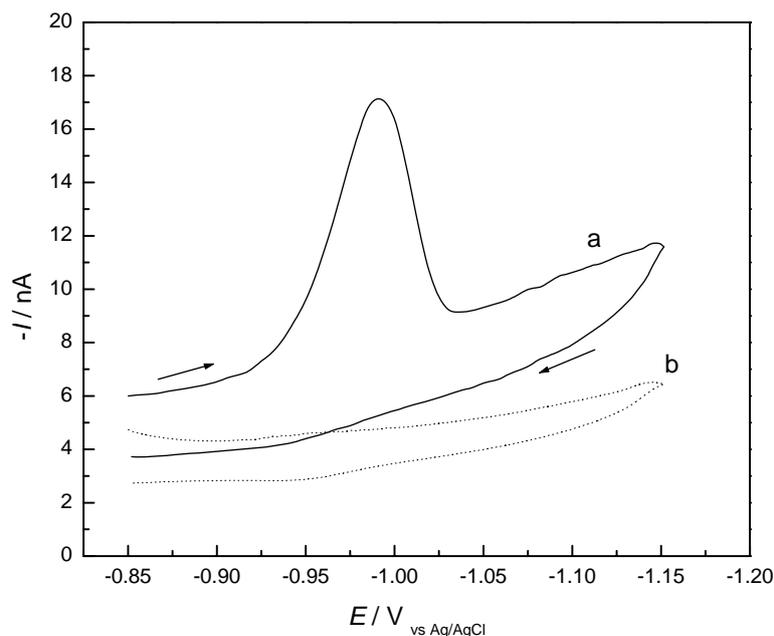


Figura 37: Voltamograma cíclico para: (a) uma solução $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} de OCR em tampão BR $0,04$ mol L^{-1} e etanol (8:2) pH 4,40 e (b) somente com eletrólito suporte. $v = 50$ mV s^{-1} .

4.2.2 DIAGNÓSTICO DO PROCESSO ELETRÓDICO

Um dos parâmetros eletroquímicos utilizados como critério para caracterização do processo eletródico envolvendo desde a reversibilidade das transferências de carga, até a estabilidade de produtos e intermediários eletroativos é a influência da variação da velocidade de varredura de potencial [65].

A natureza do processo eletródico de redução do OCR foi caracterizada sobre a superfície do eletrodo de mercúrio, utilizando a técnica de voltametria cíclica, avaliando-se a influência da velocidade de varredura de potencial.

O estudo do comportamento eletroquímico do OCR foi realizado avaliando-se a influência da velocidade de varredura de potencial, no intervalo de $10 - 500$ mV s^{-1} , em tampão BR no intervalo de pH 2,0 a 9,0 entre os potenciais $-0,7$ e $-1,3$ V vs Ag/AgCl.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com a variação da velocidade de varredura de potencial sobre uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} no meio de tampão BR $0,04$ mol L^{-1} , pH 4,00 estão apresentados na **Figura 38**. Através dos voltamogramas cíclicos obtidos, verificou-se que a corrente de pico catódica aumentou gradativamente com o aumento de v , o mesmo comportamento foi observado nos outros valores de pH.

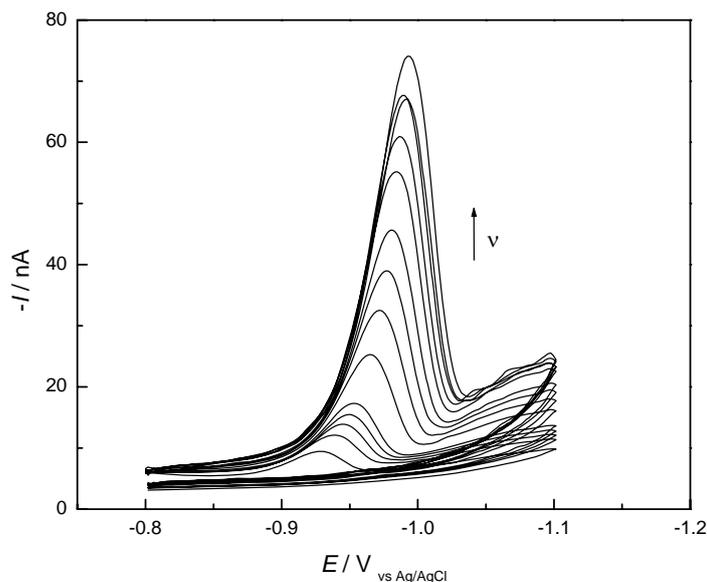


Figura 38: Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,0 variando-se a velocidade de varredura de potencial (v) 10 a 500 mV s^{-1} .

Os parâmetros eletroquímicos utilizados como critérios para a caracterização de processos eletródicos foram extraídos dos voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 2,3; 3,4; 4,4; 5,3; 6,4; 7,4; 8,4 e 9,5; estão reunidos nas **Tabelas 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23** respectivamente.

Tabela 16: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 2,3.

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	I_{pc} / nA	$-E_{pc} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$	$I_{pc} \cdot v^{-1/2} / \text{nA} \cdot \text{V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$
0,010	2,978	0,810	29,78	0,030
0,020	4,584	0,813	32,41	0,034
0,030	6,119	0,824	35,33	0,033
0,040	7,618	0,838	38,09	0,033
0,050	9,136	0,839	40,86	0,033
0,100	14,49	0,845	45,82	0,034
0,150	20,99	0,854	54,20	0,035
0,200	25,90	0,866	57,85	0,036
0,250	30,65	0,869	61,30	0,036
0,300	37,10	0,872	67,73	0,039
0,350	41,79	0,875	70,64	0,038
0,400	46,91	0,877	74,14	0,039
0,450	51,01	0,878	76,04	0,038
0,500	56,94	0,879	80,53	0,041

Onde:

v = velocidade de varredura

I_{pc} = corrente de pico catódica

E_{pc} = potencial de pico catódico

$v^{-1/2}$ = inverso da raiz da velocidade de varredura

$E_{pc/2}$ = potencial de pico a meia altura

Tabela 17: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 3,4.

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	I_{pc} / nA	$-E_{pc} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$	$I_{pc} \cdot v^{-1/2} / \text{nA} \cdot \text{V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$
0,010	3,516	0,855	35,16	0,034
0,020	4,662	0,867	32,97	0,035
0,030	6,034	0,878	34,84	0,035
0,040	7,353	0,884	36,76	0,035
0,050	8,921	0,888	39,90	0,035
0,100	14,85	0,898	46,96	0,036
0,150	20,60	0,905	53,19	0,037
0,200	26,33	0,915	58,88	0,036
0,250	32,63	0,924	65,26	0,038
0,300	39,71	0,927	72,50	0,038
0,350	43,75	0,932	73,95	0,037
0,400	50,07	0,936	79,16	0,038
0,450	54,74	0,942	81,60	0,038
0,500	58,16	0,946	82,25	0,040

Onde:

v = velocidade de varredura

I_{pc} = corrente de pico catódica

E_{pc} = potencial de pico catódico

$v^{-1/2}$ = inverso da raiz da velocidade de varredura

$E_{pc/2}$ = potencial de pico a meia altura

Tabela 18: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 4,4.

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	I_{pc} / nA	$-E_{pc} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$	$I_{pc} \cdot v^{-1/2} / \text{nA} \cdot \text{V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$
0,010	3,479	0,932	34,79	0,036
0,020	5,023	0,945	35,22	0,038
0,030	6,970	0,952	37,35	0,039
0,040	7,684	0,955	38,42	0,038
0,050	9,182	0,959	41,06	0,038
0,100	15,78	0,972	49,90	0,039
0,150	21,79	0,977	56,26	0,039
0,200	27,34	0,982	61,23	0,040
0,250	33,23	0,984	66,46	0,039
0,300	41,35	0,989	75,46	0,039
0,350	46,20	0,992	78,09	0,039
0,400	51,83	0,995	81,95	0,040
0,450	52,07	0,996	77,62	0,040
0,500	58,57	0,999	83,09	0,041

Onde:

v = velocidade de varredura

I_{pc} = corrente de pico catódica

E_{pc} = potencial de pico catódico

$v^{-1/2}$ = inverso da raiz da velocidade de varredura

$E_{pc/2}$ = potencial de pico a meia altura

Tabela 19: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 5,3.

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	I_{pc} / nA	$-E_{pc} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$	$I_{pc} \cdot v^{-1/2} / \text{nA} \cdot \text{V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$
0,010	3,262	0,982	36,62	0,042
0,020	4,682	0,985	34,30	0,040
0,030	6,368	0,987	36,77	0,041
0,040	7,503	0,991	37,52	0,041
0,050	8,917	0,993	39,88	0,039
0,100	13,91	1,000	43,99	0,041
0,150	19,05	1,012	49,19	0,040
0,200	25,13	1,022	56,19	0,041
0,250	28,19	1,027	56,38	0,040
0,300	34,27	1,031	62,57	0,041
0,350	39,10	1,034	66,09	0,042
0,400	42,94	1,037	67,89	0,041
0,450	47,13	1,045	70,26	0,043
0,500	52,12	1,049	73,71	0,042

Onde:

v = velocidade de varredura

I_{pc} = corrente de pico catódica

E_{pc} = potencial de pico catódico

$v^{-1/2}$ = inverso da raiz da velocidade de varredura

$E_{pc/2}$ = potencial de pico a meia altura

Tabela 20: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 6,4.

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	I_{pc} / nA	$-E_{pc} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$	$I_{pc} \cdot v^{-1/2} / \text{nA} \cdot \text{V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$
0,010	3,059	1,010	30,59	0,026
0,020	5,008	1,020	35,41	0,031
0,030	5,892	1,030	34,01	0,032
0,040	6,577	1,035	32,88	0,030
0,050	8,305	1,045	37,14	0,032
0,100	13,65	1,069	43,17	0,037
0,150	18,29	1,074	47,22	0,038
0,200	26,14	1,077	58,45	0,037
0,250	28,54	1,088	57,00	0,041
0,300	32,85	1,091	59,98	0,046
0,350	37,66	1,095	63,66	0,042
0,400	46,57	1,097	73,63	0,043
0,450	50,94	1,105	75,94	0,041
0,500	53,03	1,109	75,00	0,042

Onde:

v = velocidade de varredura

I_{pc} = corrente de pico catódica

E_{pc} = potencial de pico catódico

$v^{-1/2}$ = inverso da raiz da velocidade de varredura

$E_{pc/2}$ = potencial de pico a meia altura

Tabela 21: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 7,4.

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	I_{pc} / nA	$-E_{pc} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$	$I_{pc} \cdot v^{-1/2} / \text{nA} \cdot \text{V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$
0,010	3,051	1,097	30,51	0,044
0,020	4,494	1,107	31,78	0,041
0,030	5,758	1,110	33,24	0,039
0,040	6,484	1,112	32,42	0,039
0,050	8,039	1,115	35,95	0,042
0,100	13,94	1,135	44,24	0,043
0,150	19,55	1,137	50,48	0,042
0,200	24,28	1,139	54,29	0,043
0,250	28,29	1,144	56,58	0,040
0,300	34,56	1,149	63,10	0,044
0,350	38,90	1,151	67,27	0,043
0,400	46,20	1,154	73,05	0,046
0,450	51,44	1,156	76,68	0,044
0,500	53,66	1,159	75,89	0,047

Onde:

v = velocidade de varredura

I_{pc} = corrente de pico catódica

E_{pc} = potencial de pico catódico

$v^{-1/2}$ = inverso da raiz da velocidade de varredura

$E_{pc/2}$ = potencial de pico a meia altura

Tabela 22: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 8,4.

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	I_{pc} / nA	$-E_{pc} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$	$I_{pc} \cdot v^{-1/2} / \text{nA} \cdot \text{V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$
0,010	4,001	1,113	40,01	0,039
0,020	5,668	1,121	40,07	0,040
0,030	7,301	1,126	40,59	0,041
0,040	8,604	1,132	43,03	0,041
0,050	9,804	1,137	43,84	0,041
0,100	16,43	1,145	51,96	0,041
0,150	22,22	1,149	57,37	0,042
0,200	28,21	1,152	63,08	0,041
0,250	32,83	1,155	65,66	0,043
0,300	39,11	1,157	71,40	0,042
0,350	46,22	1,158	78,13	0,043
0,400	48,91	1,160	78,75	0,044
0,450	57,57	1,164	85,82	0,042
0,500	65,92	1,168	93,22	0,042

Onde:

v = velocidade de varredura

I_{pc} = corrente de pico catódica

E_{pc} = potencial de pico catódico

$v^{-1/2}$ = inverso da raiz da velocidade de varredura

$E_{pc/2}$ = potencial de pico a meia altura

Tabela 23: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR 0,04 mol L⁻¹ e etanol (8:2) pH 9,5.

$v / \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	I_{pc} / nA	$-E_{pc} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$	$I_{pc} \cdot v^{-1/2} / \text{nA} \cdot \text{V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$	$ E_{pc} - E_{pc/2} / \text{V}_{\text{vs. Ag/AgCl}}$
0,010	3,597	1,110	35,97	0,045
0,020	5,335	1,120	37,73	0,045
0,030	6,569	1,122	37,93	0,047
0,040	8,466	1,134	42,33	0,047
0,050	9,277	1,144	41,49	0,048
0,100	16,38	1,149	51,80	0,049
0,150	22,15	1,153	57,19	0,047
0,200	29,36	1,155	65,65	0,050
0,250	32,82	1,157	65,64	0,050
0,300	41,12	1,158	75,07	0,052
0,350	47,25	1,160	79,87	0,053
0,400	50,13	1,162	79,26	0,054
0,450	55,18	1,164	82,26	0,051
0,500	61,98	1,167	87,65	0,049

Onde:

v = velocidade de varredura

I_{pc} = corrente de pico catódica

E_{pc} = potencial de pico catódico

$v^{-1/2}$ = inverso da raiz da velocidade de varredura

$E_{pc/2}$ = potencial de pico a meia altura

Conforme pode ser constatado pelos dados apresentados (**Tabelas 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23**), houve um deslocamento dos potenciais de pico catódico (E_{pc}) para valores mais negativos com aumento da velocidade de varredura de potencial, no entanto esse deslocamento foi mais pronunciado com o aumento do pH do eletrólito suporte (**Figura 39**).

