



**UFMS**

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

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO  
4-METILBENZILIDENO CÂNFORA E DETERMINAÇÃO  
INDIVIDUAL E SIMULTÂNEA NA PRESENÇA DE  
SURFACTANTE CATIÔNICO**

**Juliano Carvalho Cardoso**

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Valdir Souza Ferreira

**Campo Grande – MS  
2006**



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

**UFMS**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO  
4-METILBENZILIDENO CÂNFORA E DETERMINAÇÃO  
INDIVIDUAL E SIMULTÂNEA NA PRESENÇA DE  
SURFACTANTE CATIÔNICO**

**Juliano Carvalho Cardoso**

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<sup>o</sup>. Dr. Valdir Souza Ferreira

**Campo Grande – MS  
2006**

*Dedico este trabalho a minha  
família, por todo o apoio  
proporcionado durante essa  
jornada.*

---

## AGRADECIMENTOS

- Ü Ao professor Dr. Valdir Souza Ferreira pela orientação cedida, mas principalmente pela paciência, incentivo e a convivência no qual me permitiu aprender valiosos ensinamentos profissionais e pessoais;
  - Ü Ao professor Gilberto Maia pelos conselhos cedidos na realização deste trabalho;
  - Ü A todos os professores do DQI que auxiliaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho;
  - Ü A mestra Tatiane, companheira fiel de curso, equipamento, orientador os meus mais sinceros agradecimentos pela sua colaboração;
  - Ü A Bruna Milca, pela grandiosa ajuda e participação direta na realização deste trabalho;
  - Ü A Dr<sup>a</sup> Merlin por toda a assessoria prestada gratuitamente, mas principalmente pela amizade e o incentivo prestado para a conclusão deste trabalho;
  - Ü Ao Magno por toda a ajuda;
  - Ü Ao João Bosco, Micheli, Sebastião, Simone, Carlão, João Batista, Hebert, Jorge e Émerson pelo companheirismo;
  - Ü A todos os integrantes do LP-5;
  - Ü A Tânia minha paciente parceira, que suportou todos os bons e maus momentos desta jornada ao meu lado;
  - Ü Ao departamento de Química da UFMS pelo apoio institucional;
  - Ü Ao CNPq / PROPP – UFMS pelo apoio financeiro;
-

Ü A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

---

## Ø TRABALHO PUBLICADO

1. CARDOSO, J.C.; ARMONDES, B.M.L.; ARAÚJO, T.A.; RAPOSO, J.L.; POPPI, N. R.; FERREIRA, V.S. Determination of 4-methylbenzilidene camphor in sunscreen by square wave voltammetry in media of cationic surfactant. **Microchemical Journal** Article in Press, Corrected Proof.

## Ø TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

1. **Determinação polarográfica do 4-metilbenzilideno cânfora em amostras de protetores solares.** XXVI Congresso Latinoamericano de Química. 27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador BA, 2004.
  2. **Determinação polarográfica de Benzofenona-3, 4-metilbenzilideno cânfora e metóxicinamato de octila em meio micelar.** 28<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas MG, 2005.
  3. **Determinação eletroanalítica de 4-metilbenzilideno cânfora em protetores solares.** XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica, Londrina PR, 2005.
  4. **Determinação simultânea de filtros solares por voltametria de onda quadrada.** XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica, Londrina PR, 2005.
-

## SUMÁRIO

---

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO</b>	<b>XIV</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	1
1.1.1 RADIAÇÃO UVA	2
1.1.2 RADIAÇÃO UVB	3
1.2 OS TIPOS DE PELE	4
1.3 PENETRAÇÃO DA RADIAÇÃO UV NA PELE	5
1.3.1 EFEITOS NA PELE	6
1.3.2 ENVELHECIMENTO PRECOCE (FOTOENVELHECIMENTO)	6
1.4 PELE IRRITADA E REAÇÕES ALÉRGICAS (FOTOSENSIBILIDADE)	6
1.5 CÂNCER DE PELE	7
1.5.1 CARCINOMA BASOCELULAR	7
1.5.2 CARCINOMA EPIDERMÓIDE	8
1.5.3 MELANOMA	9
1.6 FORMAS DE PROTEÇÃO CONTRA A RADIAÇÃO UV	9
1.7 FILTROS SOLARES	10
1.7.1 FILTROS FÍSICOS	10
1.7.2 FILTROS QUÍMICOS	11
1.8 FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR	13
1.8.1 DETERMINAÇÃO DO FPS	14
1.8.2 METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DO FPS	16
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
2.1 SURFACTANTES	22
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS SURFACTANTES	23

## SUMÁRIO

---

2.2.1	SURFACTANTE ANIÔNICOS -----	23
2.2.2	SURFACTANTES NÃO – ANIÔNICOS -----	23
2.2.3	SURFACTANTES CATIÔNICOS -----	23
2.2.4	OUTROS TIPOS DE SURFACTANTES -----	24
2.3	FENÔMENOS QUE ENVOLVEM OS SURFACTANTES -----	24
2.3.1	ADSORÇÃO -----	24
2.3.2	MICELAS -----	25
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS -----</b>	<b>26</b>
<b>4.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL -----</b>	<b>27</b>
4.1	EQUIPAMENTOS -----	27
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES -----	28
4.3	PROCEDIMENTOS DE MEDIDAS -----	29
4.4	COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS -----	29
4.5	PREPARAÇÃO PARA TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE PROTETORES SOLARES -	31
4.5.1	PROCEDIMENTO DE TRATAMENTO DA AMOSTRA DE URINA -----	31
4.6	ESTUDO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS E VALIDAÇÃO DO MÉTODO -----	32
4.6.1	SENSIBILIDADE -----	32
4.6.2	LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO -----	32
4.6.3	PRECISÃO -----	33
4.6.4	EXATIDÃO -----	33
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO -----</b>	<b>35</b>
5.1	REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO 4-METILBENZILIDENO CÂNFORA -----	35
5.2	EFEITO DA REDUÇÃO DO MBC EM MEIO APRÓTICO -----	42
5.3	INFLUÊNCIA DE SURFACTANTES NA REDUÇÃO DO MBC -----	46
5.4	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO MBC NA PRESENÇA DE BrCTA -----	48
5.4.1	INFLUÊNCIA DO pH -----	48
5.5	COMPORTAMENTO CICLOVOLTAMÉTRICO DO MBC -----	58
5.6	DIAGNÓSTICO DO PROCESSO ELETRÓDICO -----	59
5.6.1	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAL -----	59
5.7	DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA PARA DETERMINAÇÃO DO MBC EM PROTETORES SOLARES E URINA NA PRESENÇA DE BrCTA -----	74
5.7.1	CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO -----	74

## SUMÁRIO

5.7.2	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO BrCTA -----	75
5.7.3	EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO -----	76
5.7.4	EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO-----	78
5.7.5	INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS-----	79
5.7.6	EFEITO DA AMPLITUDE DOS PULSOS-----	80
5.7.7	INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE PULSO -----	81
5.7.8	CURVAS DE ANALÍTICAS-----	83
5.7.9	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO DO MBC EM PROTETORES SOLARES -----	86
5.7.10	DETERMINAÇÃO DO MBC EM URINA -----	91
<b>5.8</b>	<b>DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE FILTROS SOLARES, ATRAVÉS DA VOQ. -----</b>	<b>93</b>
5.8.1	EFEITO DO METANOL NA SEPARAÇÃO DOS PICOS-----	95
5.8.2	EFEITO DO pH-----	97
5.8.3	ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO SURFACTANTE CATIÔNICO-----	100
5.8.4	EFEITO DE OUTROS PARÂMETROS -----	102
5.8.5	CURVAS ANALÍTICAS -----	105
5.8.6	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE FILTROS SOLARES EM AMOSTRA DE PROTETOR SOLAR -----	109
<b>5.9</b>	<b>ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRAFICO DO 4-METILBENZILIDENO CÂNFORA EM MEIO DE SURFACTANTE CATIÔNICO -----</b>	<b>115</b>
5.9.1	AVALIAÇÃO DO pH -----	116
5.9.2	COMPORTAMENTO DO MBC FRENTE A DIVERSOS TIPOS DE SURFACTANTES ----	118
5.9.3	AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BrCTA-----	119
5.9.4	EFEITO DO METANOL AO ELETRÓLITO DE SUPORTE -----	121
5.9.5	AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE METANOL AO ELETRÓLITO DE SUPORTE-----	121
5.9.6	CURVAS ANALÍTICAS -----	123
5.9.7	DETERMINAÇÃO DO MBC EM PROTETORES SOLARES-----	125
<b>5.10</b>	<b>DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL PARA A DETERMINAÇÃO DE FILTROS SOLARES SIMULTÂNEAMENTE --</b>	<b>130</b>
5.10.1	EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH-----	132
5.10.2	EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE CATIÔNICO NA REDUÇÃO DA BENZO, MBC E EHMC.-----	133
5.10.3	AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE METANOL AO ELETRÓLITO DE SUPORTE----	136
5.10.4	CONSTRUÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS DOS FILTROS SOLARES -----	138
5.10.5	DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BENZO, MBC E EHMC EM PROTETOR SOLAR. 142	
<b>5.11</b>	<b>DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL NA DETERMINAÇÃO DO MBC EM PROTETORES SOLARES -----</b>	<b>147</b>
5.11.1	AVALIAÇÃO DA PROPORÇÃO TAMPÃO / METANOL -----	149
5.11.2	INFLUÊNCIA DO pH -----	151
5.11.3	AVALIAÇÃO DE OUTROS PARÂMETROS-----	153
5.11.4	PROCESSOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO-----	153
5.11.5	AMPLITUDE DE PULSO -----	155
5.11.6	CURVA ANALÍTICA -----	156
5.11.7	APLICAÇÃO ANALÍTICA -----	159
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO -----</b>	<b>164</b>

## SUMÁRIO

---

<b>7. ATIVIDADES FUTURAS</b>	<b>167</b>
<b>8. REFERÊNCIAS</b>	<b>168</b>
<b>9. ANEXOS</b>	<b>175</b>
9.1 ESTRUTURAS DOS FILTROS EM ESTUDO	175

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação de Fitzpatrick para o tipo de pele.....	4
Figura 2 : Mecanismo de atuação dos filtros físicos: (A) por reflexão e (B) por espalhamento. ....	11
Figura 3: Mecanismo de atuação dos filtros químicos.....	12
Figura 4: Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em tampão BR 0,04 molL <sup>-1</sup> , em diferentes pHs: (A) pH 2,0; (B) pH 4,0; (C) pH 5,0; (D) pH 6,0; (E) pH 7,0; (F) pH 9,0. (?) primeiro pico e (??) segundo pico $f = 60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .....	36
Figura 5: Comportamento eletroquímico do MBC variando-se o pH do meio onde: (Pico ?) comportamento do primeiro pico e (Pico ??) comportamento do segundo pico.....	37
Figura 6: Comportamento do potencial de pico de redução do MBC para o Pico I e o Pico II, variando-se o pH do meio.....	38
Figura 7: Voltamograma cíclico para uma solução 1,0x10 <sup>-6</sup> molL <sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL <sup>-1</sup> pH 8,5. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .....	39
Figura 8: Voltamogramas cíclicos para uma solução de MBC na concentração de 1,0x10 <sup>-6</sup> molL <sup>-1</sup> em meio de tampão BR 0,04 molL <sup>-1</sup> pH 7,0, onde: (A) varredura do primeiro pico e (B) varredura do segundo pico. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .....	40
Figura 9: Voltamogramas de onda quadrada para a cânfora (A) e do MBC (B) ambos na concentração de 1,0x10 <sup>-6</sup> molL <sup>-1</sup> em meio de tampão BR 0,04 molL <sup>-1</sup> pH 5,0. $f = 60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .....	41
Figura 10: Voltamograma de onda quadrada para a redução do MBC a 1,0x10 <sup>-6</sup> molL <sup>-1</sup> em meio de 0,1 molL <sup>-1</sup> de iodeto de tetrabutilamônio em acetonitrila. $f = 60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .....	42
Figura 11: Voltamogramas de onda quadrada para avaliar o efeito de protonação para solução 1,0x10 <sup>-6</sup> molL <sup>-1</sup> de MBC em meio de 0,1 molL <sup>-1</sup> de iodeto de tetrabutilamônio em acetonitrila. $f = 60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .....	43
Figura 12: Voltamogramas de onda quadrada para o MBC a 1,0x10 <sup>-6</sup> molL <sup>-1</sup> em meio de tampão BR 0,04 molL <sup>-1</sup> pH 7,0 na presença dos surfactantes: catiônico (BrCTA); aniônico (Lauril Sulfato) e neutro (Triton X-100) todos na concentração de 2,74x10 <sup>-5</sup> molL <sup>-1</sup> . $f = 60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .....	47

Figura 13: Efeito da variação do pH no potencial de pico do MBC na presença de BrCTA. ....	49
Figura 14 : Influência do pH na corrente de pico de redução do MBC na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	50
Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 3,0 em diferentes concentrações de BrCTA onde: (A) sem BrCTA; (B) $2,74 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ; (C) $8,22 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ e (D) $1,10 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA.. $f=60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	51
Figura 16: Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 5,0 em diferentes concentrações de BrCTA, onde: (A) sem BrCTA; (B) $2,74 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ; (C) $8,22 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ e (D) $1,10 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. $f=60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	52
Figura 17: Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 7,0 em diferentes concentrações de BrCTA, onde: (A) sem BrCTA; (B) $2,74 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ; (C) $8,22 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ e (D) $1,10 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. $f=60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	54
Figura 18: Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 9,0 em diferentes concentrações de BrCTA, onde: (A) sem BrCTA; (B) $2,74 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ; (C) $8,22 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ e (D) $1,10 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. $f=60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	55
Figura 19: Voltamogramas de onda quadrada para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ em pH 4,0 e 8,5 em diferentes concentrações de LiCl $1,0 \text{ molL}^{-1}$ . $f=60 \text{ Hz}$ ; $a = 20 \text{ mV}$ ; $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	57
Figura 20: Voltamograma cíclico para um solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 7,0 com $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de surfactante BrCTA, onde: (linha contínua) equivale ao MBC e (linha tracejada) branco. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	59
Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ em pH 7,0 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA variando-se a velocidade de varredura de potencial ( $v$ ) 10 a $500 \text{ mVs}^{-1}$ . ....	60
Figura 22: Variação do Epc com $v$ , para uma solução de MBC $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ na presença de BrCTA $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ . ....	66
Figura 23: Variação da $I_p$ com $v^{1/2}$ para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ . ....	67
Figura 24: Variação da $I_p v^{1/2}$ com $v$ para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ . ....	68

- Figura 25: Efeito da variação do Log  $I_p$  em função do  $\log^2$  para uma solução  $1,0 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de MBC na presença de  $2,74 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA. .... 69
- Figura 26: Comportamento do potencial de pico de redução do MBC em função da variação do pH. .... 72
- Figura 27: Influência da variação da concentração de BrCTA na (i) corrente de pico e (?) potencial de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0. .... 75
- Figura 28: Influência do tempo de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0.  $f = 60$  Hz;  $a = 20$  mV;  $v = 297$  mVs<sup>-1</sup>;  $E_{ac} = -0,2$  V. .... 77
- Figura 29: Efeito do potencial de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0.  $f = 60$  Hz;  $a = 20$  mV;  $v = 297$  mVs<sup>-1</sup>;  $t_{ac} = 60$  s. .... 78
- Figura 30: Avaliação da frequência de onda quadrada na corrente de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0.  $a = 20$  mV;  $v = 297$  mVs<sup>-1</sup>;  $t_{ac} = 60$  s;  $E_{ac} = -0,2$  V. .... 80
- Figura 31: Influência da variação da amplitude de pulso na corrente de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0.  $f = 75$  Hz;  $v = 371$  mVs<sup>-1</sup>;  $t_{ac} = 60$  s;  $E_{ac} = -0,2$  V. .... 81
- Figura 32: Influência do incremento de potencial na corrente de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0.  $f = 75$  Hz;  $v = 371$  mVs<sup>-1</sup>;  $a = 20$  mV;  $t_{ac} = 60$  s;  $E_{ac} = -0,2$  V. .... 82
- Figura 33: Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas do padrão de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0 e  $2,74 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA, onde: (a) branco; (b)  $1,0 \times 10^{-8}$ ; (c)  $2,0 \times 10^{-8}$  (d)  $3,0 \times 10^{-8}$  (e)  $4,0 \times 10^{-8}$  (f)  $5,0 \times 10^{-8}$  (g)  $6,0 \times 10^{-8}$  (h)  $7,0 \times 10^{-8}$  (i)  $8,0 \times 10^{-8}$  (j)  $9,0 \times 10^{-8}$  molL<sup>-1</sup>.  $f = 75$  Hz;  $a = 50$  mV;  $t_{ac} = 60$  s;  $E_{ac} = -0,2$  V. 84
- Figura 34: Curva analítica do padrão de MBC. .... 85
- Figura 35: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 15 em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de MBC.  $f = 75$  Hz;  $a = 50$  mV;  $t_{ac} = 60$  s;  $E_{ac} = -0,2$  V. .... 87
- Figura 36: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 20 em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de MBC.  $f = 75$  Hz;  $a = 50$  mV;  $t_{ac} = 60$  s;  $E_{ac} = -0,2$  V. .... 88

- Figura 37: Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 30 em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de MBC.  $f = 75 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $tac = 60 \text{ s}$ ;  $Eac = -0,2 \text{ V}$ . ..... 89
- Figura 38: Voltamogramas de onda quadrada para a determinação do MBC em urina em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de MBC.  $f = 75 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $tac = 60 \text{ s}$ ;  $Eac = -0,2 \text{ V}$ . ..... 92
- Figura 39: Voltamograma de onda quadrada para a redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ . ..... 94
- Figura 40: Voltamograma de onda quadrada para a redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente na presença de  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ . ..... 94
- Figura 41: Voltamogramas de onda quadrada para a avaliação do efeito do metanol na redução dos filtros BENZO, MBC e EHMC na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR pH 5,0 e  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, onde: (A) 10:0; (B) 9:1; (C) 8:2; (D) 7:3; (E) 6:4 e (F) 5:5 mL (v/v).  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ . ..... 96
- Figura 42: Voltamogramas de onda quadrada para variação do pH do eletrólito de suporte na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ . ..... 99
- Figura 43: Voltamogramas de onda quadrada variando o volume de surfactante catiônico BrCTA na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ . ..... 101
- Figura 44: Efeito da variação da amplitude de pulso na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ . ..... 103
- Figura 45: Efeito da variação da frequência de onda quadrada na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0.  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ . ..... 104
- Figura 46: Efeito da variação do incremento de pulso na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ . ..... 105

- Figura 47: Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a construção das curvas analíticas dos filtros BENZO, MBC e EHMC realizado em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente e 2,74x10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA, onde: (a – g) adições sucessivas do padrão de BENZO no intervalo de concentração de 4,0x10<sup>-7</sup> a 1,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup>; (A – G) adições sucessivas do padrão de MBC no intervalo de concentração de 4,0x10<sup>-7</sup> a 1,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup> e (A' - G') adições sucessivas do padrão de EHMC no intervalo de concentração de 4,0x10<sup>-7</sup> a 1,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup> ..... 106
- Figura 48: Curva analítica correspondente ao filtro solar BENZO..... 107
- Figura 49: Curva analítica correspondente ao filtro solar MBC. .... 107
- Figura 50: Curva analítica correspondente ao filtro solar EHMC..... 108
- Figura 51: Voltamogramas de onda quadrada para a amostra de protetor solar FPS 20 realizado em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente e 2,74x10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA, onde: (a; A e A') equivalem a adição da amostra; (b – g) adições sucessivas do padrão de BENZO no intervalo de concentração de 7,43x10<sup>-7</sup> a 1,1x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup>; (B – G) adições sucessivas do padrão de MBC no intervalo de concentração de 5,0 a 9,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup> e (B' - G') adições sucessivas do padrão de EHMC no intervalo de concentração de 1,1 a 1,5x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup>. .... 111
- Figura 52: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar BENZO em amostra de protetor FPS 20. .... 112
- Figura 53: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar MBC em amostra de protetor FPS 20. .... 112
- Figura 54: Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar EHMC em amostra de protetor FPS 20. .... 113
- Figura 55: Polarogramas de pulso diferencial de uma solução de MBC na concentração de 1,0x10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> onde (a) equivale a tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 4,0 e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente e (b) na mesma condição de (a) porém com acréscimo de 8,22x10<sup>-5</sup> molL<sup>-1</sup> de surfactante.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$  ..... 116
- Figura 56: Influência do pH na redução de uma solução 1,0x10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente na presença de 8,22x10<sup>-5</sup> BrCTA, onde: (a) efeito sobre o  $E_p$  e (b) efeito sobre  $I_p$ .  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ . .... 117
- Figura 57: Polarogramas de pulso diferencial para uma solução 1,0x10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 4,0, onde: (A) surfactante aniônico; (B) surfactante neutro e (C) surfactante catiônico.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$  ..... 118

- Figura 58: Efeito da variação da concentração do BrCTA no ( ? ) potencial e na ( ? ) corrente de pico do MBC na concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7/3 mL respectivamente.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .  
..... 120
- Figura 59: Polarogramas de pulso diferencial para a avaliação da variação do metanol no eletrólito de suporte para uma solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA onde: (a) 10:0; (b) 9:1; (c) 8:2; (d) 7:3 e (e) 6:4 mL tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol respectivamente.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .  
..... 122
- Figura 60: Efeito da variação do metanol na ( ? ) corrente de pico e ( ? ) potencial de pico de redução do MBC na concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7/3 mL respectivamente.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .  
..... 123
- Figura 61: Polarogramas de pulso diferencial para construção da curva de calibração do MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente na presença de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, onde: (a) branco; (b-c) adições sucessivas do padrão de MBC no intervalo de concentração  $1,0$  a  $8,0 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ .  
..... 124
- Figura 62: Curva analítica correspondente à variação da concentração de MBC. .... 125
- Figura 63: Polarogramas de pulso diferencial para as análises de uma amostra de protetor solar manipulada FPS 15, nas mesmas condições das curvas analíticas, onde: (a) branco; (b) amostra; (c-f) adições sucessivas dos padrões de MBC. .... 126
- Figura 64: Polarogramas de pulso diferencial para as análises de uma amostra de protetor solar manipulada FPS 20, nas mesmas condições das curvas analíticas, onde: (a) branco; (b) amostra; (c-f) adições sucessivas dos padrões de MBC. .... 127
- Figura 65: Polarogramas de pulso diferencial para as análises de uma amostra de protetor solar comercial FPS 30, nas mesmas condições das curvas analíticas, onde: (a) branco; (b) amostra; (c-f) adições sucessivas dos padrões de MBC. .... 127
- Figura 66: Polarograma de pulso diferencial para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  dos filtros BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente. .... 130
- Figura 67: Polarograma de pulso diferencial para a análise simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 8/2 mL respectivamente na presença de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA. .... 131

Figura 68: Polarogramas de pulso diferencial para a influencia do pH do eletrólito de suporte na redução de uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BENZO, MBC e EHMC na presença de BrCTA. ....	133
Figura 69: Polarogramas de pulso diferencial para adições de surfactantes em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ dos filtros BENZO, MBC e EHMC em tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,0 e metanol (8:2 mL) onde: (A) ausência de BrCTA; (B) $2,74 \times 10^{-5}$ ; (C) $1,37 \times 10^{-4}$ ; (D) $2,74 \times 10^{-4}$ ; (E) $5,49 \times 10^{-4}$ ; (F) $8,32 \times 10^{-4}$ ; (G) $1,37 \times 10^{-3}$ e (H) $2,74 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	135
Figura 70: Polarogramas de pulso diferencial para avaliação da influencia do metanol na redução de uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BENZO, MBC e EHMC em meio de $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA onde: (A) 10:0; (B) 9:1; (C) 8:2; (D) 7:3; (E) 6:4 e (F) 5:5 mL tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,0 e metanol respectivamente. ....	137
Figura 71: Polarogramas de pulso diferencial para a construção das curvas de calibração simultânea dos filtros solares em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente na presença de $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA onde: (a) branco; (b – h) adições sucessivas de BENZO ( $1,0$ a $8,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ); (B – H) adições sucessivas de MBC ( $1,0$ a $8,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ) e (b' – c') adições sucessivas de EHMC ( $1,0$ a $8,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ). ....	139
Figura 72: Curva analítica referente ao filtro solar BENZO. ....	140
Figura 73: Curva analítica referente ao filtro solar MBC. ....	140
Figura 74: Curva analítica referente ao filtro solar EHMC. ....	141
Figura 75: Polarogramas de pulso diferencial para a obtenção das curvas de adição de padrão dos filtros, onde: (a) branco; (b) amostra; (c-e) adições sucessivas do padrão de BENZO; (C-E) adições sucessivas de MBC e (C' – E') adições sucessivas de EHMC. ....	143
Figura 76: Curva de adição de padrão para o filtro solar BENZO. ....	144
Figura 77: Curva de adição de padrão para o filtro solar MBC. ....	144
Figura 78: Curva de adição de padrão para o filtro solar EHMC. ....	145
Figura 79: Influência da concentração do BrCTA na corrente de pico de redução de uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 7,0. ....	148
Figura 80: Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de MBC variando a porcentagem de metanol no meio. ....	149
Figura 81: Efeito da variação de metanol no meio na (? ) corrente de pico e no (O) potencial de pico de redução do MBC. ....	150

Figura 82: Influência da variação do pH do eletrólito de suporte na corrente de pico de redução de uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de MBC.....	151
Figura 83: Comportamento potencial de pico em função da variação do pH do eletrólito de suporte para a redução de uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de MBC. ....	152
Figura 84: Efeito do potencial de deposição na corrente de pico de redução de uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,5 na presença de $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	154
Figura 85: Efeito do tempo de deposição para a corrente de pico de uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,5 na presença de $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	155
Figura 86: Efeito da amplitude na corrente de pico de redução de uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,5 na presença de $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	156
Figura 87: Voltamogramas de pulso diferencial para a obtenção das curvas analíticas do MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,5 na presença de $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA onde: (a) branco; (b – h) adições sucessivas da solução padrão de MBC no intervalo $1,0$ a $8,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ respectivamente. ....	157
Figura 88: Curva de calibração obtida pela adição sucessivas do padrão de MBC. ....	158
Figura 89: Voltamogramas de pulso diferencial para a determinação de MBC em amostra de protetor solar FPS 15 obtidas em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,5 na presença de $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas da solução padrão de MBC no intervalo $1,0$ a $4,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ respectivamente. ....	160
Figura 90: Voltamogramas de pulso diferencial para a determinação de MBC em amostra de protetor solar FPS 20 obtidas em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,5 na presença de $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas da solução padrão de MBC no intervalo $1,0$ a $4,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ respectivamente (g) filtro solar EHMC.....	161
Figura 91: Voltamogramas de pulso diferencial para a determinação de MBC em amostra de protetor solar FPS 30 obtidas em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,5 na presença de $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas da solução padrão de MBC no intervalo $1,0$ a $4,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ respectivamente. ....	162

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de Fitzpatrick e Mínima Dose de Eritema.....	5
Tabela 2: Tipos de Pele e Fatores de Proteção Solar Recomendados .....	13
Tabela 3: Lista dos filtros solares regulamentados pela ANVISA.....	15
Tabela 4: Percentagem dos filtros solares nas embalagens das amostras analisadas.....	30
Tabela 5: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 3,0 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	61
Tabela 6: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 4,0 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	62
Tabela 7: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 5,0 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	62
Tabela 8: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,0 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	63
Tabela 9: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 7,0 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	63
Tabela 10: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 8,0 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	64
Tabela 11: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 9,0 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	64
Tabela 12: Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de MBC em meio de tampão BR $0,04 \text{ molL}^{-1}$ pH 10 na presença de $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de BrCTA. ....	65
Tabela 13: Valores calculados para o número de elétrons envolvidos no processo de redução do MBC.....	70
Tabela 14: Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar MBC. ....	85

Tabela 15: Valores de recuperação das amostras de protetores solares através da técnica de VOQ .....	90
Tabela 16: Valores obtidos para a determinação do MBC em protetores solares através da técnica de VOQ. ....	90
Tabela 17: Valores de recuperação do MBC em urina fortificada.....	92
Tabela 18: Parâmetros quantitativos para a determinação simultânea de filtros solares. ..	109
Tabela 19: Valores recuperados para os filtros solares analisados.....	113
Tabela 20: Comparação dos valores rotulados nas embalagens dos protetores solares com os encontrados pela metodologia VOQ.....	114
Tabela 21: Parâmetros médios obtidos a partir da construção das curvas de calibração. ..	125
Tabela 22: Resultados das curvas de adição de padrão obtidas para os diversos FPS estudados pela técnica de PPD. ....	128
Tabela 23: Comparação dos valores encontrados pela metodologia de PPD com os valores rotulados nas embalagens dos protetores solares. ....	129
Tabela 24: Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar BENZO.....	141
Tabela 25: Valores recuperados para os filtros solares analisados.....	145
Tabela 26: Comparação dos valores rotulados nas embalagens dos protetores solares com os encontrados pela metodologia PPD. ....	146
Tabela 27: Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar MBC. ....	158
Tabela 28: Parâmetros obtidos para a determinação do MBC em amostras de protetores solares.....	163
Tabela 29: Comparação entre os valores de MBC rotulados nas embalagens das amostras com os valores encontrados pela metodologia de VPD. ....	163

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$a$  = coeficiente de transferência eletrônica

$v$  = velocidade de varredura

$\mu\text{A}$  = microampere

$\mu\text{L}$  = microlitro

$\Delta E_p$  = variação do potencial de pico

$a$  = amplitude de pulso

Ag = prata

AgCl = cloreto de prata

BENZO = benzofenona-3

BR = Britton-Robinson

BrCTA = Brometo de cetiltrimetilamônio

CMC = concentração micelar crítica

DPR = desvio padrão

EHMC = etilhexilmetóxicinamato

$f$  = frequência de pulso

$g$  = grama

Hg = mercúrio

Hz = hertz

$I$  = corrente

$I_p$  = corrente de pico

$I_{pa}$  = corrente de pico anódico

$I_{pc}$  = corrente de pico catódico

$I_{pc} \cdot t^{-1/2}$  = função corrente

$k$  = constante estatística

LOD = limite observável de detecção

Log = logarítmico

LOQ = limite observável de quantificação

$m$  = coeficiente angular

MBC = 4-metilbenzilideno cânfora

mL = mililitro

$\text{molL}^{-1}$  = concentração molar

mV = milivolt

$n$  = número de elétrons

nA = nanoampere

PPD = polarografia de pulso diferencial

$r$  = coeficiente de correlação

rpm = rotações por minuto

s = segundo

$S_b$  = estimativa do desvio padrão

V = volt

VC = Voltametria cíclica

VOQ = voltametria de onda quadrada

VPD = voltametria de pulso diferencial

vs = versus

Z = número de prótons

## RESUMO

O 4-Metilbenzilideno Cânfora (MBC) representa um dos mais utilizados filtros solares existentes contra a radiação UVB. Neste trabalho o comportamento eletroquímico desta substância foi avaliado através da técnica de Voltametria de Onda Quadrada e da Voltametria Cíclica. Este comportamento é fortemente influenciado pelo pH do meio. Em pHs abaixo de 5,0 a redução ocorre em apenas uma etapa e acima deste pH a redução é verificada em duas etapas. O surfactante brometo de cetiltrimetilamônio promove significativas mudanças no processo de redução deste filtro solar, principalmente em pHs >5,0, onde a redução passa a ocorrer em apenas uma etapa.

As condições otimizadas para a redução do MBC foram utilizadas no desenvolvimento de metodologias para sua determinação individual e simultânea em protetores solares e urina humana. Além da VOQ, a voltametria e polarografia de pulso diferencial também foram utilizadas na determinação deste filtro. Para todas estas determinações, bons valores de recuperação podem ser encontrados com valores significativos de precisão e exatidão, comprovando ser uma excelente alternativa para sua determinação nestas amostras.

**Palavras-Chave:** Metilbenzilideno Cânfora; Benzofenona-3; Etilhexilmetóxicinamato; técnicas eletroanalíticas e protetores solares.

## ABSTRACT

The Methylbenzilidene Camphor (MBC) is one of the used existing solar filters against UVB radiation. In this work the electrochemical reduction behavior of this substance was evaluated by the Square Wave Voltammetry and the Cyclic Voltammetry techniques. Its behavior is strongly influenced by the pH. At pHs lower than 5,0 the reduction occurs in only one step whereas at pHs higher than that two steps were observed. The surfactants, cetyltrimethylammonium bromide, change considerable solar filter reduction process. Which occurs in one step at pH >5,0, where the reduction starts to occur in only one step. The optimized conditions for the reduction of the MBC were used in the methodology development for its individual and simultaneous determination in solar protectors and human urine. Not only SWV but also D.P. polarography and voltammetry were used in determination analyses of MBC solar filter. It was found good recovery values with significant values of precision and accuracy for all determinations. Thus, these results demonstrate that electrochemical techniques are an alternative method for determination of MBC in solar protector and human urine.

**Keywords:** Methylbenzilidene Camphor; Benzophenone-3; Ethylhexylmetoxiccinamate; electroanalytical techniques and sunblock.

## 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).

A intensidade com que as RNI atingem a superfície do nosso planeta e, conseqüentemente, a nossa pele, depende de vários fatores, como o comprimento da onda, da estação do ano, da latitude, do horário, das barreiras atmosféricas, da altitude, da poluição e da quantidade e tipos de nuvens. Em altitudes mais elevadas, por exemplo, a pressão do ar é mais baixa e há menos partículas em suspensão no ar, oferecendo menor resistência permitindo que maiores quantidades de radiação atinjam a pele (GARCIA & SANTOS, 1990).

### 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 (BILLHIMER, 1989).

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 100nm e 290nm. 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 290nm e 400nm 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 esta entre 320nm e 400nm), 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, foto-imunossupressão, eritema, espessamento do estrato córneo e melanogênese (RIEGER, 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 do 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 (RIEGER, 1989).

Os danos causados ao DNA, particularmente os diretos, podem ser prontamente reparados pelo sistema de excisão-reparo de nucleotídeo. A baixa capacidade de reparo do DNA eleva o risco para o desenvolvimento de melanoma (CORRÊIA, et al, 2003).

### 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 (CORRÊIA, et al, 2003).

Os efeitos das radiações UVB em longo prazo são cumulativos, como ocorre com a CERATOSE actínica, um crescimento pré-cancerígeno na pele causado pela exposição ao sol e que se apresenta com maior frequência na pele clara, especialmente nos idosos e nos jovens de compleição clara (DIFFEY, 1991).

Mas nem tudo é negativo nesse tipo de radiação. O principal benefício dos raios UVB é a sua participação na síntese de vitamina D, indispensável na prevenção do raquitismo e da osteoporose (CORRÊIA, et al, 2003).

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 entre 10 horas da manhã e 3 horas da tarde deve-se, principalmente, aos efeitos nocivos da radiação UVB.

## 1.2 OS TIPOS DE PELE

O tipo de pele ou fototipo é determinado pela quantidade de melanina presente na pele, ou seja, pela cor da pele e pelo modo com que ela reage à exposição solar. Existe uma classificação chamada Classificação de Fitzpatrick, onde são reconhecidos seis fototipos distintos (**Figura 1**). A **Tabela 1** mostra a intensidade de radiação UV (dada em miliJoules por centímetro quadrado =  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) necessária para a formação de eritema (entre 8 e 24 horas após a exposição) para cada fototipo (DIFFEY, 1991).



**Figura 1:** Classificação de Fitzpatrick para o tipo de pele.

**Tabela 1:** Classificação de Fitzpatrick e Mínima Dose de Eritema

FITZPATRICK	DEM* (mJ/cm <sup>2</sup> )
1	15-30
2	25-35
3	30-50
4	45-60
5	60-100
6	100-200

\* DEM- Dose mínima de eritema.

### 1.3 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 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 (Mc KINLAY, 1987).

### 1.3.1 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 (DIFFEY, 1991). 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).

### 1.3.2 ENVELHECIMENTO PRECOCE (FOTOENVELHECIMENTO)

O processo de envelhecimento de nossa pele apresenta dois aspectos. Um deles depende de nosso organismo (envelhecimento cronológico ou intrínseco) e o segundo, do meio ambiente (fotoenvelhecimento ou envelhecimento extrínseco). São dois processos bem distintos. O envelhecimento intrínseco se dá pela natural atrofia (perda de substância dos tecidos), ao passo que o fotoenvelhecimento resulta em hipertrofia (aumento de massa de tecido) (EMMONS & COLDITZ, 1999).

### 1.4 PELE IRRITADA E REAÇÕES ALÉRGICAS (FOTOSENSIBILIDADE)

**FOTOTOXICIDADE** é uma reação que pode ocorrer em qualquer indivíduo exposto a um agente fototóxico e a uma dose apropriada de irradiação cujo comprimento de onda

esteja na faixa de absorção desse agente. Manifesta-se, clinicamente, como uma queimadura solar.

**FOTOALERGIA** é uma reação imunológica tardia, que requer quantidades mínimas do alérgeno (agente causador da alergia) que, em presença de exposição adequada a determinado comprimento de onda das radiações solares, desencadeia uma reação, clinicamente.

**FOTOSENSIBILIDADES IDIOPÁTICAS** incluem doenças adquiridas e genéticas. Urticária solar, erupção actínica polimórfica, porfiria, xerodermia pigmentosa e lupos 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).

## 1.5 CÂNCER DE PELE

O câncer de pele é caracterizado por um crescimento desordenado de células anormais da pele, sendo caracterizado por uma elevação, nódulo, mancha, sinal ou ferida que não cicatriza acompanhada de coceira ou sangramento (INCA, 2003). Os três tipos principais e mais comuns são:

### 1.5.1 CARCINOMA BASOCELULAR

O carcinoma basocelular 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 brancoperoláceo. Quando eles crescem perto dos olhos, da boca, dos ossos ou do cérebro, as conseqüências da invasão podem ser graves (ATILLASOY et al, 1998). Mesmo assim, na maioria dos indivíduos, esses tumores simplesmente crescem lentamente no interior da pele. De todos os modos, a remoção precoce dos carcinomas pode evitar grandes danos às estruturas subjacentes.

### 1.5.2 CARCINOMA EPIDERMÓIDE

O carcinoma epidermóide é um câncer que se origina na camada média da epiderme. Habitualmente, este ocorre nas áreas expostas ao sol, mas ele pode desenvolver-se em qualquer local da pele ou em locais como a língua ou o revestimento da boca. O carcinoma epidermóide começa como uma área vermelha com uma superfície crostosa e descamativa que não cicatriza. Enquanto cresce, o tumor pode tornar-se algo elevado e firme, à vezes com uma superfície semelhante à de uma verruga. Finalmente, o câncer torna-se uma úlcera aberta e cresce em direção ao tecido subjacente (ATILLASOY et al, 1998). Entretanto, alguns deles disseminam-se (produzem metástases) para partes distantes do corpo e podem ser fatais.

### 1.5.3 MELANOMA

O melanoma é um câncer que se origina nas células produtoras de pigmento da pele (melanócitos). Ele pode iniciar como um pequeno tumor cutâneo pigmentado sobre a pele normal, mais frequentemente em áreas expostas ao sol. Ao contrário de outras formas de câncer de pele, o melanoma dissemina-se (produz metástases) rapidamente para partes distantes do corpo, onde continua a crescer e destroem tecidos. 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.

### 1.6 FORMAS DE PROTEÇÃO CONTRA A RADIAÇÃO UV

A camada atmosférica e a pele são as duas principais proteções naturais com que a humanidade conta para bloquear os raios ultravioleta 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 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.

Quanto mais escura a pele, maior sua resistência a danos provocados pela luz solar (MANSUR et al, 1986). 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.

