

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**FLÁVIA FERREIRA FERNANDES**

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO EM COMPOSTOS  
ATIVOS DE FILTROS SOLARES ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE ABSORÇÃO UV-  
VIS, FTIR E TENSIOMETRIA ÓPTICA.**

**MACEIÓ – AL  
2014**

**FLÁVIA FERREIRA FERNANDES**

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO EM COMPOSTOS  
ATIVOS DE FILTROS SOLARES ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE ABSORÇÃO UV-  
VIS, FTIR E TENSIOMETRIA ÓPTICA.**

**Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências pelo programa de Pós-Graduação em Física.**

**Orientadora: Dra. Maria Tereza de Araujo  
Co-orientador: Dr. Italo Nunes de Oliveira**

**MACEIÓ – AL  
2014**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

F636i Fernandes, Flávia Ferreira.

Investigação do processo de fotodegradação em compostos ativos de filtros solares através das técnicas de absorção UV-VIS, FTIR e tensiometria óptica / Flávia Ferreira Fernandes. – 2013.

152 f. : il. tabs., grafs.

Orientadora: Maria Tereza de Araujo.

Co-Orientador: Italo N de Oliveira

Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 86-126.

Apêndices: f. 126-133.

1. Filtro solar. 2. Espectroscopia. 3. Espectrômetro UV-VIS.  
4. Espectrômetro FTIR. I. Título.

CDU: 535.243

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

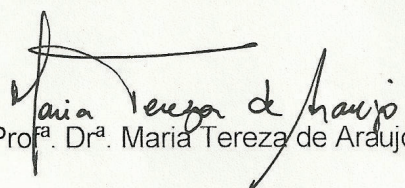
***“Investigação do Processo de Fotodegradação em  
Compostos de Filtros Solares através das Técnicas de  
Absorção UV-VIS, FTIR e Tensiometria Óptica”.***

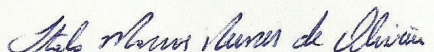
por

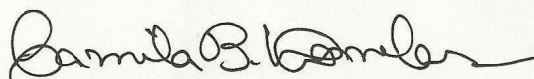
*Flávia Ferreira Fernandes*

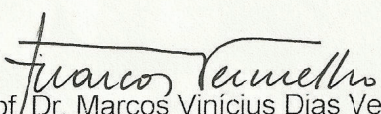
A Banca Examinadora composta pelos professores Maria Tereza de Araujo (orientadora), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ítalo Marcos Nunes de Oliveira (co-orientador) do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Camila Braga Dornelas, da Escola de Enfermagem e Farmácia da Universidade Federal de Alagoas, e Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram a candidata aprovada com grau A.

Maceió, 06 de setembro de 2013

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Tereza de Araujo

  
Prof. Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Camila Braga Dornelas

  
Prof./Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

*Dedico este trabalho aos meus avós (Serafim e Martha) que sempre procuraram me ensinar, orientar e se manter por perto mesmo quando distantes; aos meus pais (Milton e Semara) por me amarem incondicionalmente e me apoiarem em todas as minhas decisões, sempre tentando me mostrar o caminho certo; ao meu irmão (Fernando) que é a pessoa que eu almejo ser igual um dia; e aos meus padrinhos (Lauro e Maria Elizabete), por todo amor, paciência e confiança depositados em mim por todos esses anos. O apoio de vocês foi essencial para me manter firme até aqui. Sem vocês, esta trajetória não seria a mesma.*

*Amo vocês mais do que seja possível expressar.*

## **AGRADECIMENTOS**

### **A Deus,**

Por ter-me presenteado com tantas coisas boas e ser a minha sustentação em todas as etapas pelas quais passei.

### **À Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Tereza de Araujo,**

Por ter depositado sua confiança em mim e ter-me dado à honra de realizar um ano de trabalho sob sua orientação. Agradeço imensamente por cada ensinamento técnico, profissional, ético e pessoal que a senhora me passou. Meu eterno respeito e admiração.

### **Ao Prof. Dr. Italo Nunes de Oliveira,**

Pela confiança em ceder seu laboratório, sua atenção, suas ideias e co-orientação deste trabalho. Agradeço pelas valiosas discussões, ensinamentos e até as piadinhas sem graça sobre o Rio Grande do Sul. A minha gratidão é eterna.

Agradecimento especial à professora Dra. **Camila Dornelas**, por ter cedido as amostras para assim ser realizado este trabalho.

Agradeço imensamente aos “meninos” do Laboratório de Ensino (Helton, Isaac, Thales e Thiago) pela enorme ajuda durante a realização deste trabalho, por me aguentarem sempre pedindo algo diferente e, na maioria das vezes, coisas complicadíssimas de serem feitas. Vocês são responsáveis por este trabalho também e quero agradecer por tudo que aprendi com cada um.

Agradeço aos meus colegas de grupo pela paciência, amizade e por tornarem as reuniões de terça-feira mais alegres.

Agradeço à Ana Paula e ao Pedro Junior pela paciência, ensinamento e amizade. Vocês tiveram um papel muito importante para a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas e professores do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos do Instituto de Física da UFAL, aos demais amigos, colegas e professores do programa de Pós-Graduação e funcionários do Instituto de Física.

Ao apoio financeiro: CAPES.

MUITO OBRIGADA.

*“Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso”.*

*(Charles Chaplin)*



## RESUMO

A radiação solar é essencial para a vida na Terra, uma vez que quase que a totalidade dos ciclos biológicos depende de forma direta ou indireta da radiação ultravioleta, visível e infravermelho. A necessidade do uso de protetores solares, também denominados fotoprotetores, é uma realidade indiscutível nos dias atuais. Embora haja uma enorme variedade de trabalhos voltados à investigação e desenvolvimento de novos filtros solares, poucos trabalhos são dedicados ao processo de fotodegradação destes materiais, embora a eficiência dos filtros solares seja garantida se eles tiverem uma alta fotoestabilidade. Há também uma atenção especial para a fotoquímica dos filtros solares, à possível formação de fotoprodutos, reações químicas da sua acumulação na pele humana, que pode ter efeitos deletérios. Filtros solares orgânicos contêm grupos cromóforos capazes de absorver a luz em comprimentos de onda presentes na luz solar, no entanto, podem também sofrer uma transformação por vias indiretas na presença de um fotossensibilizador. Neste trabalho, temos como objetivo estudar os efeitos da radiação UV na estabilidade química de três compostos usados em protetores solares comerciais. Enquanto a maioria dos trabalhos encontrados na literatura trata da fotodegradação de soluções de filtros solares, nesta dissertação investigaremos os cremes, pois uma das técnicas usadas não é adaptada para soluções. Usando as técnicas de absorção UV-VIS, FTIR e tensiometria óptica, foi investigada a evolução do processo de fotodegradação de filmes finos destes compostos sobre lâminas de vidro soda-lime. Nossos resultados mostram que é possível identificar como a radiação UVA e UVB afetam a estabilidade química destes compostos, especialmente na presença de oxigênio.

**Palavras-chave:** Filtro solar. Espectroscopia de absorção. UV-VIS. FTIR. Tensiometria óptica.

## ABSTRACT

Solar radiation is essential for life on Earth since almost all of the biological cycles depends directly or indirectly from the ultraviolet, visible, and infrared. The need for the use of sunscreens, sunscreens also called, is an indisputable reality today. Although there are a huge variety of works related to research and development of new sunscreens, few works are dedicated to the process of photodegradation of these materials, although the effectiveness of sunscreens is guaranteed if they have a high photostability. There is also a special attention to the photochemistry of sunscreens, the possible formation of photoproducts, chemical reactions of its accumulation in human skin, can have deleterious effects. Organic sunscreens contain chromophore groups capable of absorbing light at wavelengths present in sunlight, however, can also be transformed by indirect means the presence of a photosensitizer. In this work, we aim to study the effects of UV radiation on the chemical stability of the three compounds used in commercial sunscreens. While most studies in the literature dealing with the photobleaching of solutions sunscreens, this dissertation will investigate the creams because of the techniques used is not adapted for solutions. Using the techniques of absorption UV-VIS, FTIR and optical tensiometry, we investigated the evolution of the photodegradation process of thin films of these compounds on glass slides soda-lime. Our results show that it is possible to identify how the UVA and UVB affect the chemical stability of these compounds, especially in the presence of oxygen.

**Keywords:** Sunscreen. Spectroscopy absorption. UV-VIS. FTIR. Optical tensiometry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Orbitais atômicos: (a) 1S ; (b) 2S ; (c) 2PZ.....	20
Figura 2: Formação de orbitais moleculares $\sigma$ ligantes e antiligantes. (a) dois orbitais S. (b) um orbital S e outro orbital híbrido $Sp^3$ . (c) dois orbitais híbridos $Sp^3$ .....	23
Figura 3: Formação de orbitais $\pi$ ligantes e antiligantes.....	23
Figura 4: Possíveis transições eletrônicas mediante excitação da molécula pela absorção de um fóton.....	24
Figura 5: Estrutura molecular do formaldeído e possíveis transições eletrônicas mediante a excitação .....	25
Figura 6: Esquema de uma célula típica humana .....	30
Figura 7: Esquema das camadas da pele .....	32
Figura 8: Imagem microscópica da epiderme.....	32
Figura 9: Penetração da radiação UV com diferentes comprimentos de onda na pele .....	35
Figura 10: Atuação dos filtros solares físicos .....	38
Figura 11: Fórmula estrutural genérica da maioria dos filtros solares orgânicos.....	39
Figura 12: Transições eletrônicas mais comuns .....	51
Figura 13: Espectro da acroleína .....	52
Figura 14: Orbitais $\pi$ do etileno.....	53
Figura 15: Orbitais $\pi$ do butadieno.....	53
Figura 16: Diagrama de Jablonski.....	55
Figura 17: Espectro de Absorção e transições eletrônicas para o benzeno.....	56
Figura 18: Vibrações de deformação axial e angular .....	58
Figura 19: Vibrações fundamentais para moléculas triatômicas lineares ( $3n-5$ ) .....	59
Figura 20: Vibrações fundamentais para moléculas triatômicas não lineares ( $3n-6$ ) .....	60
Figura 21: Diferentes níveis de energia para uma molécula .....	61
Figura 22: Espectro no Infravermelho do Octano.....	62
Figura 23: Bandas de absorção de carbonilas em algumas funções .....	65
Figura 24: Espectro no IR do Tolueno.....	66
Figura 25: Espectros no IR do 2-butanol.....	67
Figura 26: Espectro no IR do propanoico.....	68

Figura 27: Representação dos regimes parciais, completo e seco, que podem ocorrer após da deposição de uma gota fluída sobre um substrato sólido .....	69
Figura 28: Líquido umedecendo o substrato sólido e exibindo um ângulo de contato $\theta$ , onde podemos identificar a linha do contato L que delimita o meio sólido, líquido e gasoso.....	70
Figura 29: Representação do ângulo de contato a) de avanço e b) de recuo. A seta indica o sentido do movimento da linha de contato.....	73
Figura 30: Imagem de uma gota fluída espalhando, na direção das setas, sobre uma superfície sólida .....	73
Figura 31: Representação da barreira de potencial entre os estados inicial e final. $\mathcal{E}_+$ é a diferença de energia entre o estado inicial e ativado e $\mathcal{E}_-$ é diferença de energia entre o estado final e ativado .....	74
Figura 32: Estrutura química da avobenzona (AVO).....	76
Figura 33: Estrutura química da benzofenona – 3 (BZ-3). .....	77
Figura 34: Estrutura do p-metoxicinamato de octila (MCO) .....	78
Figura 35: Ilustração de como foi espalhado o filtro solar nas lamínulas .....	79
Figura 36: Sistema de iluminação UVA e UVB.....	80
Figura 37: Ilustração de como foi espalhado o filtro solar para as medidas de FTIR .....	80
Figura 38: Aparato experimental simplificado do funcionamento do espectrofotômetro de absorção utilizado nas medidas de absorção.....	82
Figura 39: Aparato experimental simplificado do funcionamento do espectrofotômetro no infravermelho.....	84
Figura 40: Tensiômetro óptico utilizado para fazer as medidas de tensiometria óptica .....	85
Figura 41: Representação esquemática da medida do ângulo de contato.....	85
Figura 42: Absorbância do composto AVO .....	88
Figura 43: Absorbância do composto BZ-3 .....	89
Figura 44: Absorbância do composto MCO.....	89
Figura 45: Absorbância do AVO exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 minutos .....	91
Figura 46: Relação entre as absorbâncias dos vales em 255 nm e 358 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do AVO.....	92
Figura 47: Absorbância do BZ-3 exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 minutos .....	93

Figura 48: Relação entre as absorbâncias dos vales em 245 nm e 286 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do BZ-3.....	94
Figura 49: Relação entre as absorbâncias dos vales em 245 nm e 325 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do BZ-3.....	95
Figura 50: Relação entre as absorbâncias dos vales em 286 nm e 325 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do BZ-3.....	96
Figura 51: Absorbância do MCO exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 minutos.....	97
Figura 52: Relação entre as absorbâncias dos picos em 230 nm e 310 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do MCO.....	98
Figura 53: Espectro de transmitância da AVO não exposta à radiação .....	99
Figura 54: Espectro de transmitância da AVO exposta à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 120 e 240 minutos .....	100
Figura 55: Relação entre as transmitâncias em 3377 $\text{cm}^{-1}$ e 1465 $\text{cm}^{-1}$ como função do tempo das ligações O–H da AVO .....	101
Figura 56: Formas de quebras de ligações que podem ocorrer quando o composto de AVO é irradiado.....	102
Figura 57: Relação entre as transmitâncias em 2962 $\text{cm}^{-1}$ e 1465 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 2922 $\text{cm}^{-1}$ e 1465 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo das ligações C – H da AVO.....	103
Figura 58: Relação entre as transmitâncias em 1656 $\text{cm}^{-1}$ e 1465 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 1380 $\text{cm}^{-1}$ e 1465 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo das ligações C = O e CH3 da AVO .....	104
Figura 59: Relação entre as transmitâncias em 1255 $\text{cm}^{-1}$ e 1465 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 1075 $\text{cm}^{-1}$ e 1465 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo ligações C – O e C – O – C da AVO .....	105
Figura 60: Espectro de transmitância do BZ-3 não exposto à radiação .....	106
Figura 61: Espectro de transmitância do BZ-3 exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 120 e 240 minutos .....	107
Figura 62: Relação entre as transmitâncias em 3375 $\text{cm}^{-1}$ e 1466 $\text{cm}^{-1}$ como função do tempo das ligações O–H do BZ-3 .....	108
Figura 63: Relação entre as transmitâncias em 2962 $\text{cm}^{-1}$ e 1466 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 2922 $\text{cm}^{-1}$ e 1466 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo das ligações C – H do BZ-3.....	109

Figura 64: Relação entre as transmitâncias em 1642 $\text{cm}^{-1}$ e 1466 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 1380 $\text{cm}^{-1}$ e 1466 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo das ligações C=O e CH <sub>3</sub> do BZ-3 .....	110
Figura 65: Relação entre as transmitâncias em 1260 $\text{cm}^{-1}$ e 1466 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 1047 $\text{cm}^{-1}$ e 1466 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo das ligações C-O e C-O-C do BZ-3 .....	111
Figura 66: Espectro de transmitância do MCO não exposto à radiação UVA e UVB .....	112
Figura 67: Espectro de transmitância do MCO exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 120 e 240 minutos .....	113
Figura 68: Relação entre as transmitâncias em 3368 $\text{cm}^{-1}$ e 1468 $\text{cm}^{-1}$ como função do tempo das ligações O-H do MCO .....	114
Figura 69: Relação entre as transmitâncias em 2952 $\text{cm}^{-1}$ e 1468 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 2914 $\text{cm}^{-1}$ e 1468 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo das ligações C-H do MCO .....	114
Figura 70: Relação entre as transmitâncias em 1641 $\text{cm}^{-1}$ e 1468 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 1375 $\text{cm}^{-1}$ e 1468 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo das ligações C=O e CH <sub>3</sub> do MCO .....	115
Figura 71: Relação entre as transmitâncias em 1256 $\text{cm}^{-1}$ e 1468 $\text{cm}^{-1}$ (quadrados) e entre as transmitâncias em 1078 $\text{cm}^{-1}$ e 1468 $\text{cm}^{-1}$ (círculos) como função do tempo das ligações C-O e C-O-C do MCO .....	116
Figura 72: Dinâmica de molhagem do composto AVO a 0, 120 e 240 minutos de exposição à radiação UVA e UVB .....	118
Figura 73: Dinâmica de molhagem do composto BZ-3 a 0, 120 e 240 minutos de exposição à radiação UVA e UVB .....	119
Figura 74: Dinâmica de molhagem do composto MCO a 0, 120 e 240 minutos de exposição à radiação UVA e UVB .....	120
Figura 75: Ilustração do espalhamento de uma gota líquida, considerada como uma calota esférica, com área de contato circular em um substrato sólido plano .....	132

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Separação do espectro eletromagnético em faixas.....	26
Tabela 2: Energia da transição.....	51
Tabela 3: Valores experimentais e calculados de “frequência” (número de onda) de deformação axial para algumas ligações .....	64
Tabela 4: Frequência de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) de alguns grupos funcionais .....	65

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>16</b>
1.1	Introdução.....	16
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	Introdução.....	19
2.2	Compostos orgânicos.....	19
2.2.1	<i>Orbitais</i> .....	19
2.2.1.1	Orbitais atômicos.....	20
2.2.1.2	Orbitais moleculares.....	21
2.2.2	<i>Transições eletrônicas</i> .....	24
2.3	Radiação .....	25
2.3.1	<i>Radiação UV solar</i> .....	28
2.4	Pele .....	29
2.4.1	<i>Interação da radiação com a pele humana</i> .....	34
2.5	Filtros Solares.....	36
2.5.1	<i>Tipos de Filtros Solares</i> .....	37
2.5.2	<i>Fator de Proteção Solar (FPS)</i> .....	40
2.6	Considerações Finais .....	41
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA E TENSIOLOGIA ÓPTICA .....</b>	<b>43</b>
3.1	Introdução.....	43
3.2	Espectroscopia de absorção e/ou transmissão .....	43
3.2.1	<i>Coefficientes de Einstein – Abordagem Semiclássica</i> .....	44
3.2.2	<i>Lei de Beer-Lambert – Absorção Linear</i> .....	47
3.2.3	<i>Energia e Excitação Molecular</i> .....	50
3.2.3.1	Transições Proibidas .....	53
3.2.4	<i>Espectro de absorção do anel aromático</i> .....	56
3.3	Espectroscopia no Infravermelho .....	57
3.3.1	<i>Fundamentação teórica</i> .....	57
3.3.1.1	Absorção na região do IR.....	60
3.3.1.2	Frequência dos modos de vibrações em algumas moléculas .....	64
3.3.1.3	Compostos aromáticos.....	65
3.3.1.4	Álcoois e Fenóis .....	66



3.3.1.5	Ácidos Carboxílicos .....	67
3.4	Ângulo de contato de líquidos em sólidos .....	68
3.4.1	<i>Interação na interface sólido-líquido</i> .....	70
3.4.2	<i>Histerese do ângulo de contato</i> .....	72
3.4.3	<i>Teoria Cinético-Molecular</i> .....	73
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>76</b>
4.1	Introdução .....	76
4.2	Preparação das Amostras .....	76
4.2.1	<i>Preparação das amostras para medidas de espectroscopia de absorção UV-VIS</i> .....	78
4.2.2	<i>Preparação das amostras para medidas de espectroscopia no infravermelho - FTIR</i> .....	80
4.2.3	<i>Preparação das amostras para medidas de tensiometria óptica - Goniometria</i> .....	81
4.3	Medidas de Absorção .....	82
4.4	Medidas de FTIR .....	83
4.5	Medidas de Goniometria .....	84
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>87</b>
5.1	Introdução .....	87
5.2	Espectroscopia de Absorção .....	87
5.2.1	<i>Medidas em solução etílica - Método de Mansur</i> .....	87
5.2.2	<i>Medidas em Filmes</i> .....	90
5.3	Espectros de FTIR .....	98
5.3.1	<i>Espectros de FTIR para a AVO</i> .....	99
5.3.2	<i>Espectros de FTIR para o BZ-3</i> .....	105
5.3.3	<i>Espectros de FTIR para o MCO</i> .....	111
5.4	Tensiometria óptica - Goniometria .....	116
	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>121</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>123</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>128</b>
	Apêndice A .....	128

# 1 INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1 Introdução

A radiação solar é essencial para a vida na Terra, uma vez que quase que a totalidade dos ciclos biológicos depende de forma direta ou indireta da radiação ultravioleta, visível e infravermelho [1]. De fato, tanto o processo de fotossíntese nos vegetais, como diferentes reações fotoquímicas nos seres humanos necessitam de radiações ultravioleta (UV) e visível (VIS) para ocorrer. Em particular, a radiação UV-VIS é essencial para o desenvolvimento de ossos e dentes (previne o raquitismo em crianças e a osteoporose em adultos), obtenção da vitamina D, produção de melanina (responsável pelo bronzeamento da pele), tratamento de icterícia (cor amarela da pele e do branco dos olhos de bebês, causada pelo excesso de bilirrubina no sangue), entre outros. Porém, tais radiações também podem causar danos agudos ou crônicos na pele dos seres humanos dependendo da duração e frequência de exposição, intensidade e sensibilidade da pele do indivíduo [2].

A exposição excessiva ao sol pode causar envelhecimento precoce, eritema, edema e calor inicial, além de distúrbios imunológicos, danos ao DNA, ativação de proteínas de estresse, aumento dos níveis de espécies reativas de oxigênio (ERO), redução da eficácia dos sistemas antioxidantes naturais e lesões graves como câncer de pele [3]. De acordo com o Instituto Nacional de Câncer (INCA), o câncer de pele corresponde por cerca de 25% de todos os tumores malignos registrados no Brasil. As neoplasias cutâneas estão relacionadas a alguns fatores de risco, tais como a exposição aos raios ultravioletas do sol, sendo mais comum em indivíduos com mais de 40 anos e relativamente raros em crianças e negros [2]. Por estes aspectos que há um aumento do uso de produtos que contenham bloqueadores de radiação UV-VIS, denominados de filtros solares.

De acordo com Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 47, de 16 de março de 2006, filtros solares são substâncias que, quando adicionadas aos produtos para proteção solar, têm a finalidade de filtrar certos raios ultravioletas, visando proteger a pele de certos efeitos danosos causados por esses raios. Além disso, no Brasil, enquadram-se na categoria de cosméticos, como grau de risco 2, conforme RDC nº 211, pois são produtos com indicações específicas, cujas

características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados quanto ao modo e restrições de uso.

A necessidade do uso de protetores solares, também denominados fotoprotetores, é uma realidade indiscutível. Estima-se que em 1992 o mercado nacional de protetores solares tenha comercializado 650 toneladas de produtos. Dez anos mais tarde, em 2002, este mesmo mercado atingiu a produção de aproximadamente 4.200 toneladas. Neste sentido, há um grande número de trabalhos voltados ao desenvolvimento e análise de filtros solares que apresentem uma maior estabilidade química e que sejam mais acessíveis à população.

Embora haja uma enorme variedade de trabalhos voltados ao estudo e desenvolvimento de novos filtros solares, poucos trabalhos são dedicados ao estudo do processo de fotodegradação destes materiais, e os trabalhos encontrados fazem o estudo da fotodegradação dos filtros dissolvidos em alguns solventes, pois a eficiência dos filtros solares é garantida se ele tiver uma alta fotoestabilidade [4]. Estudos recentes revelaram que diversos filtros solares orgânicos sofrem degradação, principalmente por fotólise, e também como consequência da reação com cloro em meios clorados (por exemplo, o mar ou piscina), pois a energia absorvida não pode ser convertida internamente, de modo que a molécula permanece excitada tempo suficiente para reagir quimicamente [5]. Há também uma atenção especial para a fotoquímica dos filtros solares, a possível formação de fotoprodutos, reações químicas da sua acumulação na pele humana, que pode ter efeitos deletérios. Em um estudo recente, a fotodecomposição foi demonstrada por uma solução de 4-t-butil-4'-metoxidibenzoilo metano (BM-DBM) em ciclohexano por Roscher et al. [6], no entanto, as condições de irradiação foram bastante drásticas ( $\lambda > 185$  nm exposto por 100 horas). Deflandre e Lang [7] simularam um filtro solar UVA, incorporando dibenzoilmetano em camadas de filme fino de um modelo de emulsão e encontraram altos índices de degradação.

Filtros solares orgânicos contêm grupos cromóforos capazes de absorver a luz em comprimentos de onda presentes na luz do sol, no entanto, podem também sofrer uma transformação por vias indiretas, na presença de um fotossensibilizador. A matéria orgânica dissolvida é onipresente nas águas e é conhecida por sensibilizar a transformação de compostos através da produção de foto-oxidantes compreendendo espécies reativas de oxigênio (por exemplo, radicais hidroxilas (OH), entre outros). OH é uma espécie muito reativa, que ataca uma grande

variedade de biomoléculas (por exemplo, o DNA) [8]. Como resultado da fotodegradação de alguns filtros UV orgânicos (por exemplo, o p-metoxicinamato de octila (MCO)) [9], que está incluído em mais de 90% das formulações de filtros solares comerciais, tem havido relatos de aumento da toxicidade. A fotoestabilidade dos filtros solares orgânicos é reconhecida como um problema grave, uma vez que eles perdem as suas propriedades fotoprotetoras quando se tornam inativos pela exposição à radiação UV [10-13]. Os efeitos potenciais em humanos permanecem obscuros [1].

Neste trabalho, temos o objetivo de estudar os efeitos da radiação UV na estabilidade química de três compostos usados em protetores solares comerciais. Usando as técnicas de absorção UV-VIS, espectroscopia no infravermelho (FTIR) e tensiometria óptica, foi investigada a evolução do processo de fotodegradação de filmes finos destes compostos sobre lâminas de vidro soda-lime. Nossos resultados mostram que é possível identificar como a radiação UV-VIS afeta a estabilidade química destes compostos, especialmente na presença de oxigênio. Nos próximos capítulos, será realizada uma revisão básica sobre a fenomenologia de compostos orgânicos, com ênfase nas suas propriedades espectrais na região do UV-VIS e infravermelho (IR). Além disso, será realizada uma breve discussão sobre o fenômeno de molhagem, o que é fundamental para a compreensão dos resultados obtidos na tensiometria óptica. No capítulo 4, serão apresentados os materiais e métodos utilizados nesta dissertação. No capítulo 5, serão apresentados os resultados obtidos, com uma análise detalhada dos fenômenos observados. Por fim, serão apresentadas as conclusões finais e as perspectivas de trabalho futuro.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Introdução

Como foi apresentado no capítulo anterior, o objetivo deste trabalho é estudar o processo de fotodegradação de compostos usados em filtros solares comerciais quando irradiados na região do UV-VIS. Para tanto, é necessário ter um conhecimento básico sobre as transições eletrônicas de compostos orgânicos na presença de radiação, uma vez que estas são determinantes para o processo de fotodegradação destes sistemas. Dentro desse contexto, o objetivo deste capítulo é apresentar a fenomenologia básica associada à existência dos orbitais moleculares e suas transições eletrônicas.

### 2.2 Compostos orgânicos

Os compostos ou moléculas orgânicas são substâncias químicas formadas por carbono e hidrogênio e que contêm eventualmente em sua estrutura átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre, entre outros. A estrutura molecular dos compostos orgânicos se dá a partir do compartilhamento de elétrons, que pode ocorrer por meio da formação de orbitais moleculares do tipo  $\sigma$  e  $\pi$ . Na presença de uma excitação externa, pode ocorrer diferentes transições eletrônicas envolvendo os diferentes orbitais moleculares de um composto [14]. É importante salientar que há uma diferença básica entre os materiais orgânicos e inorgânicos quanto à resposta óptica, devido à natureza da interação da radiação com a matéria. Para moléculas orgânicas, a resposta óptica deve-se principalmente à forte deformação dos orbitais moleculares de cada molécula, enquanto em materiais inorgânicos a resposta está diretamente ligada a transições entre níveis de energia de um átomo [10].

#### 2.2.1 Orbitais

A compreensão das propriedades dos orbitais moleculares é fundamental para entender como ocorre a interação da radiação eletromagnética com os compostos orgânicos. Entretanto, precisamos entender como se dá a formação dos

orbitais moleculares e a distribuição dos níveis de energia das moléculas orgânicas. Para isso, precisamos revisar as características dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio obtidos, analiticamente, pela equação de Schrödinger [15].

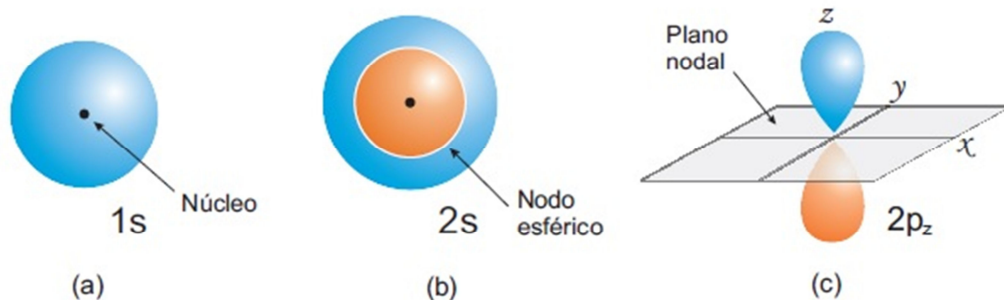
### 2.2.1.1 Orbitais atômicos

Pela equação de Schrödinger, a função de onda de um elétron sujeito a um potencial coulombiano é:

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.1)$$

onde  $R_{n,l}(r)$  é uma função que estabelece a dependência radial da função de onda,  $n$  é o número quântico associado ao nível de energia ocupado pelo elétron e  $l$  seu momento angular [16]. A dependência angular da função de onda é dada pelos harmônicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , sendo  $m$  o número quântico associado a componente  $z$  do momento angular orbital do elétron. A parte angular da função de onda é responsável pela simetria e paridade do orbital atômico (fig. 1).

Figura 1: Orbitais atômicos: (a) 1S ; (b) 2S ; (c) 2p<sub>z</sub>



Fonte: [17].

O estado fundamental é dado por  $n = 1 ; l = 0 ; m = 0$ , lembrando que os números quânticos satisfazem as relações:  $l < n ; |m| \leq l$ . O orbital atômico 1S possui uma simétrica esférica, com uma função de onda dado por:

$$\varphi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{3a_0^3}} e^{\frac{-r}{a_0}} \quad (2.2)$$

onde  $r$  é o raio da superfície esférica e  $a_0$  o raio de Bohr.

O primeiro estado excitado ( $n=2$ ) do átomo de hidrogênio, nomeado como orbital 2S, é dado pela seguinte função de onda:

$$\varphi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{\frac{-r}{2a_0}} \quad (2.3)$$

Temos, então, quando  $r < 2a_0$ , a função de onda será positiva, e quando  $r > 2a_0$ , será negativa. O ponto em que  $r = 2a_0$  é chamado de nodo, e este corresponde ao ponto em que a função de onda se anula.

Os orbitais  $p$  não são esfericamente simétricos e têm uma forma semelhante a uma haste com alta probabilidade de ter elétrons sobre os lados opostos do núcleo. Neste caso, a função de onda é complexa, pois existe uma dependência angular. As funções de onda para este orbital são:

$$\varphi_{n=2,l=1,m=1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}} \text{sen}(\theta) e^{i\varphi} \quad (2.4)$$

$$\varphi_{n=2,l=1,m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}} \cos(\theta) \quad (2.5)$$

$$\varphi_{n=2,l=1,m=-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}} \text{sen}(\theta) e^{-i\varphi} \quad (2.6)$$

Estas funções de onda representam, respectivamente, os orbitais  $p_z$ ,  $p_x$  e  $p_y$ , que possuem mesma energia e são mutuamente perpendiculares.

### 2.2.1.2 Orbitais moleculares

Os orbitais moleculares são o resultado de uma sobreposição de orbitais atômicos. O exemplo mais simples para a compreensão destes é se considerarmos dois átomos de hidrogênio no estado fundamental com funções de onda

$\psi_a(1S)$  e  $\psi_b(1S)$ . A sobreposição ou combinação linear das duas funções de onda podem ocorrer de forma simétrica ou antissimétrica.

A combinação linear simétrica dos orbitais é denominada orbital molecular ligante e resulta em um aumento na densidade de probabilidade de encontrar elétrons entre os dois núcleos, gerando assim um orbital mais estável e com energia menor que a do orbital atômico. Já a combinação antissimétrica faz com que haja uma redução na densidade de probabilidade de encontrar elétrons entre os núcleos, possuindo uma energia maior que a dos orbitais atômicos originais, sendo este orbital denominado orbital molecular antiligante [15].

Em moléculas de átomos com muitos elétrons, os orbitais moleculares podem ser de três tipos:  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $n$ . O orbital  $\sigma$  é formado pela sobreposição colinear de um orbital molecular  $S$  com um orbital híbrido  $Sp$ , com um orbital  $S$ , ou pela superposição colinear de dois orbitais híbridos  $Sp$ , como demonstra a figura 2. Orbitais híbridos são resultados de uma superposição linear de orbitais de mesmo número quântico  $n$ , porém, com números quânticos  $l$  e  $m$  diferentes. Os estados excitados do orbital  $\sigma$  correspondem à superposição antissimétrica dos orbitais atômicos envolvidos e é denominado de  $\sigma^*$ .

O orbital molecular  $\pi$  é formado a partir da superposição lateral de dois orbitais  $p$ , conforme a figura 3. O estado excitado deste orbital corresponde a uma torção da ligação, de forma que não haja a superposição dos orbitais atômicos. O orbital excitado antiligante é denominado de  $\pi^*$ .

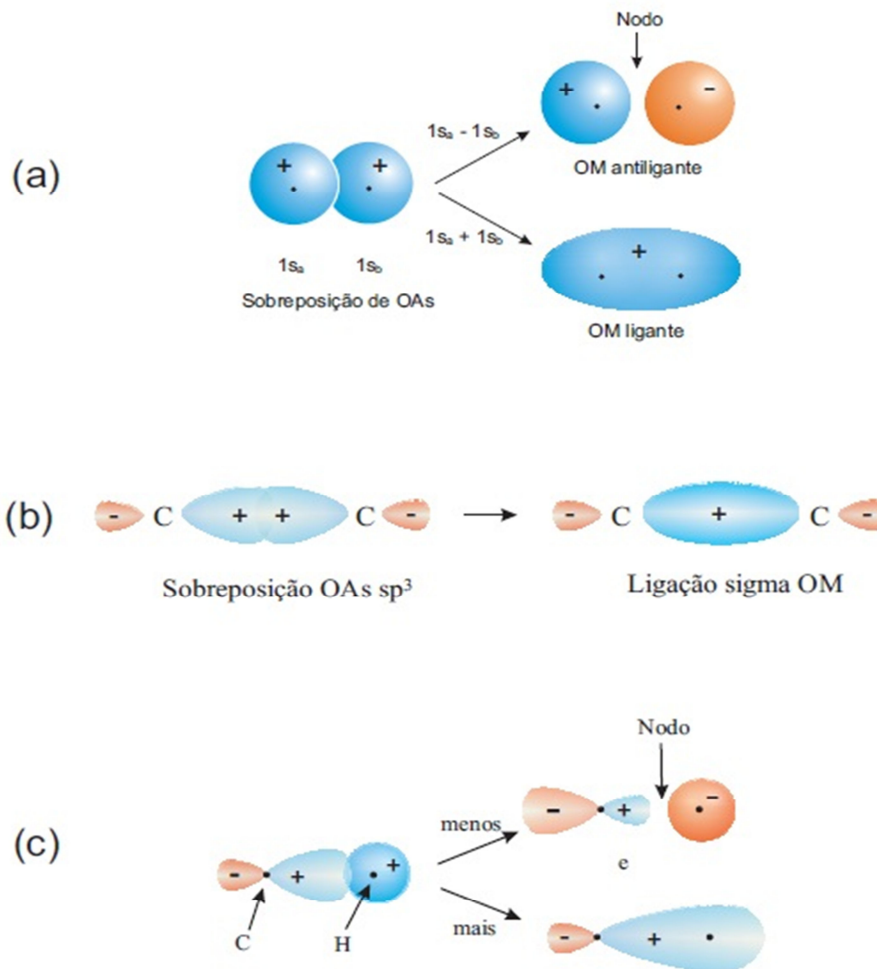
O orbital  $n$  está diretamente ligado à existência de um heteroátomo numa molécula orgânica, como, por exemplo, oxigênio, nitrogênio e fósforo. Tais orbitais correspondem aos orbitais de elétrons não compartilhados e têm a mesma energia do átomo isolado.

A distribuição de níveis de energia em uma molécula orgânica se dá de acordo com a formação dos orbitais moleculares. Os orbitais  $\sigma$  são os de mais baixa energia e para a excitação deste orbital é necessária uma alta energia de excitação  $\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$ , o que conseqüentemente faz com que o orbital antiligante  $\sigma^*$  tenha uma alta energia. Orbitais moleculares ligantes  $\pi$  não apresentam uma energia de ligação tão baixa quanto os orbitais ligantes  $\sigma$ , sendo que a sobreposição dos orbitais atômicos  $p$  ocorre apenas de forma lateral. Deste modo, a energia de excitação  $\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*}$  é inferior à observada na ligação  $\sigma$ ; logo, o orbital antiligante  $\pi^*$  tem uma energia menor que a do orbital  $\sigma^*$ . No caso do orbital  $n$ , a molécula apresenta um



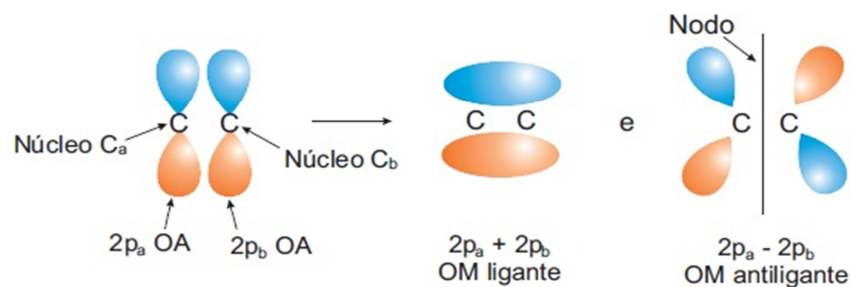
heteroátomo e contém um par de elétrons não compartilhados que pode ser excitado, dando origem, assim, a um orbital antiligante  $\pi^*$ . Tal transição apresenta uma energia de ligação menor que as anteriores [14; 17].

**Figura 2: Formação de orbitais moleculares  $\sigma$  ligantes e antiligantes. (a) dois orbitais S. (b) um orbital S e outro orbital híbrido  $Sp^3$ . (c) dois orbitais híbridos  $Sp^3$ .**



Fonte: [17].

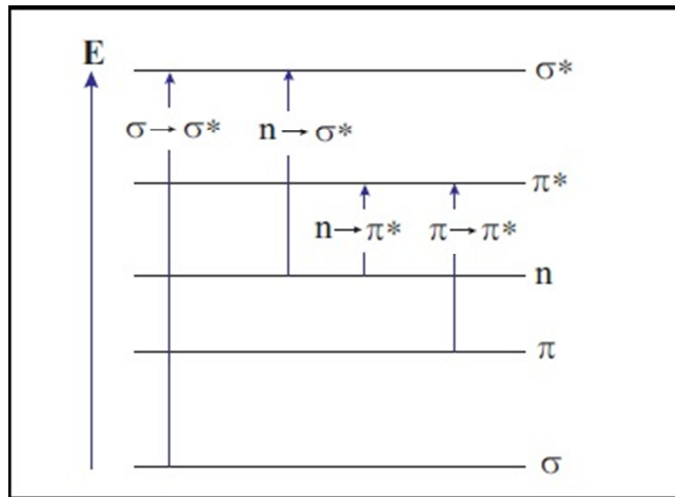
**Figura 3: Formação de orbitais  $\pi$  ligantes e antiligantes**



Fonte: [17].

Ao absorver um fóton, os elétrons dos orbitais ligantes ou os elétrons não compartilhados são excitados para um orbital antiligante. Desta forma, a molécula que se encontrava no estado fundamental  $S_0$  passa a ocupar um estado de mais alta energia,  $S_1$ , como pode ser observado na figura 4.

**Figura 4: Possíveis transições eletrônicas mediante excitação da molécula pela absorção de um fóton**



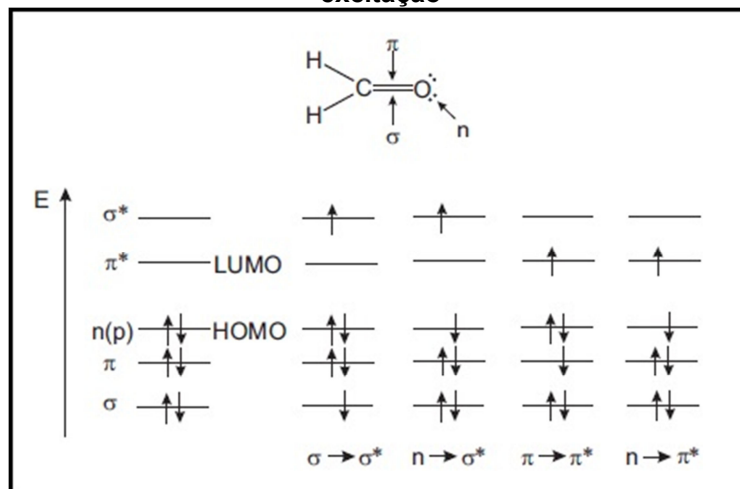
Fonte: Adaptado de [18].

