

## 2 Radiação Ultravioleta

### 2.1 Introdução

Radiação solar é a energia radiante emitida pelo Sol, em particular aquela que é transmitida sob a forma de radiação eletromagnética. O espectro eletromagnético compreende o intervalo completo de comprimentos de onda que variam desde as ondas de rádio até os raios gama. Em uma visão quântica, esta radiação é composta por um fluxo de fótons de energia  $E = hv = hc/\lambda$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz,  $v$  e  $\lambda$  são respectivamente a frequência e o comprimento de onda da radiação. A radiação ultravioleta (UV) é a radiação eletromagnética com comprimento de onda menor do que o da luz visível e maior que o dos raios X, como pode ser observado na Fig. 2.1.

Devido aos fenômenos de reflexão e de absorção dos raios solares na camada de ozônio estratosférica, de todo o espectro solar que chega às camadas superiores da atmosfera, apenas a luz visível, os raios infravermelhos e cerca de 5% da radiação UV, atingem a superfície terrestre.

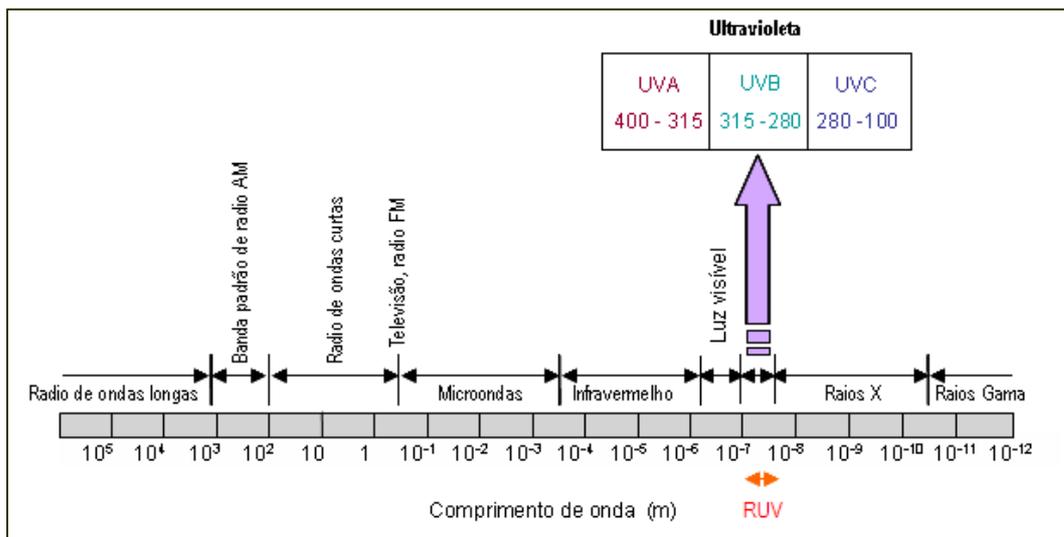


Fig. 2.1. Nomenclatura do espectro eletromagnético, em destaque os comprimentos de onda das três sub-regiões da radiação ultravioleta.

## 2.2 Faixa Ultravioleta da Radiação Solar

A radiação UV compreende a faixa do espectro eletromagnético entre 100 e 400 nm. Os efeitos biológicos da radiação UV variam enormemente em função do comprimento de onda e por esta razão essa faixa é subdividida em três regiões, UVA, UVB e UVC, cujas características são indicadas na Tabela 2.1. Essa subdivisão foi feita pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) em agosto de 1932.

Tabela 2.1: Faixas da radiação ultravioleta segundo a CIE

| Denominação | Intervalo de $\lambda$ (nm) | Denominação popular |
|-------------|-----------------------------|---------------------|
| UVA         | 400 – 315                   | Luz negra           |
| UVB         | 315 – 280                   | Luz eritematogênica |
| UVC         | 280 - 100                   | Radiação germicida  |

Esta definição é basicamente seguida por dermatologistas e ambientalistas. No entanto, eles separaram as faixas UVA e UVB pelo limiar de comprimento de onda 320 nm e UVB e UVC pelo limiar de 290 nm [4].