## 1.7 FILTROS SOLARES

Os filtros solares são definidos segundo SALVADOR, 2005 como: “*Todo cosmético ou produto contendo filtros solares contra a radiação UV em sua formulação para proteger a pele da ação deletéria da luz UV, evitando ou minimizando o dano que esta provoca ao corpo humano*”.

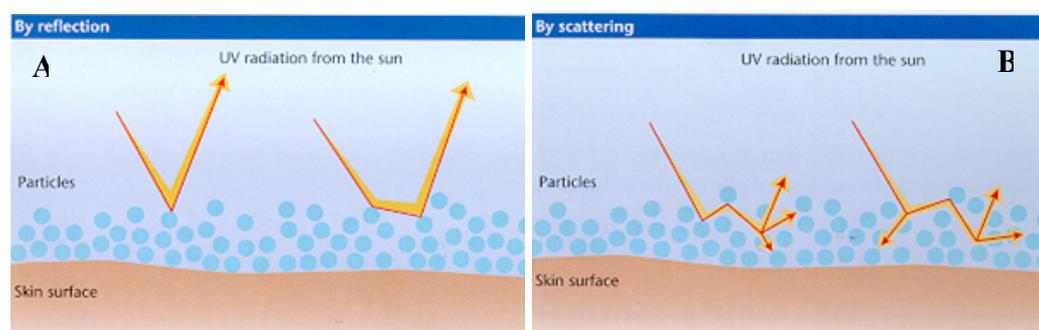
Filtros solares devem ser usados para impedir as alterações degradativas da derme, que produzem o enfraquecimento, a frouxidão da pele, e todas as manifestações com as quais as pessoas se preocupam.

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.

### 1.7.1 FILTROS FISICOS

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, caolim, 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. A **Figura 2** ilustra este mecanismo.

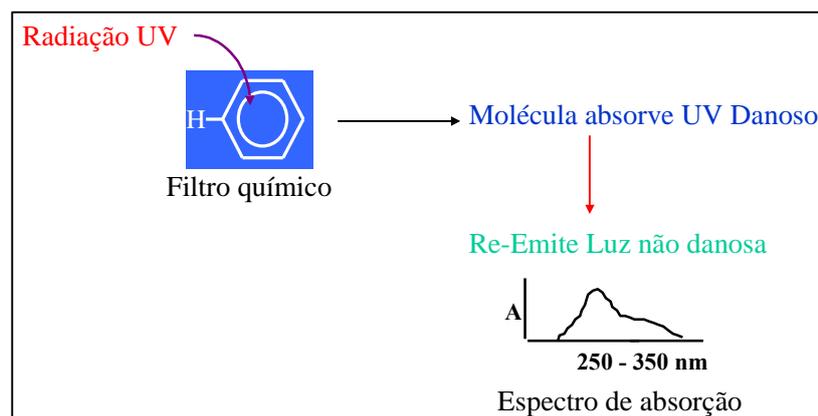


**Figura 2** : Mecanismo de atuação dos filtros físicos: (A) por reflexão e (B) por espalhamento.

### 1.7.2 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, UVB, UVA ou UVB e UVA.

O mecanismo de ação dos filtros químicos é baseado nas características de absorção dos anéis aromáticos (molécula básica dos filtros químicos) e dos radicais ligados a estes anéis que conferem diferentes espectros de absorção. O mecanismo de absorção dos filtros químicos é mostrado na **Figura 3**. Nela, é possível observar a radiação atingindo a molécula do filtro, que a reemite de forma não danosa, minimizando o efeito da radiação UV.



**Figura 3:** Mecanismo de atuação dos filtros químicos.

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.

## 1.8 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 (BRASIL ANVISA, 2002). O primeiro passo na escolha de um protetor solar é determinar qual o tipo de pele da pessoa (**Tabela 2**). Vale a pena lembrar que 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 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.

**Tabela 2:** 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 30 +
2	Muito Sensível	Sempre queima facilmente, bronzeia minimamente.	12	< 20
3	Sensível	Queima moderadamente;	8	< 12

		bronzeia gradualmente.		
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.

**1.8.1 DETERMINAÇÃO DO FPS**

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

A eficácia de um bloqueador solar é baseada no seu FPS. O conceito de FPS é baseado nas propriedades de absorção de UV do filtro solar e é uma medida quantitativa da eficiência de uma fórmula. O FPS é definido como o índice de exposição do UV eritmogênico necessário para produzir a mínima reação de eritema (Dose mínima eritematogênica – DME), através da aplicação do produto de filtro solar, pela dose de UV necessária para produzir a mesma reação de eritema sem a aplicação tópica do filtro solar. Quanto maior o fator de proteção de um filtro solar, melhor é o produto para proteção (BRASIL ANVISA, 2002).

Somente o uso de filtros solares listados pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) pela resolução RDC N° 161 de 11 de setembro de 2001, podem ser utilizados aos produtos de proteção solar, que visam à proteção da pele de certos efeitos

danosos causados pela radiação UV. A **Tabela 3** mostra os filtros permitidos por esta resolução.

**Tabela 3:** Lista dos filtros solares regulamentados pela ANVISA.

<b>Nº ORD.</b>	<b>Substância (NOME)</b>	<b>MÁXIMA CONCENTRAÇÃO AUTORIZADA</b>
1	BENZALCÔNIO CÂNFORA	6%
2	TERAFTALIDENO CÂNFORA ÁCIDO SULFÔNICO).	10% (expresso como ácido)
3	BUTIL METOXI DIBENZOIL METANO	5%
4	ÁCIDO SULFÔNICO BENZELIDENO CÂNFORA	6% (expresso como ácido)
7	OCTOCRILENO	10% (expresso como ácido)
8	CINOXATO	3%
9	BENZOFENONA - 8	3%
10	METIL ANTRANILATO	5%
12	TEA SALICILATO	12%
14	BENZOFENONA - 2	10%
15	ÁCIDO SULFÔNICO FENILBENZILIMIDAZOL (SAIS DE POTÁSSIO)	8% (expresso como ácido)
16	OCTIL OU ETILHEXIL METOXICINAMATO	10%
17	BENZOFENONA - 3	10%
18	BENZOFENONA - 4 (ÁCIDO) BENZOFENONA - 5 (Na)	10% (expresso como ácido)
19	PABA	15%
20	HOMOSALATO	15%
21	POLIACRILAMIDOMETIL BENZILIDENO CÂNFORA	6%
22	DIÓXIDO DE TITÂNIO	Sem limite
24	PEG - 25 PABA	10%

25	OCTIL OU ETILHEXIL DIMETIL PABA	8%
26	OCTIL OU ETILHEXIL SALICILATO	5%
27	ISOAMYLp -METOXICINAMATO	10%
28	<b>4 – METIL BENZILIDENO CÂNFORA</b>	4%
29	3- BENZILIDENO CÂNFORA	2%
30	OCTIL OU ETILHEXIL TRIAZÔNIO	5%
31	ÓXIDO DE ZINCO	Sem limite
32	DROMETRIZOL TRISILOXANO	15%
33	DIOCTIL OU DIETILHEXIL BUTAMIDOTRIAZÔNIO	10%
34	METILENO BIS-BENZOTRIAZONIL TETRAMETILBUTILFENOL	10%
35	BIS-IMIDAZILATO	10% (expresso em ácido)
36	ANISOTRIAZINA	10%

### 1.8.2 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.

- **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.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de metodologias com o objetivo de determinação e identificação de filtros solares vem aumentando ano após ano, em função da necessidade de controle de qualidade dos produtos disponíveis no mercado para a proteção solar.

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, 1969 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-las através da técnica de RMN e UV.

Outros autores como LIEN & HILDERINK, 1979 também utilizaram a técnica de CCD acoplada a espectrometria de absorção UV para a quantificação de 50 filtros UV, porém das 197 amostras analisadas apenas 24 filtros foram puderam ser identificada. A evolução dos métodos permitiu melhorar a determinação quantitativa através da CCD, resultando na cromatografia de camada delgada de alta performance (HPTLC) usando um detector densiométrico para uma quantificação mais precisa destes filtros MUSIAL & SHERMA, 1998; WESTGATE, 2000.

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 (SCHMITZ-MASSE et al 1979). Os filtros

ionizáveis como o PABA ou ácidos Sulfônicos por terem de baixa volatilização, foram identificados e quantificados por MASSE & BORREMANS, 2001; LIEM 1993., e MUSIAL & SHERMA, 1998 respectivamente.

Usualmente os detectores mais utilizados para a CG são o ionizador de chama (DIC) e o detector espectroscópico de massa (MS) acoplado em linha para a identificação de filtros UV presentes em cosméticos (MASSE & BORREMANS, 2001; IKEDA et al, 1990; e RO et al, 1994).

Considerando que, os filtros solares são compostos de baixa volatilidade, a técnica cromatográfica mais apropriada para esta determinação é a cromatografia líquida (CL) HILD, 1993 e LI et al, 2000. Os principais solventes utilizados na separação em fase reversa para a CL foram água, acetonitrila, metanol e tetrahidrofuranos, combinado ou utilizando no modo de eluição isocrático ou gradiente.

Segundo SALVADOR et al, 2001, a utilização de uma série de misturas de solventes como etanol / água como fase móvel, permitiram a separação e determinação de 18 filtros solares com boa resolução sendo aplicada em 27 amostras comerciais de protetores solares em diferentes matrizes como: batons, cremes, loções e outros.

Outros tipos de reagentes adicionados como eluentes para a redução da linha base de alguns compostos, foram utilizados. DINUNZIO & GADDE, 1990, utilizaram ácido acético para a determinação de benzofenona-3 e SCHAKEL et al, 2004 utilizaram EDTA para determinar metóxi-dibenzometano em amostras de protetores solares.

Diferentes técnicas têm sido aplicadas para a determinação de filtros UV.

As técnicas espectroscópicas têm sido usadas em menor quantidade do que os métodos cromatográficos. A presença de vários filtros UV em amostras, dificultam a determinação direta por estas técnicas, desta forma, um tratamento especial para primeiramente separar os filtros do restante do conteúdo é necessário.

Através da técnica de espectrometria ultravioleta derivativa SCUREI & OPREA, 1996 conseguiram determinar uma mistura binária de filtros UV (etilhexil metoxicinamato e etilhexil salicilato) simultaneamente. Já AZEVEDO et al, 1999 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 etilhexil metoxicinamato pelos métodos convencionais e por injeção em fluxo através de um método automatizado foi proposto por CHISVERT et al, 2001. Uma 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 (CHISVERT et al, 2001).

A quimiluminescência também foi aplicada para a determinação de filtros UV em cosméticos por TOWNSHEND et al. 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 freqüência para a identificação e quantificação de filtros UV, como a ressonância magnética nuclear (MORI et al, 1996); a espectroscopia Raman (NARAYANAN et al, 1991) e (CHENG et al, 1997);

a espectroscopia atômica e a espectroscopia de absorção atômica de chama (KAWAUCHI & ISHIDA, 1996); a espectroscopia de fluorescência de Raio-X (SALVADOR et al, 2001) e a espectroscopia de emissão de plasma (SALVADOR et al, 2000).

Poucas metodologias utilizando as técnicas eletroquímicas para a determinação de filtros UV tem sido encontradas na literatura, somente quatro trabalhos foram encontrados, sendo que, dois destes, utilizando o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada na determinação de butil metoxidibenzoilmetano, benzofenona-3, etilhexil metoxicinamato e etilhexil salicilato em cosméticos utilizando como eletrodo de trabalho uma camada de carbono epóxi imobilizada sobre uma superfície de silício em amostras de protetores solares (CHANG & CHANG, 2001).

Benzofenona-3, etilhexil metoxicinamato e etilhexil salicilato foram determinados em protetores solares por WANG, 2002 utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial em eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio.

Uma diversidade de matrizes como protetores solares, batons, creme para os pés, loções anti-rugas foram avaliadas para a determinação de etilhexil metoxicinamato, utilizando o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho PIERETTI et al, 2005.

O uso de surfactantes também tem sido aplicado para a análise de produtos de cosméticos por outros autores. PIETTA et al, 1995 e TOMASELLA et al, 1991, propuseram a cromatografia eletrocínética micelar para a determinação de cinco filtros UV usando tampão fosfato pH 7,0 contendo 30 mM de dodecil sulfato de sódio e 2,5 % de acetonitrila.

WANG, 2002 e CHENG et al, 1997, aplicaram a mesma técnica modificando o meio de eluição para tampão borato contendo 10 mM de surfactante brometo de cetiltrimetilamônio, 25% de acetonitrila e 0,20% de uréia, para a determinação de cinamatos e derivados de ácido p-aminobenzóico em amostras comerciais de protetores solares.

KLAMPF et al, 2002 desenvolveu um método baseado na cromatografia líquida micelar usando uma mistura de surfactantes dodecil sulfato de sódio e Brij 35 para a determinação de nove filtros UV e depois aplicaram esta metodologia em amostras comerciais de cosméticos de proteção solar.

## 2.1 SURFACTANTES

Surfactantes são moléculas anfifílicas compostas de uma porção hidrofóbica e uma porção carregada ou polar.

Tipicamente uma molécula anfifílica é dividida em duas partes. De um lado uma parte polar que contém em sua estrutura heteroátomos tais como O, S, N, P, que aparecem em grupos funcionais como álcool, tiol, éter, éster, ácidos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, amina, amida e etc. E por outra parte, um grupo apolar, composto em geral por um hidrocarboneto parafínico, cicloparafínico ou aromático o qual pode eventualmente conter halogênios. Em certos casos particulares a parte apolar pode ser uma cadeia de silicônio ou polióxido de propileno. A parte polar tem afinidade por solventes polares, particularmente à água, enquanto que a parte apolar tem afinidade por solventes orgânicos, em particular os hidrocarbonetos.

## 2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS SURFACTANTES

Dentre as varias propriedades que os surfactantes possuem emulsificante, bactericida, inibidor de corrosão, dispersante, tensoativo, humectante, etc, classificá-los pelas suas propriedades seria muito confuso. Portanto, estes foram classificados de acordo com seu tipo de molécula, mais particularmente, no tipo de dissociação de sua molécula em solução.

### 2.2.1 SURFACTANTE ANIÔNICOS

São aqueles na qual em solução aquosa se dissociam em um anion anfifílico e um cátion, o qual é geralmente um metal alcalino ou um sal de amônio quaternário. Este tipo está entre aqueles de maior produção: alquilbenzeno sulfonatos; sais de ácidos graxos carboxilados, lauril éster sulfato.

### 2.2.2 SURFACTANTES NÃO – ANIÔNICOS

São aqueles que em solução aquosa não formam íons, já que em sua parte hidrofóbica esta formada por grupos polares não ionizáveis tais como: álcoois; tiois; éter; éster. Uma grande parte destes surfactantes são álcoois ou fenóis etoxilados.

### 2.2.3 SURFACTANTES CATIÔNICOS

São aqueles que se dissociam em um cátion anfifílico e um anion geralmente de tipo halogenado. Na maioria dos casos corresponde a um grupo amônio quaternário.

## 2.2.4 OUTROS TIPOS DE SURFACTANTES

A combinação na mesma molécula de um grupo com tendência aniônica e de um grupo com tendência catiônica, produz um surfactante anfótero, como por exemplo, os aminoácidos, as betainas ou os fosfolipídios. Dependendo do pH do meio uma das dissociações prevalece. Este tipo de surfactante se utiliza apenas em casos particulares devido ao seu alto preço.

## 2.3 FENÔMENOS QUE ENVOLVEM OS SURFACTANTES

Com exceção do poder bactericida de certos surfactantes, fenômenos este no qual não há nenhuma explicação absolutamente segura, pode-se dizer que todas as propriedades e usos dos surfactantes provêm de duas propriedades fundamentais: de um lado a sua capacidade de **adsorção** a interfaces e de outro lado a sua tendência de **associação** para formar estruturas organizadas (AVRANAS et al, 2006).

### 2.3.1 ADSORÇÃO

A transferência desde o seio da fase aquosa até a interface por um processo espontâneo é chamada de adsorção.

A adsorção não se limita apenas às interfaces líquido-líquido, ela se reproduz também nas interfaces líquido-sólido e eventualmente gás-sólido. A força motriz da adsorção na interface líquido-sólido pode incluir um ou vários dos efeitos seguintes: atração polar pela presença de cargas elétricas no sólido; efeito hidrofóbico e formação de estruturas de baixa energia.

A adsorção de surfactantes iônicos permite produzir um efeito antiestático. Se o balanço de cargas adsorvidas não alcança a neutralidade, a superfície tende a repelir-se, o qual constitui um mecanismo de estabilização de sistemas dispersos. O impedimento estérico produzido por moléculas de surfactantes adsorvidas pode também ser responsável pela estabilização de muitos sistemas dispersos.

### 2.3.2 MICELAS

Micelas são agregados moleculares de dimensões coloidais, possuindo ambas as regiões estruturais (hidrofílica e hidrofóbica), que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certas concentrações críticas (CMC). Consideremos uma solução micelar como um colóide e não como uma dispersão, já que o tamanho delas é da ordem de 50 a 100 Å.

O fenômeno de micelização pode ser produzido sobre dois tipos de efeitos: aquele que tende a favorecer a formação de uma micela, particularmente o efeito hidrofóbico, que aumenta com o tamanho da cadeia hidrocarbônica do surfactante. E o outro, é o efeito que tende a se opor à formação da micela, tal como a repulsão entre os grupos hidrofílicos, particularmente importante no caso de surfactantes aniônicos.

As micelas são responsáveis por uma propriedade fundamental das soluções dos surfactantes, a do seu poder de solubilização.

### 3. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- Estudar o comportamento eletroquímico do MBC em eletrodo de mercúrio através das principais técnicas voltamétricas;
- Avaliar a influência de diferentes tipos de surfactantes na redução de filtros solares;
- Desenvolver e aplicar metodologias eletroanalíticas para a determinação individual e simultânea de filtros solares em amostras de cosméticos de diferentes FPS e em urina;

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 EQUIPAMENTOS

As medidas voltamétricas e polarográficas foram realizadas utilizando-se um potenciostato / galvanostato PGSTAT30, marca EcoChemie, acoplado a um Stand para eletrodos METRONH, modelo 663 VA com célula para três eletrodos:

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

O equipamento foi interfaceado a um microcomputador PC com sistema operacional Windows XP e gerenciado pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System), versão 4.9.

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.

O oxigênio dissolvido, nas soluções a serem analisadas, foi removido mediante a passagem de nitrogênio puro, por um período de 10 minutos.

## 4.2 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 (18,2 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup> Millipore).

Os padrões utilizados neste presente trabalho foram gentilmente cedidos pela Farmácia de Manipulação Centro Sul – Lunia.

Todos os filtros solares 4-metilbenzilideno cânfora (MBC); Benzofenona-3 (BENZO) e etilhexilmetoxicinamato (EHMC) foram da marca Merck;

A cânfora analisada da Synt;

Tanto os padrões dos filtros solares como da cânfora, foram preparados através da pesagem direta e diluídos em metanol (Merck) em um balão volumétrico calibrado a fim de se obter uma solução estoque de concentração  $1,0 \times 10^{-2}$  molL<sup>-1</sup>, na seqüência efetuou-se uma diluição para se obter uma solução  $1,0 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup>. As soluções foram transferidas para um frasco de cor âmbar, armazenado sob refrigeração até a sua utilização;

Os surfactantes utilizados foram: brometo de cetiltrimetilamônio (BrCTA) da marca Acros; o lauril sulfato da Merck e o tritton X-100 da Sigma, todos preparados em meio aquoso a 1% (m/V);

O eletrólito de suporte utilizado foi constituído do tampão Britton-Robinson, na qual foi preparado através da diluição dos ácidos acético e ortofosfórico e da dissolução do ácido bórico todos na concentração  $0,04$  molL<sup>-1</sup> em balão volumétrico.

O ajuste do pH desejado foi realizado com o auxílio de uma solução de hidróxido de sódio  $2,0$  molL<sup>-1</sup> (Merck).

As adições dos volumes nas células voltamétricas, bem como as diluições foram feitas com o auxílio de micropipetas com graduações de 10 a 1000  $\mu\text{L}$  da marca Oxford.

O volume do eletrólito de suporte na célula voltamétrica foi de 10 mL.

A vidraria utilizada no experimento assim como a célula voltamétrica, foi lavada sucessivamente com água e detergente neutro, seguida por água destilada e água deionizada.

### 4.3 PROCEDIMENTOS DE MEDIDAS

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito de suporte. Esta solução foi submetida à desaeração com nitrogênio por um período de 10 minutos seguidos pela realização do branco. Após este período, alíquotas do padrão dos filtros solares foram adicionadas e registradas as medidas voltamétricas e/ou polarográficas.

### 4.4 COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

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

Quatro 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) contendo apenas o filtro solar 4-metilbenzilideno cânfora. Ambos os produtos contêm em sua formulação Tinosorb 3 e 6%

respectivamente e creme base variando-se apenas a percentagem de filtro solar utilizada. A **Tabela 4** mostra os valores das percentagens dos filtros solares nas amostras utilizadas.

Os outros dois protetores analisados são disponíveis no mercado nos FPS 15 e 20 (Formulação C e D) sendo o meio composto por: *Formulação C*: vitamina E; copolímero; PVP/hexadeceno; álcool cetosteárico; PEG 40 de óleo de mamona; sulfato de cetosteárico de sódio; estearato de glicerila; álcool de lanolina; óleo de parafina; triglicerídeos caprílicos; estearato de octila; óleo de jojoba; glicerina; carbômero; EDTA trissódico; hidróxido de sódio; fenoxietanol, álcool; metil-etil-propil-butil- parabenos; fragância e água desmineralizada. *Formulação D*: EDTA tetrassódico; Diazolidinil uréia e iodopropinil butilcarbamato; pró-vitamina B5; extrato natural de Aloe Vera; trietanolamina; éter dicaprílico; vitamina-E; BHT; cocoglicerídeos; PEG-40 óleo de rícino hidrogenado; carbômero; essência; PVP/copolímero hexadeceno. activesun® e água desmineralizada. As percentagens das formulações C e D são mostradas na **Tabela 4**.

**Tabela 4:** Percentagem dos filtros solares nas embalagens das amostras analisadas

AMOSTRA	PERCENTAGEM		
	MBC	BENZO	EHMC
FORMULAÇÃO A	2,0	-	-
FORMULAÇÃO B	4,0	-	-
FORMULAÇÃO C	3,0	-	7,0
FORMULAÇÃO D	3,0	4,0	7,5

## 4.5 PREPARAÇÃO PARA TRATAMENTO DE 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 4**), calculou-se a massa necessária para obter uma solução de concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ . A massa calculada foi pesada em béquer seguida pela adição de aproximadamente 10 mL de metanol para obter uma total solubilização, a qual foi auxiliada deixando-se em banho ultrassônico por um período de 5 minutos. Em seguida, esta solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico calibrado e completado o volume com metanol. Uma diluição de 100 vezes foi realizada para alcançar a sensibilidade da técnica de voltametria de onda quadrada. Após o término da obtenção das amostras, estas foram armazenadas em refrigerador até o momento das análises.

### 4.5.1 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 MBC 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  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ , em seguida esta solução foi encaminhada a um ultra-som onde foi exposta por um

período de 5 minutos para garantir uma melhor solubilização. Por fim, esta foi armazenada em refrigerador até o momento das análises.

#### 4.6 ESTUDO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS E VALIDAÇÃO DO MÉTODO

O estudo das características analíticas de um método analítico é realizado utilizando estudos laboratoriais, com o objetivo de garantir a exatidão, seletividade, precisão, robustez do método dentro de uma faixa específica na qual a espécie de interesse é determinada (BRITO et al, 2003). Os principais parâmetros avaliados neste trabalho foram; o intervalo linear, linearidade, sensibilidade, precisão, limite de quantificação (LOQ), limite de detecção (LOD) e exatidão.

##### 4.6.1 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. (AMARANTE et al, 2001).

##### 4.6.2 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

O limite de detecção (LOD do inglês, limit of detection) é calculado segundo a definição da IUPAC, a partir da equação:

$$\text{LOD} = \frac{k S_b}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $m$  é o coeficiente angular da reta obtida da curva,  $S_b$  é a estimativa do desvio padrão da curva e  $k$  uma constante estatística. O uso de  $k = 3$  permite um nível de confiança de 99,8% para uma medida assumindo distribuição normal.

O limite de determinação ou quantificação (LOQ do inglês, limit of quantitation) é calculado assumindo o uso de  $k = 10$ . O LOD e LOQ foram calculados através das equações das retas obtidas das curvas analíticas (AMARANTE et al, 2001).

#### 4.6.3 PRECISÃO

A precisão (repetibilidade e reprodutividade) é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma amostra. Pode ser estimado 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.

#### 4.6.4 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.

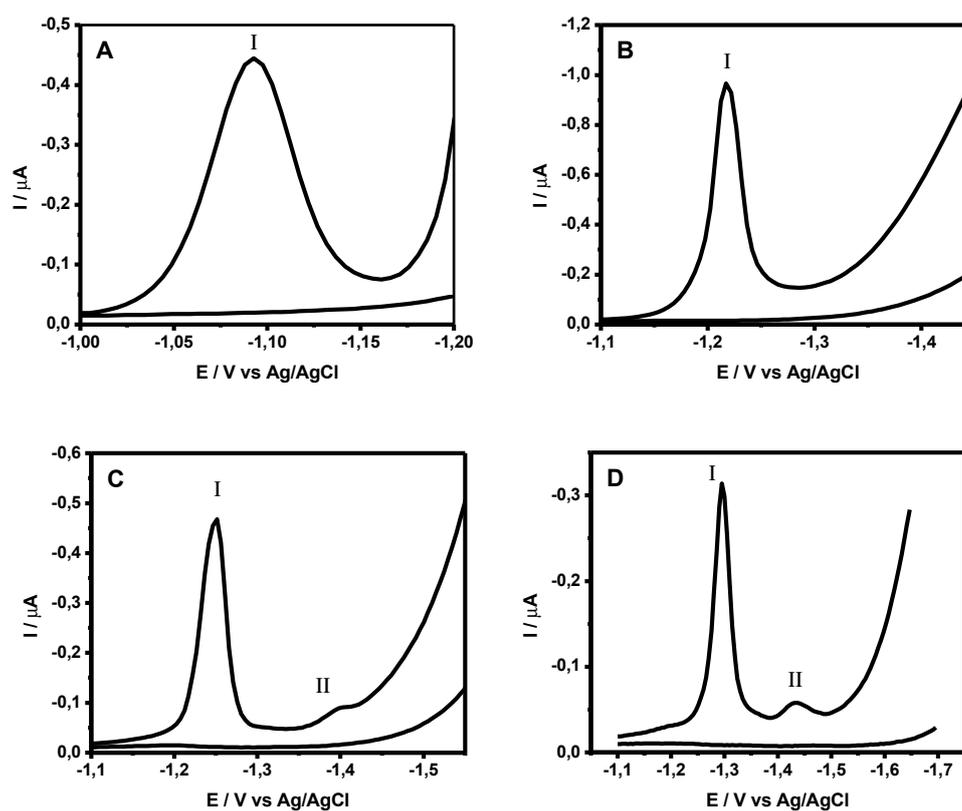
A exatidão é expressa como erro sistemático percentual, inerente ao processo. O erro sistemático ocorre pela perda da substância devido à baixa recuperação da extração, medidas volumétricas imprecisas ou substâncias interferentes na amostra (entre outros).

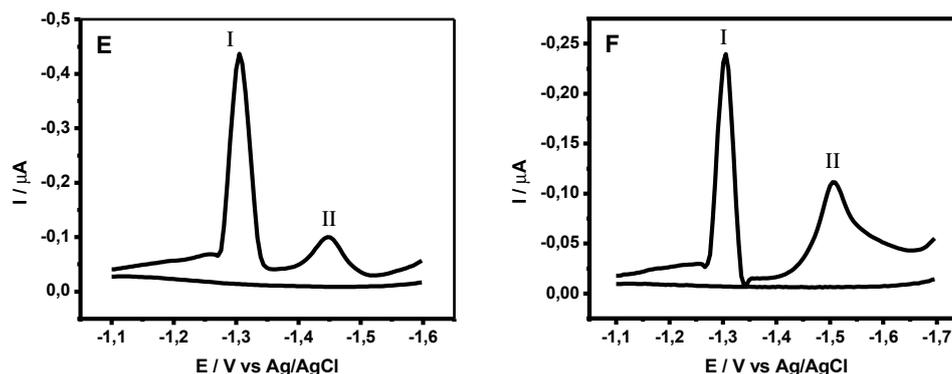
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO 4-METILBENZILIDENO CÂNFORA

A redução eletroquímica do 4-metilbenzilideno cânfora (MBC) foi inicialmente avaliada, variando-se o pH do eletrólito de suporte composto por tampão Britton-Robinson  $0,04 \text{ molL}^{-1}$ , no intervalo de 2,0 a 11, através da voltametria de onda quadrada em eletrodo de mercúrio.

A **Figura 4** mostra os voltamogramas de onda quadrada obtidos para alguns pHs de uma solução de MBC  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ .





**Figura 4:** Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$ , em diferentes pHs: (A) pH 2,0; (B) pH 4,0; (C) pH 5,0; (D) pH 6,0; (E) pH 7,0; (F) pH 9,0. (?) primeiro pico e (??) segundo pico  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .

Os voltamogramas de redução do MBC apresentaram dois comportamentos em função da variação do pH. Em valores de pH entre 2 e 4 observa-se apenas um pico e no intervalo de pH 5,0 a 11 observa-se a presença de um segundo pico de redução cujo potencial varia entre -1,43 a -1,55 V vs Ag/AgCl.

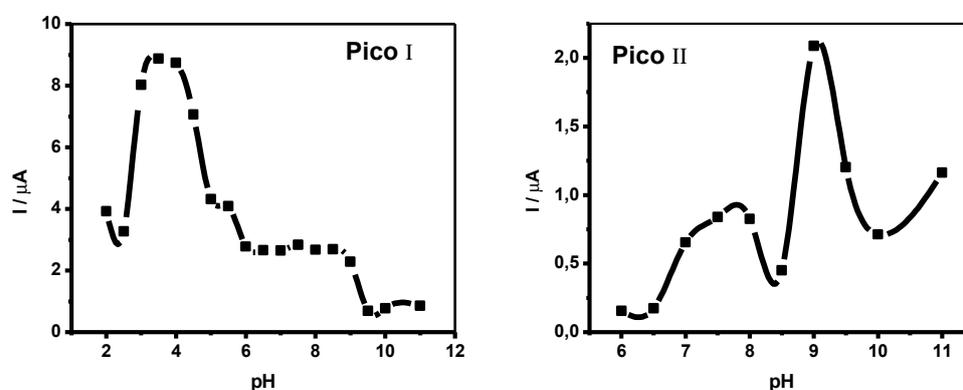
Em todo o intervalo avaliado, a corrente do pico I é na maioria das vezes superior à corrente do pico II, exceto no intervalo entre pH 9,5 a 11. Analisando de uma forma individualizada, observa-se em pH 3,5 a maior intensidade de corrente para o pico I e em pH 9,0 é registrada a maior intensidade para o pico II. A **Figura 5** mostra o efeito desta variação na corrente dos picos I e II.

Uma queda acentuada da corrente do pico I com a variação do pH pode ser observada entre o intervalo de pH 4,0 a 6,0, isto pode ser um indicativo de que reações de

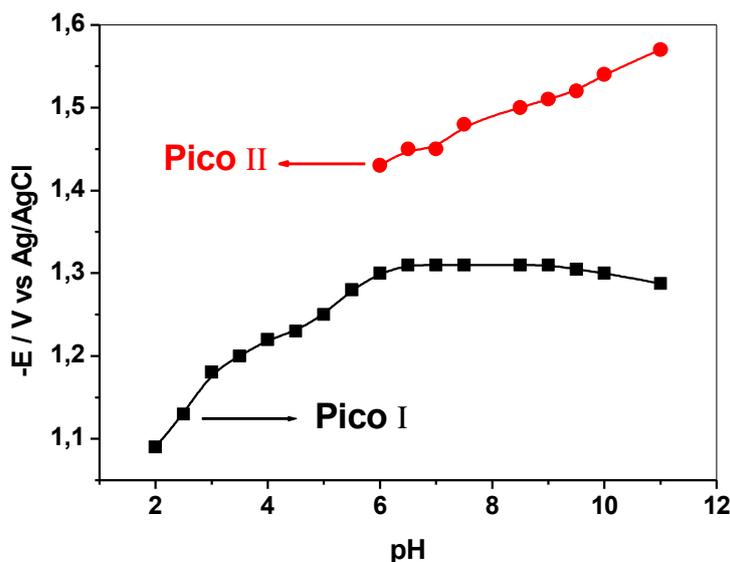
protonação estejam ocorrendo para o processo de redução do MBC (BARD & FAULKNER, 2001).

O efeito do pH no potencial do pico I promove um deslocamento quase que linear até o valor de pH 6,0. Neste intervalo observa-se em deslocamento de aproximadamente 42,3 mV/pH. Em valores de pH > 6,0 o processo de redução do MBC torna-se independente do pH com o potencial.

Para o pico II observa-se uma relação linear do potencial com a variação do pH no intervalo de pH 6 a 11 onde, o coeficiente angular obtido é de 30 mV/pH (**Figura 6**).



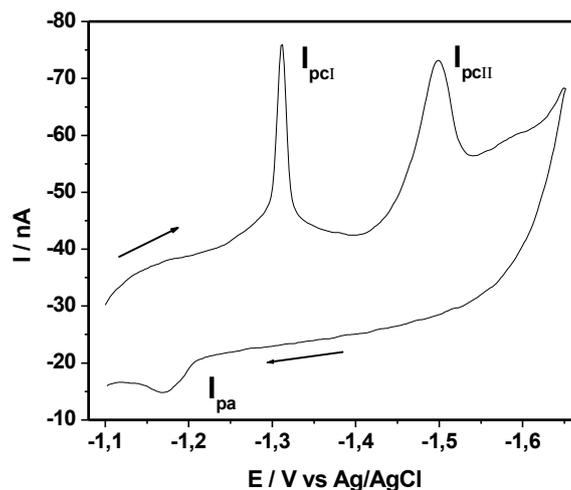
**Figura 5:** Comportamento eletroquímico do MBC variando-se o pH do meio onde: (Pico ?) comportamento do primeiro pico e (Pico ??) comportamento do segundo pico.



**Figura 6:** Comportamento do potencial de pico de redução do MBC para o Pico I e o Pico II, variando-se o pH do meio.

Levando-se em consideração este comportamento e a fim de complementar estas informações, avaliou-se nestas mesmas condições a redução do MBC, através da voltametria cíclica.

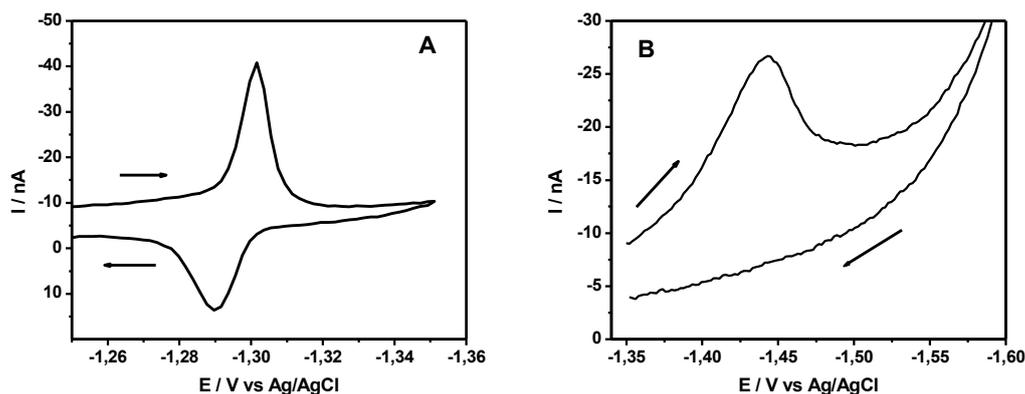
A redução do MBC apresentou um comportamento similar ao observado pela voltametria de onda quadrada. Dois picos de redução são observados no mesmo intervalo de pH analisado. Um voltamograma representativo da variação do pH para uma solução de MBC a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 é mostrado na **Figura 7**.



**Figura 7:** Voltamograma cíclico para uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,5.  $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

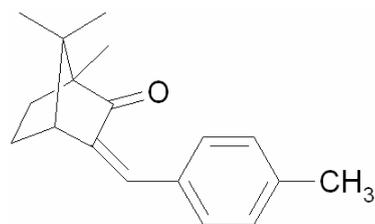
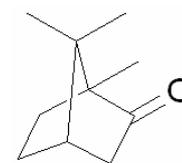
O voltamograma cíclico apresentado pela figura acima, mostra dois picos de redução em -1,312 V e -1,499 V e um pequeno pico de oxidação em -1,173 V. Entretanto, estes picos não podem ser considerados como sendo de um par redox reversível por apresentar uma separação entre os potenciais dos picos de 139 mV muito maior do que o previsto teoricamente (60 mV) (SAWYER et al, 1984; BARD & FAULKENER, 2001).

A **Figura 8** mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o primeiro e o segundo pico separadamente. O primeiro iniciou-se em -1,1 a -1,35 V, neste intervalo, observa-se um par redox para o primeiro pico. Já o segundo intervalo inicia-se em -1,35 a -1,55 V e apresenta um pico largo em -1,43 V.



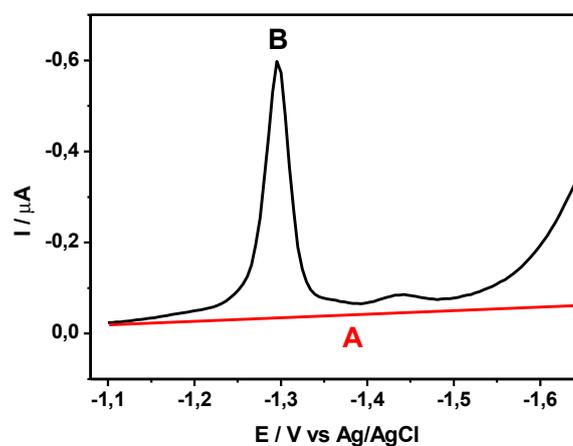
**Figura 8:** Voltamogramas cíclicos para uma solução de MBC na concentração de  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 7,0, onde: (A) varredura do primeiro pico e (B) varredura do segundo pico.  $\nu = 100$  mVs<sup>-1</sup>.

Através da **Estrutura 1** é possível perceber que a molécula do MBC possui duas regiões passível de serem reduzidas: a carbonila ou a dupla ligação situada no carbono  $\beta$ . Segundo BARNES & ZUMAN, 1968 e ZIMER et al, 1971 a redução de compostos  $\alpha, \beta$  insaturados tais como aldeídos e cetonas ocorrem preferencialmente na dupla ligação, isso se deve à densidade eletrônica da carbonila ser muito maior, promovendo uma deslocalização da nuvem eletrônica em sua direção, esse efeito acaba por sua vez, favorecendo a redução da dupla ligação. Devido à similaridade da cânfora com parte da molécula do MBC **Estrutura 1 e 2**, avaliou-se a redução deste composto.

**Estrutura 1: MBC****Estrutura 2: Cânfora**

Um voltamograma de onda quadrada obtido para a cânfora a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 e comparado com o MBC nas mesmas condições, é mostrado na **Figura 9**.

Nesta figura é possível observar que a cânfora não apresenta picos referentes à redução da carbonila, diante desse fato é possível afirmar que a redução do MBC ocorre na dupla ligação.