Entretanto, estas transições não ocorrem livremente e devem obedecer a algumas regras. Na próxima seção, veremos quais são as possíveis transições eletrônicas e as regras de seleção a que obedecem.

### 2.2.2 Transições eletrônicas

Para o estudo das propriedades espectroscópicas como absorção e fluorescência, há dois importantes orbitais do estado fundamental da molécula a serem considerados, o mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO), cujo esquema representativo encontra-se na figura 5. Em moléculas com anéis aromáticos e heteroátomos, o HOMO pode corresponder a um orbital  $\pi$  ou  $n$ ; já o LUMO corresponde necessariamente a um orbital antiligante  $\pi^*$ [18].

**Figura 5: Estrutura molecular do formaldeído e possíveis transições eletrônicas mediante a excitação**



Fonte: Adaptado de [18].

Nem todas as transições são possíveis, pois certas restrições chamadas de regras de seleção precisam ser respeitadas. Uma importante regra de seleção estabelece que é proibido uma transição que envolve uma mudança no número quântico de spin dos elétrons, isto é, quando um dos dois spins opostos é promovido a um orbital molecular de mais alta energia, seu spin é em princípio inalterável para que o número quântico de spin permaneça igual a zero, obedecendo a equação:

$$S = \sum S_i = 0 \quad (2.7)$$

onde  $S_i = \pm \frac{1}{2}$ .

Logo, as transições de um estado singleto para um estado tripleto ou de um estado tripleto para um estado singleto são proibidas. Se os orbitais tiverem a mesma paridade, as transições também podem ser proibidas. Existem também transições proibidas por simetria. No próximo capítulo serão apresentados mais detalhes sobre as regras de seleção. Além disso, serão discutidos os aspectos associados às técnicas de espectroscopia de absorção e transmissão, que permitem identificar as possíveis transições eletrônicas em compostos orgânicos.

### 2.3 Radiação

Radiação consiste na propagação da energia emitida por uma fonte e transmitida através do vácuo, do ar ou de meios materiais. Usualmente, podemos

considerar dois tipos de radiações: as radiações por partículas atômicas ou subatômicas, tais como partículas alfa, elétrons, pósitrons, prótons, nêutrons, etc., emitidas espontaneamente por núcleos instáveis de átomos [19], denominadas de radiações corpusculares; e as ondas eletromagnéticas, constituídas de campo elétrico e magnéticos oscilantes perpendiculares entre si, que se propagam no vácuo com a velocidade igual à velocidade da luz ( $c \cong 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ).

Uma característica importante de qualquer onda é a sua capacidade de transportar energia ao se propagar sem necessidade de transportar massa ou matéria e, quando encontra objetos pode transferir energia a eles. O espectro eletromagnético é constituído por ondas que variam numa faixa extremamente ampla. As várias faixas de comprimento de onda e de frequência recebem denominações diferentes, tais como micro-ondas, radiação infravermelho, luz visível, radiação ultravioleta e radiação gama. A separação destas faixas não é muito rigorosa, podendo então se sobrepor, uma vez que ela foi feita mais por motivos históricos do que propriamente físicos ou biológicos [20]. A Tabela 1 mostra a separação típica das faixas do espectro eletromagnético.

**Tabela 1: Separação do espectro eletromagnético em faixas**

Radiação Eletromagnética	Frequência	Comprimento de onda	Energia do Fóton (eV)
Raios X e gama	>3 PHz	< 100 nm	>12
Ultravioleta: UVC	3 PHz – 1,07 PHz	100 nm – 280 nm	12,42 – 4,42
UVB	1,07 PHz – 0,952 PHz	280 nm – 315 nm	4,42 – 3,94
UVA	0,952 PHz – 0,75 PHz	315 nm – 400 nm	3,94 – 3,10
Luz Visível	0,75 PHz – 0,428 PHz	400nm – 700nm	3,10 – 1,77
Infravermelho: IVA	385 THz – 214 THz	780nm – 1,4 $\mu\text{m}$	1,59 – 0,88
IVB	214 THz – 100 THz	1,4 $\mu\text{m}$ – 3,0 $\mu\text{m}$	0,88 – 0,414
IVC	100 THz – 300 GHz	3,0 $\mu\text{m}$ – 1,0 mm	0.414 – 1,24 X $10^{-3}$
Radiofrequência	300 GHz – 10 kHz	1 mm – 30 Km	Muito pequena
Micro-onda	300 GHz – 300 MHz	1 mm – 1 m	–
Frequência extremamente baixa	300 Hz – 0 Hz	$10^6\text{m} \rightarrow \infty$	Extremamente pequena

Fonte: Adaptado de [20].

Ao encontrar uma interface que separa dois meios, qualquer onda terá parte dela refletida de volta ao primeiro meio e outra parte transmitida para o segundo meio. O quanto é refletido e transmitido depende das características da interface e

da energia da onda eletromagnética. A intensidade de uma onda eletromagnética que é transmitida em qualquer meio diminui exponencialmente, sendo zero somente para distâncias extremamente grandes, uma vez que a onda vai depositando energia nesse meio. A profundidade de penetração  $\xi$  de uma onda eletromagnética em um corpo ou objeto depende fortemente do meio e da energia da onda eletromagnética; sendo assim, podemos dizer que a profundidade de penetração dependa basicamente do tipo de interação que ocorre. Quanto maior o número de interações menor será a profundidade de penetração, havendo assim uma maior deposição de energia na superfície do corpo ou objeto [20].

Nosso corpo absorve radiação eletromagnética de todo o espectro, porém de forma e grau distintos. Campos elétricos de ondas eletromagnéticas com baixas frequências agem na superfície do corpo, enquanto os campos magnéticos penetram facilmente sem sofrer atenuação significativa.

Das radiações emitidas pelo sol, as faixas de comprimento de onda importantes para os estudos de sistemas biológicos são: radiação IR, radiação visível e radiação UV, onde a soma dessas radiações formam o espectro solar na superfície da terra, tendo como proporção, 43% IR, 49% Vis e 5% UV, menos de 1% corresponde às regiões abaixo do UV, raios gama, e acima do IR, que são as micro-ondas [20].

A radiação IR causa um aumento na temperatura, aquecimento [19], por meio do aumento da atividade vibracional e rotacional das moléculas e é fortemente absorvida pelo corpo, podendo a máxima penetração chegar a 5mm. Já a profundidade de penetração da luz visível na pele é menor; no olho ela atravessa diversas camadas e atinge a retina, onde ocorre a tradução do sinal luminoso em sinal elétrico. No caso da radiação UV, a profundidade de penetração na pele e no olho é ainda menor, não chegando a atingir a retina, motivo pelo qual não a vemos [20].

A radiação pode também ser classificada pela sua capacidade de causar ionizações no meio por onde passa, sendo denominada de radiação ionizante ou radiação não ionizante. Radiação ionizante é aquela capaz de causar ionizações no meio, sendo diretamente ionizantes as partículas carregadas tais como elétrons, pósitrons, prótons, partículas alfa; e indiretamente ionizantes as partículas sem carga, como os fótons e neutros. Uma radiação é considerada ionizante se for capaz de arrancar um elétron de um átomo ou de uma molécula a qual ele está ligado por

força elétrica; caso contrário é considerada não ionizante [20]. A energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio, por exemplo, é de -13,6 eV. Para ejetar este elétron precisamos fornecer uma energia igual ou superior a +13,6 eV para assim poder vencer a força coulombiana do próton – esta energia é chamada de energia de ionização.

Há uma polêmica quanto à radiação UV ser ou não ionizante. A radiação UV está no limite da radiação ionizante e não ionizante. Usualmente, no contexto da radiobiologia, ela é considerada como não ionizante por ter uma capacidade de penetração na pele menor que a luz visível. Além disso, os fótons da radiação UV provenientes do sol têm energias no intervalo de 4,42 a 3,10 eV.

### **2.3.1 Radiação UV solar**

No nosso dia a dia, estamos expostos continuamente a fontes de radiação UV tal como a nossa principal fonte natural, que é o Sol, e as fontes artificiais, as lâmpadas. O Sol é um corpo incandescente com temperatura superficial de 6000 K e que emite um espectro de radiação contínuo. A radiação solar que atinge a terra é atenuada pela atmosfera e consiste basicamente em uma componente direta e de outra componente difusa ou espalhada. O espalhamento da radiação pode ocorrer pelos processos Rayleigh e Mie. No espalhamento Rayleigh, algumas moléculas da atmosfera, tais como o oxigênio e o nitrogênio, espalham a radiação solar e a energia espalhada é inversamente proporcional a  $\lambda$ . Já o espalhamento Mie é causado por partículas de diâmetro comparável ao comprimento de onda da radiação, tais como as partículas de pó, aerossóis e gotículas de água, por exemplo. Ao meio dia, a irradiância na superfície terrestre tem contribuições iguais de radiação direta e espalhada, já ao amanhecer e ao entardecer a componente espalhada é maior [20].

A radiação UV é a radiação mais energética emitida pelo sol capaz de atingir a superfície terrestre, fazendo parte do espectro eletromagnético entre 100 e 400 nm. É subdividida em outros componentes: UVA (320-400 nm), que por sua vez é subdividida em UVA baixa (320-340nm) e UVA alta (340-400 nm); UVB (280-320 nm) e UVC (100-280 nm). A radiação UVA ocorre durante todo o dia e é a principal componente da radiação solar a qual estamos expostos, sendo a responsável pelos danos mais leves e crônicos da pele humana, bom como a principal indutora do

envelhecimento cutâneo e fotoalergias. É uma fraca indutora de eritema, responsável tanto pelo bronzeado imediato, quanto pelo tardio [21]. Embora a UVA seja menos danosa se comparada com a UVB e UVC, é a faixa com o maior poder de penetração na pele, indo até as camadas mais profundas. A UVB ocorre predominantemente entre 10 e 14 horas e caracteriza-se por provocar eritema cerca de 800-1000 vezes mais que UVA. É a principal responsável pelos danos agudos como as queimaduras e, por ser mais energética, é mais ativa na formação de tumores de pele. A radiação UVB é responsável ainda pela transformação do ergosterol em vitamina D. A radiação UVC é a mais energética das três, porém é absorvida na estratosfera pela camada de ozônio, praticamente não chegando à superfície da terra. Tem ação bactericida e é pouco responsável pela produção de eritema e pigmentação da pele. Quando em contato com a pele ela é capaz de produzir ressecamento e epiteloma [11].

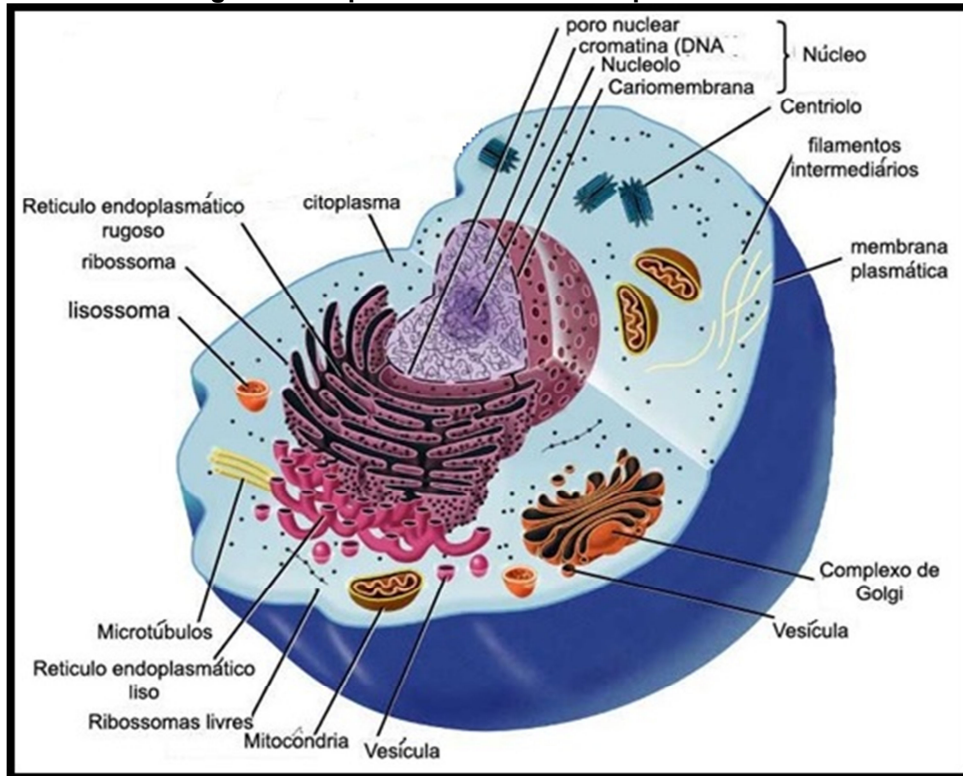
## 2.4 Pele

Todos os seres vivos são feitos de células: pequena unidade limitada por membranas preenchidas com uma solução aquosa concentrada de químicos e dotadas de uma capacidade extraordinária de criar cópia delas mesmas, pelo seu crescimento e divisão. As formas mais simples de vida são células solitárias. Organismos superiores, como os seres humanos, são um conjunto de células derivadas de crescimento e divisão a partir de uma única célula fundadora [22]. As células do corpo humano são compostas basicamente de membrana plasmática, núcleo (local onde está contido o material genético, DNA), mitocôndrias, retículo endoplasmático liso e rugoso, lisossomos, complexo de Golgi, nucléolo, peroxissomos, centríolos e citoesqueleto, podendo todos esses compartimentos ser afetados pela radiação [23]. A representação típica de uma célula é mostrada na figura 6.

Um dos tipos de células que formam o corpo humano são as células epiteliais ou células de revestimento pertencentes ao estrato córneo, camada de proteção da pele. O tecido epitelial é constituído por células de forma regularmente encaixadas umas às outras e que exercem as funções de revestimento e de secreção. A superfície externa do corpo, as cavidades naturais (boca, fossas nasais, etc.) e os órgãos ocos (bexiga, estômago, etc.) são recobertos por tecido epitelial. Todo tecido

epitelial tem escassez de material extracelular, fazendo com que as células epiteliais fiquem muito próximas umas das outras. É, portanto, um tecido que, praticamente, só contém células [20].

**Figura 6: Esquema de uma célula típica humana**



Fonte: Adaptado de [24].

A pele é um órgão que reveste todo o corpo humano, com uma superfície média para o adulto de 1,5 à 2 m<sup>2</sup> e representa mais de 15% do peso corpóreo [25]. É o maior órgão sensorial dos seres humanos, sendo capaz de detectar várias sensações como dor, pressão, coceira, toque, calor, frio [26]. Suas principais funções são: regulação térmica, defesa orgânica, controle do fluxo sanguíneo, proteções contra agentes do meio ambiente, além das funções sensoriais. A fisiologia da pele está relacionada à proteção física, química e antibacteriana, termorregulação, respiração, reserva de lipídeos, capacidade de percepção, produção de vitamina D, capacidade elétrica, cicatrização e função imunitária [8].

A pele apresenta grandes variações ao longo da sua extensão, sendo possível então classificá-la em dois tipos: a pele fina e a pele grossa. A pele fina é presente na maior parte do corpo e tem uma espessura média de aproximadamente 1mm. Ela contém pelos e não possui estrato lúcido. A pele grossa é encontrada nas

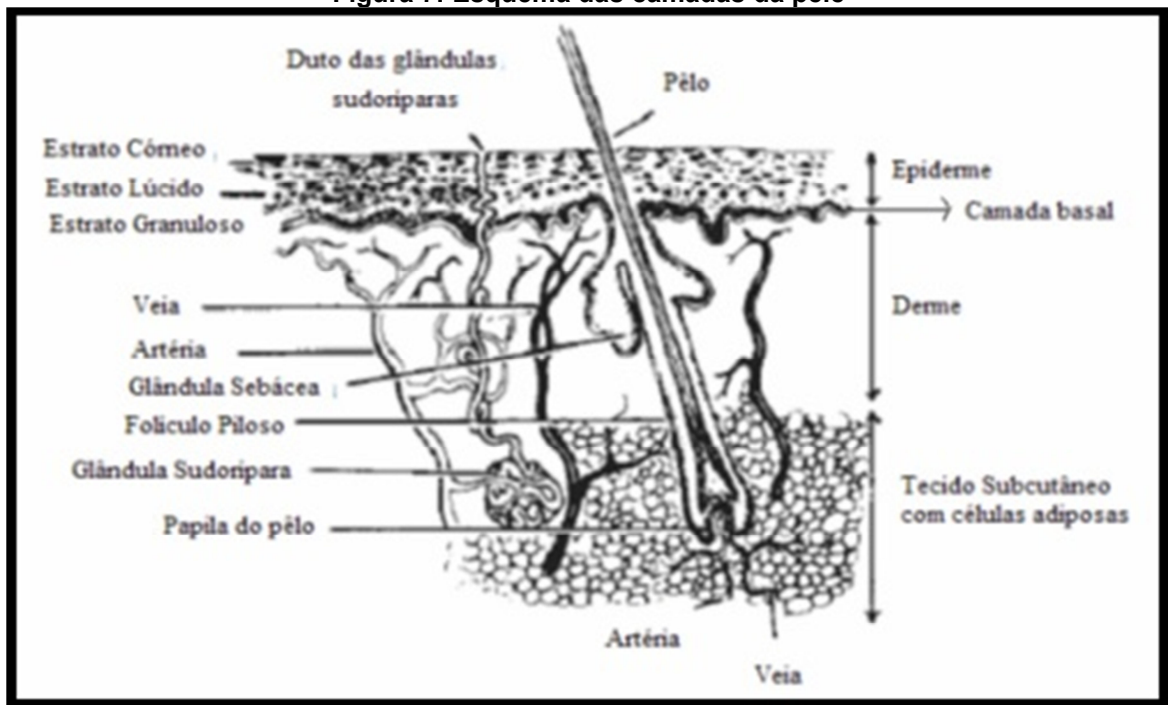


palmas das mãos, plantas dos pés e nas pontas dos dedos, possuindo uma espessura média de aproximadamente 4mm. A pele grossa não tem pelos e apresenta estrato lúcido, sendo mais espessa e oferecendo assim uma maior proteção [25].

A cor da pele é determinada pela conjunção de vários fatores, alguns de ordem genético-racial, como a quantidade de pigmento – a melanina; outros como a espessura de seus vários componentes e conteúdo sanguíneo de seus vasos [25]. A pele é formada por três camadas: epiderme, derme e hipoderme, sendo as duas primeiras mais relevantes para o presente estudo. A figura 7 mostra um esquema das camadas da pele.

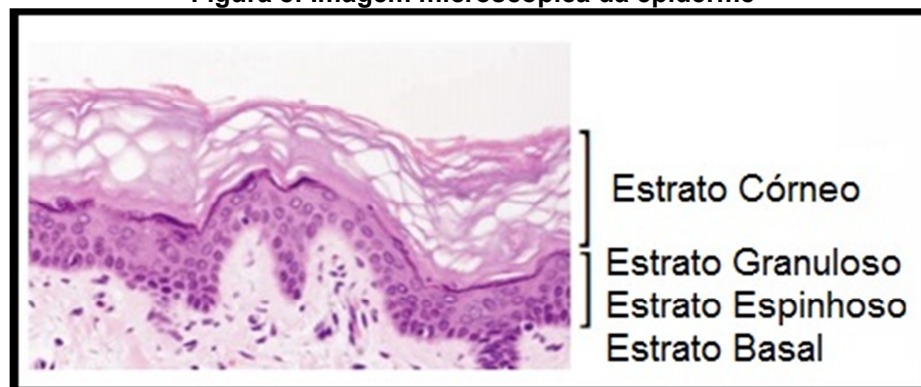
A camada mais externa, chamada de epiderme, é constituída por epitélio estratificado cuja espessura apresenta variações topográficas desde 0,004 mm nas pálpebras até 1,6 mm nas regiões das palmas das mãos e plantas dos pés [25]. É formada por várias camadas de células achatadas justapostas, como mostra a figura 8. Suas células têm origem na camada basal germinativa e à medida que envelhecem passam a produzir e acumular queratina, tornando-se também mais achatadas. Quando as células mais superficiais estão repletas de queratina, elas morrem e passam a constituir um revestimento resistente ao atrito e impermeável à água: o estrato córneo. O estrato córneo tem uma espessura que varia de 10 a 15 $\mu$ m e é constituído por superposição de células epiteliais queratinizadas e mortas. É a principal barreira para a penetração de substâncias externas. Tem como funções: minimizar a penetração de luz ultravioleta, limitar a entrada de microorganismos, medicamentos e substâncias tóxicas, retardar a perda de água de tecidos inferiores, etc. [8]. É na epiderme que se encontra os melanócitos, células que produzem a melanina, substância responsável pela coloração da pele [20]. A epiderme é subdividida em: estrato córneo, estrato granuloso, estrato espinhoso e estrato basal (fig. 8) [27].

Figura 7: Esquema das camadas da pele



Fonte: Adaptado de [8].

Figura 8: Imagem microscópica da epiderme



Fonte: Adaptado de [25].

O estrato córneo é a camada mais externa da epiderme e é formado por células mortas, planas e ricas em queratina. A queratina é um polipeptídeo resistente a substâncias químicas e à prova de água, que varia nas diferentes partes do corpo – por isso a pele é heterogênea. A queratina é encontrada também em cabelos e unhas. Devido ao desgaste e eliminação constante, à medida que a pele descama do estrato córneo, as células vivas que se encontram no estrato basal dividem-se para suprir essas células; à medida que vão sendo empurradas para a superfície essas células vão se aplanando, se enchendo de queratina e morrem. É no estrato córneo também que são formadas as proteínas a partir de um importante componente do estrato córneo, os lipídeos.

A epiderme estratificada é composta primeiramente por uma camada de células de queratinização, responsáveis pela síntese do estrato córneo, melanócitos, células de Langerhans – importantes para respostas imunológicas –, células de Merkel, fibras nervosas, células “T” – que são glóbulos brancos responsáveis pela imunidade do corpo – e neutrófilos. Abaixo da epiderme encontra-se a camada intermediária da pele, denominada de derme, formada por tecido conjuntivo com característica elástica que contém fibras protéicas, colágeno, fibras de elastinas, vasos sanguíneos e linfáticos, terminações nervosas, órgãos sensoriais, glândulas e outros anexos [28]. A derme tem como função fornecer nutrientes e oxigênio à epiderme por difusão [8]. Compreende um verdadeiro gel, rico em mucopolissacarídeos. Tem uma espessura variável ao longo do organismo, desde 1 até 4 mm, e é composta por três porções: derme papilar, derme perianexial e derme reticular [25]. A derme papilar é uma camada pouco espessa de fibras colágenas finas, fibras elásticas, fibroblastos e abundante substância fundamental, formando as papilas dérmicas, que têm a capacidade de se moldarem aos cones epiteliais da epiderme. A derme perianexial é estruturalmente idêntica à derme papilar, localizando-se, porém, em torno dos anexos. Juntamente com a derme papilar, compõe a estrutura anatômica denominada derme adventicial. A derme reticular é a porção mais espessa da derme que se estende até o tecido subcutâneo. Composta por feixes colágenos mais espessos organizados, em sua maior proporção, paralelamente à epiderme e contendo uma menor quantidade de fibroblastos e de substância fundamental em relação à derme adventicial [27].

A hipoderme é a porção mais profunda da pele. É um tecido subcutâneo conjuntivo frouxo com fibras e células que armazenam gordura (células adiposas ou adipócitos), atuando como reserva energética, proteção a traumas físicos, isolamento térmico, sustentação e união das camadas celulares superiores ao restante do corpo [12]. Em sua porção superior, relaciona-se com a derme profunda, fazendo-se então a junção dermo-hipérmica, local onde se encontra as porções secretoras das glândulas apócrinas ou écrinas de pelos, vasos e nervos [13].

Os maiores danos das interações das radiações com a pele são encontrados na camada germinativa da epiderme. Quando a pele recebe doses elevadas de radiação, os primeiros aspectos são de vermelhidão ou púrpura (eritema), pequenas bolhas e grandes vesículas (queimadura). Caso a dose de radiação seja exageradamente alta, há o aparecimento de úlcera e destruição dos vasos do

epitélio, o que inibe a renovação da pele [29]. Para a discussão dos tipos de peles, a maioria dos médicos utiliza a escala de fototipo de Fitzpatrick, que tem seis classificações de peles [12]:

- I. Nunca se bronzeia e sempre se queima.
- II. Algumas vezes se bronzeia e comumente se queima.
- III. Comumente se bronzeia e algumas vezes se queima.
- IV. Sempre se bronzeia e raramente se queima.
- V. Pele naturalmente marrom, sempre se bronzeia e raramente se queima.
- VI. Pele naturalmente negra, sempre se bronzeia e nunca se queima.

#### **2.4.1 Interação da radiação com a pele humana**

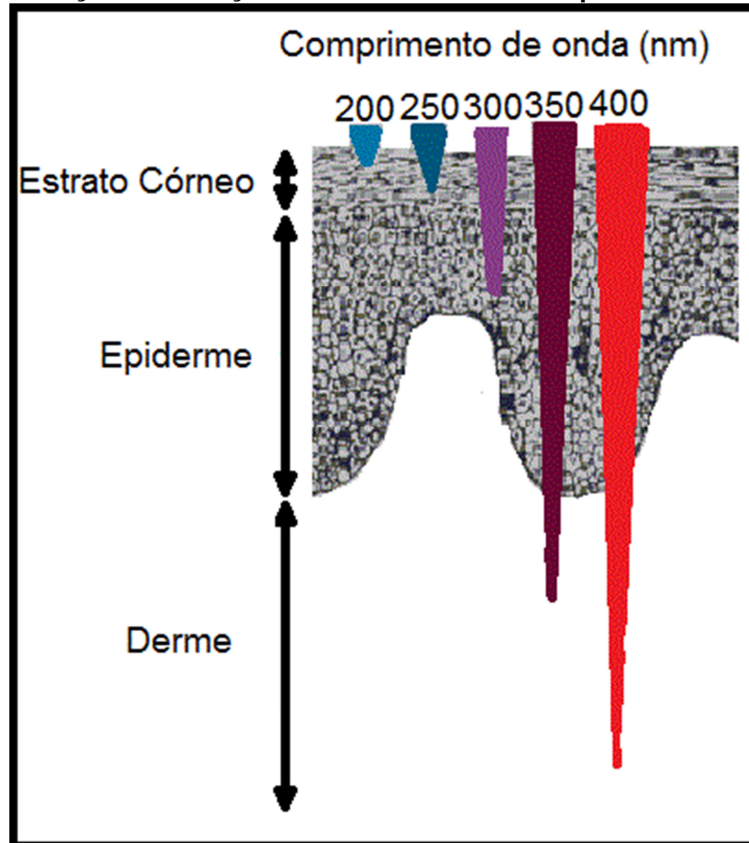
Mesmo sendo um pré-requisito para a vida, a luz do solar pode ser extremamente prejudicial à saúde humana, mesmo não conseguindo penetrar profundamente no organismo, atingindo assim as partes externas do corpo (pele, olhos e mucosas). Uma exposição excessiva ao sol está associada com o aumento nos riscos de câncer de pele, fotoenvelhecimento, cataratas e outras doenças oftalmológicas [30].

A luz que incide sobre a pele pode ser absorvida, refletida ou espalhada. Porém, apenas a luz absorvida é capaz de produzir alterações na molécula que a absorve [21]. A absorção da radiação UV varia de acordo com o seu comprimento de onda. Por exemplo, as radiações com comprimento de onda abaixo de 315nm são em sua maioria absorvidas por proteínas e outros constituintes celulares que constituem a pele; já em menor quantidade é absorvida pelos ácidos nucleicos (que formam o DNA celular), a elastina e o colágeno. A radiação com comprimento de onda maior (UVA) é parcialmente absorvida pela melanina, hemoglobina, bilirrubina e o betacaroteno, porém, consegue alcançar a derme. A espessura da pele e o seu teor de melanina interfere na absorção e difusão da radiação [20]. A figura 9 mostra os diferentes níveis de penetração da radiação UV na pele humana.

O constituinte tecidual resultante da absorção da energia da radiação é o cromóforo. Cada cromóforo absorve a luz numa determinada faixa de comprimento de ondas, sofrendo alteração devido a esta absorção. Tais reações podem ser reações fotoquímicas ou fotobiológicas, dependendo da intensidade da luz, arranjo molecular e outros fatores como o tipo da pele. Na pele, são particularmente

importantes o DNA e o ácido urânico, embora tenha outras moléculas que também atuam como cromóforo, tais como a melanina, tirosina, queratina, triptofano, histidina, porfirinas, caroteno e hemoglobina [20].

**Figura 9: Penetração da radiação UV com diferentes comprimentos de onda na pele**



Fonte: Autor, 2013.

Ao interagir com a radiação UV, a molécula é excitada e é induzida a reações fotoquímicas que alteram diretamente o cromóforo ou indiretamente outras moléculas através do processo de fotossensibilização. Os efeitos das reações fotobiológicas são classificados em agudos ou imediatos e crônicos ou tardios. Efeitos agudos são aqueles que surgem após algumas horas ou dias depois da exposição; efeitos crônicos são a consequência da soma de exposições agudas repetitivas no decorrer da vida.

A radiação UVA pode atravessar a maior parte dos vidros comuns e, dependendo da espessura da pele, pode atingir tecidos dérmicos. Como já vimos, ela pode ser dividida em UVA I ou alta, responsável por causar alterações nas fibras elásticas, sendo carcinogênica mesmo em doses suberitematosas, pois pode causar a mutação do gene supressor de tumor p-53, onde a célula não conseguirá mais

controlar o ciclo celular e a apoptose (morte celular programática ou, suicídio coletivo de células danificadas) [20]. Ao penetrar na pele, a UVA I alcança a derme profunda e sua ação é refletida nos vasos sanguíneos, o que explica seu uso em fototerapia. Já a UVA II ou baixa, por ter um comprimento de onda próximo ao UVB, tem a mesma capacidade eritematogênica, imunomoduladora e carcinogênica [19]. A UVA atua diretamente nos vasos sem promover a inflamação, causando um eritema mais tardio (entre 12 e 24 horas após a exposição) e gradual.

A radiação UVB possui pequena penetração na pele, porém a sua alta energia faz com que seja a maior responsável pelos danos imediatos (entre 4 e 8 horas após a exposição). Tem capacidade de lesionar as células epiteliais, alterando o DNA e liberando substâncias orgânicas que promovem a inflamação e dilatação dos vasos, sendo então eritematogênica e a principal indutora do câncer cutâneo [31]. A radiação UVC é a radiação com o maior poder carcinogênico, sendo letal para epiderme e com uma ampla ação bactericida. Felizmente essa radiação é absorvida pela camada de ozônio da Terra, não chegando à sua superfície.

## **2.5 Filtros Solares**

O homem sempre quis proteger a pele contra as queimaduras solares, por meio de roupas, acessórios ou pelo simples fato de evitar a exposição ao sol. Os primeiros relatos científicos sobre a tentativa do uso de substâncias capazes de prevenir a queimadura da pele (eritema) pelo sol surgiram no final do século XIX, com substâncias de efeito bastante limitado como o sulfato de quinina acidificado e o Antilux (2-naftol-6,8-dissulfonato de sódio) [32, 33]. Em 1891, Friedrich Hammer publicou a primeira monografia em fotobiologia, onde discutia a fotoproteção e o uso de diferentes produtos na prevenção da queimadura solar. Em 1928, surge o primeiro filtro solar disponível comercialmente nos Estados Unidos da América, uma emulsão contendo benzil-salicilato e benzil-cinamato [33]. Ao longo do século XX, muitas substâncias eficazes na prevenção do eritema solar surgiram, porém, pouca atenção foi dada aos filtros solares, sendo seu uso bastante restrito [34]. Durante a Segunda Guerra Mundial, pela necessidade da proteção adequada contra os raios solares para os soldados norte-americanos de frentes de batalha nos países tropicais, foi utilizado o petrolatum vermelho como proteção padrão. Em 1943, o

ácido *p*-amino benzoico (PABA) foi patenteado como o primeiro filtro solar estabelecido, marcando uma nova etapa da fotoproteção [33].

Os filtros solares são cremes, loções ou aerossóis destinados a diminuir os riscos de queimaduras solares, pois têm capacidade de refletir ou absorver a energia eletromagnética na faixa da radiação UV e emití-la sob outra forma (geralmente como radiação IV, gerando, assim, a sensação de calor) [34], reduzindo a quantidade de radiação UV que atinge a pele. Quando usados corretamente, diminuem os riscos de fotoenvelhecimento e de câncer de pele. Bloqueadores solares são igualmente usados nesse contexto, sobretudo, se referem a um filtro mais poderoso, sendo protetores que contêm óxido de zinco e titânio, os quais agem através da reflexão da luz solar. Os protetores solares não devem ser irritantes, sensibilizantes, fototóxicos e não devem penetrar na pele. Uma característica essencial de um filtro solar é a fotoestabilidade durante a exposição à luz solar [35-37].

As moléculas dos filtros solares absorvem a maior parte dos fótons de radiação UV de alta energia. No entanto, pequena parte da radiação UV irá conseguir penetrar na epiderme, pois não há filtros solares químicos com a capacidade de absorção em toda a faixa de radiação UV. A eficácia dos filtros solares então depende da sua capacidade de absorção da energia, que é proporcional à sua concentração, intervalo de absorção e comprimento de onda onde ocorre absorção máxima. Para uma maior eficácia, a maioria dos protetores solares são combinações de tipos diferentes de filtros químicos, pois estes absorvem diferentes comprimentos de onda [38].

### **2.5.1 Tipos de Filtros Solares**

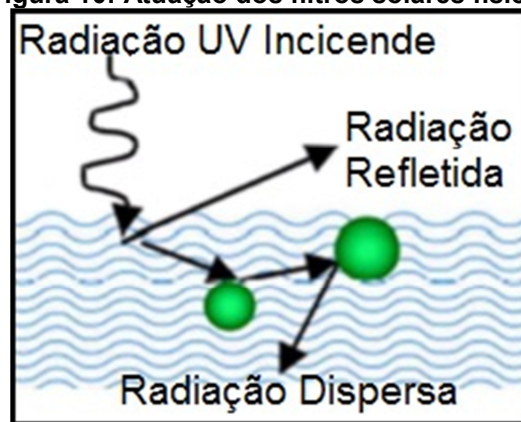
Como já vimos, os filtros solares podem agir de duas maneiras: refletindo a radiação incidente ou absorvendo-a. As substâncias que refletem a radiação são denominadas protetores físicos ou bloqueadores, pois são como uma barreira física que não permite a passagem da radiação. Os protetores químicos são aqueles que possuem como característica a absorção de um ou mais comprimentos de onda específicos, transformando-o em outro tipo de energia [39].

Os filtros físicos têm a função de refletir ou dispersar a radiação ultravioleta que incidem sobre a pele (fig. 10), funcionando como uma barreira e evitando,

assim, que ocorra uma possível lesão nas células que compõem a pele. Os filtros físicos devem ser usados quando se desejar uma maior proteção.

Em geral, os filtros físicos são compostos inorgânicos como, por exemplo, o dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de magnésio, o talco, o carbonato de cálcio, o caulim, o óxido de ferro e a guanina. Porém, os mais utilizados são o dióxido de titânio e o óxido de zinco. Os filtros inorgânicos são constituídos de partículas que devem ser de tamanho adequado com a ordem de radiação que se deseja espalhar, entretanto, dependendo do tamanho da partícula, ela será capaz também de absorver radiação UV. Normalmente são opacos e também refletem a luz visível, formando uma película branca, o que pode ser esteticamente desagradável. Recentemente, vêm sendo desenvolvidos filtros solares inorgânicos micronizados e encapsulados, que diminuem o tamanho das partículas para 10-50nm, o que diminui o espalhamento da luz visível, fazendo com que o produto fique esteticamente mais aceitável [3].

**Figura 10: Atuação dos filtros solares físicos**



Fonte: Autor, 2013.

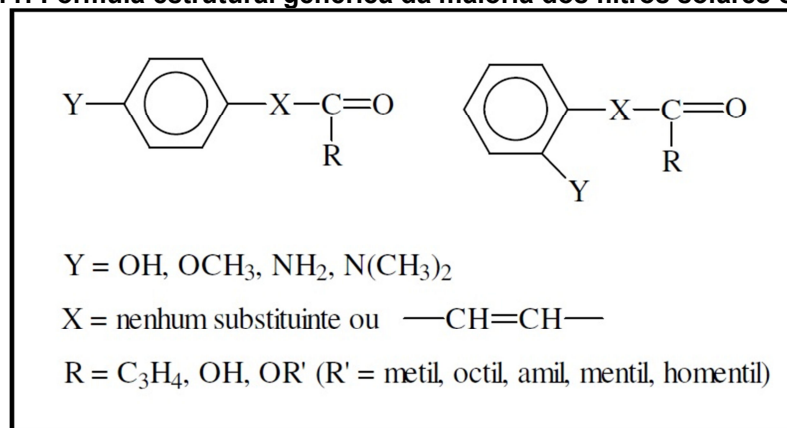
De uma maneira geral, os filtros solares físicos representam uma forma mais segura e eficaz para proteger a pele, além de apresentar um baixo potencial de irritação, sendo os filtros solares mais recomendados no preparo de fotoprotetores de uso infantil e de pessoas com peles sensíveis. Os filtros físicos podem aumentar o fator de proteção solar (FPS) das preparações quando associados a pequenas quantidades de filtros químicos [40]. Não foi encontrada nenhuma evidência sobre a penetração do dióxido de titânio e do óxido de zinco em estudos *in vitro* empregando sistema biocompartimental de difusão vertical e pele animal (pele suína) [38], assim como em estudos de retenção *in vitro*, através da técnica de *tape stripping* utilizando



também pele suína; e não foi demonstrada a penetração dos filtros inorgânicos através do estrato córneo, indicando, assim, que tais filtros não têm a capacidade de penetrar na pele [42].

Os filtros químicos (ou orgânicos) são formados por moléculas orgânicas e tem a função de absorver a radiação ultravioleta de alta energia convertendo-a em radiação de baixa energia, como, por exemplo, radiação infravermelha. São compostos aromáticos conjugados com um grupo carboxílico, geralmente apresentam um grupo doador de elétrons, como um grupo metoxila ou uma amina. Geralmente o grupo doador de elétron é substituído na posição *orto* ou *para* do anel aromático (fig. 11). Podem ser naturais (óleos e extratos vegetais) ou sintéticos. Ao absorverem a radiação UV, os elétrons situados no orbital HOMO (orbital molecular preenchido de mais alta energia) são excitados para o orbital LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia) e ao retornarem para o estado inicial, o excesso de energia é liberado em forma de calor. As transições eletrônicas que estão envolvidas durante a absorção da luz ultravioleta ocorrem entre a diferença de energia HOMO-LUMO [3].

**Figura 11: Fórmula estrutural genérica da maioria dos filtros solares orgânicos**



Fonte: Adaptado de [34].

Os principais filtros solares orgânicos pertencem às famílias químicas e derivados do ácido p-aminobenzóico (PABA), ácido cinâmico e ácido salicílico, que são eficazes para proteção contra as radiações UVB, e derivados da cânfora, ácido fenilbenzimidazol, benzofenonas, antranilatos, dibenzoilmetano e octocrileno, eficazes para proteção contra as radiações UVA [43].

### 2.5.2 Fator de Proteção Solar (FPS)

O fator de proteção solar (FPS) tem como finalidade indicar ao consumidor qual é o grau de proteção do produto. Os métodos de medidas de FPS baseiam-se no aparecimento de eritema na pele com e sem a proteção do filtro solar, tornando-se, então, necessária uma padronização na forma de medir este eritema.

Tendo como objetivo estabelecer um parâmetro de medida para o eritema, ou seja, a mínima dose eritematosa (MDE), definiu-se então uma quantidade de energia necessária para produzir o primeiro eritema perceptível com bordas claramente definidas entre 16 e 24 horas após a exposição à radiação UV.

O FPS então corresponde ao quanto de tempo a pessoa pode ficar exposta ao sol sem desenvolver um eritema. Logo, o FPS é definido pela relação do tempo gasto para um MDE na pele protegida com o filtro solar sobre o tempo gasto para produzir um MDE na pele não protegida.

$$FPS = \frac{MDE \text{ (pele protegida)}}{MDE \text{ (pele não protegida)}} \quad (2.8)$$

Ou seja, se uma pessoa pode ficar exposta ao sol por 10 minutos sem nenhum produto na pele e sem desenvolver eritema, com um protetor de FPS 15, por exemplo, esse tempo pode ser prolongado para 15 vezes mais, isto é, 150 minutos [44].