Os raios UVA bronzeiam a pele superficialmente, porém contribuem para o envelhecimento precoce da pele submetida a exposições prolongadas. Os raios UVB são considerados mais lesivos do que a radiação UVA; quando em excesso, essa faixa de radiação UV causa eritema, envelhecimento precoce e câncer de pele. Seus efeitos são mais evidentes em pessoas de pele clara.

Os raios UVC são absorvidos pelas camadas mais altas da atmosfera e estratosfera, por essa razão atingem a superfície terrestre após grande atenuação. Mesmo assim, essa faixa do UV é bastante prejudicial à saúde, não estimulam o bronzeamento e têm maior probabilidade de causar queimaduras solares e câncer.

Os dermatologistas ainda subdividem a radiação UVA em UVA-I (400- 340 nm) e UVA-II (340-320 nm). Essa divisão decorreu da observação de que a radiação UVA-II é semelhante à UVB por seu efeito eritematogênico, ou seja, o potencial de causar queimadura de pele, bem como o de alterar o sistema imune e o de causar câncer de pele.

A UVA-I apresenta maior profundidade de penetração do que a UVA-II, chega a atingir, além da epiderme e a derme média, estruturas vasculares. Estudos

prospectivos mostraram que mesmo em dose sub-eritematosa a UVA-I lesa o DNA (ácido desoxirribonucléico), podendo induzir câncer de pele [5].

A *densidade de fluxo energético*, que é a energia radiante por unidade de tempo e unidade de área, da radiação UVA é 10 a 20 vezes maior do que a densidade de fluxo energético dos raios UVB (5-6 mW/cm<sup>2</sup> da radiação UVA versus 0.3-0.5 mW/cm<sup>2</sup> da radiação UVB), ou seja, se nos expuséramos ao sol por muito tempo, os efeitos acumulativos de longo prazo da radiação UVB podem ser tão perigosos como os efeitos da radiação UVA. Deve ser lembrado que os efeitos das radiações UVA e UVB incoerentes e simultâneas são aditivos.

### 2.3 Filtros Solares

Os cosméticos com filtros solares são produtos de composição química complexa, além de conterem as substâncias ativas responsáveis pelo efeito de filtro da radiação UV, contêm também várias outras substâncias com funções diversas, como de espessantes, emolientes, estabilizantes, hidratantes e excipientes. Adotaremos neste trabalho o termo *filtro solar* para as substâncias com essa função específica.

Embora tradicionalmente os filtros solares tenham sido usados em produtos bronzeadores, atualmente eles estão sendo adicionando a outros produtos cosméticos e a outros produtos como detergentes líquidos, plásticos, papel, pinturas, etc., de modo a evitar que componentes e princípios ativos sensíveis à radiação solar se decomponham. O estudo dos filtros solares é de grande importância pelo uso difundido em cosmético e pela grande variedade de produtos comerciais nos quais estão presentes, [6].

Os filtros solares atuam basicamente de duas formas, refletindo a radiação ou absorvendo-a. Em função da sua composição, classificam-se em filtros físicos (compostos inorgânicos) e filtros químicos (compostos orgânicos), alguns exemplos são dados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Exemplo de filtros solares químicos e físicos [7]

| Filtros químicos |                  | Filtros físicos     |
|------------------|------------------|---------------------|
| Filtros UVB      | Filtros UVA      |                     |
| PABA             | Benzofenonas     | Dióxido de titânio  |
| Salicilatos      | Antranilatos     | Óxido de zinco      |
| Ácido cinâmico   | Dibenzoilmetanos | Carbonato de cálcio |
| Cânfora          |                  | Oxido de magnésio   |
| Benzimidazoles   |                  | Clorato de ferro    |

Os filtros solares físicos atuam como pequenos espelhos refletindo a radiação solar mediante uma barreira opaca geralmente branca. Seu espectro de ação é amplo, proporciona proteção à radiações UVB e UVA, luz visível e infravermelha. Os filtros solares físicos são formados por particulados suspensos em meio viscoso, por isso, para serem eficientes é necessário aplicar camadas espessas, o que torna o seu uso nem sempre prático e nem estético.