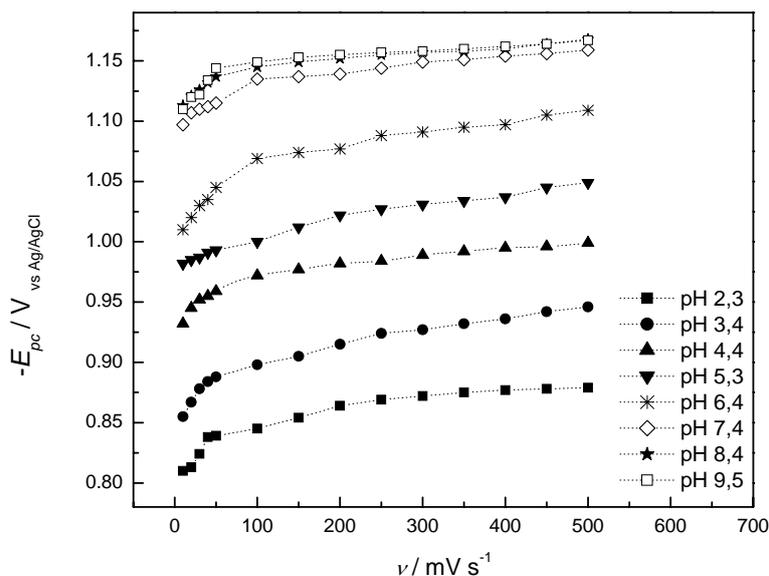


Figura 39: Variação E_{pc} com v , para uma solução de OCR $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2).

Em sistema com transferência de carga reversível sem complicações cinéticas, o potencial de pico catódico não apresenta variação com o aumento da velocidade de varredura. Entretanto, em sistemas com transferência eletrônica irreversível ou com reações químicas subsequentes à transferência eletrônica, o potencial de pico desloca-se para valores mais negativos, enquanto que sistemas com reações químicas precedentes à transferência de carga apresentam um deslocamento de potencial para valores mais positivos [65, 66, 67].

Gráficos onde os valores de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial apresentam uma relação linear indicam um processo de transporte de massa controlado difusionalmente [65, 66, 67]. Para sistemas reversíveis ou irreversíveis sem complicações cinéticas, a I_p varia linearmente com a raiz da velocidade de varredura passando pela origem dos pontos. No entanto, o gráfico de I_p vs. $v^{1/2}$ pode apresentar desvio da linearidade e um valor diferente de zero para o coeficiente linear, se no processo eletrodo houver reações químicas anterior ou subsequente a transferência eletrônica, ou etapas de adsorção envolvidas no processo.

⁶⁶Araújo, T. A. **Estudo da redução eletroquímica do ácido clorogênico em meio micelar e desenvolvimento de metodologias para a sua determinação através de técnicas voltamétricas**. 2006. 150 f. Dissertação (Mestrado em química, área Físico-Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.

⁶⁷Cardoso, J. C. **Estudo do comportamento eletroquímico do 4-metilbenzilideno cânfora e determinação individual e simultânea na presença de surfactante catiônico**. 2006. 175f. Dissertação (Mestrado em Química, área Físico-Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.

Assim, como apresentado na **Figura 40**, pode-se atribuir que o processo de redução do OCR ocorre com complicações cinéticas ou reações químicas acopladas. Além disso, este comportamento eletroquímico também evidencia que o transporte de massa não é controlado pela difusão.

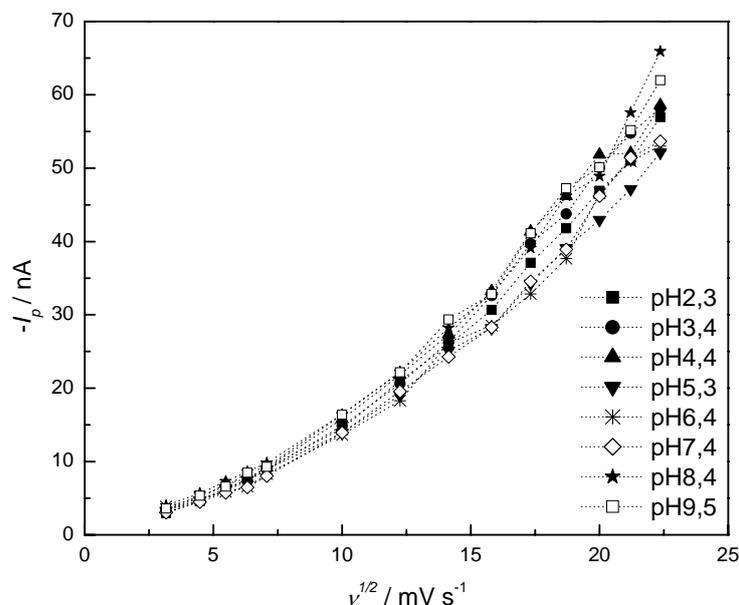


Figura 40: Variação I_p com $v^{1/2}$, para uma solução $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2).

A função corrente também é um critério bastante utilizado para determinar se a irreversibilidade do processo eletrodica é devida a uma transferência eletrônica lenta ou uma reação química acoplada, isso por que este parâmetro é independente da velocidade de varredura para processos reversíveis e irreversíveis^[65]. No entanto, caso a irreversibilidade seja provocada por reações químicas acopladas a processos de transferência de carga, a variação de $I_p \cdot v^{-1/2}$ com a velocidade de varredura dependerá da natureza da reação química, podendo ser observada uma diminuição, um aumento ou mesmo nenhuma variação de $I_p \cdot v^{-1/2}$ com o aumento de v ^[65, 66, 67].

Logo, como mostrado na **Figura 41**, o gráfico obtido para $I_p \cdot v^{-1/2}$ em função da velocidade de varredura sugere a presença de uma reação química acoplada à transferência de carga na redução do OCR.

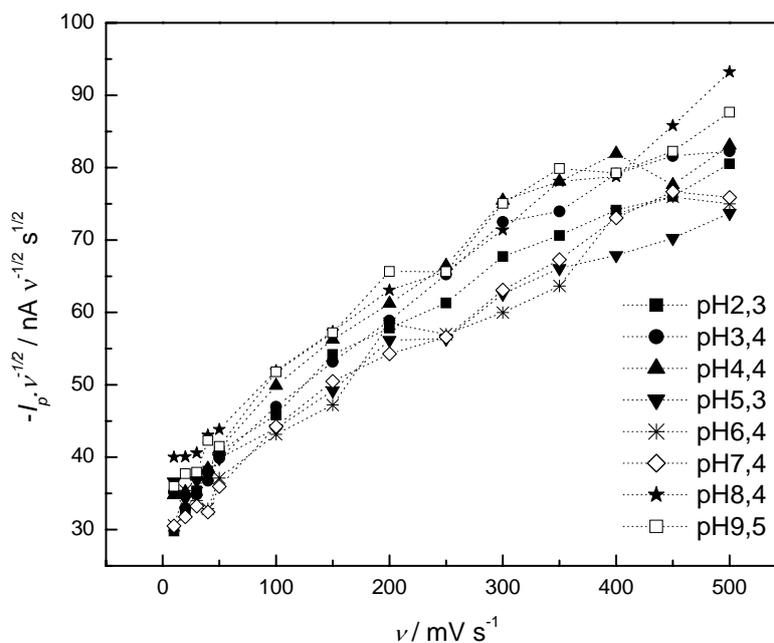


Figura 41: Variação da $I_p.v^{-1/2}$ com v para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ de OCR em meio de tampão BR $0,04$ mol L⁻¹ e etanol (8:2).

O tipo de transporte de massa também pode ser verificado pela variação do logaritmo da corrente de pico com o logaritmo da velocidade de varredura de potencial. A inclinação da curva correspondente a um pico difusional é 0,5, enquanto para um pico de adsorção a inclinação é 1,0. Valores intermediários sugerem picos de controle misto, isto é, adsorção e difusão^[65, 68].

Portanto, conforme podem ser observados os gráficos obtidos para $\log I_p$ em função do $\log v$ (**Figura 42**) na faixa de pH estudado, foram obtidos valores de coeficiente angular entre 0,721 e 0,765 (**Tabela 24**). Neste caso estes valores obtidos experimentalmente menores do que o previsto teoricamente para existência de um transporte de massa controlado por adsorção sugere a existência de um controle misto para o transporte do OCR à superfície eletródica.

⁶⁸ Beltagi, A.M. *Journal of pharmaceutical na Biomedical Analysis*, v. 31, p. 1079-1088, 2003

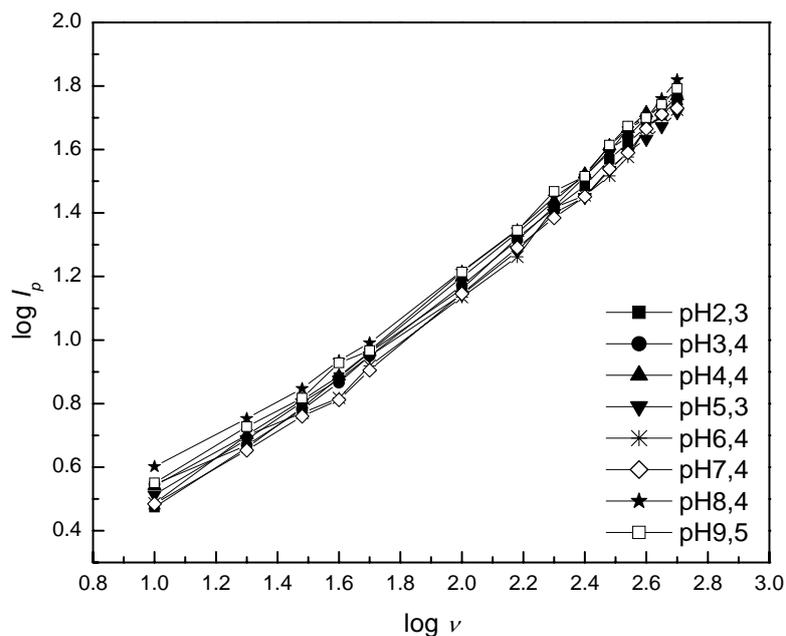


Figura 42: Efeito da variação do $\log I_p$ em função do $\log \nu$ para uma solução $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2).

Tabela 24: Valores da inclinação obtidos para variação do $\log I_p$ em função do $\log \nu$ nos voltamogramas cíclicos de redução do OCR.

pH	Inclinação	
	$\Delta \log I_p / \Delta \log \nu$	r (n=14)
2,3	0,765	0,998
3,4	0,765	0,995
4,4	0,758	0,997
5,3	0,721	0,997
6,4	0,748	0,995
7,4	0,765	0,996
8,4	0,729	0,995
9,5	0,753	0,997

Onde: r = coeficiente de correlação

As diferenças entre o potencial de pico e potencial de pico a meia altura $|E_{pc} - E_{pc/2}|$, para o pico de redução do OCR nos diferentes pHs utilizados, são apresentados na **Tabelas 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23**, e na **Tabela 25** são apresentados os valores médios encontrados de $|E_{pc} - E_{pc/2}|$ para cada pH.

De acordo com Bard & Faulkner ^[65], um dos critérios bastante convenientes para diagnosticar uma transferência eletrônica como um processo reversível é:

$$|E_{pc} - E_{pc/2}| = 56,5/n \text{ (mV a } 25^{\circ}\text{C)} \quad \text{Equação 3}$$

enquanto para transferências eletrônicas irreversíveis temos:

$$|E_{pc} - E_{pc/2}| = 47,7/\alpha n \text{ (mV a } 25^{\circ}\text{C)} \quad \text{Equação 4}$$

onde n para ambos os casos é o número total de elétrons transferidos no processo eletrodico, e α é o coeficiente de transferência eletrônica.

Portanto, os valores encontrados experimentalmente para $|E_{pc} - E_{pc/2}|$ (**Tabela 25**) na redução do OCR em diferentes pHs, apresentam-se mais próximos ao esperado teoricamente para uma transferência eletrônica irreversível, do que para um processo reversível.

Tabela 25: Valores de $|E_{pc} - E_{pc/2}|$ obtido a altas velocidade (500 mV s^{-1}), nos diferentes pHs analisados.

$ E_{pc} - E_{pc/2} \text{ / mV}$								
pHs	pH 2,3	pH 3,4	pH 4,4	pH 5,3	pH 6,4	pH 7,4	pH 8,4	pH 9,5
	41,00	40,00	41,00	42,00	42,00	47,00	42,00	49,00

Desta forma, utilizando a relação para um processo de transferência eletrônica irreversível (**Equação 4**), considerando $\alpha = 0,5$, valor característico para transferências eletrônicas irreversíveis, e a partir do valor de $|E_{pc} - E_{pc/2}|$ para o intervalo de pH, calculou-se o número teórico de elétrons envolvidos na redução eletroquímica para cada pH, esses dados são apresentados na **Tabela 26**.