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da resolução RDC nº 237, de 22 de Agosto de 2002, estabeleceu as normas para teste de FPS e rotulagem de protetores solares. A ANVISA adotou como procedimentos válidos para medidas de FPS no Brasil, as normas dos Estados Unidos da América, *Food and Drug Administration* (FDA 1993), e/ou as normas Europeias, *European Cosmetic, Toiletries and Perfumery Association* (COLIPA 1994) [42]. Tais normas tem métodos de determinação do FPS *in vivo* muito parecidas. A FDA 1993 contempla a inclusão de no máximo 25 voluntários, gerando no mínimo 20 resultados válidos e o número de voluntários deve ser previamente estabelecido no início do estudo. Tal norma exige que no primeiro dia seja feita a determinação da MDE da pele não protegida e no segundo dia aconteça a aplicação do produto e a irradiação, que ocorre através de vários níveis de intensidades energéticas pré-

determinadas, para a determinação da MDE da pele não protegida. No terceiro dia ocorre a leitura clínica final da MDE para a pele protegida e não protegida. O FPS declarado no rótulo do produto é definido como o maior número inteiro menos a diferença entre o valor médio do conjunto de dados e o desvio calculado pelo intervalo de confiança [46].

Já na metodologia da COLIPA 1994, o estudo pode ser iniciado com 10 voluntários e ser aumentado até 20 de acordo com a necessidade para cumprir os critérios que é de no mínimo 10 resultados válidos, e no primeiro dia é realizado o estudo da MDE da pele protegida e não protegida simultaneamente. No segundo dia faz-se a leitura das MDEs para a determinação do FPS. O FPS considerado no rótulo é o valor médio e deve ser arredondado para baixo [47].

Por definição, o FPS é determinado *in vivo* e com a utilização de humanos, contudo há uma metodologia *in vitro* para se obter o cálculo do FPS a partir das propriedades de absorção e/ou transmissão dos protetores solares, chamado de fator de proteção solar espectrométrico (FPSE), as quais têm sido amplamente praticadas utilizando uma vasta variedade de instrumentos, substratos e técnicas de diluição de soluções [48]. A técnica mais rotineira para a determinação do FPS é conhecida como técnica de Mansur e envolve a espectroscopia de absorção na região do UV-VIS de 290 – 320nm [49] e, o FPS pode ser calculado com o auxílio da expressão 2.9.

$$FPSE = FC \sum_{290\text{ nm}}^{320\text{ nm}} EE(\lambda). I(\lambda). abs(\lambda) \quad (2.9)$$

onde FC é o fator de correção que é igual a 10,  $EE(\lambda)$  é o efeito eritemogênico da radiação de comprimento de onda  $\lambda$  em nanômetros,  $I(\lambda)$  é a intensidade da radiação solar no comprimento de onda  $\lambda$  e  $abs(\lambda)$  é a leitura espectrofotométrica solar.

## 2.6 Considerações Finais

Neste capítulo, foi realizada uma breve revisão acerca das transições eletrônicas envolvidas durante a fotoexcitação de compostos orgânicos. Além disso, foi discutido como a radiação ultravioleta afeta a pele humana e como uso de filtros solares são importantes para prevenir contra o surgimento de doenças provocadas

pela exposição à radiação solar. Dentro deste contexto, a compreensão do processo de fotodegradação dos filtros solares químicos é fundamental, tanto do ponto de vista prático, como do ponto de vista acadêmico, uma vez que pode auxiliar no desenvolvimento de novos tipos de filtros químicos. No próximo capítulo serão discutidos os principais métodos que serão utilizados na caracterização dos filtros solares químicos de interesse deste trabalho. Em particular, vamos apresentar a fenomenologia de cada método e como a alteração nas propriedades estruturais dos filtros solares pode ser identificada por cada um dos métodos.

## 3 TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA E TENSIOMETRIA ÓPTICA

### 3.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, foram discutidos alguns dos conceitos mais básicos sobre as transições eletrônicas que ocorrem em compostos orgânicos quando expostos à radiação UV-VIS. Em particular, foi discutido como fotoexcitação da pele com radiação UV pode causar lesões e originar assim o desenvolvimento de um quadro cancerígeno. Como foi discutido, uma das principais ferramentas usadas na prevenção deste tipo de quadro é o uso de bloqueadores de radiação UV-VIS, denominados de filtros solares. Contudo, poucos trabalhos são dedicados ao estudo de como ocorre o processo de fotodegradação dos filtros solares, que é fundamental para o emprego mais eficiente desta ferramenta de prevenção. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo a análise da fotodegradação de três filtros a partir das técnicas de espectroscopia UV-VIS, FTIR e tensiometria óptica. Nas próximas seções serão apresentados os principais conceitos físicos associados a estas técnicas.

### 3.2 Espectroscopia de absorção e/ou transmissão

A espectroscopia de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS) utiliza radiação eletromagnética na faixa da região espectral entre 200 e 780nm. Quando submetida a essa radiação, a molécula de um composto pode sofrer transições eletrônicas pela absorção de energia quantizada. A radiação UV-VIS possui geralmente energia suficiente apenas para promover a excitação de elétrons de ligações  $\pi$  e de valência  $n$  (não ligantes). Isto requer que a molécula contenha pelo menos um grupo funcional insaturado (por exemplo, C=C ou C=O). Os grupos que absorvem radiações UV-VIS são chamados cromóforos, e são os principais responsáveis pelas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  [50], como já apresentado no capítulo 2. A Lei de Lambert-Beer, que será apresentada com mais detalhes nas próximas seções, estabelece uma relação matemática entre a transmitância ( $T$ ), ou absorbância ( $A$ ), medida a espessura da amostra e a concentração das espécies absorventes [51]. Os espectros UV-VIS são usualmente obtidos com um

espectrofotômetro e consistem de um gráfico de absorvância, ou transmitância, versus comprimentos de onda dado em nanômetro (nm). As principais características de uma banda de absorção é a sua posição e intensidade. A posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica, e a intensidade de absorção depende essencialmente de dois fatores: da probabilidade de transição e da energia dos orbitais moleculares.

### 3.2.1 Coeficientes de Einstein – Abordagem Semiclássica

Em 1917, nove anos antes do desenvolvimento da teoria da mecânica quântica, Einstein publicou um dos primeiros trabalhos de sucesso na descrição dos processos de absorção e emissão de radiação eletromagnética por um sistema de dois níveis. Tal artigo analisava a interação de um conjunto de átomos idênticos com um campo de radiação com energia variando lentamente nas vizinhanças da frequência de transição, onde mostra a existência de dois processos distintos de emissão da radiação eletromagnética que dependem da densidade de energia do sistema, a probabilidade de emissão espontânea e emissão estimulada.

Considerando um sistema formado por  $N$  moléculas não interagentes em uma cavidade, cada molécula possui dois níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$ . A transição entre estes níveis pode ocorrer a partir da excitação da molécula por uma onda eletromagnética, de forma que:

$$\hbar\omega = E_1 - E_2 \quad (3.1)$$

sendo  $\omega$  a frequência da radiação. A probabilidade de estes níveis serem ocupados pode ser descrita pelas seguintes taxas de absorção e emissão de um fóton:

- Emissão espontânea ( $A_{21}$ ): é a probabilidade de uma única molécula decair espontaneamente do estado excitado (2) para o estado fundamental (1), com a emissão de um fóton de energia  $\hbar\omega$ .

- Absorção ( $B_{12} < W(\omega) >$ ): é associado à taxa de transição do estado 1 para o estado 2 por meio da absorção de um fóton. Esta transição ocorre em uma taxa proporcional à densidade de energia da radiação:

$$\langle W(\omega) \rangle = \langle W_T(\omega) \rangle + \langle W_E(\omega) \rangle \quad (3.2)$$

sendo  $\langle W_T(\omega) \rangle$  a contribuição térmica para a densidade de energia e  $\langle W_E(\omega) \rangle$  a contribuição do campo elétrico.

- Emissão estimulada ( $B_{21} \langle W(\omega) \rangle$ ): é a taxa de transição do estado 2 para o estado 1, quando a molécula que já absorveu um fóton é estimulada a emitir um outro fóton de mesma frequência. Este tipo de emissão difere da anterior devido à ocorrência de uma transição adicional, sendo esta proporcional à densidade de energia radiativa [4;5].

Os coeficientes  $A_{21}$ ,  $B_{12}$  e  $B_{21}$  são os coeficientes de Einstein, que caracterizam a probabilidade de transição de uma molécula entre dois níveis de energia, independentemente da densidade de energia radiativa.

Para determinar tais coeficientes, é necessário considerar inicialmente a influência das três taxas de transição sobre as populações dos níveis moleculares. Se o número total de moléculas for suficientemente grande, a absorção e emissão produzirão dependências temporais nas populações, cujas taxas de mudança serão:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = N_2 A_{21} - N_1 B_{12} \langle W(\omega) \rangle + N_2 B_{21} \langle W(\omega) \rangle \quad (3.3)$$

onde  $N_1$  e  $N_2$  representam as populações do estado fundamental e excitado, respectivamente. No estado estacionário, as variações temporais do nível de ocupação dos estados são nulas, de forma que:

$$N_2 A_{21} - N_1 B_{12} \langle W(\omega) \rangle + N_2 B_{21} \langle W(\omega) \rangle = 0 \quad (3.4)$$

Considerando, então, que a fonte de radiação é um corpo negro em equilíbrio térmico, podemos desprezar a contribuição do campo elétrico, logo:

$$\langle W_T(\omega) \rangle = \frac{A_{21}}{\left(\frac{N_1}{N_2}\right) B_{12} - B_{21}} \quad (3.5)$$

No equilíbrio térmico o número médio de moléculas nos dois níveis precisa satisfazer a lei de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-(E_1-E_2)/k_B T} = e^{(+\hbar\omega/k_B T)} \quad (3.6)$$

Logo, se substituirmos a equação 3.6 na equação 3.5, iremos obter a expressão matemática que relaciona a densidade de energia dos três coeficientes:

$$\langle W_T(\omega) \rangle = \frac{A_{21}/B_{21}}{e^{\hbar\omega/k_B T} (B_{12}/B_{21})^{-1}} \quad (3.7)$$

Se o campo de radiação tem como fonte um corpo negro em equilíbrio térmico, a densidade de energia é dada pela equação de Planck:

$$\langle W_T(\omega) \rangle = \left( \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^3} \right) \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (3.8)$$

Como as equações 3.7 e 3.8 são equivalentes, podemos então obter o valor dos coeficientes de Einstein:

$$B_{21} = B_{12} \quad (3.9)$$

$$A_{21} = \left( \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^3} \right) B_{21} \quad (3.10)$$

A condição básica para se observar uma emissão estimulada é que a população do primeiro estado singleto seja maior que a do estado fundamental. Note também que o processo de emissão estimulada tem a mesma taxa do processo de absorção. Se a radiação emitida for incoerente, o processo de emissão espontânea é predominante, pois a razão entre a população do estado excitado e do estado fundamental é da ordem de  $10^{-17}$  [52-55].

Até o presente momento, vimos a abordagem semiclássica definida por Albert Einstein para a descrição dos processos de absorção e emissão; na próxima seção veremos como se descreve experimentalmente o fenômeno de absorção da luz segundo a Lei de Beer-Lambert.



### 3.2.2 Lei de Beer-Lambert – Absorção Linear

Quando a radiação interage com a matéria inúmeros processos podem ocorrer tais como reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência, fosforescência (absorção e remissão) e reações fotoquímicas (absorção e quebra de ligações) [56]. Na maioria dos casos, quando se mede um espectro no UV-VIS é desejado que somente a absorbância ocorra. A absorção na região UV-VIS depende primeiramente do número e do arranjo dos elétrons ou íons absorventes existentes na molécula. A consequência disto é o vale de absorção que pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe no material que está sendo analisado. O aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra, descrito pela lei de Beer-Lambert, que dá a relação entre a intensidade da luz que incide na solução ( $I_0$ ) e a intensidade da luz que passa pela solução ( $I$ ).

Experimentalmente, o fenômeno de absorção da luz é caracterizada pela absorbância da amostra,  $A(\lambda)$ , a qual é uma função do comprimento de onda  $\lambda$  da radiação eletromagnética incidente. A taxa de ocupação do estado excitado depende da diferença de energia em relação à energia do estado fundamental, sendo possível, assim, relacionar a absorbância da amostra com a força do oscilador, o que nos permite conectar os resultados experimentais com os coeficientes de Einstein.

Sabendo que quando uma amostra é excitada por uma radiação eletromagnética de comprimento de onda  $\lambda$ , cada molécula possui uma região destinada à captura de fótons, chamada de seção de choque de absorção molecular  $\sigma$ . Vamos então considerar uma fina camada de espessura  $dl$  da amostra, que contém uma quantidade  $dN$  de moléculas, o número de moléculas excitadas por um feixe de seção transversal  $S$  será dado por:

$$dN = N_a c S dl \quad (3.11)$$

onde  $N_a$  é o número de Avogadro e  $c$  a concentração molar das moléculas absorvedoras na amostra.

A seção de choque total da camada  $dl$  é dada pela soma de todas as contribuições das seções de choque das  $dN$  moléculas,  $\sigma dN$ . Já a probabilidade dos fótons serem absorvidos é dada pela razão entre a seção de choque total e a seção transversal do feixe incidente.

$$P = \frac{\sigma dN}{S} \quad (3.12)$$

E a probabilidade do fóton ser absorvido é

$$-\frac{dI}{I} = \frac{\sigma dN}{S} = N_a \sigma c dl \quad (3.13)$$

pois, pode ser interpretada como a fração de luz absorvida. Sendo  $I$  a intensidade do feixe e  $dI$  a redução infinitesimal na intensidade devido à absorção.

Integrando a equação 3.13, temos que:

$$\ln \frac{I_0}{I} = N_a \sigma c l \quad (3.14)$$

ou

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{N_a \sigma c l}{2.303} \quad (3.15)$$

onde  $l$  é a espessura da amostra.

Se definirmos o coeficiente de absorção molar  $\varepsilon = N_a \sigma / 2.303$ , obtemos a lei de Beer-Lambert em sua forma mais conhecida:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) l c \quad (3.16)$$

A absorbância  $A(\lambda)$  representa a eficiência de absorção da luz em um comprimento de onda ( $\lambda$ ) pelo absorvente. A transmitância  $T(\lambda)$ , o coeficiente de absorção  $a(\lambda)$  e a seção de choque  $\sigma(\lambda)$  podem ser obtidos a partir da absorbância.

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) \quad (3.17)$$

$$a(\lambda) = 2.303 \frac{A(\lambda)}{l} \quad (3.18)$$

$$\sigma(\lambda) = \frac{a(\lambda)}{N} \quad (3.19)$$

Lembrando que na aplicação da lei de Beer-Lambert não se leva em consideração a interação da luz com o porta-amostra. Se a amostra for líquida, ela é mantida em uma cubeta transparente e existem reflexões e também pode haver absorção da luz pelas paredes da cubeta. E, se o composto absorvedor estiver diluído em um solvente, não são consideradas as contribuições do solvente. Estudos indicam que há uma redução da intensidade de luz devido a possíveis espalhamentos e absorção [6].

Tais efeitos podem ser considerados a partir da adição de novos termos na equação de Beer-Lambert. Para isso, teremos que determinar a absorbância do sistema formado pela amostra, mais o solvente e a cubeta.

$$A_S(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_S} \quad (3.20)$$

sendo  $I_i$  a intensidade do feixe incidente e  $I_S$  a intensidade do feixe transmitido. Se quisermos obter o dado da absorbância medida apenas para o solvente e a cubeta temos que:

$$A_R(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_R} \quad (3.21)$$

onde  $I_R$  é a intensidade da luz transmitida. E para obter somente a absorção da amostra de interesse, devemos subtrair a equação 3.21 da 3.20, logo temos que:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_R}{I_S} \quad (3.22)$$

Na próxima seção, faremos o estudo mais detalhado das transições eletrônicas e regras de seleção para compostos orgânicos.

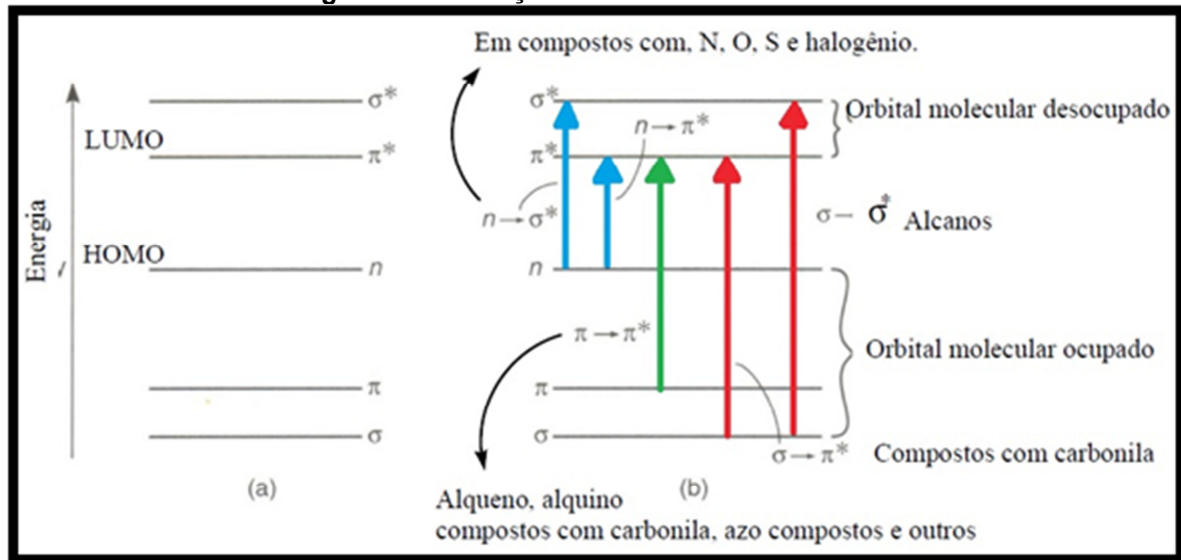
### 3.2.3 Energia e Excitação Molecular

Como já dito anteriormente, uma molécula orgânica que absorve energia proveniente da radiação eletromagnética pode sofrer vários tipos de excitações, e com isso causar vários tipos de efeitos na molécula, movimentos mecânicos ou eletrônicos, por exemplo. A absorção de energia na região do UV pode produzir modificações na energia eletrônica em consequência de transições dos elétrons de valência da molécula. Essas transições correspondem à excitação de um elétron de um orbital molecular totalmente ocupado, normalmente um orbital não ligante,  $n$ , ou um orbital  $\pi$  ligante, a um orbital de energia superior, geralmente o primeiro orbital antiligante  $\pi^*$  ou  $\sigma^*$ . Orbital não ligante é aquele que contém os elétrons que não estão envolvidos diretamente na ligação de um dado elemento, mesmo que situados na camada de valência.

Pela figura 12 pode-se ver que as transições que requerem menor energia são transições de um orbital não ligante para um orbital  $\pi^*$  antiligante ( $n \rightarrow \pi^*$ ) e de um orbital  $\pi$  para um orbital  $\pi^*$  antiligante ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Naturalmente, moléculas que não apresentam orbitais  $\pi$ , por exemplo, os alcanos e éteres alquílicos, também não irão apresentar orbitais  $\pi^*$  antiligantes. Desta forma, as transições de menor energia possíveis nestes sistemas serão  $n \rightarrow \sigma^*$ , se houver orbitais não ligantes (como no caso dos éteres e aminas), ou  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , que é a única possível para os alcanos [14; 57-60].

Para que ocorra a absorção é necessário que a energia do fóton ( $E = h\nu$ ) seja igual à diferença de energia entre os dois estados. Transições eletrônicas fotoinduzidas que envolvem menor energia ocorrem com radiações de maior comprimento de onda. A tabela 2 apresenta a energia da transição para alguns compostos.

Figura 12: Transições eletrônicas mais comuns



Fonte: Adaptado de [57].

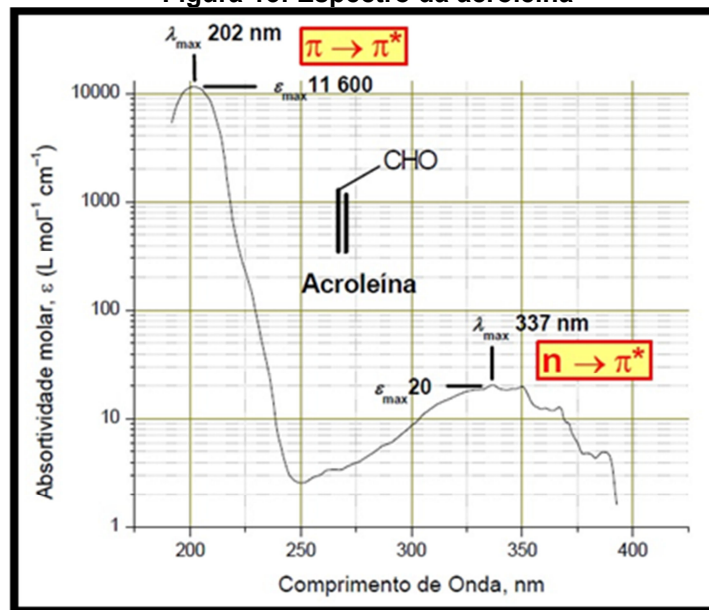
Tabela 2: Energia da transição

	Transições	Exemplos Gerais	Exemplos Específicos		
			Substrato	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E = h\nu$ (kJ/mol)
<p>Maior Energia</p>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos	Etano	135	886
	$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, compostos carbonílicos	Etileno	165	725
	$n \rightarrow \sigma^*$	Compostos contendo O, N, S, Hal	Acetona	188	636
	$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos	Acetona	279	429

Fonte: [61].

Para uma melhor compreensão, vamos tomar como exemplo o espectro da acroleína (fig. 13), que apresenta essencialmente dois vales: um correspondendo a uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (202nm) e outro correspondendo a uma transição  $n \rightarrow \pi^*$  (337 nm). O vale da direita correspondente à transição  $n \rightarrow \pi^*$ , que requer menor energia. O fato de este apresentar uma intensidade menor que o vale da esquerda (transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) significa que a transição  $n \rightarrow \pi^*$  é menos provável do que a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ou seja, mesmo quando um fóton tem a energia apropriada para promover certa transição, esta transição pode não ocorrer para algumas moléculas [14; 57; 58].

Figura 13: Espectro da acroleína

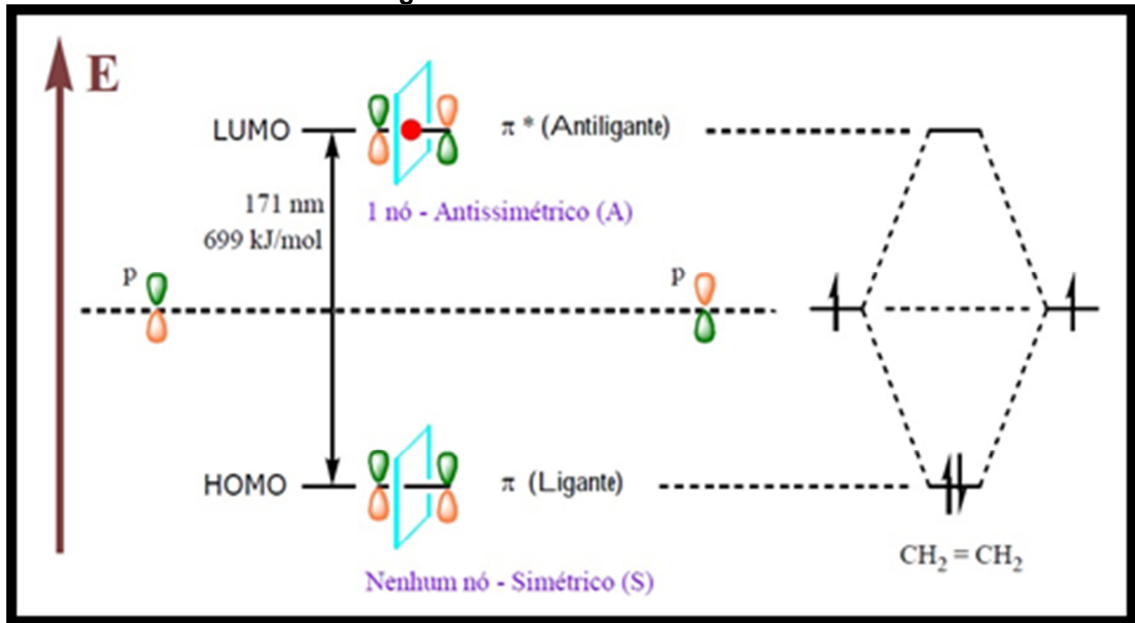


Fonte: Adaptado de [61].

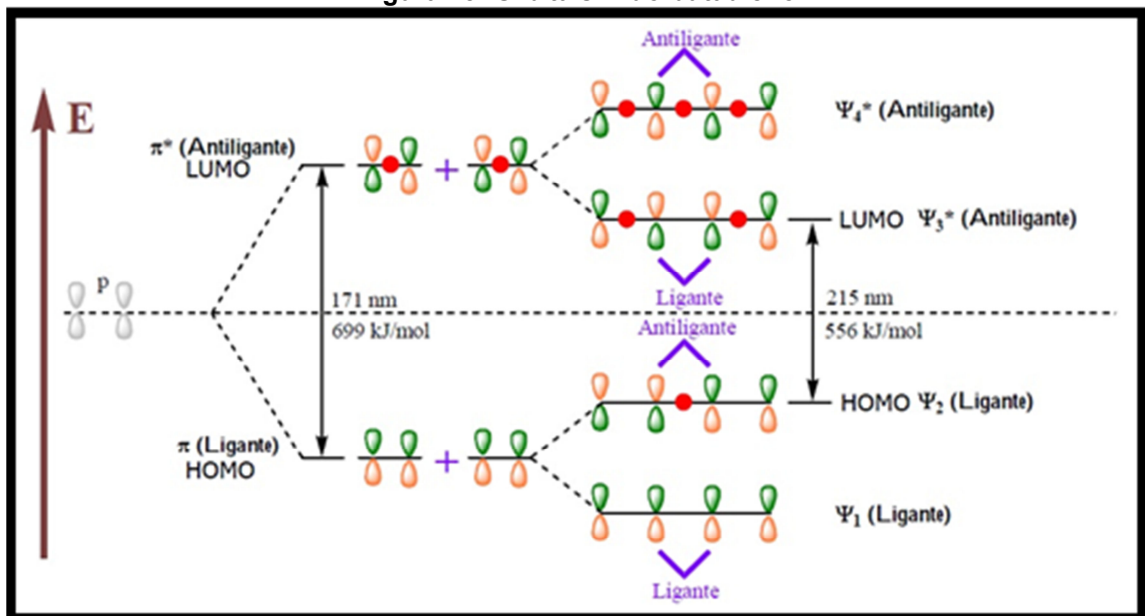
A ocorrência de ligações duplas conjugadas em geral desloca a absorção para maiores comprimentos de onda. Se combinarmos dois orbitais  $p$  obtemos um orbital  $\pi$  ligante e outro antiligante, por exemplo, e constituindo o HOMO e o LUMO das olefinas. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é que determina o comprimento de onda da absorção (fig. 14), correspondendo à absorção da radiação cujo fóton tem energia igual a:

$$h\nu = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3.23)$$

Considerando agora o butadieno (fig. 15), onde podemos fazer os quatro orbitais moleculares por combinação adequada dos quatro orbitais  $p$ . Neste caso específico, porém, é fácil fazer os mesmos orbitais moleculares por combinação dos supostos orbitais  $\pi$  separados (como se fossem de duas duplas não conjugadas). Percebemos, então, que a conjugação das duas duplas faz diminuir a distância entre o HOMO e o LUMO [57].

Figura 14: Orbitais  $\pi$  do etileno

Fonte: Adaptado de [61].

Figura 15: Orbitais  $\pi$  do butadieno

Fonte: Adaptado de [61].

A diferença de energia  $E_{LUMO} - E_{HOMO}$  diminui a cada dupla conjugada que é acrescentada na molécula.

### 3.2.3.1 Transições Proibidas

Transições proibidas são transições que ocorrem, porém, com uma baixa probabilidade de ocorrência, dando origem a vales muito pequenos, ou até invisíveis

em um espectro normal. São proibidas, por exemplo, as transições em que ocorre simultaneamente uma inversão de spin do elétron [53;54]. Para questões sobre os spins dos elétrons é conveniente considerar a degenerescência ( $D$ ) dos estados, dada por:

$$D = 2S + 1 \quad (3.24)$$

onde  $S$  é a soma de todos os spins dos elétrons.

Uma molécula orgânica tem um número par de elétrons, todos acomodados em orbitais aos pares, e os dois elétrons de um mesmo orbital têm spins opostos ( $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ ), a soma de todos os spins é zero, e a degenerescência é 1, ou seja, a molécula está no estado fundamental e é denominada singlete [57].

Quando um elétron é promovido a um orbital antiligante, poderia em princípio fazê-lo de duas maneiras diferentes: conservando o spin original ou invertendo o spin original. Se houver conservação de spin, o estado excitado é também um singlete; já se ocorrer a inversão de spin, então os dois elétrons que ficam desemparelhados terão ambos o mesmo spin,  $+\frac{1}{2}$ , e a soma final será

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad (3.25)$$

e a degenerescência será:

$$D = (2 \times 1) + 1 = 3 \quad (3.26)$$

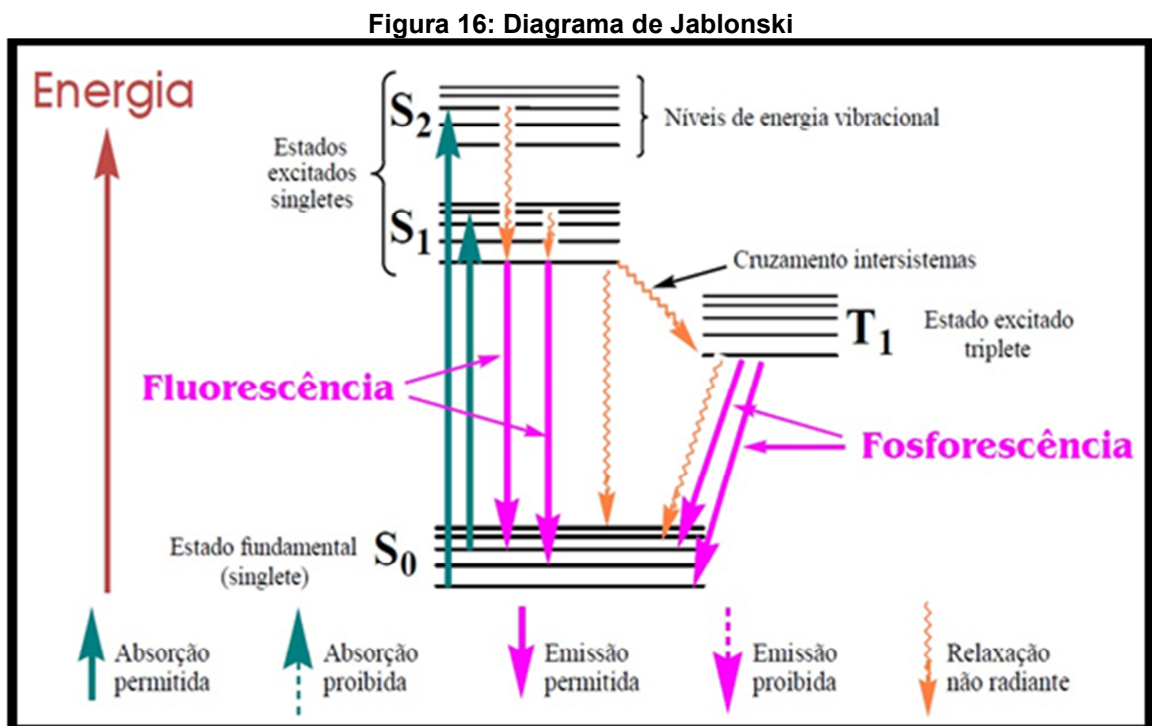
ou seja, teremos um estado eletrônico triplete.

A figura 16 mostra o diagrama de Jablonski. Uma molécula em seu estado fundamental (singlete,  $S_0$ ) pode, por absorção de um fóton de comprimento de onda adequado, ter um elétron promovido para um orbital antiligante conservando o spin original; este seria, então, também um estado singlete ( $S_1$ ). Esta transição é geralmente permitida, portanto é muito provável e dá origem a bandas de absorção de forte intensidade. A outra transição possível, de singlete ( $S_0$ ) para triplete ( $T_1$ ), é proibida, pois, essa transição é muito improvável, ocorrendo raramente, dando origem a pequenas bandas no espectro de absorção. Note também que o estado



triplete normalmente tem energia menor do que o singlete. Um aspecto importante para a compreensão é que esses processos ocorrem em escalas de tempo muito diferentes. A excitação é o processo mais rápido, ocorrendo na escala de  $10^{-15}$ s, a fluorescência requer cerca de  $10^{-9}$ s e o cruzamento intersistemas também ocorre em tempo semelhante. Como a transição  $T_1 \rightarrow S_0$  é proibida, este processo é o mais lento de todos, variando geralmente de  $10^{-3}$  a  $10^2$ s. Em alguns casos, os materiais chamados de “fosforescentes” podem continuar a emissão de luz por vários dias [54; 58].

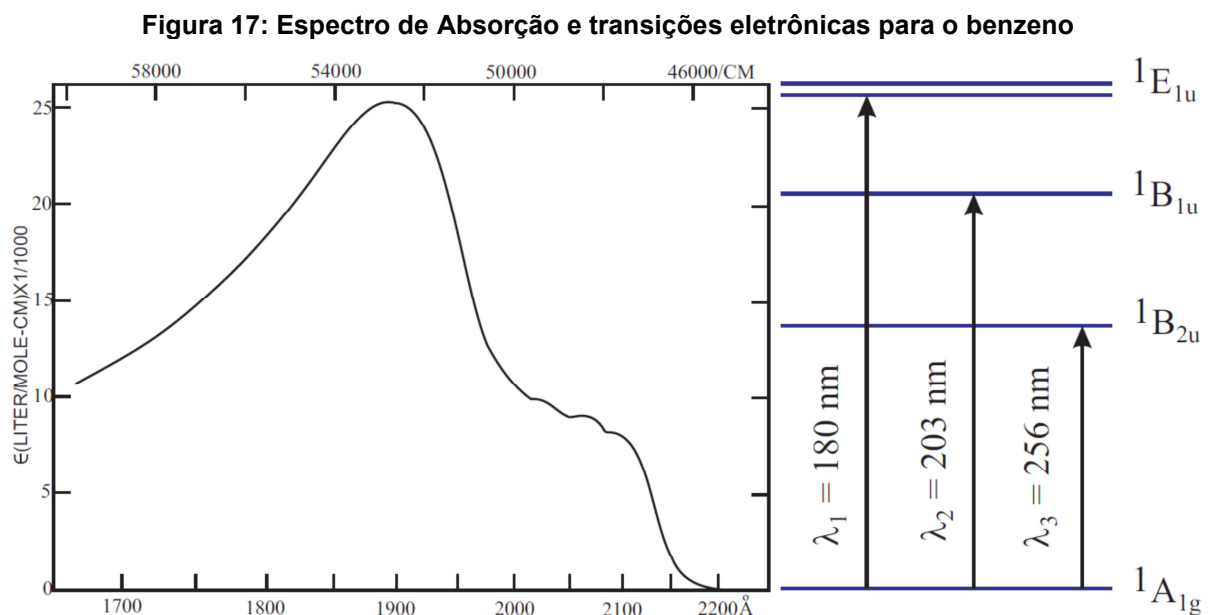
Ainda observando a figura 16, podemos perceber que as moléculas podem passar do estado fundamental  $S_0$  para o estado excitado  $S_1$ , absorvendo fótons de vários comprimentos de onda, sendo todos próximos um do outro. Além disso, alguns desses níveis correspondem a um maior número de moléculas, o que faz com que a absorção tenda a ser uma banda contendo um máximo, ou melhor, um maior número de moléculas e diminuindo para ambos os lados. O diagrama da figura 16 nos permite também visualizar facilmente que o comprimento de onda da radiação emitida por fluorescência é geralmente maior do que o comprimento da onda absorvida [54].



Fonte: Adaptado de [61].

### 3.2.4 Espectro de absorção do anel aromático

Para exemplificar o uso de argumentos de simetria na descrição das transições eletrônicas, vamos considerar a molécula de benzeno e seu espectro de absorção, como mostra a figura 17 [62]. O estado fundamental da molécula de benzeno é um estado singleto completamente simétrico, sendo representado como  $^1A_{1g}$ , onde o índice sobrescrito representa a multiplicidade de spin, enquanto o índice subscrito corresponde à paridade do estado. Os dois primeiros estados excitados  $^1B_{2u}$  e  $^1B_{1u}$  apresentam uma perda de simetria rotacional e uma paridade diferente do estado  $^1A_{1g}$ . As transições  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$  e  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$  são proibidas por simetria, mas podem ser observadas experimentalmente devido ao acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais. A transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$  é permitida por simetria, com  $^1E_{1u}$  sendo um estado degenerado. O espectro de absorção do benzeno é útil para entender quais as possíveis transições que ocorrem em compostos que apresentam um ou mais anéis aromáticos.



### 3.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no IR fornece a informação da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no IR faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, pois cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas ( $\bar{\nu}$ ), utilizando a unidade centímetro inverso ou em micrômetros ( $cm^{-1} = 10^4/\mu m$ ). As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância ( $T$ ) ou absorbância ( $A$ ) [63; 64].

A radiação IR corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a análise química orgânica de uma amostra está situada entre 4.000-400  $cm^{-1}$  [1], podendo ser dividida em três regiões, 4.000 - 2.000, 2.000 – 1.500 e 1.500 – 600  $cm^{-1}$  (esta última é referente à região de impressão digital do composto orgânico) [2]. No entanto, as regiões do IR próximo (14.290 – 4.000  $cm^{-1}$ ) e do IR distante (700 – 200  $cm^{-1}$ ) também têm atraído a atenção de alguns químicos [11].

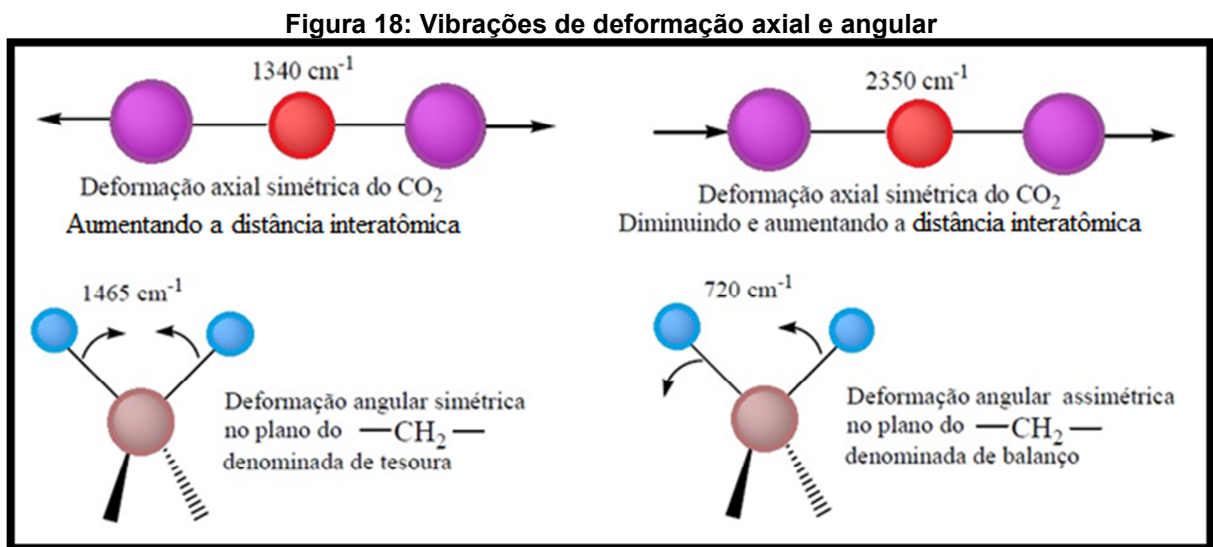
#### 3.3.1 Fundamentação teórica

A radiação IR possui fótons com energia aproximada à diferença de energia entre os níveis vibracionais das moléculas, logo, a absorção de radiação IR provoca, em moléculas orgânicas, aumento da amplitude das vibrações moleculares. Para o melhor entendimento disso, precisamos examinar com mais detalhes vários aspectos desses processos [61].

Vibrações moleculares são movimentos periódicos que se repetem a intervalos de tempo determinados e que envolvem mudanças de posição relativa

entre os átomos de uma mesma molécula. As vibrações moleculares podem ser classificadas de duas maneiras: as vibrações de deformação axial ou estiramento (“*stretching*”, em inglês) e as vibrações de deformação angular ou tesoura (“*bending*”, em inglês) [60]. As vibrações de deformação axial são movimentos rítmicos ao longo do eixo da ligação que fazem com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Essas deformações são apresentadas na figura 18 [56; 59].