Os filtros químicos são compostos moleculares que absorvem fótons da radiação solar convertendo-a em energia não danosa para a pele humana. Cada espécie apresenta um máximo de absorção em faixa de comprimento de onda que caracteriza a sua classificação em filtro UVA ou UVB, observar Tabela 2.3, [23].

Tabela 2.3 Faixas de absorção e comprimento de onda crítico para os filtros UV usados habitualmente

| Filtro UV                                           | Concentração (%) <sup>*</sup> | Comprimento de onda (nm) |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | Comprimento de onda crítico (nm) |                   |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------------------|-------------------|
|                                                     |                               | 290                      | 300 | 310 | 320 | 330 | 340 | 350 | 360 | 370 | 380 | 390 | 400 |                                  |                   |
| PBSA<br>(2-phenylbenzimidazole<br>-5-sulfonic acid) | 4                             |                          | ■   | ■   | ■   | ■   |     |     |     |     |     |     |     |                                  | 324 <sup>†</sup>  |
| OSAL (octyl salicylate)                             | 5                             |                          | ■   | ■   | ■   | ■   |     |     |     |     |     |     |     |                                  | 327               |
| HSAL (homosalate)                                   | 15                            |                          | ■   | ■   | ■   | ■   |     |     |     |     |     |     |     |                                  | 328               |
| OPABA (octyldimethyl PABA)                          | 8                             |                          | ■   | ■   | ■   | ■   |     |     |     |     |     |     |     |                                  | 330               |
| OMC (octyl methoxycinnamate)                        | 7.5                           |                          | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   |     |     |     |     |     |     |                                  | 339               |
| OCTO (octocrylene)                                  | 10                            |                          | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   |     |     |     |     |     |                                  | 356               |
| OXY (oxybenzone)                                    | 6                             |                          | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   |     |     |     |     |                                  | 361               |
| MAN (menthyl anthranilate)                          | 5                             |                          | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   |     |     |     |                                  | 363               |
| TiO <sub>2</sub> (titanium dioxide)                 | 25                            |                          | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■                                | 379 <sup>‡§</sup> |
| ZnO (zinc oxide)                                    | 25                            |                          | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■                                | 382 <sup>‡</sup>  |
| AVO (avobenzene)                                    | 3                             |                          | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■   | ■                                | 383               |

As barras sólidas representam a atenuação UV determinado mediante espectrofotometria de substrato. Os filtros foram preparados em uma emulsão de óleo em água. Barras sombreadas representam máximos de absorbância.

### 2.3.1 Mecanismo de Ação dos Filtros Solares Químicos

Os filtros solares químicos são em geral compostos aromáticos com dois grupos funcionais em posições *orto* ou *para*: um grupo doador de elétron (amina ou metoxil, por exemplo) e um grupo aceitador de elétrons (grupo carbonila). No PABA, por exemplo, os grupos amina ( $-\text{NH}_2$ ) e carboxila ( $-\text{COOH}$ ) estão em posições *para* no anel benzênico.

Esta estrutura química facilita a transferência eletrônica do grupo doador para o grupo aceitador de elétrons. Cálculos de mecânica quântica mostraram que a energia necessária para esta transição eletrônica corresponde à energia quantizada da radiação UV na faixa UVB e UVA, isto é, essa transferência de energia ocorre de forma ressonante.

O mecanismo de ação dos filtros solares químicos ocorre através das seguintes etapas: i) as moléculas ativas absorvem a radiação UV, cuja energia é empregada na transferência de elétrons do grupo doador para o grupo aceitador; ii) a molécula permanece neste estado de “excitação fotoquímica” por algum tempo; iii) o retorno ao estado fundamental ocorre de forma seqüencial, ou seja, a molécula emite dois ou mais fótons de energias menores do que a do fóton absorvido. Em resumo, o filtro solar degrada a energia eletromagnética: a radiação ultravioleta incidente é transformada em radiação visível ou infravermelha, as quais não são ionizantes. [8].