Tabela 26: Cálculo teórico de αn e do número de elétrons n , envolvidos na redução do OCR, a partir da relação para uma transferência eletrônica irreversível $|E_{pc} - E_{pc/2}| = 47,7/\alpha n$ (mV a 25°C) (**Equação 4**).

pH	$\alpha n =$	N
	$47,7 / E_{pc} - E_{pc/2} $	
2,3	1,16	2,32
3,4	1,19	2,38
4,4	1,16	2,32
5,3	1,13	2,26
6,4	1,13	2,26
7,4	1,01	2,02
8,4	1,13	2,26
9,5	0,97	1,94

Onde: n = número de elétrons para redução de ACLO.

De acordo com o apresentado (**Tabela 25**), os números totais de elétrons transferidos na reação eletrodica estiveram entre 2,32 e 1,94 ($\approx 2,0$).

Em reações eletrodicas irreversíveis, os potenciais de pico são determinados pela cinética do processo eletrodico. Assim, o parâmetro mais importante no estudo mecanístico de sistemas redox em soluções aquosas ou mistas é a influência do pH sobre o potencial e sobre a corrente de pico catódica [65, 66, 67].

Em geral, o potencial de pico é independente do pH (inclinação zero) em processos redox reversíveis que não envolvem transferência de prótons ou em processos irreversíveis nos quais nenhuma transferência de prótons precede a etapa de transferência eletrônica [65, 66, 67].

A **Figura 43** apresenta o comportamento do potencial de pico em função do pH, como pode ser observado o potencial de pico variou consideravelmente com o pH do eletrólito suporte, propiciando um deslocamento para valores mais negativos. Este comportamento pode ser atribuído à existência de reações de pré-protonação acoplada à transferência eletrônica.

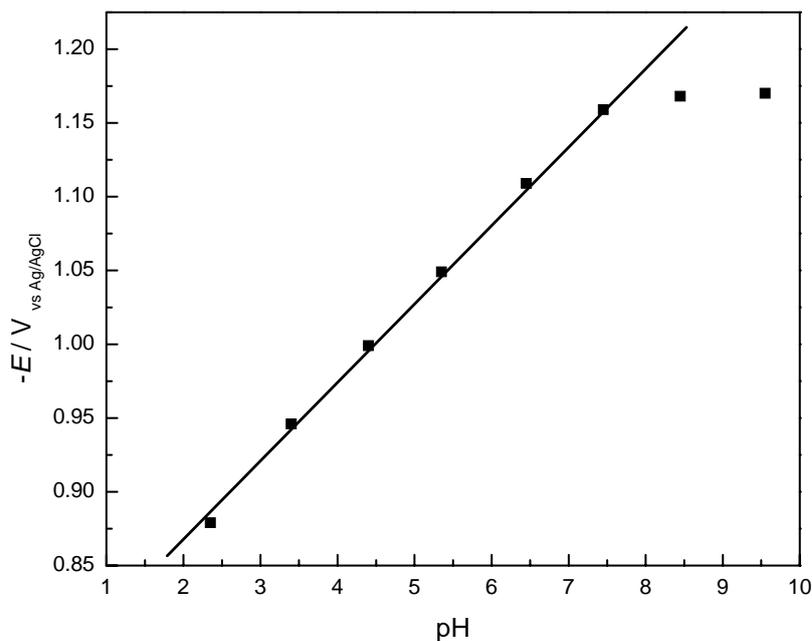


Figura 43: Influência do pH no E_{pc} em VC para uma solução $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de OCR, em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (8:2), no intervalo de pH de 2,3 a 9,5.

Para determinar o número de prótons (Z) envolvidos na etapa determinante da velocidade de reação, foi utilizada a seguinte equação^[65]:

$$\Delta E_p / \Delta \text{pH} = -59(\text{mV})Z / \alpha n \quad \text{Equação 6}$$

onde $\Delta E_p / \Delta \text{pH}$ é a inclinação do gráfico E_p versus pH; Z o número de prótons envolvidos na etapa determinante da reação e n o número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação. O parâmetro αn foi obtido da $\Delta E_p / \log v = -29,6 / \alpha n$.

O parâmetro $\Delta E_p / \log v$ no intervalo de pH 2,3 a 9,5 possui um valor médio de 41,86 mV de inclinação, correspondendo portanto a um αn de 0,71. A inclinação obtida em $\Delta E_p / \Delta \text{pH}$ apresenta um valor igual a 43,89 mV, então o valor de Z calculado foi de 0,53 (não se tem 100% de eficiência do processo, por isso uma discrepância entre o valor teórico e prático); neste caso sugere-se que um próton esteja envolvido na etapa de reação de pré-protonação.

As seguintes considerações podem ser feitas com relação aos resultados obtidos por voltametria cíclica:

- a) a caracterização de uma transferência eletrônica irreversível, evidenciada pelo voltamograma cíclico, o deslocamento do E_{pc} para valores mais negativos com aumento da v (**Figura 39**) diagnosticados pela voltametria cíclica;
- b) a presença de uma reação química acoplada à transferência eletrônica, manifestada no comportamento da função corrente com o aumento da v (**Figura 41**);
- c) a presença de uma reação de pré-protonação, evidenciada no deslocamento do E_{pc} para potenciais mais negativos com aumento do pH (**Figura 43**);
- d) a análise dos critérios de reversibilidade por voltametria cíclica, bem como a análise de $|E_{pc} - E_{pc/2}|$, auxiliada pelas **Equação 4**, que propiciaram estimar o número de 2 elétrons envolvidos no processo eletrodico;

4.3 ELETRÓLISE DE LONGO TEMPO A POTENCIAL CONTROLADO

Os estudos realizados anteriormente foram baseados na redução eletroquímica do OCR em solução aquosa. Com intuito de se conhecer o grupo redutor presente na estrutura do OCR foi realizada eletrólise de longo tempo a potencial controlado com posterior identificação do produto formado em meio não aquoso. Tendo ainda como auxílio, os estudos realizados em voltametria cíclica e as reações que ocorrem durante sua redução na superfície do eletrodo.

Na **Figura 44** é realizada a varredura cíclica para o OCR em DMF; nota-se a presença de dois picos no sentido da redução e somente um sinal no sentido da oxidação, comportamento este observado semelhante ao do difenilfulveno.

Através de estudos de VC, Fry ^[69] explicou a redução do difenilfulveno (composto com estrutura semelhante à do OCR), em meio aprótico de dimetilformamida (DMF). De acordo com Fry, a redução do difenilfulveno em eletrólito aprótico ocorre em duas etapas com a transferência de um elétron em cada uma. A primeira etapa é reversível e a segunda etapa irreversível: inicialmente um elétron participa na formação do radical ânion (estável pela presença de eletrólito aprótico dipolar), e a transferência de um segundo elétron para o radical ânion leva a formação de um diânion. A transferência de um elétron inicial é rápida e reversível. A estabilidade do diânion é devida a presença do sal quaternário presente no eletrólito.

⁶⁹ FRY, A. J. **Synthetic Organic Electrochemistry**, New York, Harpers & Row Publishers, 1972

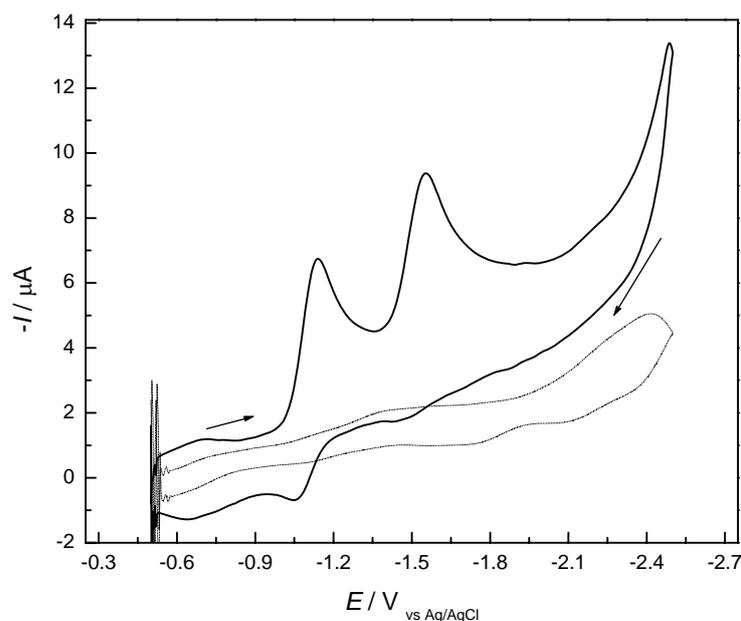


Figura 44: Voltamograma cíclico do OCR em dimetilformamida (DMF), análogo ao difenilfulveno.

Na **seção 4.1** do presente trabalho observa-se a presença de um único pico no sentido da redução e nenhum pico no sentido da oxidação pela técnica de VC. Este comportamento é devido a presença de grupos doadores de prótons presentes no eletrólito de suporte.^[70, 71] (meio tampão BR e etanol 8:2, pH4,4).

Em solventes com grande disponibilidade de prótons, as reações ocorrem mais rápida do que as observados em meio aprótico^[71, 72]. O aumento na velocidade da reação é justificado pela melhor solvatação do intermediário radical-ânion em meio de maior polaridade^[72].

A reação se inicia pela transferência de um elétron para a formação do radical-ânion (instável em meio prótico). O radical-ânion formado pode levar à formação de um dímero ou também poderá sofrer protonação, seguida por imediata redução do radical protonado produzindo um monômero saturado. Sabe-se que em solventes apróticos a dimerização

⁷⁰ Guidelli, R.; Piccardi, G.; Moncelli, M.R. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 129, p. 373-378, 1981

⁷¹ Zimmer, J. P.; Richards, J. A.; Turner, J. C.; Evans, D. H. *Analytical Chemistry*, vol 43, p. 1000-1006, 1971

⁷² Fussing, I.; Hammerich, O.; Hussain, A.; Nielsen, M. F.; Utlej, J. H. P. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 52, p. 328-337, 1998

pode ser uma das reações preferenciais, porém na presença de um doador de prótons, a hidrogenação torna-se a principal rota ^[73].

Em meio prótico há total ausência de corrente de oxidação; e pela alta velocidade com a qual ocorre a reação, os dois picos de redução encontram-se muito próximos, sendo observado somente um sinal no voltamograma cíclico ^[72].

Os experimentos de eletrólises de longo tempo em potencial controlado são, em sua maior parte, conduzidos com a aplicação dos potenciais obtidos após os picos de redução apresentados pela espécie em estudo. O produto da eletrólise foi obtido após a aplicação do potencial de -1,6V vs Ag/AgCl durante 5 horas e 30 minutos em eletrodo de carbono vítreo e eletrólito de ACN com sal quaternário de TTB pela técnica de VC, potencial este referente ao primeiro pico de redução do OCR (**Figura 45**).

Durante a varredura de potencial, observou-se o aparecimento de uma coloração violeta intensa na região em torno do eletrodo quando este atinge o valor do primeiro pico de redução.

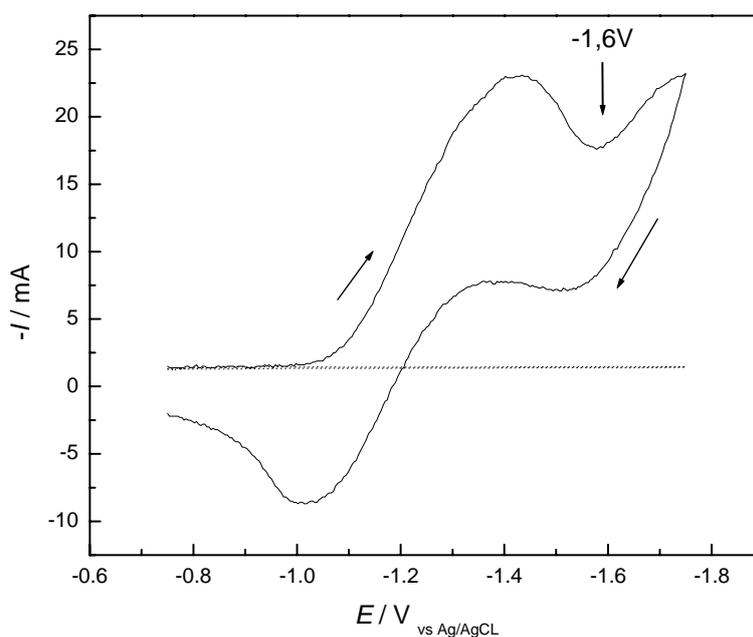


Figura 45: Voltamograma cíclico de uma solução de 50 mL de OCR 0,012 mol L⁻¹ em 0,153 mol L⁻¹ de TTB em ACN, utilizando eletrodo de carbono vítreo com área de 4 cm². $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

⁷³ Curilazo, R. **Redução eletroquímica de 3,3'-(1, X – fenileno) – bis – (2 – propenoatos de etila)**. 2006. 158 f. Dissertação (Mestrado em química, área Química Orgânica), Universidade de São Paulo, São Paulo - SP

Durante a realização do experimento de eletrólise foi observada a formação de uma coloração violeta intensa na superfície do eletrodo de carbono vítreo com a aplicação do potencial (Figura 46b) e esta permanece por um longo período fazendo com que a solução obtenha uma coloração avermelhada no final do experimento (Figura 46c).