O número de movimentos vibratórios possíveis para uma molécula com  $n$  átomos pode ser deduzido como: são necessários três valores para descrever a posição de um átomo, as três coordenadas cartesianas ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ), se o átomo estiver na posição ( $x_0$ ,  $y_0$  e  $z_0$ ) e pode se movimentar a ponto de mudar sua posição por uma variação de qualquer um destes três valores, dizemos então que o átomo tem três graus de liberdade. Se tivermos uma molécula com  $n$  átomos, teremos  $3n$  graus de liberdade.



Fonte: Adaptado de [56].

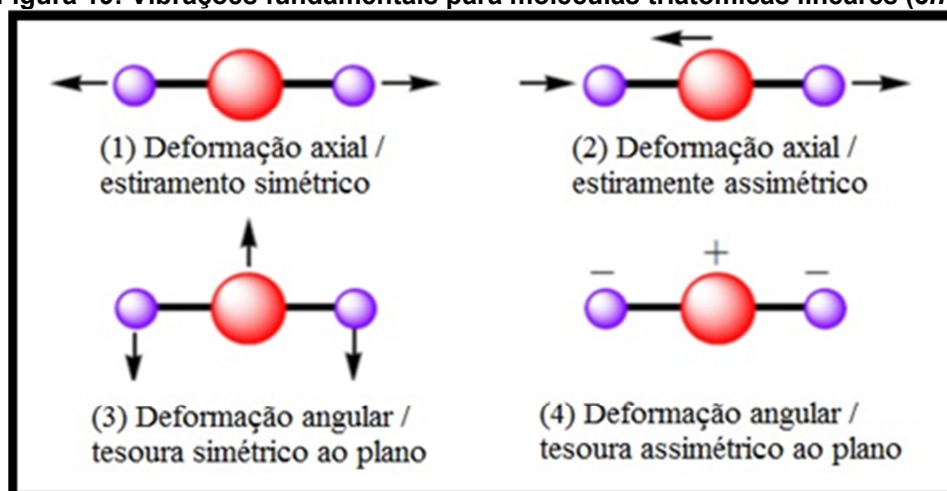
Alguns dos movimentos possíveis para a molécula, no entanto, não são vibrações, mas sim translações e rotações moleculares. Translações moleculares são movimentos em que os átomos conservam as mesmas posições relativas, uns em relação aos outros, deslocando-se todos na mesma direção e sentido, com a mesma velocidade. Da mesma forma que para um átomo sozinho, há três valores que podem mudar neste processo ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ), e dizemos que três dos graus de

liberdade da molécula correspondem a translações. Rotações moleculares são movimentos periódicos, como as vibrações, porém cada átomo fica descrevendo um círculo em torno do mesmo eixo e com a mesma velocidade angular. Neste processo, a posição de um átomo em relação a outro qualquer não se altera. Como há três direções fundamentais possíveis para o eixo (isto é, a direção do eixo pode ser definida por três números como, por exemplo, a inclinação do eixo com relação a cada um dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  do sistema cartesiano), dizemos que três dos graus de liberdade da molécula correspondem a rotações [56-58].

O número de graus de liberdade vibracionais para as moléculas em geral é, portanto, reduzido a  $3n - 6$ . Todavia, temos que considerar ainda que moléculas lineares têm apenas dois graus de liberdade para descrever as rotações, portanto o número de graus de liberdade para movimentos vibracionais é  $3n - 5$  para moléculas lineares e  $3n - 6$  para moléculas não lineares, como podemos observar nas figuras 19 e 20, respectivamente.

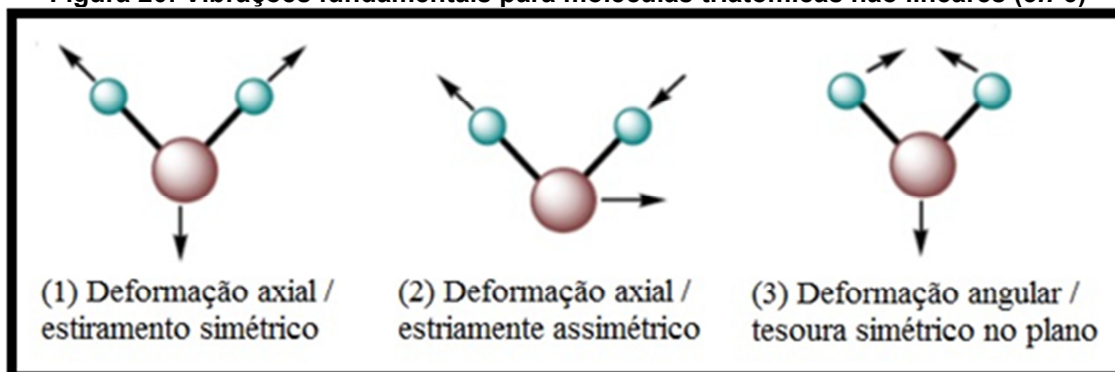
É importante destacar que as vibrações fundamentais não envolvem mudança no centro de gravidade da molécula. Devemos considerar apenas os movimentos que mantenham a distribuição de massas sempre simétrica em relação ao centro de gravidade. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais, que é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, e deformações angulares.

Figura 19: Vibrações fundamentais para moléculas triatômicas lineares ( $3n-5$ )



Fonte: Adaptado de [61]

**Figura 20: Vibrações fundamentais para moléculas triatômicas não lineares ( $3n-6$ )**



Fonte: Adaptado de [61]

A deformação axial (1) não é ativada no infravermelho porque o momento de dipolo da molécula não se altera durante o movimento. Já as deformações angulares simétricas (3) e (4) são equivalentes e são os componentes do movimento de deformação angular em qualquer plano que mantém o eixo intermolecular no plano cartesiano de referência. Tal deformação tem a mesma frequência e é dita duplamente degenerada.

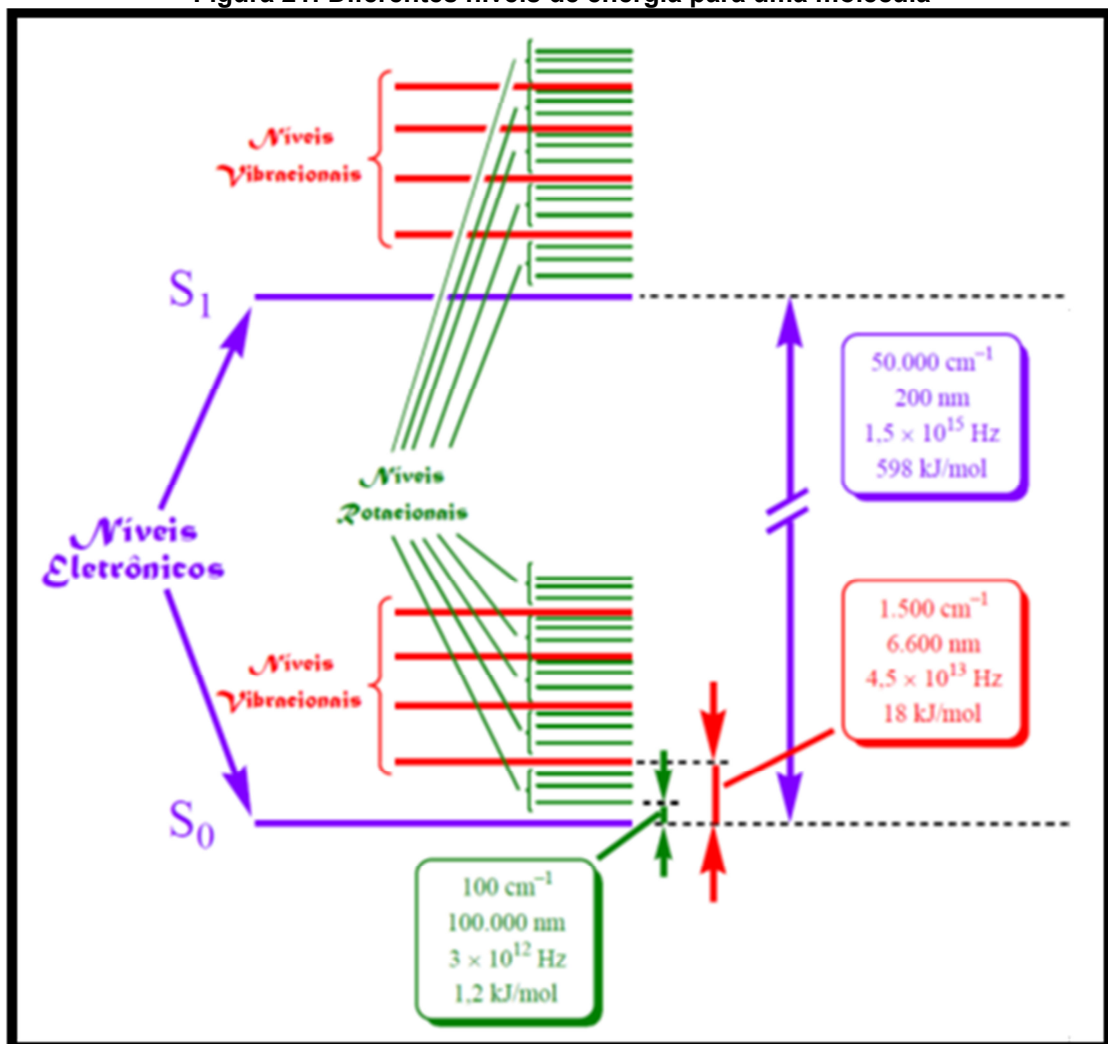
A produção de bandas no espectro de IR pelas vibrações moleculares depende de muitos outros fatores, e normalmente não conseguimos atribuir as bandas com muita facilidade porque há muitas possibilidades de superposição. Dessa forma, quanto maior a molécula, haverá um número muito grande de vibrações possíveis, podendo dar origem a muitas bandas no IR.

### 3.3.1.1 Absorção na região do IR

A radiação IR em frequências menores que  $100 \text{ cm}^{-1}$ , quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. Tal processo é quantizado e, como consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. Já a faixa de  $10.000$  a  $100 \text{ cm}^{-1}$ , quando absorvida, a radiação é convertida em energia vibracional molecular. Este processo também é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, devido à mudança de nível de energia vibracional que corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, como mostra a figura 21. As linhas se sobrepõem e dão origem às bandas observadas no espectro no IR. Essas bandas são então bandas de vibração-rotação, e ocorrem entre  $4.000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ [59].

A intensidade das bandas pode ser expressa como transmitância (T), que é a razão entre a energia radiante transmitida pela amostra e a energia radiante que nela incide, ou absorvância (A), que é o logaritmo decimal do inverso da transmitância. Somente vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alterado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em uma absorção de energia radiante.

Figura 21: Diferentes níveis de energia para uma molécula

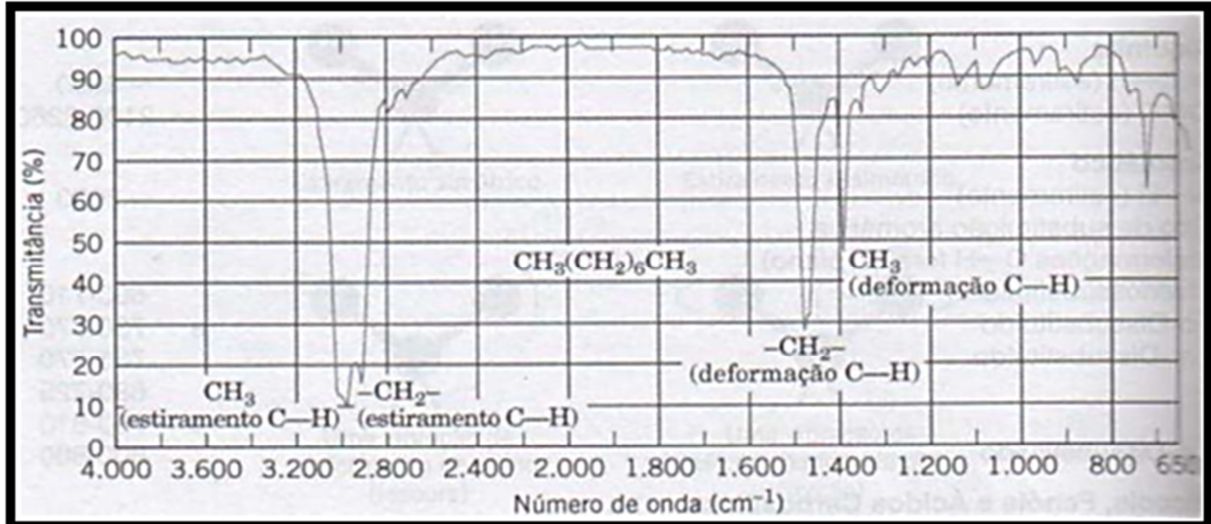


Fonte: Adaptado de [61].

A possibilidade de dois compostos diferentes terem o mesmo espectro no IR é improvável e é por este motivo que cada função orgânica apresenta no espectro (na faixa de  $1.500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ) a sua região de impressão digital [60]. A figura 22 mostra o espectro do octano. A intensidade da banda está vinculada à transmitância

(eixo das ordenadas) enquanto que a localização da banda é percebida no eixo das abscissas, e como já citado anteriormente, é apresentada em número de onda.

**Figura 22: Espectro no Infravermelho do Octano**



Fonte: Adaptado de [58].

Voltamos, então, a pensar em uma molécula diatômica e em sua vibração de deformação axial, que tem uma frequência própria, natural, de oscilação e, por sua vez, é muito similar ao movimento harmônico simples. A rigidez das ligações é medida pela constante de força  $K$ , esta é a mesma constante da Lei de Hooke para força de restauração de uma mola ( $F = -kx$ ). Em algumas literaturas esta constante é chamada de  $f$ , mas aqui, como faremos uma analogia ao movimento harmônico simples, iremos optar pela letra  $K$ . Em suas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem molas minúsculas conectando os átomos. Quando os átomos vibram, elas podem vibrar apenas em determinadas frequências, como se as ligações estivessem “sintonizadas”. Em função disso, os átomos ligados covalentemente têm apenas níveis de energia vibracionais específicos. A excitação de uma molécula de um nível de energia vibracional para outro ocorre apenas quando o composto absorve a radiação no infravermelho de uma energia específica, significando um comprimento de onda ou frequência específico [60].

Podemos, então, estimar a frequência aproximada das deformações axiais pela aplicação da Lei de Hooke, aplicando o princípio de conservação da energia ( $ma = -kx$ ) para chegar à expressão para a frequência  $\nu$ .



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.27)$$

O modelo mais simples e semelhante ao da molécula diatômica, por exemplo, seria o de duas bolas de massas diferentes,  $m_1$  e  $m_2$ , unidas por uma mola. Para descrever a frequência natural de oscilação deste sistema, é conveniente definirmos a massa reduzida,  $\mu$ .

$$m = \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.28)$$

Ainda, é útil fazer uma pequena modificação, pois normalmente não temos o valor da frequência da radiação IR e costumamos usar o número de onda  $\bar{\nu}$ , que muitos textos chamam de “frequência”. As relações que se aplicam são:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(cm^{-1}) &= \frac{1}{\lambda(cm)} \\ \nu &= \frac{c(cm/s)}{\lambda(cm)} \\ \nu(s^{-1}) &= \bar{\nu}(cm^{-1}) \cdot c(cm/s) \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde  $\nu$  é a frequência e  $\bar{\nu}$  é o número de onda da frequência vibracional.

O valor numérico da frequência de absorção pode, então, ser estimado através da equação matemática derivada da lei de Hooke.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.30)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $k$  é a constante de força em dinas/cm e  $\mu$  é a massa  $m_1$  e  $m_2$  dos átomos 1 e 2, conforme mostra a equação 3.28. A tabela 3 mostra valores experimentais e calculados, pela equação 3.30, de frequências de deformação axiais para algumas ligações químicas.

**Tabela 3: Valores experimentais e calculados de “frequência” (número de onda) de deformação axial para algumas ligações**

Ligação	Calculado ( $\text{cm}^{-1}$ )	Experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )
N-H	3010	3300-3500
C-H	3030	2800-2900
C-O	1100	1000-1200
C-N	1145	1000-1300
C=O	1570	1650-1800
C=C	1680	1600-1680
C=N	1620	
C≡C	2060	2100-2260
C≡N	1980	2200-2260

Fonte: [61].

### 3.3.1.2 Frequência dos modos de vibrações em algumas moléculas

Vamos observar agora a frequência de deformação axial de alguns grupos envolvendo o hidrogênio (átomo leve) que ocorrem a frequências relativamente altas. Ligações formadas por carbonos com hibridação *sp* ocorrem na faixa de 2100 a 2260  $\text{cm}^{-1}$ .

A região de deformação axial é de 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas fortes nesta região podem indicar a presença do grupo –OH, –NH– e C–H; já as bandas fracas podem indicar a deformação axial da ligação –CH do grupo formila de aldeídos e estão localizadas na região de 2800–2900  $\text{cm}^{-1}$ . Bandas fortes em torno de 2900  $\text{cm}^{-1}$  aparecem em quase todos os espectros de compostos orgânicos, pela presença da deformação axial C–H.

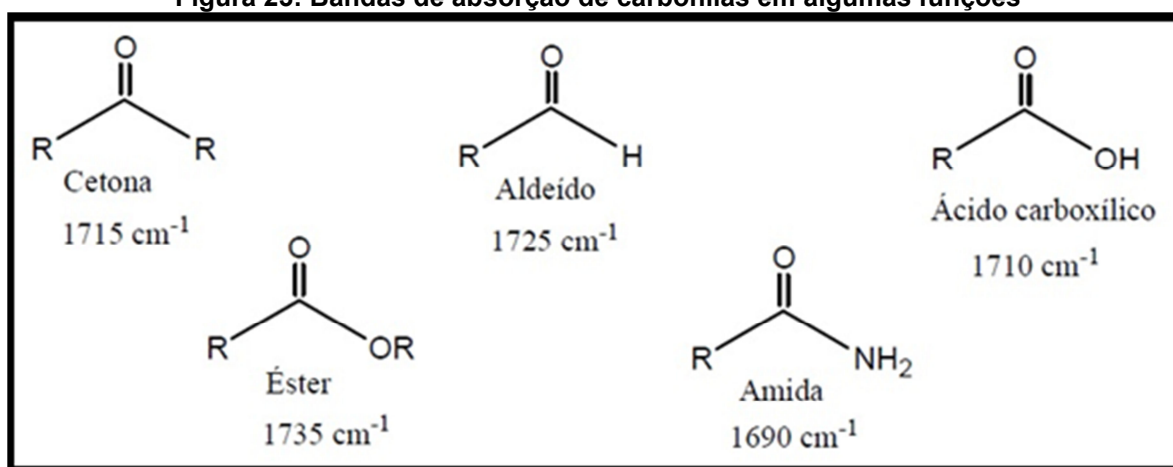
Um grupo que fornece um vale de absorção notável nos espectros no IR é o grupo carbonila. Esse grupo está presente nos aldeídos, nas cetonas, nos éteres, nos ácidos carboxílicos, nas amidas, etc. A frequência de vibração de deformação axial da ligação C=H dá um vale forte entre 1630 e 1850  $\text{cm}^{-1}$  [58]. A localização exata do vale depende se ele é originário de uma cetona, de um aldeído, de um ácido carboxílico, éster ou amina (fig. 23). A tabela 4 mostra a frequência de absorção de alguns grupos funcionais.

**Tabela 4: Frequência de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) de alguns grupos funcionais**

Ligação	Função	Faixa de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
-O-H	Álcool, fenol, enol, ácido carboxílico	3600 – 3200, aguda aberta
-R <sub>2</sub> NH	Aminas secundárias, 1 banda	3400 – 3140, média
-NH <sub>2</sub>	Aminas primárias, 2 bandas	3400 – 3350, média
-C-H	Em alcanos	2962 – 2853, forte
-C-H	Em alcenos	3095 – 3010
-CO-C-H	Em aldeídos	2900 – 2800, 2700 – 2775
-C≡C, C≡N	Alcinos e nitrilas	2500 – 2000
R <sub>2</sub> C=O	Em carbonilas	1630 – 1850
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	Em alcenos	1680 – 1650
-C=C-	Em aromáticos	1600 – 1650, 1450 – 1500

Fonte: [58].

**Figura 23: Bandas de absorção de carbonilas em algumas funções**



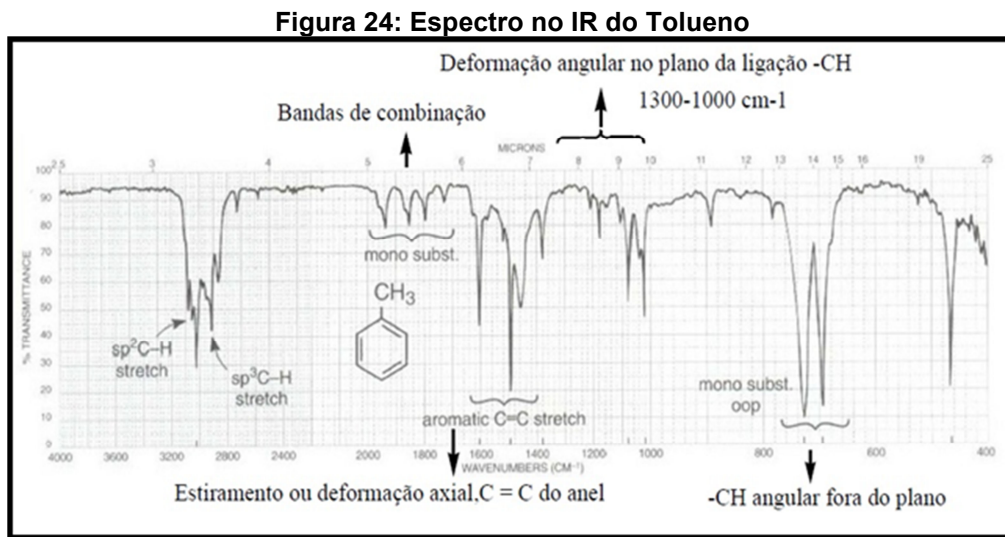
Fonte: Adaptado de [58].

A região de absorção  $900\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  é a de núcleos aromáticos, onde as bandas fortes nesta região indicam a presença da vibração de deformação angular fora do plano de C-H de aromáticos. A confirmação do anel aromático pode ser feita na região de  $1600\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ , através da banda de absorção da ligação C=C do anel. A região de absorção de grupos funcionais de nitrilas e alcinos são em  $2300\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ ; as bandas fortes ou médias nesta região indicam a presença da absorção da ligação C≡N e C≡C de nitrilas e alcinos, respectivamente. A região de deformação axial de -C-O é em  $1200\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ ; bandas fortes nesta região indicam presença da ligação -C-O- de álcool e éteres [60].

### 3.3.1.3 Compostos aromáticos

Os espectros no IR de compostos que contenham em sua estrutura química anéis aromáticos apresentam bandas na região de  $2000\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ , as chamadas

bandas de combinação, e na região de 700-690  $\text{cm}^{-1}$  aparecem as bandas de absorção de  $-\text{CH}$  angular fora do plano, as quais trazem informações a respeito da posição dos substituintes no anel. Na faixa de 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  estão localizadas as bandas das ligações  $\text{C}=\text{C}$  do anel. As ligações  $-\text{CH}$  da posição orto ao radical substituinte são responsáveis por uma banda de absorção angular fora do plano de  $-\text{CH}$ . As outras três ligações  $-\text{CH}$  do anel são responsáveis pela segunda banda de absorção angular fora do plano; ambas as bandas estão na faixa de 700-690  $\text{cm}^{-1}$  [56]. O espectro no IR de um composto que contém anel aromático pode ser observado na figura 24.



Fonte: Adaptado de [57].

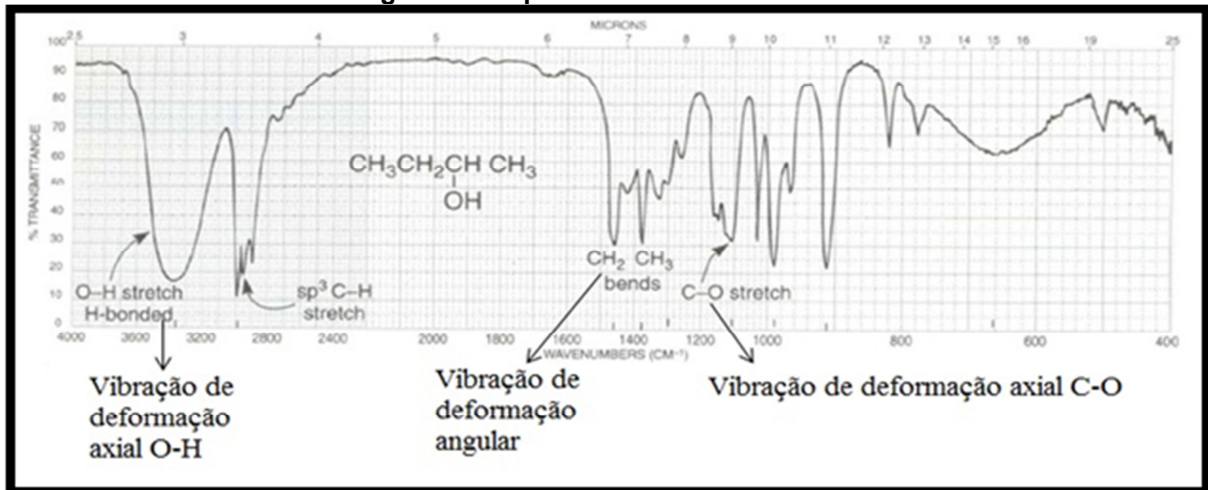
Ligações de  $-\text{CH}$  angular fora do plano do anel aromático com substituintes em meta são responsáveis por três bandas de absorção angular fora do plano de  $-\text{CH}$ . Tais bandas podem ser observadas no espectro no IR na região de 900 a 690  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.1.4 Álcoois e Fenóis

Álcoois e fenóis são compostos orgânicos que possuem uma ou mais hidroxilas ( $-\text{OH}$ ) ligadas a átomos de carbono saturado no caso dos álcoois, e hidroxilas ligadas diretamente ao anel benzênico no caso dos fenóis. As bandas características provêm da deformação axial  $\text{O}-\text{H}$  e  $\text{C}-\text{O}$ , pois estas vibrações são sensíveis à formação de ligação de hidrogênio. Os modos de deformação axial  $\text{C}-\text{O}$

e de deformação angular de O–H não são independentes e se acoplam com as vibrações de grupos adjacentes [60]. Podemos observar tais bandas nos espectros no IR do 2-butanol, na figura 25. Essas ligações fornecem também evidências diretas para a ligação de hidrogênio.

Figura 25: Espectros no IR do 2-butanol

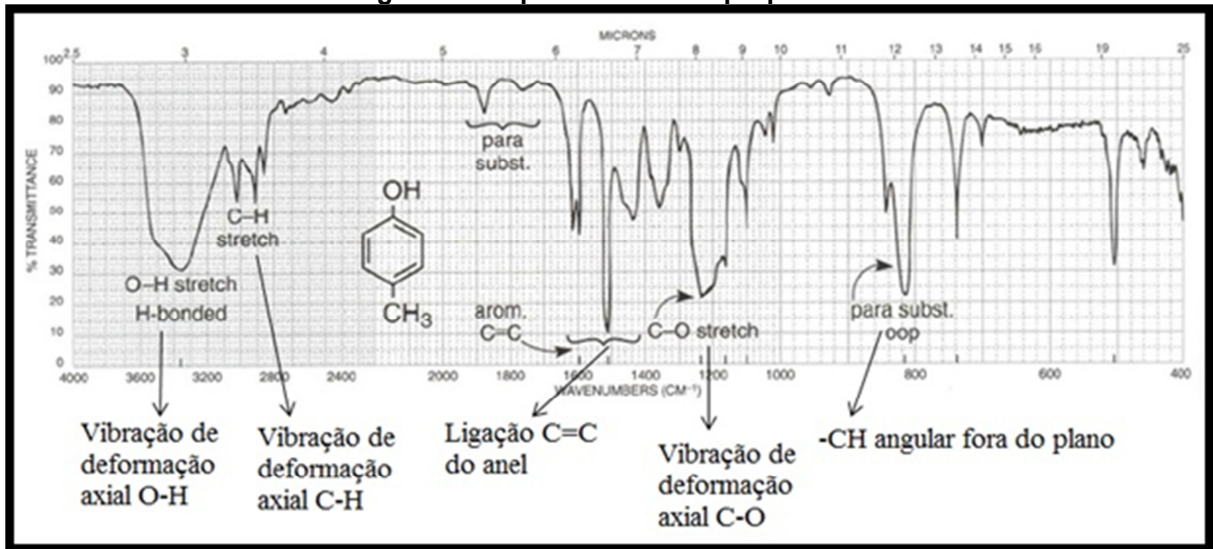


Fonte: Adaptado de [57].

### 3.3.1.5 Ácidos Carboxílicos

Os dímeros de ácidos carboxílicos produzem uma absorção de vibração de deformação axial do grupo hidroxila (–OH) de forma intensa e muito larga na região de 3300 – 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas aparecem superpostas com a banda da hidroxila. A banda de vibração de deformação axial da carbonila para os ácidos carboxílicos alifáticos saturados é aproximadamente na região 1760  $\text{cm}^{-1}$  [58]. Um exemplo desse espectro é mostrado na figura 26.

Figura 26: Espectro no IR do propanoico



Fonte: Adaptado de [58].

Como vimos nesta seção, é possível identificar vários grupamentos químicos a partir do espectro de absorção IR de uma molécula. Desta forma, a espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta fundamental no estudo de fotodegradação de compostos orgânicos. De fato, no processo de fotodegradação há uma modificação na estrutura química de compostos e algumas ligações características dos compostos investigados são modificadas, alterando, assim, o espectro na região do infravermelho da amostra em estudo. É importante salientar que existe uma rica fenomenologia associada ao espectro de absorção na região do infravermelho, em que uma série de características das moléculas pode influenciar o espectro. Contudo, este é um tema amplo e sua completa discussão foge ao escopo deste trabalho.

### 3.4 Ângulo de contato de líquidos em sólidos

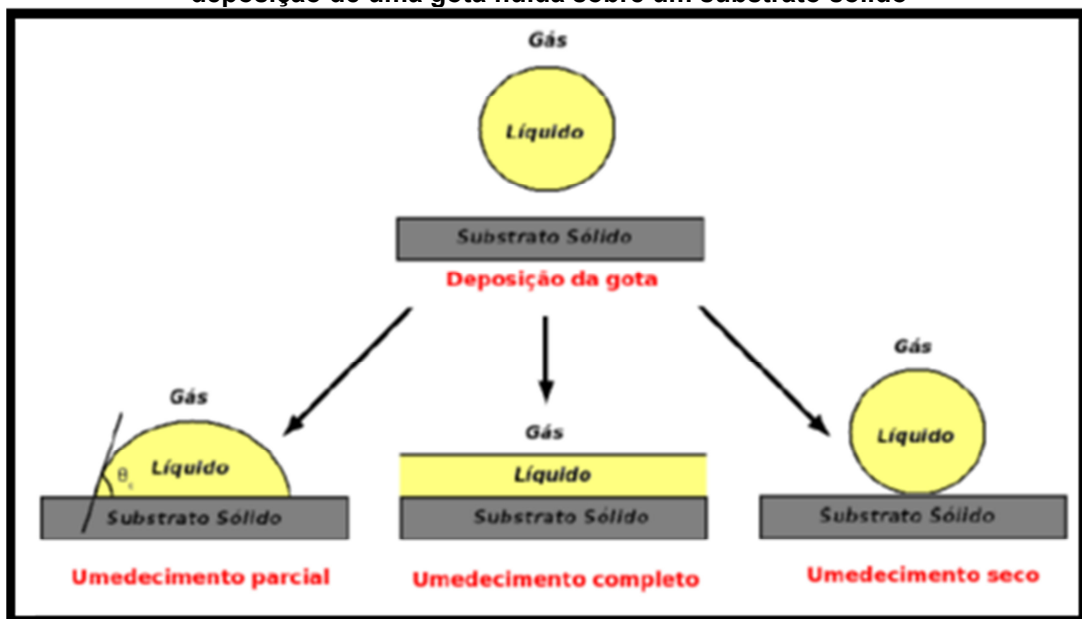
A modificação na estrutura molecular de filmes orgânicos por conta do processo de fotodegradação desempenha um papel fundamental nas propriedades interfaciais destes sistema. Em especial, o processo de fotodegradação altera a interação observada entre um substrato e um meio fluido. Dentro deste contexto, esta seção é dedicada à análise do comportamento de uma gota quando depositada em um substrato sólido, na presença de um gás.

Quando uma gota é depositada em um substrato sólido, três regimes distintos podem ocorrer: a molhagem completa, parcial ou seca. Na molhagem completa, a

gota forma um filme espesso e o ângulo de contato  $\theta_E$  é nulo. Já na molhagem parcial, uma pequena parte do fluido é adsorvida na superfície sólida e a gota adquire um formato de calota esférica, caracterizada pela existência de um ângulo de contato  $\theta_E$  entre a tangente da gota e a superfície do substrato; por fim, na molhagem a seco, o líquido é repelido pelo sólido e não o umedece [65-67]. Um esquema com tais regimes pode ser observado na figura 27. O tipo de regime em um determinado experimento depende da interação efetiva entre as moléculas do fluido e do substrato sólido.

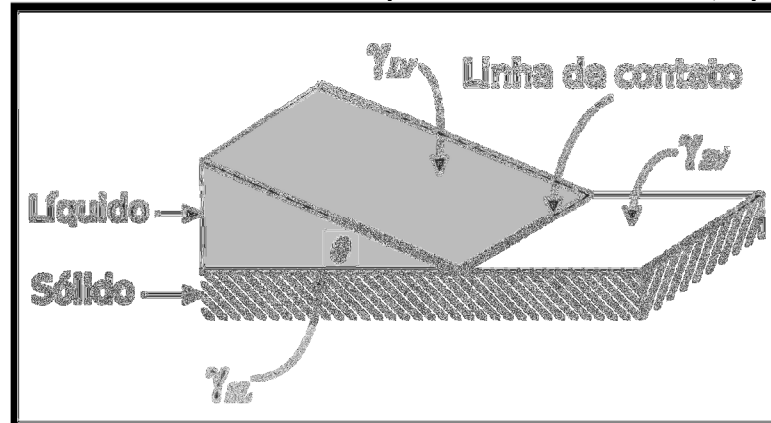
Na molhagem parcial, há a formação da chamada linha de contato ( $L$ ), que é definida como a linha que delimita os meios sólido, líquido e gasoso, que pode ser melhor compreendida através do esquema representativo, na figura 28.

Figura 27: Representação dos regimes parciais, completo e seco, que podem ocorrer após a deposição de uma gota fluída sobre um substrato sólido



Fonte: [68].

Figura 28: Líquido umedecendo o substrato sólido e exibindo um ângulo de contato  $\theta$ , onde podemos identificar a linha do contato L que delimita o meio sólido, líquido e gasoso



Fonte: [66].

Se considerarmos que o sistema está em equilíbrio, ou seja, a linha de contato não se movimenta, a descrição do fenômeno de molhagem pode ser feita por meio da equação de Young, onde estão relacionados o valor para o ângulo de contato de equilíbrio e as densidades superficiais de energia em cada interface, chamadas de tensões superficiais.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.31)$$

onde  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial na interface líquido/gás,  $\gamma_{SV}$  é a tensão superficial na interface sólido/gás e  $\gamma_{SL}$  é a tensão superficial na interface sólido/líquido. Lembrando que a equação de Young é válida somente no sistema em equilíbrio e é adequada somente para caracterizar superfícies planas e lisas. No entanto, a maioria das situações onde ocorre esse fenômeno de molhagem corresponde a situações fora do equilíbrio.

### 3.4.1 Interação na interface sólido-líquido

O fenômeno de molhagem é fortemente influenciado pelas forças intermoleculares tais como as interações coesivas, que mantêm as moléculas de um líquido unidas, e as interações adesivas entre o líquido e o sólido, que determinam o comportamento de molhagem [67; 69]. Logo, a afinidade do fluido com o substrato ou dois fluidos depende das interações intermoleculares entre os meios envolvidos.



As interações de Coulomb, por exemplo, são muito fortes e de longo alcance, dominando o processo de molhagem quando há o envolvimento de superfícies ou líquidos carregados [69]. A interação coulombiana pode ser de dois tipos: atrativa ou repulsiva. As interações atrativas favorecem uma molhagem completa ou uma molhagem parcial com um pequeno ângulo de contato ( $\theta_E \ll 90^\circ$ ); já as interações repulsivas têm uma tendência a uma molhagem parcial com um ângulo de contato alto ( $180^\circ < \theta_E < 90^\circ$ ) ou de uma molhagem seca [70].

Outra interação que pode ser observada é as interações das moléculas orgânicas que apresentam um dipolo elétrico efetivo, mesmo não exibindo uma carga elétrica líquida, chamada de moléculas polares. Tais moléculas têm como característica o fato de não serem centro-simétricas. As moléculas polares de uma amostra fluída podem interagir com outras moléculas polares ou íons de um substrato, afetando diretamente o processo de molhagem [69].

A interação entre moléculas polares também faz com que as moléculas se orientem para minimizar a energia potencial de interação, resultando em uma interação efetiva de curto alcance entre os dipolos. Se a configuração espacial entre os momentos de dipolo permanente de duas moléculas são  $\mu_1$  e  $\mu_2$ , o potencial efetivo é:

$$V(r_{12}, \theta_1, \theta_2, \phi) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r r_{12}^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi) \quad (3.32)$$

onde  $\theta_1, \theta_2$  são os ângulos polares entre as moléculas,  $\phi$  é o ângulo de rotação ao redor do eixo definido entre os centros moleculares,  $\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica no vácuo,  $\varepsilon_r$  é a permissividade do meio e  $r_{12}$  é a distância entre os centros moleculares, que é muito maior que o comprimento molecular.

A interação entre dipolos é mais fraca do que a interação entre íons, uma vez que decai com  $1/r_{12}^3$ . A equação 3.35 estabelece que a interação entre as moléculas é válida para dipolos fixos; o potencial de interação obtido, em sistemas reais, decai com  $1/r_{12}^6$  e resulta da presença de vários graus de liberdade no sistema [69].

É importante frisar que fluidos formados por moléculas que contêm um dipolo elétrico efetivo apresentam um caráter hidrofílico, ou seja, possuem afinidade com a água, que é formada por moléculas polares. Como já visto anteriormente, a

interação entre dipolos tende a gerar uma configuração que minimiza a energia livre do sistema. Os sistemas formados por moléculas apolares apresentam um caráter hidrofóbico, ou seja, não possuem afinidade com a água. Logo, quando moléculas apolares interagem com moléculas polares ou íons, a configuração de equilíbrio é aquela que reduz as deformações nos orbitais moleculares durante a formação do dipolo induzido. Pelo caráter hidrofílico ou hidrofóbico de fluidos e substratos, é possível estimar o comportamento a ser observado durante o fenômeno de molhagem.

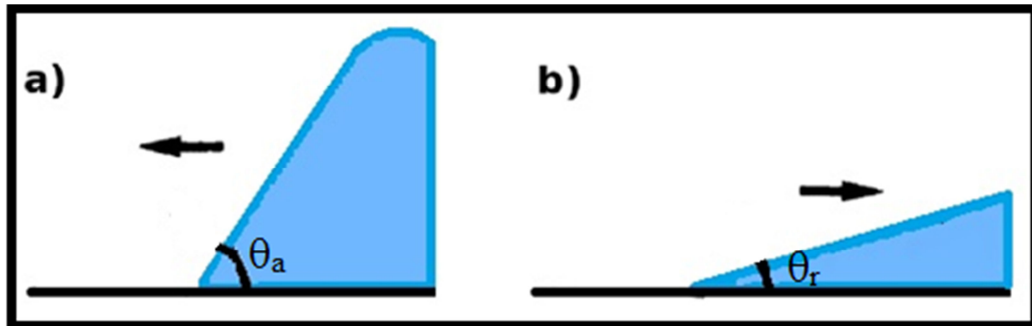
As forças intermoleculares e de dispersão entre moléculas apolares consideram a existência de oscilações momentâneas na nuvem eletrônica de um átomo, e dá origem a um dipolo temporário na molécula, que, por sua vez, varia rapidamente de forma que a sua média temporal é nula. No entanto, o campo elétrico gerado por este dipolo momentâneo induz a formação de outros dipolos em moléculas próximas, surgindo forças dispersivas de natureza atrativa entre moléculas com polaridade induzida. Tal interação está presente em meios fluidos moleculares e desempenham um papel imprescindível nas propriedades dos gases e líquidos, filmes finos, na adesão e na tensão superficial, adsorção, molhagem [71; 75], entre outros. As interações de dispersão são de longo alcance e devem ser repulsivas em distâncias pequenas [67; 69].

