



## PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FILTROS SOLARES E PRODUTOS EM FOTOPROTEÇÃO

Thaygra Severo Bernardes<sup>1</sup>  
Dione Silva Corrêa<sup>2</sup>

### Resumo

O filtro solar é um produto imprescindível ao ser humano para proteção contra os efeitos nocivos do sol. Apesar disto, poucos insumos são comercializados mundialmente com características de fotoestabilidade e eficácia em comprimentos de onda superiores a 340 nm (UVA longo), justificando o estudo de novas moléculas. Neste trabalho realizou-se a síntese de moléculas heterocíclicas, caracterizadas por possuírem alta estabilidade química, fotoquímica e térmica. O produto final obtido foi analisado quanto às propriedades físico-químicas, apresentando-se como um absorvedor de amplo espectro para uso como filtro solar, sendo uma molécula propícia para aplicação no segmento de fotoproteção.

Palavras-chave: Filtros químicos; absorvedor UV; espectro solar; fotoestabilidade.

### INTRODUÇÃO

A grande maioria dos filtros solares químicos absorvem em torno de 95% da radiação UV nos comprimentos de onda de 290 a 320 nm, sendo esta faixa do espectro responsável pela queimadura solar. Produtos com finalidade fotoprotetora da pele tem representado uma categoria de cosméticos de interesse crescente, reconhecidos os danos decorrentes da incidência de radiação ultravioleta sobre a pele.

Reconhecendo esta necessidade, um novo Regulamento Técnico sobre protetores solares em cosméticos foi aprovado no MERCOSUL em 2010. (MERCOSUL, 2010). Neste regulamento, uma das novidades para o setor é a necessidade de comprovação de um fator de proteção UVA (FPUVA) mínimo, relativo a 1/3 do fator de proteção solar (FPS) indicado no rótulo. Em consenso com esta proposta, no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária publicou a Portaria nº 2466 de 31 de agosto de 2010, onde uma nova redação para a normativa em fotoproteção, pela primeira vez, exige a comprovação de eficácia no UVA para fotoprotetores (ANVISA, 2010).

Abrangendo critérios de fotoestabilidade e eficácia de proteção em comprimentos de onda superiores a 340 nm, onde a permeação cutânea da radiação UV é maximizada, poucos

---

1 Acadêmica do Curso de Química Industrial/ ULBRA - Bolsista PROBITI/FAPERGS -  
thaygrabernardes@gmail.com

2 Professora - Orientadora do Curso de Química e do Programa de Pós-Graduação em Genética e Toxicologia Aplicada/ULBRA - dionecorrea@uol.com.br

insumos são comercializados mundialmente. Atualmente, a Resolução RDC nº 47 de 16 de março de 2006 (ANVISA, 2006) define a “lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes” que contempla apenas 38 compostos.

FLOR e DAVOLOS (2007) descrevem que os anéis aromáticos geralmente contidos nas estruturas dos filtros solares possuem um substituinte doador de elétrons (como um grupo amina ou um metoxila) na posição orto ou para do anel aromático. Ao absorver a radiação UV, os elétrons das insaturações situados no orbital  $\pi$  HOMO (orbital molecular preenchido de mais alta energia) são excitados para orbital  $\pi^*$  LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia). Este processo não é permanente e ao retornarem para o estado fundamental, o excesso de energia absorvida é liberado em forma de calor.

A BASF, uma das maiores empresas químicas mundiais, controla a comercialização dos três principais filtros solares empregados na obtenção de produtos de amplo espectro de proteção, sendo eles o Uvinul® A Plus (diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate) (BASF, 2003), Tinosorb® M (methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol) e Tinosorb® S (bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine) (CIBA, 2002). Desta forma, pesquisas de novas moléculas fotoestáveis para utilização em protetores solares ainda são extensivamente realizadas. A escolha de novos ativos envolve principalmente a capacidade de absorção da luz ultravioleta pelos cromóforos de cada molécula, associada à possível atividade antioxidante (VESSECCHI et al., 2007).

É objeto do presente trabalho um processo de síntese de moléculas heterocíclicas, visando obter novos filtros solares que apresentem absorção da radiação em regiões espectrais específicas. Bem como avaliar as propriedades ópticas e a fotoestabilidade desses derivados.

## **METODOLOGIA**

Os procedimentos de síntese foram conduzidos no Laboratório 505 da Central de Laboratórios e no Centro Petroquímico de Pesquisa e Desenvolvimento (CEPPED), ambos na Universidade Luterana do Brasil (ULBRA /Canoas).