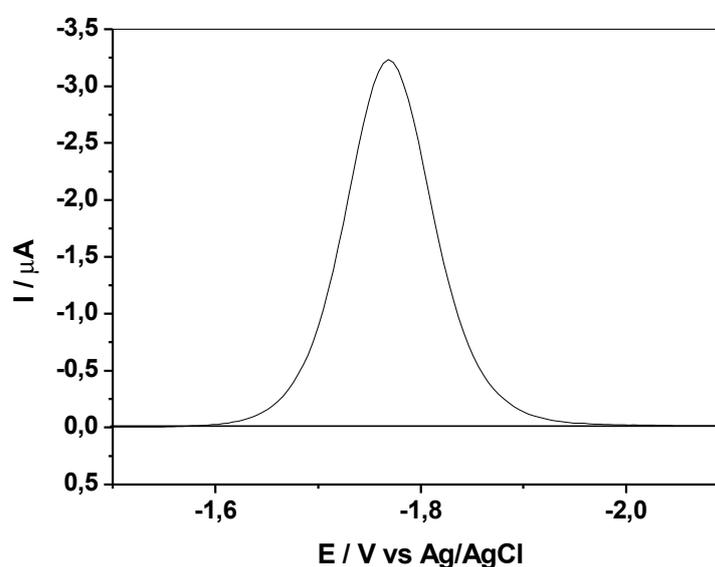


**Figura 9:** Voltamogramas de onda quadrada para a cânfora (A) e do MBC (B) ambos na concentração de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .

No intuito de intensificar o entendimento do comportamento desta substância, avaliou-se a redução do MBC em meio aprótico. Neste meio podemos verificar qual a influência dos íons  $H^+$  no processo de redução desta substância.

## 5.2 EFEITO DA REDUÇÃO DO MBC EM MEIO APRÓTICO

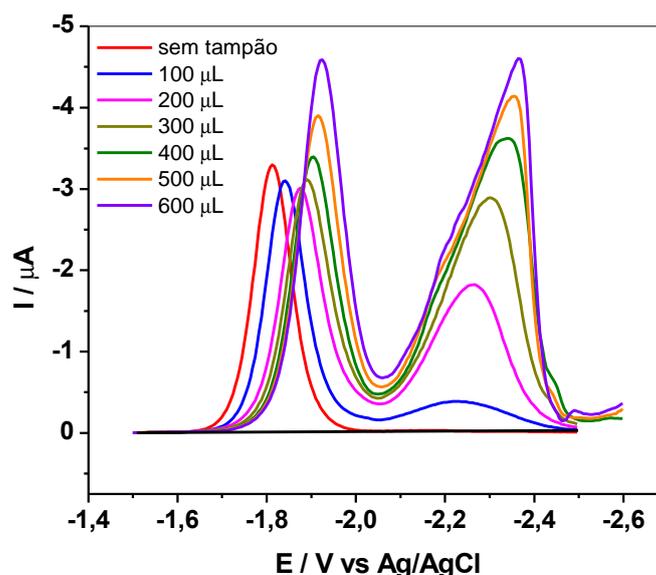
O comportamento da redução do MBC na concentração  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  realizado em uma solução de iodeto de tetrabutilamônio  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em acetonitrila, foi avaliado através da voltametria de onda quadrada (**Figura 10**).



**Figura 10:** Voltamograma de onda quadrada para a redução do MBC a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  em meio de  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  de iodeto de tetrabutilamônio em acetonitrila.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$

Através da figura acima, é possível observar a redução do MBC em apenas uma etapa com um pico de redução em -1,76 V.

Para verificar o efeito da influência de prótons no eletrólito de suporte, foram adicionados alíquotas de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 4,0. O resultado destas adições podem ser visualizado através da **Figura 11**.



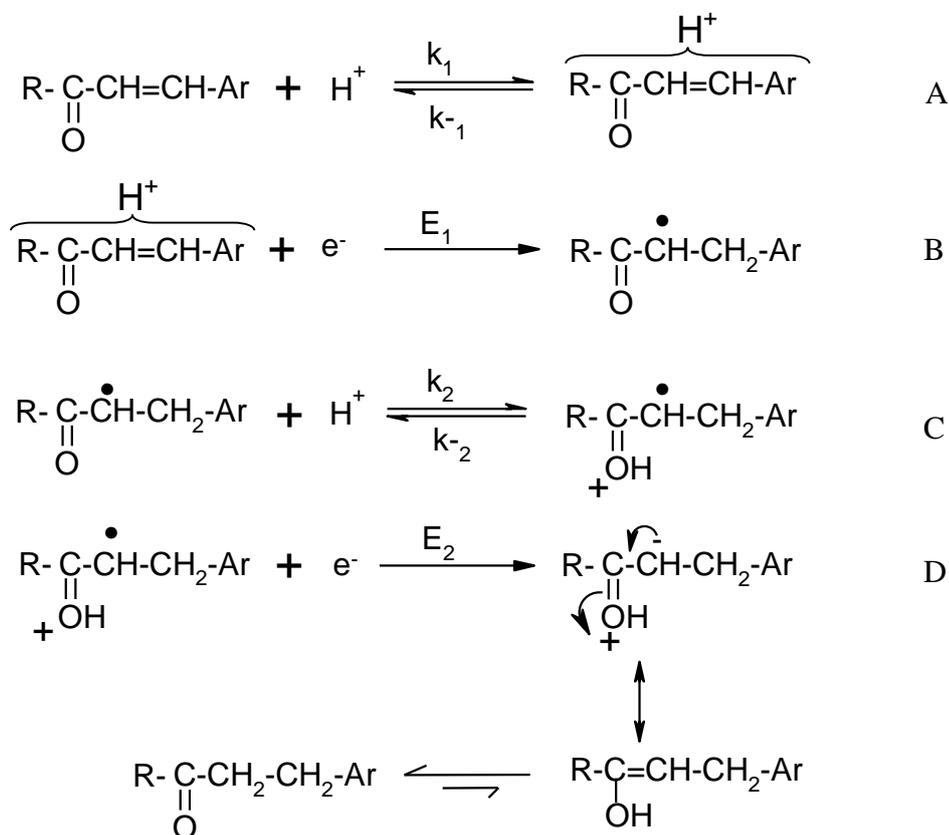
**Figura 11:** Voltamogramas de onda quadrada para avaliar o efeito de protonação para solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  de iodeto de tetrabutilamônio em acetonitrila.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .

Com adições gradativas de pequenas alíquotas de tampão BR pH 4,0 no eletrólito de suporte, é observado o aparecimento e o crescimento de um segundo pico de redução. Este fato evidencia a forte influência de prótons na redução do MBC (RYVOLOVA-

KEJHAROVA & ZUMAN, 1969; ZUMAN et al, 1968; BRANES & ZUMAN, 1969; ZUMAN & GERMAN, 1988).

Então, após todos os experimentos realizados e com os relatos da literatura (GUIDELLI et al, 1981; FUSSING et al, 1998 e CONSTANTIN & SAVÉANT, 2004), podemos sugerir uma proposta para a redução do MBC em dois diferentes processos em função da variação do pH (BARROS et al, 1999).

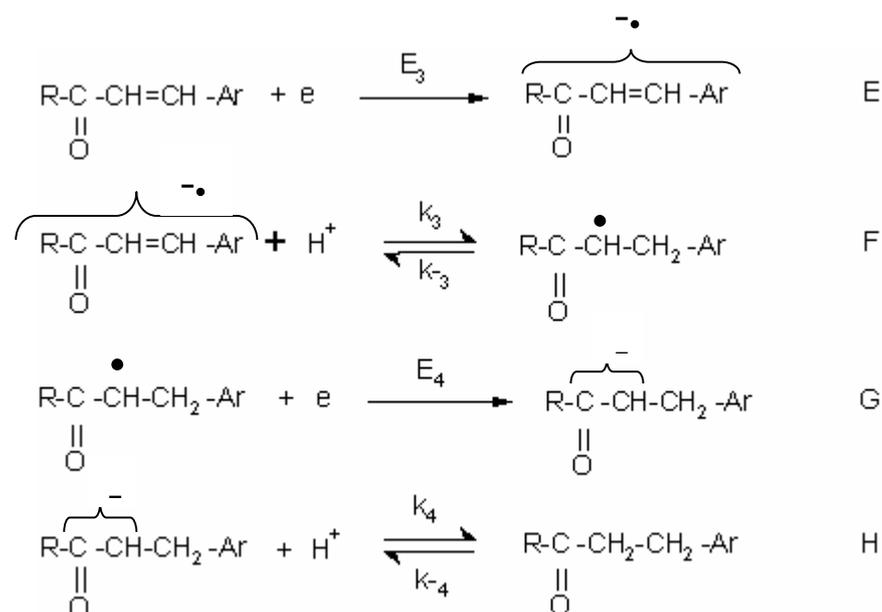
Em valores de pH < 5,0 a redução em uma etapa envolvendo dois elétrons seguindo as seguintes seqüências: (H<sup>+</sup>; e; H<sup>+</sup>; e), ou seja, próton; elétron; próton; elétron) como pode ser observado pelo esquema (A – D) (NADJO & SAVÉANT, 1974).



Considerando que neste intervalo de pH apenas um pico de redução é observado com uma variação de 50,61 mV/pH podemos concluir que uma etapa rápida de protonação precede a etapa eletroquímica (B) e (D).

Um outro processo pode ser atribuído na região de  $\text{pH} > 5,0$ . Neste intervalo observa-se a redução do MBC ocorrendo com a formação de dois picos. Para o pico I pode-se propor que a sua redução esteja ocorrendo de uma forma similar ao apresentado pelo esquema acima. A formação do pico II é atribuída a um segundo processo de redução das espécies em um potencial de pico mais deslocado para valores mais negativos. Isto está de acordo com o comportamento observado da corrente de pico com a variação do pH (onde em valores de  $\text{pH} < 5,0$  percebe-se um máximo de intensidade em função de uma maior disponibilidade dos íons  $\text{H}^+$ ) à medida que se aumenta o pH do meio, uma diminuição dos íons  $\text{H}^+$  ocorre, favorecendo uma segunda etapa de redução em um potencial diferente. Desta forma, é possível observar que, entre o intervalo de pH 8,5 a 11 a corrente do pico II, tem um valor de intensidade maior do que a do pico I.

Portanto, no intervalo de pH 6 a 11 é possível propor que a redução do pico I ocorre de uma forma similar ao observado pelo esquema (A – D), já para o pico II o processo acontece da seguinte forma ( $e; \text{H}^+; e; \text{H}^+$ ), ou seja, (elétron; próton; elétron; próton) podendo ser visualizada pelos esquemas (E – H).



No entanto, já se conhece que o uso de surfactantes no eletrólito de suporte, proporciona um modo alternativo para a redução de compostos. Desta forma, estudou-se o efeito do surfactante na redução do MBC.

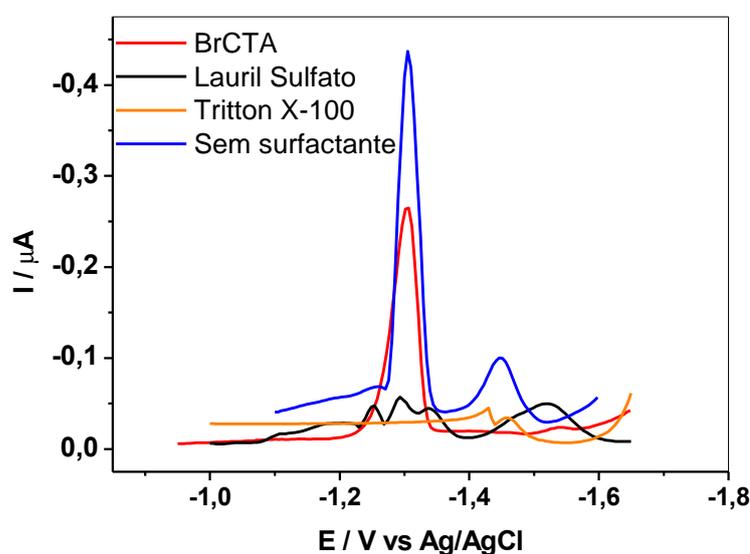
### 5.3 INFLUÊNCIA DE SURFACTANTES NA REDUÇÃO DO MBC

Neste estudo foram utilizados três tipos de surfactantes, o catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (BrCTA); o aniônico lauril sulfato (LS) e o neutro tritton X-100, para verificar a influência na redução do MBC ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ) em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 7,0.

A **Figura 12** mostra os voltamogramas de onda quadrada para este estudo. Através destes voltamogramas podemos observar que o surfactante aniônico e neutro não

proporciona condições favoráveis para a redução do MBC em eletrodo de mercúrio, promovendo picos mal definidos.

Estudos mais detalhados foram realizados utilizando diferentes concentrações de surfactantes em diferentes pHs.



**Figura 12:** Voltamogramas de onda quadrada para o MBC a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 7,0 na presença dos surfactantes: catiônico (BrCTA); aniônico (Lauril Sulfato) e neutro (Tritton X-100) todos na concentração de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .

## 5.4 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO MBC NA PRESENÇA DE BrCTA

### 5.4.1 INFLUÊNCIA DO pH

O efeito do pH na corrente de pico de redução do MBC, foi avaliado em um intervalo de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 2,0 a 10 para uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  do MBC em meio de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

A presença do BrCTA no eletrólito de suporte, promove uma mudança significativa na redução do MBC. Nesta condição o processo de redução ocorre em apenas uma etapa. O efeito desta variação no potencial de pico é mostrado na **Figura 13** e a **Figura 14** retrata este efeito sobre a corrente de pico de redução.

Uma relação linear do potencial de pico com a variação do pH, é mostrada na **Figura 13**. O coeficiente angular desta reta, caracterizado pela variação de  $35,5 \text{ mV/pH}$  indica que reações de protonação possam estar ocorrendo antes da etapa eletroquímica de redução (BARD & FAULKNER, 2001).

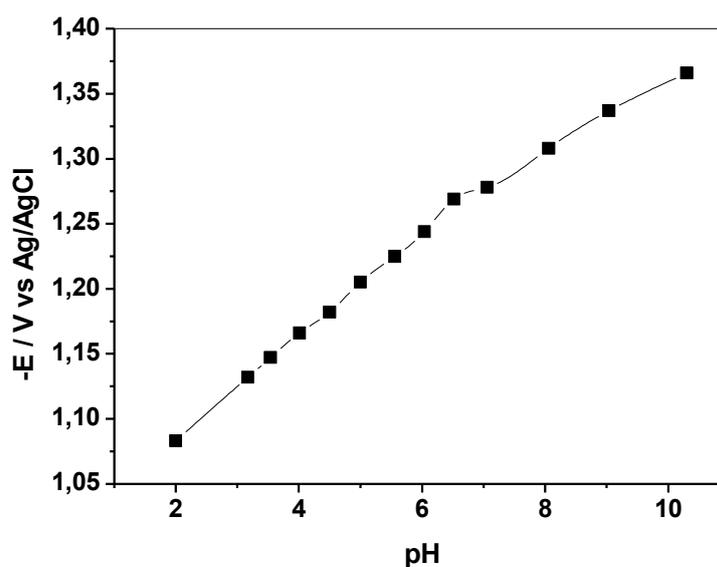
Através da **Figura 14** é possível verificar que, dois máximos de intensidade de corrente são obtidos. O primeiro situado em pH 3,5 e o segundo em pH 8,0 sendo este 1,37 vezes maior do que o primeiro. Este comportamento é de certa forma, similar ao observado na **Figura 5**, onde mesmo na ausência de BrCTA dois máximos também são observados com uma diferença na intensidade de corrente, assim podemos afirmar que o segundo máximo é atribuído ao segundo pico observado na ausência de surfactante.

O surfactante catiônico atua mais fortemente sobre o segundo pico, aumentando a corrente e deslocando o potencial de pico para valores menos negativos. Isto justifica o fato da corrente do segundo máximo (**Figura 14**) ser maior que o primeiro contrário ao observado na ausência de surfactante (**Figura 5**).

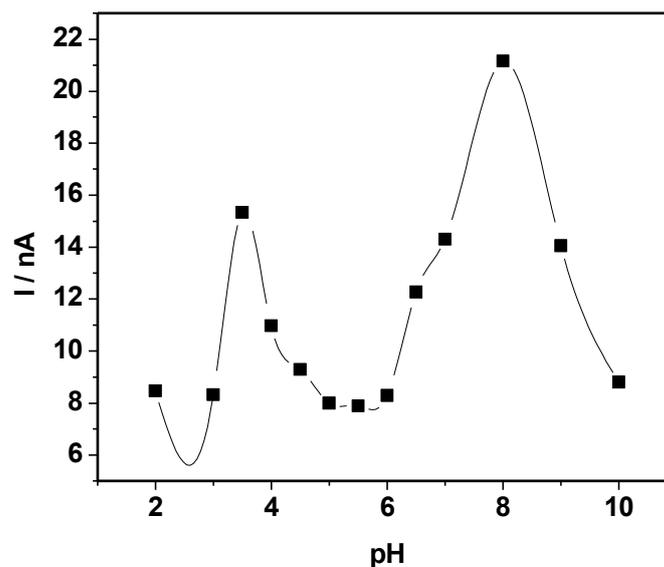
A influência da concentração do surfactante no eletrólito de suporte foi realizada para verificar gradativamente a influência nos dois picos

Estudos indicam que a concentração mínima de BrCTA que proporciona este efeito é equivalente a  $2,74 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .

Este estudo foi realizado nos pHs: 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0. As **Figuras 15 a 18** mostram os voltamogramas referentes a estas adições.

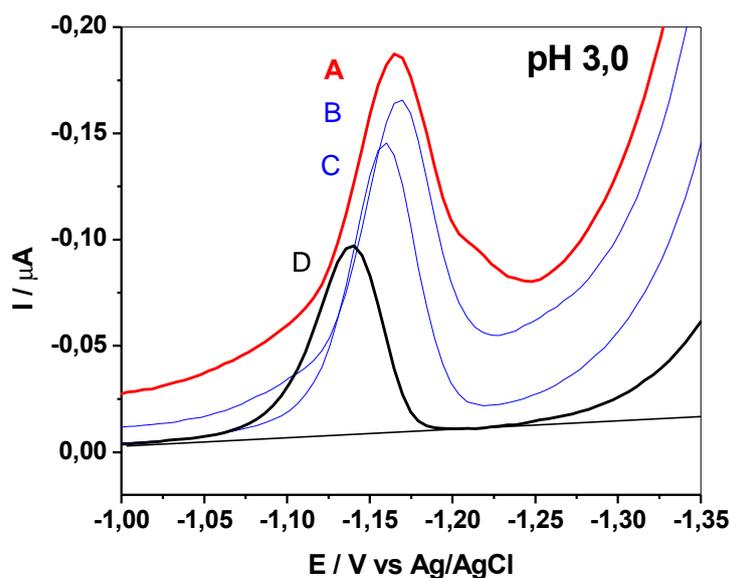


**Figura 13:** Efeito da variação do pH no potencial de pico do MBC na presença de BrCTA.



**Figura 14** : Influência do pH na corrente de pico de redução do MBC na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

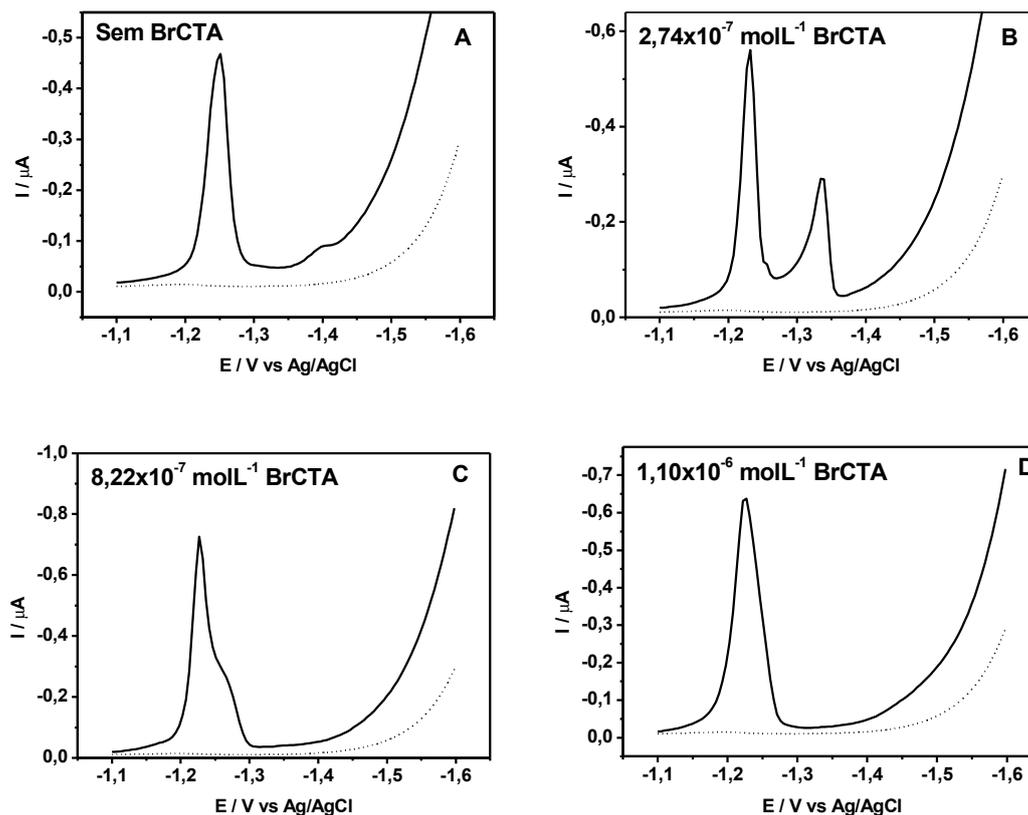
De todos os pHs apenas o pH 3,0 apresenta um pico de redução na ausência de BrCTA. Uma maior definição no formato do pico é observado com o aumento da concentração do surfactante com um ganho de corrente e um pequeno deslocamento para potenciais mais negativos até a terceira adição, correspondente a  $2,192 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  **Figura 15**.



**Figura 15:** Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 3,0 em diferentes concentrações de BrCTA onde: (A) sem BrCTA; (B)  $2,74 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ; (C)  $8,22 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  e (D)  $1,10 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA..  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .

Em pH 5,0 a presença de dois picos de redução é observada em -1,258V e -1,404V.

Os voltamogramas referentes a estas adições de BrCTA na redução do MBC são mostrados na **Figura 16**.



**Figura 16:** Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 em diferentes concentrações de BrCTA, onde: (A) sem BrCTA; (B)  $2,74 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ; (C)  $8,22 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  e (D)  $1,10 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .

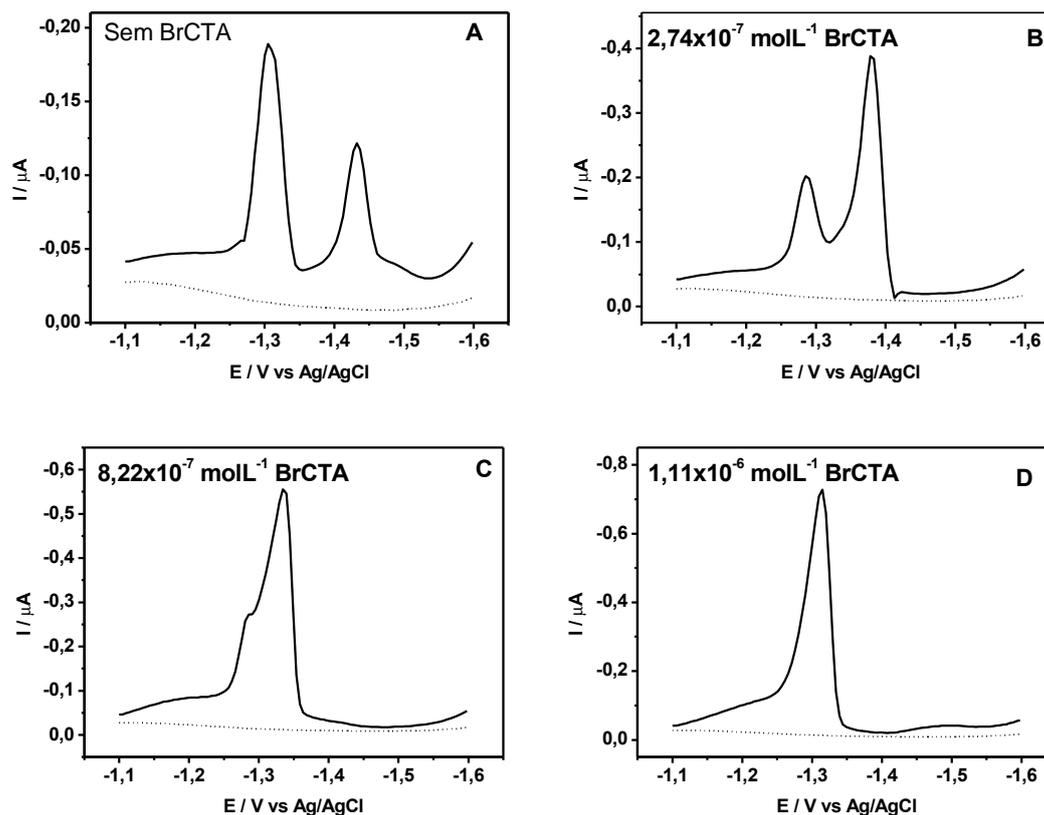
Na ausência do BrCTA é possível observar a formação do segundo pico de redução (**Figura 16 A**). A partir do momento em que  $2,74 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  de surfactante é adicionado, um crescimento da corrente do segundo pico é observado com um aumento em torno de 8,41 vezes e um pequeno aumento da corrente do primeiro pico. Um deslocamento do potencial de 60 mV no sentido dos valores mais positivos para o segundo pico. Na medida

em que adições de BrCTA são efetuadas, a intensidade do deslocamento aumenta até a sobreposição dos dois picos. Em concentrações acima de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA é possível observar apenas um pico.

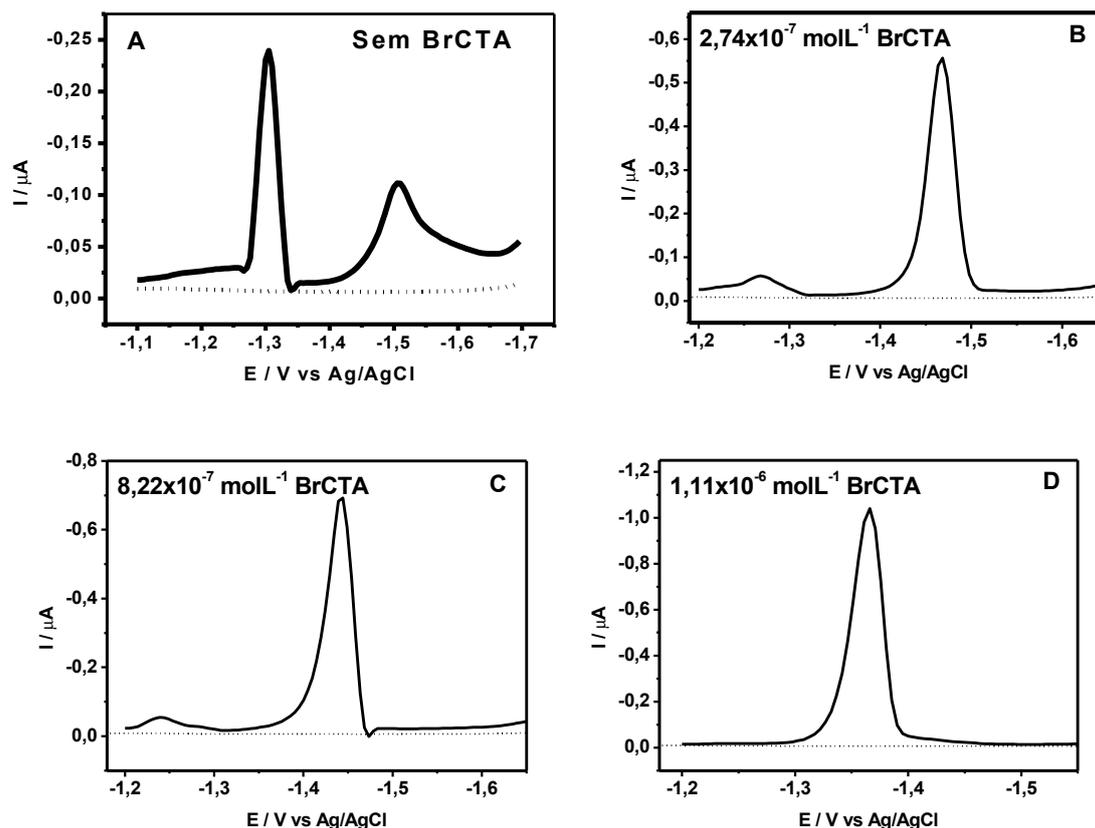
Considerando que, a CMC (concentração micelar crítica) do BrCTA é de  $9,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  é possível afirmar que, na concentração final deste estudo, as moléculas estão dispostas na superfície do eletrodo de mercúrio na forma de monômeros e não de micelas (SAWAMOTO, 2003; AVRANAS, 2002; ZHAO et al, 1998; MANDAL & NAIR, 1991). Esta superfície modificada favorece de alguma forma, a redução do MBC, onde se atribui uma possível substituição da etapa de protonação por interação com o BrCTA através de forças eletrostáticas.

Um comportamento similar ao pH 5,0 no que diz respeito à sobreposição entre os dois picos de redução pode ser observado em pH 7,0. Neste meio, após a primeira adição de BrCTA, percebe-se um crescimento significativo da corrente do segundo pico com uma queda acentuada da corrente do primeiro pico. Já a partir da segunda adição, um deslocamento mais pronunciado do segundo pico em direção ao primeiro provoca uma sobreposição parcial de ambos os picos e a partir da terceira adição de BrCTA, ocorre a sobreposição total.

Na **Figura 17** e **18** são mostrados os voltamogramas para as diferentes concentrações de surfactantes em pH 7,0 e 9,0, respectivamente.



**Figura 17:** Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 7,0 em diferentes concentrações de BrCTA, onde: (A) sem BrCTA; (B) 2,74x10<sup>-7</sup> molL<sup>-1</sup>; (C) 8,22 x10<sup>-7</sup> molL<sup>-1</sup> e (D) 1,10x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA.  $f=60$  Hz;  $a = 20$  mV;  $v = 297$  mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 18:** Voltamogramas de onda quadrada para o MBC em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 9,0 em diferentes concentrações de BrCTA, onde: (A) sem BrCTA; (B)  $2,74 \times 10^{-7}$  molL<sup>-1</sup>; (C)  $8,22 \times 10^{-7}$  molL<sup>-1</sup> e (D)  $1,10 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA.  $f = 60$  Hz;  $a = 20$  mV;  $v = 297$  mVs<sup>-1</sup>.

O efeito da variação da concentração do surfactante em pH 9,0 após as duas primeiras adições de BrCTA, revela um deslocamento pronunciado do potencial do segundo pico, com um ganho de corrente de aproximadamente duas vezes, enquanto que, a corrente do primeiro pico diminui com as adições de BrCTA até atingir intensidades desprezíveis permanecendo apenas um pico de redução.

O efeito do agrupamento dos dois picos na presença do BrCTA, se deve a forte adsorção do MBC na superfície do eletrodo em função das forças eletrostáticas envolvidas, este fenômeno ocorrido favorece a interação do MBC com o eletrodo de mercúrio promovendo a redução em determinados intervalos de concentração de surfactante (NADJO & SAVÉANT, 1973; JAEGER, 1987; MEYER et al, 1981; AVRANAS et al, 2006).

Este estudo mostra que, o segundo pico é mais influenciado pelo surfactante catiônico. Este processo é mais intenso com o aumento do pH, provavelmente devido às mudanças provocadas pela diminuição dos íons  $H^+$  favorecendo a atuação do surfactante.

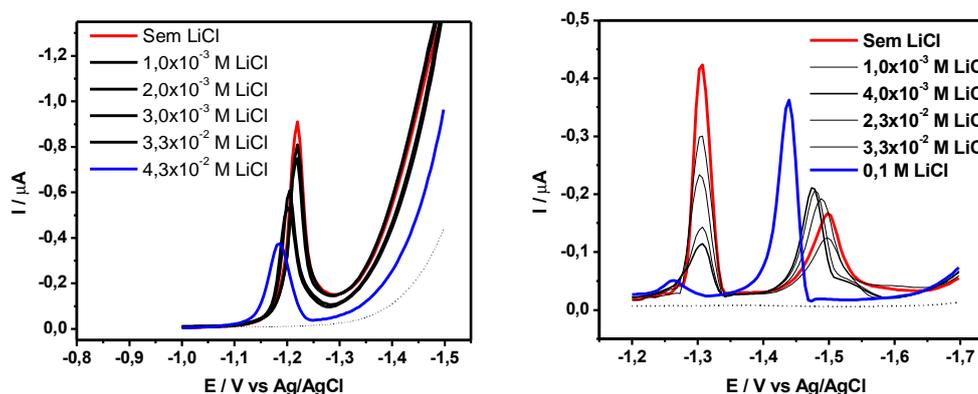
De todos os experimentos realizados até o presente momento na presença de BrCTA, o principal efeito é observado sobre o segundo pico.

Em valores de  $pH < 5,0$  onde acontece a redução do MBC em apenas um pico, a presença do BrCTA promove deslocamentos do potencial para regiões mais positivas e aumento na intensidade de corrente. Segundo ZUMAN & GERMAN, 1988 a redução de compostos similares, interpretam tal efeito como modificação ocorrendo na estrutura da dupla camada.

Já em  $pH > 5,0$  onde é observada a formação de um segundo pico, ZUMAN & GERMAN, 1988 propõem que, o segundo pico passa a ser reduzidos em potenciais similares ou mais positivos, na presença de surfactante catiônico. Este efeito pode ser evidenciado no momento em que alíquotas de BrCTA são adicionadas ao eletrólito de suporte (**Figuras 16 a 18**) onde é observado um deslocamento do segundo pico para

potenciais mais positivos, até um determinado momento em que a redução passa a ocorrer em apenas um pico.

Um outro experimento realizado com um comportamento obtido se assemelhando ao do estudo anterior, foi através da adição de pequenas alíquotas de uma solução de LiCl  $1,0 \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e 8,5 na presença de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC. Os voltamogramas referentes a estas adições são mostrados através da **Figura 19**.



**Figura 19:** Voltamogramas de onda quadrada para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  em pH 4,0 e 8,5 em diferentes concentrações de LiCl  $1,0 \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ .

Os voltamogramas de redução obtidos para o pH 4,0 apresenta uma queda gradativa da corrente de pico com as adições do LiCl com o potencial de pico deslocando-se para regiões mais positivas. Já o comportamento obtido para o pH 8,5 as alíquotas adicionadas promovem o mesmo efeito observado para o primeiro pico, porém com um aumento da corrente do segundo pico, com ambos deslocando para potenciais mais positivos.

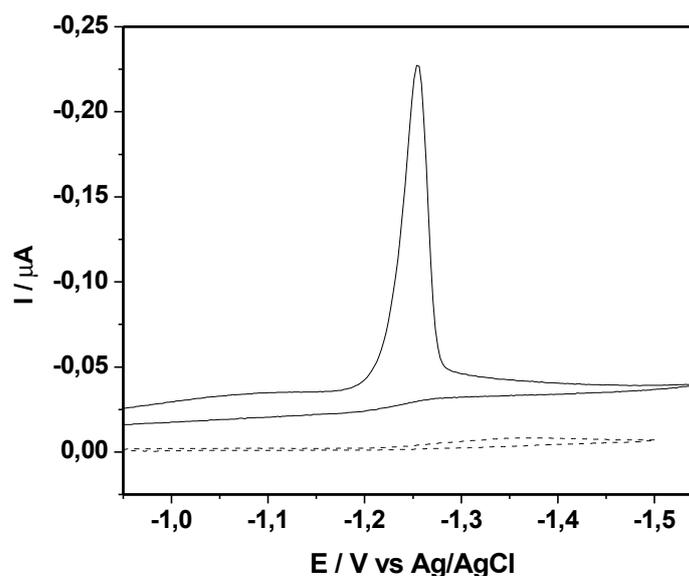
Estas variações nos valores dos potenciais de pico, tanto do primeiro como para o segundo pico, se deve em função de uma interação do ânion-radical formado com o cátion adicionado (ZUMAN & GERMAN, 1988).

## 5.5 COMPORTAMENTO CICLOVOLTAMÉTRICO DO MBC

As informações sobre os processos eletródicos de redução do 4-metilbenzilideno cânfora foram avaliadas através da técnica de voltametria cíclica no intervalo de pH 3,0 a 10.

A **Figura 20** apresenta um voltamograma cíclico obtido para uma solução  $1,0 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão Britton-Robinson  $0,04$  molL<sup>-1</sup> pH 7,0 na presença de surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio na concentração de  $2,74 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup>.

O voltamograma obtido no intervalo de  $-0,9$  V a  $-1,55$  V vs Ag/AgCl é caracterizado pela presença de um pico catódico em  $-1,25$  V e pela ausência de qualquer pico na região reversa de varredura. Esta ausência não necessariamente implica que o processo descrito seja característico de uma transferência eletrônica irreversível (BARD & FAULKNER, 2001), mas pode ser decorrente de uma reação química posterior à transferência eletrônica. Em todo caso, os resultados previamente adquiridos dão o indício de uma transferência eletrônica irreversível ou uma reação química acoplada a transferência de carga.



**Figura 20:** Voltamograma cíclico para um solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 7,0 com  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de surfactante BrCTA, onde: (linha contínua) equivale ao MBC e (linha tracejada) branco.  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ .

## 5.6 DIAGNÓSTICO DO PROCESSO ELETRÓDICO

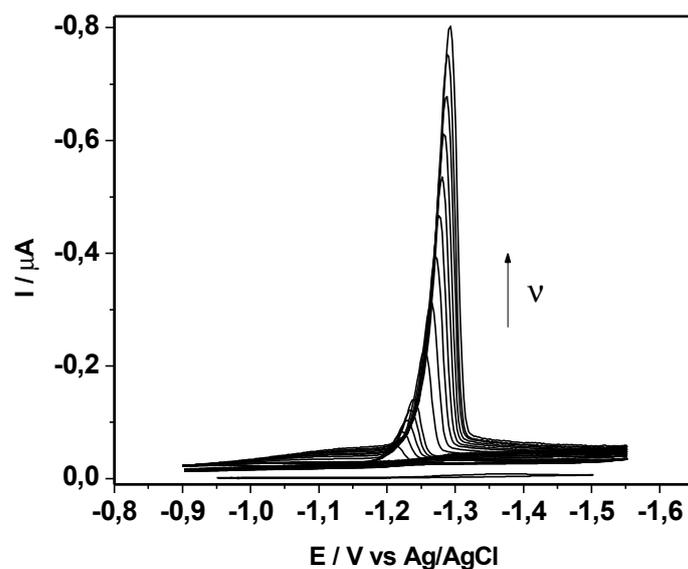
### 5.6.1 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAL

A variação da velocidade de varredura de potencial é um dos principais parâmetros utilizados para a caracterização dos processos de diagnósticos (BARD & FAULKNER, 2001).

A natureza do processo eletródico de redução do MBC foi avaliada sobre a superfície do eletrodo de mercúrio utilizando a técnica de voltametria cíclica variando-se a velocidade de varredura de potencial.

O intervalo de variação pesquisado foi analisado entre 10 a 500  $\text{mVs}^{-1}$  no meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  na faixa de pH 3,0 a 10 sempre na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de surfactante catiônico BrCTA entre os potenciais -0,9 e -1,8 V.

O reflexo da variação da velocidade de varredura de potencial sobre uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em pH 7,0 esta representada na **Figura 21**.



**Figura 21:** Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  em pH 7,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA variando-se a velocidade de varredura de potencial (?) 10 a 500  $\text{mVs}^{-1}$ .

De acordo com os voltamogramas cíclicos obtidos, uma variação linear da corrente de pico catódica com o aumento de ? é observada, comportamento este igual para todos os outros pHs em estudo.