### 3.4.2 Histerese do ângulo de contato

Como já visto, o fenômeno de molhagem está associado à deposição de um fluido sobre o substrato e é caracterizado de acordo com o seu ângulo de contato. A histerese é a diferença entre os ângulos de contato de avanço e recuo. Ângulo de contato de avanço é quando o líquido se espalha quase que totalmente sobre a superfície do substrato, ou seja, o ângulo de contato diminui ( $\theta_a$ ). Se o líquido se contrai sobre o substrato, o ângulo de contato aumenta e é chamado de ângulo de contato de recuo ( $\theta_r$ ). Tais situações estão representadas na figura 29. Em muitos casos, é considerado que o fenômeno de molhagem ocorre em superfícies sólidas lisas, quimicamente homogêneas e que não exibem adsorção. Neste sólido ideal, os ângulos de contato de avanço e recuo são os mesmos. No entanto, em situações reais, alguns fatores como rugosidade, heterogeneidade química e adsorção na

superfície podem influenciar na dinâmica do ângulo de contato, de forma que os ângulos de contato de avanço e recuo sejam distintos [65; 66; 69].

**Figura 29: Representação do ângulo de contato a) de avanço e b) de recuo. A seta indica o sentido do movimento da linha de contato**

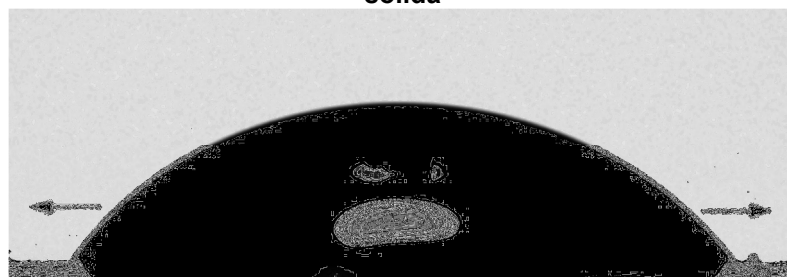


Fonte: Autor, 2013.

### 3.4.3 Teoria Cinético-Molecular

A teoria cinético-molecular descreve a ação do fenômeno de molhagem considerando processos moleculares que ocorrem nas entorno da linha de contato. Tal modelo estabelece como as propriedades de adsorção da superfície e viscosidade do fluido influenciam no movimento da linha de contato. Ou seja, o modelo determina qual é a conexão entre os parâmetros que definem a velocidade da linha de contato e a variação do ângulo de contato com o tempo, de acordo com a figura 30.

**Figura 30: Imagem de uma gota fluida espalhando, na direção das setas, sobre uma superfície sólida**



Fonte: [68].

Se a linha de contato move-se na direção das setas, como demonstrado na figura 30, as moléculas do fluido na interface líquido/sólido superam uma barreira de potencial para deslocar-se de um sítio para outro, representado na figura 31, onde

$\epsilon_+$  é a diferença de energia entre o estado inicial e o estado ativado, e  $\epsilon_-$  é diferença de energia entre o estado final e o estado ativado.

**Figura 31:** Representação da barreira de potencial entre os estados inicial e final.  $\epsilon_+$  é a diferença de energia entre o estado inicial e ativado e  $\epsilon_-$  é diferença de energia entre o estado final e ativado



Fonte: [68].

Usando a teoria para processos termicamente ativados de Eyring que estabelece as taxas de ocupação dos sítios do substrato em termos de  $\epsilon_+$  e  $\epsilon_-$ , é possível mostrar que a velocidade da linha de contato é dada por

$$v = \frac{2k_s^0 h \lambda}{\eta_L v_L} \sinh \left[ \left( \frac{\gamma}{n k T} \right) - (\cos \theta^0 - \cos \theta) \right] \quad (3.33)$$

onde  $\lambda$  é a distância média entre os sítios adsorvidos,  $h$  é a constante de Planck,  $v_L$  é o volume da molécula do fluido,  $k_s^0$  é taxa de ocupação dos sítios,  $\gamma$  é a tensão superficial e  $n = 1/\lambda^2$  é o número de sítios por unidade de área.  $\theta$  é o valor do ângulo de contato no instante  $t$  e  $\theta_0$  é o ângulo de contato de equilíbrio. Os detalhes da dedução da equação acima podem ser encontrados no apêndice A.

A conexão entre a velocidade da linha de contato e a taxa de variação do ângulo de contato pode ser obtida geometricamente, dependendo do formato apresentado pela gota, que pode ser de calota esférica, semiesférica ou semielipsoidal [76]. Se considerarmos que o formato da gota é de uma calota esférica, o volume da gota é:

$$V = \frac{\pi}{3} \frac{r^3}{\sin^3 \theta} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (3.34)$$

Adotando um volume constante, veremos que a solução da equação 3.34 para  $r$  é:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = -\frac{\partial \theta}{\partial t} \left( \frac{3V}{\pi} \right)^{1/3} \frac{(1 - \cos \theta)^2}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{1/4}} \quad (3.35)$$

Mas a taxa de variação do raio da base da gota é dada pelo deslocamento da linha de contato, temos que  $\partial r / \partial t = v$ . Se igualarmos as equações 3.33 e 3.35, teremos:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -a \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{1/4}}{(1 - \cos \theta)^2} \sinh[b(\cos \theta^0 - \cos \theta)] \quad (3.36)$$

sendo:

$$a = \left( \frac{\pi}{3V} \right)^{1/3} \frac{2k_S^0 \lambda}{\eta_L v_L} \quad (3.37)$$

$$b = \frac{\gamma}{2nkT}$$

A solução da equação 3.36 nos permite a realizar um ajuste do modelo para os resultados experimentais para ângulo de contato em função do tempo. Diversos trabalhos mostram que a teoria cinética molecular consegue descrever o fenômeno de molhagem, obtendo valores de  $k_S^0$  e  $\lambda = 1/\sqrt{n}$  muito próximos dos obtidos experimentalmente. No capítulo 5, será utilizada a teoria cinética molecular para estimar a variação na densidade de energia superficial nos substratos à base de filtros solares a partir da variação temporal do ângulo de contato, medidos usando a técnica de tensiometria óptica.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Introdução

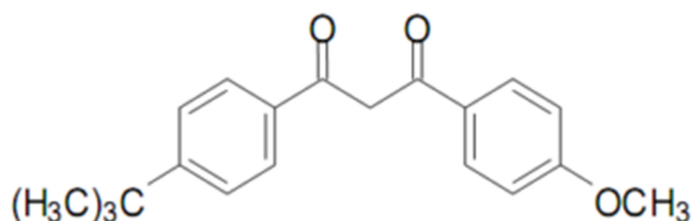
Nos primeiros capítulos foram apresentados os conceitos básicos necessários para a compreensão deste trabalho. A próxima etapa consiste em descrever a preparação das amostras e os procedimentos experimentais utilizados para a realização do mesmo.

### 4.2 Preparação das Amostras

Os principais filtros solares orgânicos pertencem às famílias químicas derivados do ácido p-aminobenzóico (PABA), ácido cinâmico, ácido salicílico, que são eficazes para proteção contra as radiações UVB, e derivados da cânfora, ácido fenilbenzimidazol, benzofenonas, antranilatos, dibenzoilmetano e octocrileno, eficazes para proteção contra as radiações UVA [40]. Neste trabalho foram utilizados três filtros solares orgânicos, a avobenzona (AVO), benzofenona – 3 (BZ-3) e p-metoxicinamato de octila (MCO).

A AVO atua na região UVA, tendo uma absorção máxima em 358nm. É bastante utilizada em associação com filtros UVB, por exemplo, o MCO, e em produtos de uso diário para cuidados da pele e fotoprotetores. A figura 32 mostra a fórmula química da AVO.

Figura 32: Estrutura química da avobenzona (AVO)

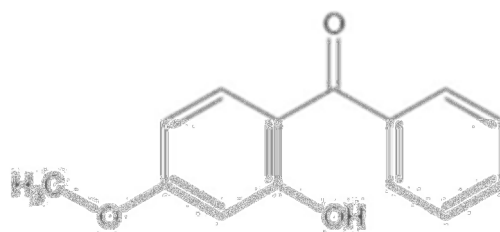


Fonte: [77].

A benzofenona é uma cetona aromática muito importante na fotoquímica orgânica, perfumaria e síntese orgânica. É uma substância cristalina branca com odor de rosas, insolúvel em água e com ponto de fusão em 47,5°C e ponto de ebulição em 305°C. Esta substância pode agir também como filtro óptico, pois a

radiação ultravioleta incidente é capaz de excitar esta molécula e na volta para o seu estado fundamental ela emite energia em forma de calor para o meio ambiente. Isto é possível pelo fato que a benzofenona possui seus estados de singlete e tripleto muito próximos entre si. Esta substância é também utilizada em produtos como sabonetes para a prevenção de degradação da pele pela luz solar e em embalagens plásticas para proteger o produto contra os raios ultravioleta. O BZ-3 (fig. 33) é uma molécula hidrofóbica, insolúvel em veículos aquosos como hidrogéis e óleo mineral, sendo solúvel em acetona, álcool etílico, acetato de etila e álcool isopropílico. Possui massa molar relativamente baixa, 228,2 g/mol, e ponto de fusão em 63°C.

Figura 33: Estrutura química da benzofenona – 3 (BZ-3).

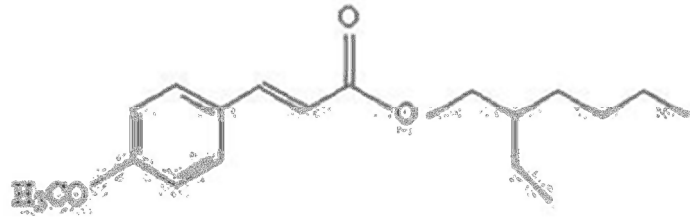


Fonte: [78].

O *p*-metoxicinamato de octila ou *p*-metoxicinamato de 2-etil-hexila (MCO) é um filtro solar químico derivado de cinamato que absorve na faixa do UVB, apresentando uma absorção máxima em 310nm. Na estrutura molecular dos cinamatos há uma instauração extra conjugada com o anel aromático e o grupamento carbonila que permite uma maior distribuição eletrônica. A energia capaz de gerar essa transição eletrônica corresponde a aproximadamente 305nm. Com a presença do grupamento 2-etilhexil no carbono 8 da molécula do MCO, há uma diminuição da sua solubilidade em água aumentando a substantividade das formulações fotoprotetoras que o contém [39]. A sua estrutura química está representada na figura 34.

O MCO foi desenvolvido na década de 1950 e atualmente é empregado na maioria dos filtros solares, tendo poucos relatos sobre casos de reações de fotoalergias e fotosensibilizações induzidos por esta molécula [79]. É um líquido oleoso, transparente, levemente amarelado, inodoro, insolúvel em água, solúvel em etanol e óleo mineral. Seu peso molecular é 290,4 g/mol e o ponto de ebulição está na faixa de 185-195° C a 1,0 mbar [80; 81].

**Figura 34: Estrutura do p-metoxicinamato de octila (MCO)**



Fonte: [78].

As amostras dos filtros solares utilizadas neste trabalho foram cedidas pela professora Camila Braga Dornelas e confeccionadas por sua aluna Tamires Andrade, ambas da Escola de Enfermagem e Farmácia da Universidade Federal de Alagoas. Os filtros solares foram incorporados em uma formulação-base a uma concentração de 2,5%; esta formulação-base foi gentilmente cedida pela Farmácia FHN, localizada em Maceió - AL.

#### **4.2.1 Preparação das amostras para medidas de espectroscopia de absorção UV-VIS**

Na espectroscopia UV-VIS, utilizamos dois métodos distintos. Um deles é o método desenvolvido por Mansur, citado na seção 2.5.2, amplamente utilizado nas indústrias cosméticas e em estudos para a determinação do FPS dos filtros solares.

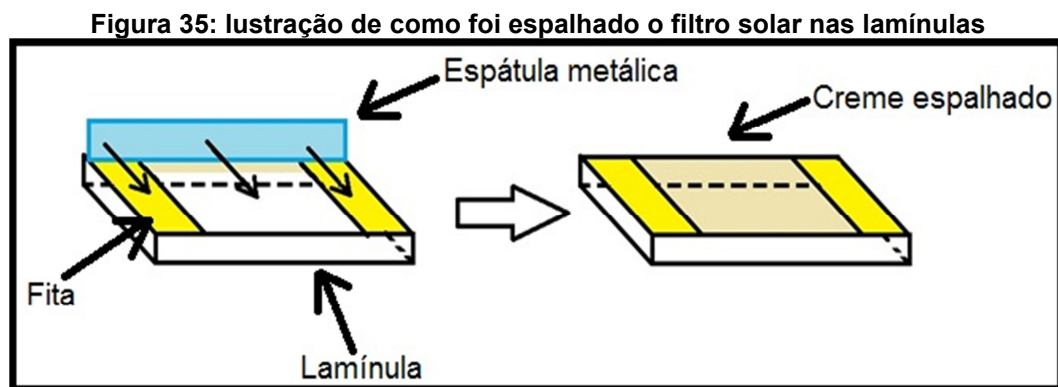
Tal método consiste em preparar uma solução do filtro solar em etanol p.a.. Para o preparo, pesamos 0,5 g da amostra e transferimos para um balão volumétrico de 100,0 mL que continha 30 mL de etanol p.a., solubilizamos e completamos o volume com o mesmo solvente. A concentração desta solução é de 5 mg/mL. Após, pegamos 1,0 mL desta solução e transferimos para um balão volumétrico de 25,0 mL. Completamos o volume deste balão com o etanol p.a. e homogeneizamos a solução. A concentração final obtida é de 0,2 mg/mL. Transferimos esta solução para uma cubeta de 1 mm e realizamos a medida de absorção UV-VIS na região de 200 a 400 nm para todas as amostras. Utilizamos como linha de base o creme base das amostras, em que este foi preparado do mesmo modo.

O outro método utilizado, proposto por nós, consiste em espalhar a amostra em uma lamínula, após ela ser devidamente limpa como será descrita na seção 4.2.3. Podemos observar o esquema representativo de como foi espalhada a amostra na figura 35. Utilizamos lamínulas, pois a sua espessura é muito pequena e



com isso conseguimos obter uma mínima interferência nos espectros de absorção no UV-VIS. Não foram utilizadas lâminas pelo fato de que o vidro tem uma alta capacidade de absorver nesta região, o que, para nós, é indesejável.

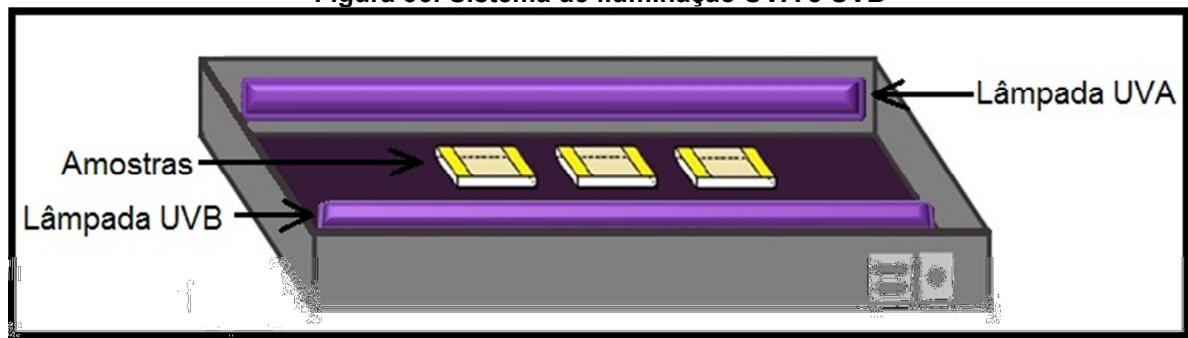
Para obtermos um filme fino da amostra, colocamos nas laterais das lamínulas uma fita (Scocht Magical 3M) com espessura de 50  $\mu\text{m}$  e com o auxílio de uma espátula metálica com a lateral reta foi espalhada a amostra em forma de creme. Deixamos descansar por 15 minutos e efetuamos a primeira absorção ( $t=0$  min); após, a mesma amostra foi submetida à exposição de radiação UVA e UVB por 60, 120, 180 e 240 minutos e efetuamos a medida de absorção. A linha de base foi o espectro de absorção da lamínula. As medidas foram feitas em triplicata.



Fonte: Autor, 2013.

O sistema de iluminação UVA e UVB foi montado no Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e consiste em uma caixa completamente fechada com as paredes internas pretas, contendo em suas laterais duas lâmpadas: uma lâmpada que chamamos de UVA que emite radiação na faixa de 350nm, lâmpada UVA 350nm 30W, da SCT; e uma lâmpada UVB, Medical Broadband TL 12 40 W UVB, da Philips, que emite radiação na faixa de 290 a 315nm, como podemos observar na figura 36.

**Figura 36: Sistema de iluminação UVA e UVB**



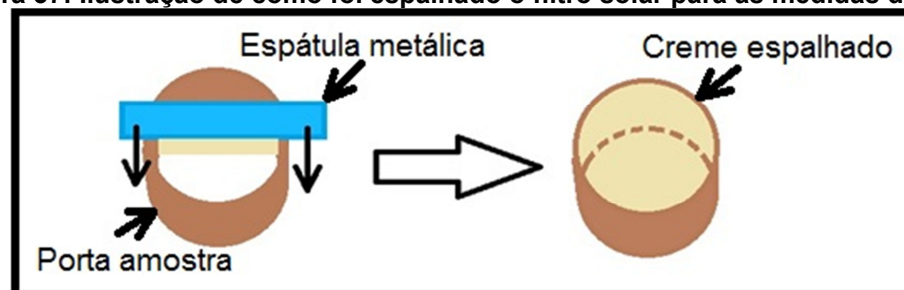
Fonte: Autor, 2013.

Este método para espalhar o creme foi utilizado nas três técnicas deste trabalho. Optou-se por fazer filmes finos dos cremes, pois na espectroscopia de absorção e no infravermelho conseguimos obter um resultado mais claro; e na tensiometria óptica, quando feita com uma camada mais espessa, a amostra absorvia o fluido, obtendo, assim, um erro na medida. Nas próximas seções serão mais bem descritas como foi feito o preparo das amostras para cada técnica.

#### **4.2.2 Preparação das amostras para medidas de espectroscopia no infravermelho - FTIR**

Para o preparo das amostras utilizamos o porta-amostras do equipamento de espectroscopia no infravermelho, que é no formato de um anel; cobrimos uma das extremidades deste anel com filme PVC, tomando cuidado para que o filme ficasse o mais esticado possível; após, foi aplicada uma fina camada do filtro solar sobre a superfície do filme de PVC, como podemos observar na figura 37.

**Figura 37: Ilustração de como foi espalhado o filtro solar para as medidas de FTIR**



Fonte: Autor, 2013.

Deixamos descansar por 15 minutos e realizamos as medidas do tempo zero ( $t=0$  min); após, foram feitas as medidas para os tempos 60, 120, 180 e 240 minutos

das amostras expostas à radiação UVA e UVB. Essa exposição foi feita da mesma maneira já relatada na seção 4.2.1. Neste método também foram feitas amostras em triplicata.

#### **4.2.3 Preparação das amostras para medidas de tensiometria óptica - Goniometria**

Para esta técnica, utilizamos um equipamento chamado Goniômetro, que será descrito com maiores detalhes na seção 4.5. Por este equipamento ser muito sensível e depender, como já vimos no capítulo 3, da superfície da amostra para obter bons resultados, tivemos que tomar muito cuidado ao limpar as lâminas para evitar alguma influência nas medidas. A limpeza das lâminas foi feita da seguinte maneira:

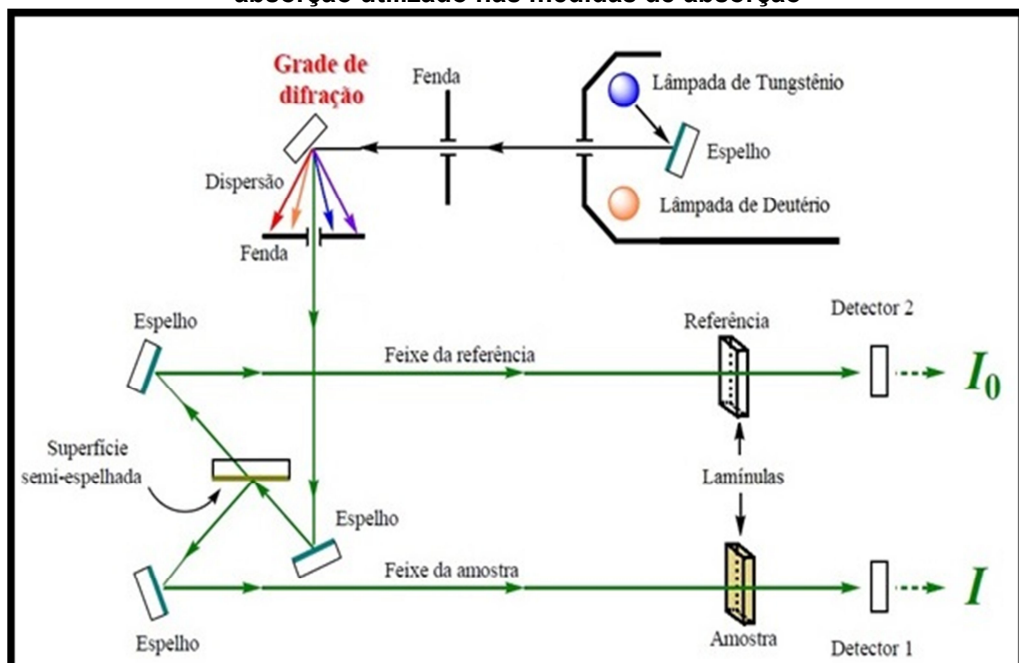
- Em um becker de vidro, fizemos uma solução de água destilada com detergente. Colocamos algumas lâminas e deixamos no banho ultrassônico por 30 minutos.
- Enxaguamos com água destilada uma a uma as lâminas.
- Em outro becker de vidro, agora com acetona, levamos as lâminas novamente para o banho ultrassônico por mais 30 minutos.
- Após, enxaguamos as lâminas novamente uma a uma com água destilada.
- As lâminas foram levadas novamente para o banho ultrassônico por 30 minutos, mas agora em álcool etílico.
- As lâminas foram enxaguadas com água destilada, novamente uma a uma, colocadas para secar em uma placa de petri na estufa a 200°C por duas horas.
- Retiramos as lâminas da estufa e deixamos resfriar à temperatura ambiente. Nesta etapa, a placa de petri manteve-se fechada.

Após a limpeza, colamos nas laterais das lâminas uma fita para obtermos um filme fino, do mesmo modo já descrito na seção 4.2.1. Deixamos descansar e as medidas foram efetuadas da mesma maneira das outras técnicas, porém, nesta técnica foram feitas dez amostras para cada medida.

### 4.3 Medidas de Absorção

Como já visto no capítulo 3, as medidas de absorção nos ajudam a obter informações sobre possíveis transições eletrônicas que ocorrem em uma molécula orgânica por meio da redução da intensidade do feixe ao ser transmitido pelo material absorvedor, que nos dá a informação da absorbância que segue a Lei de Beer-Lambert já descrita. Para tais medidas utilizamos o Espectrofotômetro Lambda 1056, da marca Perkin Elmer. Este equipamento apresenta duas grades de difração que nos permite realizar as medidas de absorção em uma ampla faixa de comprimento de onda, variando de 200 a 3300nm. Devido ao objetivo deste trabalho ser avaliar a degradação dos filtros solares na faixa da região UV-VIS, as medidas foram restringidas ao intervalo de comprimento de onda de 200 a 450nm com resolução de  $1\mu\text{m}$  e abertura de fenda de  $2\mu\text{m}$ . A aquisição dos dados foi feita pelo *software* UV Winlab. O esquema simplificado sobre o funcionamento do espectrofotômetro utilizado encontra-se na figura 38.

**Figura 38: Aparato experimental simplificado do funcionamento do espectrofotômetro de absorção utilizado nas medidas de absorção**



Fonte: Autor, 2013.

A radiação gerada pela lâmpada de tungstênio, para análises na região UV-VIS, é dirigida em forma de feixe paralelo a uma grade de difração que dispersa o feixe de acordo com a frequência, onde conseguimos selecionar a frequência

desejada para efetuar as medidas. Este feixe constituído essencialmente pelos comprimentos de onda desejados é dividido em dois feixes por uma superfície parcialmente espelhada: um dos feixes atravessa a amostra e outro atravessa a referência. Cada um chega a um detector que mede a intensidade da radiação. Para minimizar o erro, utilizamos cubetas ou, no nosso caso, lamínulas o mais semelhante possível. Utilizamos então a razão entre a intensidade dos dois feixes ( $I/I_0$ ) neutralizando, assim, a maior parte dos erros da medida.

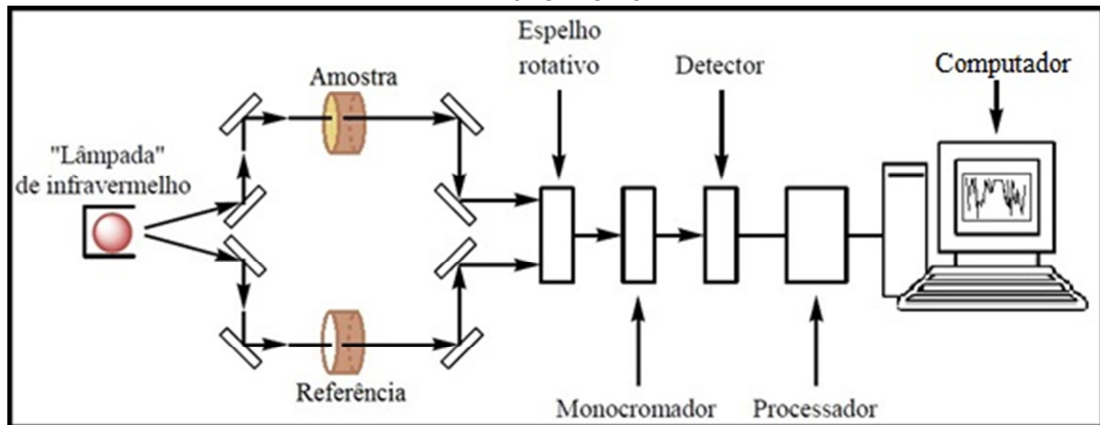
Foram realizadas medidas de absorção em triplicata dos três filtros solares utilizados neste trabalho, seguindo o método de Mansur, para tomarmos como referência, e do método proposto por nós onde medimos as amostras sem serem expostas e expostas a diferentes tempos na radiação UVA e UVB.

#### **4.4 Medidas de FTIR**

A fim de estudar as alterações químicas estruturais dos filtros solares associados à irradiação ultravioleta, espectros FTIR foram registados utilizando um espectrofotómetro Shimadzu IR Prestige-21, do Instituto de Química da Universidade Federal de Alagoas, na faixa de número de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho foram registados na transmissão modo 4  $\text{cm}^{-1}$  e com intervalos de 1 e 20 varreduras.

No equipamento, um raio monocromático de luz infravermelha atravessa a amostra, e parte da energia é absorvida pela molécula devido às transições entre os variáveis níveis de energia vibracionais existentes nas ligações presentes na molécula; desta forma, a quantidade de energia transmitida é registrada, como podemos observar no esquema representativo bem simplificado na figura 39.

**Figura 39: Aparato experimental simplificado do funcionamento do espectrofotômetro no infravermelho**



Fonte: Autor, 2013.

Repetindo esta operação ao longo da faixa de comprimentos de onda de interesse, um gráfico pode ser construído, com número de onda em  $\text{cm}^{-1}$  no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical.

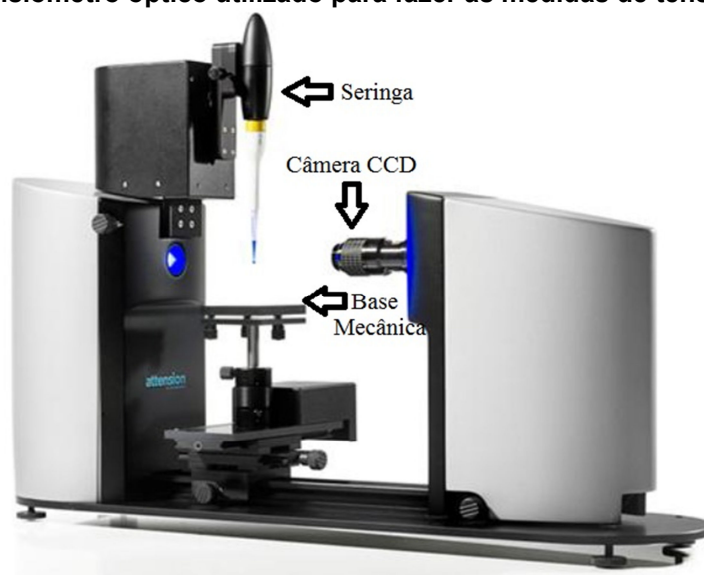
#### 4.5 Medidas de Goniometria

A goniometria analisa o formato da gota líquida quando depositada sobre um substrato sólido. A reprodução do perfil geométrico da gota está associada a algumas grandezas físicas que podem ser calculadas por meio de três métodos: de Young-Laplace, Polinomial ou Bashforth/ Adams. A escolha do método depende das propriedades do fluido e da simetria da gota. Nas nossas medidas foi escolhido o método de Young-Laplace para a determinação das propriedades físicas de interesse: ângulo de contato, tensão superficial e volume da gota. Para tal análise, é utilizado um equipamento chamado goniômetro, formado por uma câmera alinhada a uma base mecânica ajustável e um dispositivo para armazenamento e ejeção de líquido sobre um substrato (seringa micrométrica), como podemos observar na figura 40. No nosso estudo, utilizamos o tensiômetro óptico, *Optical Tensiometer*, modelo *Theta*, da *Attension*, que contém uma câmera CCD acoplada a uma placa de aquisição de dados, que permite a análise geométrica da gota por meio de um *software* especializado.

Em uma situação de equilíbrio, o uso do *software* permite estimar o perfil geométrico da gota, reproduzindo-o com uma curva teórica que melhor se ajusta à imagem obtida. A deposição da gota sobre o substrato é feita de acordo com o

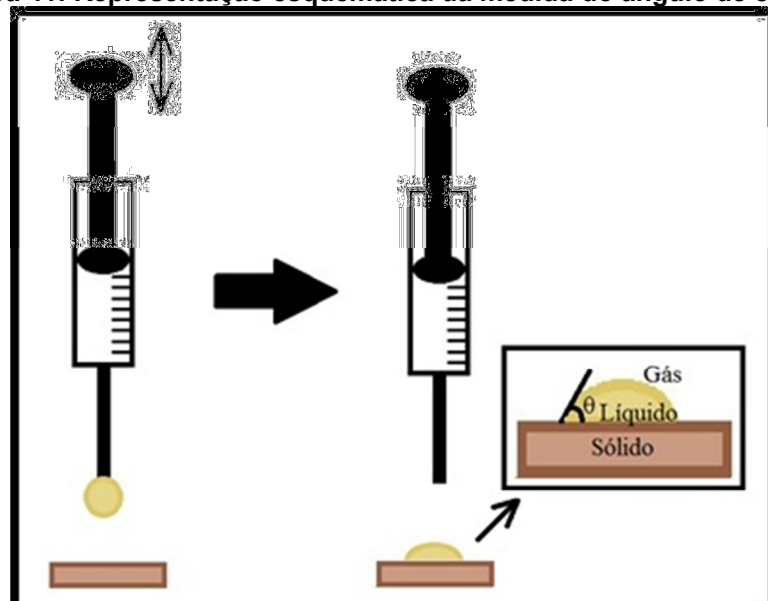
desenho esquemático da figura 41. A gota formada sobre o substrato é fotografada e sua forma geométrica pode ser analisada estimando as dimensões e o perfil da gota, traçando uma reta tangente ao perfil da gota nas proximidades da linha de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa. Na captação das imagens, os *frames* foram gravados em intervalos de 10 *ms*, obtendo, assim, o ângulo de contato formado ao longo do tempo. Tal descrição pode ser realizada por meio da Teoria Cinética-Molecular, podendo, então, obter o valor da energia livre de Gibbs de umedecimento e o número de sítios envolvidos durante o processo.

**Figura 40: Tensiômetro óptico utilizado para fazer as medidas de tensiometria óptica**



Fonte: Autor, 2013.

**Figura 41: Representação esquemática da medida do ângulo de contato**



Fonte: Autor, 2013.

Devemos lembrar de que há dois ângulos de contato que podem ser medidos, o da direita e o da esquerda. Devido a imperfeições na superfície do substrato, estes dois ângulos podem diferir e o valor do ângulo de contato deve ser considerado como a média aritmética dos dois. As técnicas apresentadas nesta seção são essenciais para a melhor compreensão dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, os quais serão apresentados na próxima seção.



## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Introdução**

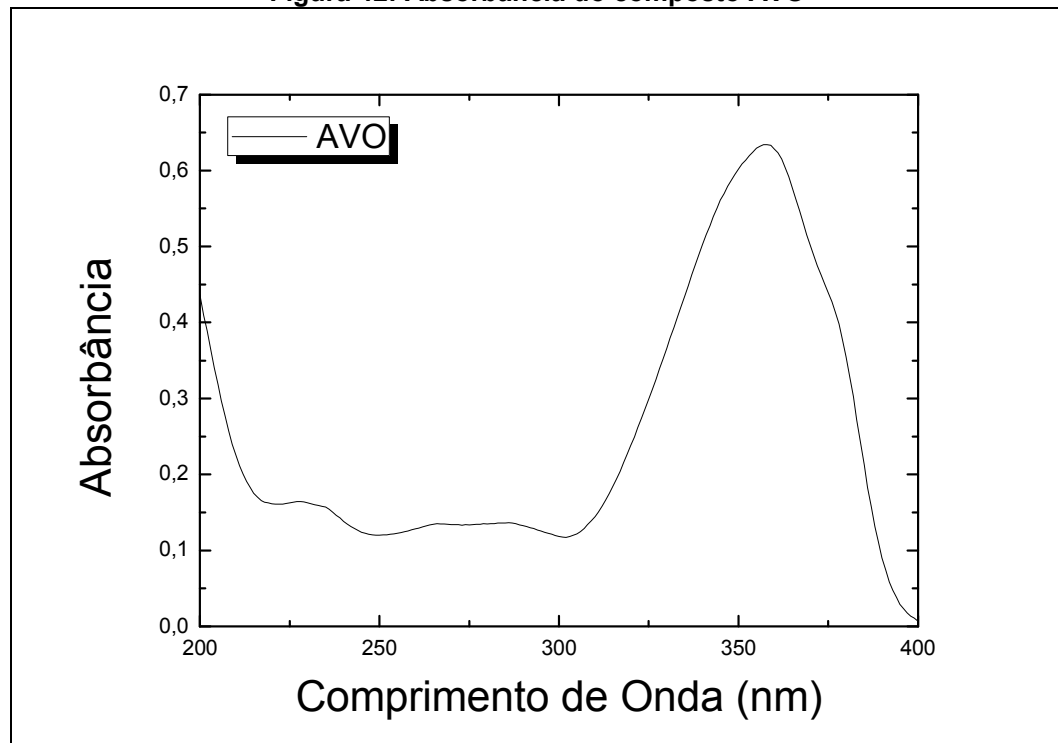
Como foi discutido nos capítulos anteriores, os processos de fotodegradação de bloqueadores solares ainda não foram completamente compreendidos, com poucos trabalhos sendo dedicados ao tema. Desta forma, o objetivo desta dissertação é realizar um estudo sistemático sobre a fotodegradação de três bloqueadores solares utilizados na formulação de filtros solares. A seguir apresentaremos os resultados obtidos nesta dissertação. Começaremos pelos resultados da espectroscopia de absorção, pois é a técnica mais utilizada nos estudos atuais sobre a degradação de compostos de filtros solares (AVO, BZ-3 e MCO). Como veremos, esta técnica produz resultados limitados na análise da fotodegradação *in vitro*, de forma que é necessário combiná-la com as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e a tensiometria óptica para obter resultados mais robustos.

### **5.2 Espectroscopia de Absorção**

#### **5.2.1 Medidas em solução etílica - Método de Mansur**

A espectroscopia de absorção para o método de Mansur, descrito na seção 4.2.1, foi realizada na faixa espectral de 200 a 400 nm. Estas amostras não foram expostas à radiação UVA e UVB, pois tais dados foram obtidos com a finalidade de comprovar a pureza das amostras utilizadas, onde obtivemos um espectro de absorção condizente com os encontrados na literatura para os filtros solares AVO, BZ-3 e MCO. Para essa técnica foram utilizadas amostras em triplicata, com os gráficos das médias das medidas de absorção sendo apresentados nas figuras 42, 43 e 44.

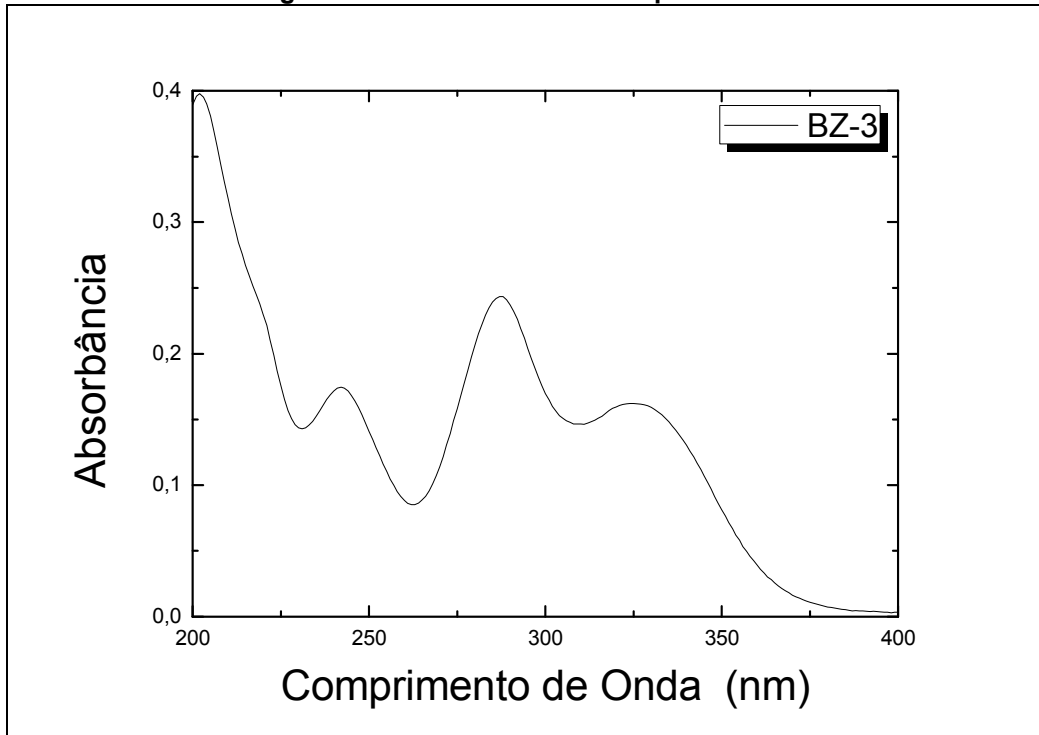
Figura 42: Absorbância do composto AVO



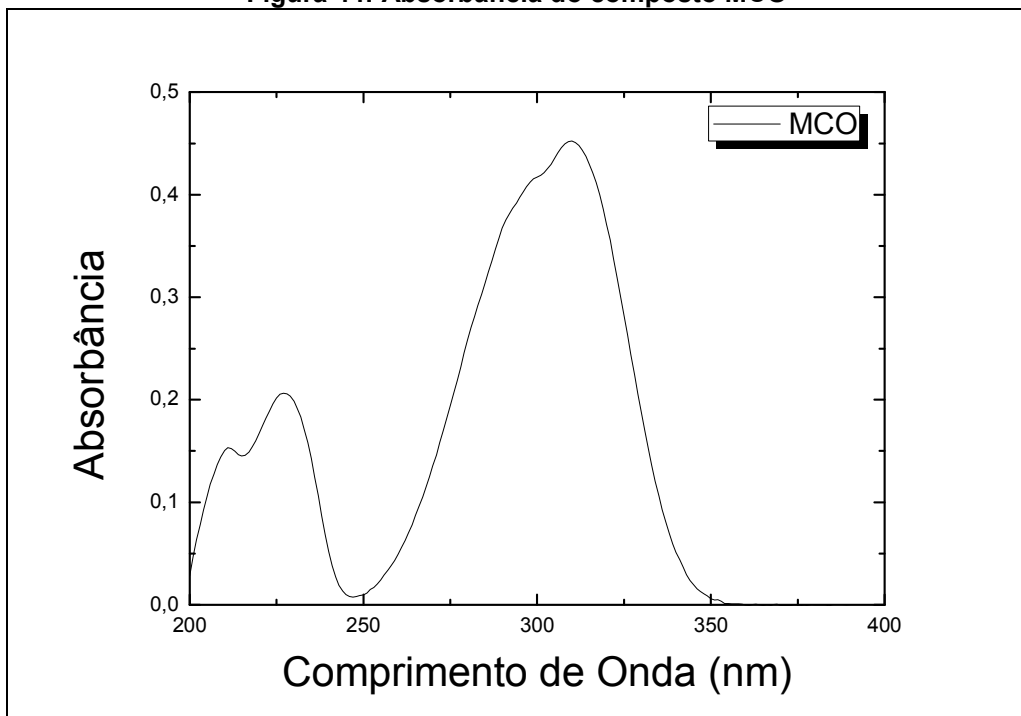
Fonte: Autor, 2013.