Os compostos heterocíclicos deste estudo foram sintetizados através de reações de condensação entre derivados carboxílicos aromáticos substituídos com anilinas funcionalizadas em presença de um agente de desidratação. Um novo derivado foi sintetizado através da reação de acilação de um substituinte amina, visando o deslocamento na região de absorção para maiores comprimentos de onda. Para a purificação foram empregadas a cromatografia em coluna e cristalização/recristalização em solventes adequados, sempre

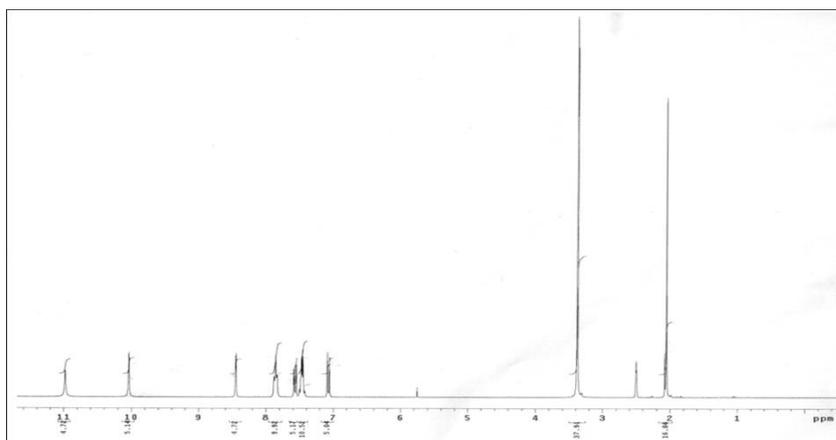
visando um alto grau de purificação do produto final. Todas as reações de síntese foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD), empregando sílica-gel sobre placas de alumínio, usando gradientes de solventes adequados para cada etapa e observação das manchas sob luz ultravioleta.

Os compostos foram caracterizados pelo emprego de técnicas espectroscópicas. Para confirmação do novo produto obtido, empregaram-se as técnicas de ponto de fusão e RMN- $^1\text{H}$ . A avaliação de absorbância foi realizada através de espectrofotometria de varredura no UV/VIS entre 290 e 400 nm. Os ensaios de irradiação para avaliação da fotoestabilidade foram conduzidos com simulador solar, constituído por uma câmara em conformidade às normas do ICH (International Conference on Harmonisation). A solubilidade foi avaliada em dois solventes usualmente utilizados em formulações de protetores solares: álcool etílico e TCM (triglicerídeos de ácido cáprico caprílico).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

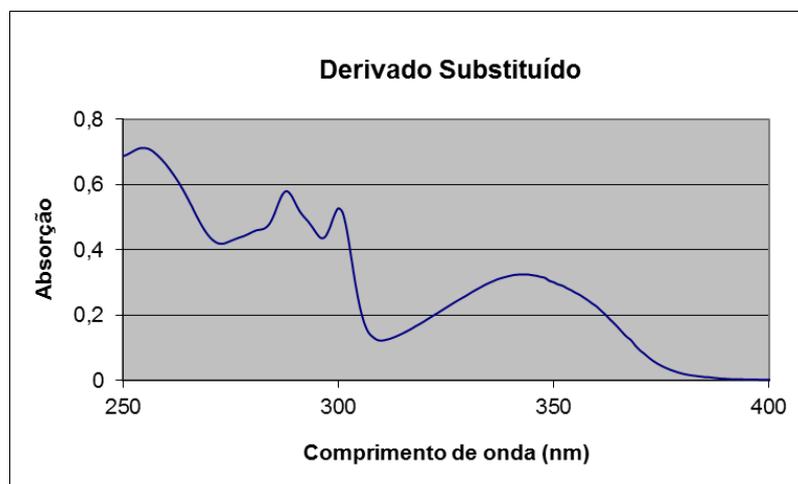
O novo produto sintetizado foi avaliado quanto às propriedades físico-químicas e fotofísicas. Os resultados do ponto de fusão e RMN- $^1\text{H}$  confirmaram a estrutura da molécula. Com o ponto de fusão, pode-se verificar que o produto obtido ao final da síntese era realmente diferente do de partida. No espectro de RMN- $^1\text{H}$ , como pode-se observar na Figura 2, observa-se os prótons característicos dos substituintes da molécula obtida.

Figura 2: Espectro RMN- $^1\text{H}$  do derivado substituído.