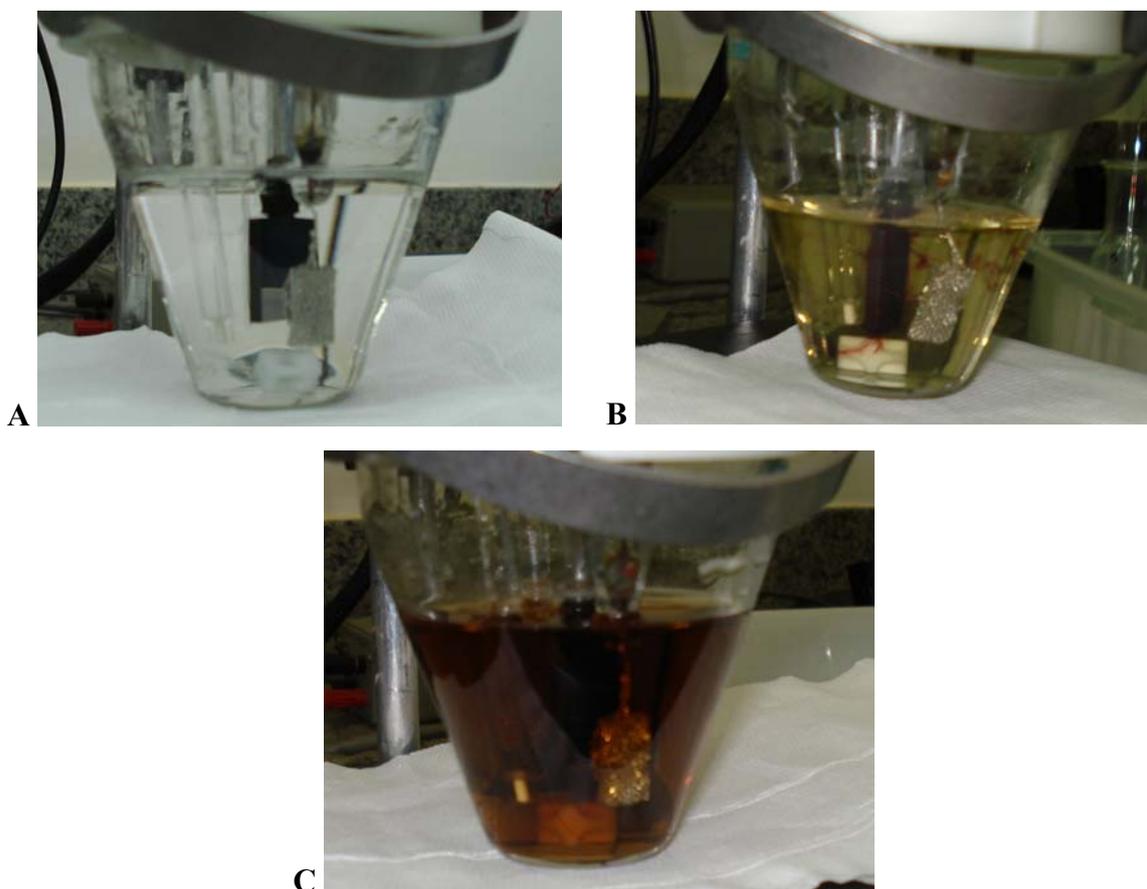


Figura 46: Fotos ilustrativas no momento antes do início da eletrólise (A), após 40min de eletrólise (B), e após 5h de eletrólise (C).

Na **Figura 47** são mostradas as respostas de corrente versus tempo para uma eletrólise de longo tempo de uma solução de 50 mL de OCR $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,153 \text{ mol L}^{-1}$ de TTB em ACN.

Pode ser observada, nesta figura, uma diminuição da corrente no início da eletrólise e depois uma corrente aproximadamente constante com o tempo. A oscilação na corrente deve-se ao fato que a eletrólise foi conduzida com agitação da solução com barra magnética e borbulhamento constante de gás nitrogênio para que não ocorresse saturação do eletrodo durante a eletrólise. A diminuição inicial da corrente ocorre por estar havendo

Estudo eletroquímico e determinação eletroanalítica do filtro solar octocrileno em cosméticos e urina

consumo do OCR (material de partida), e também pela inativação de alguns sítios na superfície do eletrodo.

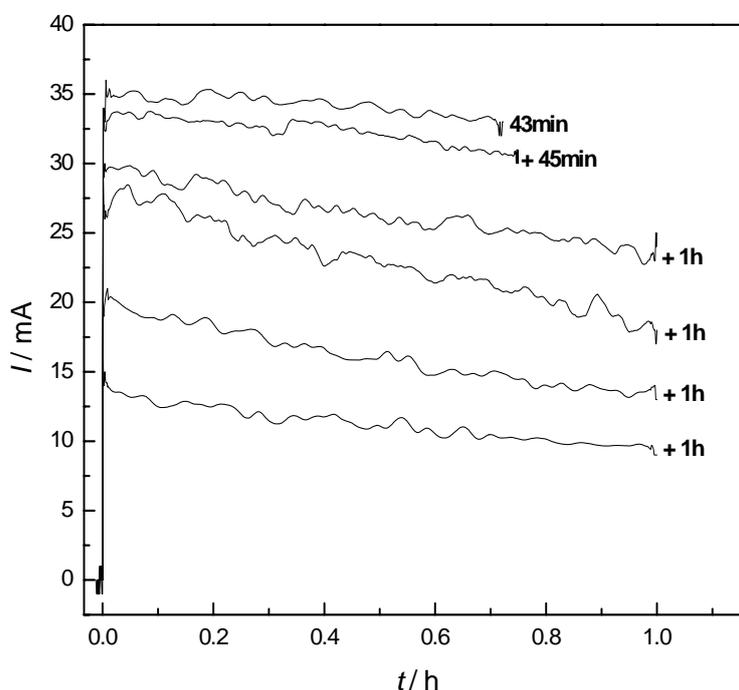


Figura 47: Corrente vs tempo para uma eletrólise de uma solução de 50 mL de OCR $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,153 \text{ mol L}^{-1}$ de TTB em ACN, sob superfície do eletrodo de carbono vítreo de 4 cm^2 de área.

A cada hora de eletrólise realizada era obtido um voltamograma cíclico para observar a corrente de pico de redução do OCR, até que o mesmo apresentasse um valor aproximado de 10% comparado à corrente de pico obtida antes do início do experimento (**Figura 48**).

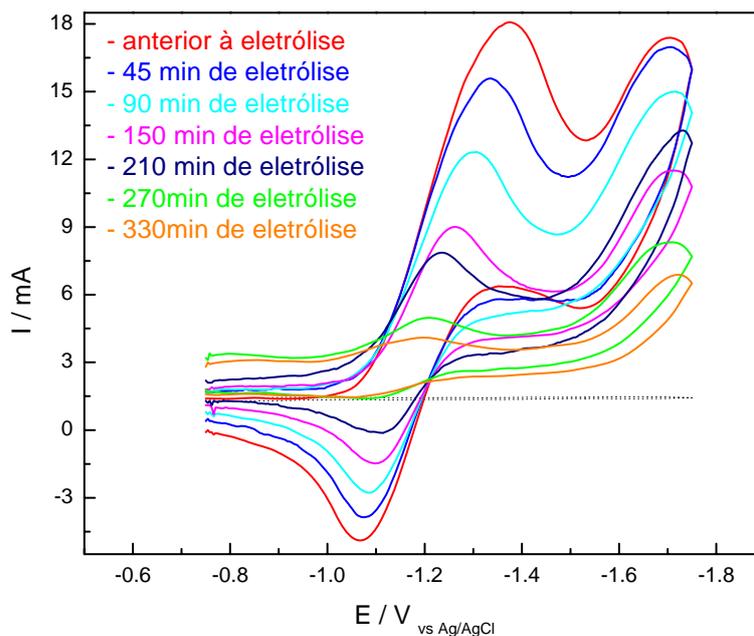


Figura 48: Voltamogramas cíclicos realizados após cada hora de eletrólise. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.1 IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO DA ELETRÓLISE

4.3.1.1 DISCUSSÃO DOS DADOS ESPECTRAIS DE INFRAVERMELHO, RMN ^1H (300MHz) E ^{13}C (75MHz)

O Octocrileno (OCR) é um composto orgânico que possui em sua estrutura um carbono quiral, pois não se encontra elemento de simetria na molécula. A presença do centro quiral faz com que esse composto possua um par de enantiômeros que são estereoisômeros que diferem somente no arranjo espacial de seus átomos, ou seja, são a imagem especular (não superponível) um do outro. De acordo com o sistema de Cahn, Ingold e Prelog ^[74] podemos atribuir a nomenclatura **R** e **S** para o OCR como na **Figura 49**.

⁷⁴ SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C., **Química Orgânica**, v. 1 e 2, 8ª Ed, Brasil, LTC, 2006

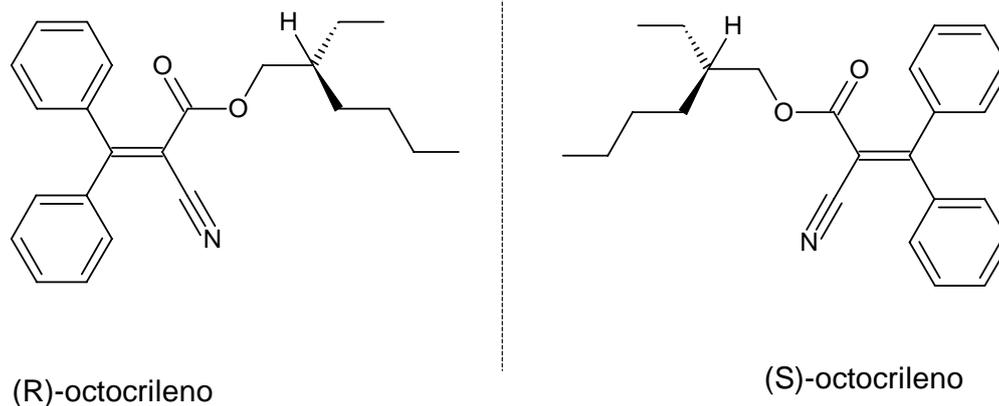


Figura 49: Representação do OCR no sistema de Cahn, Ingold e Prelog.

O espectro de Infravermelho do OCR (**Figura 50**) apresentou bandas acima de 3000 cm^{-1} atribuídas ao estiramento carbono-hidrogênio do anel aromático ($\nu_{\text{C-H}}$), além de outras bandas como os sinais em 1450 e 1598 cm^{-1} referente ao estiramento carbono-carbono do anel e as duas bandas em 700 e 752 cm^{-1} característico de compostos aromáticos monossustituídos. A banda em 2248 cm^{-1} está relacionada à presença da nitrila ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), além da banda intensa em 1741 cm^{-1} característica de carbonila de éster insaturado ($\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{OR}}$). Já o sinal em 1247 cm^{-1} está relacionado ao estiramento da ligação carbono-oxigênio ($\nu_{\text{C-O}}$). O conjunto de bandas entre 2858 - 2958 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação carbono-hidrogênio alifática. Podemos ainda observar uma banda de baixa intensidade em 1660 cm^{-1} característica do estiramento carbono-carbono do alceno tetrassustituído.

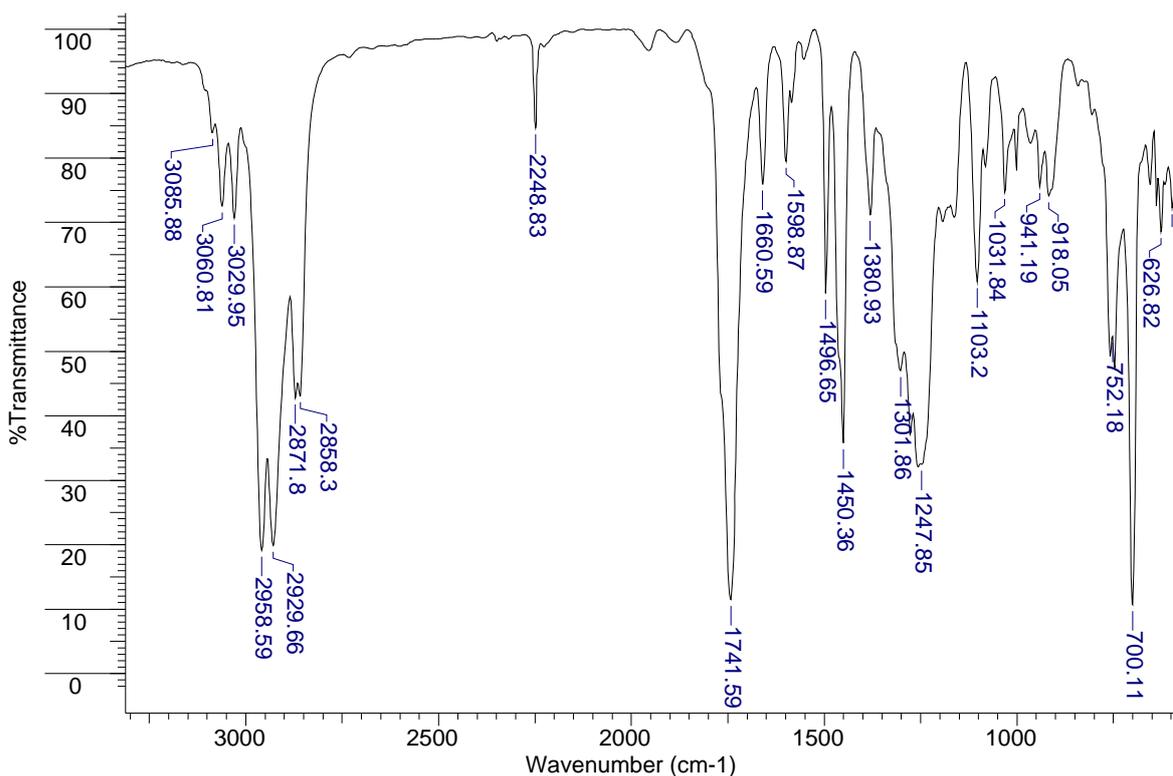
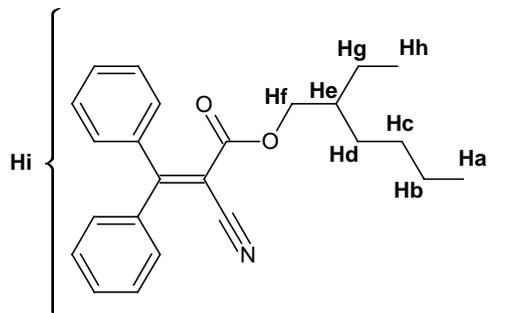


Figura 50: Espectro de Infravermelho do Octocrileno.