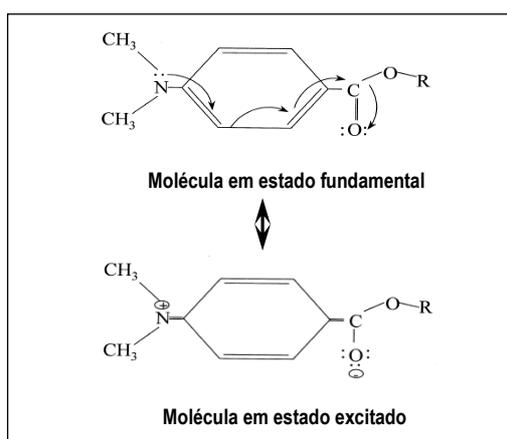


Fig. 2.2: Ester N,N-dimetil PABA: deslocalização do elétron quando a molécula absorve radiação UV.

## 2.4 Legislação vigente

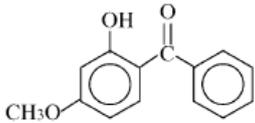
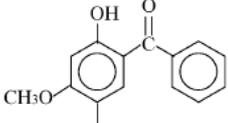
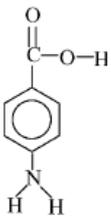
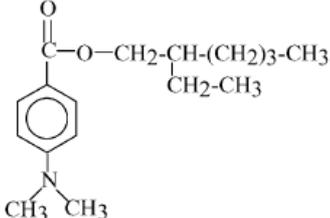
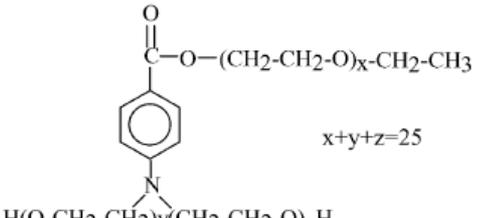
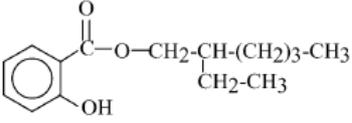
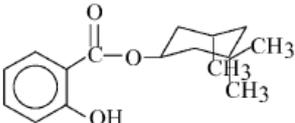
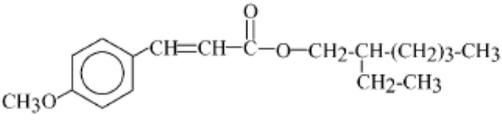
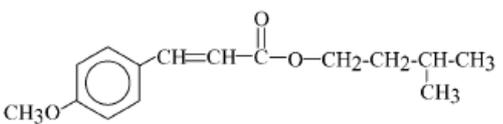
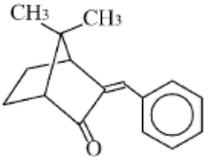
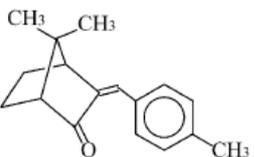
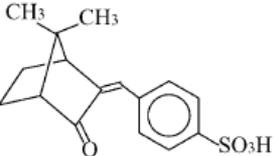
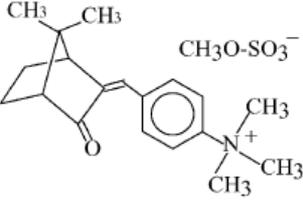
As regulamentações internacionais usualmente aplicáveis aos cosméticos com filtros solares são:

- Proposed Monograph for OTC Sunscreen Drug Products, emitida pela Food and Drugs Administration (FDA) dos Estados Unidos em 25 de agosto de 1978. O FDA considera os cosméticos com filtros solares como “OTC drugs” (Over-the-counter), que significa “medicamento de venda livre”. Os fabricantes são obrigados a apresentar os resultados de testes pré-clínicos e clínicos para terem seus produtos aprovados para posterior comercialização;

- COLIPA Sun Protection Factor Test Method (mensuração de proteção solar – SPM), editado pelo COLIPA Task Force European Recommended Standard, em outubro de 1994. De acordo com a metodologia COLIPA, a quantidade efetiva de filtro solar a ser aplicada é 2mg de preparação por cm<sup>2</sup> de pele, ou seja, 2mg/cm<sup>2</sup> ± 0,04mg/cm<sup>2</sup>.