Os parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos utilizados como critério para caracterização de processos eletródicos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10, estão reunidos nas **Tabelas 5 a 12** respectivamente.

**Tabela 5:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 3,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

$v$ ( $\text{Vs}^{-1}$ )	$I_{pc}$ (nA)	$-E_{pc}$ (VvsAg/AgCl)	$I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ ( $\text{nA V}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$ )	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ (VvsAg/AgCl)
0,01	13,91	1,064	4,40	0,029
0,02	22,59	1,073	5,050	0,030
0,03	29,59	1,081	5,40	0,032
0,04	37,26	1,093	5,89	0,031
0,05	43,28	1,088	6,120	0,032
0,100	74,55	1,095	7,455	0,030
0,150	104,5	1,103	8,53	0,031
0,200	132,5	1,105	9,37	0,029
0,250	159,6	1,110	10,0	0,031
0,300	187,4	1,112	10,8	0,031
0,350	216,9	1,115	11,59	0,031
0,400	244,9	1,115	12,24	0,029
0,450	269,3	1,117	12,69	0,030
0,500	298,6	1,120	13,35	0,031

**Tabela 6:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

$v$ ( $\text{Vs}^{-1}$ )	$I_{pc}$ (nA)	$-E_{pc}$ (VvsAg/AgCl)	$I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ ( $\text{nAV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ )	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ (VvsAg/AgCl)
0,01	23,09	1,105	7,301	0,021
0,02	37,80	1,117	8,452	0,022
0,03	50,32	1,122	9,187	0,024
0,04	60,81	1,129	9,615	0,024
0,05	70,79	1,132	100,1	0,026
0,100	113,6	1,144	113,6	0,030
0,150	150,2	1,151	122,6	0,031
0,200	187,7	1,154	132,7	0,030
0,250	221,3	1,159	140,0	0,032
0,300	257,5	1,161	148,7	0,032
0,350	293,2	1,164	156,7	0,032
0,400	326,5	1,166	163,3	0,033
0,450	357,6	1,169	168,6	0,031
0,500	394,0	1,169	176,2	0,032

**Tabela 7:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

$v$ ( $\text{Vs}^{-1}$ )	$I_{pc}$ (nA)	$-E_{pc}$ (VvsAg/AgCl)	$I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ ( $\text{nAV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ )	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ (VvsAg/AgCl)
0,01	33,89	1,144	10,72	0,015
0,02	56,19	1,156	12,56	0,014
0,03	76,79	1,164	14,02	0,014
0,04	93,90	1,169	14,85	0,014
0,05	111,6	1,173	15,78	0,015
0,100	177,5	1,188	17,75	0,018
0,150	242,5	1,195	19,80	0,020
0,200	285,4	1,203	20,18	0,021
0,250	345,4	1,205	21,85	0,022
0,300	401,1	1,208	23,16	0,022
0,350	444,3	1,212	23,75	0,024
0,400	487,5	1,215	24,38	0,025
0,450	531,6	1,217	25,05	0,026
0,500	582,0	1,217	26,02	0,024

**Tabela 8:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 6,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

$v$ ( $\text{Vs}^{-1}$ )	$I_{pc}$ (nA)	$-E_{pc}$ (VvsAg/AgCl)	$I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ ( $\text{nAV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ )	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ (VvsAg/AgCl)
0,01	34,42	1,195	10,88	0,018
0,02	53,46	1,205	11,95	0,018
0,03	73,94	1,210	13,49	0,016
0,04	92,74	1,215	14,66	0,016
0,05	112,7	1,220	15,94	0,016
0,100	200,3	1,234	20,03	0,016
0,150	281,8	1,244	23,00	0,017
0,200	358,2	1,252	25,33	0,018
0,250	431,0	1,256	27,26	0,019
0,300	504,3	1,259	29,12	0,017
0,350	567,1	1,261	30,31	0,017
0,400	620,6	1,266	31,03	0,019
0,450	703,9	1,269	33,18	0,019
0,500	766,1	1,271	34,26	0,020

**Tabela 9:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 7,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

$v$ ( $\text{Vs}^{-1}$ )	$I_{pc}$ (nA)	$-E_{pc}$ (VvsAg/AgCl)	$I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ ( $\text{nAV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ )	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ (VvsAg/AgCl)
0,01	34,89	1,212	11,03	0,018
0,02	54,73	1,222	12,23	0,018
0,03	73,94	1,230	13,50	0,018
0,04	92,34	1,234	14,60	0,017
0,05	110,0	1,239	15,56	0,017
0,100	190,7	1,254	19,07	0,016
0,150	272,3	1,264	22,23	0,017
0,200	350,3	1,271	24,77	0,017
0,250	419,9	1,276	26,56	0,017
0,300	486,0	1,281	28,06	0,019
0,350	560,5	1,283	30,00	0,018
0,400	624,3	1,288	31,21	0,020
0,450	698,8	1,288	32,94	0,018
0,500	744,6	1,293	33,30	0,020

**Tabela 10:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

$v$ ( $\text{Vs}^{-1}$ )	$I_{pc}$ (nA)	$-E_{pc}$ (VvsAg/AgCl)	$I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ ( $\text{nAV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ )	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ (VvsAg/AgCl)
0,01	29,29	1,242	9,262	0,020
0,02	48,74	1,252	10,90	0,019
0,03	62,76	1,259	11,46	0,019
0,04	77,73	1,266	12,29	0,020
0,05	92,31	1,269	13,05	0,019
0,100	158,6	1,286	15,86	0,019
0,150	222,9	1,295	18,20	0,019
0,200	286,5	1,303	20,26	0,020
0,250	349,1	1,308	22,07	0,020
0,300	408,3	1,313	23,57	0,021
0,350	469,0	1,315	25,07	0,020
0,400	528,1	1,317	26,40	0,020
0,450	586,9	1,320	27,67	0,020
0,500	645,1	1,322	28,85	0,020

**Tabela 11:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 9,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

$v$ ( $\text{Vs}^{-1}$ )	$I_{pc}$ (nA)	$-E_{pc}$ (VvsAg/AgCl)	$I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ ( $\text{nAV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ )	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ (VvsAg/AgCl)
0,01	27,40	1,271	8,664	0,019
0,02	40,33	1,286	9,018	0,021
0,03	52,66	1,293	9,614	0,020
0,04	63,78	1,300	10,08	0,021
0,05	75,49	1,305	10,68	0,021
0,100	128,3	1,322	12,83	0,020
0,150	347,5	1,313	28,37	0,023
0,200	223,3	1,344	15,79	0,023
0,250	270,5	1,349	17,10	0,024
0,300	314,5	1,354	18,16	0,024
0,350	364,4	1,357	19,48	0,023
0,400	408,4	1,359	20,42	0,023
0,450	450,2	1,361	21,22	0,023
0,500	500,2	1,364	22,37	0,024

**Tabela 12:** Parâmetros voltamétricos correspondentes à influência da velocidade de varredura sobre o pico catódico, obtidos para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 10 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

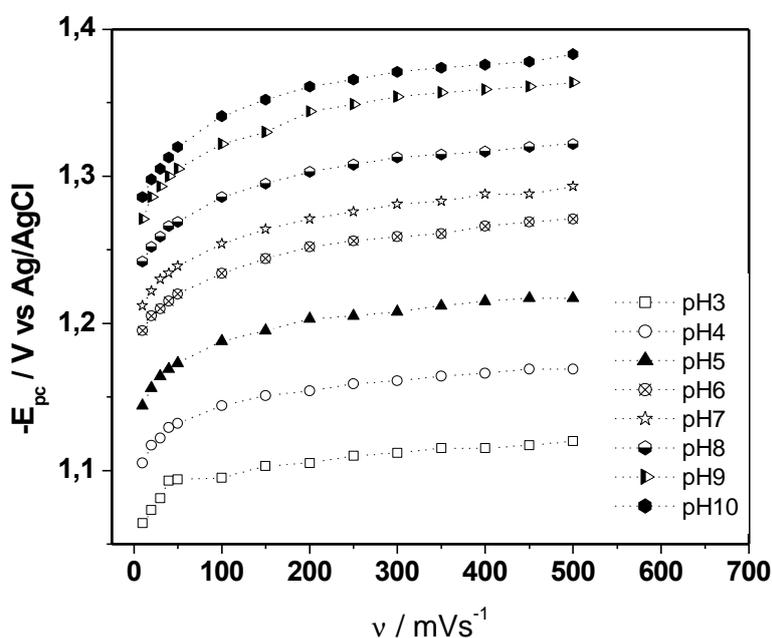
$v$ ( $\text{Vs}^{-1}$ )	$I_{pc}$ (nA)	$-E_{pc}$ (VvsAg/AgCl)	$I_{pc} \cdot v^{-1/2}$ ( $\text{nAV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ )	$ E_{pc} - E_{pc/2} $ (VvsAg/AgCl)
0,01	28,97	1,286	9,161	0,020
0,02	46,54	1,298	104,1	0,021
0,03	59,97	1,305	109,5	0,021
0,04	74,21	1,313	117,3	0,020
0,05	85,88	1,320	121,5	0,021
0,100	140,1	1,341	140,1	0,024
0,150	198,0	1,352	161,6	0,022
0,200	251,5	1,361	177,8	0,024
0,250	306,8	1,366	194,0	0,024
0,300	355,8	1,371	205,4	0,023
0,350	407,6	1,374	217,9	0,023
0,400	459,9	1,376	230,0	0,022
0,450	511,4	1,378	241,0	0,022
0,500	563,4	1,383	252,0	0,025

Através dos dados apresentados nas tabelas acima, é possível observar um deslocamento dos potenciais de pico catódico para valores mais negativos em função do aumento da velocidade de varredura de potencial, entretanto esse deslocamento foi mais pronunciado com o aumento do pH do eletrólito de suporte.

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 (BARD & FAULKNER, 2001; SILVA, 1998; TRINDADE, 2004 e ARAÚJO, 2006) **Figura 22**.

Desta forma, o deslocamento do potencial de pico em função do aumento da velocidade de varredura indica a ocorrência de uma reação de transferência eletrônica irreversível ou de um processo eletródico com uma reação química subsequente à transferência eletrônica.



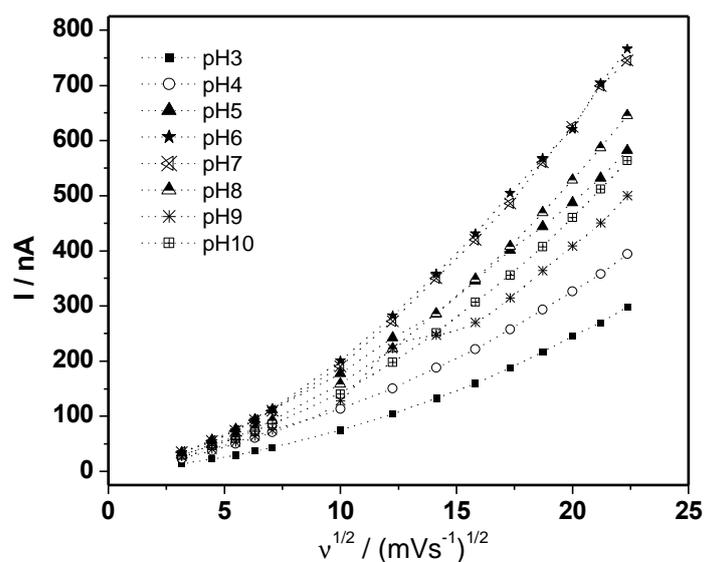
**Figura 22:** Variação do  $E_{pc}$  com  $v$ , para uma solução de MBC  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  na presença de BrCTA  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$ .

Gráficos onde os valores de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial apresentam uma relação linear caracterizam um um

processo de transporte de massa controlado difusionalmente (BARD & FAULKNER, 2001). Para sistemas reversíveis ou irreversíveis sem complicações cinéticas, a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura passando pela origem dos pontos. No entanto, o gráfico da corrente de pico versus  $v^{1/2}$  pode apresentar desvio da linearidade e um valor diferente de zero para o coeficiente linear, se no processo eletródico houver reações químicas anteriores ou subseqüentes à transferência eletrônica.

Então na **Figura 23** pode se atribuir que o processo de redução do MBC ocorre com complicações cinéticas ou reações químicas acopladas.

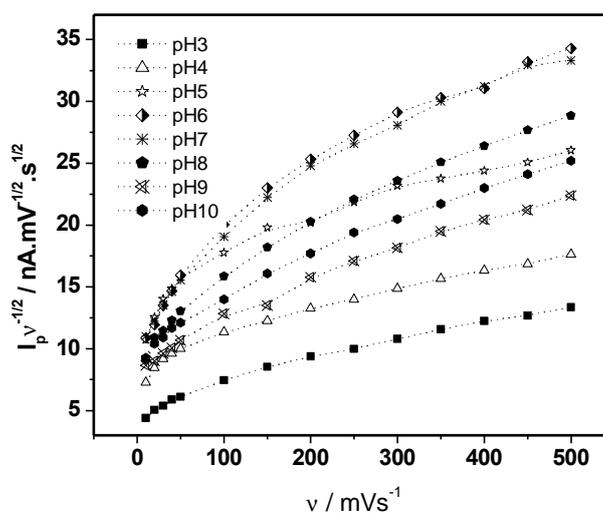
Além disso, este comportamento eletroquímico também evidencia que o transporte de massa não ocorre difusionalmente.



**Figura 23:** Variação da  $I_p$  com  $v^{1/2}$  para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$ .

A função corrente também é um critério bastante utilizado para determinar se a irreversibilidade do processo eletródico é devida a uma transferência eletrônica lenta ou uma reação química acoplada, isso porque este parâmetro é independente da velocidade de varredura para processos reversíveis e irreversíveis (BARD & FAULKNER, 2001). No entanto, caso a irreversibilidade seja provocada por reações químicas acopladas a processos de transferência de carga, a variação de  $(I_p \nu^{-1/2})$  com a velocidade de varredura dependerá da natureza da reação química, podendo ser observada uma diminuição, um aumento ou mesmo nenhuma variação de  $(I_p \nu^{-1/2})$  com o aumento de  $\nu$ .

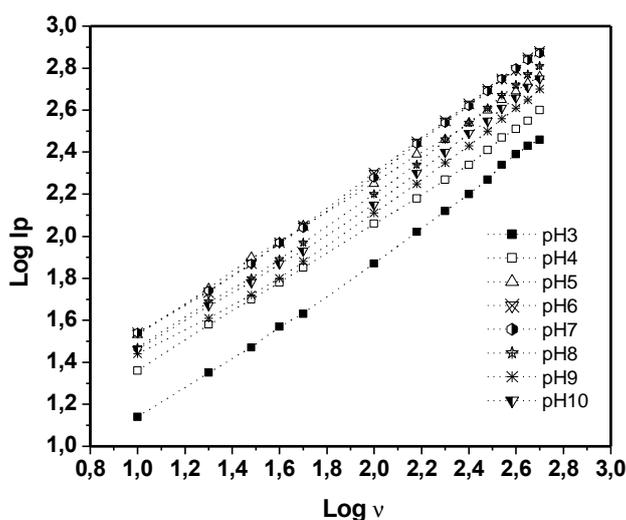
Logo, como mostrado na **Figura 24**, o gráfico obtido para  $(I_p \nu^{-1/2})$  em função da velocidade de varredura sugere a presença de uma reação química acoplada à transferência de carga na redução do MBC.



**Figura 24:** Variação da  $I_p \nu^{1/2}$  com  $\nu$  para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$ .

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 (BARD & FAULKNER, 2001).

Portanto, conforme podem ser observados os gráficos obtidos para  $\log I_p$  em função do  $\log v$  (Figura 25) na faixa de pH estudado, foram lineares com valores de coeficiente angular entre 0,719 e 0,809. 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 MBC à superfície eletródica.



**Figura 25:** Efeito da variação do  $\log I_p$  em função do  $\log v$  para uma solução  $1,0 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de MBC na presença de  $2,74 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA.

O número de elétrons total envolvidos na transferência eletrônica foi calculado de acordo com a variação do potencial de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura de potencial, isso porque, para transferência eletrônica irreversível esses parâmetros variam de acordo com a seguinte relação  $\Delta E_p / \log v = -29,6/an$  (BARD & FAULKNER, 2001).

Assim, a dependência linear entre  $E_{pc}$  e o  $\log v$  para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  na faixa de pH (3,0 – 10) tal como esperado para uma transferência eletrônica irreversível.

Os valores da inclinação para o gráfico de  $E_{pc}$  em função do  $\log v$  nos pHs citados apresentaram-se entre 29,55 a 60,28 (**Tabela 13**). A partir dos valores de inclinação e do coeficiente de transferência eletrônica, assumindo como 0,5, foi possível estimar o número total de elétrons envolvidos na transferência eletrônica.

O número total de elétrons estimados de acordo com a influência de  $\log v$  sob  $E_p$  do MBC, variou entre 2,0 e 1,0.

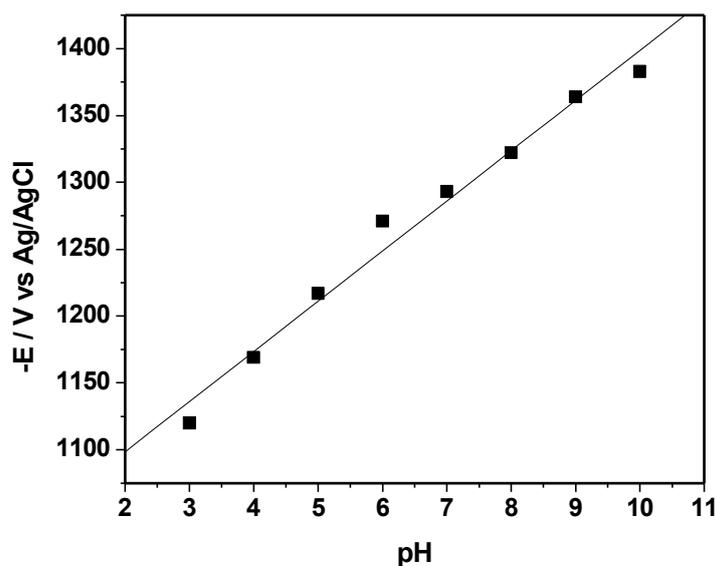
**Tabela 13:** Valores calculados para o número de elétrons envolvidos no processo de redução do MBC.

pH	Inclinação $\Delta E_p / \log v$	$r$ ( $n=14$ )	$n$
3,0	29,55	0,977	2,00
4,0	38,10	0,999	1,55
5,0	44,51	0,999	1,33
6,0	46,85	0,996	1,26
7,0	49,24	0,997	1,20
8,0	49,88	0,998	1,19
9,0	56,51	0,981	1,04
10	60,28	0,997	0,98

Em reações eletródicas irreversíveis, os potenciais de pico são determinados pela cinética do processo eletródico. Assim os parâmetros mais importantes 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 (BARD & FAULKNER, 2001; SILVA, 1998; TRINDADE, 2004 e ARAÚJO, 2006).

Em geral, o potencial de pico independe do pH em processos redox reversíveis no qual nenhuma transferência de prótons precede a etapa de transferência eletrônica (BARD & FAULKNER, 2001).

A **Figura 26** apresenta o comportamento do potencial de pico do MBC em função do pH, como pode ser observado o potencial de pico variou consideravelmente com o pH do eletrólito de suporte, propiciando um deslocamento para valores mais negativos, este comportamento pode ser atribuída à existência de reações de pré-protonação acoplada a transferência eletrônica.



**Figura 26:** Comportamento do potencial de pico de redução do MBC em função da variação do pH.

Para determinar o número de prótons ( $Z$ ) envolvidos na etapa determinante da velocidade de reação, foi utilizada a equação de Nernst (BARD & FAULKNER, 2001):

$$\Delta E_p / \Delta pH = -59(mV)Z / \alpha n \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $\Delta E_p / \Delta pH$  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  $\alpha n$  foi obtido da  $\Delta E_p / \log v = -29.6 / \alpha n$ .

O parâmetro  $E_p/\log$  no intervalo de pH 3,0 a 10 possui um valor médio de 47,20 mV de inclinação, aplicado-se este valor na equação acima o valor obtido para  $n$  foi de 0,627. A inclinação obtida em  $\Delta E_p/\Delta \text{pH}$  apresenta um valor igual a 37,5 mV, então o valor de  $Z$  calculado foi de 0,40 neste caso sugere-se que um próton esteja envolvido na etapa de reação de pré-protonação.

## 5.7 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA PARA DETERMINAÇÃO DO MBC EM PROTETORES SOLARES E URINA NA PRESENÇA DE BrCTA

Através das informações do comportamento eletroquímico do MBC, utilizou-se a técnica de voltametria de onda quadrada para desenvolver uma metodologia eletroanalítica para determinar o referido filtro em amostras de protetores solares de diversos FPS e em urina.

Haja vista, a considerável melhora que o BrCTA proporciona na redução do MBC, a sua presença no eletrólito de suporte foi de fundamental importância, pois visando uma determinação simultânea, a redução acontecendo com dois picos, se sobrepõem com os picos dos outros filtros solares, inviabilizando a sua determinação.

### 5.7.1 CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO

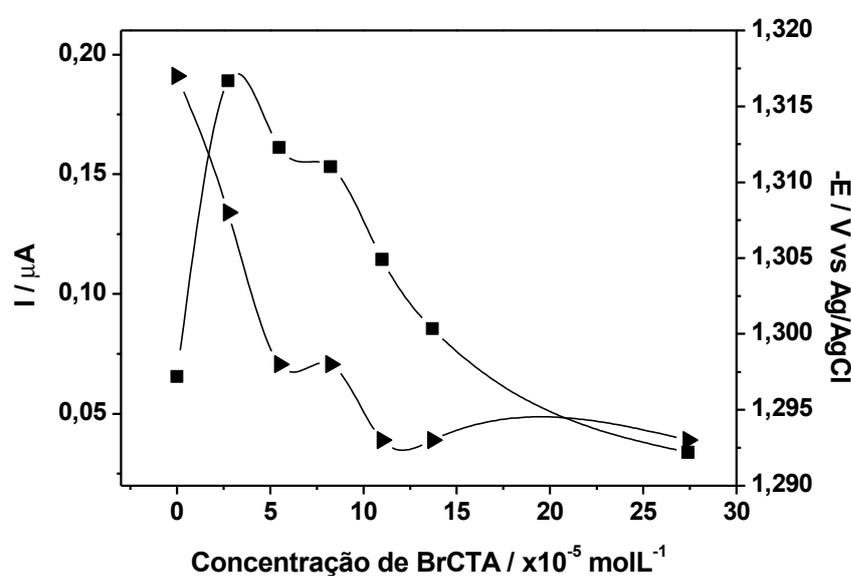
A otimização das condições de determinação do MBC através da técnica de voltametria de onda quadrada, foram adotadas em função da maior intensidade de corrente gerada assim como a forma dos sinais obtidos.

A influência do pH na redução do MBC apresentado na **Figura 14** evidencia que o pH 8,0 proporciona o maior valor de corrente e melhor definição de pico sendo adotado para compor o eletrólito de suporte e iniciar com os estudos.

### 5.7.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO BrCTA

A influência da variação da concentração do surfactante catiônico na redução do MBC a  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 foi avaliada em uma faixa de concentração de  $2,74 \times 10^{-5}$  a  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

O efeito desta variação na corrente e no potencial de pico é representado na **Figura 27**.



**Figura 27:** Influência da variação da concentração de BrCTA na (▲) corrente de pico e (■) potencial de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0.

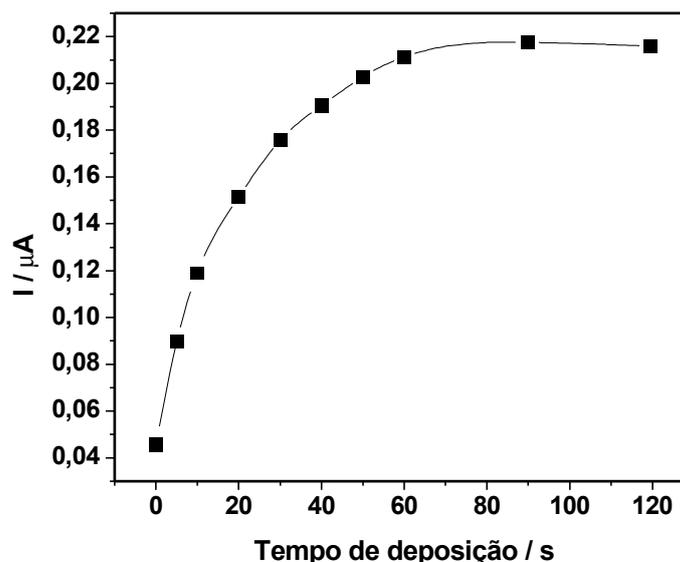
O comportamento da corrente de pico com a variação da concentração de BrCTA, apresentou um máximo de intensidade em  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ . Acima deste valor, não se observa aumento na corrente

Então para fins analíticos, a concentração de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA foi adotado para compor o eletrólito de suporte.

### 5.7.3 EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO

A avaliação do tempo de deposição do MBC sobre a superfície da gota do eletrodo de mercúrio, foi verificado para uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  e  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, variando o tempo de acúmulo de 0 a 120 s com um potencial de deposição fixo em  $-0,2 \text{ V}$ .

A **Figura 28** mostra o efeito desta deposição na corrente de pico.

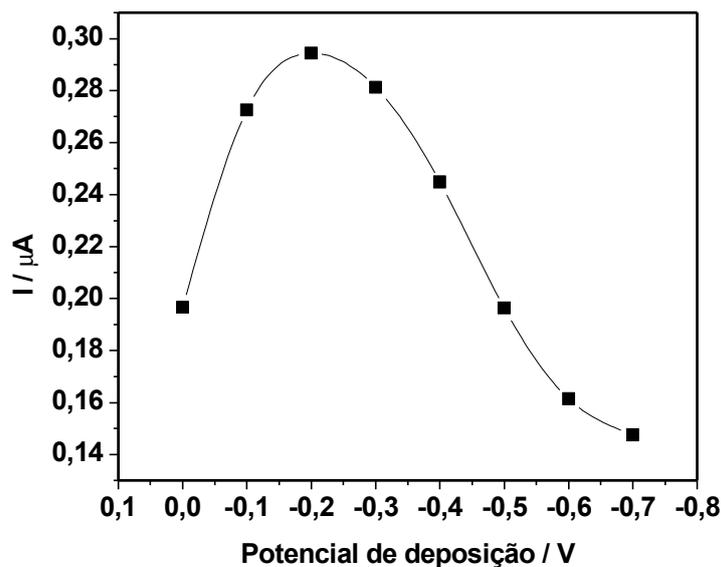


**Figura 28:** Influência do tempo de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ ;  $E_{ac} = -0,2 \text{ V}$ .

Através da **Figura 28** é possível verificar que a partir de 40 segundos de deposição, inicia-se o processo de saturação da gota de mercúrio, a partir deste momento a corrente de pico não é mais influenciada pelo tempo de deposição, porém no intuito de obter um limite de detecção menor, preferiu-se trabalhar com o tempo de 60 segundo. Este acréscimo de 20 segundos proporcionou um ganho significativo na sensibilidade do método com uma boa linearidade.

#### 5.7.4 EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO

Após se ter estabelecido o tempo de deposição, avaliou-se o efeito do potencial de deposição na redução do MBC. As condições utilizadas foram as mesmas no estudo anterior. O intervalo do potencial de deposição avaliado compreendeu a faixa de 0 a -0,7 V. A **Figura 29** mostra esta variação na corrente de pico.



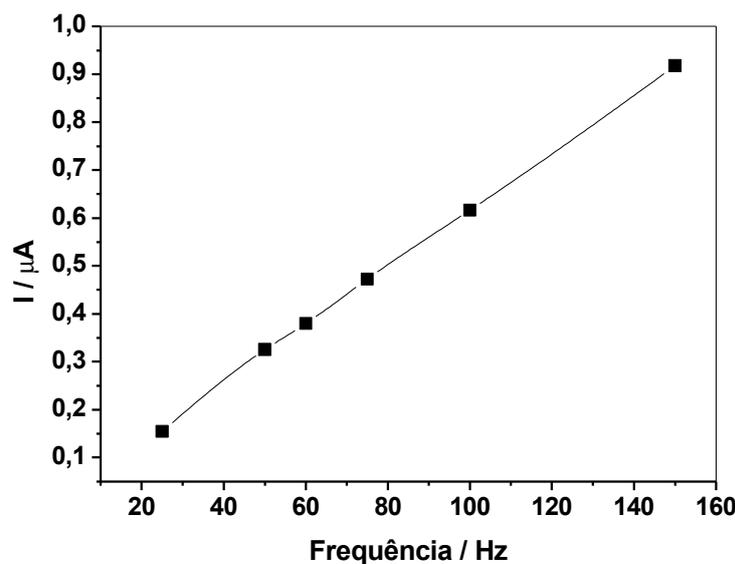
**Figura 29:** Efeito do potencial de deposição sobre a corrente de pico de redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ ;  $t_{ac} = 60 \text{ s}$ .

Através da figura acima, é possível constatar que -0,2 V a corrente de pico atinge a sua maior intensidade em função da variação do potencial de deposição, 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 -0,2V.

### 5.7.5 INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE APLICAÇÃO DOS PULSOS

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 SOUZA et al, 2004. A **Figura 30** apresenta os valores de corrente de redução, obtidos para diferentes valores de frequência para o MBC até 100 Hz.

De acordo com os voltamogramas obtidos com a variação das frequências de pulso, 75 Hz promove o melhor formato do pico de redução do MBC e por isso foi adotada para prosseguir com os estudos seguintes.

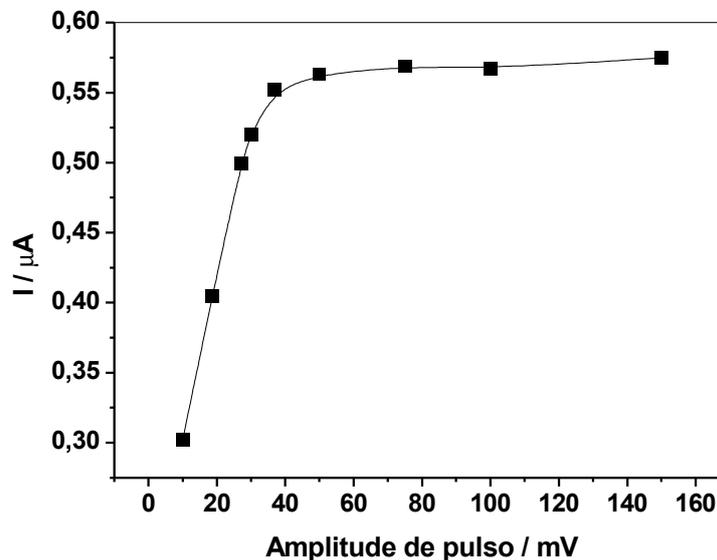


**Figura 30:** Avaliação da frequência de onda quadrada na corrente de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0.  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $v = 297 \text{ mVs}^{-1}$ ;  $tac = 60 \text{ s}$ ;  $Eac = -0,2 \text{ V}$ .

### 5.7.6 EFEITO DA AMPLITUDE DOS PULSOS

Para sistema redox totalmente irreversível, a sensibilidade analítica na voltametria de onda quadrada também sofre grande influência com a variação da amplitude da onda, isto porque a largura de meia onda se mantém constante para amplitudes maiores que 20 mV, SOUZA et al, 2004. A **Figura 31** mostra o efeito da variação da amplitude na corrente de pico para MBC. 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.

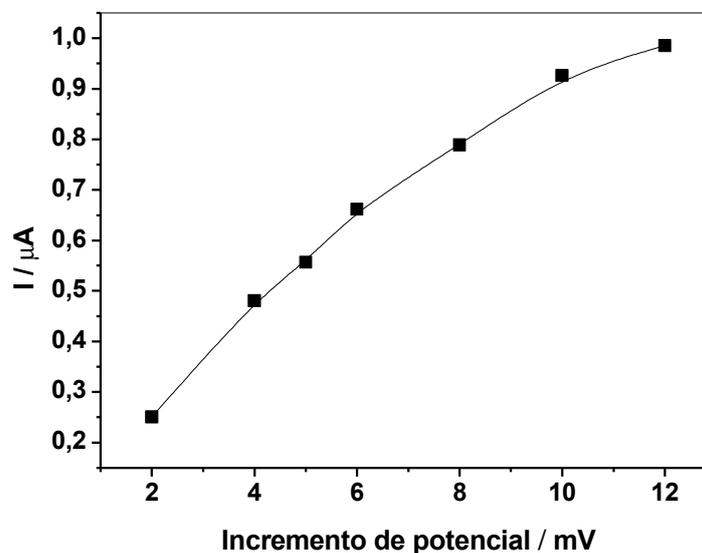


**Figura 31:** Influência da variação da amplitude de pulso na corrente de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0.  $f = 75 \text{ Hz}$ ;  $v = 371 \text{ mVs}^{-1}$ ;  $tac = 60 \text{ s}$ ;  $Eac = -0,2 \text{ V}$ .

### 5.7.7 INFLUÊNCIA DO INCREMENTO DE PULSO

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 SOUZA et al, 2004. A **Figura 32** mostra o efeito desta variação na corrente de pico, variado de 2,0 a 12 mV.



**Figura 32:** Influência do incremento de potencial na corrente de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0.  $f = 75 \text{ Hz}$ ;  $v = 371 \text{ mVs}^{-1}$ ;  $a = 20 \text{ mV}$ ;  $tac = 60 \text{ s}$ ;  $Eac = -0,2 \text{ V}$ .

Incrementos de pulsos maiores do que 8,0 mV, prejudicam consideravelmente a forma do pico de redução do MBC, apesar das maiores correntes obtidas acima deste valor, a escolha do valor de 5,0 mV para o incremento proporcionou a melhor relação ganho de corrente / sinal obtido.

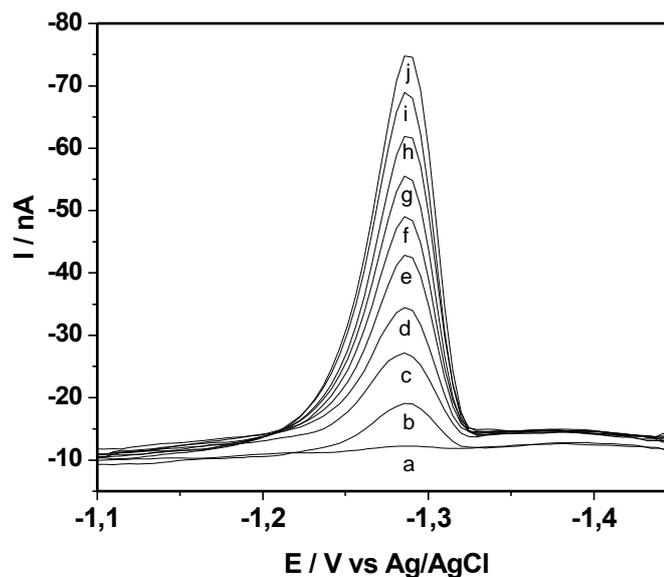
### 5.7.8 CURVAS ANALÍTICAS

Após a otimização das condições experimentais, os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a redução do MBC foram obtidos em um intervalo de concentração de 1,0 a  $9,0 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ , em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA com um tempo de deposição de 60 segundos com o potencial de acúmulo de -0,2V.

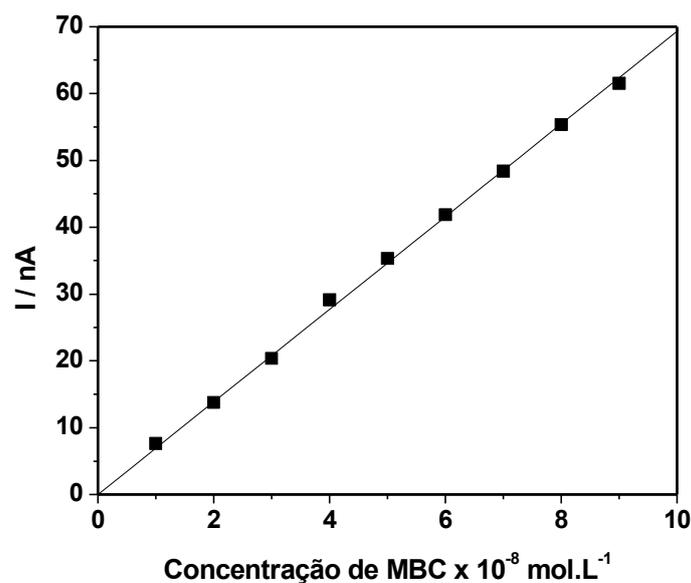
Nestas condições, observou-se um aumento linear da corrente de pico com a adição de MBC. A **Figura 33** apresenta os voltamogramas obtidos com as adições de MBC e a **Figura 34** apresenta a relação entre as correntes de pico e a concentração de MBC.

Através dos parâmetros obtidos para as curvas de calibração mostrados pela **Tabela 14**, foi possível obter os valores de LOD e LOQ através das **Equações 3 e 4** os quais foram calculadas em função do desvio padrão do intercepto.

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



**Figura 33:** Voltamogramas de onda quadrada para adições sucessivas do padrão de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 e  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, onde: (a) branco; (b)  $1,0 \times 10^{-8}$ ; (c)  $2,0 \times 10^{-8}$  (d)  $3,0 \times 10^{-8}$  (e)  $4,0 \times 10^{-8}$  (f)  $5,0 \times 10^{-8}$  (g)  $6,0 \times 10^{-8}$  (h)  $7,0 \times 10^{-8}$  (i)  $8,0 \times 10^{-8}$  (j)  $9,0 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 75 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $tac = 60 \text{ s}$ ;  $E_{ac} = -0,2 \text{ V}$ .



**Figura 34:** Curva analítica do padrão de MBC.

**Tabela 14:** Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar MBC.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>VALORES</i>
Intervalo de concentração ( $\text{molL}^{-1}$ )	$1,0 - 9,0 \times 10^{-8}$
Intercepto (nA)	0,708
Desvio padrão (%)	0,641
Inclinação ( $\text{nALmol}^{-1}$ )	0,103
Coefficiente de correlação	0,9999
LOD ( $\text{molL}^{-1}$ )	$2,82 \times 10^{-9}$
LOQ ( $\text{molL}^{-1}$ )	$9,40 \times 10^{-9}$

### 5.7.9 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO DO MBC EM PROTETORES SOLARES

A metodologia desenvolvida foi aplicada para a determinação do MBC 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, afeta também do mesmo modo as correntes de pico referente ao analito mais às alíquotas da solução sucessivamente adicionadas sobre a amostra.

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

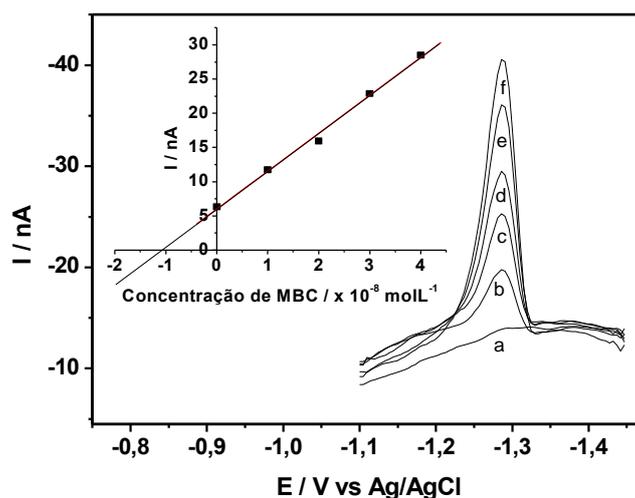
Nenhum tipo de tratamento mais específico das amostras foi necessário para realização das análises.

Os voltamogramas obtidos para as amostras de protetores solares FPS 15, 20 e 30, são mostrados através das **Figuras 35, 36 e 37**. Como observado, as análises não sofreram interferência dos outros compostos presentes nas amostras.