O OCR também foi caracterizado por técnicas de RMN, e os dados espectrais de RMN ^1H para o OCR encontram-se na **Tabela 27**.

A análise do espectro de RMN ^1H demonstrou que os sinais na região de campo baixo (7,14-7,48 ppm) são referentes aos dez hidrogênios dos dois grupamentos fenila. A presença de um centro quiral no carbono ligado ao hidrogênio He torna os demais hidrogênios metilênicos do OCR magneticamente não equivalentes, ou seja, os hidrogênios ligados ao mesmo carbono não apresentam o mesmo deslocamento químico sob condições de simetria e são diferenciados no espectro de RMN ^1H . Assim, por exemplo, o conjunto de sinais em torno de 4,00 ppm, atribuído aos hidrogênios Hf ligado diretamente ao oxigênio do grupo funcional éster, que deveria apresentar multiplicidade de um dubleto, apresenta-se como um duplo dubleto, pois ocorre o acoplamento do Hf' com os hidrogênios He e Hf''. Assim, esses hidrogênios metilênicos são denominados diastereotópicos, e essa linha de raciocínio também é empregada aos demais hidrogênios metilênicos do OCR.. Os hidrogênios Ha e Hh são denominados homotópicos, pois acoplam de maneira equivalente como todos os núcleos da mesma molécula e no octocrileno apresentam-se como tripletos em 0,82 e 0,88 ppm respectivamente.

Tabela 27: Dados espectrais de RMN ^1H (300MHz) do Octocrileno.

Tipo de Hidrogênio	nº de Hidrogênio	Deslocamento químico ($\delta = \text{ppm}$)
Ha	3	0,82 (triplete, $J = 7,4\text{Hz}$)
Hb (Hb' e Hb'')	2	1,21-1,28 (multiplete)
Hc (Hc' e Hc'')	2	1,21-1,28 (multiplete)
Hd (Hd' e Hd'')	2	1,21-1,28 (multiplete)
He	1	1,45 (hepteto, $J = 5,7\text{Hz}$)
Hf (Hf' e Hf'')	2	3,97-4,07 (duplo dublete)
Hg (Hg' e Hg'')	2	1,21-1,28 (multiplete)
Hh	3	0,88 (triplete, $J = 6,8\text{Hz}$)
Hi	10	7,14-7,48 (multiplete)

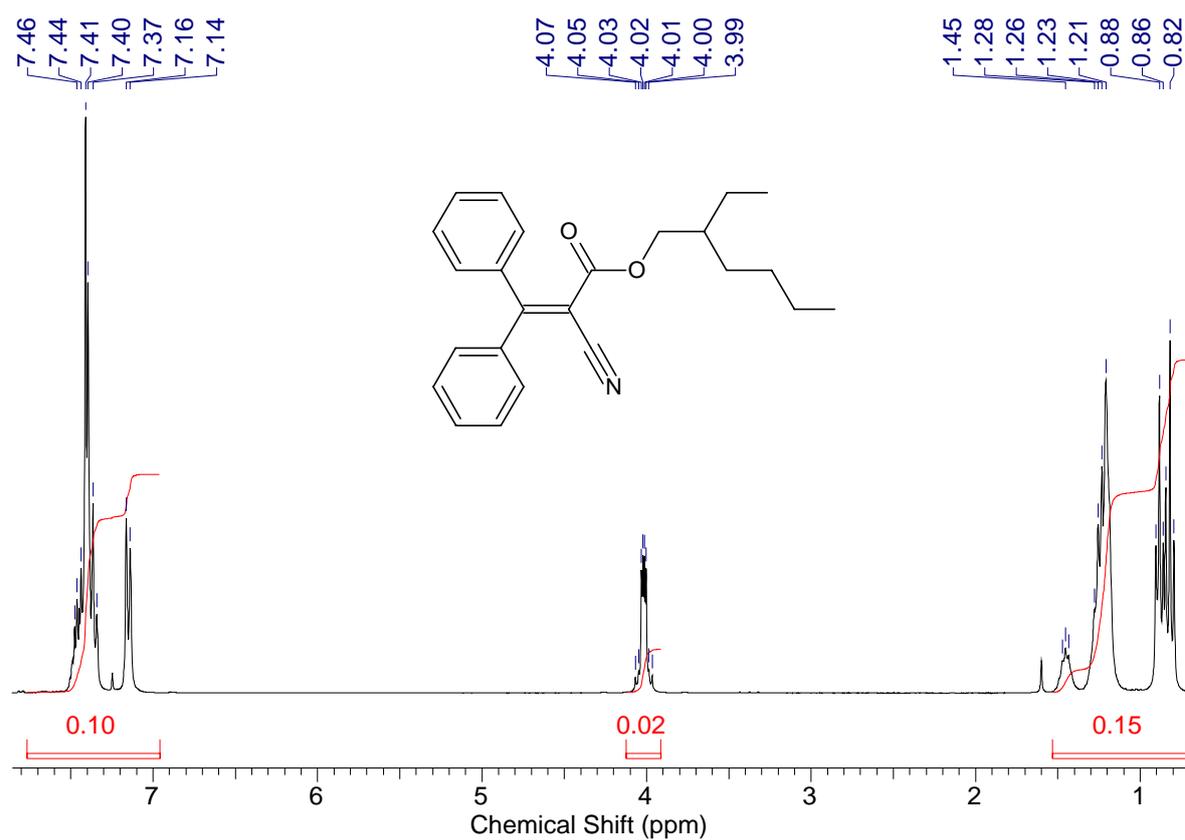
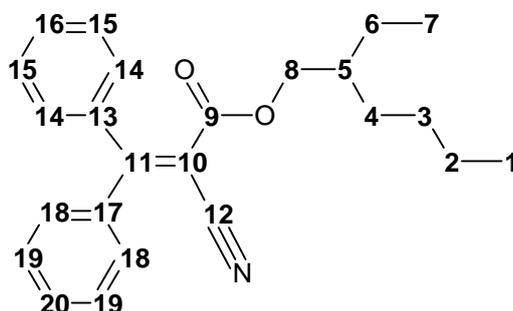


Figura 51: Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do Octocrileno.

A seguir temos os dados espectrais de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN ^{13}C) para o OCR (**Tabela 28**).

Tabela 28: Dados espectrais de RMN ^{13}C (75 MHz) do Octocrileno.

Tipo de Carbono	nº de Carbono	Deslocamento químico ($\delta = \text{ppm}$)
C-1	1	13,95 (CH ₃)
C-2	1	22,81 (CH ₂)
C-3	1	28,78 (CH ₂)
C-4	1	30,03 (CH ₂)
C-5	1	38,48 (CH)
C-6	1	23,41 (CH ₂)
C-7	1	10,84 (CH ₃)
C-8	1	68,47 (CH ₂)
C-9	1	162,84 (C)
C-10	1	104,11 (C)
C-11	1	168,71 (C)
C-12	1	116,69 (C)
C-13	1	138,62 (C)
C-14	2	128,19 (CH)
C-15	2	129,21 (CH)
C-16	1	128,42 (CH)
C-17	1	138,30 (C)
C-18	2	130,15 (CH)
C-19	2	131,29 (CH)
C-20	1	130,26 (CH)

No espectro de RMN ^{13}C (**Figura 52**) podemos observar a presença dos sinais na região de campo alto atribuídos aos carbonos alquílicos (C1 ao C7). Um pouco mais desprotegido no espectro temos o sinal em 68,47 ppm referente ao carbono C-8 e entre 128-139 ppm os sinais estão atribuídos aos doze carbonos aromáticos. O espectro de DEPT (**Figura 53**) demonstrou a presença de seis carbonos quaternários, sendo que os sinais em 104,11 e 168,71 ppm foram relacionados aos carbonos do alceno (C-10 e C-11 respectivamente). Já o carbono da nitrila (C-12) apresentou deslocamento químico em 116,69 ppm e a carbonila de éster (C-9) em 162,84 ppm.

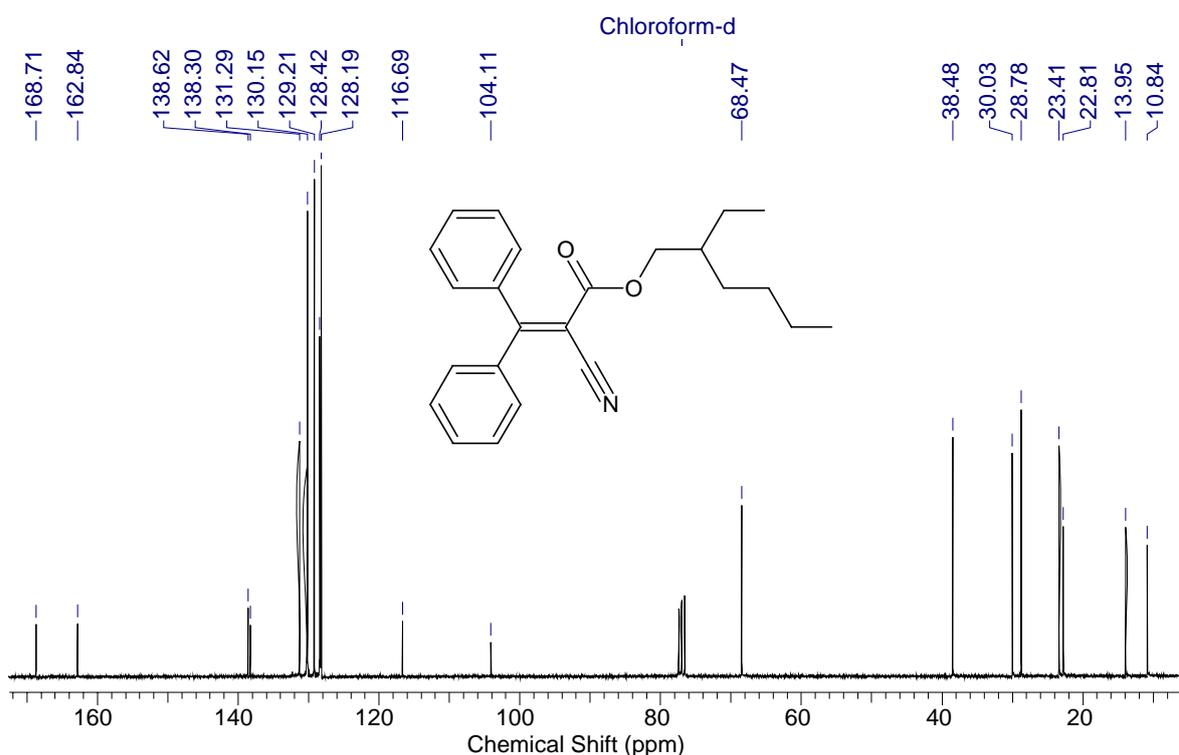


Figura 52: Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do Octocrileno.

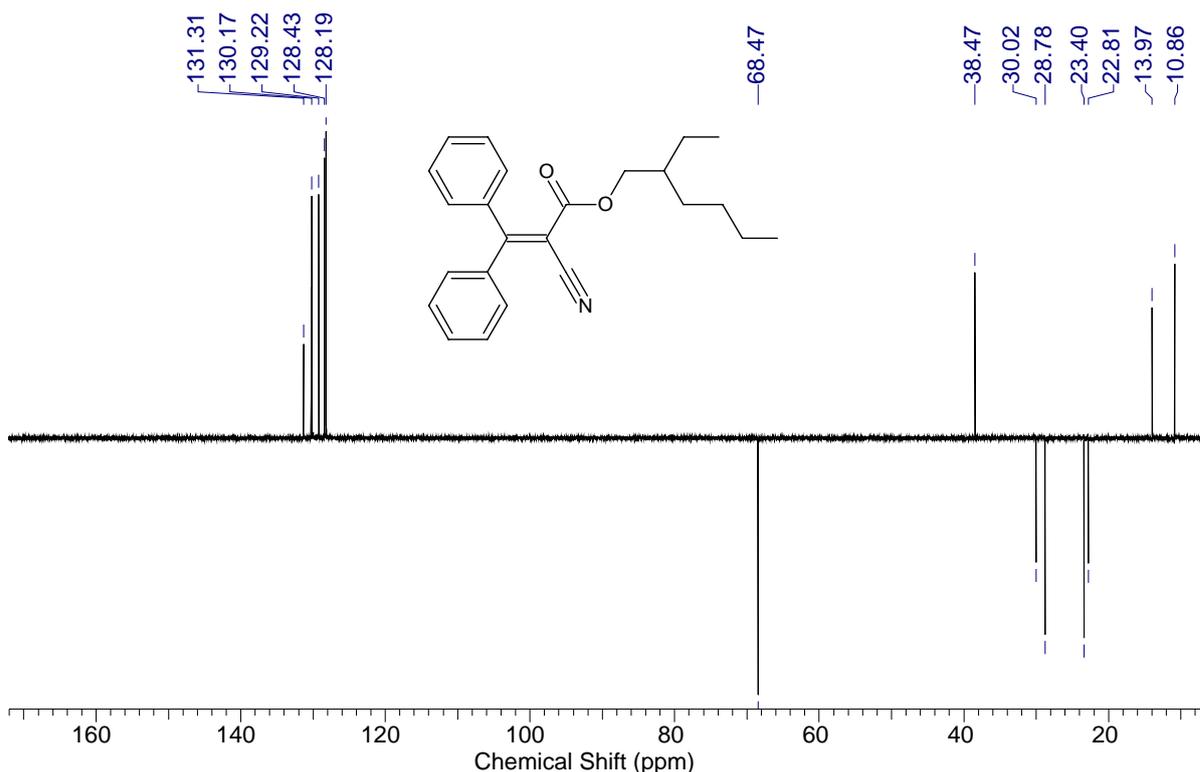


Figura 53: Espectro DEPT 135 do Octocrileno.