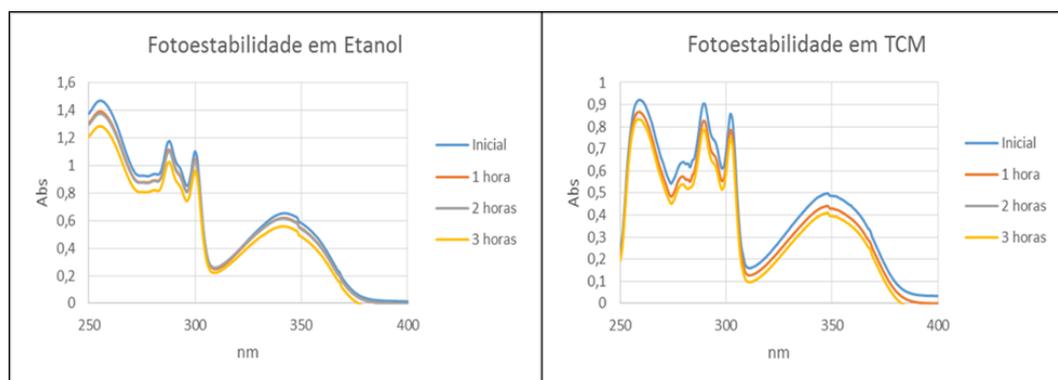
A análise UV/VIS apresentou bandas de absorção na faixa de 320-370 nm, caracterizando seu emprego como potencial filtro solar efetivo no UVA longo, conforme a Figura 3.

Figura 3: Espectro UV/VIS do novo composto sintetizado.



No teste de solubilidade, a molécula apresentou-se solúvel em álcool etílico e TCM, com auxílio de banho de ultrassom por 2 minutos. A perda de fotoestabilidade foi de 14,2% em etanol e 18,0% em TCM após 3 horas de irradiação, valores satisfatórios se comparados a filtros comerciais, como Avobenzona com uma perda de 42,2%. A Figura 4 apresenta os espectros de UV/VIS durante as 3 horas de irradiação.

Figura 4: Espectros de absorção UV/VIS do derivado durante irradiação.



Uma formulação base de protetor solar foi manipulada contendo o filtro orgânico sintetizado, afim de avaliar a fotoestabilidade neste meio, não foi observada instabilidade ao

introduzir-se o filtro em estudo. A formulação quando submetida aos testes de fotoestabilidade apresentou estabilidade à radiação ultravioleta superior a 86,6%.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos demonstraram que a nova molécula sintetizada apresentou máximo de absorção na região UVA de interesse (330-370 nm), sendo fotoestável e caracterizando-se com um absorvedor de amplo espectro e promissor para aplicação no segmento de fotoproteção.

## AGRADECIMENTOS

FAPERGS; PROPESQ / ULBRA; CEPED / ULBRA; LNMO-IQ / UFRGS.

## REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos**. Brasília, 2003, 47 p.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria n. 2466 de 31 de agosto de 2010**. Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Protetores Solares em Cosméticos, 2010.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia para Avaliação de Estabilidade de Produtos Cosméticos**. Brasília, 2004, 52 p. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em março de 2014.

BASF Aktiengesellschaft. Fine Chemicals Division. **Uvinul A Plus: Preliminary Data Sheet**. October, 2003.

BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE. **AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA)**. Resolução - RDC nº 47, de 16 de março de 2006. Lista de Filtros Ultravioletas Permitidos para Produtos de Higiene Pessoais, Cosméticos e Perfumes. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/14c345804aee4083b759bfa337abae9d/Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n%C2%BA+47,+de+16+de+mar%C3%A7o+de+2006.pdf?MOD=AJPERES>. Acessado em novembro de 2013.

BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE. **AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA)**. Resolução - RDC nº 30, de 1º de junho de 2012. Aprova o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Protetores Solares em Cosméticos e dá outras providências. Disponível em [www.in.gov.br/visualiza/index.jsp?data=04/06/2012&jornal=1&pagina=83&totalArquivos=176](http://www.in.gov.br/visualiza/index.jsp?data=04/06/2012&jornal=1&pagina=83&totalArquivos=176). Acessado em dezembro de 2013.

BRASIL. **Farmacopéia Brasileira**. 5 ed. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, 2010. 546 p. Disponível em [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br). Acessado em dezembro de 2013.

CIBA Specialty Chemicals Inc. **Tinosorb M**. 2002. 20 p.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R. Protetores Solares. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 153-8, 2007.

MERCOSUL. **Resolução n. 01 de 2010**. Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Protetores Solares em Cosméticos, 2010.

STEFANI, V. et al. Synthesis of proton-transfer fluorescent dyes: 2,5-bis(2'-benzazolyl)hydroquinones and related compounds. **Dyes and Pigments**, n. 11, v.20, p. 97-107, 1992.

VESSECCHI, R. et al. Radical Ion Generation Processes of Organic Compounds in Electrospray Ionization Mass Spectrometry. **Mini-Rev. Org. Chem.**, v. 4, n. 1, p. 75-87, 2007.