Como já visto nas seções anteriores e a figura 42 nos comprova, a AVO é um filtro solar químico, tendo uma absorção máxima em 358 nm, garantindo, assim, proteção contra a radiação UVA, que é uma das principais responsáveis pelo fotoenvelhecimento. Geralmente este filtro é utilizado em conjunto com outros filtros solares (o MCO, por exemplo) para melhorar a sua eficácia.

O BZ-3 (fig. 43) tem sua maior absorção em 290 nm, porém, ele também tem a capacidade de absorver na região de 240 nm e 320 nm. Isto faz com que este se torne um bom filtro, agindo tanto como filtro solar químico quanto filtro solar óptico, pois a radiação ultravioleta incidente é capaz de excitar esta molécula e, na volta para o seu estado fundamental, ela emite energia em forma de calor para o meio ambiente, como já vimos no capítulo 4.

**Figura 43: Absorbância do composto BZ-3**

Fonte: Autor, 2013.

**Figura 44: Absorbância do composto MCO**

Fonte: Autor, 2013.

O MCO (fig. 44) apresenta uma banda de absorção centrada em 230 nm e sua banda de absorção máxima centrada em 310 nm, como mostra a figura 44. Na sua estrutura molecular há uma insaturação extra conjugada com o anel aromático e

o grupamento carbonila que permite uma maior distribuição eletrônica quando excitado na faixa da radiação eletromagnética de 305 nm.

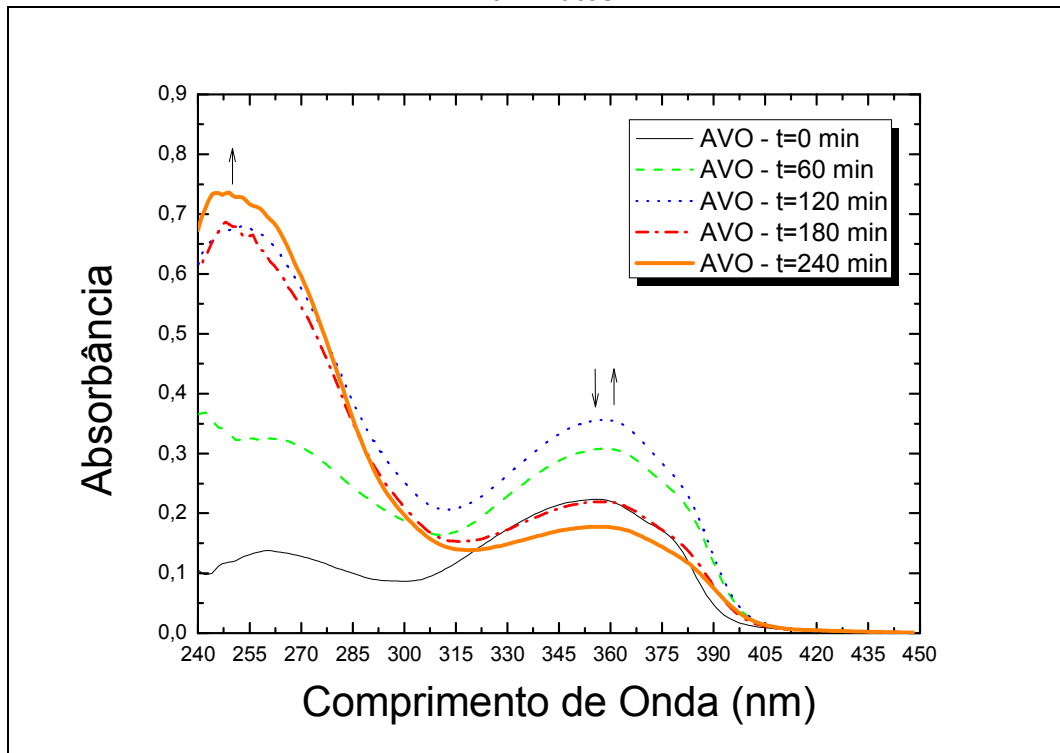
Os resultados obtidos para todos os filtros solares estão em concordância com os observados na literatura. É importante ressaltar que a ausência das medidas de fotodegradação para as amostras em solução etílica se deve ao fato que desejamos evitar os efeitos associados à polaridade do solvente na amostra. Além disso, o processo de fotodegradação dos filtros após a aplicação tópica ocorre na presença de oxigênio, de forma que o estudo desse processo em filmes finos parece ser mais adequado para este fim.

### **5.2.2 Medidas em Filmes**

Como foi descrito na seção 4.2.1, o método proposto neste trabalho consiste em analisar a absorção das amostras depositadas em lâminas sob a forma de filmes, no intervalo espectral de 200 a 450 nm. Contudo, devido à forte absorção das lâminas de vidro na região de 200 a 240 nm, houve uma saturação na resposta obtida, de forma que nos limitamos aos resultados obtidos na região de 240 nm a 450 nm.

Para a análise da degradação dos filtros solares sob irradiação UVA e UVB, os filmes foram expostos durante intervalos de tempo que variaram entre 0 e 240 minutos, conforme descrito na seção 4.2.1. Os resultados obtidos para o filtro solar AVO podem ser observados na figura 45.

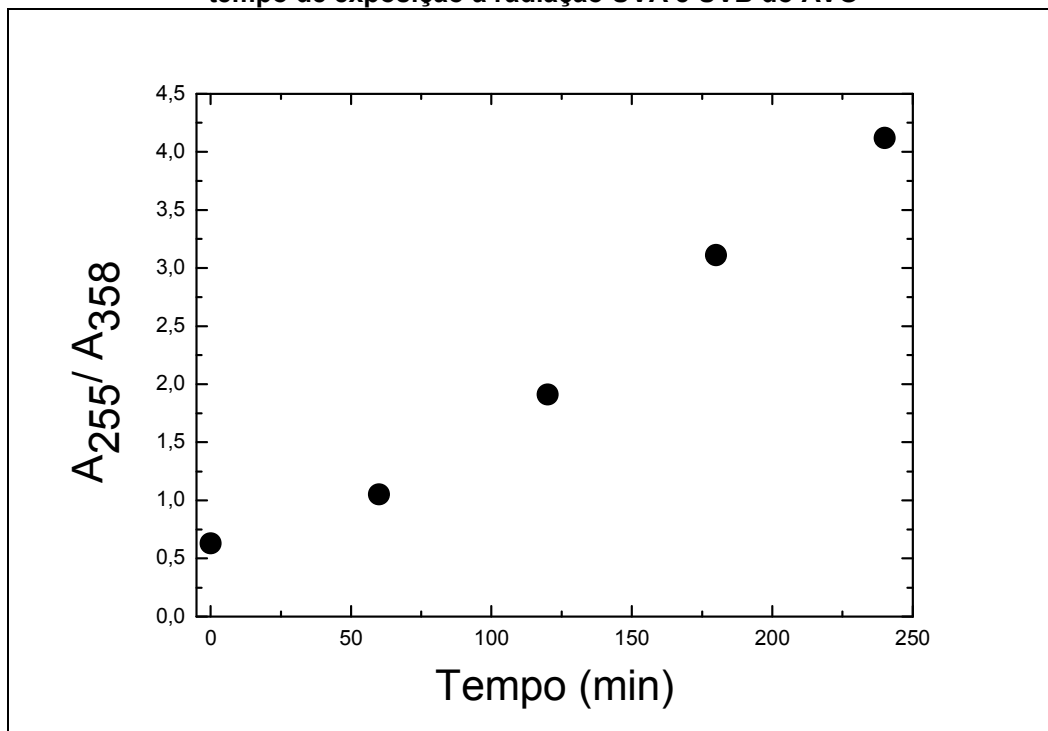
**Figura 45: Absorbância do AVO exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 minutos**



Fonte: Autor, 2013.

Pela figura 45, podemos ver que a banda máxima centrada em 358 nm da amostra tem um aumento relativo até 120 minutos de exposição à radiação UVA e UVB; após esse tempo há uma queda na sua intensidade. Já para a banda centrada em 260 nm, responsável pelas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel aromático da amostra, vemos que há um aumento gradativo na absorção da amostra para todos os tempos de exposição à radiação UVA e UVB. Para compreender melhor a variação na absorbância, fizemos um gráfico da relação entre as bandas de absorção em função do tempo, que se encontra na figura 46.

Figura 46: Relação entre as absorbâncias dos vales em 255 nm e 358 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do AVO



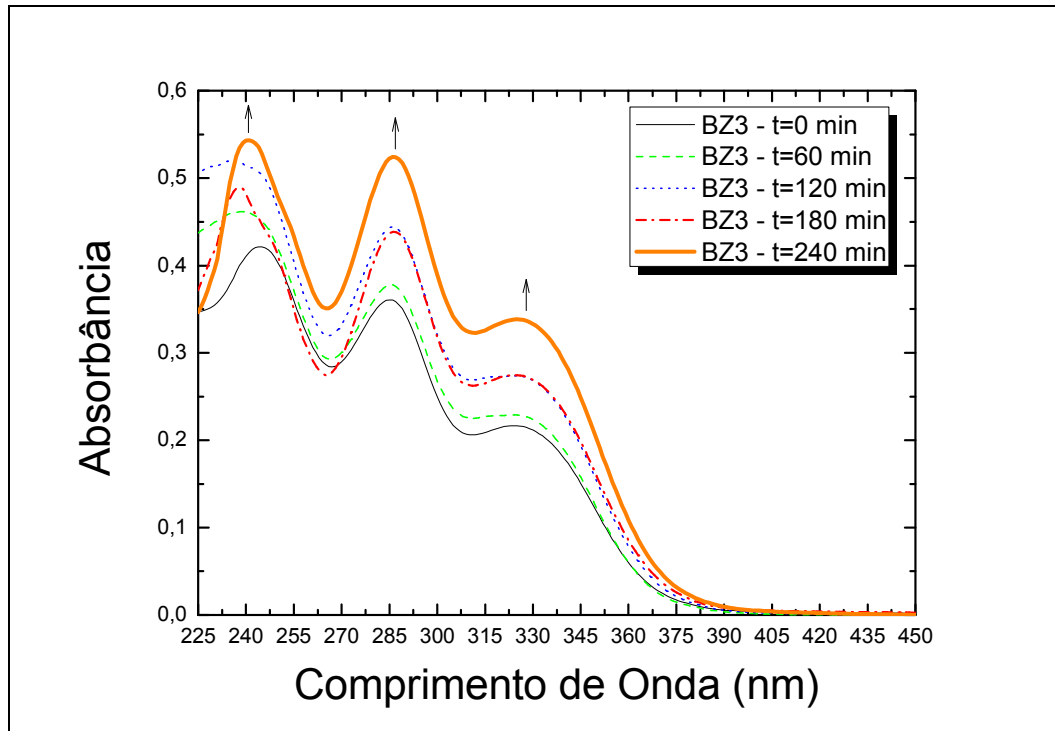
Fonte: Autor, 2013.

Na figura 46 podemos observar que a razão entre os máximos de absorção das bandas centradas em 255 nm e 358 nm cresce linearmente com o tempo de exposição do filme. Este resultado indica que a banda centrada em 358 nm reduz seu coeficiente de extinção em relação ao coeficiente de extinção da banda centrada em 255 nm. Tal comportamento indica que as transições  $n \rightarrow \pi^*$  são suprimidas à medida que o composto é irradiado, de forma que ocorre uma foto-oxidação do material. Para melhor caracterizar o processo de foto-oxidação da AVO, faremos a análise do espectro de infravermelho deste composto na seção 5.3, que permitirá identificar qual ligação química está participando do processo. É importante ter em mente a razão pela qual a banda centrada em 255 nm não é modificada pelo processo de foto-oxidação. Esta banda está associada à transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ ) que ocorre no anel aromático e não deve sofrer nenhuma modificação significativa durante a irradiação UVA e UVB devido à alta estabilidade deste grupo químico.

Os resultados obtidos nas figuras 45 e 46 estão em boa concordância com os obtidos na referência 82 para este mesmo composto quando exposto à radiação UV em solução de metanol, DMSO, acetato de etila e ciclohexano.

O BZ-3, como já vimos, apresenta três bandas bem definidas de absorção, que podem ser observadas na figura 47.

**Figura 47: Absorbância do BZ-3 exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 minutos**

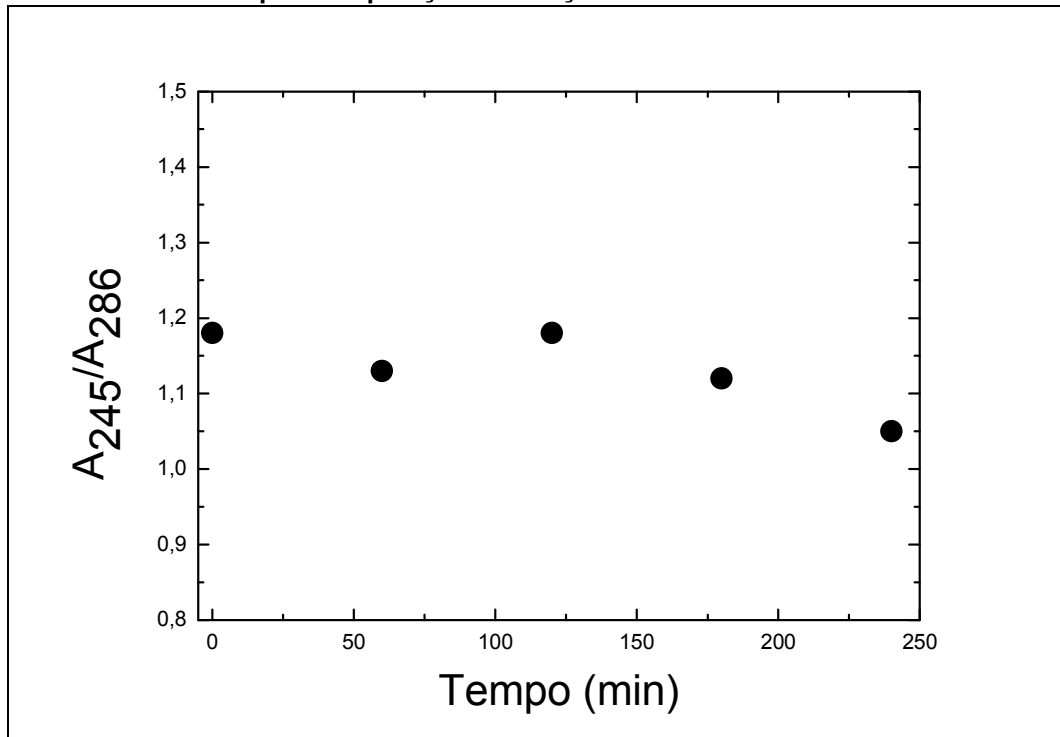


Fonte: Autor, 2013.

O espectro de absorção do BZ-3 se mostra um pouco mais complexo que os outros, apresentando três bandas típicas. As bandas centradas em 245 e 286 nm se devem às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  associadas aos seus dois anéis aromáticos ( ${}^1A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  e  ${}^1A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ , respectivamente). Tais bandas estão deslocadas para menores comprimentos de onda em relação ao espectro obtido em solução etílica pelo fato da ausência do efeito solvatocrômico, que tende a deslocar a banda de absorção devido à polaridade do solvente. Notamos também que há um aumento na intensidade de todas as bandas da amostra para todos os tempos de exposição, dando a entender que em até quatro horas de exposição esse material não sofre uma degradação significativa. Contudo, este resultado pode estar diretamente associado ao fato de que os filmes depositados apresentam espessuras distintas. Desta maneira, a análise da razão entre os vales de absorção é mais adequada para o estudo do processo de fotodegradação do material. Na figura 48 podemos

observar como a relação das bandas centradas em 245 e 286 nm se comportam em função do tempo de exposição.

**Figura 48: Relação entre as absorbâncias dos vales em 245 nm e 286 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do BZ-3**

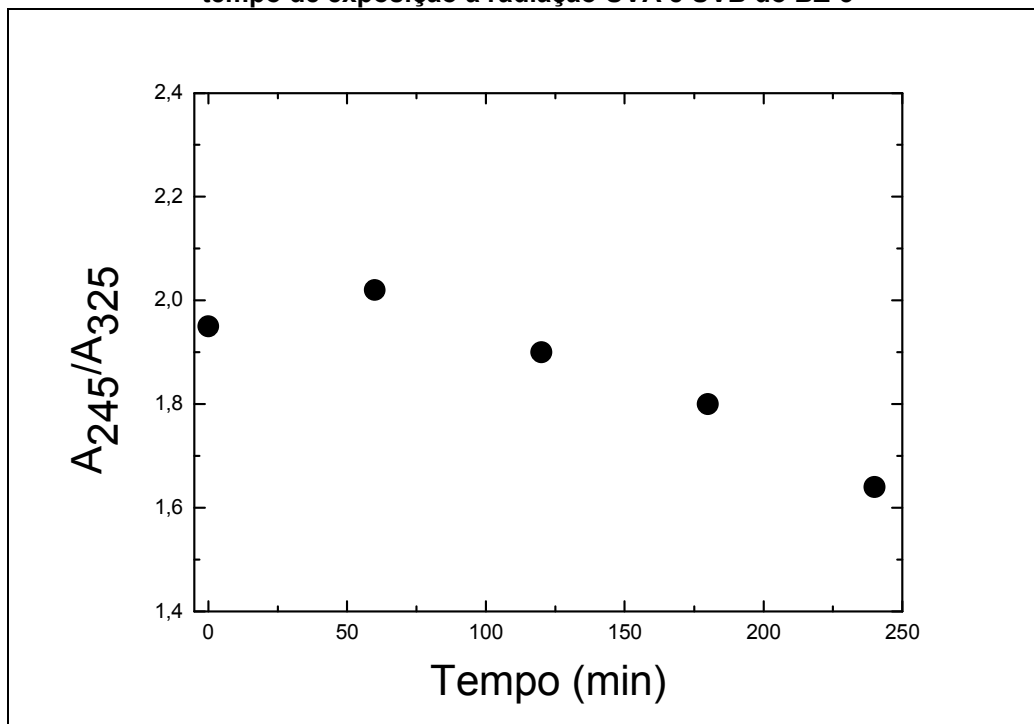


Fonte: Autor, 2013.

De acordo com a figura 48, podemos ver que há um aumento de aproximadamente 20% na banda centrada em 286 nm; já a banda centrada em 245 nm, que é associada às transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ ) que ocorrem no anel aromático, não sofre nenhuma modificação significativa durante a irradiação UVA e UVB. Isso se deve, como já vimos, à alta estabilidade deste anel aromático. Este mesmo comportamento é também observado na figura 49 quando fazemos a relação das bandas centradas em 245 nm e 325 nm, onde há uma degradação da banda centrada em 325 nm, também, em aproximadamente 20%.



Figura 49: Relação entre as absorbâncias dos vales em 245 nm e 325 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do BZ-3



Fonte: Autor, 2013.

A figura 49 nos mostra, também, que há um aumento de 20% na banda centrada em 325 nm; já a banda centrada em 245 nm, que é associada às transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$ , não sofre nenhuma modificação significativa durante a irradiação UVA e UVB pela alta estabilidade desse grupo químico.

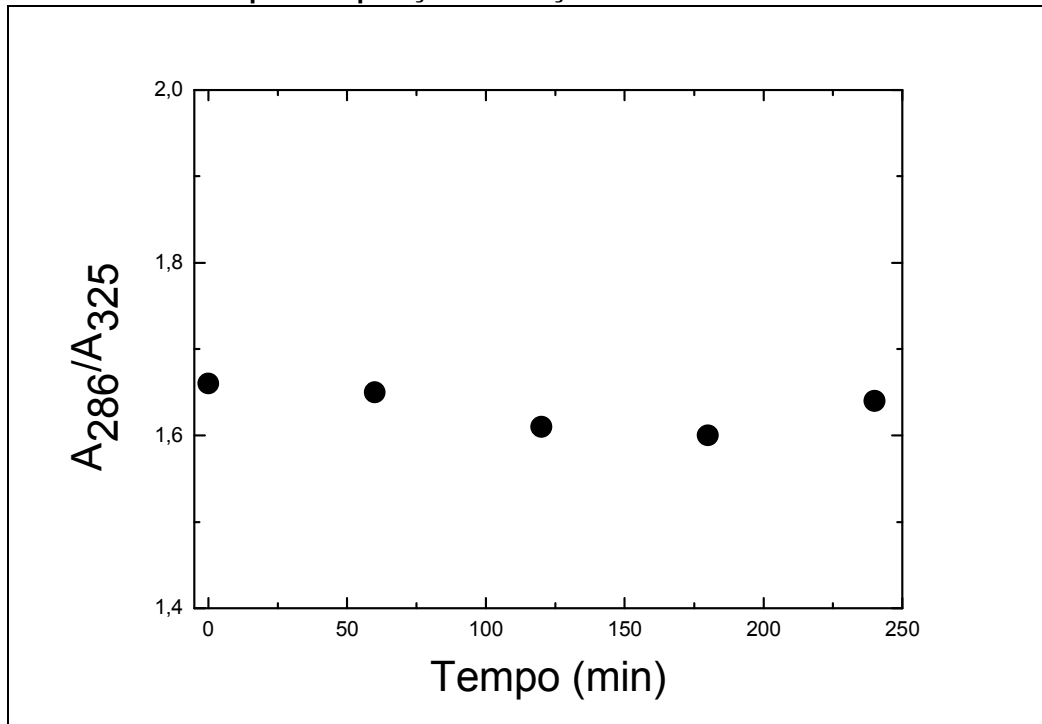
Na figura 50, é apresentada a relação entre as bandas centradas em 286 nm e 325 nm. Tais bandas parecem ser devido às transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , respectivamente. Embora a banda centrada em 286 nm seja mais estável que a banda centrada em 325 nm, pois como já havíamos falado essa é responsável pelas transições eletrônicas ( $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ ) do anel aromático, não notamos modificação de intensidade entre elas; logo, mesmo quando o composto é exposto a quatro horas de exposição à radiação, as transições  $n \rightarrow \pi^*$  não são suprimidas.

Para uma melhor caracterização do processo de foto-oxidação deste composto, faremos a análise do FTIR, a qual nos dará, com uma maior precisão, quais são as ligações que estão sendo quebradas ou feitas à medida que o composto é irradiado.

Os resultados obtidos nas figuras 47, 48, 49 e 50 não estão em plena concordância com os resultados obtidos pela referência 78, pois as análises da fotodegradação desse composto foram feitas em meios aquosos, tendo assim uma

degradação maior, pois o meio se tornou favorável a algumas transições eletrônicas que não acontecem quando o composto não está na presença de meios polares.

**Figura 50: Relação entre as absorvâncias dos vales em 286 nm e 325 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do BZ-3**

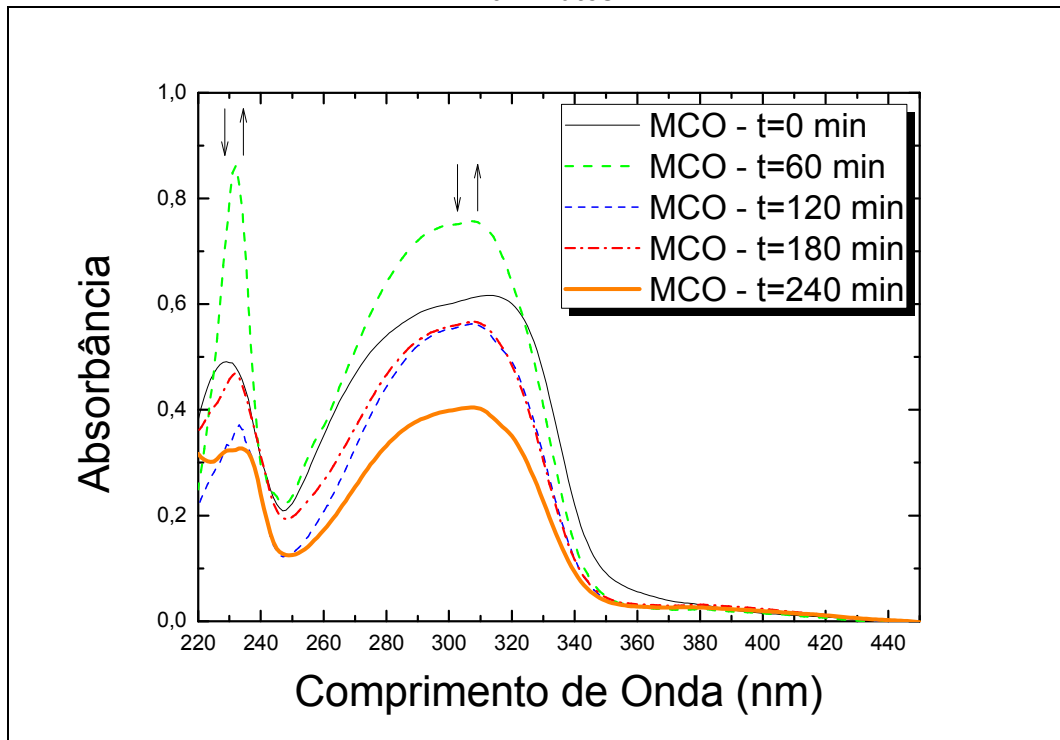


Fonte: Autor, 2013.

Para o MCO, observamos duas bandas, sendo a mais pronunciada centrada em 310 nm, pelo fato da insaturação em sua fórmula química. Os resultados obtidos para essa amostra podem ser observados na figura 51. Podemos observar que a banda centralizada em 310 nm é composta por múltiplas bandas de absorção, o que torna a nossa análise um pouco mais complexa, e só conseguiremos saber o que está acontecendo com o composto, quais são as possíveis quebras de ligação, após análise do espectro de FTIR.

Observamos que há um aumento na intensidade de ambas as bandas de absorção do composto, tendo um aumento significativo da intensidade nos primeiros 60 minutos de exposição e sofrendo uma diminuição nos minutos subsequentes. A relação entre as bandas centradas em 230 e 310 nm estão na figura 52.

**Figura 51: Absorbância do MCO exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 minutos**



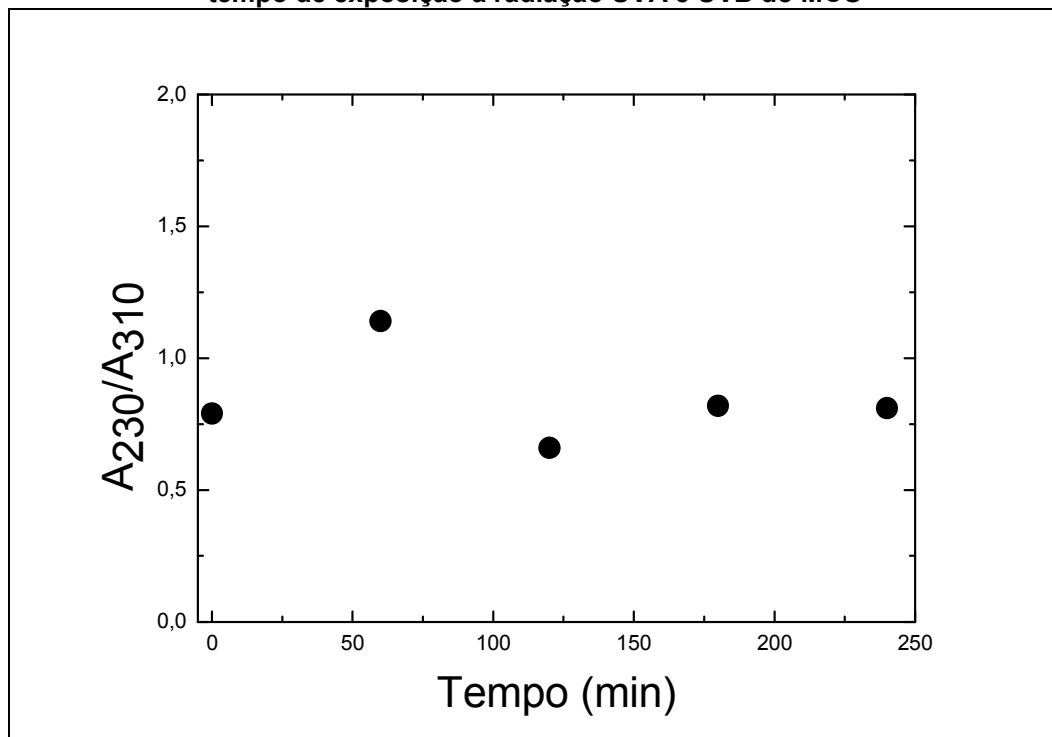
Fonte: Autor, 2013.

Pela figura 52, podemos perceber que há um comportamento constante para as duas bandas, onde ambas sofrem um aumento e após, uma diminuição da intensidade na mesma proporção.

Nossos resultados obtidos para o composto MCO estão de acordo com os resultados obtidos pela referência 78, onde é estudada a degradação deste composto em meios aquosos, porém em um tempo de exposição muito menor que o estudado nesta dissertação. Os resultados da referência 16 mostra uma degradação maior em um tempo menor de exposição pelo fato de utilizar o composto dissolvido em meio aquoso, onde este meio favorece algumas transições eletrônicas que, no nosso caso, não foram favorecidas.

Pelos espectros de absorção, podemos ter uma ideia de como os compostos utilizados neste trabalho estão se comportando quando expostos à radiação UVA e UVB, pois conseguimos obter informações importantes sobre as transições eletrônicas que acontecem no composto.

**Figura 52: Relação entre as absorbâncias dos picos em 230 nm e 310 nm como função do tempo de exposição à radiação UVA e UVB do MCO**



Fonte: Autor, 2013.

Para uma análise mais detalhada deste comportamento, precisamos saber quais são as ligações químicas que se rompem ou se formam no composto à medida que este é exposto à radiação. Para isso há uma necessidade de analisarmos os espectros de FTIR, que serão apresentados na próxima seção.

### 5.3 Espectros de FTIR

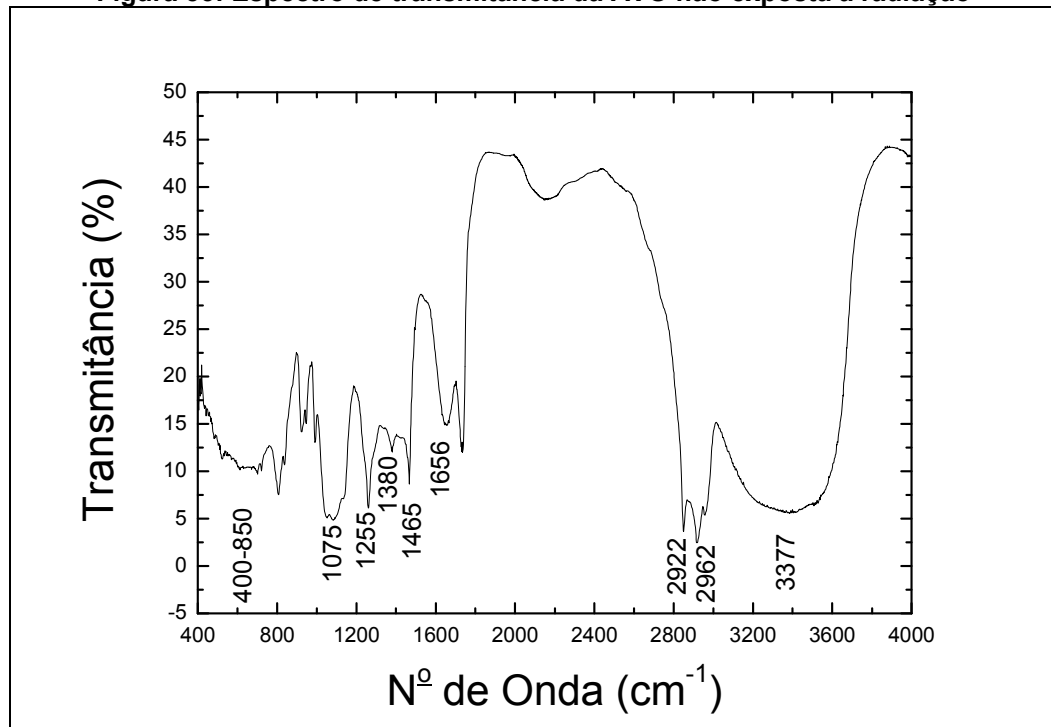
Como já vimos no capítulo 4, o FTIR fornece a informação da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular, pois as ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares [61]. A região do espectro eletromagnético utilizada para se obter as medidas deste trabalho foi a região situada entre  $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  nas condições já descritas na seção 4.2.2.

Os espectros de FTIR apresentaram em todas as amostras vales similares. Esse resultado pode ser devido ao creme base, que é igual para todos os compostos. Os espectros estão um pouco deslocados devido a essa mesma interação.

### 5.3.1 Espectros de FTIR para a AVO

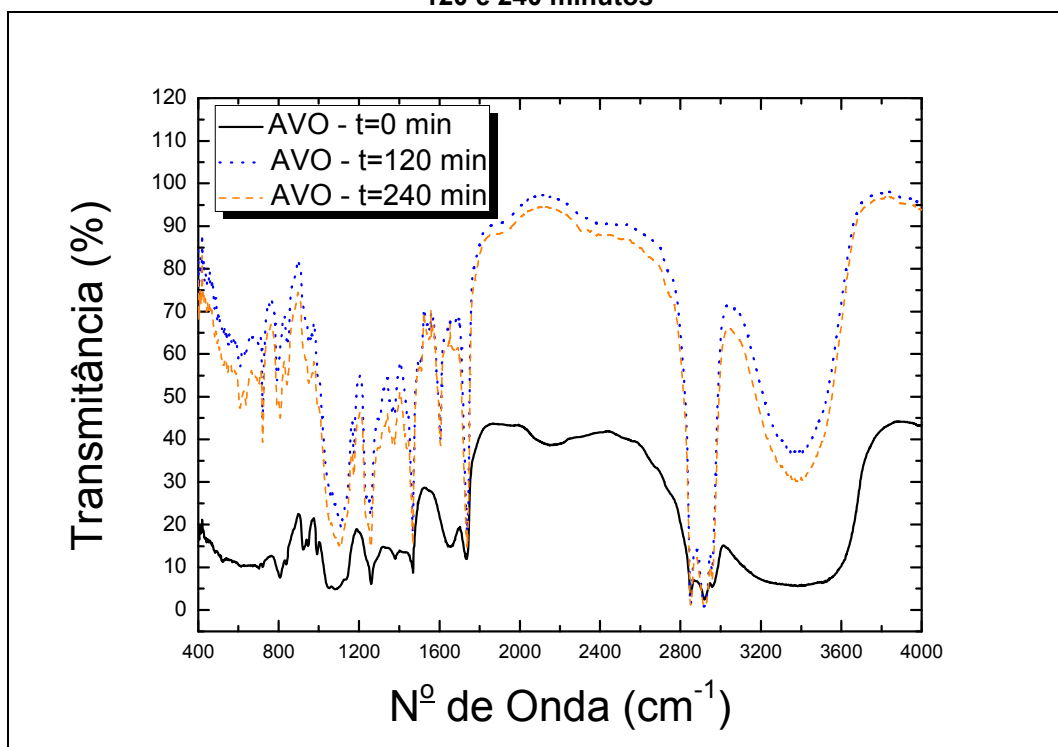
Na figura 53, podemos observar o espectro de FTIR para a AVO sem ser exposta à radiação UVA e UVB, onde ocorrem os vales de transmitância de maior importância para a nossa análise. O vale na região de  $3377\text{ cm}^{-1}$  indica a vibração de deformação axial da ligação O–H. A região de  $2962\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada por ser a vibração das ligações C–H do anel aromático e a região  $2922\text{ cm}^{-1}$  pelas vibrações de deformação axial das ligações de C–H. O vale em  $1656\text{ cm}^{-1}$  indica a deformação axial da ligação C=O. O vale em  $1465\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração da estrutura do anel aromático. Em  $1380\text{ cm}^{-1}$  é observado um pequeno vale devido à ligação  $\text{CH}_3$ . Os vales em  $1255$  e  $1075\text{ cm}^{-1}$  são devidos às deformações axiais simétricas de C–O do anel aromático e assimétrica da ligação C–O–C, respectivamente. Na região chamada de impressão digital da amostra ( $400 - 850\text{ cm}^{-1}$ ), os vales indicam as vibrações das ligações de C–H do anel aromático. Na figura 54, veremos como essa amostra se comporta quando exposta à radiação UVA e UVB.

Figura 53: Espectro de transmitância da AVO não exposta à radiação



Fonte: Autor, 2013.

**Figura 54: Espectro de transmitância da AVO exposta à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 120 e 240 minutos**



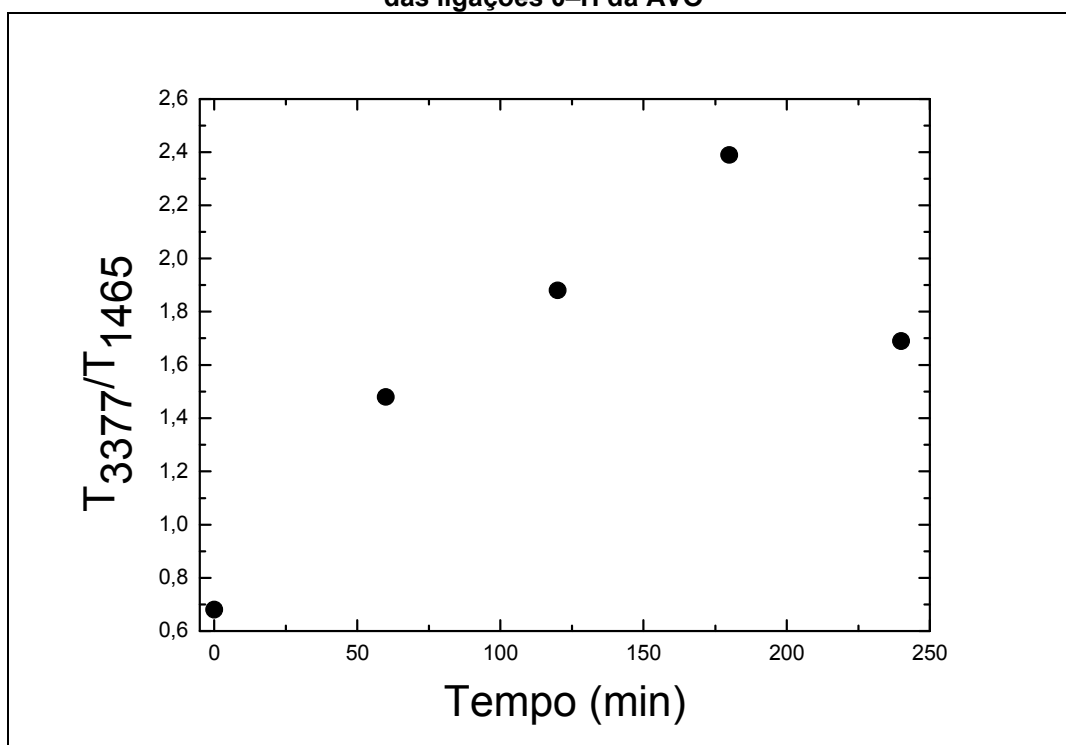
Fonte: Autor, 2013.

Foram realizadas medidas para os tempos de exposição de 0, 60, 120, 180 e 240 minutos. No entanto, para uma melhor visualização são apresentadas apenas as medidas de 0, 120 e 240 minutos. Pela figura 54, podemos observar que na região de 400 a 850  $\text{cm}^{-1}$ , com a exposição à radiação UVA e UVB, houve uma melhor definição dos vales da amostra. Como veremos este mesmo efeito nos outros compostos estudados, essa situação deve ocorrer devido à redução da umidade do creme. À medida que a amostra é exposta à radiação UVA e UVB, esse creme base vai secando, perdendo  $\text{H}_2\text{O}$ , o que ocasiona uma melhor resolução dos vales dessa região. Notamos também que houve um deslocamento no vale de 1656  $\text{cm}^{-1}$  para 1600  $\text{cm}^{-1}$ ; isso pode ser devido ao fato de que houve uma quebra da ligação do C=O com o anel aromático e neste lugar houve uma ligação de OH. Este fato indica a foto-oxidação do produto à medida que é exposto à radiação UVA e UVB, o que está de acordo com os autores da referência 77 em seu estudo sobre a fotodegradação da AVO. Não podemos deixar de notar que na região 2145  $\text{cm}^{-1}$  houve o desaparecimento do vale. Isso acontece também no restante das amostras estudadas. Este vale provavelmente não está ligado ao espectro das nossas amostras, mas, sim, ao creme base, que conforme é exposto à radiação UVA e UVB há um ressecamento, como já descrito anteriormente.