Pela estrutura do OCR a redução poderia estar ocorrendo tanto no alceno como na nitrila ou na carbonila. Pelo espectro de Infravermelho do produto de eletrólise podemos observar a presença da banda intensa da carbonila em 1731 cm^{-1} descartando a possibilidade da redução da mesma. Outra banda importante está em 2216 cm^{-1} referente ao estiramento da nitrila, além das bandas características de compostos aromáticos (acima de 3000 cm^{-1}) (**Figura 54**). É importante destacar o desaparecimento da banda em 1660 cm^{-1} característica de alceno tetrassubstituído.

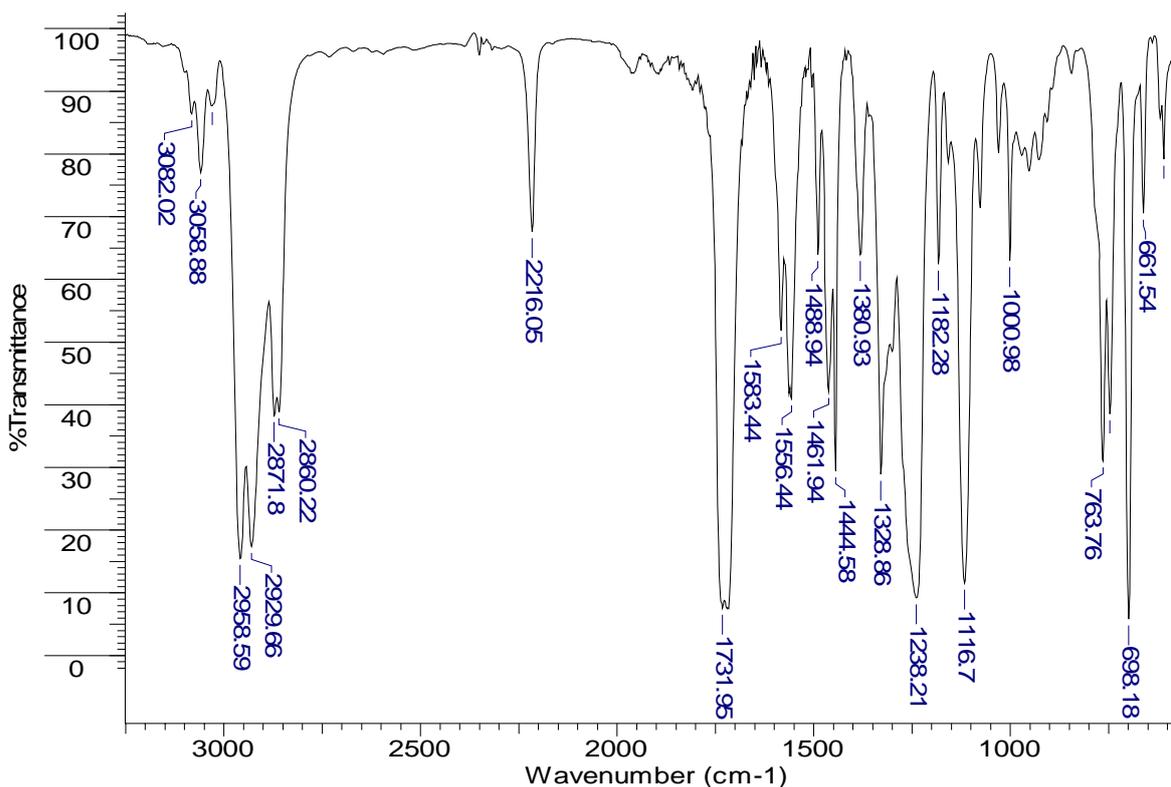


Figura 54: Espectro de Infravermelho do produto de eletrólise.

Assim, com base nestes indícios, acreditamos que a redução esteja ocorrendo com o alceno do OCR como demonstrado na equação da **Figura 55**. O OCR está em uma mistura racêmica e após a sua redução, de acordo com a equação abaixo, há a formação de outro centro quiral sem nenhum controle estereoquímico para se realizar uma síntese enantiomérica. Portanto, é esperada a formação de quatro produtos de eletrólise, sendo dois pares de enantiômeros (I e II ; III e IV).

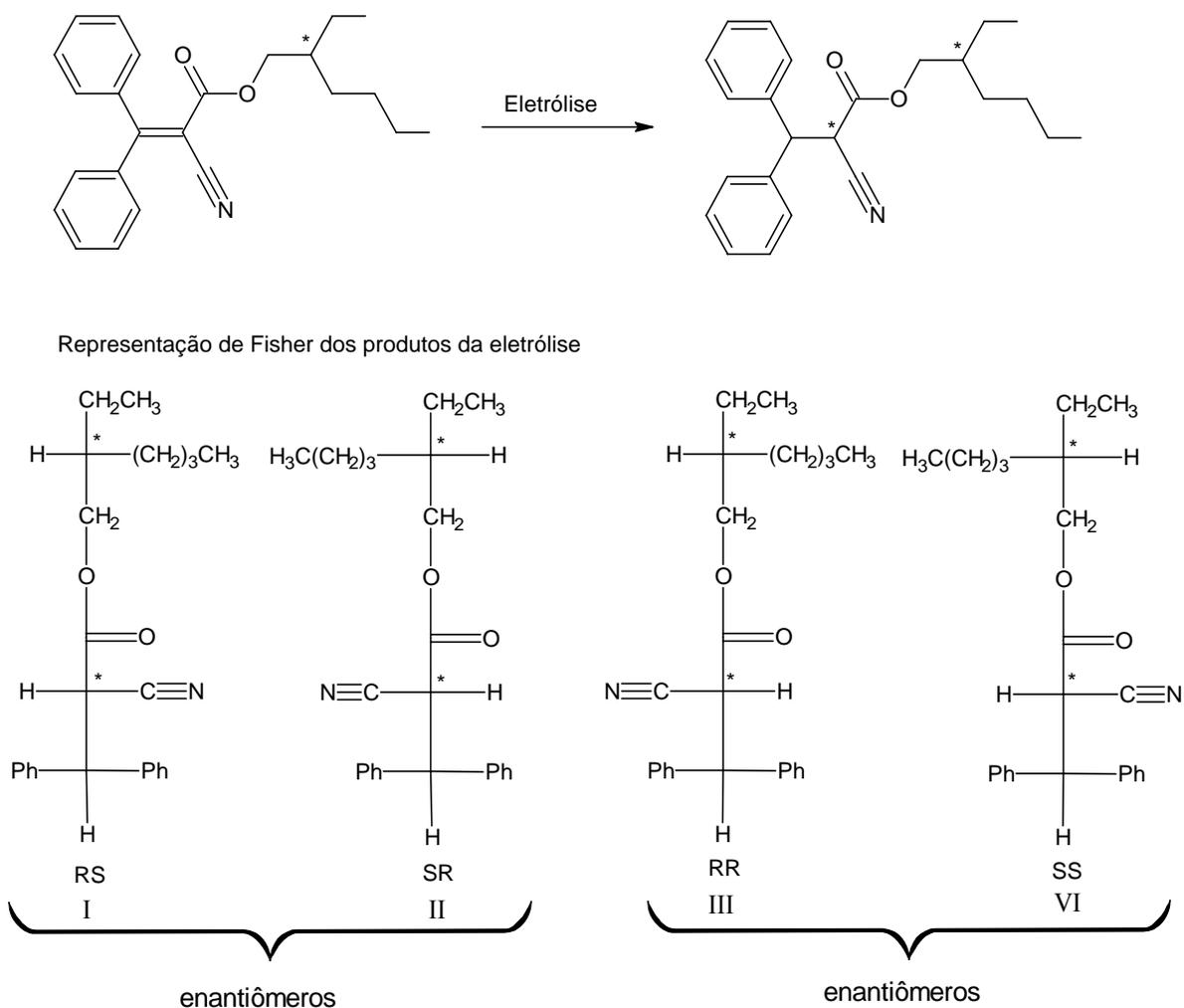
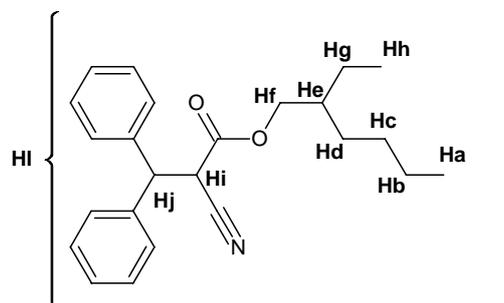


Figura 55: Equação da reação de eletrólise do OCR e a representação de Fisher para os produtos.

A análise por RMN ^1H confirmou a redução do alceno com o aparecimento de sinais atribuídos aos hidrogênios alquílicos H_i e H_j que apresentam a multiplicidade de um duplete com deslocamento químico de 4,17 e 4,66 ppm respectivamente, possuindo $J = 8,6$ Hz (**Figura 56**). Na **Tabela 29**, temos os deslocamentos químicos dos hidrogênios do produto de eletrólise.

Tabela 29: Dados espectrais de RMN ^1H (300 MHz) do produto de eletrólise.

Tipo de Hidrogênio	nº de Hidrogênio	Deslocamento químico ($\delta = \text{ppm}$)
Ha	3	0,71 (triplete, $J = 7,3\text{Hz}$)
Hb (Hb' e Hb'')	2	1,11-1,18 (multiplete)
Hc (Hc' e Hc'')	2	1,11-1,18 (multiplete)
Hd (Hd' e Hd'')	2	1,11-1,18 (multiplete)
He	1	1,30-1,38 (multiplete, $J = 5,7\text{Hz}$)
Hf (Hf' e Hf'')	2	3,81-3,94 (duplo dublete)
Hg (Hg' e Hg'')	2	1,11-1,18 (multiplete)
Hh	3	0,80 (triplete, $J = 6,9\text{Hz}$)
Hi	1	4,17 (dublete, $J = 8,6\text{Hz}$)
Hj	1	4,66 (dublete, $J = 8,4\text{Hz}$)
HI	10	7,17-7,35 (multiplete)

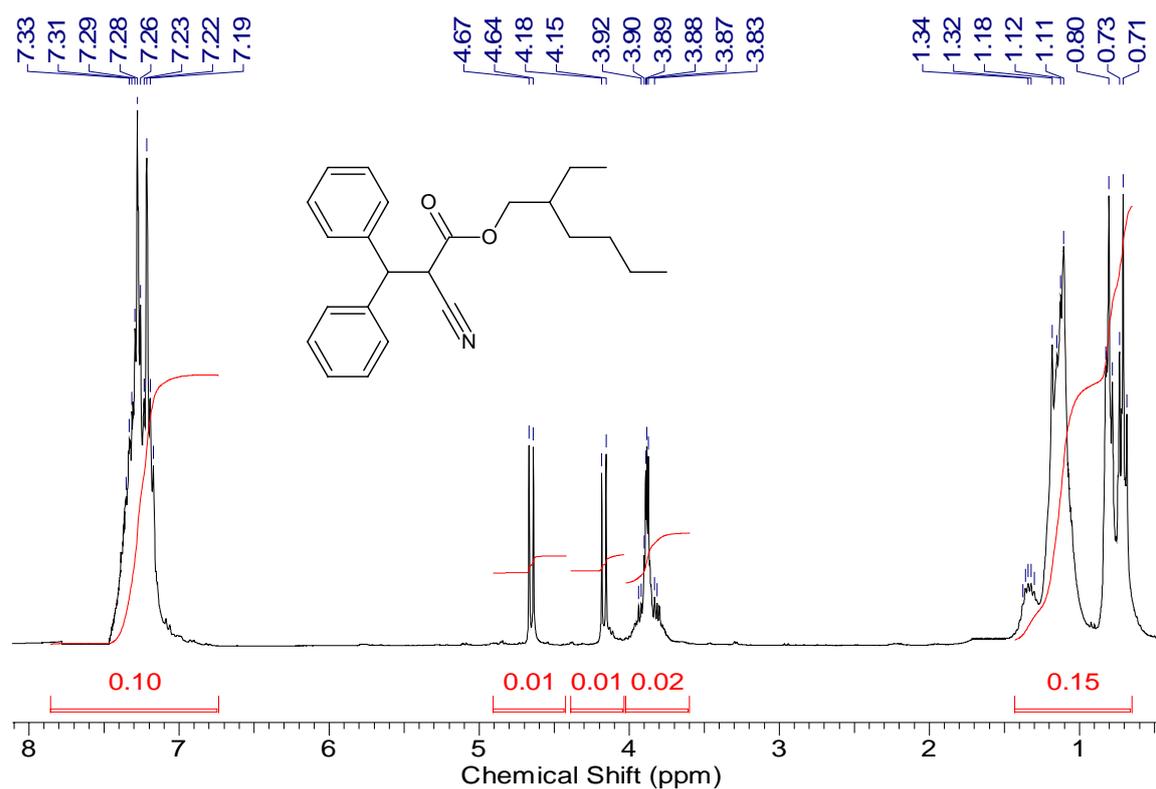
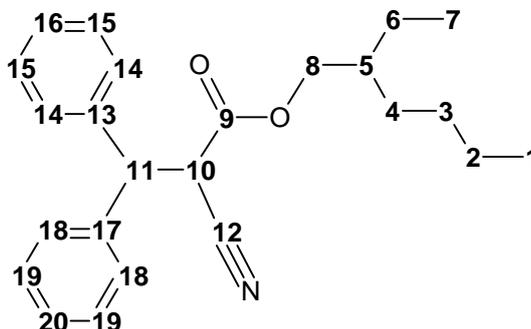


Figura 56: Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do produto de eletrólise.