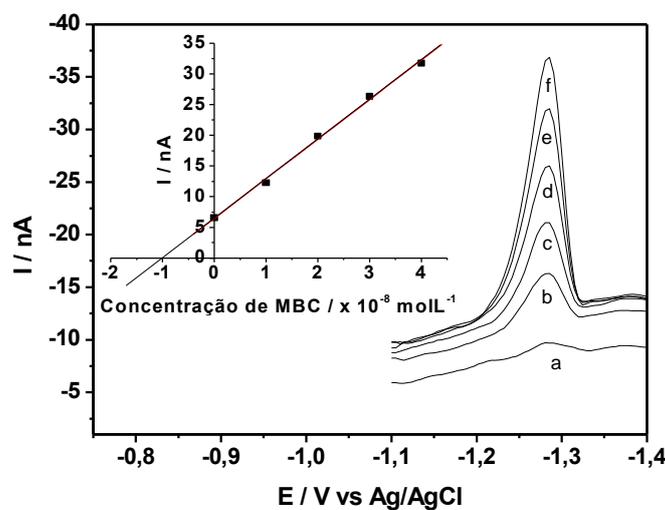
A **Tabela 15** expressa os valores de recuperação obtidos para as amostra de protetores solares. Os valores encontrados para esta determinação variaram de 98,84 a 105,5 % confirmando desta forma, a viabilidade da utilização da técnica de VOQ para a determinação do MBC em amostras de protetores solares.

Também foi possível realizar a comparação dos valores rotulados pelos fabricantes com os encontrados pela técnica desenvolvida. Estes valores são mostrados pela **Tabela 16**, onde todos os valores obtidos se aproximam dos valores rotulados.

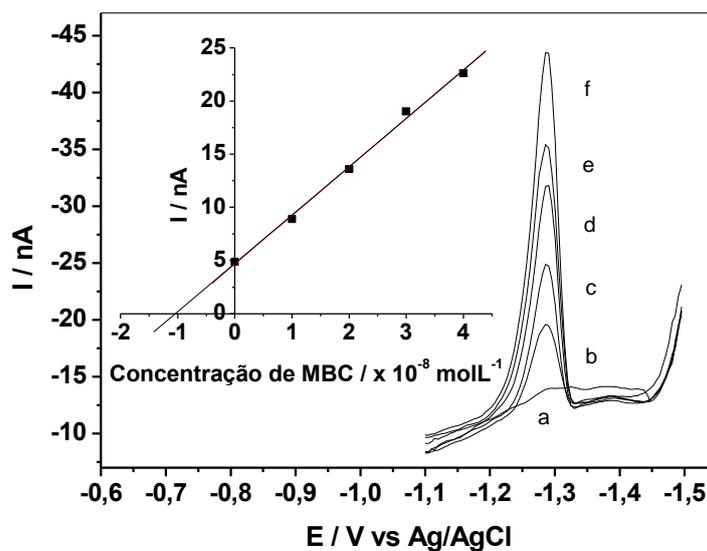
A validação da metodologia foi avaliada em função da precisão esta expressa em termos de desvio padrão com 95% de confiabilidade e n-1 grau de liberdade e a exatidão, expressam em termos de erro relativo.



**Figura 35:** Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 15 em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de MBC.  $f = 75\text{Hz}$ ;  $a = 50\text{mV}$ ;  $tac = 60 \text{ s}$ ;  $Eac = -0,2\text{V}$ .



**Figura 36:** Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 20 em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0 na presença de 2,74x10<sup>-5</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de MBC.  $f = 75\text{Hz}$ ;  $a = 50\text{mV}$ ;  $tac = 60\text{ s}$ ;  $Eac = -0,2\text{V}$ .



**Figura 37:** Voltamogramas de onda quadrada para a análise da amostra de protetor solar FPS 30 em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 8,0 na presença de 2,74x10<sup>-5</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de MBC.  $f = 75\text{Hz}$ ;  $a = 50\text{mV}$ ;  $tac = 60\text{ s}$ ;  $Eac = -0,2\text{V}$ .

**Tabela 15:** Valores de recuperação das amostras de protetores solares através da técnica de VOQ

Amostras	Valor Adicionado (molL <sup>-1</sup> )	Valor Encontrado (molL <sup>-1</sup> )	Valor Recuperado (%) ±μ	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
FPS 15	1,0x10 <sup>-8</sup>	1,050x10 <sup>-8</sup>	108,7 ± <b>0,139</b>	0,0560	0,05066
		1,056x10 <sup>-8</sup>			
FPS 20	1,0x10 <sup>-8</sup>	1,150x10 <sup>-8</sup>	91,8 ± <b>0,186</b>	0,0750	0,0558
		9,990x10 <sup>-9</sup>			
		8,510x10 <sup>-9</sup>			
FPS 30	1,0x10 <sup>-8</sup>	9,040x10 <sup>-9</sup>	100,6 ± <b>0,327</b>	0,1317	0,1305
		9,884x10 <sup>-9</sup>			
		1,146x10 <sup>-8</sup>			
		8,850x10 <sup>-9</sup>			

**Tabela 16:** Valores obtidos para a determinação do MBC em protetores solares através da técnica de VOQ.

Amostras	Valor Rotulado (%)	Valor Encontrado (%)	Valor Recuperado (%) ±μ	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
FPS 15	2,0	2,112	2,17 ± <b>0,273</b>	0,110	0,0636
		2,110			
FPS 20	4,0	2,302	3,672 ± <b>0,745</b>	0,300	2,224
		3,996			
		3,404			
FPS 30	4,0	3,616	4,018 ± <b>1,27</b>	0,513	3,16
		3,954			
		4,560			
		3,540			

### 5.7.10 DETERMINAÇÃO DO MBC EM URINA

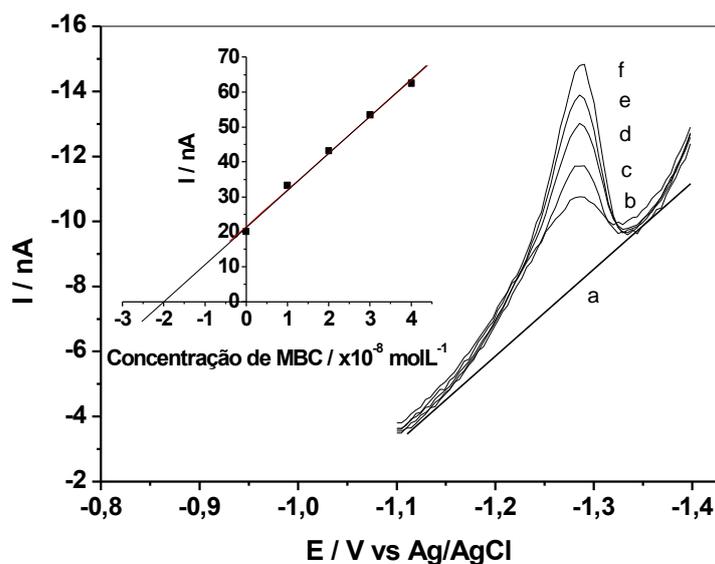
A metodologia proposta também pode ser aplicada para a determinação do MBC em amostras de urinas humanas fortificadas.

Foram utilizadas duas amostras de urina humana de diferentes voluntários sadios, as quais foram fortificadas com o padrão de MBC como descrito no procedimento experimental.

A determinação do MBC 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 38** mostra os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a determinação do MBC em uma amostra de urina humana fortificada com  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  do respectivo padrão.

A porcentagem de recuperação encontrada para as duas determinações, onde cada determinação foi realizada em triplicata sob as melhores condições experimentais otimizadas, são apresentados na **Tabela 17**. 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 38:** Voltamogramas de onda quadrada para a determinação do MBC em urina em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 8,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas do padrão de MBC.  $f = 75\text{Hz}$ ;  $a = 50\text{mV}$ ;  $tac = 60 \text{ s}$ ;  $Eac = -0,2\text{V}$ .

**Tabela 17:** Valores de recuperação do MBC em urina fortificada

Amostras	Valor Adicionado ( $\text{molL}^{-1}$ )	Valor Encontrado ( $\text{molL}^{-1}$ )	Valor Recuperado (%)	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
Urina Humana 1	$2,0 \times 10^{-8}$	$2,01 \times 10^{-8}$	$98,17 \pm 0,159$	0,0642	1,61
		$1,99 \times 10^{-8}$			
		$1,89 \times 10^{-8}$			
Urina Humana 2	$2,0 \times 10^{-8}$	$2,04 \times 10^{-8}$	$101,8 \pm 0,311$	0,12	3,12
		$2,16 \times 10^{-8}$			
		$1,91 \times 10^{-8}$			

## 5.8 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE FILTROS SOLARES, ATRAVÉS DA VOQ.

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.

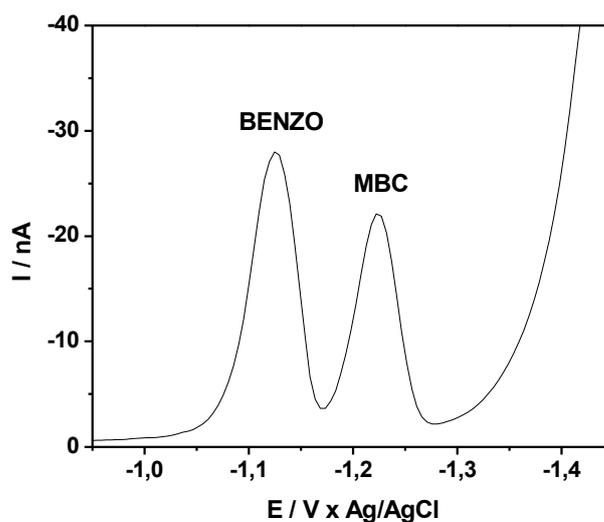
Os principais filtros químicos utilizados nestes produtos são a benzofenona – 3 (BENZO), etilhexilmetóxicinamato (EHMC) além do próprio 4-metilbenzilideno cânfora (MBC).

No intuito de determinar estes compostos em protetores solares, a técnica de voltametria de onda quadrada foi utilizada para a determinação simultânea destes filtros.

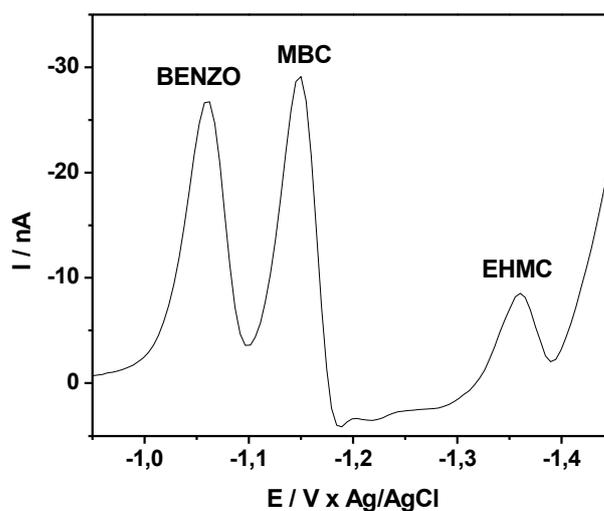
O comportamento da BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7}$  molL<sup>-1</sup> em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente, é mostrado na **Figura 39**.

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 a BENZO e o MBC foram reduzidos neste meio.

A ausência do pico de redução do EHMC neste meio já seria esperada. Segundo PIERETTI et al, 2006 a redução deste filtro acontece somente na presença de surfactante catiônico, portanto a fim de confirmar esta informação, adicionou-se uma concentração adequada de BrCTA. O comportamento destes filtros neste novo eletrólito é mostrado pela **Figura 40**.



**Figura 39:** Voltamograma de onda quadrada para a redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 40:** Voltamograma de onda quadrada para a redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente na presença de  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ .

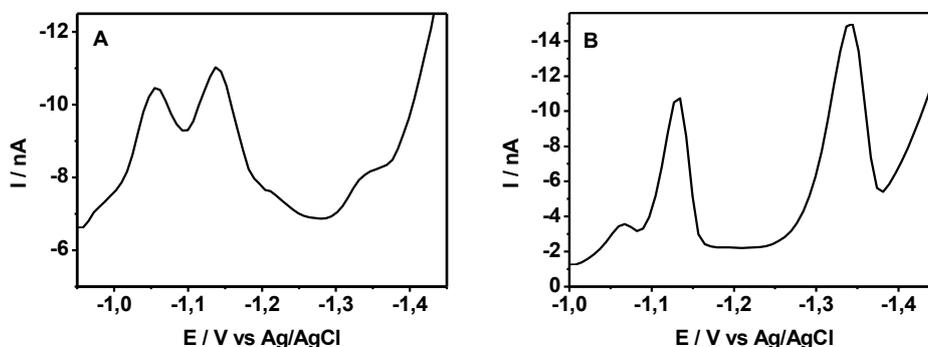
A presença do BrCTA ao eletrólito de suporte favoreceu a redução de todos os filtros solares adicionados. Três picos de redução são observados em -1,059 V para a BENZO; -1,146 V para o MBC e -1,359 V para o EHMC vs Ag/AgCl.

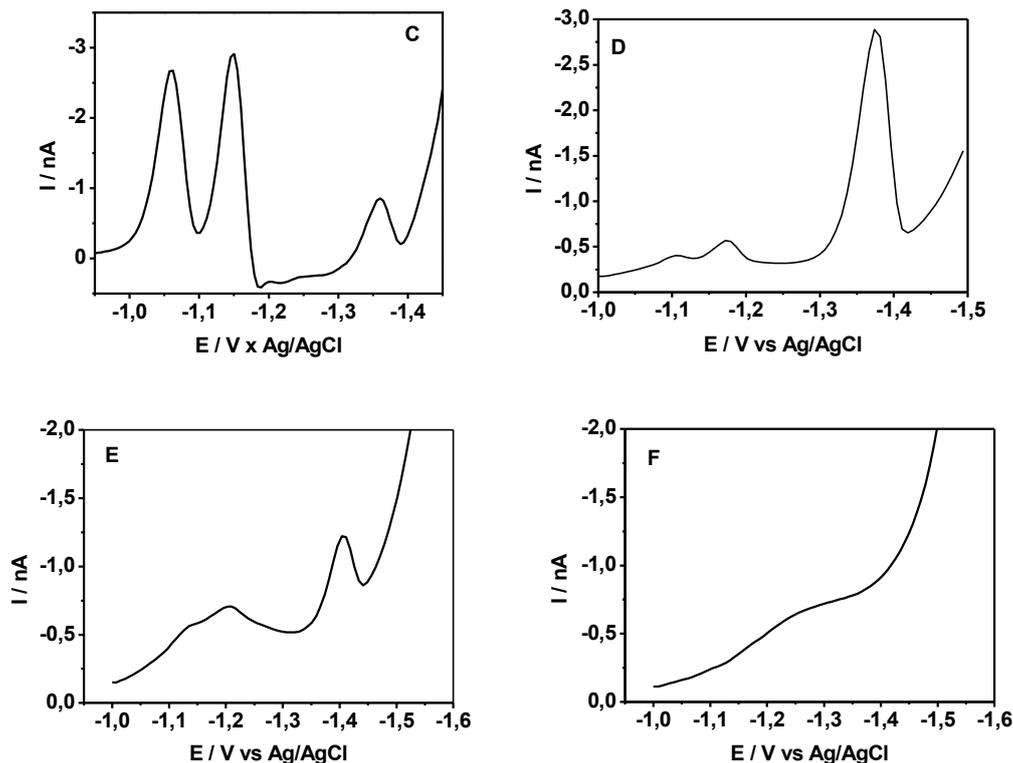
Diversos parâmetros foram avaliados a fim de estabelecer as melhores condições para a determinação simultânea dos filtros.

### 5.8.1 EFEITO DO METANOL NA SEPARAÇÃO DOS PICOS

A presença do metanol no eletrólito de suporte foi utilizada para melhorar a separação entre os picos de redução da BENZO e do MBC. Seis proporções tampão BR / metanol respectivamente foram testadas: 10:0; 9:1; 8:2; 7:3; 6:4 e 5:5 mL.

A **Figura 41** mostra os efeitos destas proporções na resolução dos picos todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 na presença de  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  BrCTA.





**Figura 41:** Voltamogramas de onda quadrada para a avaliação do efeito do metanol na redução dos filtros BENZO, MBC e EHMC na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR pH 5,0 e  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, onde: (A) 10:0; (B) 9:1; (C) 8:2; (D) 7:3; (E) 6:4 e (F) 5:5 mL (v/v).  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ .

A ausência de metanol compromete consideravelmente a redução dos filtros solares, principalmente na separação entre os picos da BENZO e do MBC além de se observar um pico de baixíssima intensidade de corrente para o EHMC. Esta situação foi contornada através da adição de 1,0 mL de metanol no meio, neste caso, todos os filtros apresentaram as suas respectivas reduções com uma boa separação. A melhor condição pode ser observada com o eletrólito composto 2,0 mL de metanol e 8,0 mL de tampão BR. Neste

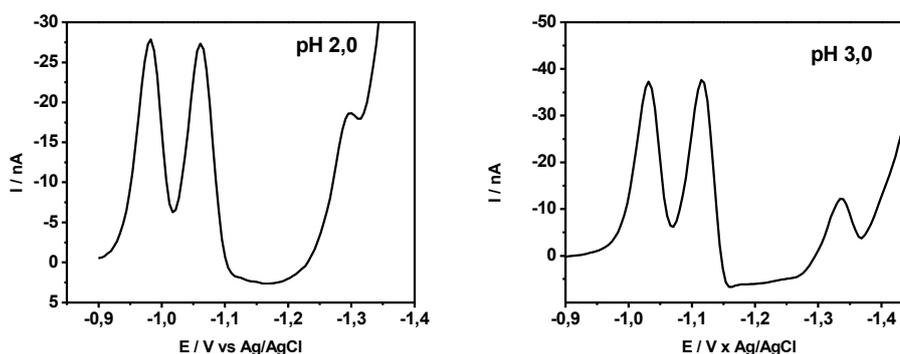
meio uma boa separação entre os picos da BENZO e do MBC pode ser observado. Com adições maiores de metanol, percebe-se uma perda na resolução eletroquímica de todos os filtros.

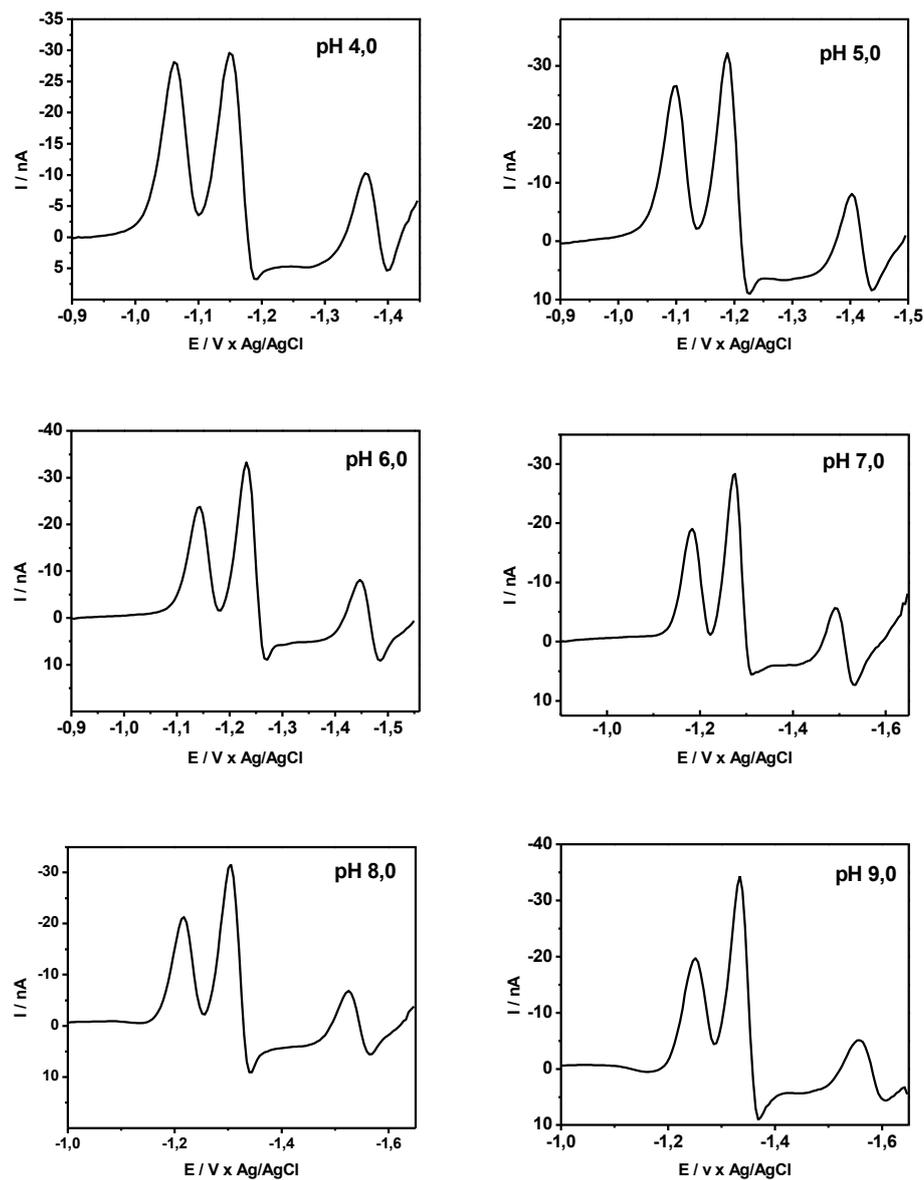
Portanto, visando obter as melhores condições que proporcionassem determinar simultaneamente os três filtros, escolheu-se adicionar ao eletrólito de suporte 20% de metanol.

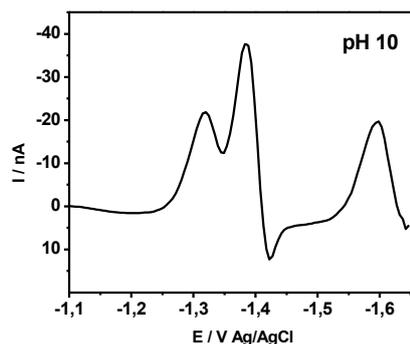
### 5.8.2 EFEITO DO pH

A influência do pH na redução destes filtros, foi avaliada para uma solução  $1,0 \times 10^{-7}$  molL<sup>-1</sup> de BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04$  molL<sup>-1</sup> e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente no intervalo de pH 2,0 a 10.

A **Figura 42** mostra os efeitos desta variação na separação dos picos.







**Figura 42:** Voltamogramas de onda quadrada para variação do pH do eletrólito de suporte na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ .

O efeito da variação do pH na redução simultânea dos filtros solares apresenta as melhores separações com correntes de pico significativas para o EHMC, entre os valores de pH 4,0 e 5,0.

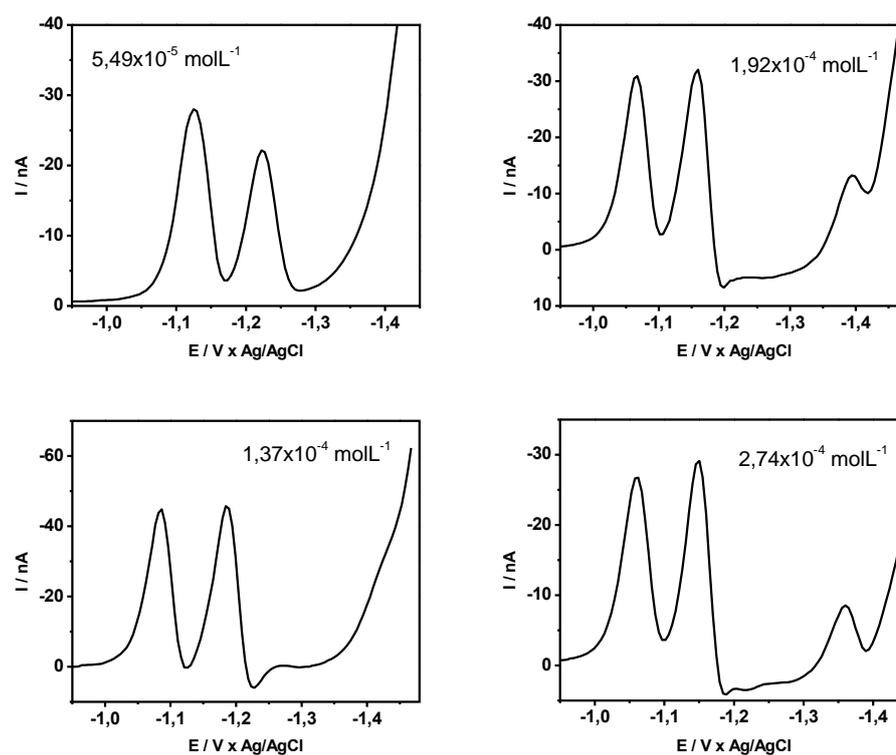
Em meio alcalino a separação dos picos da BENZO e do MBC foi prejudicada. Em função deste fato, a escolha do pH para prosseguir com os estudos, ficou compreendida entre os pHs 4,0 e 5,0.

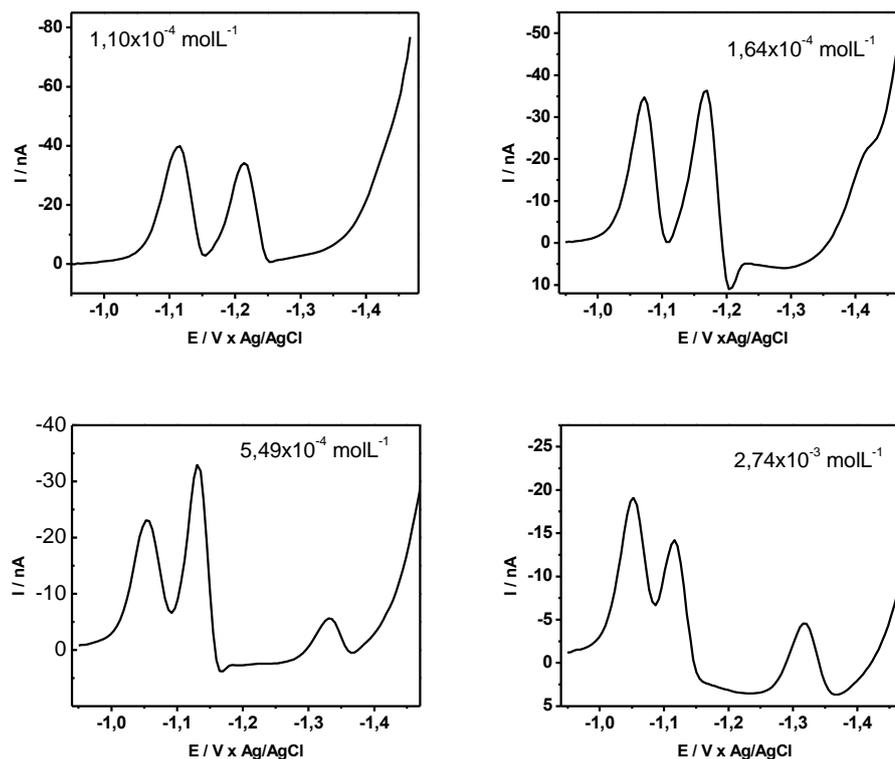
Inicialmente o pH 4,0 foi escolhido para prosseguir com os estudos e após a otimização de todos os parâmetros, a linearidade das curvas analíticas não foi favorável. Desta forma, retornou-se os estudos anteriores de otimização, avaliando agora o pH 5,0 onde foi possível obter uma boa linearidade com a variação dos padrões dos filtros e por isso foi adotado para prosseguir com os estudos.

### 5.8.3 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO SURFACTANTE CATIONICO

O efeito da variação da concentração de BrCTA na redução simultânea dos filtros, na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em um eletrólito de suporte composto por tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente, foi avaliado em um intervalo de concentração de  $2,74 \times 10^{-5}$  a  $2,74 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

A **Figura 43** mostra os efeitos desta variação na redução dos filtros.





**Figura 43:** Voltamogramas de onda quadrada variando o volume de surfactante catiônico BrCTA na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ .

De acordo com a **Figura 43** é possível perceber que, a BENZO e o MBC não são influenciados diretamente pela presença do BrCTA, visto que, os respectivos picos são obtidos mesmo na sua ausência. E para o EHMC, nenhum pico de redução é observado para as primeiras adições de BrCTA. Isto se deve as condições favoráveis de redução deste filtro acontecerem em concentrações acima de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  deste surfactante (PIERETTI et al, 2006).

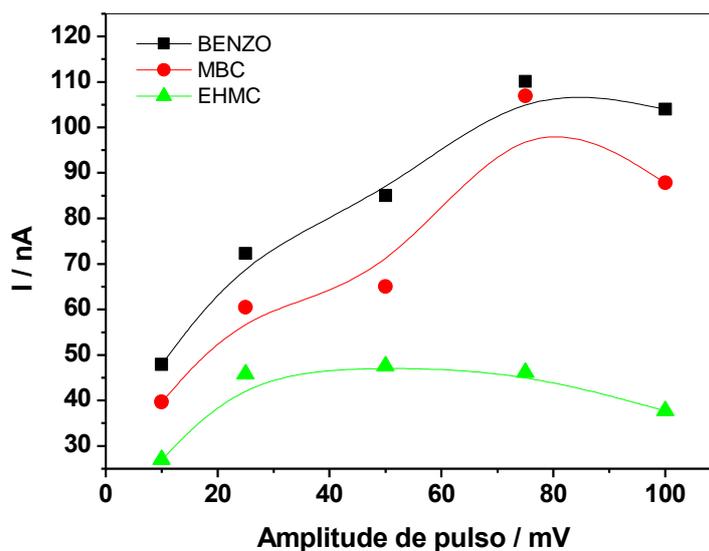
O primeiro pico de redução do EHMC inicia-se discretamente com  $1,64 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  porém a partir de  $1,92 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  é possível visualizar com maior clareza esta redução. Valores acima de  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  prejudicam na separação entre os picos da BENZO e do MBC além de diminuir a corrente de pico do próprio EHMC, sendo assim, a concentração de  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  foi adotada para prosseguir com os estudos seguintes, por entender que esta proporcionou as melhores separações sem comprometer nas intensidades de corrente dos filtros.

#### 5.8.4 EFEITO DE OUTROS PARÂMETROS

A influência de outros parâmetros instrumentais tais como a amplitude de pulso, frequência e incremento de potencial, foi avaliada para a redução dos filtros solares.

O efeito destes parâmetros foi estudado em uma solução  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  de BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente na presença de  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

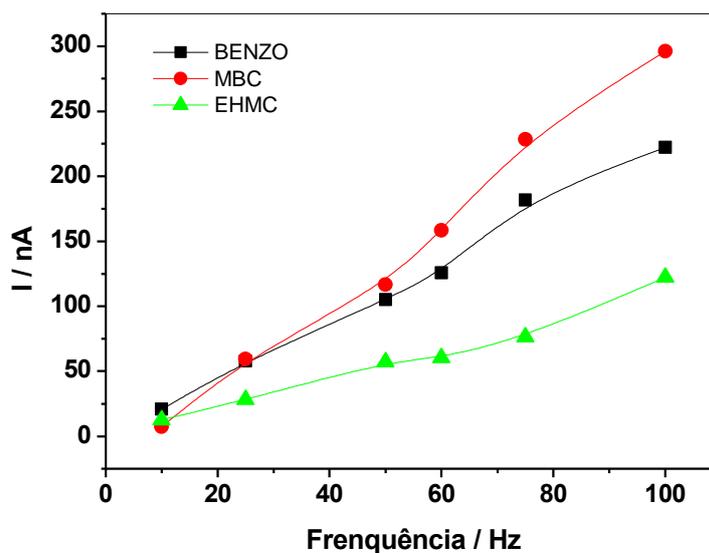
A amplitude de pulso foi estudada no intervalo de 10 a 100 mV. O efeito desta variação nas correntes de pico é mostrado através da **Figura 44**.



**Figura 44:** Efeito da variação da amplitude de pulso na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ .

O máximo de intensidade de corrente observado para a variação da amplitude de pulso, não proporcionou condições favoráveis de separação, entre os picos da BENZO e do MBC, portanto, a amplitude de pulso igual a 50 mV mostrou-se adequada para prosseguir com os estudos seguintes.

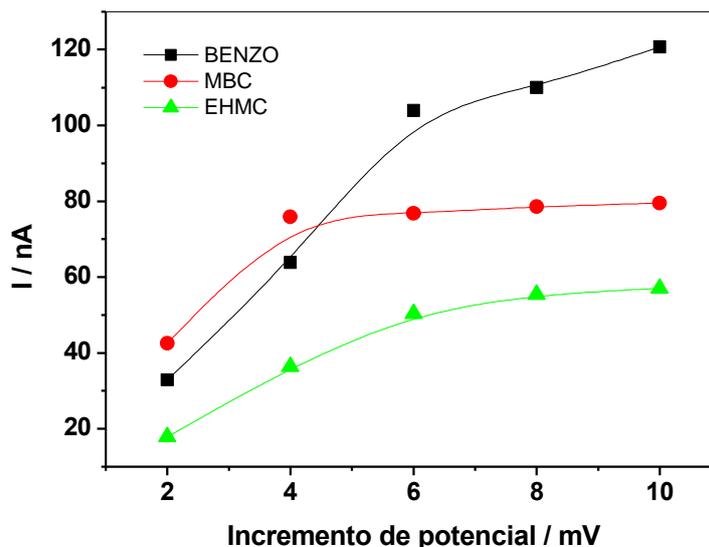
A variação da frequência foi avaliada nas mesmas condições do estudo acima no intervalo de 10 a 100 mV. O efeito desta variação na corrente de pico é mostrado através da **Figura 45**.



**Figura 45:** Efeito da variação da frequência de onda quadrada na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0.  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ .

Um comportamento quase que linear da corrente de pico pode ser observada com a variação da frequência. Portanto, a frequência de 60 Hz foi adotada para continuar com as avaliações.

O último parâmetro avaliado para a determinação simultânea destes filtros solares foi o incremento de potencial, realizado no intervalo de 2,0 a 10 mV. A **Figura 46** mostra a influência desta variação nas correntes de pico.



**Figura 46:** Efeito da variação do incremento de pulso na redução simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos na concentração de  $1,0 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0.  $f = 60 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $v = 450 \text{ mVs}^{-1}$ .

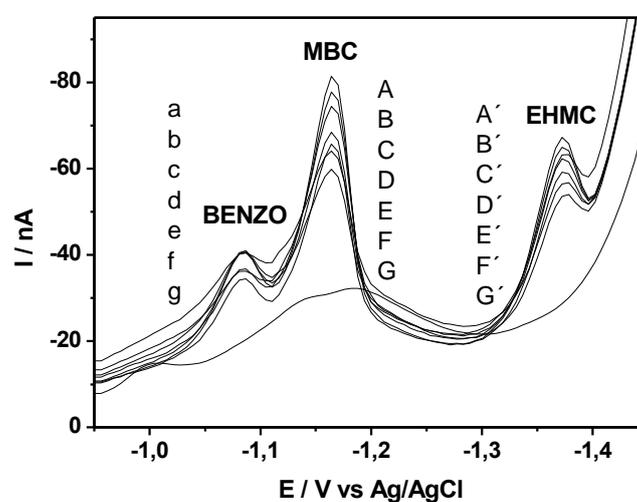
Para ambos os filtros, a variação do incremento de potencial na corrente de pico é significativo até o valor de 6,0 mV acima deste valor o comportamento das correntes se tornam praticamente constante, e por isso foi utilizado para seguir com os estudos.

### 5.8.5 CURVAS ANALÍTICAS

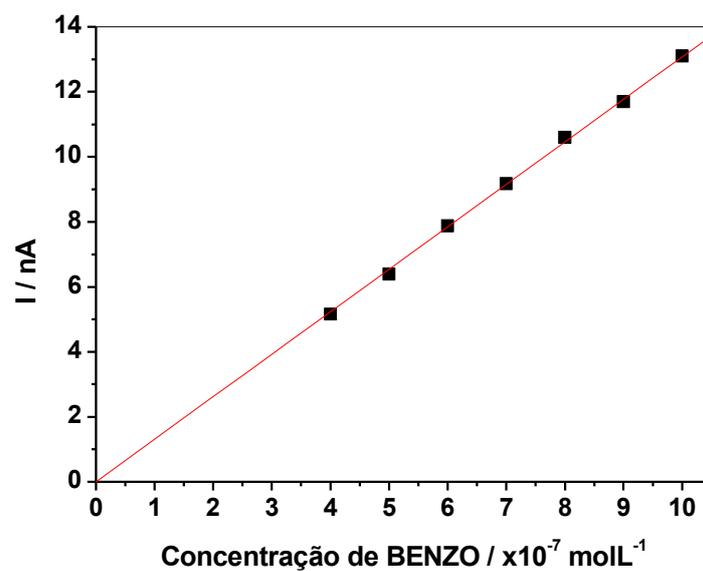
Após se ter estabelecido todas as condições favoráveis na qual permitiram se obter as melhores separações entre os picos da BENZO e do MBC com as maiores intensidades de correntes, partiu-se para a construção das curvas analíticas.

As curvas foram construídas em um intervalo de concentração de  $4,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de cada filtro em um eletrólito de suporte composto por tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente e  $2,74 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> de surfactante catiônico BrCTA.

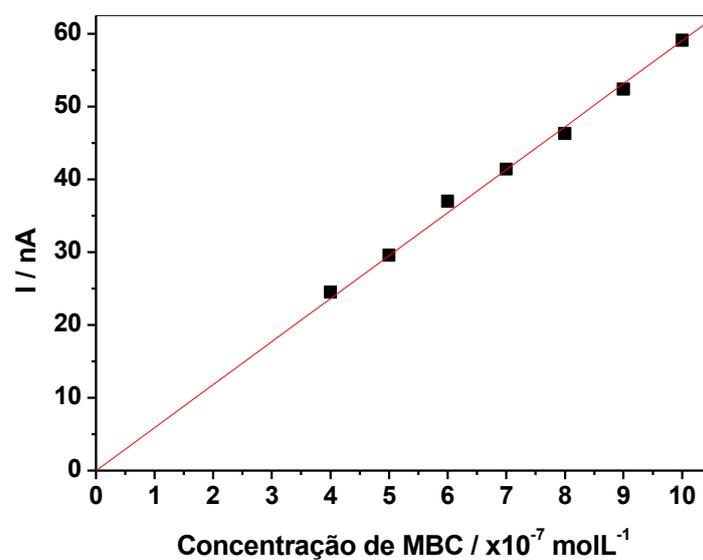
A **Figura 47** mostra os voltamogramas obtidos com as variações das concentrações dos filtros BENZO, MBC e EHMC e as **Figuras 48 a 50** mostram as suas respectivas curvas.



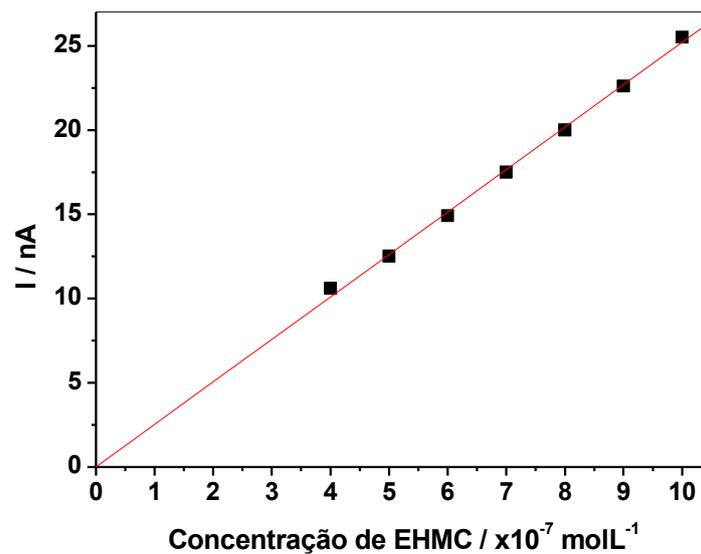
**Figura 47:** Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a construção das curvas analíticas dos filtros BENZO, MBC e EHMC realizado em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente e  $2,74 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA, onde: (a – g) adições sucessivas do padrão de BENZO no intervalo de concentração de  $4,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup>; (A – G) adições sucessivas do padrão de MBC no intervalo de concentração de  $4,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> e (A' - G') adições sucessivas do padrão de EHMC no intervalo de concentração de  $4,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup>.