Como temos um vale localizado em  $1465\text{ cm}^{-1}$ , devido à vibração da estrutura do anel aromático, e sabemos que este grupo químico não sofre alteração quando exposto à radiação UVA e UVB, fizemos uma relação entre os vales de transmitância deste e os vales de transmitância das outras ligações. Esta relação nos dá uma melhor compreensão de como os vales das ligações químicas do composto variam em relação ao tempo de exposição.

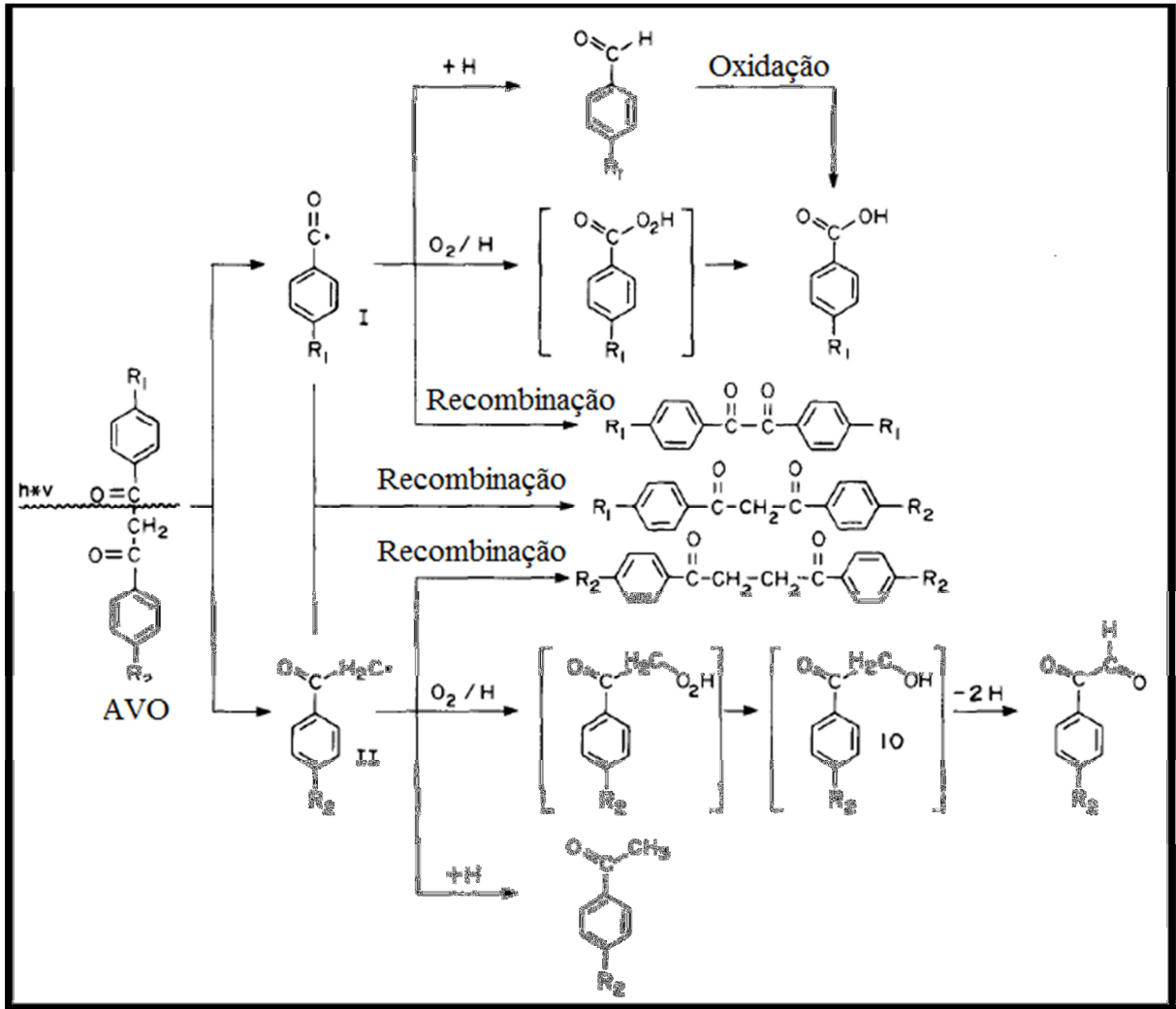
Na figura 56, é apresentada a relação dos vales associados à ligação de O–H ( $3377\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1465\text{ cm}^{-1}$ ). Como podemos observar nas figuras 54 e 55, os vales de transmitância referentes à ligação O–H aumentam conforme o tempo de exposição, e há uma pequena redução para o tempo de exposição de 240 minutos. Para as primeiras horas, deve ocorrer a perda de umidade por evaporação e secagem do filme, fazendo com que a absorção referente à vibração do grupo OH diminua. Para tempos longos, a redução na transmitância pode ser devido ao fato de que, conforme o composto é irradiado, há uma quebra em sua estrutura e um radical OH poderá se ligar à estrutura do composto, como podemos observar na figura 56, que apresenta alguns caminhos propostos pela referência 83 de como o composto pode reagir com a radiação.

**Figura 55: Relação entre as transmitâncias em  $3377\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$  como função do tempo das ligações O–H da AVO**



Fonte: Autor, 2013.

Figura 56: Formas de quebras de ligações que podem ocorrer quando o composto de AVO é irradiado

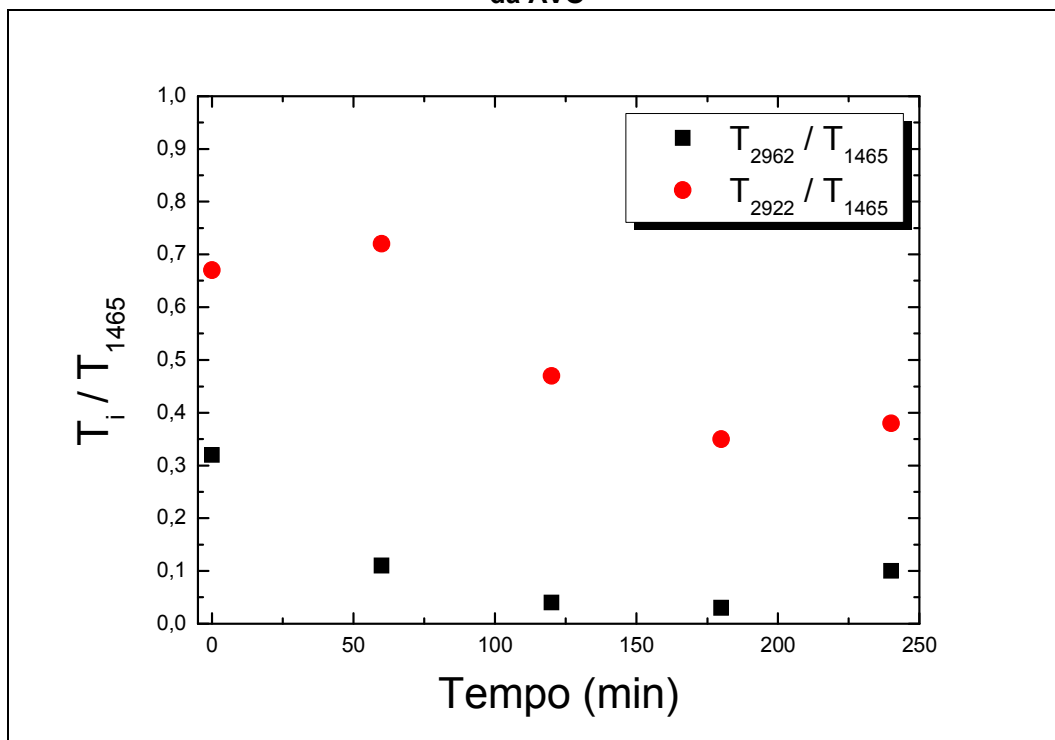


Fonte: Adaptado de [83].

Na figura 57, é apresentada a relação entre os vales de transmitância responsáveis pelas ligações de C–H do anel aromático ( $2962\text{ cm}^{-1}$ ) e do radical C–H ( $2922\text{ cm}^{-1}$ ), com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1465\text{ cm}^{-1}$ ). Podemos notar que as ligações C–H têm um comportamento semelhante à medida que o composto está sendo irradiado, diminuindo a intensidade de seus vales conforme o tempo de exposição à radiação UVA e UVB aumenta. Isto indica apenas uma mudança nos modos preferenciais de vibração dos anéis pela mudança na estrutura da amostra, uma vez que não deve ocorrer a quebra da estrutura cíclica nestes compostos.



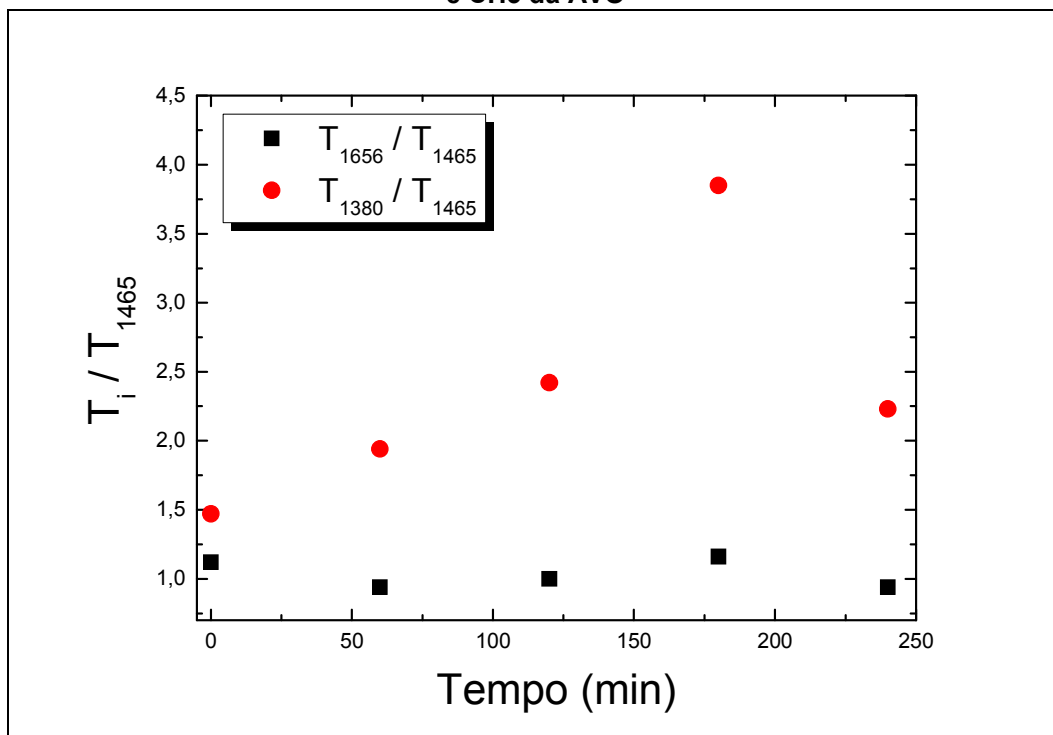
**Figura 57: Relação entre as transmitâncias em  $2962\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$  (quadrados) e entre as transmitâncias em  $2922\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$  (círculos) como função do tempo das ligações C – H da AVO**



Fonte: Autor, 2013.

Na figura 58, é apresentada a relação dos vales de transmitância responsáveis pelas ligações de C=O ( $1656\text{ cm}^{-1}$ ) e CH<sub>3</sub> ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1465\text{ cm}^{-1}$ ). Observamos que o vale responsável pela ligação de CH<sub>3</sub> diminui em função do tempo e para o tempo de exposição de 240 minutos tem uma leve subida. Esse fato pode ser explicado pela amostra ter um número maior de CH<sub>3</sub>, comparado com as outras amostras utilizadas neste trabalho, além de que há um vale em  $1047\text{ cm}^{-1}$  que aumenta com o tempo, indicando a presença da ligação CH<sub>3</sub>-O; logo, mesmo que algumas ligações de CH<sub>3</sub> tenham sido quebradas, haverá outras sendo criadas, o que pode nos explicar o comportamento deste vale à medida que o composto é irradiado.

**Figura 58: Relação entre as transmitâncias em  $1656\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$  (quadrados) e entre as transmitâncias em  $1380\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$  (círculos) como função do tempo das ligações C = O e CH3 da AVO**

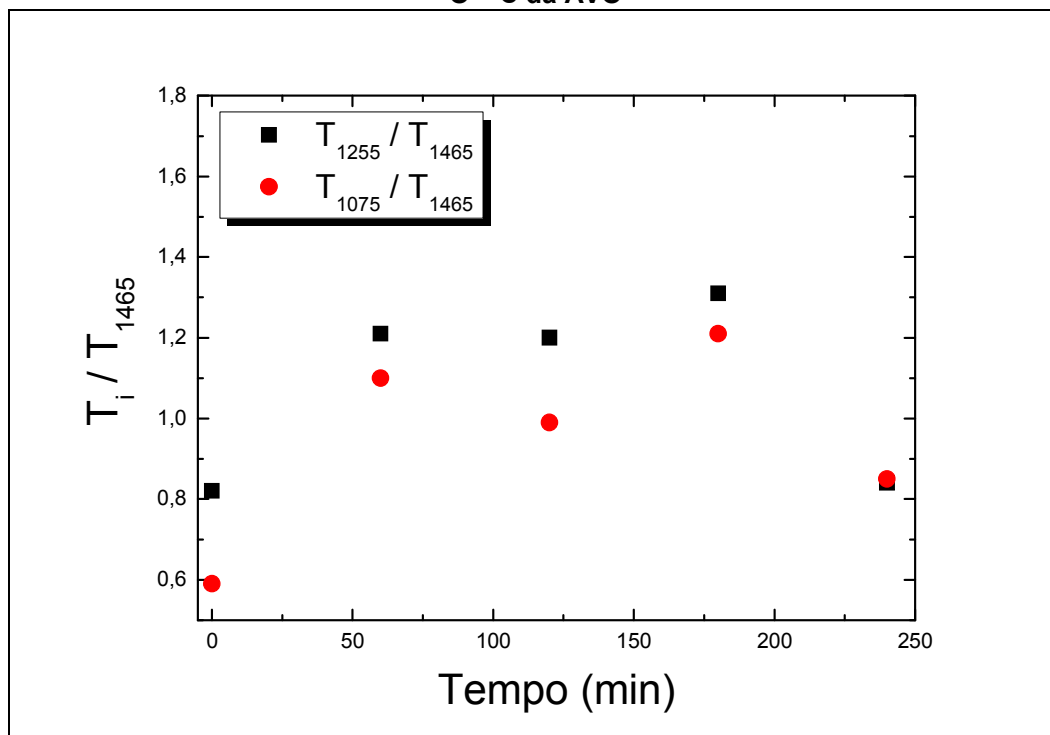


Fonte: Autor, 2013.

O vale de transmitância da ligação C=O mantém-se praticamente constante à medida que o composto é exposto à radiação UVA e UVB. Esse comportamento indica que as reações observadas na figura 56 poderão estar acontecendo.

Na figura 59, é apresentada a relação dos vales responsáveis pelas ligações de C-O ( $1255\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O-C ( $1075\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale da transmitância da vibração da estrutura do anel aromático ( $1465\text{ cm}^{-1}$ ).

**Figura 59: Relação entre as transmitâncias em  $1255\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$  (quadrados) e entre as transmitâncias em  $1075\text{ cm}^{-1}$  e  $1465\text{ cm}^{-1}$  (círculos) como função do tempo ligações C – O e C – O – C da AVO**



Fonte: Autor, 2013.

Na figura 59, podemos ver um comportamento semelhante ao comportamento da figura 55. Não foi possível efetuar um estudo mais detalhado devido a não haver espectros de FTIR para o composto AVO na literatura para uma comparação. Pelos nossos resultados podemos observar que algumas ligações estão de acordo com o caminho proposto pela referência 83.

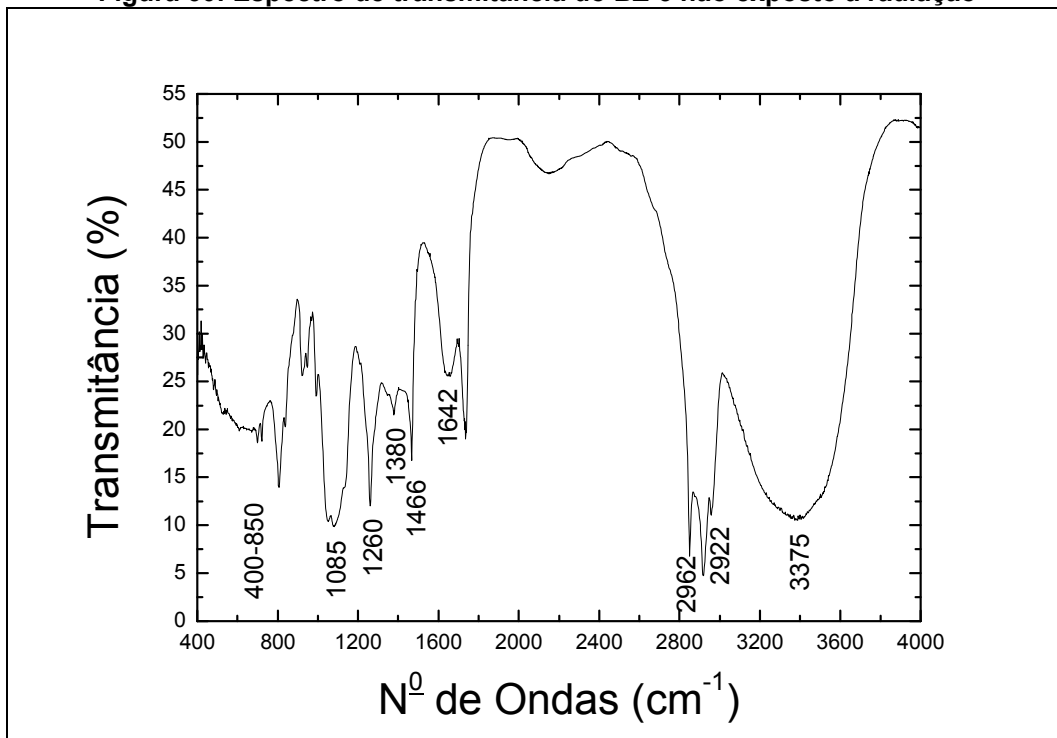
### 5.3.2 Espectros de FTIR para o BZ-3

Agora, passaremos a analisar os espectros de FTIR do composto BZ-3. Na figura 60, podemos observar o espectro de FTIR sem ser exposto à radiação UVA e UVB. Para uma melhor compreensão neste espectro estão demonstrados os vales mais relevantes para a nossa análise.

Neste composto notamos vales de transmitância parecidos com os já estudados na AVO; vale a pena lembrar que no FTIR cada vale é equivalente a uma ligação química do material; logo, como nossas amostras apresentam ligações químicas similares, os vales de interesse de estudo serão muito parecidos. O vale de transmitância da região de  $3375\text{ cm}^{-1}$  é um vale encontrado em praticamente

todos os materiais, pois indica a vibração de deformação axial da ligação O–H. O vale em  $2922\text{ cm}^{-1}$  é característico da vibração das ligações C–H do anel aromático e o de  $2962\text{ cm}^{-1}$  são as vibrações de deformação axial das ligações de C–H.

**Figura 60: Espectro de transmitância do BZ-3 não exposto à radiação**

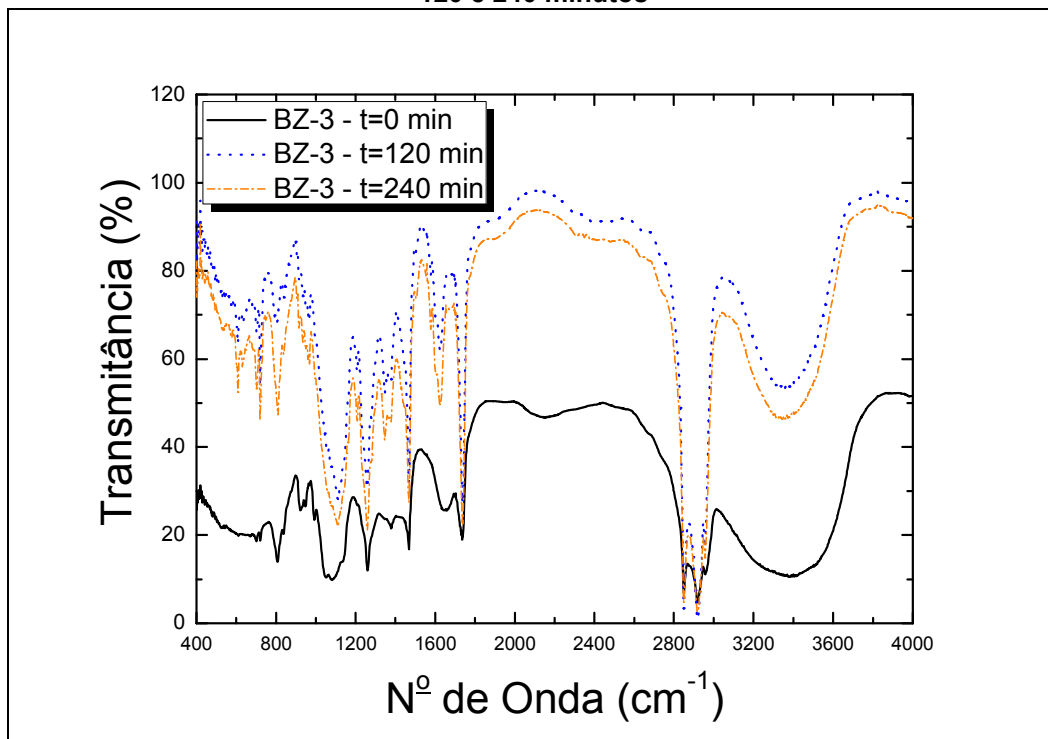


Fonte: Autor, 2013.

Ainda com relação à figura 60, o vale em  $1642\text{ cm}^{-1}$  indica a deformação axial da ligação C=O; já em  $1466\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração da estrutura do anel aromático. Em  $1380\text{ cm}^{-1}$  é observado um pequeno vale devido à ligação CH<sub>3</sub>. Na região  $1047\text{ cm}^{-1}$ , o vale aparece devido à ligação CH<sub>3</sub>–O. Os vales em  $1260$  e  $1085\text{ cm}^{-1}$  são devido às deformações axiais simétricas de C–O do anel aromático e assimétrica da ligação C–O–C, respectivamente. Já na região de  $400$  a  $850\text{ cm}^{-1}$ , teremos vales que indicam as vibrações das ligações de C–H do anel aromático. Na figura 73, veremos como esse composto se comporta quando exposto à radiação UVA e UVB. Nossos espectros de FTIR estão de acordo com os encontrados na referência 84.

Pela figura 61 podemos ver que houve um deslocamento no vale de  $1642\text{ cm}^{-1}$  para  $1626\text{ cm}^{-1}$ . Isso se deve ao fato de que ocorreu uma quebra na ligação do C=O com o anel aromático e no lugar desta ligação houve a inserção de um radical de OH, onde há formação de pontes de hidrogênio.

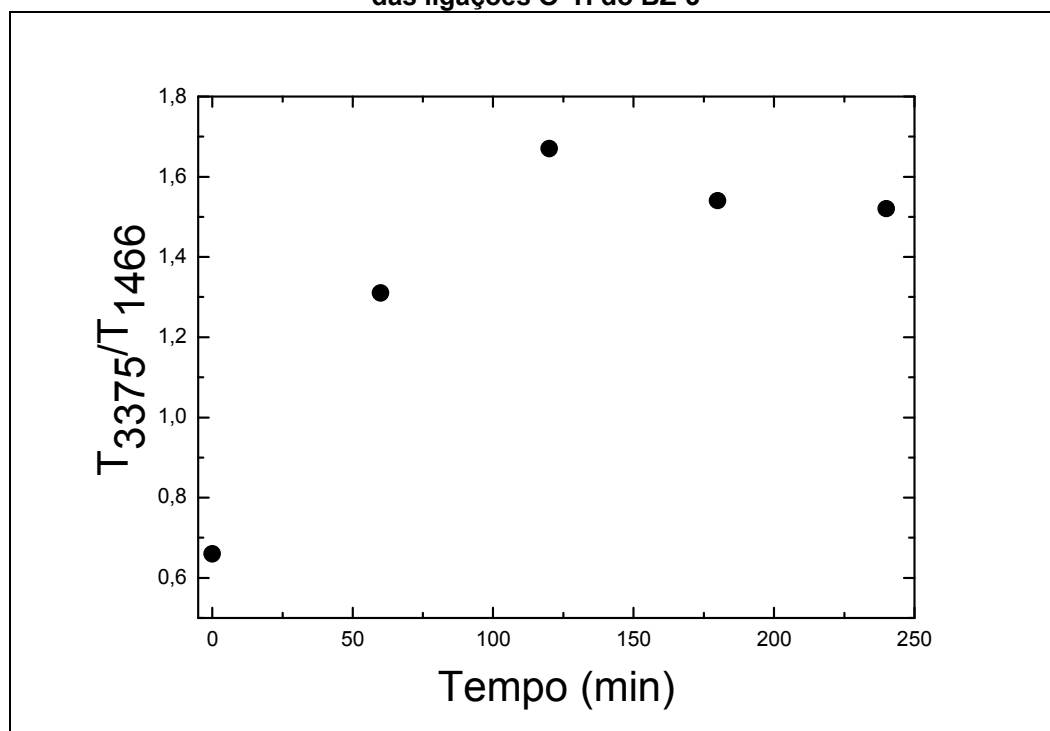
Figura 61: Espectro de transmitância do BZ-3 exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 120 e 240 minutos



Fonte: Autor, 2013.

Fazemos agora a mesma análise que foi feita para o composto de AVO, porém para este composto será utilizado o vale na região de  $1466 \text{ cm}^{-1}$ , o qual indica a vibração estrutural do anel aromático do composto. Na figura 62, temos a relação do vale responsável pela ligação de O–H situado em  $3375 \text{ cm}^{-1}$ , com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1466 \text{ cm}^{-1}$ ). Como podemos observar, o vale referente à ligação O–H diminui conforme o tempo de exposição. Isso pode ser devido ao fato de que o composto está se foto-oxidando e perdendo  $\text{H}_2\text{O}$ . Em 180 e 240 minutos de exposição, há um leve aumento deste vale, pois conforme o composto é irradiado há a formação de um radical OH pela quebra da ligação  $\pi$  do grupo C=O.

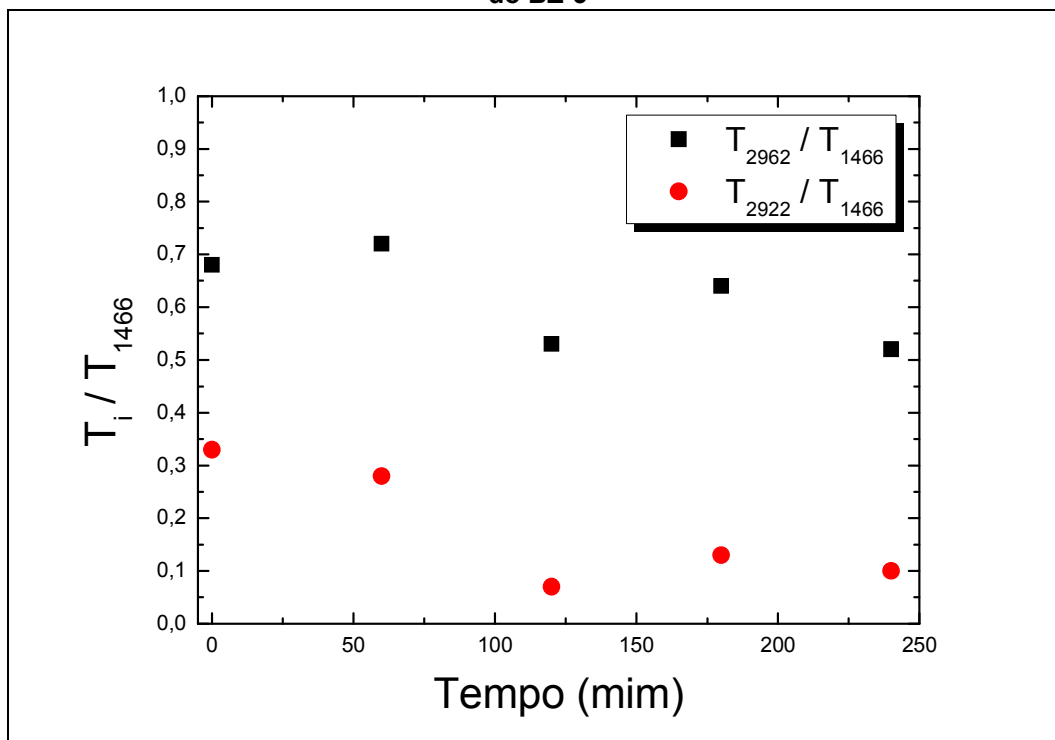
Figura 62: Relação entre as transmitâncias em  $3375\text{ cm}^{-1}$  e  $1466\text{ cm}^{-1}$  como função do tempo das ligações O-H do BZ-3



Fonte: Autor, 2013.

Na figura 63, é apresentada a relação dos vales responsáveis pelas ligações de C-H do anel aromático ( $2962\text{ cm}^{-1}$ ) e C-H ( $2922\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1466\text{ cm}^{-1}$ ).

**Figura 63: Relação entre as transmitâncias em 2962 cm<sup>-1</sup> e 1466 cm<sup>-1</sup> (quadrados) e entre as transmitâncias em 2922 cm<sup>-1</sup> e 1466 cm<sup>-1</sup> (círculos) como função do tempo das ligações C – H do BZ-3**



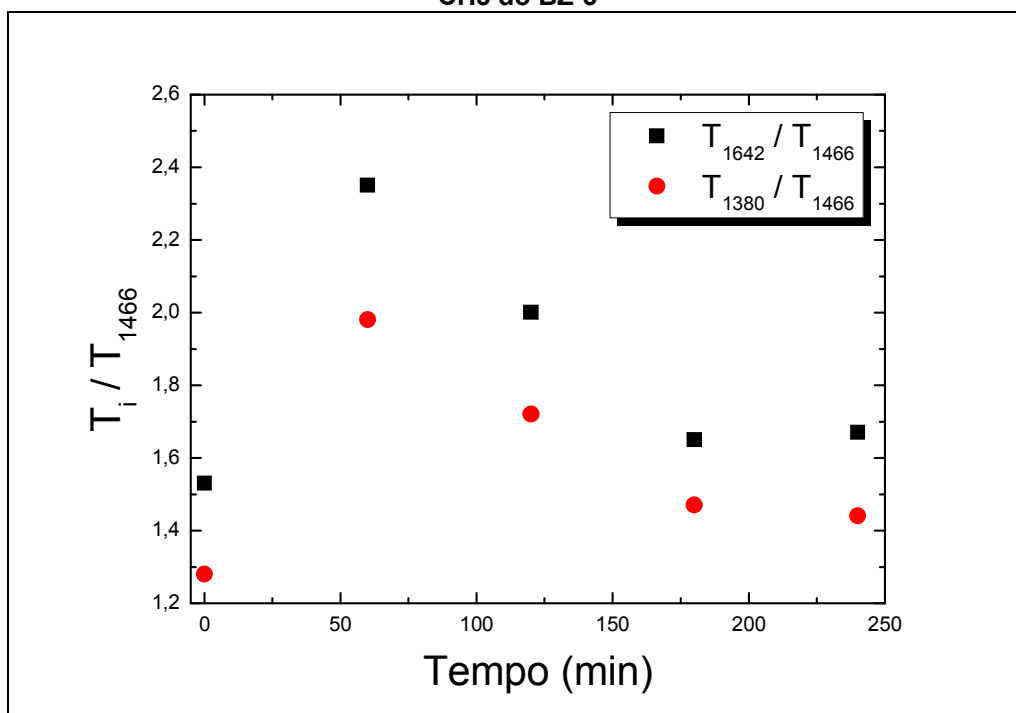
Fonte: Autor, 2013.

Pela figura 63, notamos que as ligações C–H têm características muito parecidas ao longo da exposição do composto à radiação UVA e UVB, mantendo-se praticamente estável ao longo da exposição. Isso se deve ao fato de que, no anel aromático, essas ligações são muito estáveis, não sendo afetadas pela foto-oxidação do composto.

Na figura 64, é apresentada a relação dos vales responsáveis pelas ligações de C=O (1642 cm<sup>-1</sup>) e CH<sub>3</sub> (1380 cm<sup>-1</sup>) com o vale da vibração da estrutura do anel aromático (1466 cm<sup>-1</sup>). Pela figura 76, podemos notar que há uma queda na intensidade dos vales observados nos primeiros minutos de exposição e logo após há um aumento na sua intensidade, porém esta se mantém menor do que a inicial. Esse fato acontece devido à ligação de C=O ao longo do tempo se ligar com um átomo de hidrogênio. A ligação C=O torna-se ao longo do tempo mais evidente e deslocada do seu número de onda inicial, o que pode indicar um rompimento da sua ligação com um dos anéis aromáticos que estão a sua volta, e no lugar deles passa a ter um radical OH com o qual faz pontes de hidrogênio, similar à rota traçada para o composto AVO na figura 56.

Se observarmos o vale da ligação  $\text{CH}_3$  notaremos que à medida que o composto é irradiado há o aparecimento de um pequeno vale na base do seu vale de transmitância principal. Este pequeno vale pode surgir devido à ligação  $\text{CH}_3\text{-O}$  que poderá estar acontecendo no material ao longo do tempo de exposição, caracterizando a foto-oxidação do composto.

**Figura 64:** Relação entre as transmitâncias em  $1642\text{ cm}^{-1}$  e  $1466\text{ cm}^{-1}$  (quadrados) e entre as transmitâncias em  $1380\text{ cm}^{-1}$  e  $1466\text{ cm}^{-1}$  (círculos) como função do tempo das ligações  $\text{C=O}$  e  $\text{CH}_3$  do BZ-3

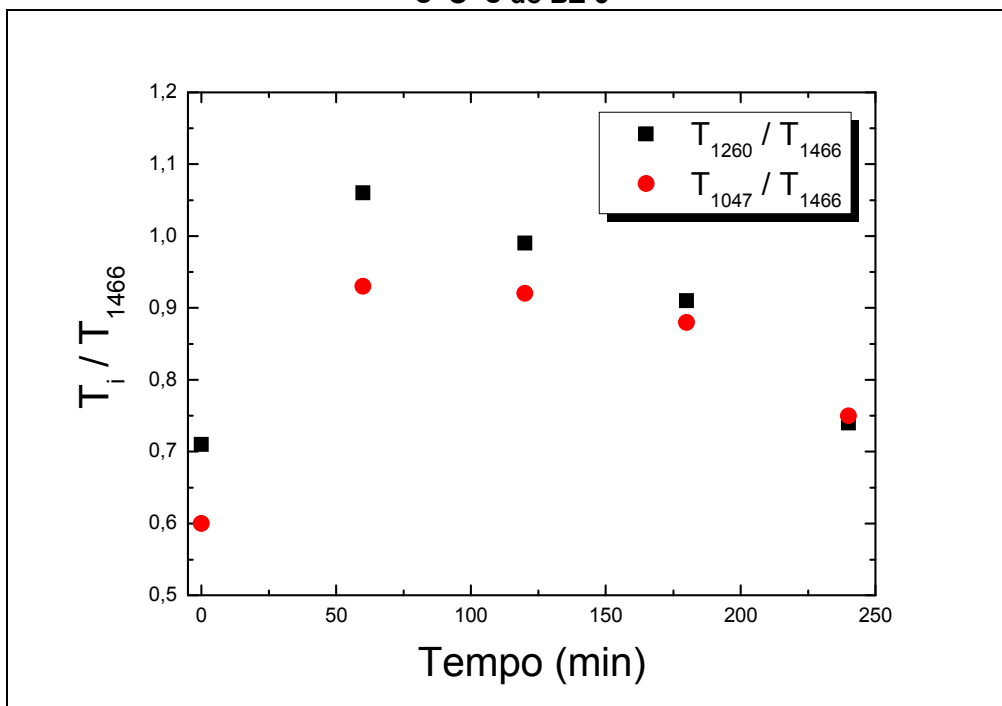


Fonte: Autor, 2013.

Na figura 65, é apresentada a relação dos vales responsáveis pelas ligações de  $\text{C-O}$  ( $1260\text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{C-O-C}$  ( $1047\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1466\text{ cm}^{-1}$ ). Devido a não ter trabalhos sobre degradação do composto de BZ-3 utilizando a técnica FTIR na literatura, não é possível fazermos uma comparação sobre os resultados aqui obtidos após a exposição do mesmo à radiação UVA e UVB.



**Figura 65: Relação entre as transmitâncias em  $1260\text{ cm}^{-1}$  e  $1466\text{ cm}^{-1}$  (quadrados) e entre as transmitâncias em  $1047\text{ cm}^{-1}$  e  $1466\text{ cm}^{-1}$  (círculos) como função do tempo das ligações C-O e C-O-C do BZ-3**



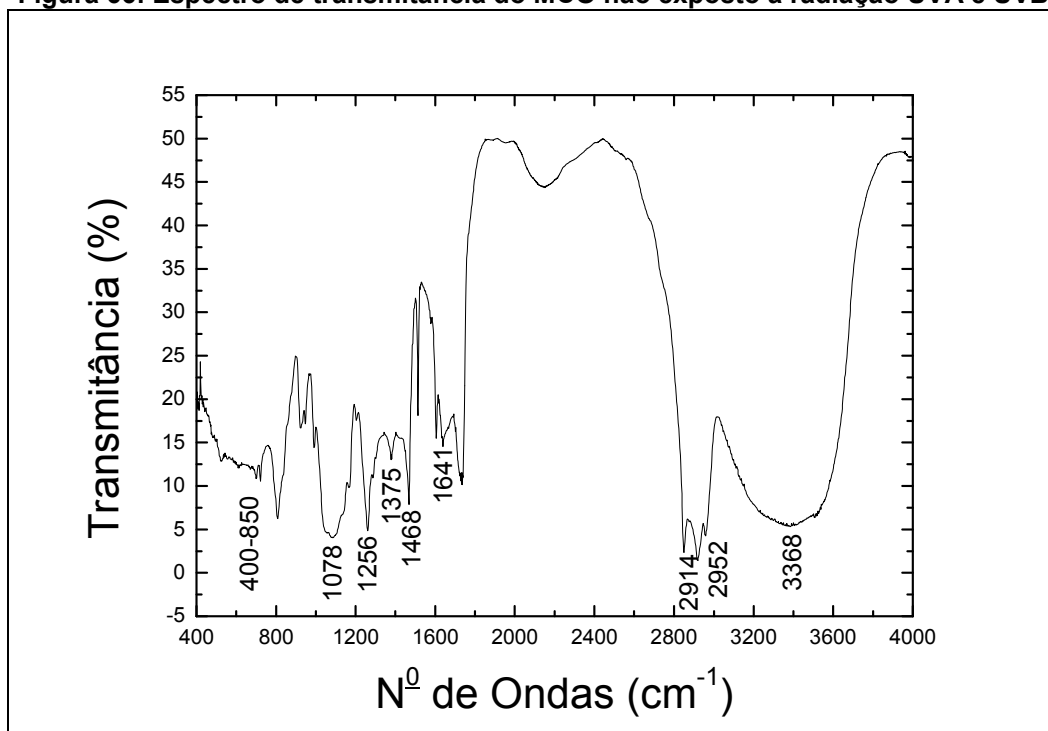
Fonte: Autor, 2013.

### 5.3.3 Espectros de FTIR para o MCO

Na figura 66, podemos observar o espectro de FTIR do MCO sem ser exposto à radiação UVA e UVB, como foi feito para as outras amostras. Nesse espectro estão indicados os vales mais relevantes para a nossa análise.

Lembrando que todos os compostos utilizados neste trabalho possuem fórmula química muito parecida e são dissolvidos no mesmo creme base, por estes motivos, espectros de FTIR tem um aspecto muito parecido. Novamente vimos que aparece um vale grande na região de  $3368\text{ cm}^{-1}$ , indicando a vibração de deformação axial da ligação O-H. Os vales em  $2952$  e  $2914\text{ cm}^{-1}$  indicam as vibrações de deformação da ligação de C-H do anel aromático e as dos demais átomos de carbono do composto. O vale em  $1641\text{ cm}^{-1}$  indica a deformação axial de C=O e o em  $1468\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração da estrutura do anel aromático. Podemos notar que este vale é diferente dos vales equivalentes a essa ligação nos compostos já estudados, o que se deve ao fato de que neste composto há apenas um anel aromático em sua fórmula química.