Na **Tabela 30** temos os valores de deslocamentos químicos dos carbonos do produto de eletrólise obtidos pela técnica de RMN ^{13}C .

Tabela 30: Dados espectrais de RMN ^{13}C (75 MHz) do produto de eletrólise.

Tipo de Carbono	n° de Carbono	Deslocamento químico ($\delta = \text{ppm}$)
C-1	1	13,98 (CH ₃)
C-2	1	22,83 (CH ₂)
C-3	1	28,75 (CH ₂)
C-4	1	30,00 (CH ₂)
C-5	1	38,50 (CH)
C-6	1	22,38 (CH ₂)
C-7	1	10,81 (CH ₃)
C-8	1	69,07 (CH ₂)
C-9	1	165,18 (C)
C-10	1	43,62 (CH)
C-11	1	50,97 (CH)
C-12	1	115,67 (C)
C-13	1	139,35 (C)
C-14	2	127,09 (CH)
C-15	2	127,70(CH)
C-16	1	127,23 (CH)
C-17	1	138,76 (C)
C-18	2	128,86 (CH)
C-19	2	128,19 (CH)
C-20	1	128,57 (CH)

A análise do espectro de RMN ^{13}C demonstra claramente a ausência dos sinais atribuídos aos carbonos vinílicos do OCR e podemos perceber que houve o aparecimento de dois sinais na região de alquílicos atribuídos aos carbonos C-11 (43,62 ppm) e C-12 (50,97 ppm). Continuando a interpretação do espectro, atribuímos o sinal em 115,65 ppm para o carbono quaternário da nitrila (C-12). Temos ainda, na região de campo baixo do espectro outro sinal de carbono quaternário atribuído à carbonila do éster (C-9) apresentando deslocamento químico de 165,18 ppm (**Figura 57** e **Figura 58**).

Assim, através dessas análises espectroscópicas podemos afirmar que o alceno é o grupo funcional que está sendo reduzido nos ensaios eletroquímicos.

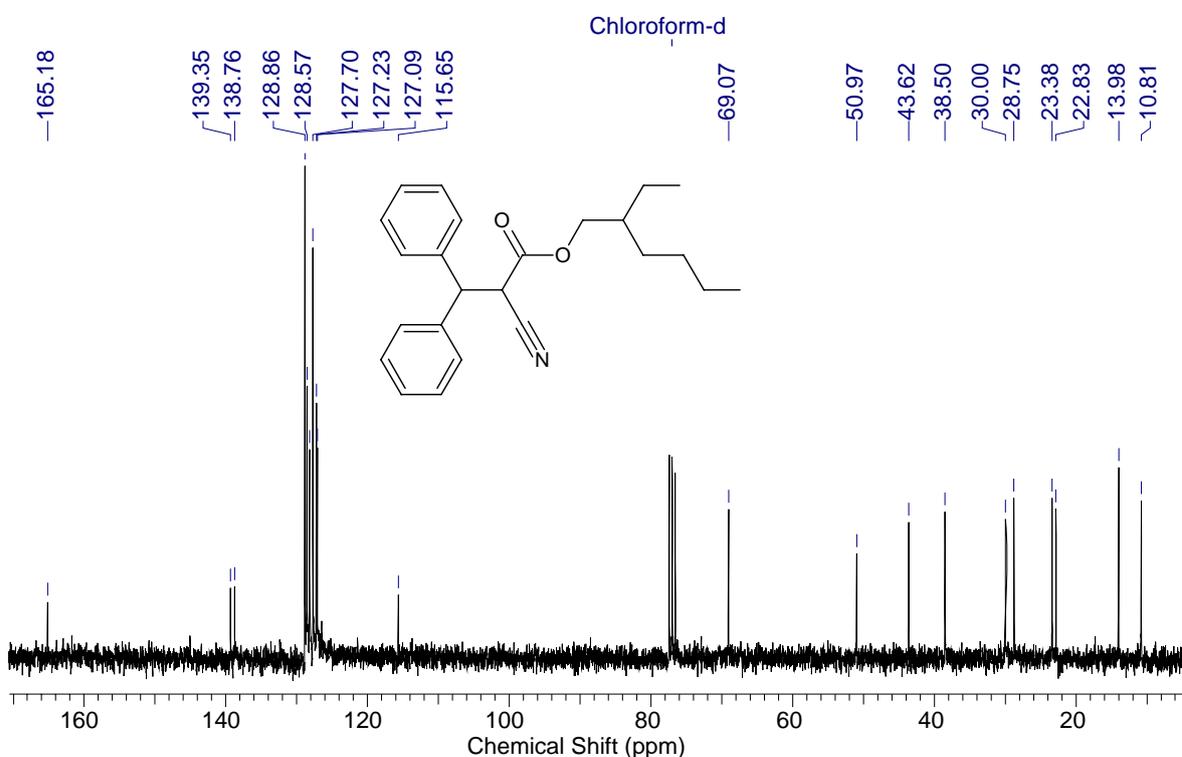


Figura 57: Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz) do produto de eletrólise.

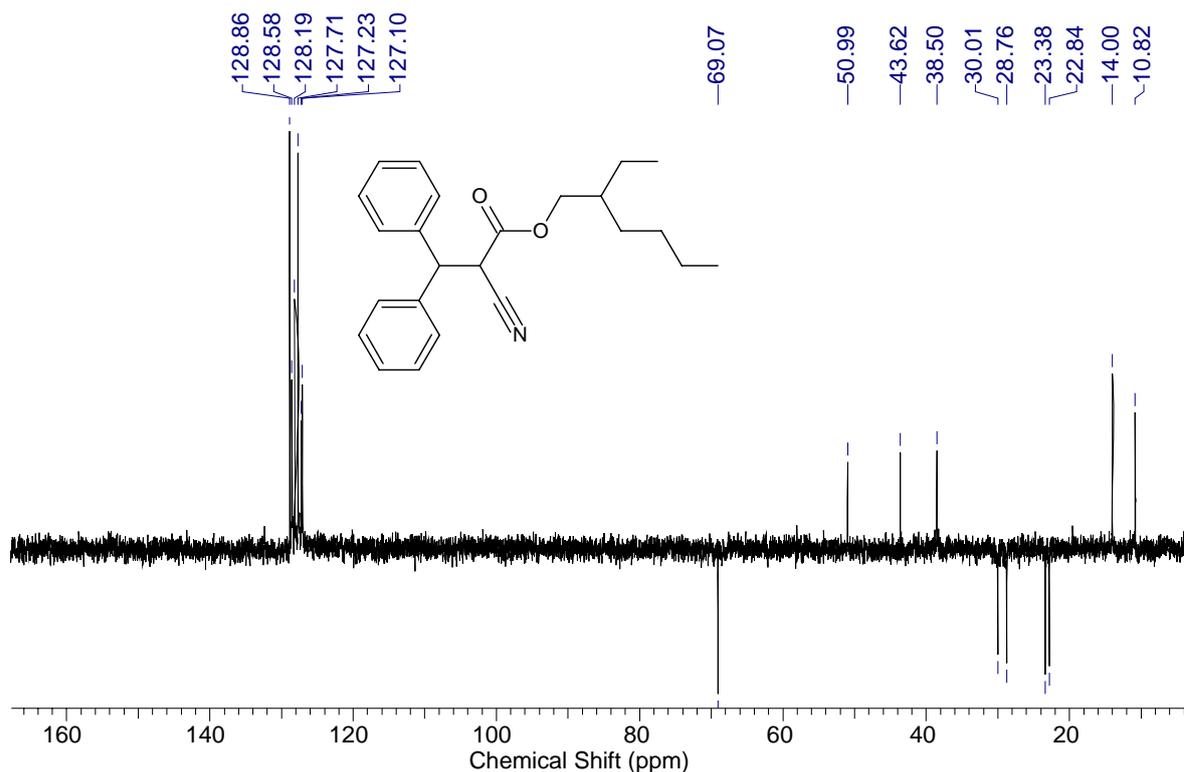


Figura 58: Espectro DEPT 135 do produto de eletrólise.

A confirmação de que a redução ocorreu pôde ser identificada por VOQ realizada em eletrodo de carbono vítreo, em tampão BR e etanol (7:3) pH 5,5 (**Figura 59**). Neste experimento preparou-se uma solução com o produto da eletrólise e outra solução com o padrão de OCR. As soluções foram preparadas com a mesma massa e diluídas em volumes iguais.

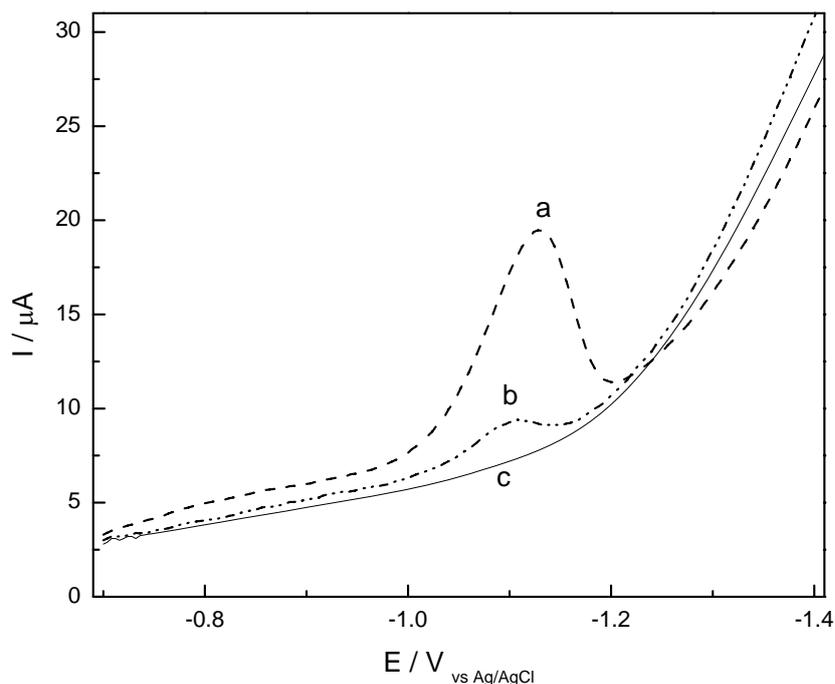


Figura 59: Voltamograma de onda quadrada de comparação entre OCR antes (a) e após (b) a eletrólise; (c) branco. Soluções preparadas nas mesmas condições

A corrente que surge no voltamograma **b** da **Figura 59** deve-se a o fato da eletrólise ter sido realizada até se obter um pico 10% menor que a corrente inicial nos voltamogramas cíclicos (**Figura 48**, seção 4.3), outro fato seria que o produto obtido possuir estrutura semelhante ao OCR, tornando difícil uma purificação mais eficiente; podendo então ter permanecido traços de OCR no produto isolado.

5 CONCLUSÃO

A análise dos critérios de diagnóstico aplicados na caracterização do processo de redução do OCR no intervalo de pH de 2,0 a 9,0; indicou que este filtro solar apresenta um transporte de massa misto até a superfície do eletrodo.

O comportamento voltamétrico do OCR é marcadamente influenciado pelo pH do eletrólito suporte; o aumento do pH proporcionou o deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos; comportamento atribuído à existência íons H^+ envolvidos no processo de redução do OCR. Quanto aos valores de corrente, esta aumenta com o valor do pH do eletrólito suporte.

De acordo com os resultados obtidos para as análises dos critérios que caracterizam o tipo de mecanismo eletródico através da técnica de VC, também foi possível concluir que o processo de redução do OCR é irreversível com envolvimento de dois elétrons e uma reação de pré – protonação, envolvendo um próton.

A redução do OCR foi também comprovada pelo estudo de eletrólise de longo tempo a potencial controlado, onde por meio de métodos de extração e purificação do produto da eletrólise, identificou-se que a redução ocorre no alceno presente na molécula do OCR. Na eletrólise realizada se obteve rendimento de 72,63% do produto principal formado.

Duas metodologias eletroanalíticas foram desenvolvidas para determinação de OCR, ambas utilizando a técnica de VOQ por ser a técnica que apresentou maiores valores de corrente de pico; diferenciando-se pelos eletrodos de trabalho utilizados nas medidas: eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de mercúrio. Para ambas as técnicas foram estudados a influência do pH do meio, bem como os parâmetros existentes na técnica de VOQ, possibilitando dessa forma, uma maior sensibilidade do método.