**Figura 48:** Curva analítica correspondente ao filtro solar BENZO.



**Figura 49:** Curva analítica correspondente ao filtro solar MBC.



**Figura 50:** Curva analítica correspondente ao filtro solar EHMC.

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 LOD e LOQ utilizando as **Equações 3** e **4** são mostrados através da **Tabela 18**.

**Tabela 18:** Parâmetros quantitativos para a determinação simultânea de filtros solares.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>BENZO</i>	<i>MBC</i>	<i>EHMC</i>
Intervalo de concentração (molL <sup>-1</sup> )	4,0x10 <sup>-7</sup> – 1,0x10 <sup>-6</sup>	4,0x10 <sup>-7</sup> – 1,0x10 <sup>-6</sup>	4,0x10 <sup>-7</sup> – 1,0x10 <sup>-6</sup>
Intercepto (nA)	-0,147	1,79	0,571
Desvio padrão (%)	0,0911	0,772	0,302
Inclinação (nA mol <sup>-1</sup> )	-0,111	0,317	0,0628
Coefficiente de correlação	0,999	0,998	0,998
LOD (molL <sup>-1</sup> )	2,060x10 <sup>-8</sup>	4,090x10 <sup>-8</sup>	3,628x10 <sup>-8</sup>
LOQ (molL <sup>-1</sup> )	6,867x10 <sup>-8</sup>	1,363x10 <sup>-7</sup>	1,209x10 <sup>-7</sup>

### 5.8.6 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE FILTROS SOLARES EM AMOSTRA DE PROTETOR SOLAR

A aplicação da metodologia desenvolvida foi avaliada para uma amostra de protetor solar FPS 20 contendo em sua formulação 4,0% de BENZO; 3,0 de MBC e 7,5% de EHMC (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 molL<sup>-1</sup> pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente além da presença de 2,74x10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA.

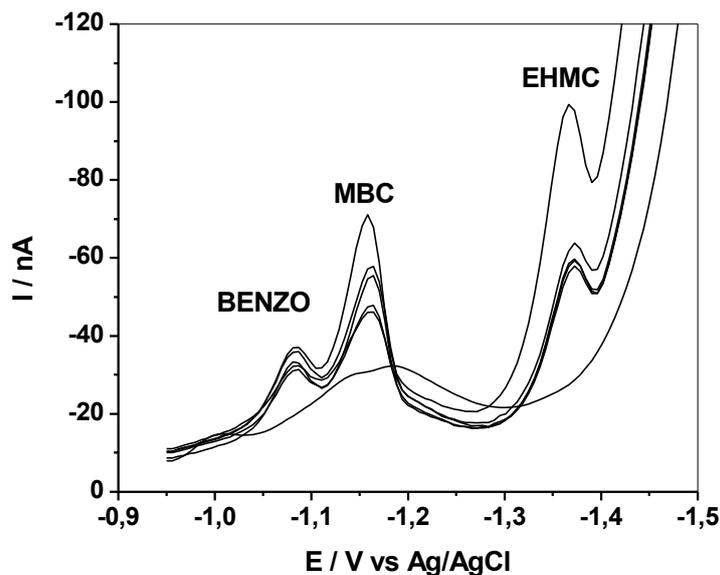
A preparação da amostra é descrita como na parte experimental aonde nenhum tipo de pré-tratamento foi necessário, simplificando ao máximo esta determinação.

Os voltamogramas obtidos com a adição da amostra e com as sucessivas adições dos padrões dos filtros são mostrados pela **Figura 51**. As respectivas curvas de recuperação são mostradas pelas **Figuras 52 a 54**.

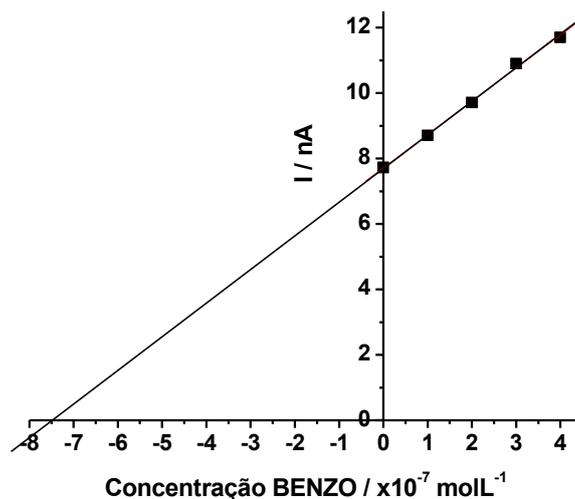
Os valores encontrados para esta determinação são mostrados através da **Tabela 19**, onde é possível verificar uma boa recuperação entre os valores adicionados e os valores encontrados.

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.

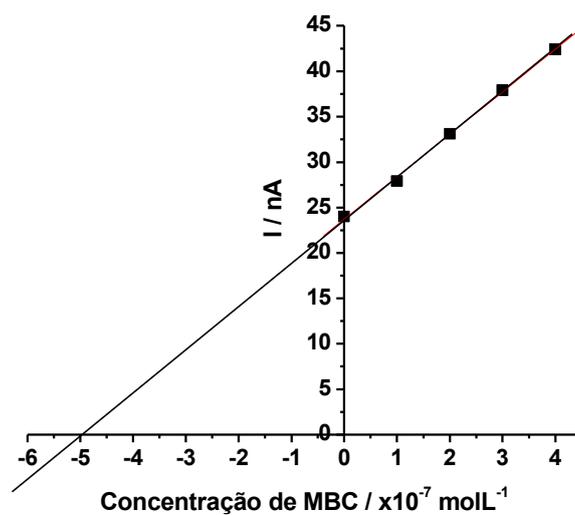
Uma comparação entre os valores rotulados pelo fabricante com os encontrados pela metodologia desenvolvida é mostrada pela **Tabela 20**, onde é possível verificar uma conformidade entre estes valores.



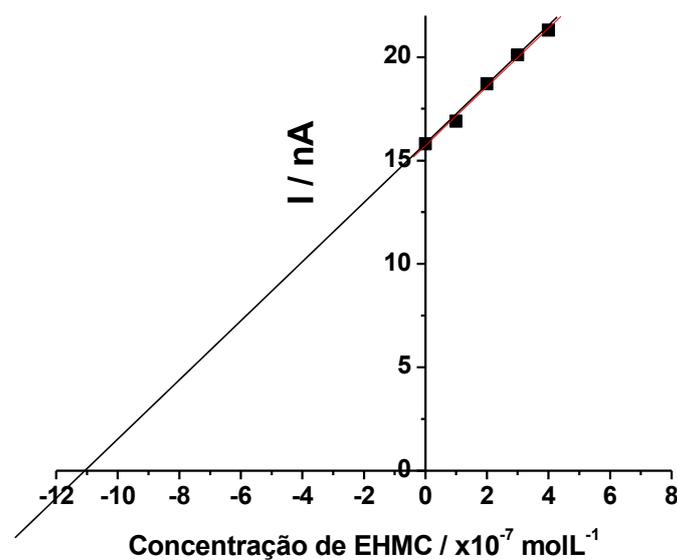
**Figura 51:** Voltamogramas de onda quadrada para a amostra de protetor solar FPS 20 realizado em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 5,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente e  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, onde: (a; A e A') equivalem a adição da amostra; (b – g) adições sucessivas do padrão de BENZO no intervalo de concentração de  $7,43 \times 10^{-7}$  a  $1,1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ ; (B – G) adições sucessivas do padrão de MBC no intervalo de concentração de  $5,0$  a  $9,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  e (B' - G') adições sucessivas do padrão de EHMC no intervalo de concentração de  $1,1$  a  $1,5 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ .



**Figura 52:** Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar BENZO em amostra de protetor FPS 20.



**Figura 53:** Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar MBC em amostra de protetor FPS 20.



**Figura 54:** Curva de recuperação obtida para a determinação do filtro solar EHC em amostra de protetor FPS 20.

**Tabela 19:** Valores recuperados para os filtros solares analisados

<i>Amostra FPS 20</i>	<i>Valor adicionado (molL<sup>-1</sup>)</i>	<i>Valor recuperado (molL<sup>-1</sup>)</i>	<i>Porcentagem Encontrada (%)</i>	<i>Erro (%)</i>	<i>DPR (%)</i>
BENZO	$7,43 \times 10^{-7}$	$7,37 \times 10^{-7}$	$99,2 \pm 0,113$	0,832	0,0614
MBC	$5,00 \times 10^{-7}$	$4,99 \times 10^{-7}$	$99,9 \pm 0,0966$	0,0106	0,0526
EHC	$1,16 \times 10^{-6}$	$1,51 \times 10^{-6}$	$98,5 \pm 0,229$	0,0959	0,125

**Tabela 20:** Comparação dos valores rotulados nas embalagens dos protetores solares com os encontrados pela metodologia VOQ.

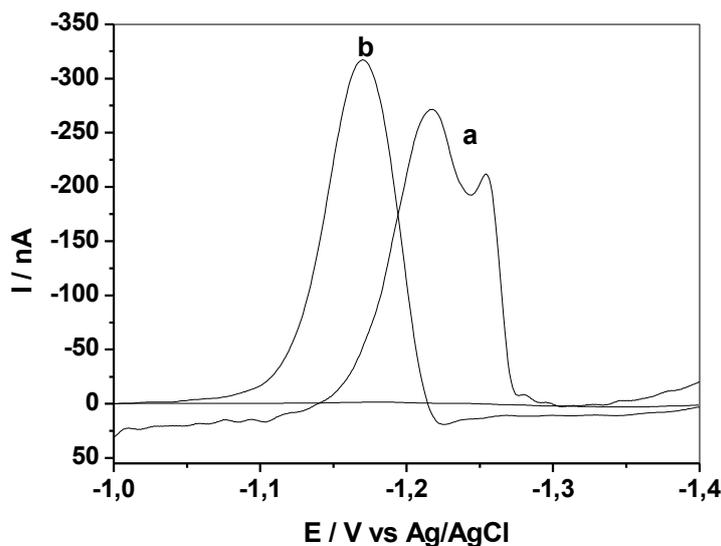
<b>Filtros</b>	<b>Valor Rotulado (%)</b>	<b>Valor Encontrado (%)</b>	<b>Valor Recuperado (%)</b>	<b>Desvio Padrão (%)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
BENZO	4,0	3,93	$3,97 \pm 0,0123$	0,0321	0,811
		3,99			
MBC	3,0	3,98	$2,99 \pm 0,0159$	0,0316	0,360
		2,99			
		2,94			
EHMC	7,5	2,94	$7,39 \pm 0,258$	0,0803	0,149
		7,31			
		7,38			
		7,47			

## 5.9 ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DO 4-METILBENZILIDENO CÂNFORA EM MEIO DE SURFACTANTE CATIÔNICO

A técnica de polarografia de pulso diferencial também foi usada na tentativa de determinar o filtro MBC individualmente em amostras de protetores solares.

Como a técnica de polarografia de pulso diferencial (PPD) possui uma menor sensibilidade em relação à técnica anterior, os estudos prévios tiveram que ser realizados em uma concentração superior ao estudado pela VOQ. Realizando-se então a redução do MBC em uma solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ . Nesta concentração de eletrólito de suporte observou-se uma turvação na solução proveniente da baixa solubilidade do filtro neste meio. Devido a este fato, ao eletrólito de suporte foi inserido um volume de 3 mL de metanol afim de minimizar este efeito.

Mesmo nesta condição, comportamento do MBC apresentou características similares ao observado pela técnica de VOQ pela presença de dois picos de redução (**Figura 55a**) na qual foi contornada através da adição de BrCTA (**Figura 55b**).



**Figura 55:** Polarogramas de pulso diferencial de uma solução de MBC na concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  onde (a) equivale a tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente e (b) na mesma condição de (a) porém com acréscimo de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de surfactante.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .

### 5.9.1 AVALIAÇÃO DO pH

O efeito da variação do pH (2,0 – 10) sobre a redução do MBC a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ , foi avaliado em um eletrólito misto composto por tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente na presença de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

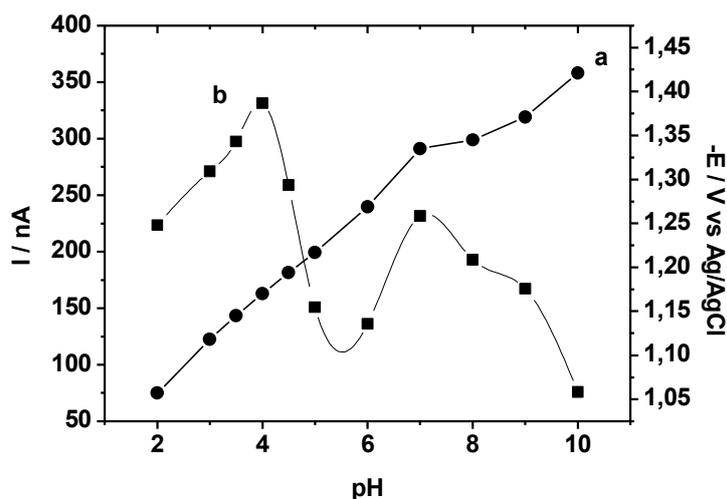
A **Figura 56** mostra o efeito desta variação sobre a corrente e o potencial de pico de redução, evidenciando que, o comportamento polarográfico do MBC é fortemente influenciado pela variação do pH do eletrólito de suporte.

Um deslocamento linear do potencial de pico de redução para regiões mais negativas em todo o intervalo de pH estudado é observado (**Figura 56a**), proporcionando uma variação de 45,5 mV/pH, comportamento este já atribuído a reações de pré-protonação (BARD & FAULKNER, 2001).

Assim como explicado para a VOQ, o comportamento da corrente de pico frente ao estudo do pH, apresentou características bastante similares entre ambas as técnicas.

As análises das correntes graficadas em função do pH (**Figura 56b**) apresentam dois máximos de intensidades situados em pH 4,0 e 7,0.

Portanto o pH 4,0 foi adotado para compor o eletrólito de suporte e dar prosseguimentos aos estudos seguintes.

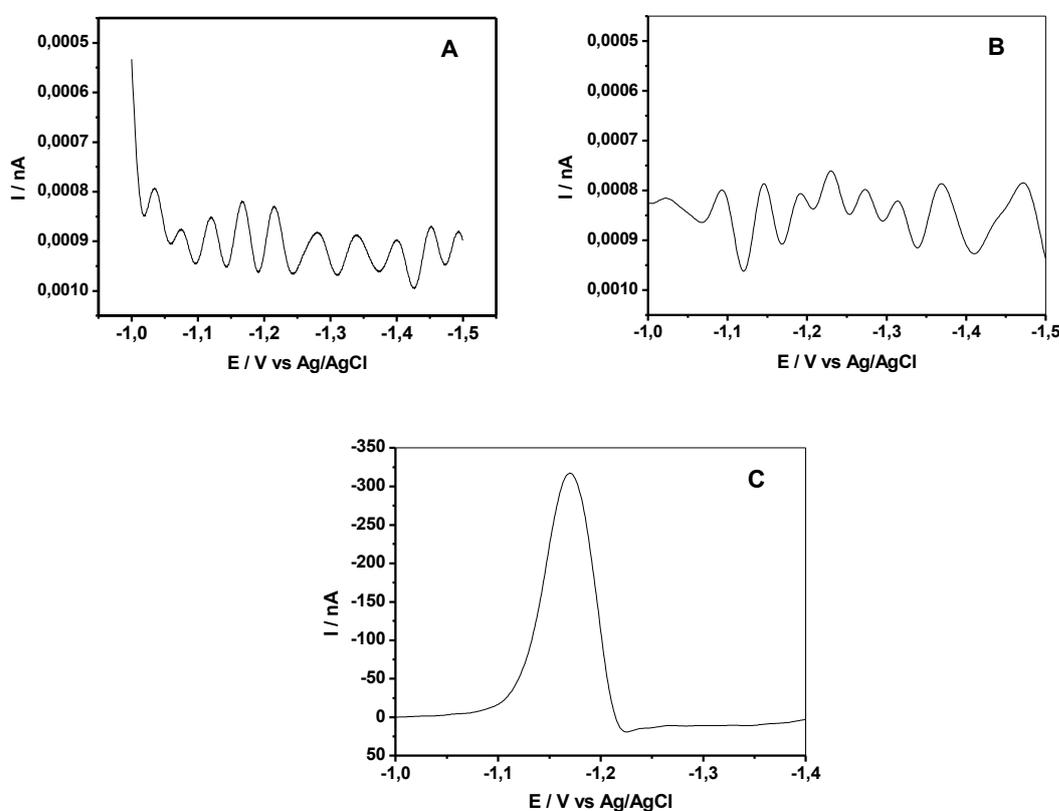


**Figura 56:** Influência do pH na redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente na presença de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ BrCTA}$ , onde: (a) efeito sobre o  $E_p$  e (b) efeito sobre  $I_p$ .  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .

### 5.9.2 COMPORTAMENTO DO MBC FRENTE A DIVERSOS TIPOS DE SURFACTANTES

Os mesmos surfactantes utilizados na VOQ, foram novamente avaliados agora pela PPD, a fim de comparar a redução do MBC.

Os polarogramas registrados para uma solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente, com todos os surfactantes analisados na concentração  $8,22 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  são mostrados nas **Figura 57**.



**Figura 57:** Polarogramas de pulso diferencial para uma solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0, onde: (A) surfactante aniônico; (B) surfactante neutro e (C) surfactante catiônico.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .

Assim como para a VOQ, os polarogramas revelam que apenas o surfactante catiônico proporciona condições favoráveis para a redução do MBC frente ao eletrodo gotejante de mercúrio, onde nenhum pico é observado quando ao eletrólito de suporte é adicionada uma determinada concentração dos surfactantes aniônico e neutro.

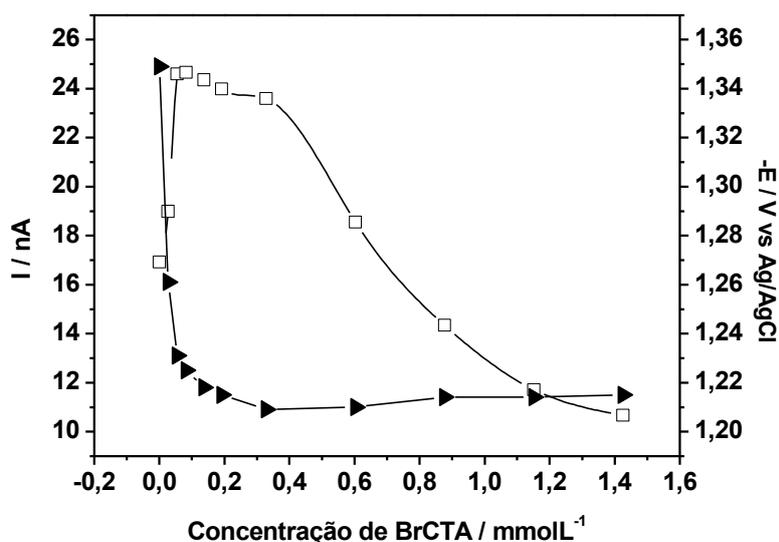
A forte adsorção característica do surfactante catiônico é observada mesmo através do modo gotejante do eletrodo de mercúrio, onde os efeitos da adsorção ao eletrodo são menores quando comparado com o modo de gota pendente.

Por isso, continuou-se por utilizar o BrCTA nos estudos futuros.

### 5.9.3 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BrCTA

A influência da concentração do surfactante catiônico BrCTA foi analisada para uma solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente, no intervalo de concentração de  $2,74 \times 10^{-5}$  a  $1,42 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ .

Um efeito direto na corrente e no potencial de pico de redução do MBC, é observado quando o BrCTA compõem o eletrólito de suporte. (**Figura 58**).



**Figura 58:** Efeito da variação da concentração do BrCTA no (? ) potencial e na (? ) corrente de pico do MBC na concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7/3 mL respectivamente.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .

Através das primeiras adições de BrCTA ao eletrólito de suporte, um ganho significativo na corrente de pico do MBC é observado. O valor de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  do surfactante catiônico, proporciona a maior corrente.

O efeito da variação do BrCTA também pode ser evidenciado no comportamento do potencial de pico, onde um deslocamento total de  $-0,14 \text{ V vs Ag/AgCl}$  pode ser observado.

Contudo, levando-se em consideração a maior intensidade de corrente com a melhor definição do pico de redução do MBC, adotou-se o valor de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA para prosseguir com os demais estudos.

#### 5.9.4 EFEITO DO METANOL AO ELETRÓLITO DE SUPORTE

O eletrólito de suporte composto por apenas tampão BR e surfactante provoca a precipitação do MBC em função da baixa solubilidade do filtro neste meio. Em função deste fato, a quantidade de metanol no eletrólito de suporte foi avaliada para aumentar a solubilidade do MBC

#### 5.9.5 AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE METANOL AO ELETRÓLITO DE SUPORTE

A presença do metanol no eletrólito de suporte foi avaliada para a redução de uma solução de MBC a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  na presença de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA em tampão BR pH 4,0.

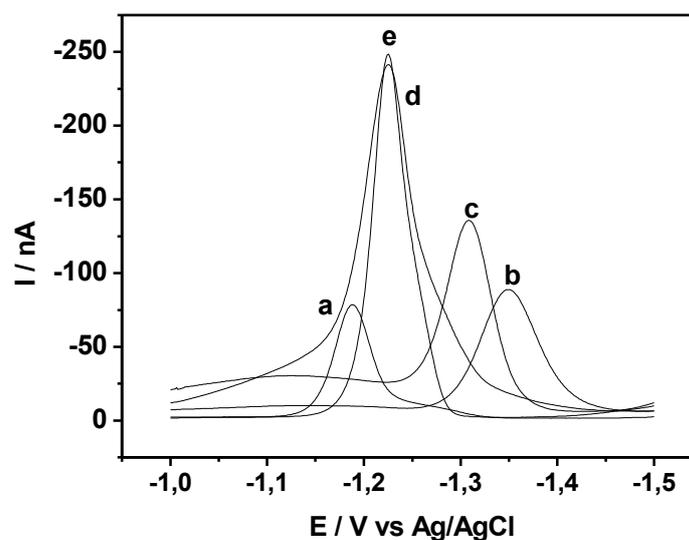
Cinco proporções foram avaliadas: 9:1; 8:2; 7:3; 6:4 e 5:5 mL (**Figura 59**). Destas cinco composições apenas a proporção 9:1 ainda apresentou sinais de precipitação do MBC. O efeito desta avaliação na corrente de pico e no potencial é apresentado na **Figura 60**.

O comportamento do potencial de pico frente às adições de metanol, apresentou um deslocamento total de aproximadamente 10 mV vs Ag/AgCl, em relação as medidas registradas na sua ausência. Isto se deve a diminuição da concentração dos íons  $\text{H}^+$  no meio, resultando na aplicação cada vez maior do potencial para promover a redução, implicando, portanto, no deslocamento do potencial observado.

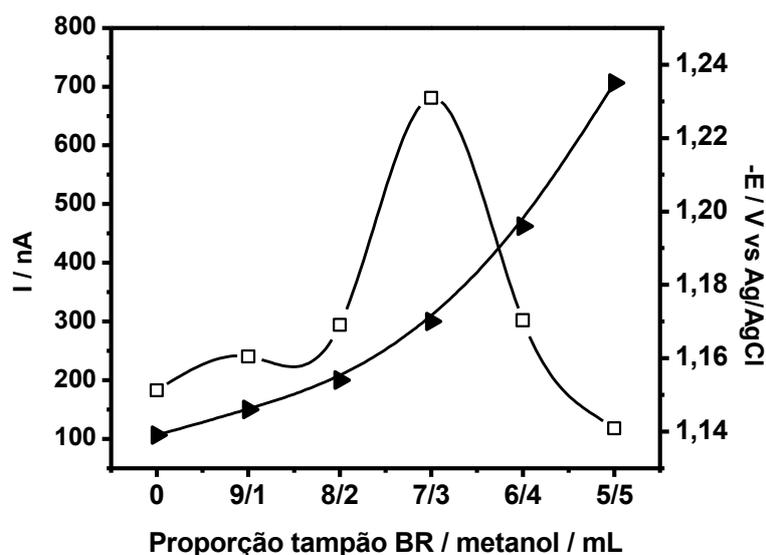
O comportamento da corrente de pico com a variação da proporção tampão BR / metanol, aumentou significativamente com o aumento do metanol até atingir o máximo na

proporção 7:3. Após este valor, adições maiores de metanol não propiciaram um ganho significativo de corrente, muito pelo contrário, uma queda acentuada foi observada com um alargamento do pico de redução.

Portanto para fins analíticos, a proporção tampão BR / metanol adotada para prosseguir com os estudos futuros foi a de 7:3 mL a qual proporcionou a maior corrente de pico.



**Figura 59:** Polarogramas de pulso diferencial para a avaliação da variação do metanol no eletrólito de suporte para uma solução  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA onde: (a) 10:0; (b) 9:1; (c) 8:2; (d) 7:3 e (e) 6:4 mL tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol respectivamente.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 60:** Efeito da variação do metanol na ( ? ) corrente de pico e ( ? ) potencial de pico de redução do MBC na concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7/3 mL respectivamente.  $a = 25 \text{ mV}$ ;  $v = 12,5 \text{ mVs}^{-1}$ .

### 5.9.6 CURVAS ANALÍTICAS

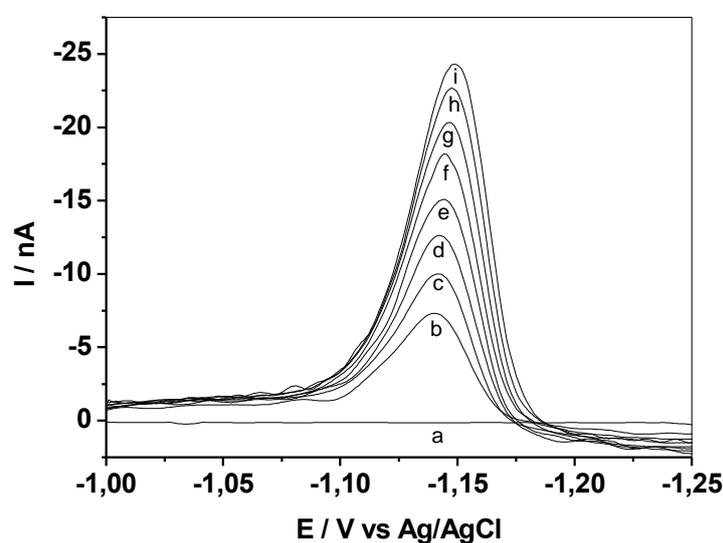
As curvas analíticas foram desenvolvidas em função dos parâmetros que proporcionaram as maiores correntes de pico: tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente, na presença de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de surfactante catiônico BrCTA.

A **Figura 61** mostra os polarogramas obtidos intervalo de concentração avaliada de  $1,0$  a  $8,34 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  e a **Figura 62** mostra a curva analítica correspondente.

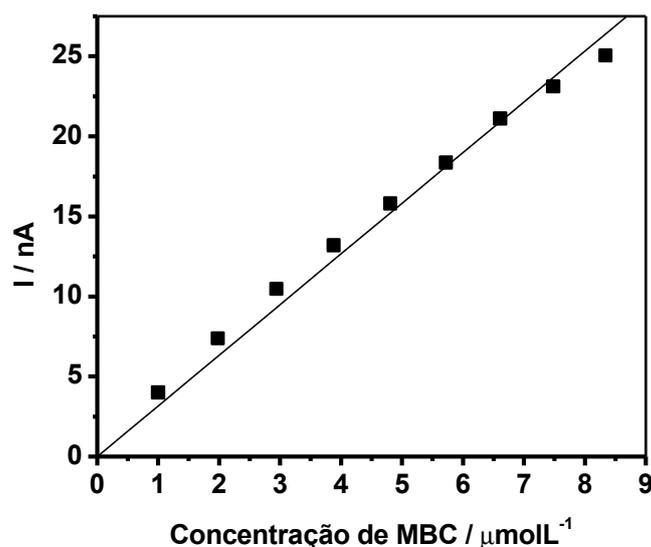
A **Tabela 21** mostra uma média de cada parâmetro obtido para a triplicata das curvas de calibração do MBC no intervalo de concentração analisado.

Pela análise destes dados obtiveram-se os valores do Limite de detecção (LOD) e o Limite de quantificação (LOQ) através das **Equações 3 e 4**.

Os valores do LOD e LOQ encontrados para o intervalo de concentração estudado foram de  $4,08 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  e  $1,36 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  respectivamente, constatando desta forma, que a metodologia de polarografia de pulso diferencial é apta para a determinação do filtro MBC.



**Figura 61:** Polarogramas de pulso diferencial para construção da curva de calibração do MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 7:3 mL respectivamente na presença de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, onde: (a) branco; (b-c) adições sucessivas do padrão de MBC no intervalo de concentração  $1,0$  a  $8,0 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ .



**Figura 62:** Curva analítica correspondente à variação da concentração de MBC.

**Tabela 21:** Parâmetros médios obtidos a partir da construção das curvas de calibração.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>VALORES</i>
Intervalo de concentração ( $\text{molL}^{-1}$ )	$1,0 - 8,34 \times 10^{-6}$
Intercepto (nA)	0
DP do intercepto	0,391
Inclinação ( $\text{nA mol}^{-1}$ )	0,609
Coefficiente de correlação	0,998
LOD ( $\text{molL}^{-1}$ )	$4,08 \times 10^{-7}$
LOQ ( $\text{molL}^{-1}$ )	$1,36 \times 10^{-6}$

### 5.9.7 DETERMINAÇÃO DO MBC EM PROTETORES SOLARES

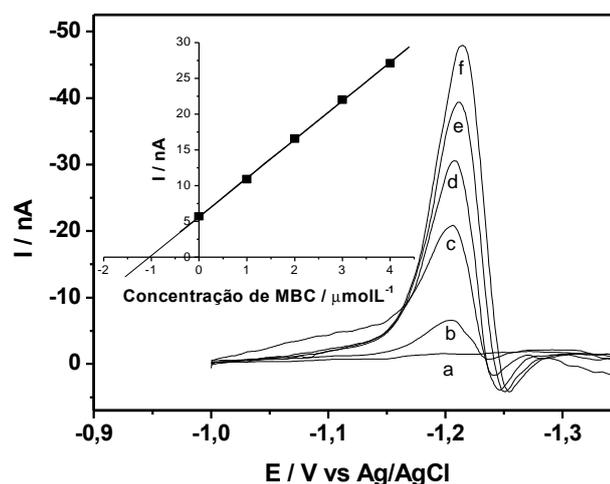
A metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação do MBC em amostras de protetores solares, utilizando o método de adição de padrão.

Conhecidas as vantagens de determinação por este método, as mesmas amostras de protetores solares utilizadas na metodologia de VOQ foram repetidas.

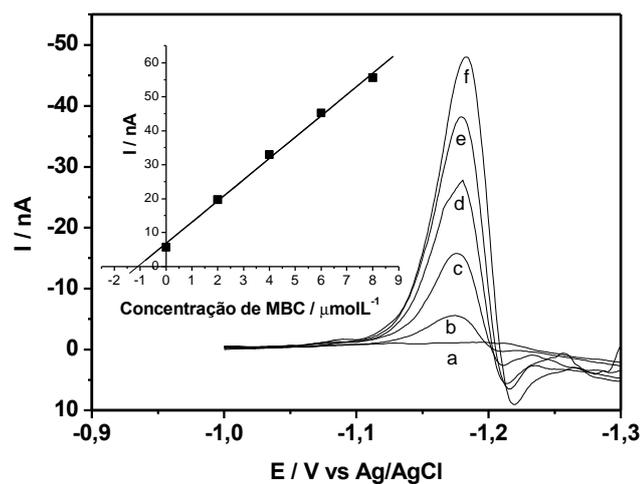
Nenhum tipo de pré-tratamento das amostras foi necessário.

Os polarogramas foram obtidos de uma solução resultante da adição de uma alíquota da amostra tratada no eletrólito de suporte nas condições definidas anteriormente seguido pelas adições do padrão do filtro MBC.

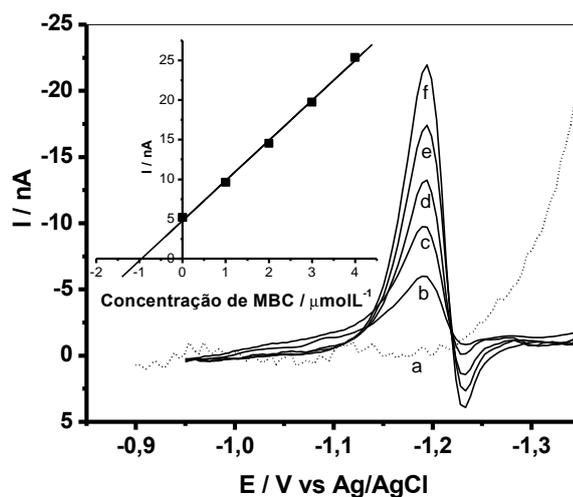
Os polarogramas das amostras juntamente com as adições do padrão de MBC, podem ser visualizados através das **Figuras 63, 64 e 65** referentes aos FPS 15, 20 e 30 respectivamente.



**Figura 63:** Polarogramas de pulso diferencial para as análises de uma amostra de protetor solar manipulada FPS 15, nas mesmas condições das curvas analíticas, onde: (a) branco; (b) amostra; (c-f) adições sucessivas dos padrões de MBC.



**Figura 64:** Polarogramas de pulso diferencial para as análises de uma amostra de protetor solar manipulada FPS 20, nas mesmas condições das curvas analíticas, onde: (a) branco; (b) amostra; (c-f) adições sucessivas dos padrões de MBC.



**Figura 65:** Polarogramas de pulso diferencial para as análises de uma amostra de protetor solar comercial FPS 30, nas mesmas condições das curvas analíticas, onde: (a) branco; (b) amostra; (c-f) adições sucessivas dos padrões de MBC.

Os valores de recuperação encontrados para as amostras, podem ser visualizados através da **Tabela 22**, onde é possível observar valores variando de 96,2 a 102,1%.

Uma comparação entre os valores rotulados pelos fabricantes com os encontrados pela metodologia de PPD é mostrada na **Tabela 23**.

Uma boa concordância entre os valores rotulados com os determinados pode ser observada com um baixo percentual de erro, indicando desta forma a exatidão do método desenvolvido.

**Tabela 22:** Resultados das curvas de adição de padrão obtidas para os diversos FPS estudados pela técnica de PPD.

Amostras	Valor Adicionado ( $\text{molL}^{-1}$ )	Valor Encontrado ( $\text{molL}^{-1}$ )	Valor Recuperado (%)	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
FPS 15	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,012 \times 10^{-6}$ $1,005 \times 10^{-6}$ $1,045 \times 10^{-6}$	$102,1 \pm 0,0530$	0,0213	2,05
FPS 20	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,030 \times 10^{-6}$ $9,937 \times 10^{-7}$ $9,874 \times 10^{-7}$	$100,4 \pm 0,0571$	0,0230	2,28
FPS 30	$1,0 \times 10^{-6}$	$9,903 \times 10^{-7}$ $9,560 \times 10^{-7}$ $9,397 \times 10^{-7}$	$96,2 \pm 0,0642$	0,0258	2,79

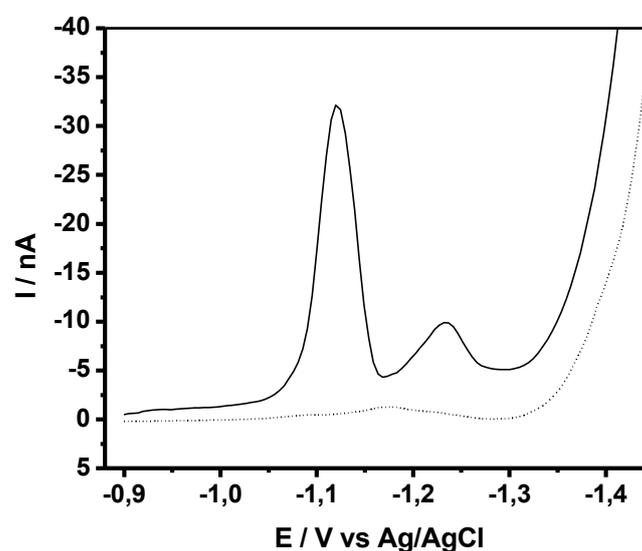
**Tabela 23:** Comparação dos valores encontrados pela metodologia de PPD com os valores rotulados nas embalagens dos protetores solares.

Amostras	Valor Rotulado (%)	Valor Encontrado (%)	Valor Recuperado (%) $\pm \mu$	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
FPS 15	2,0	2,02	$2,04 \pm 0,107$	0,0435	1,04
		2,01			
		2,09			
FPS 20	4,0	4,12	$4,01 \pm 0,231$	0,0929	0,578
		3,97			
		3,95			
FPS 30	4,0	3,96	$3,84 \pm 0,256$	0,103	1,48
		3,82			
		3,76			

### 5.10 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL PARA A DETERMINAÇÃO DE FILTROS SOLARES SIMULTANEAMENTE

A técnica de PPD também foi avaliada na tentativa de determinar simultaneamente os filtros BENZO, MBC e EHMC em amostras de protetores solares.

Um polarograma dos filtros solares na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BENZO, MBC e EHMC obtidos em meio de tampão Britton-Robinson  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente, é mostrado na **Figura 66**.

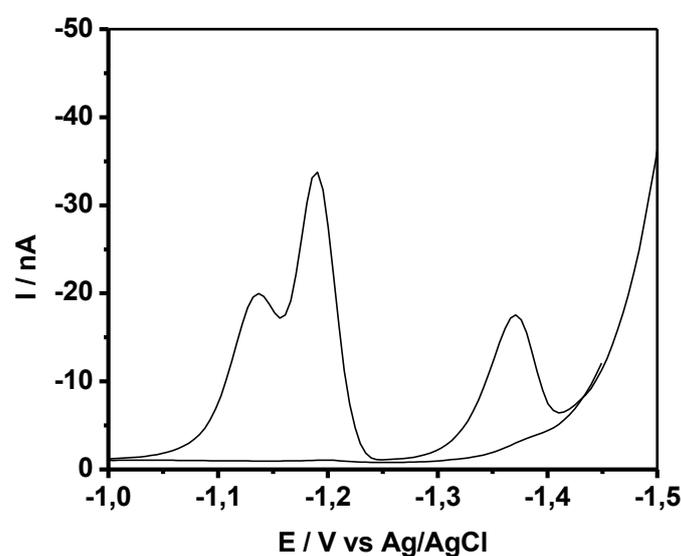


**Figura 66:** Polarograma de pulso diferencial para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  dos filtros BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente.

A redução simultânea dos três filtros neste meio não é possível, como já demonstrado pela técnica de VOQ. Apenas os picos da BENZO e do MBC são observados.

Então como apresentado, o único meio que promove a redução simultânea de todos os filtros, é através da adição de surfactante catiônico no eletrólito de suporte.

A **Figura 67** mostra um polarograma dos filtros estudados na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente e  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.