A regulamentação brasileira é a portaria do 01/DICOP, de 13 de julho de 1983, emitida pela Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Cosméticos. Uma resolução, a RDC N°. 47, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, de 16 de março de 2006, apresenta o regulamento técnico “LISTA DE FILTROS ULTRAVIOLETAS PERMITIDOS PARA PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL, COSMETICOS E PERFUMES. [9]

Os filtros UV orgânicos podem ser classificados em grupos de acordo com as suas estruturas químicas, Fig. 2.4 [10].

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1) Derivados de Benzofenonas:                                                       |                                                                                      |
|    |    |
| (17)                                                                                | (18)                                                                                 |
| 2) Ácido p-Aminobenzóico e seus derivados:                                          |                                                                                      |
|    |     |
| (19)                                                                                | (25)                                                                                 |
|   |                                                                                      |
| (24)                                                                                |                                                                                      |
| 3) Salicilatos:                                                                     |                                                                                      |
|  |  |
| (26)                                                                                | (20)                                                                                 |
| 4) Ácido Cinâmico:                                                                  |                                                                                      |
|  |  |
| (16)                                                                                | (27)                                                                                 |
| 5) Derivados da Cânfora:                                                            |                                                                                      |
|  |  |
| (29)                                                                                | (28)                                                                                 |
|  |  |
| (4)                                                                                 | (1)                                                                                  |

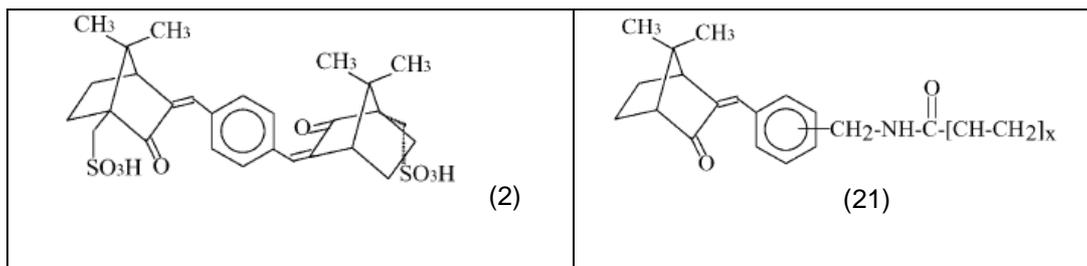


Fig. 2.3: Alguns filtros UV classificados em grupos de acordo com as suas estruturas químicas. Os números entre parênteses correspondem à ordem que os compostos aparecem na lista da ANVISA (Apêndice I).

## 2.5 Técnicas Analíticas

É necessário enfatizar que não existem métodos oficiais para determinar filtros solares em cosméticos, embora os seus conteúdos máximos permitidos sejam regulados por legislações específicas em diversos países.

O controle analítico dos filtros solares em cosméticos se faz necessário uma vez que o seu conteúdo no produto final está relacionado com a eficácia de proteção, que é normalmente anunciada no rótulo pelo fator de proteção solar FPS. É necessário também garantir que os níveis de concentração das substâncias ativas que atuam como filtro solar sejam menores do que aqueles permitidos por lei.

As técnicas analíticas mais utilizadas para determinar filtros UV em cosméticos são as cromatografias de camada fina, em fase gasosa e em fase líquida [11]. Existem limitações para o uso da cromatografia em fase gasosa uma vez que a maioria dos filtros UV tem pontos de ebulição altos, o que dificulta a volatilização e compromete a estabilidade dos compostos [12].