Sob as condições otimizadas as metodologias eletroanalíticas puderam ser aplicadas com sensibilidade adequada aos níveis de concentração do analito encontrados nas amostras analisadas. As metodologias desenvolvidas também apresentaram bons níveis de recuperação, valores de precisão e exatidão para as determinações do OCR nas amostras protetores solar.

Com a utilização do eletrodo de mercúrio foi possível a aplicação da metodologia desenvolvida para análise do OCR individual e simultaneamente a outros filtros como a Benzofenona-3 e o Octil metóxicinamato, sendo eles também quantificados pela mesma

metodologia; a qual também pôde ser aplicada na determinação do filtro solar OCR em urina humana.

Portanto, esses resultados, aliados a rapidez e custo das análises, confirmam a viabilidade dos métodos analíticos propostos.

6 ATIVIDADES FUTURAS

Os métodos eletroanalíticos propostos para determinação do OCR podem ter seus estudos complementados com experimentos para validação das metodologias, através de todos os parâmetros especificados na literatura, como por exemplo, a comparação com outras metodologias existentes.

A realização de um novo estudo de eletrólise a fim de se conhecer o comportamento que o OCR teria frente à aplicação do segundo potencial de redução; se realmente para este caso ocorreria alguma interferência pela aplicação de um potencial mais negativo.

7 REFERÊNCIAS

1. Garcia, S.; Santos, E. P. **Revista Brasileira Farmacologia**, v. 71, p. 99, 1990
2. Harry, R. G. **Harry 's Cosmeticology – The principles and practic of modern cosmetics**, 6nd ed, Great Britain, Hill Books, v. 1, p. 306-337, 1973
3. Kullavanijaya, P.; Lim, H. W. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 52, p. 937-951, 2005
4. Billhimer, W. L. **Cosmetics & Toiletries**. Ed. Port., São Paulo, v. 1, p. 41-48, 1989
5. Rieger, M. M. **Cosmetics & Toiletries** Ed. Port., São Paulo, v. 1, p. 33-40, 1989
6. Corrêa, M. P.; Dubuisson, P. A.; Plana-Fattori. A. **Photochemistry and Photobiology**, v.78, p. 49-54, 2003
7. Mc Kinlay, A. F.; Diffey, B. L. **CIE Journal**, v. 6, p. 17-22, 1987
8. Diffey, B.L **Physics in Medicine and Biology**., v. 36, p. 299-328, 1991
9. Schueller, R.; Romanowski, P. **Cosmetics & Toiletries**, Ed. Port., São Paulo, v. 12, p. 33 - 40, 1989
10. Johnson & Johnson, **Guia de informações sobre fotoproteção - Guia De Fotoproteção**, Outubro de 2005
11. Atillasoy, E. S.; Seykora, J. T.; Soballe, P. W.; Elenitsas, R.; Nesbit, M.; Elder, D. E. **American Journal of Pathology**, v. 152, p. 1179-1186, 1998
12. Steiner, D. **Cosmetics & Toiletries**, Ed Port, São Paulo, v. 9, p. 26-27, 1997
13. Lautenschlager S.; Wulf, H. C.; Pittelkow, M. **Review**, v. 370, p. 528-537, 2007

14. Mansur, J. S.; Brender, M. N. R.; Mansur, M. C. A.; Azulay, R. D. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 61, p. 121-24, 1986
15. Salvador, A.; Chisvert, A. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, p. 1, 2005
16. Klampfl, C. W.; Leitner, T. **Journal of Separation Science**, v. 23, p. 2424, 2002
17. Kreps, S. I.; Goldemberg, R. L. **Cosmetics Science and Technology**, 2nd ed, p. 2-241, 1972
18. Wolf, R.; Wolf, D.; Morganti, P.; Ruocco, V. **Clinics in Dermatology**, v. 19, p. 452-453, 2001
19. Flor J.; Davolos, M. R.; Correa, M. A. **Química Nova**, v. 30, p. 153-158, 2007
20. ANVISA - Resolução RDC N°. 237 de 22 de agosto de 2002
21. ANVISA – Resolução RDC N°. 161 de 11 de setembro de 2001
22. <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/protetorSolar.asp>, acessado em 14 de dezembro de 2007, 14:40h
23. Cheng, J.; Li, Y-S.; Roberts, R. L.; Walker, G. **Talanta**, v. 44, p. 1807-1813, 1997
24. Souza, D.; Machado, S.A.S.; Avaca, L.A. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003
25. Eiden, F.; Tenczer, J.; Melzer, H. Analysis of the psychopharmaceutical, noxiptilin (Agedal). **Deut. Apoth. Zeitung**, v. 109, p. 1646, 1969
26. Liem, P.H.; Hilderink, H. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 1, p. 341, 1979

27. Musial B.; Sherma, J. **Acta Chromatographica**, v. 8, p. 5, 1998
28. Westgate, E.; Sherma, J. **American Laboratory**, v. 32, p. 13, 2000
29. Masse, O. M.; Herpol, B. M. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 1, p. 101, 1979
30. Masse, O, M.; Herpol, B. M. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 23, p. 259, 2001
31. Ikeda K.; Suzuki, S.; Watanabe, Y. **Journal of Chromatography A**, v. 513, p. 321, 1990
32. Ro, K. W.; Choi, J. B.; Lee, M. H.; Kim, J. W. **Journal of Chromatography A**, v. 688, p. 375-382, 1994
33. Hild, J. **Dtsch. Lebensm. Rundsch.** v. 89, p. 7, 1993
34. Li, J.; Kang, J. X.; Wu, D. N. **Chinese Journal Of Chromatography**, v. 18, p. 462, 2000
35. Dutra, E. A.; Kedor-Hackmann, E. R. M.; Santoro, M. I. R. M. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 24, p. 97-102, 2002
36. Chisvert, A.; Pascual-Martí, M. C.; Salvador, A. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 369, p. 638-641, 2001
37. Potard, G.; Laugel, C.; Baillet, A.; Schaefer, H.; Marty, J. P. **Internacional Journal Pharmaceutical**, v. 189, p. 249-260, 1999
38. Meijer, J.; Lodén, M. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 18, p. 1821-1832, 1995

39. Gaspar, L.R.; Campos, P.M.B.G.M. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 307, p. 123-128, 2006
40. Pattanaargson, S.; Limphong, P. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 23, p. 153-160, 2001
41. Chisvert, A.; Salvador, A. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, p. 15-24, 2005
42. Schakel, D.J.; Kalsbek, D.; Boer, K. **Journal of Chromatography A**, v. 1049, p. 127-130, 2004
43. Felix, T.; Hall, B. J.; Brodbelt, J. S. **Analytica Chimica Acta**, v. 371, p. 195-203, 1998
44. Scurei, D. & Oprea, M. **Revista de Chimie (Bucharest)**, v. 47, p. 564-571, 1996
45. Azevedo, J. S.; Viana, N. S.; Soares, C. D. V. **II Farmaco**, v. 54, p. 573, 1999.
46. Skoog; Holler; Nieman. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ªed, Editora Bookman, 2002, Reimpressão 2006
47. Codognoto, L.; Machado, S.A.S.; Avaca, L.A. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1670-1675, 2002
48. Panigati, M.; Piccone, M.; D'Alfonso, G.; Orioli, M.; Carini, M. **Talanta**, v. 58, p. 481-488, 2002
49. Kotkar, R.; Srivastava, A.K. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 119, p. 524-530, 2006
50. Chang, M-L; Chang, C-M; **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 9, p. 199-206, 2001
51. Wang, L.; Tseng, S. **Analytica Chimica Acta**, v. 432, p. 39-48, 2001

52. Silva, A.P.; Trindade, M.A.; Ferreira, V.S. **Talanta**, v. 68, p. 679-685, 2005
53. Cardoso, J. C.; Armondes, B. M. L.; Araujo, T. A.; Raposo Jr, J. L.; Poppi, N. R.; Ferreira, V. S. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 301-307, 2006
54. Cardoso, J. C.; Armondes, B. M. L.; Galindo Jr, J. B.; Ferreira, V. S. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** v. 63, p. 34-40, 2008
55. Townshend, A.; Wheatley, R. A.; Chisvert, A.; Salvador, A. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 209-215, 2002
56. Mori, K.; Itoh, K.; Suzuki, S.; Nakamura, H. **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 42, p. 60, 1996
57. Narayanan, V. A.; Bello, J. M.; Stokes, D. L.; Vo Dinh, T. **Analisis**, v. 19, p. 307-310, 1991
58. Kawauchi, A. & Ishida, M. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, p. 131-5, 1996
59. Salvador, A.; Gadea, I.; Chisvert, A.; Pascual-Martí, M. C. **Chromatographia**, v. 54, p. 795-797, 2001
60. Salvador A.; Pascual-Martí, M. C.; Adell, J. R.; Requeni, A. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, p. 301-306, 2000
61. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C.H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004
62. Brito, N. M.; Amarante, O. P. J.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. **Pesticidas: R. Ecotoxicol e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003

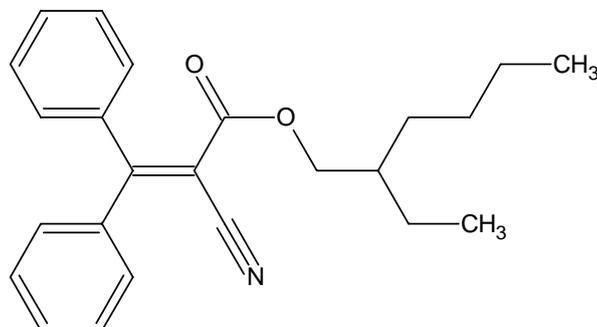
63. Amarante Jr, O. P.; Caldas, E. P. A.; Brito, N. M.; Santos, T. C. R.; Vale, M. L. B. F. **Cadernos de Pesquisas**, v. 11, p. 116-131, 2001.
64. O’Dea, J. J.; Ribes, A.; Osteryoung, J. G. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 345, p. 287-301, 1993
65. BARD, A. J.; & FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods fundamentals and applications**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001
66. Araújo, T. A. **Estudo da redução eletroquímica do ácido clorogênico em meio micelar e desenvolvimento de metodologias para a sua determinação através de técnicas voltamétricas**. 2006. 150 f. Dissertação (Mestrado em química, área Físico-Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.
67. Cardoso, J. C. **Estudo do comportamento eletroquímico do 4-metilbenzilideno cânfora e determinação individual e simultânea na presença de surfactante catiônico**. 2006.175f. Dissertação (Mestrado em Química, área Físico-Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.
68. Beltagi, A.M. **Journal of pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 31, p. 1079-1088, 2003
69. FRY, A. J. **Synthetic Organic Electrochemistry**, New York, Harpers & Row Publishers, 1972
70. Guidelli, R.; Piccardi, G.; Moncelli, M.R. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 129, p. 373-378, 1981
71. Zimmer, J. P.; Richards, J. A.; Turner, J. C.; Evans, D. H. **Analytical Chemistry**, vol 43, p. 1000-1006, 1971
72. Fussing, I.; Hammerich, O.; Hussain, A.; Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 52, p. 328-337, 1998

73. Curilazo, R. **Redução eletroquímica de 3,3'- (1, X – fenileno) – bis – (2 – propenoatos de etila)**. 2006. 158 f. Dissertação (Mestrado em química, área Química Orgânica), Universidade de São Paulo, São Paulo - SP

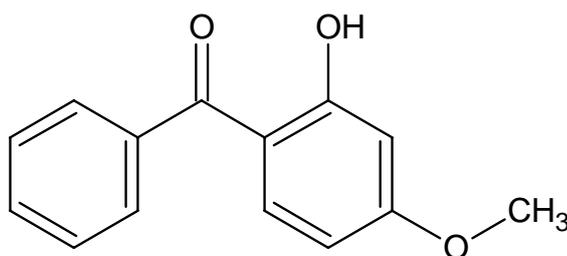
74. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C., **Química Orgânica**, v. 1 e 2, 8ª Ed, Brasil, LTC, 2006

8 ANEXOS

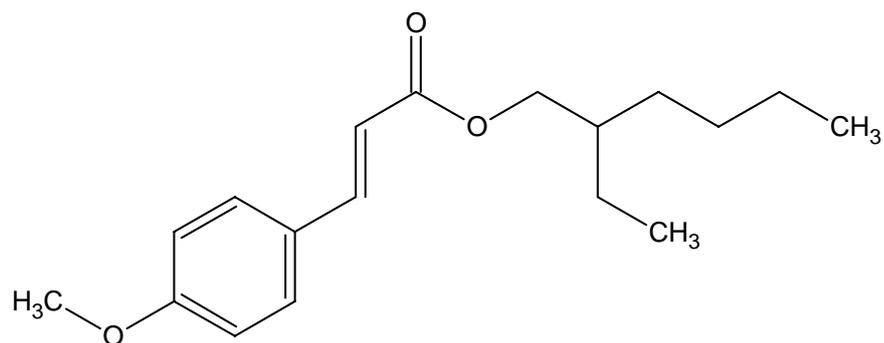
8.1 ESTRUTURA DOS FILTROS SOLARES



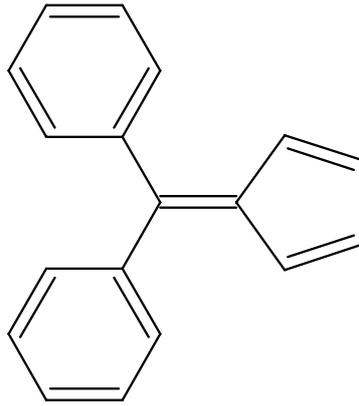
Estrutura 1: Octocrileno



Estrutura 2: Benzofenona-3



Estrutura 3: Octil metóxicinamato



Estrutura 4: Difenilfulveno