**Figura 67:** Polarograma de pulso diferencial para a análise simultânea dos filtros BENZO, MBC e EHMC na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 8/2 mL respectivamente na presença de  $8,22 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

A presença do BrCTA no eletrólito de suporte, propicia com sucesso a redução de todos os filtros adicionados. Porém, assim como para a VOQ, a separação entre os picos da

BENZO e do MBC ficam prejudicadas, necessitando da otimização de alguns parâmetros para promover uma melhor separação entre estes picos.

### 5.10.1 EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH

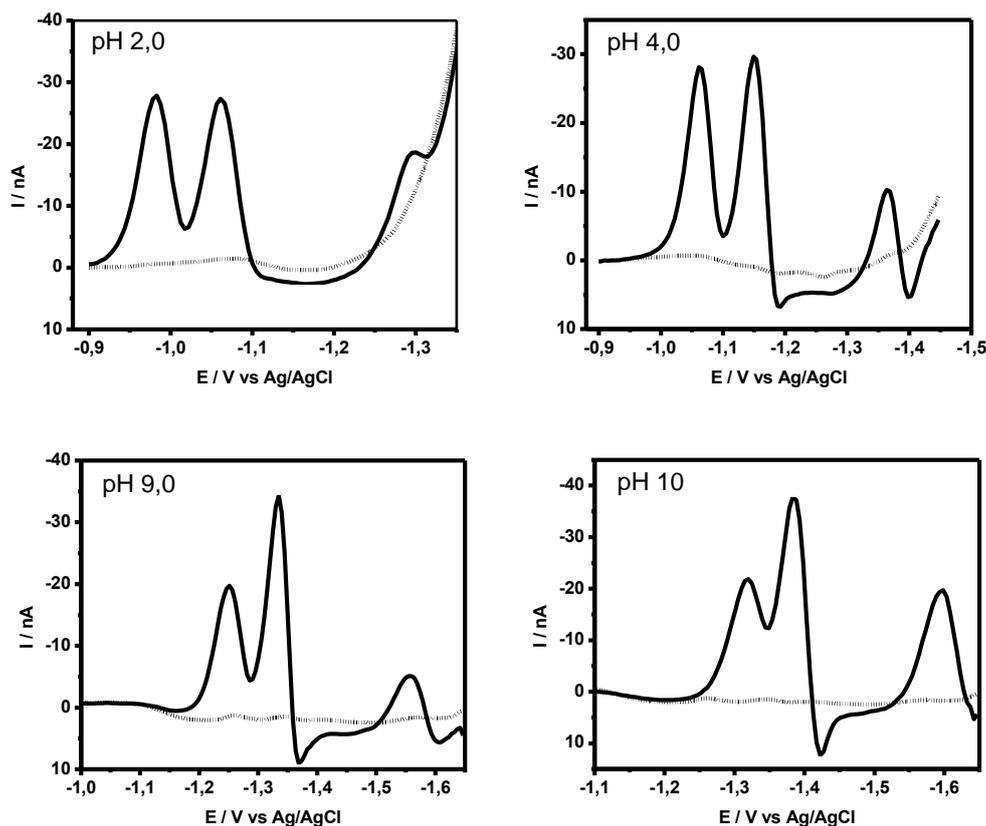
Um outro meio avaliado foi verificar a separação destes compostos, foi através da variação do pH. Os polarogramas foram registrados em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente sempre na presença de 2,74x10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA. O intervalo de pH avaliado estendeu-se de 2,0 a 10.

A **Figura 70** mostra alguns dos polarogramas obtidos com a variação do pH.

O comportamento dos filtros observados em meio de pH 2,0, apresentou condições favoráveis de redução apenas para o EHMC. Porém entre pH 3,0 a 8,0 nenhuma variação significativa entre a separação dos picos pode ser percebida, variando apenas nas intensidades de correntes.

Entretanto os polarogramas registrados em pH 9,0 e 10 não foram muito satisfatórios devido a um comprometimento na separação entre os picos da BENZO e do MBC.

O pH adotado para continuar com os estudos seguintes, seguiu o mesmo princípio da metodologia de VOQ, ou seja, em função daquele que proporciona a melhor separação entre os picos. Desta forma, o pH para compor o eletrólito de suporte ficou compreendida entre os valores de 3,0 a 7,0, sendo que, qualquer destes valores adotados satisfazem as necessidades requeridas para a determinação. Então como para a metodologia anterior, adotou-se o pH 4,0 para prosseguir com os estudos futuros.

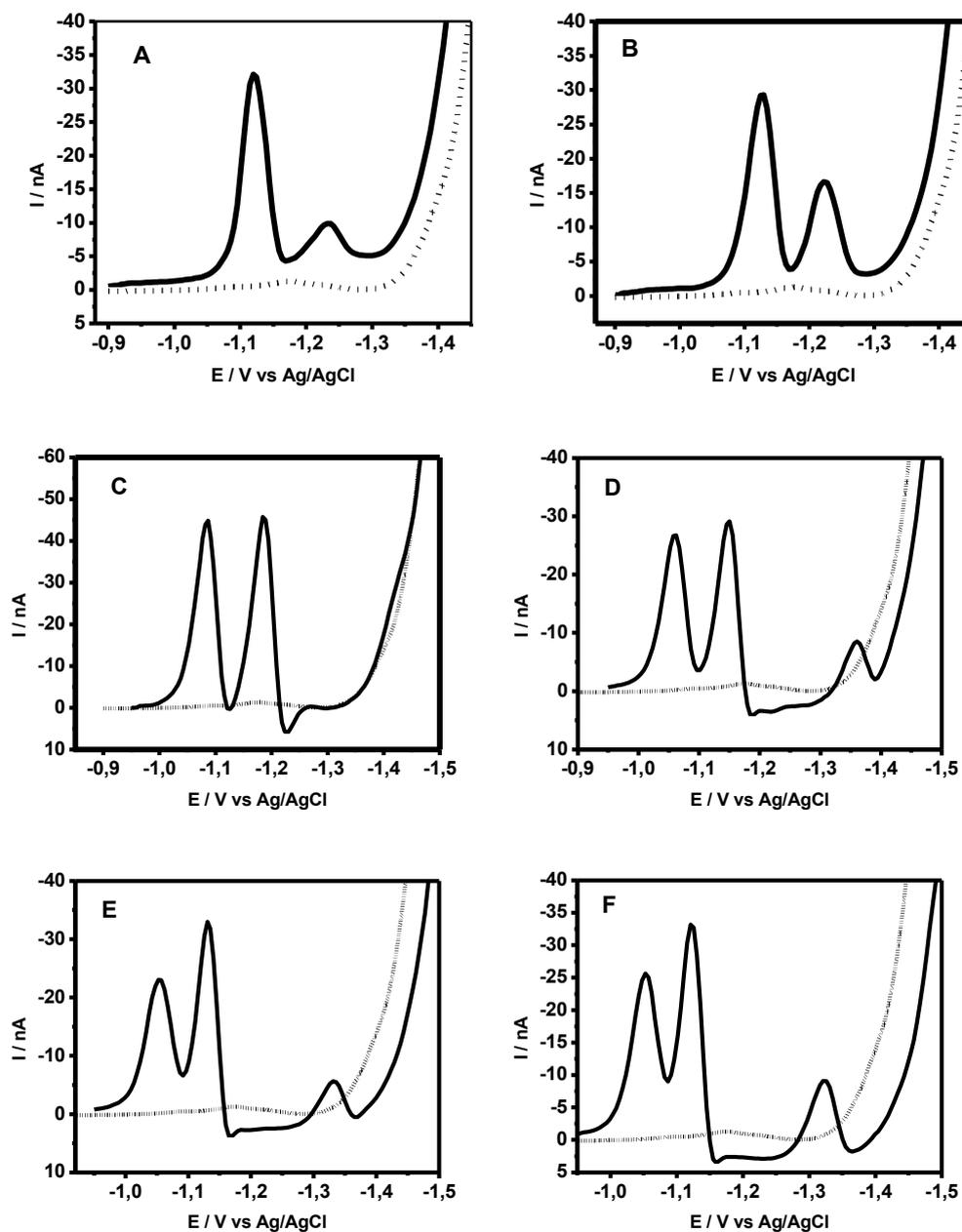


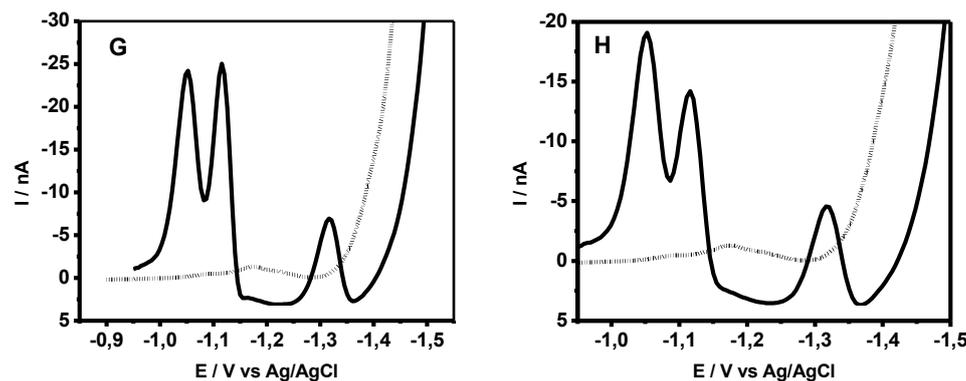
**Figura 68:** Polarogramas de pulso diferencial para a influencia do pH do eletrólito de suporte na redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BENZO, MBC e EHMC na presença de BrCTA.

### 5.10.2 EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE CATIÔNICO NA REDUÇÃO DA BENZO, MBC E EHMC.

O efeito da variação do BrCTA foi avaliada no intervalo de  $2,74 \times 10^{-5}$  a  $2,74 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  na redução dos filtros de concentração  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente.

A **Figura 69** mostra o efeito desta variação na redução dos filtros solares.





**Figura 69:** Polarogramas de pulso diferencial para adições de surfactantes em uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  dos filtros BENZO, MBC e EHMC em tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e metanol (8:2 mL) onde: (A) ausência de BrCTA; (B)  $2,74 \times 10^{-5}$ ; (C)  $1,37 \times 10^{-4}$ ; (D)  $2,74 \times 10^{-4}$ ; (E)  $5,49 \times 10^{-4}$ ; (F)  $8,32 \times 10^{-4}$ ; (G)  $1,37 \times 10^{-3}$  e (H)  $2,74 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

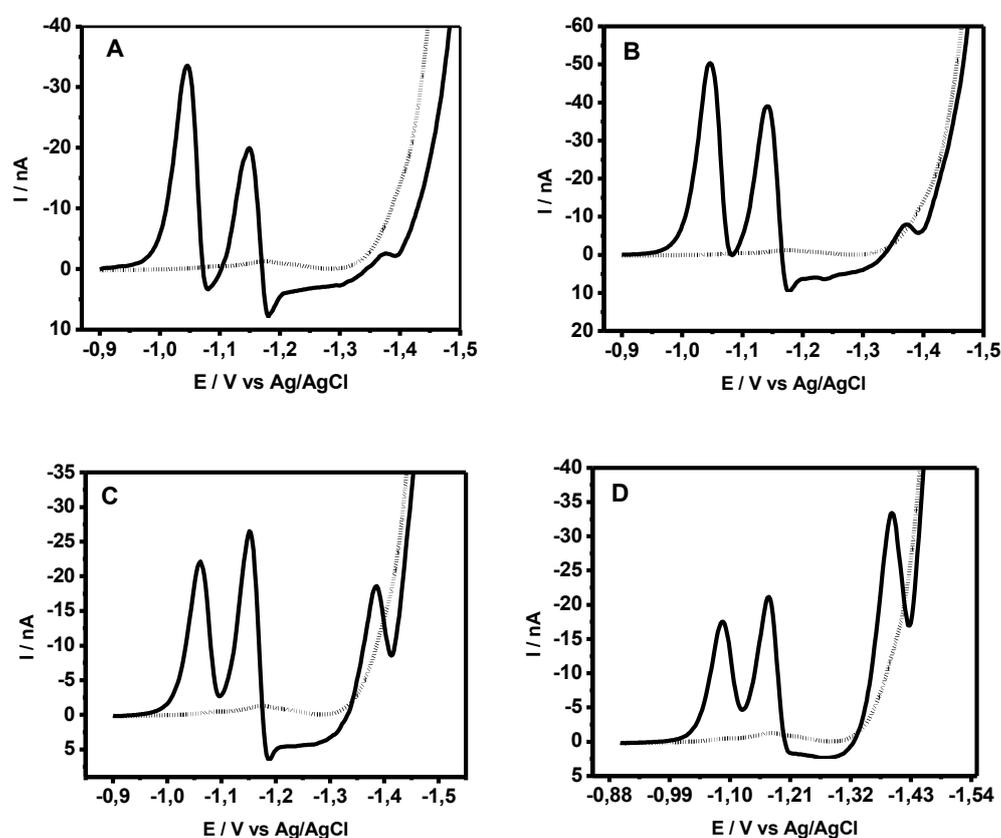
De acordo com os polarogramas acima, é possível verificar que nenhum pico do EHMC é observado até a adição de  $1,37 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, comportamento este já esperado (PIERETTI et al, 2006). A partir de  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  percebe-se a formação do primeiro pico para o EHMC em  $-1,34 \text{ V vs Ag/AgCl}$  (**Figura 69 D**), onde também foi possível observar, uma ótima separação entre a BENZO e do MBC. Em concentrações acima da CMC, observa-se um aumento na intensidade de corrente apenas para o EHMC (**Figura 69 G e H**).

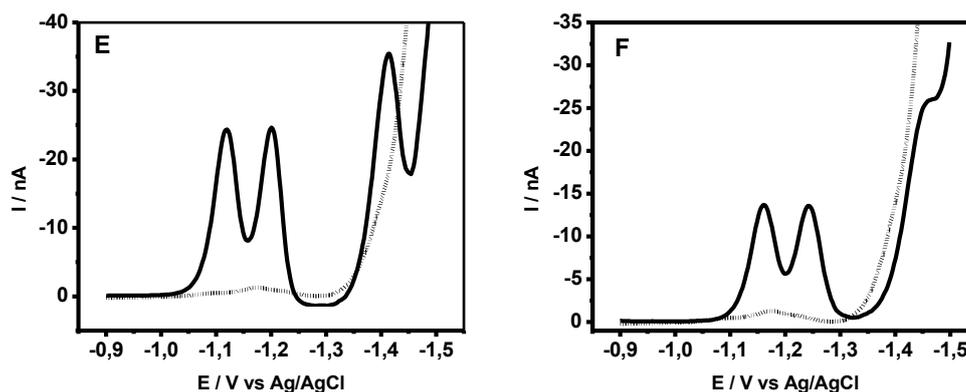
Desta forma, a concentração de surfactante adotada para compor o eletrólito de suporte, não pode ser escolhida em função apenas da maior corrente de pico gerada, portanto,  $2,74 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA conseguiu atender estas condições e então foi adotada para dar continuidade aos estudos.

### 5.10.3 AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE METANOL AO ELETRÓLITO DE SUPORTE

Em função das condições favoráveis propiciadas pela presença do metanol no eletrólito de suporte, como mostrado pela metodologia de VOQ, o efeito deste solvente para a PPD foi avaliado.

Seis proporções foram avaliadas, para uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  dos filtros BENZO, MBC e EHMC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,0 e  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de surfactante BrCTA (Figura 70 A – F).





**Figura 70:** Polarogramas de pulso diferencial para avaliação da influencia do metanol na redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de BENZO, MBC e EHMC em meio de  $2,74 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA onde: (A) 10:0; (B) 9:1; (C) 8:2; (D) 7:3; (E) 6:4 e (F) 5:5 mL tampão BR  $0,04$  molL<sup>-1</sup> pH 4,0 e metanol respectivamente.

Mesmo na presença de 1,0 mL do solvente, ainda é possível observar a precipitação dos filtros. Quando o meio é composto com 2,0 mL de metanol, este feito não é percebido além de proporcionar a redução de todos os filtros com uma boa intensidade de corrente. Um comportamento similar é visualizado para todas as outras proporções avaliadas, variando apenas na intensidade de corrente gerada.

Desta forma, a proporção na qual evitou o efeito de precipitação e conseqüentemente promoveu as melhores separações dos picos com as maiores correntes, foi a equivalente a proporção 8:2 mL tampão BR / metanol respectivamente.

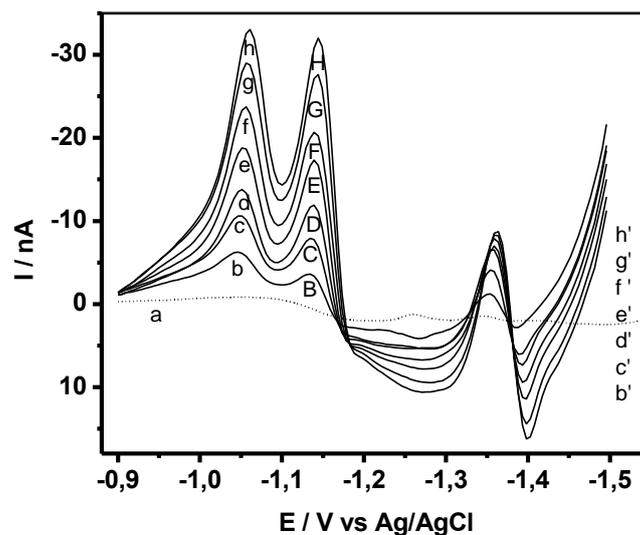
#### 5.10.4 CONSTRUÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS DOS FILTROS SOLARES

Baseado nos parâmetros que proporcionaram as melhores condições de separação dos picos de redução da BENZO e do MBC, avaliou-se o intervalo linear de concentração dos filtros estudados.

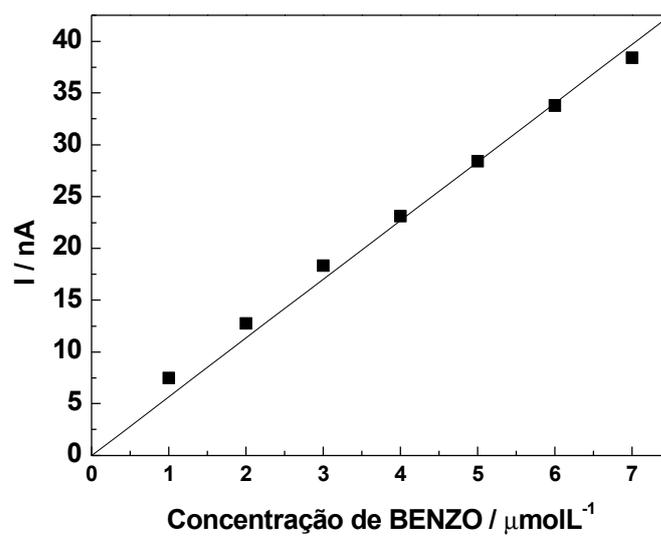
Os polarogramas obtidos com o aumento das concentrações dos filtros BENZO, MBC e EHMC todos no intervalo de concentração de 1,0 a  $8,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente e na presença de  $2,74 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> de surfactante catiônico BrCTA são mostrados na **Figura 71**.

As **Figuras 72, 73 e 74** mostram as curvas de calibração correspondentes para as adições sucessivas dos padrões analisados. Como pode ser observada, uma variação linear da concentração é verificada em todo o intervalo analisado.

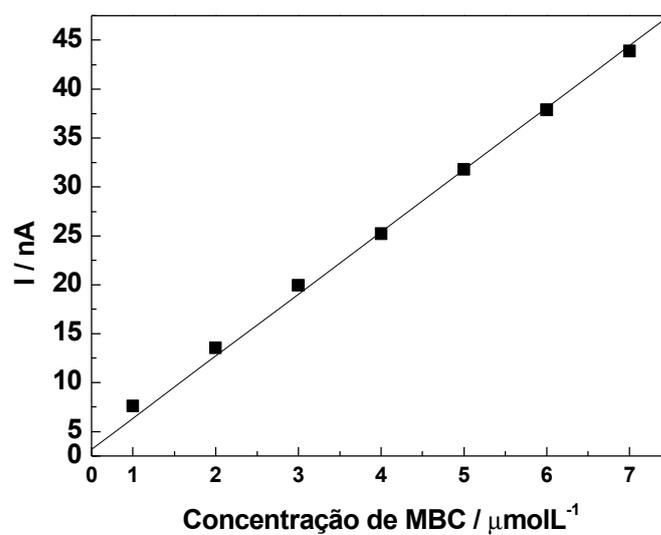
Através das análises em triplicatas destas curvas, foi possível extrair os principais valores estatísticos como desvio padrão, LOD e LOQ sendo estes expressos na **Tabela 24**.



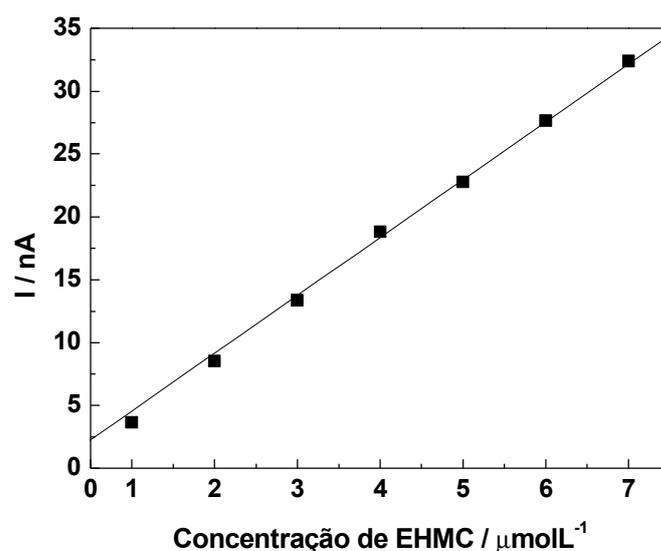
**Figura 71:** Polarogramas de pulso diferencial para a construção das curvas de calibração simultânea dos filtros solares em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 4,0 e metanol na proporção 8:2 mL respectivamente na presença de 2,74x10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA onde: (a) branco; (b – h) adições sucessivas de BENZO (1,0 a 8,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup>); (B – H) adições sucessivas de MBC (1,0 a 8,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup>) e (b' – c') adições sucessivas de EHMC (1,0 a 8,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup>).



**Figura 72:** Curva analítica referente ao filtro solar BENZO.



**Figura 73:** Curva analítica referente ao filtro solar MBC.



**Figura 74:** Curva analítica referente ao filtro solar EHMC.

**Tabela 24:** Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar BENZO.

PARÂMETROS	BENZO	MBC	EHMC
Intervalo de concentração ( $\text{molL}^{-1}$ )	$1,0 - 7,0 \times 10^{-6}$	$1,0 - 7,0 \times 10^{-6}$	$1,0 - 7,0 \times 10^{-6}$
Intercepto (nA)	1,23	-0,43	3,06
Desvio padrão (%)	0,494	0,59	0,51
Inclinação ( $\text{nALmol}^{-1}$ )	0,250	0,253	0,315
Coefficiente de correlação	0,9999	0,9999	0,9999
LOD ( $\text{molL}^{-1}$ )	$5,128 \times 10^{-7}$	$4,380 \times 10^{-7}$	$5,050 \times 10^{-7}$
LOQ ( $\text{molL}^{-1}$ )	$1,709 \times 10^{-6}$	$1,460 \times 10^{-6}$	$1,680 \times 10^{-6}$

Desta forma, baseando-se nos dados mostrados na tabela acima, é possível afirmar, que a metodologia desenvolvida para a determinação de filtros solares simultaneamente através da técnica de polarografia de pulso diferencial pode ser aplicada na determinação destes filtros sem maiores dificuldades em amostras de protetores solares.

#### **5.10.5 DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE BENZO, MBC E EHMC EM PROTETOR SOLAR.**

A metodologia desenvolvida foi avaliada em uma amostra real de protetor solar comercial contendo os filtros BENZO, MBC e EHMC através do método de adição de padrão tendo em seu conteúdo as seguintes percentagens rotuladas: 4,0%; 3,0% e 7,5% respectivamente.

As condições otimizadas para a construção das curvas de adição de padrão foram às mesmas utilizadas na obtenção das curvas de calibração.

As amostras foram tratadas conforme descrito na parte experimental, onde nenhum tipo de pré-tratamento foi necessário.

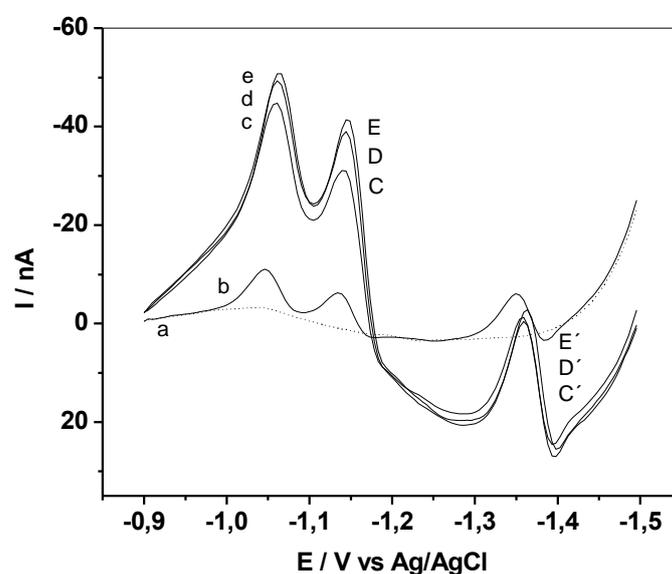
Os polarogramas referentes à adição de padrão são mostrados pela **Figura 75** e as curvas correspondentes são mostradas através das **Figuras 76, 77 e 78** referentes aos filtros BENZO, MBC e EHMC respectivamente.

A **Tabela 25** mostra os valores referentes à recuperação das concentrações dos filtros avaliados, encontrados pelo método de adição de padrão realizados em triplicata.

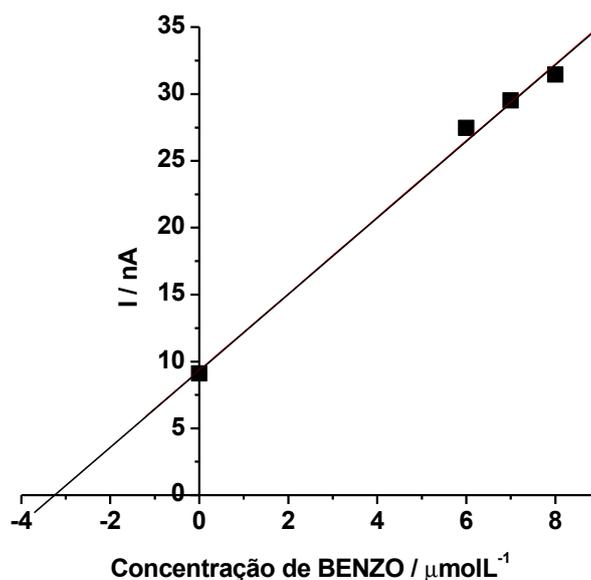
Já a **Tabela 26**, expressa os valores referentes às percentagens encontradas e comparadas com as rotuladas.

A metodologia foi validada em função da precisão expressa em termos de desvio padrão e da exatidão, sendo esta expressa em termos de erro relativo.

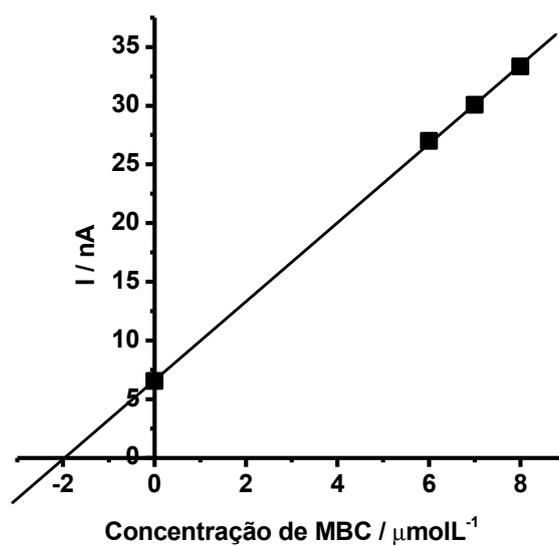
Os valores encontrados confirmam que a metodologia desenvolvida para a determinação simultânea de filtros solares através da técnica de polarografia de pulso diferencial, pode ser aplicada com sucesso em amostras de protetores solares sem maiores complicações, onde a redução de nenhum filtro sofreu interferência significativa em função dos outros componentes presentes na amostra.



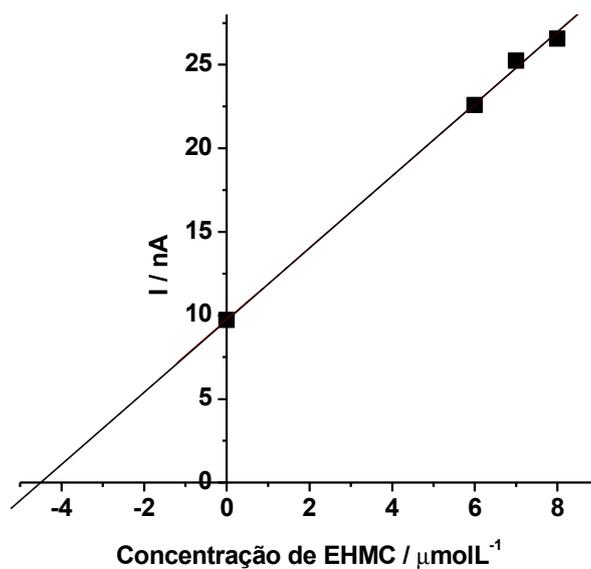
**Figura 75:** Polarogramas de pulso diferencial para a obtenção das curvas de adição de padrão dos filtros, onde: (a) branco; (b) amostra; (c-e) adições sucessivas do padrão de BENZO; (C-E) adições sucessivas de MBC e (C' – E') adições sucessivas de EHMC.



**Figura 76:** Curva de adição de padrão para o filtro solar BENZO.



**Figura 77:** Curva de adição de padrão para o filtro solar MBC



**Figura 78:** Curva de adição de padrão para o filtro solar EHMC.

**Tabela 25:** Valores recuperados para os filtros solares analisados

Amostra	Valor adicionado ( $\text{molL}^{-1}$ )	Valor recuperado ( $\text{molL}^{-1}$ )	Porcentagem Encontrada (%)	Erro (%)	DPR (%)
FPS 20					
BENZO	$2,150 \times 10^{-6}$	$2,044 \times 10^{-6}$	$95,07 \pm 0,451$	0,758	0,0902
MBC	$4,99 \times 10^{-6}$	$5,533 \times 10^{-6}$	$90,84 \pm 0,369$	0,985	0,0208
EHMC	$3,195 \times 10^{-6}$	$3,200 \times 10^{-6}$	$100,2 \pm 0,102$	0,0975	0,0408

**Tabela 26:** Comparação dos valores rotulados nas embalagens dos protetores solares com os encontrados pela metodologia PPD.

<b>Filtros</b>	<b>Valor Rotulado (%)</b>	<b>Valor Encontrado (%)</b>	<b>Valor Recuperado (%)</b>	<b>Desvio Padrão (%)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
BENZO	4,0	3,98	$3,99 \pm 0,0382$	0,0208	0,130
		3,99			
		4,02			
MBC	3,0	2,85	$2,85 \pm 0,0183$	0,01	0,123
		2,86			
		2,84			
EHMC	7,5	6,86	$6,82 \pm 0,0589$	0,0321	6,91
		6,81			
		6,80			

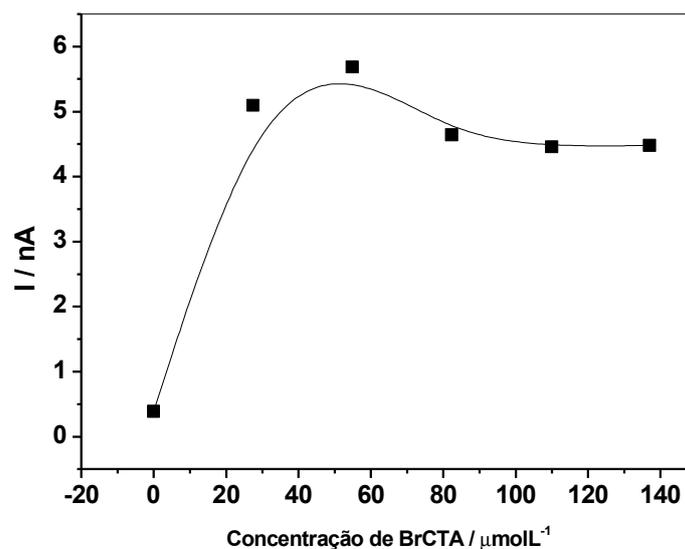
### 5.11 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL NA DETERMINAÇÃO DO MBC EM PROTETORES SOLARES

A redução individual do MBC através da técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) apresentou as mesmas características observadas pelas técnicas anteriores.

A presença dos dois picos de redução foram minimizados através da adição do surfactante BrCTA ao eletrólito de suporte.

Desta forma, avaliou-se qual a influência da variação da concentração de BrCTA na corrente de pico de redução do MBC.

A influência da concentração do surfactante BrCTA foi avaliada para a redução de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 7,0 no intervalo de  $2,74 \times 10^{-5}$  a  $1,37 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA. O efeito desta variação na corrente de pico pode ser observada através da **Figura 79**.



**Figura 79:** Influência da concentração do BrCTA na corrente de pico de redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 7,0.

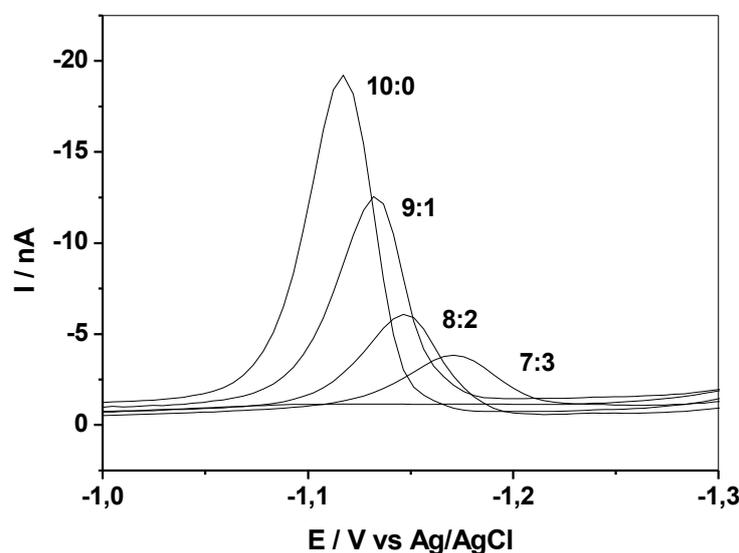
Os picos de redução referentes às variações na concentração de BrCTA, apresentaram em todo o intervalo analisado o mesmo comportamento. Um ganho de 13% na corrente de pico é observado quando o eletrólito de suporte é composto por  $2,74 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA. Porém a maior corrente é percebida no valor de  $5,48 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  e acima deste, a corrente não é influenciada com o aumento das adições de surfactantes.

Desta forma, a concentração de BrCTA adotada para prosseguir com os estudos foi de  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ .

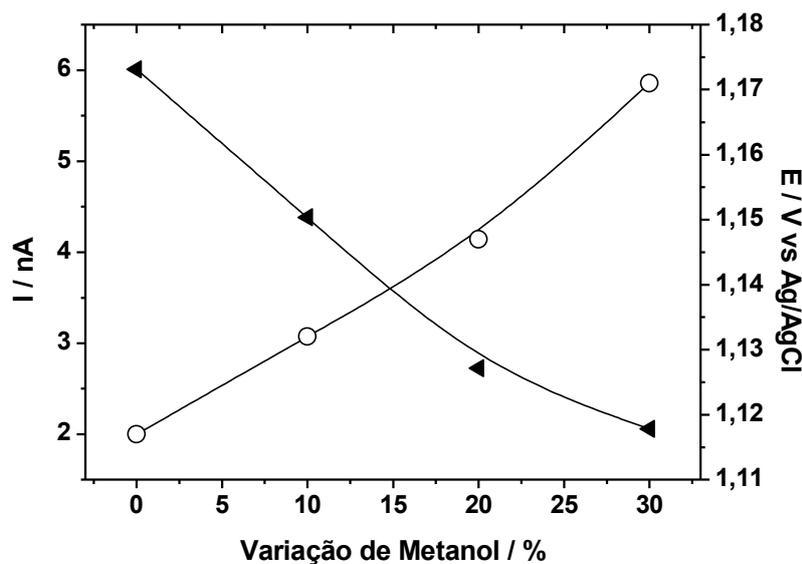
### 5.11.1 AVALIAÇÃO DA PROPORÇÃO TAMPÃO / METANOL

A utilização de metanol no eletrólito de suporte foi avaliada para uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 7,0 na presença de  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, em quatro proporções distintas: 10:0; 9:1; 8:2 e 7:3 mL respectivamente.

A **Figura 80** mostra os voltamogramas obtidos com a variação do metanol e a **Figura 81** mostra a influência desta variação na corrente de pico.



**Figura 80:** Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC variando a porcentagem de metanol no meio.



**Figura 81:** Efeito da variação de metanol no meio na (▲) corrente de pico e no (O) potencial de pico de redução do MBC.

Através da **Figura 80** é possível observar que os voltamogramas obtidos com a variação do metanol sofrem um alargamento dos picos de redução com o aumento do solvente.

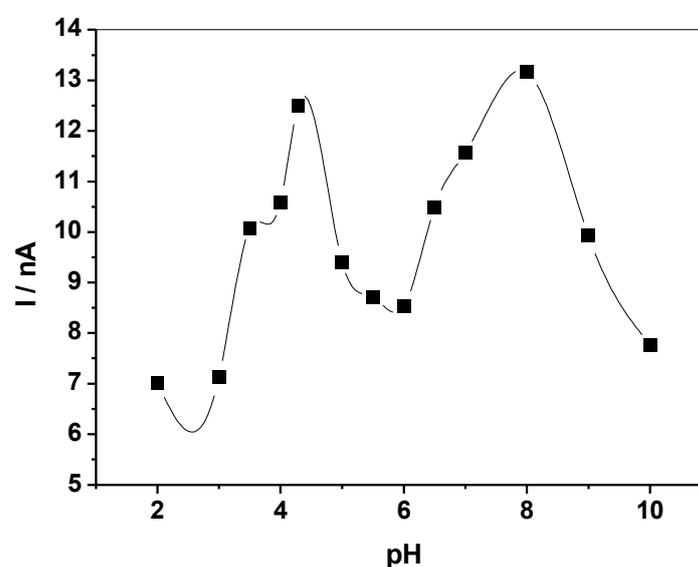
Um comportamento inversamente proporcional entre a corrente de pico e a variação de metanol no eletrólito de suporte é observado, onde um máximo de intensidade é percebido justamente quando nenhuma quantidade do álcool está presente no meio (**Figura 81**).

Portanto a utilização de metanol no eletrólito de suporte não foi necessária.

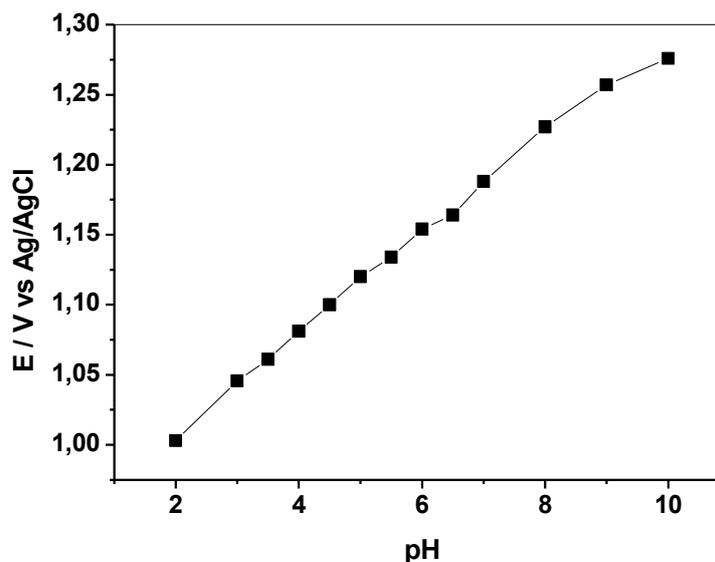
### 5.11.2 INFLUÊNCIA DO pH

O efeito que o pH proporciona na corrente de pico e no potencial de pico, foi avaliada no intervalo de variação de 2,0 a 10, para uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  na presença de  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

A influência desta variação na corrente de pico pode ser visualizada através da **Figura 82** e através da **Figura 83** é possível observar o comportamento do potencial de pico.



**Figura 82:** Influência da variação do pH do eletrólito de suporte na corrente de pico de redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC.



**Figura 83:** Comportamento potencial de pico em função da variação do pH do eletrólito de suporte para a redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC.

Todos os voltamogramas obtidos com a variação do pH mostram o mesmo tipo de formato do pico de redução. As correntes extraídas destes voltamogramas (**Figura 82**) revelam um comportamento bastante similar ao apresentado pelo mesmo estudo através das técnicas anteriores.

Um comportamento linear do potencial de pico com a variação do pH é observado, evidenciando a participação de reações de protonação **Figura 83**.

Por isso, adotou-se o pH 4,5 para compor o eletrólito de suporte e dar prosseguimentos com os estudos seguintes.

### 5.11.3 AVALIAÇÃO DE OUTROS PARÂMETROS

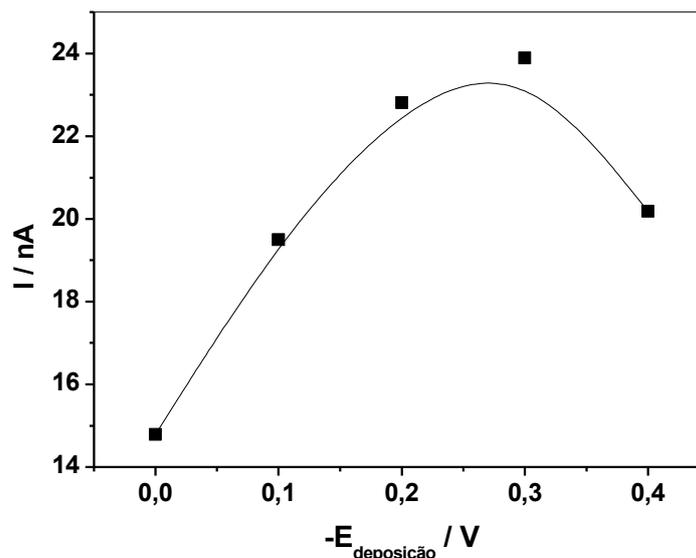
Com as principais condições estabelecidas (concentração de surfactante; variação de metanol e pH) avaliou-se a influência de outros parâmetros na redução do MBC.

Levando-se em consideração que todas as reações eletroquímicas ocorrem na superfície de apenas uma gota de mercúrio, é possível avaliar por esta técnica os processos de pré-concentração na superfície do eletrodo, assim como a amplitude e o incremento de potencial.

### 5.11.4 PROCESSOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Uma possibilidade de melhorar os limites de detecção é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradáica possa aumentar, suplantando a corrente capacitiva e, assim chegar a limites inferiores de determinação. Na análise voltamétrica, a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização.

O efeito do potencial de acúmulo na redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,5 e  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA foi avaliado por um tempo de 30 segundos variando o intervalo de deposição de 0 a -0,4 V (**Figura 84**).



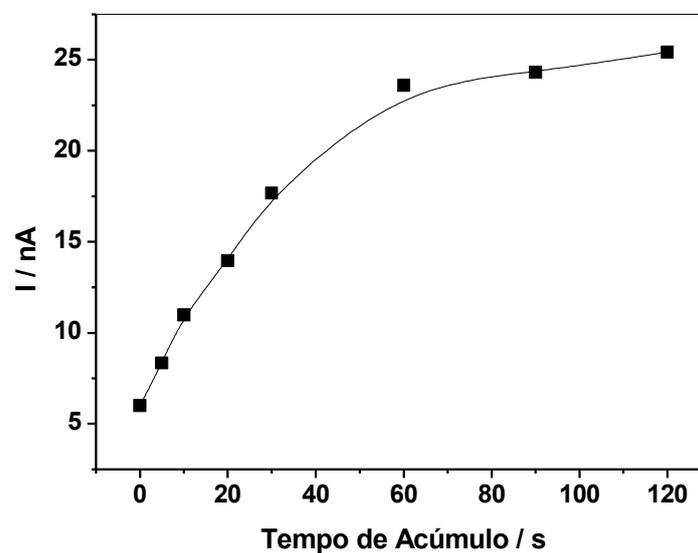
**Figura 84:** Efeito do potencial de deposição na corrente de pico de redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,5 na presença de  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA.

As respostas obtidas nestas variações demonstram que a corrente de pico atinge a sua maior intensidade em  $-0,3\text{V}$ . Desta forma, este valor foi adotado para avaliar o tempo de deposição.

As mesmas condições do estudo acima foram utilizadas para se avaliar o tempo de deposição do MBC na superfície do eletrodo de mercúrio. O potencial de deposição foi fixado em  $-0,3\text{V}$  e o tempo variado de 0 a 120 segundo. A **Figura 85** mostra o efeito desta variação na corrente de pico.

A **Figura 85** mostra que a corrente aumenta em função do tempo de pré-concentração até 60 segundos, seguido de uma região constante que sugere a região de

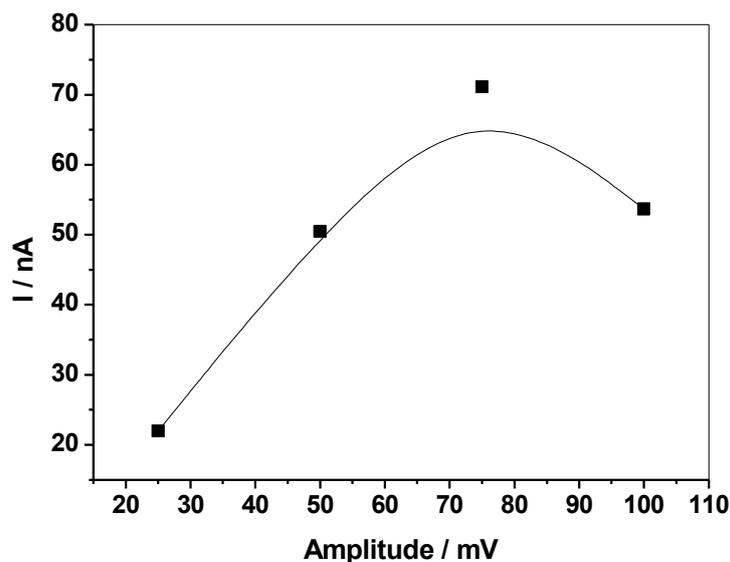
saturação da gota estacionária de mercúrio em tempos de acúmulo muito prolongados. Sendo assim, o tempo de deposição de 60 segundos foi utilizado para prosseguir com os estudos seguintes.



**Figura 85:** Efeito do tempo de deposição para a corrente de pico de uma solução  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR  $0,04$  molL<sup>-1</sup> pH 4,5 na presença de  $5,49 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA.

### 5.11.5 AMPLITUDE DE PULSO

A escolha da amplitude de pulso deve ter um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda da resolução ou seletividade. Portanto, o efeito deste parâmetro na corrente de pico do MBC foi avaliado para as mesmas condições estabelecidas anteriormente variando a amplitude de 25 a 100 mV representada através da **Figura 86**.



**Figura 86:** Efeito da amplitude na corrente de pico de redução de uma solução  $1,0 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> de MBC em meio de tampão BR  $0,04$  molL<sup>-1</sup> pH 4,5 na presença de  $5,49 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> de BrCTA.

Como observado através da **Figura 86**, é possível perceber um crescimento da corrente de pico com a variação da amplitude de pulso até 75 mV após este valor ocorre uma diminuição da corrente de pico. Em função disto, o desenvolvimento desta metodologia optou-se por trabalhar com amplitude de 75 mV.

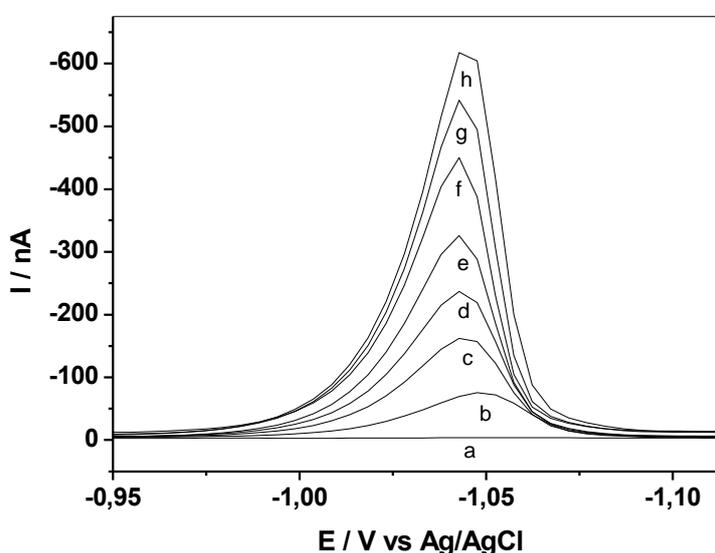
### 5.11.6 CURVA ANALÍTICA

Utilizando as melhores condições experimentais para o monitoramento do MBC através da técnica de voltametria de pulso diferencial, foram construídas curvas de calibração para o MBC.

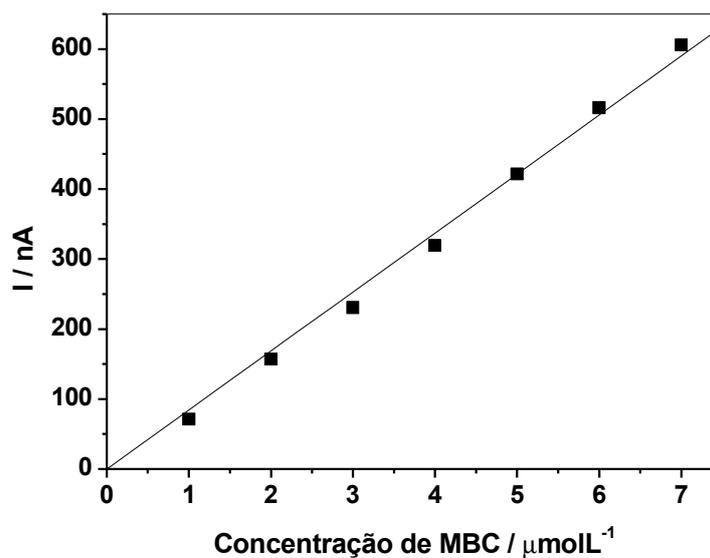
Estas curvas foram obtidas em um intervalo de concentração de  $1,0$  a  $8,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH  $4,5$  e  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA sob um tempo e um potencial de acúmulo de  $60$  segundos e  $-0,3 \text{ V}$  respectivamente. Os voltamogramas obtidos são mostrados pela **Figura 87** e a curva correspondente através da **Figura 88**.

A **Tabela 27** representa os valores estatísticos obtidos para a curva de calibração.

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, expressam em termos de erro relativo.



**Figura 87:** Voltamogramas de pulso diferencial para a obtenção das curvas analíticas do MBC em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH  $4,5$  na presença de  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA onde: (a) branco; (b – h) adições sucessivas da solução padrão de MBC no intervalo  $1,0$  a  $8,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 88:** Curva de calibração obtida pela adição sucessivas do padrão de MBC.

**Tabela 27:** Parâmetros obtidos da curva analítica do filtro solar MBC.

<i>PARÂMETROS</i>	<i>VALORES</i>
Intervalo de concentração (molL <sup>-1</sup> )	1,0 – 8,0x10 <sup>-6</sup>
Intercepto (μA)	-0,0275
Desvio padrão (%)	0,0157
Inclinação (μALmol <sup>-1</sup> )	-0,306
Coefficiente de correlação	0,9999
LOD (molL <sup>-1</sup> )	3,076x10 <sup>-7</sup>
LOQ (molL <sup>-1</sup> )	1,025x10 <sup>-6</sup>

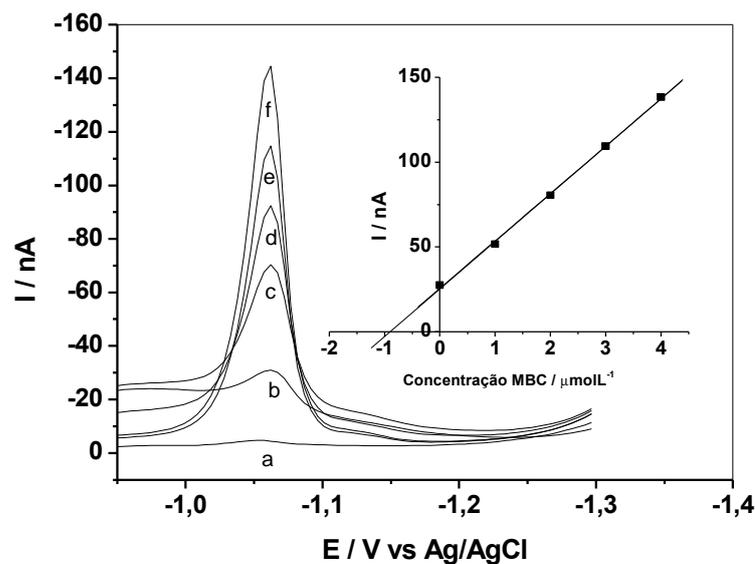
### 5.11.7 APLICAÇÃO ANALÍTICA

Nesta etapa do presente trabalho investigou-se a possibilidade de determinação do referido composto em amostras de protetores solares tanto comerciais como manipulado de diversos fatores de proteção.

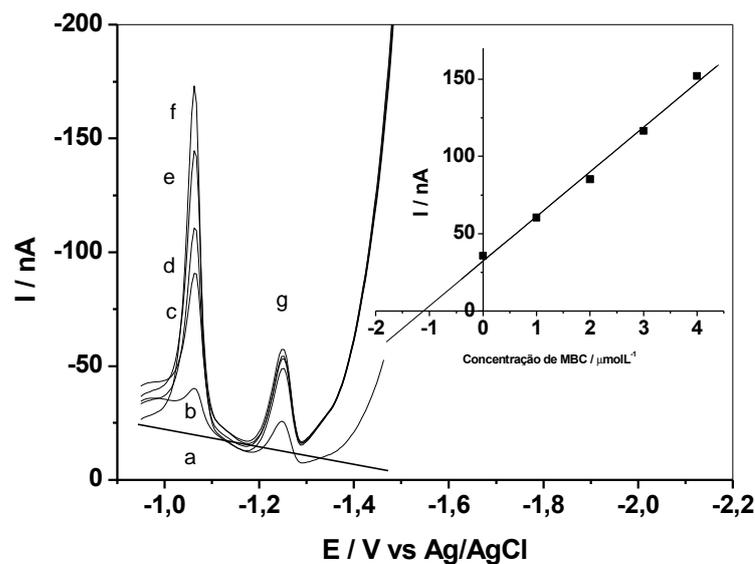
As curvas voltamétricas foram registradas diretamente através da adição de alíquotas de solução estoque de MBC para uma solução tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,5 e  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA na presença da amostra de protetor solar tratada como descrito na parte experimental.

As **Figuras 89, 90 e 91** mostram os voltamogramas de pulso diferencial obtidos após a transferência de alíquotas de MBC para uma solução tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  e  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA na presença de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  da solução da amostra de FPS 15, 20 e 30 respectivamente.

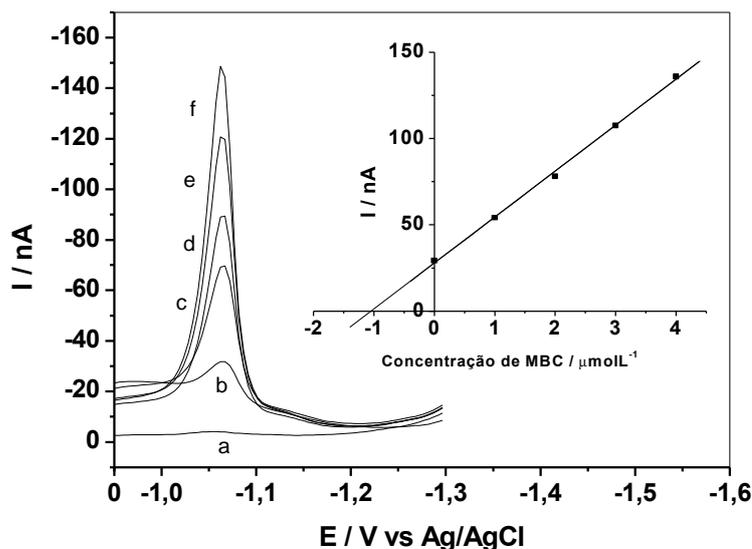
Uma curva linear entre a corrente de pico e concentração do MBC na amostra de protetor solar, revela que o excipiente contido na sua formulação não interfere significativamente no desenvolvimento da metodologia.



**Figura 89:** Voltamogramas de pulso diferencial para a determinação de MBC em amostra de protetor solar FPS 15 obtidas em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 4,5 na presença de 5,49x10<sup>-5</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas da solução padrão de MBC no intervalo 1,0 a 4,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup> respectivamente.



**Figura 90:** Voltamogramas de pulso diferencial para a determinação de MBC em amostra de protetor solar FPS 20 obtidas em meio de tampão BR  $0,04 \text{ molL}^{-1}$  pH 4,5 na presença de  $5,49 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas da solução padrão de MBC no intervalo  $1,0$  a  $4,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  respectivamente (g) filtro solar EHMC.



**Figura 91:** Voltamogramas de pulso diferencial para a determinação de MBC em amostra de protetor solar FPS 30 obtidas em meio de tampão BR 0,04 molL<sup>-1</sup> pH 4,5 na presença de 5,49x10<sup>-5</sup> molL<sup>-1</sup> de BrCTA onde: (a) branco; (b) amostra; (c – f) adições sucessivas da solução padrão de MBC no intervalo 1,0 a 4,0x10<sup>-6</sup> molL<sup>-1</sup> respectivamente.

As análises realizadas para a amostra de FPS 20 (**Figura 90**), apresentam um segundo pico de redução bem definido, referente ao EHMC presente na amostra.

Uma comparação entre o valor informado pelo fabricante e os encontrados pelo método descrito para a quantificação do MBC em amostras de protetores solares, foram obtidos pela extrapolação da corrente de pico. A **Tabela 28** mostra os resultados obtidos para a recuperação do valor adicionado e a **Tabela 29** compara os valores rotulados com os encontrados pela metodologia desenvolvida.

Deste modo, é possível concluir que a metodologia desenvolvida através da técnica de VPD para a determinação de MBC em protetores solares é simples, rápido, preciso e reprodutível.

**Tabela 28:** Parâmetros obtidos para a determinação do MBC em amostras de protetores solares.

Amostras	Valor Adicionado (molL <sup>-1</sup> )	Valor Encontrado (molL <sup>-1</sup> )	Valor Recuperado (%)	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
FPS 15	1,0x10 <sup>-6</sup>	9,293x10 <sup>-7</sup> 8,854x10 <sup>-7</sup> 8,283x10 <sup>-7</sup>	88,1 ± <b>0,125</b>	0,0506	6,52
FPS 20	1,0x10 <sup>-6</sup>	1,025x10 <sup>-6</sup> 9,751x10 <sup>-7</sup> 1,002x10 <sup>-6</sup>	100,1 ± <b>0,0620</b>	0,0249	2,49
FPS 30	1,0x10 <sup>-6</sup>	1,085x10 <sup>-6</sup> 1,115x10 <sup>-6</sup> 1,115x10 <sup>-6</sup>	113,1 ± <b>0,0430</b>	0,0173	1,35

**Tabela 29:** Comparação entre os valores de MBC rotulados nas embalagens das amostras com os valores encontrados pela metodologia de VPD.

Amostras	Valor Rotulado (%)	Valor Encontrado (%)	Valor Recuperado (%)	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
FPS 15	2,0	1,86 1,77 1,66	1,76 ± <b>0,248</b>	0,100	3,24
FPS 20	4,0	4,10 3,90 4,01	4,00 ± <b>0,248</b>	0,100	0,626
FPS 30	4,0	4,34 4,46 4,46	4,42 ± <b>0,172</b>	0,0692	0,355

## 6. CONCLUSÃO

Os principais resultados obtidos no estudo do comportamento eletroquímico e desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para a determinação de filtros solares em protetores solares e em urina, podem ser resumidos em:

### COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO MBC

- Os picos observados para o MBC são relativos à redução da dupla ligação da molécula, confirmado através da comparação entre a redução de um composto de cânfora e o MBC;
- O comportamento eletroquímico do MBC realizado em meio aquoso, mostra a redução ocorrendo em duas etapas em função da variação do pH do meio. Abaixo de pH 5,0 apenas um pico é observado e acima de pH 5,0 dois picos;
- A presença do surfactante catiônico BrCTA, promove modificações na superfície do eletrodo de mercúrio proporcionando um modo alternativo para a redução do MBC.
- O surfactante catiônico tem uma maior influência sobre o segundo pico de redução, processo observado pelo deslocamento do potencial e o aumento da corrente de pico com adições de pequenas concentrações de BrCTA;
- Em concentrações acima de  $1,10 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  de BrCTA, apenas um pico é observado, resultando em deslocamento do segundo pico até a sobreposição total.

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ELETROANALÍTICA**

- A técnica de voltametria de redissolução catódica mostrou-se bastante eficiente para a determinação individual do MBC em amostras de protetores solares em baixos níveis de concentração. Com a aplicação de -0,2V de potencial de acúmulo por um tempo de 60 segundos, pode-se construir curvas de calibração lineares no intervalo de concentração de 1,0 a  $9,0 \times 10^{-8}$  molL<sup>-1</sup>. Esta técnica também mostrou-se satisfatória para a determinação do referente filtro em protetores solares de diferentes FPS e em amostras de urina humana;
- Duas metodologias para a determinação simultânea de filtros solares foram desenvolvidas. A BENZO, MBC e EHMC foram determinados através das técnicas de voltametria de onda quadrada e polarografia de pulso diferencial. A VOQ mostrou-se mais sensível do que a PPD, porém, ambas são satisfatórias no que diz respeito à determinação em amostra de protetor solar, apresentando bons valores de recuperação, precisão e exatidão;
- A técnica de pulso diferencial foi avaliada sobre dois modos de gotejamento de mercúrio, um através do processo gotejante (Polarografia de Pulso Diferencial) e outro de modo gota pendente (Voltametria de Pulso Diferencial). Ambas as técnicas apresentaram, após as condições experimentais otimizadas, valores próximos do intervalo de concentração, porém a voltametria apresenta uma pequena vantagem por permitir etapas de pré-concentração possibilitando menores valores de detecção;

- O modo de aplicação dos pulsos garante a VOQ uma maior sensibilidade para a determinação do MBC quando comparada com as técnicas de pulso diferencial, este fato permitiu atingir valores 100 vezes menores do que a VPD e PPD. Esta diferença permite realizar as medidas com altas velocidades de varreduras, garantindo desta forma a tal sensibilidade.

## 7. ATIVIDADES FUTURAS

A fim de complementar os estudos referentes aos processos do comportamento eletroquímico do MBC, poderão ser realizados os seguintes experimentos:

- Coulometria a potencial controlado na presença e na ausência de surfactante catiônico, para confirmar o número de elétrons envolvidos em cada processo de redução do MBC;
- Eletrólise preparativa que propicie a geração de produtos e intermediários em quantidade suficiente para serem separados, analisados e identificados pelas técnicas espectroscópicas convencionais, tais como: RMN, IV e massas.

## 8. REFERÊNCIAS

- AMARANTE, J.; CALDAS, O. P.; BRITO, E. P. A.; SANTOS, N. M. T.; VALE, C. R. L. F. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. **Cad. Pesq.** 12, 116-131, 2001.
- 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.
- ATILLASOY, E. S.; SEYKORA, J. T.; SOBALLE, P. W.; ELENITSAS, R.; NESBIT, M.; ELDER, D. E. UVB induces atypical melanocytic lesions and melanoma in human skin. **Am J. Pathol.**152, 1179-86, 1998.
- AVRANAS, A.; KOIMTZOGLU, P.; SEDLÁČKOVÁ, N. Effect of the deaeration on the adsorption of some cationic surfactants at the mercury/electrolyte solution interface. **Journal of Colloid and Interface Science.** 296, 634–639, 2006.
- AVRANAS, A.; RETTER, U.; MALASIDOU, E. The Adsorption and Condensed Film Formation of Cetyltrimethylammonium Bromide at the Mercury/Electrolyte Interface. **Journal of Colloid and Interface Science.** 248, 347–354, 2002.
- AZEVEDO, J. S.; VIANA, N. S.; SOARES, C. D. V.; UVA/UVB sunscreen determination by second-order derivative ultraviolet spectrophotometry. **Farmaco.** 54, 573, 1999.
- BARROS, A. A.; RODRIGUES, J. A.; ALMEIDA, P. J.; RODRIGUES, P. G.; FOGG, A. G. Voltammetry of compounds confined at the hanging mercury drop electrode surface. **Anal. Chim. Acta.** 385, 315-323, 1999.
- BARD, A. J & FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2. ed New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARNES, D. & ZUMAN, P. Polarographic reduction of aldehydes and ketones. **Coll. Czech. Chem. Comm.** 33, 3227, 1968.
- BILLHIMER, W. L. Avaliação de filtros solares em seres humanos: proteção contra a queimadura solar. **Cosmet. Toiletries.** Ed. Port., São Paulo, v. 1, n. 3, p. 41 - 48, 1989.

- BRANES, D & ZUMAN, P. Polarographic reduction of aldehydes and ketones. Part 6 – Behaviour of cinnamaldehyde at lower pH-values. **Transactions of the Faraday Society**. 65 (6), 1668-80, 1969.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC no 237, de 22 de agosto de 2002. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 26 de julho de 2002.
- BRITO, N. M.; AMARANTE, O. P. J.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO. **Ecotoxicol e Meio Ambiente** 13, 129-146, 2003.
- CARDOSO, J.C.; ARMONDES, B.M.L.; ARAÚJO, T.A.; RAPOSO, J.L.; POPPI, N. R.; FERREIRA, V.S. Determination of 4-methylbenzilidene camphor in sunscreen by square wave voltammetry in media of cationic surfactant. **Microchemical Journal** Article in Press, Corrected Proof.
- CHANG, M. L. & CHANG, C. M. Voltammetric determination of sunscreen by convenient epoxy-carbon composite electrodes. **Journal of Food and Drug Analysis**. 9, 199, 2001.
- CHENG, J.; LI, Y. S.; ROBERTS, R. L.; WALKE, G. Analysis of 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate in sunscreen products by HPLC and Raman spectroscopy. **Talanta**. 44, 1807, 1997.
- CHISVERT, A.; SALVADOR, A.; PASCUAL-MARTÍ, M. C.; MARCH, J. G. Efficient flow injection and sequential injection methods for spectrophotometric determination of oxybenzone in sunscreens based on reaction with Ni(II). **Journal Of Analytical Chemistry**. 369, 684, 2001.
- CORRÊA, M. P & DUBUISSON, P. A. PLANA-FATTORI. An overview about the ultraviolet index and the skin cancer cases in Brazil. **Photochem. Photobiol.**, 78(1), 49-54, 2003.
- COSTENTIN, C. & SAVÉANT, J. M. Dimerization of electrochemically generated ion radicals: mechanisms and reactivity factors. **J. Electroanal. Chemical**. 564, 99-113, 2004.
- DIFFEY, B.L. Solar ultraviolet radiation effects on biological systems. **Phys. Med. Biol.**, 36(3), 299-328, 1991.
- DiNUNZIO, J. E. & GADDE, R. R. Determination of sunscreen compounds in topical sunscreen products. **Journal of Chromatography A**. 519, 117, 1990.

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

EMMONS, K. & COLDITZ, G.A. Preventing excess sun exposure: It is time for a national policy. **J. Natl. Cancer I.** 96(15), 1269-1270, 1999.

EUA. Food and Drug Administration / Department of Health & Human services, 27 de Junho de 2000, revisão de 30 de Abril de 2003. Sunscreens, Tanning Products and Sun Safety. Disponível em: <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/cos-220.html>. Acesso em: 15 de agosto de 2006.

GARCIA, S. & SANTOS, E. P. Avaliação do FPS de produtos comerciais por método in vitro. **Rev. Bras. Farm.**, v. 71, n. 4, p. 99, 1990.

GUIDELLI, R; PICCARDI, G; MONCELLI, M. R. Mechanism of electrohydrodimerization of deactivated olefins in aqueous media. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 129(1-2), 373-8, 1981.

FUSSING, I., HAMMERICH, O.; HUSSAIN, A.; NIELSEN, M. F.; UTLY, J. H. P. T. The influence of solvent on the mechanisms and stereochemistry of electrohydrodimerization. The reduction of cinnamic acid esters in methanol. **Acta Chemica Scandinavica.** 52, 328-337, 1998.

HILD, J. Analysis of UV filters in cosmetics. **Dtsch. Lebensm. Rundsch.** 89, P. 7, (1993).

IKEDA, K.; SUZUKI, S.; WATANABLE, Y. Determination of sunscreen agents in cosmetic products by gas chromatography and gas chromatography—mass spectrometry. **Journal of Chromatography A.** 513, 321, 1990.

INCA – Instituto Nacional de Câncer. **Estimativas da incidência e mortalidade por câncer.** Ministério da Saúde, Brasil. Coordenação de Prevenção e Vigilância (Conprev), 92p., 2003.

JAEGER, D. A; BOLIKAL, D.; NATH, B. Surfactant and Cation effects on the electrochemical reduction of  $\alpha,\beta$  – unsaturated ketone. **J. Org. Chem.** 52, 276-278, (1987)

KAWAUCHI, A. & ISHIDA, M. Measurement of zeolite, silicate, and phosphate in laundry detergent products by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 73(1), 131-5, 1996.

- KLAMPFL, C. W. & LEITNER, T. Quantitative determination of UV filters in sunscreen lotions using microemulsion electrokinetic chromatography. **Journal of Separation Science**. 26, 1259, 2003.
- KLAMPFL, C. W.; LEITNER, T.; HILDER, E. F. Development and optimization of an analytical method for the determination of UV filters in suntan lotions based on microemulsion electrokinetic chromatography. **Electrophoresis**. 23, 2424, 2002.
- LI, J.; KANG, J. X.; WU, D. N. Determination of 4 antiseptics and 6 sunscreen agents in cosmetic products by reversed-phase high performance liquid chromatography. **Chinese Journal Of Chromatography**. 18, 462, 2000.
- LIEM, P.H.; HILDERINK, H. **Int. J. Cosmet. Sci.** 1, 341, 1979.
- MANDAL, A. B.; NAIR, B. U. Cyclic Voltammetric Technique for the Determination of the Critical Micelle Concentration of Surfactants, Self-Diffusion Coefficient of Micelles, and Partition Coefficient of an Electrochemical Probe. **J. Phys. Chem.** 95, 9008-9013. 1991.
- MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, 24, 87-93, 2001.
- MANSUR, J. S.; BRENDER, M. N. R.; MANSUR, M. C. A.; AZULAY, R. D. **Bras Dermatol.** 61, 3, 121-24, 1986.
- MASSE, O. M.; DELPORT, C.; BERVELT, E. Dosage de l'octyl dimethyl PABA, de l'homosalate et de l'octyl salicylate dans les produits de protection solaire. **International Journal of Cosmetic Science**. 23, 225, 2001.
- MASSE, O. M.; HERPOL-BORREMANS, M. Identification de filtres solaires dérivés de l'acide para-aminobenzoïque par spectroscopie RMN et par CPG/SM. **International Journal of Cosmetic Science**. 23, 259, 2001.
- MC KINLAY, A. F. & DIFFEY, B. L. A reference spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. **CIE J.**, 6(1), 17-22, 1987.
- MEYER, G.; NADJO, L.; SAVEANT, J. M. Electrochemistry in micellar media. Effect of cationic surfactants on the stability of electrogenerated anion radicals in water. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 119(2), 417-19, 1981.

- MORI, K.; ITOH, K.; SUZUKI, S.; NAKAMURA, H. Analysis of ultraviolet absorbers in cosmetics by two dimension NMR spectroscopy. **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**. 42, 60, 1996.
- MUSIAL, B. & SHERMA, J. Determination of the sunscreen 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate in cosmetics by reversed-phase HPTLC with ultraviolet absorption densitometry on preadsorbent plates. **Acta Chromatographica**. 8, 5, 1998.
- NADJO, L. & SAVÉANT, J. M. Electrodimerization. VIII. Role of proton transfer reactions in the mechanism of electrohydrodimerization. Formal kinetics for voltammetric studies (linear sweep, rotating disk polarography). **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry** 44(3), 327-66, 1973.
- NADJO, L. & SAVÉANT, J. M. X. Solvation and protonation in the EHD of activated olefins in low acidity media. **Electroanal. Chem. Interf. Electrochemistry**. 50, 141-145, 1974.
- NARAYANAN, V. A.; BELLO, J. M.; STOKES, D. L.; VO DINH, T. Determination of p-aminobenzoic acid in Presun-15 lotion using surface-enhanced Raman analysis. **ANALYSIS** 19(9), 307-10, 1991.
- ONO, S. & HAYASHI, T. Polarographic behavior of cinnamic, styrylacetic and crotonic acids. **J. Chem. Soc. Japan Bulletin**. 26, 265, 1953.
- PIERETTI, A. S.; TRINDADE, M. A. G; FERREIRA, V. S. Polarographic determination of sunscreen agents in cosmetic products in micellar media. **Talanta** 68, 679-685, 2006.
- PIETTA, P. G.; BRUNO, A.; MAURI, P. L.; GARDANA, C.; MAFFEI-FACINO, R.; CARINI, M. Determination of sunscreen agents by micellar electrokinetic chromatography. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. 13, 229, 1995.
- RIEGER, M. M. Efeito protetor dos filtros solares contra patologias da pele. **Cosmet. Toiletries** Ed. Port., São Paulo. 1, 33 - 40, 1989.
- RO, W. K.; CHOI, J. B.; LEE, M. H.; KIM, J. W. Determination of salicylate- and benzophenone-type sunscreen agents in cosmetic products by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. 688, 375, 1994.
- RYVOLOVA-KEJHAROVA, A. & ZUMAN, P. Polarographic reduction of aldehydes and ketones. VIII. Polarographic behavior of chalcone and dihydrochalcone.

**Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.** 21(1), 197-219, (1969).

SALVADOR, A.; CHISVERT, A. Sunscreen analysis. **Analytica Chimica Acta**, 537(1-2), 1-14, 2005.

SALVADOR A.; PASCUAL-MARTÍ, M. C.; ADELL, J. R.; REQUENI, A.; MARCH, J. G. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.** 22, 301, 2000.

SALVADOR, A.; GADEA, I.; CHISVERT, A.; PASCUAL-MARTÍ, M. C. Supercritical fluid extraction and high performance liquid chromatography determination of homosalate in lipsticks. **Chromatographia.** 54, 795, 2001.

SAWAMOTO, H. Reversible and irreversible adsorption of surfactants at a hanging mercury drop electrode. **Analytical Science** 19, 1381-1386, 2003.

SAZOU, D.; KARABINAS, P.; JANNAKOUDAKIS, D. Electrochemical behaviour of dihydroxyfumaric acid in methanol at a mercury electrode. **J. Electroanal. Chem.** 185, 305-313, 1985.

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

SCHMITZ-MASSE, M. O.; HERPOL, B. M.; PARMENTIER F. Esters of para-aminobenzoic acid in cosmetics. Identification and dosage within sun-creams. **International Journal Cosmetic Science.** 1, 101, 1979.

SCUREI, D. & OPREA, M. New analytical systems for characterization of cosmetic products. II. Determination of sunscreens in emulsions for beach use by first-derivative UV spectrophotometry. **Revista de Chimie (Bucharest).** 47(6), 564-571, 1996.

SILVA, G. M. Estudo do comportamento eletroquímico de ácidos liquênicos. 1998. 140 f. Tese (Doutorado em ciências, área Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova.** 26, 81-89, 2003b.

TOMASELLA, F. P.; ZUTING, P.; LOVE, L. J. C. Determination of sun-screen agents in cosmetic products by micellar liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**. 587, 235, 1991.

TOWNSHEND, A.; WHEATLEY, R. A.; CHISVERT, A.; SALVADOR, A. Flow injection-chemiluminescence determination of octyl dimethyl PABA in sunscreen formulations. **Analytica Chimica Acta**. 462(2), 209-215, 2002.

TRINDADE, M. A. G. Estudo do comportamento eletroquímico e determinação da moxifloxacina através de técnicas voltamétricas. 2004. 108f. Dissertação (Mestrado em química, área Físico-Química), Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.

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

WESTGATE, E. & SHERMA, J. Determination of the sunscreen octyl salicylate in lotions by reversed-phase high-performance thin layer chromatography and ultraviolet absorption densitometry. **American Laboratory**. 32, 13, 2000,

ZHAO, J.; SHERRIL, D. C.; FUNG, B. M. Mixtures of Monomeric and Dimeric Cationic Surfactants. **J. Phys. Chem. B**. 102, 7613-7618, 1998.

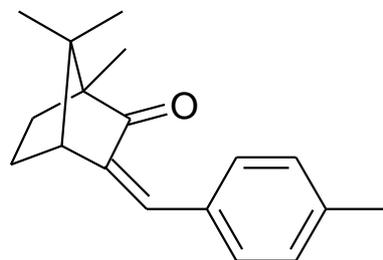
ZIMMER, J. P.; RICHARDS, J. A.; TURNER, J. C.; EVANS, D. H. Electrochemical reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones. **Anal. Chem.** 43, 1000-1006, 1971.

ZUMAN, P.; BARNES, D.; RYVOLOVA-KEJHAROVA, A. Polarographic reductions of some carbonyl compounds. **Discussions of the Faraday Society**. 45 202-26, 1968.

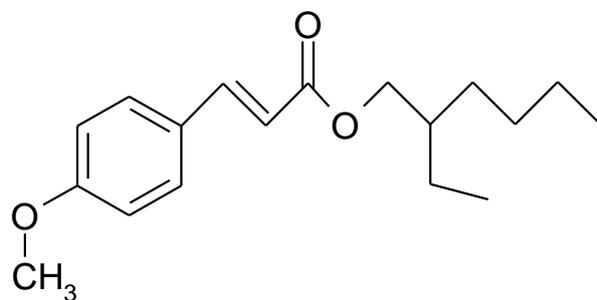
ZUMAN, P. & GERMAN, C. Ion-pair formation in aqueous solutions of pyruvate anions. Polarographic study. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**. 19, 29-38, 1988.

## 9. ANEXOS

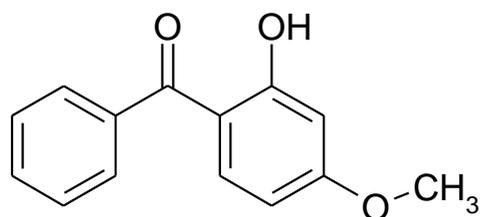
### 9.1 ESTRUTURAS DOS FILTROS EM ESTUDO



**Estrutura 1: 4-metilbenzilideno cânfora**



**Estrutura 2: etilhexil metóxicinamato**



**Estrutura 3: benzofenona-3**