**Figura 66: Espectro de transmitância do MCO não exposto à radiação UVA e UVB**

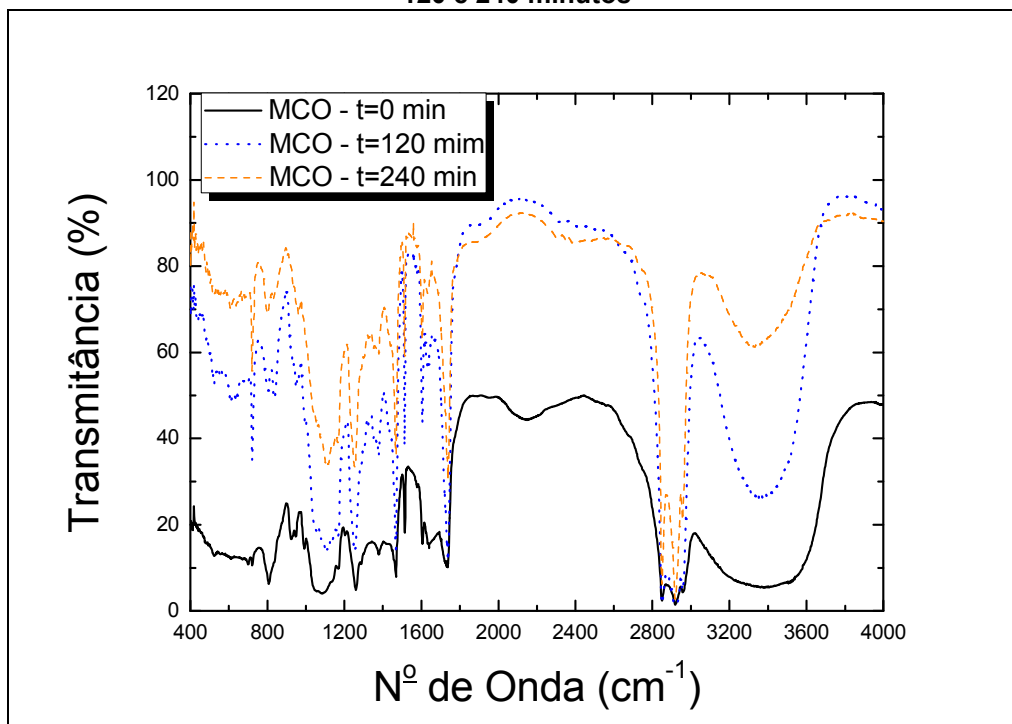


Ainda em relação à figura 66, temos que em  $1375\text{ cm}^{-1}$  é observado o vale devido à ligação  $\text{CH}_3$ . Os vales em  $1256$  e  $1078\text{ cm}^{-1}$  são devidos às deformações axiais simétricas de  $\text{C-O}$  do anel aromático e assimétrica da ligação  $\text{C-O-C}$ , respectivamente. Na região de  $400$  a  $850\text{ cm}^{-1}$  observaram-se vales indicando as vibrações das ligações de  $\text{C-H}$  do anel aromático.

Na figura 67, veremos como esse composto se comporta ao longo de exposições à radiação UVA e UVB. Vale ressaltar que as medidas foram feitas nos tempos de  $0$ ,  $60$ ,  $120$ ,  $180$  e  $240$  minutos, mas, para uma melhor visualização, serão apresentadas apenas as medidas de  $0$ ,  $120$  e  $240$  minutos. Notamos também que houve um deslocamento significativo no vale de  $1641\text{ cm}^{-1}$  para  $1604\text{ cm}^{-1}$ . Isso se deve ao fato de a ligação do  $\text{C=O-C-O}$  ser significativamente afetada pelo processo de foto-oxidação da molécula de MCO. Devido à vibração estrutural do anel aromático, é observado um vale em  $1468\text{ cm}^{-1}$ . Como já discutimos anteriormente, esse grupo é muito estável, logo não iremos encontrar modificações de alta relevância neste vale. Com isso, é válido que tornemos este o nosso vale de referência. Faremos um estudo detalhado da variação dos vales de algumas ligações químicas de interesse utilizando o vale da vibração estrutural do anel como

referência. Tal relação nos dará uma melhor compreensão de como os vales variam em relação ao tempo de exposição.

**Figura 67: Espectro de transmitância do MCO exposto à radiação UVA e UVB nos tempos de 0, 120 e 240 minutos**

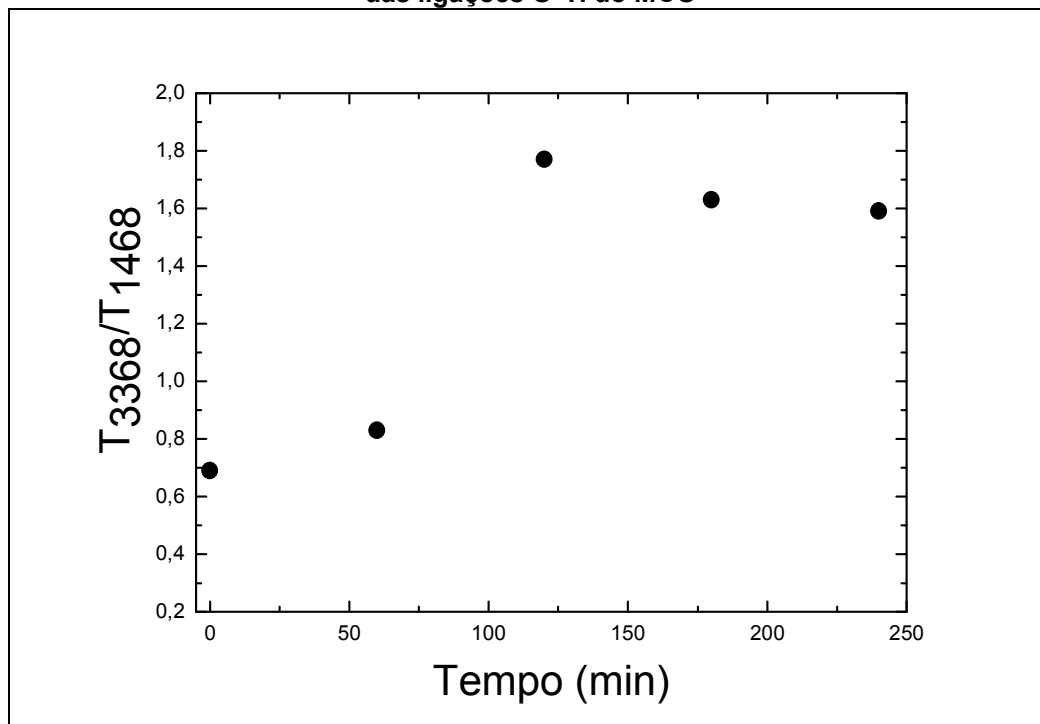


Fonte: Autor, 2013.

Na figura 68, é apresentada a relação do vale responsável pela ligação de O–H ( $3368\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1468\text{ cm}^{-1}$ ). Podemos notar que a variação da ligação O–H, conforme o tempo de exposição, é a mais significativa entre as outras amostras estudadas, tendo uma alta diminuição deste vale a partir de 60 minutos de exposição. Estudos recentes mostram que o MCO pode tornar-se tóxico para a pele humana com a exposição à radiação UVA e UVB, porém tais estudos estão sendo realizados com este composto diluído em etanol e água, de forma que o processo de fotodegradação pode apresentar uma rota distinta daquela observada nos filmes neste trabalho [4].

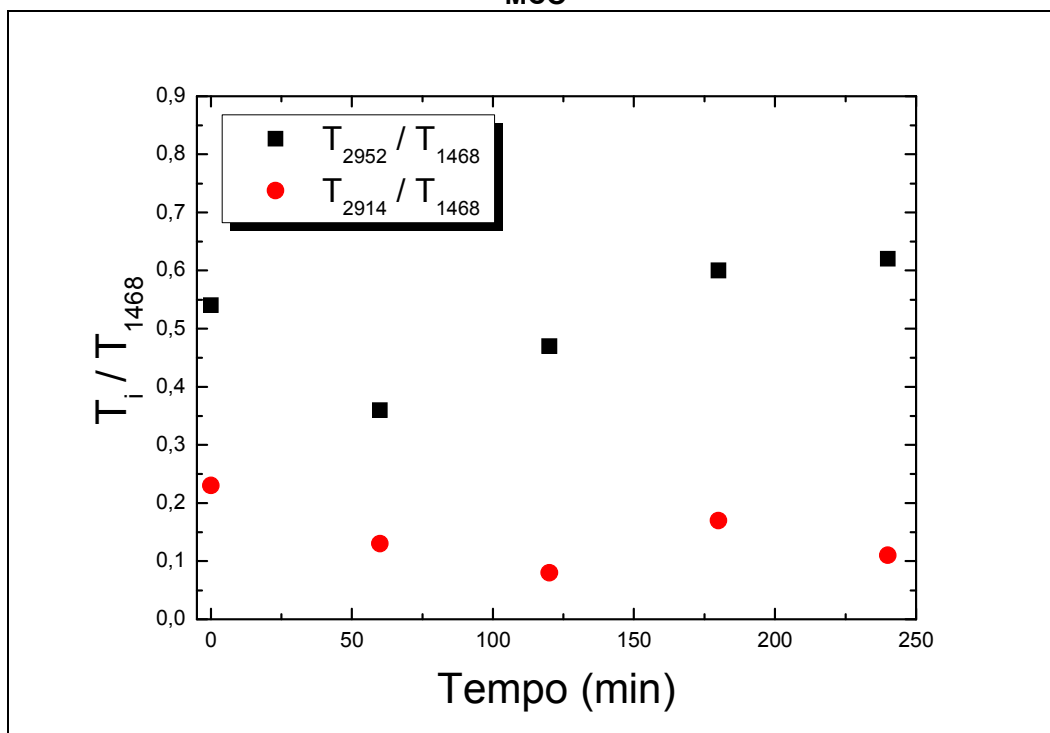
Na figura 69, é apresentada a relação dos vales responsáveis pelas ligações de C–H do anel aromático ( $2952\text{ cm}^{-1}$ ) e C–H ( $2914\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1468\text{ cm}^{-1}$ ).

Figura 68: Relação entre as transmitâncias em  $3368\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  como função do tempo das ligações O–H do MCO



Fonte: Autor, 2013.

Figura 69: Relação entre as transmitâncias em  $2952\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  (quadrados) e entre as transmitâncias em  $2914\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  (círculos) como função do tempo das ligações C–H do MCO

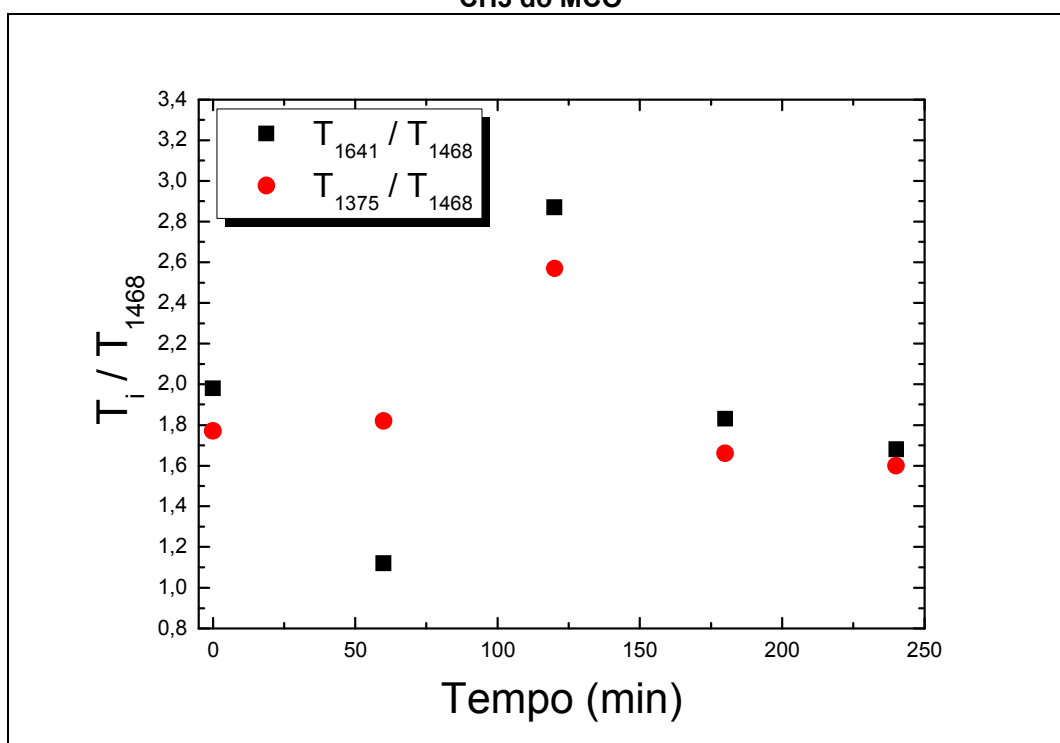


Fonte: Autor, 2013.

De acordo com a figura 69, notamos que há um comportamento semelhante das duas ligações à medida que aumenta o tempo de exposição à radiação UVA e UVB do composto. Tais ligações não sofrem danos drásticos em seu comportamento podendo, assim, não estarem fazendo parte diretamente do processo de foto-oxidação.

Na figura 70, é apresentada a relação dos vales de transmitância responsáveis pelas ligações de C=O ( $1641\text{ cm}^{-1}$ ) e CH<sub>3</sub> ( $1375\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale de vibração estrutural do anel aromático.

**Figura 70: Relação entre as transmitâncias em  $1641\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  (quadrados) e entre as transmitâncias em  $1375\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  (círculos) como função do tempo das ligações C=O e CH<sub>3</sub> do MCO**

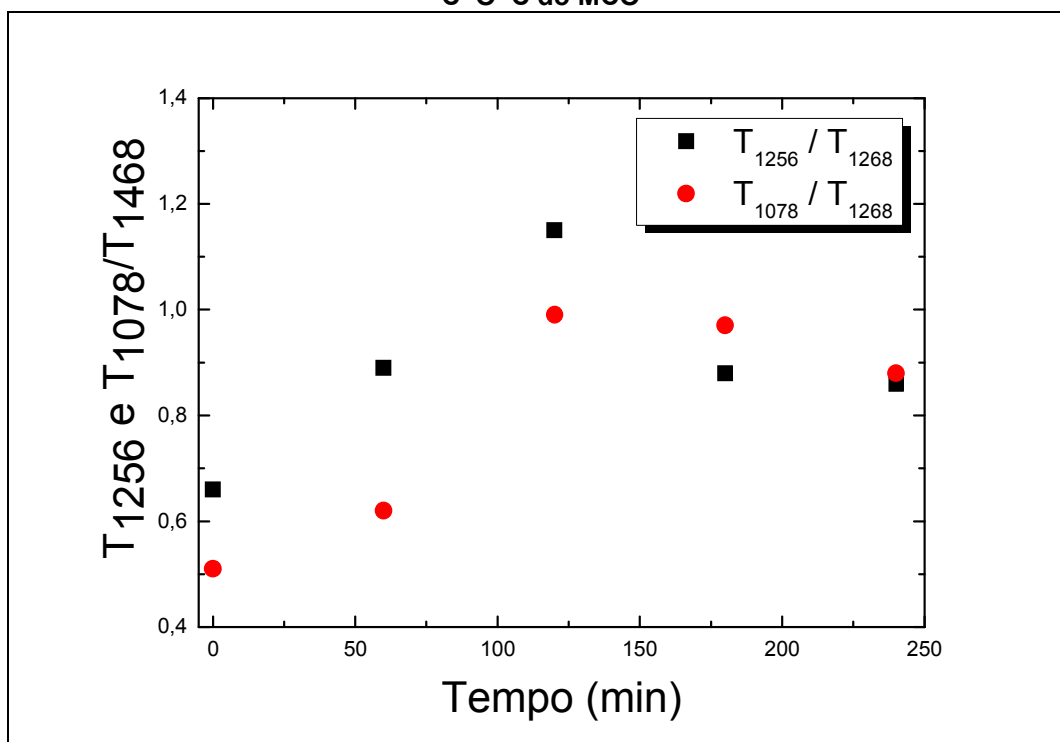


Fonte: Autor, 2013.

Na figura 71, é apresentada a relação dos vales responsáveis pelas ligações de C-O ( $1256\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O-C ( $1078\text{ cm}^{-1}$ ) com o vale da vibração da estrutura do anel aromático ( $1468\text{ cm}^{-1}$ ). Os dados de FTIR complementaram os dados dos espectros de absorção UV-VIS, indicando a presença de uma foto-oxidação à medida que o composto é irradiado. Contudo, embora possa ser observada uma mudança significativa na transmitância associada às ligações que envolvem os átomos de oxigênio na estrutura dos compostos, não foi possível identificar especificamente qual rota de fotodegradação ocorreu durante a exposição à

radiação UVA e UVB. A principal razão pode estar associada ao fato da necessidade de subtrair os efeitos da radiação UVA e UVB sobre o creme base, sem a adição dos filtros solares químicos. Uma proposta, então, é investigar os efeitos da UVA e UVB sobre o creme, de forma a permitir uma análise mais detalhada da fotodegradação dos compostos.

**Figura 71: Relação entre as transmitâncias em  $1256\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  (quadrados) e entre as transmitâncias em  $1078\text{ cm}^{-1}$  e  $1468\text{ cm}^{-1}$  (círculos) como função do tempo das ligações C–O e C–O–C do MCO**



Fonte: Autor, 2013.

Na próxima seção, apresentaremos os resultados obtidos a partir da técnica de tensiometria óptica. Isto permitirá avaliar se a polaridade dos filmes aumenta ou diminui, indicando assim se o composto se torna mais ou menos polar durante a exposição à radiação UVA e UVB.

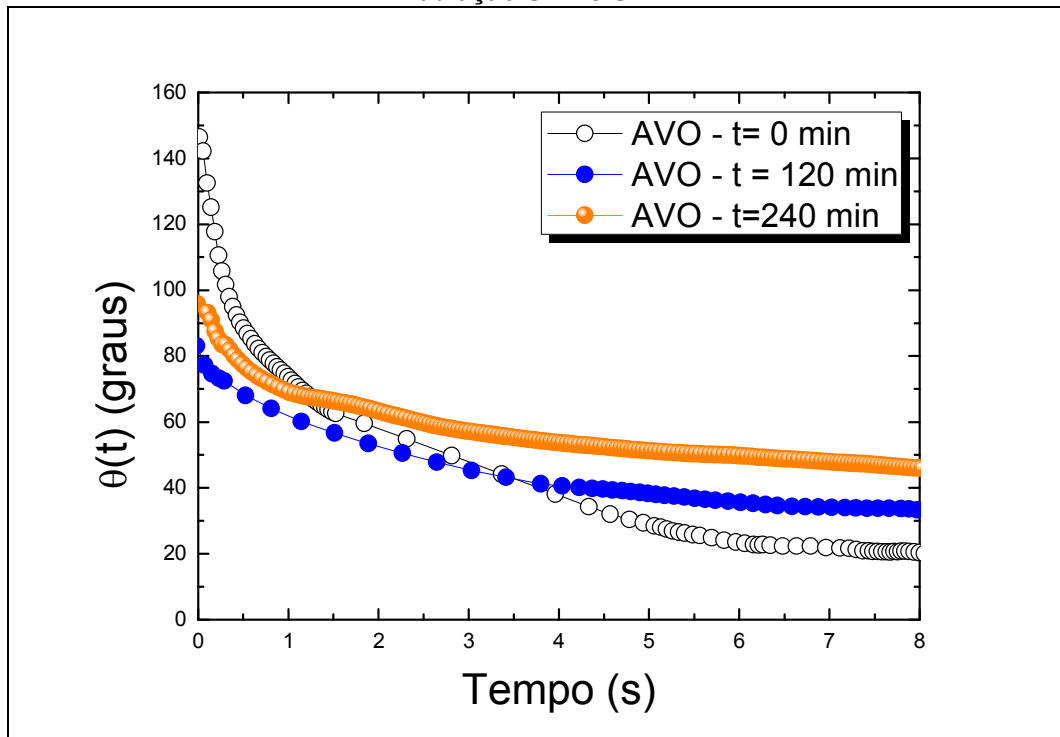
#### 5.4 Tensiometria óptica - Goniometria

Nesta seção será investigado como a exposição à radiação UVA e UVB modifica as propriedades interfaciais dos filmes à base dos cremes dos filtros solares AVO, BZ-3 e MCO. Isto porque a adesão de fluidos sobre um substrato sólido é extremamente sensível à polaridade da superfície. Neste caso, foi utilizado como

líquido de teste o glicerol, pois este solvente apresenta uma alta viscosidade e uma baixa evaporação, o que o torna ideal para medidas de tensiometria óptica. É importante salientar que é esperada uma grande variação no ângulo de contato de equilíbrio à medida que os tempos de exposição aumentam. Como vimos na seção anterior, a exposição à radiação UVA e UVB modifica a estrutura química dos compostos estudados e, por sua vez, as polaridades dos mesmos.

Inicialmente vamos considerar os filmes à base do composto AVO. Na figura 72, é apresentada a dinâmica de relaxação do ângulo de contato de uma gotícula de glicerol depositada sobre substratos a base de AVO, previamente irradiados para diferentes tempos de exposição à radiação UVA e UVB, conforme o método descrito na seção 4.5, porém para uma melhor compreensão dos resultados, apresentaremos apenas os dados de 0, 120 e 240 minutos. Para o filme não irradiado, vemos que a dinâmica de relaxação do ângulo de contato é lenta, onde um baixo valor do ângulo de contato de equilíbrio é observado. Isto indica que os filmes formados apresentam uma alta polaridade. Mais especificadamente, quanto maior a polaridade do substrato, menor é o ângulo de contato do glicerol sobre o mesmo, caracterizando assim o fenômeno de molhagem completa. À medida que o filme é irradiado, nota-se que tanto a dinâmica de relaxação é modificada, quanto o valor do ângulo de contato de equilíbrio. Em particular, o ângulo de contato de equilíbrio cresce com o tempo de exposição dos substratos à radiação UVA e UVB. De fato, há um aumento de cerca de 230% no valor do ângulo de contato de equilíbrio do glicerol após o filme ser exposto à radiação UVA e UVB durante 4 horas. Este resultado está de acordo com o obtido nas análises de FTIR. Além disso, vemos que a dinâmica de relaxação do ângulo de contato torna-se mais lenta quanto maior o tempo de exposição do filme. Neste caso, isto pode estar associado ao fato de que o filme torna-se mais rugoso durante o processo de exposição.

**Figura 72: Dinâmica de molhagem do composto AVO a 0, 120 e 240 minutos de exposição à radiação UVA e UVB**



Fonte: Autor, 2013.

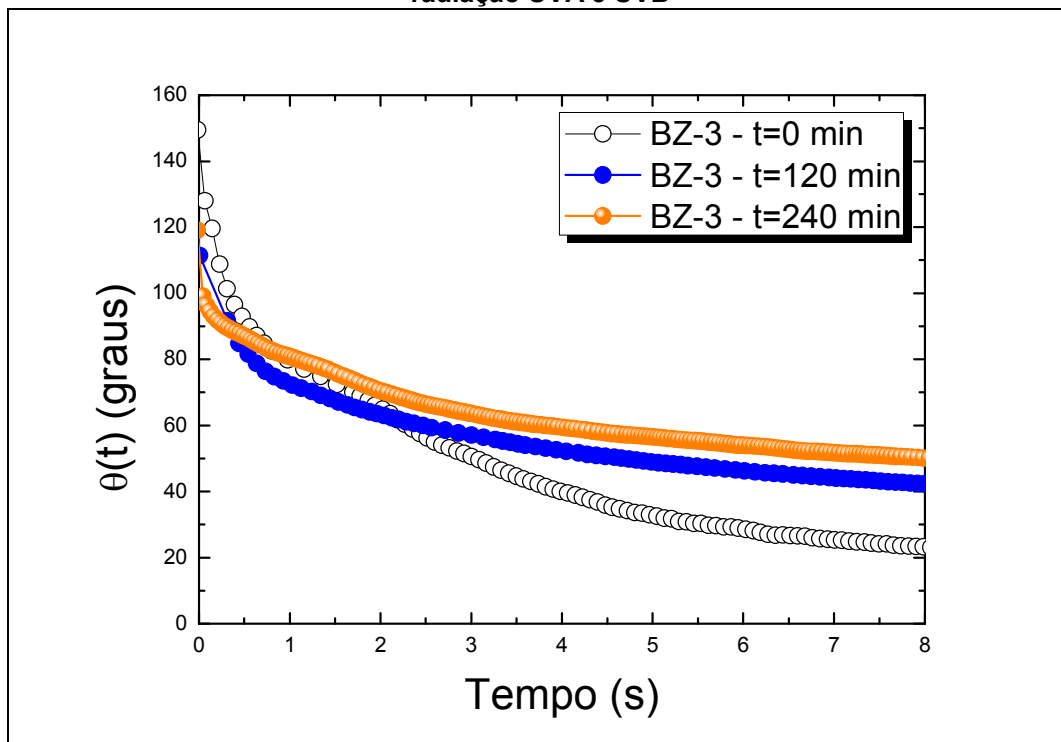
Na figura 73, é apresentada a dinâmica de relaxação do ângulo de contato da gota de glicerol depositada sobre o substrato à base do filtro solar BZ-3 exposto aos tempos 0, 120 e 240 minutos à radiação UVA e UVB. Semelhante ao resultado para a AVO, o filme não irradiado tem uma dinâmica de relaxação do ângulo de contato lenta, onde um baixo valor do ângulo de contato de equilíbrio é observado, sendo da ordem de  $23^\circ$ . Como já visto, esse fato indica que o filme não irradiado apresenta uma alta polaridade. À medida que o filme é irradiado, o valor do ângulo de contato de equilíbrio e a dinâmica de relaxação são modificados. Em particular, notamos também que o ângulo de contato de equilíbrio cresce com o tempo de exposição do composto à radiação UVA e UVB, sendo cerca de 217,4% do valor do ângulo de contato de equilíbrio para um filme não irradiado. Este valor é um pouco inferior ao observado para os filmes de AVO, o que indica que a redução da polaridade no BZ3 é menos significativa que no composto anterior.

Já para a dinâmica de relaxação do composto de MCO (fig. 74), notamos que seu comportamento é similar aos demais compostos analisados neste trabalho. No entanto, tal composto apresenta uma variação de 181,8% do seu ângulo de contato de equilíbrio após 4 horas de irradiação, quando comparado ao filme não irradiado. Mais uma vez, conforme os filmes são submetidos à radiação UVA e UVB, os



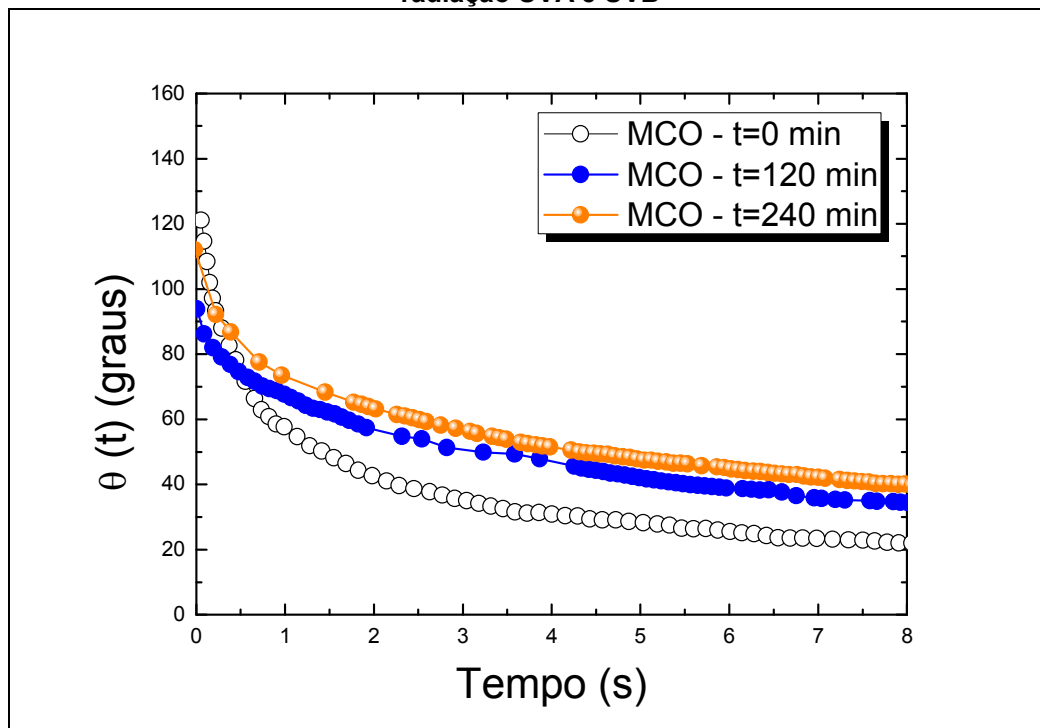
mesmos vão ficando mais apolares. Além disso, vemos que o MCO é o composto que parece ser menos afetado pela radiação UVA e UVB. Este resultado está de acordo com o obtido pelas técnicas de absorção UV-VIS e FTIR.

**Figura 73: Dinâmica de molhagem do composto BZ-3 a 0, 120 e 240 minutos de exposição à radiação UVA e UVB**



Fonte: Autor, 2013.

**Figura 74: Dinâmica de molhagem do composto MCO a 0, 120 e 240 minutos de exposição à radiação UVA e UVB**



Fonte: Autor, 2013.

Os resultados obtidos nesta dissertação para os compostos de filtros solares AVO, BZ-3 e MCO nos mostram que, conforme são submetidos à radiação UVA e UVB, há uma modificação em suas propriedades químicas, fazendo com que se alterem suas bandas de absorção na região UV-VIS e sua polaridade. Pelos espectros de FTIR podemos perceber que todos os compostos sofrem foto-oxidação após serem irradiados. De fato, a interação da radiação com esses compostos faz com que ocorra quebra de algumas ligações químicas do composto. Contudo, não foi possível identificar precisamente as rotas de degradação e uma análise mais específica faz necessária.

Entretanto, as modificações estruturais das amostras puderam ser notadas através do fenômeno de molhagem, percebendo-se mudanças no tempo de relaxação e ângulo de contato de equilíbrio inicial das amostras. Ambas aumentaram seus ângulos de contato de equilíbrio à medida que se aumentou o tempo de exposição à radiação UVA e UVB.

No próximo capítulo serão apresentadas as conclusões finais e perspectivas desta dissertação.

## CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi estudado o efeito das radiações UVA e UVB nos principais compostos de filtros solares (AVO, BZ-3 e MCO) por meio das técnicas de espectroscopia de absorção UV-VIS, espectroscopia no IR e tensiometria óptica.

Observamos nos espectros de absorção UV-VIS que as bandas de absorbância dos compostos modificam-se conforme o composto é exposto à radiação UVA e UVB. Tal variação se deve ao fato de que, conforme os compostos são irradiados, sofrem modificações em suas propriedades químicas, fazendo com que alterem suas bandas de absorbância. Notamos em todos os compostos um aumento nas suas bandas de absorbância nos primeiros minutos que são submetidos à radiação UVA e UVB, diminuindo suas bandas nos minutos subsequentes. Tal comportamento não foi analisado no composto BZ-3, onde só teve um aumento em suas bandas.

Pelos espectros de FTIR, notamos vales muitos parecidos entre as amostras. De fato, um estudo mais detalhado se faz necessário para identificarmos precisamente as rotas de degradação do produto após a exposição à radiação UVA e UVB. Para tal análise necessitamos dos espectros de FTIR do creme base das amostras. Contudo, percebemos que a interação da radiação com esses compostos faz com que ocorra a quebra de algumas ligações químicas do composto, ocorrendo a foto-oxidação.

As modificações estruturais das amostras devido à exposição das mesmas à radiação UVA e UVB puderam ser notadas através do fenômeno de molhagem. Pela técnica de tensiometria óptica, podemos perceber mudanças no tempo de relaxação e no ângulo de contato de equilíbrio inicial da gotícula de glicerol depositado sobre os filmes feitos das amostras analisadas nesta dissertação. Notamos que o filme contendo AVO aumentou seu ângulo de contato de equilíbrio em 230%, o BZ-3 em 217,4% e o MCO 181,8% após 240 minutos de irradiação. De fato, tal resultado nos diz que, à medida que as amostras estão sendo irradiadas, elas se tornam menos polares e rugosas.

Ao término de nossas investigações nos três compostos-base, percebemos que mesmo com tantas informações obtidas, um estudo espectroscópico mais apurado se faz necessário para a descoberta das novas rotas de degradação dos

protetores solares. Podemos tomar essa conclusão como um novo impulso de partida para estudos mais aprimorados sobre o tema.

## REFERÊNCIAS

1. Melquiades F.L.; Ferreira D. D.; Appoloci C. R.; Lonci A.A.S.; Minardi F. LFNATEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 11, n. 01 (2002).
2. Munhoz V. M.; Lonnia A. A.S.G.; Mello J.C.P.; Lopes G.C. Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences (2012).
3. Flor J.; Davolos M.R.; Correa M.A. Química Nova, v. 30, n. 1 (2007).
4. Rodil R.; Moeder M.; Altenburguer R.; Schmitt-Jansen M.; Anal Bional Ghem, v. 395, p. 1513-1524 (2009).
5. Zhang S.; Chen J.; Qiao X.; Ge L.; Cai X.; Na G. Environ Sci. Technol v. 44, p.7484-7490 (2010).
6. Roscher N.M.; Lindemann M.K.O.; Kong S.B.; Cho C.G.; Jiang P. J. Photochem Photolriol A: Chem, v. 80, p. 417-421 (1994).
7. Deflandre A.; Lang G. Int. J. Cosmet. Sci., v. 10, p. 53-62 (1988).
8. Franco C. Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2007).
9. Skoog D. A.; West D. M.; Holler F. J. Philadesphia: Saunders College Publishing (1992).
10. Prasad P. N.; Willians D. J. New York: Wiley – Intercience (1991).
11. Han J.; Hankinson S. E.; Colditz G. A.; Hunter D. J. Br. J. Cancer (2004).
12. Igarashi T.; Nishino K.; Nayar S. K. Departament f Computer Science, Columbia University, New York (2005).
13. Costa V.C.I. Universidade Federal de São Paulo, Ribeirão Preto (2008).
14. lam-Choon Khoo; Shin-Tson Wu. Word Scientific, Singapore. New Jersey. London. Hong Kong.
15. Cohen-Tannoudji C.; Diu B.; Lalöe F. [S.I]: John Wiley & Sons (1977).
16. Eisberg R.M. Fundamentals of Modern Physics. 3º ed. [S.I] Thonson Wiley & Sons, Inc.
17. Hornaback J.H. Organic Chemistry. 2º ed. [S.I] Thonson Brooks/Cole (2006).
18. Valeur B. Molecular Fluorescence Principles and Applications [S.I]: Wiley-VCH (2001).

19. Youhimura E. M. Revista Brasileira de Física Médica (2009).
20. Okuno E.; Vilela M. A. C. Livraria Física/Sociedade Brasileira de Física, São Paulo (2005).
21. Purim K. S.; Leite N. Sociedade Brasileira de Medicina e Esporte, v. 16, n. 3 (2010).
22. Alberts; Bray; Hopkin; Johnson; Lewis; Raff; Roberts; Walter. Fundamentos da Biologia celular, 3º edição. Artmed (2006).
23. Junqueira; Carneir. Noções Básicas de Citologia e Embriologia, 8º edição. Livraria Nobel S.A (1976).
24. <http://www.infoescola.com/biologia/eucariontes> (Acessado dia 16/08/2013, 12:48).
25. Sampaio; Rivitti. Dermatologia, 3º edição. Artes Médicas Ltda. (2008).
26. Oliveira S.L. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, Universidade do Vale da Paraíba (2006).
27. Nielsen K. P; Zhao L; Stamnes J. J; Stamnes K; Moan J. The Norwegian Academy of Science na Letters (2008).
28. David Shier; Jackie Butler; Ricki Lewis. Hole's, Human Anatomy and Physiology, 6º ed. (2007).
29. Wiliam L.; Sacarlett D.O. JAOA, Review Article, v. 103 (2003).
30. Borghetti G. S.; Knorst M. T. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 42, n. 4 (2006).
31. Nielsen K. O.; Zhao L.; Stamnes J. J.; Stamnes K.; Moan J. Solar Radiation and Human Health. Espen Bjertness, editor. Oslo: The Norwegian Academy of Science and Letters (2008).
32. Urbach F. J. Photochem. Photobiol. B. (2001).
33. Schalka S.; Reis V. M. S. Anais Brasileiros de Dermatologia (2010).
34. Shaath M.A.; Pathak M.A. New York, Marcel Dekker (1997).
35. Petrazzouli M. Curr. Probl. Dermatol, v. 12, n. 6 (2000).
36. Nohynek G. J.; Schaefer H. Regul. Toxicol. Pharm, v. 33 (2001).
37. Kullavanijaya P. & Lim H. J. Amer, Acad. Dermatol, v. 52, n. 6 (2005).

38. Krishnan R.; Elmets C. A.; Nordlund T. M. American Society for Photobiology (2006).
39. Shaath N. A. Evolution of Modern Sunscreen Chemicals. In: Lowe, N.J.; Shaath M. A.; Pathak M. A. New York: Marcel Dekker (1997).
40. Masson M.; Loftsson T.; Masson G.; Stefansson E. J. Contr. Rel, v.59 (1999).
41. Lautenschlager S.; Wulf H.; Pittelkow M. The Lancet, v. 370, n. 9586 (2007).
42. Schulz J. et al. Advanced Drug Deliv. Ver., v. 54, suppl. 1 (2002).
43. Leonardi G. R.; Chorinni M. Bases Dermocosméticas, Microemulsões & Lipossomas. RX Editora, São Paulo (2006).
44. Matheus L. G. M.; Kurebayashi A. K. Fotoproteção. São Paulo, Tecnopress (2002).
45. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 237 – Regulamento Técnico Sobre Protetores Solares em Cosméticos (2002).
46. FDA, Departamento of Health and Human Services, Sunscreen Drug Products for Over-the-counter Human Use. Tentative Final Monograph: Proposed Rule, 21 CFR part 352 et al. (1993).
47. COLIPA. The European Cosmetic, Toiletries and Perfumery Association – Recommendation nº 11 (2002).
48. Cole C. Photodermatology Photoimmunology & Photomedicine, v. 17 (2001).
49. <http://www.labsphere.com/> (Acessado no dia 17/06/2013, 12:30).
50. Cecchi H. M. Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos, 2ª ed., p. 189-207, Editora UNICAMP, Campinas/SP (2003).
51. Skoog D. A.; Holler F. J.; Nieman T. A.; Princípios de Análise Instrumental, 5ª ed. Bookman, Porto Alegre (2002).
52. Loudon R. The Quantum Theory of Light, 3ª ed. [S.I]: Oxford University Press (2000).
53. Saleh B. E. A.; Teich M. C. [S.I]: John Wiley & Sons, INC (1991).
54. Valeur B. [S.I]: Wiley-VCH (2001).
55. Zilio S. C. Óptica Moderna, Fundamentos e Aplicações, São Carlos: [S.N] (2001).
56. Freeman, S. K. New York: Reinhold Publ., p.295 (1965).

57. Pavia D. L.; Lampman G. M.; Kriz G. S.; Vyvyan J. R.; Introdução à Espectroscopia, 4<sup>o</sup> ed. Cengage Learning.
58. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 3<sup>o</sup> ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A. (1979).
59. Silvestein R. M.; Webster F. X.; Identificação Espectroscométrica de Compostos Orgâncios, 6<sup>o</sup> ed. LTC- Livros Técnicos e Cientificos Editora S.A (2000).
60. Harwood L. M.; Claridge T. D. W. Sponsor Zeneca. Oxford Science Publications.
61. Constantino M. G. Curso básico Universitário, Universidade Federal de São Paulo – USP (2006).
62. Inagaki T. The Journal of Chemical Physics, v.17, n. 6 (1972).
63. Saboya N.P. Tese de Doutorado. Universitat Autònoma de Barcelona (2002).
64. Pasquini C. J.Braz. Chem. Soc. v.14, n.198 (2003).
65. Gennes P. G. Statics and dynamics. Reviews of Modern Physics, Wetting (1985).
66. Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. Physics and Chemistry of Interfaces. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. (2003).
67. Jacob N. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, 2<sup>o</sup> ed. (1991).
68. Praxedes A.P.P. Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade Federal de Alagoas, Maceió (2010).
69. H. Yildirim Erbil. Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces. Blackwell Publishing (2006).
70. D. Nattland, P. D. Poh, S. C. Muller, and W. Freyland. Journal of Physics: Condensed Matter, p.457-462 (1995).
71. R. H. French. Journal of American Ceramics Society, v.83(9), p.2117-2146 (2000).
72. L. R. Dalton, A. W. Harper, and B. H. Robinson. Proceedings of the National Academy os Sciences of United Satates of America, v.94, p.4842-4847 (1997).
73. F. M. Fowkes. The Journal of Physical Chemistry C, v.84(5), p.510-512 (1980).



74. G. M. Dorris and D. G. Gray. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.71(1), p.93-106 (1979).
75. D. Bonn, E. Bertrand, N. Shahidzadeh, K. Ragil, H. T. Dobbs, A. I. Posazhennikova, D. Broseta, J. Meunier, and J. O. *Journal of physics:Condensed Matter*, v.13, p.4903-4914 (2001).
76. T. D. Blake and J. De Coninck. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.96, p.21-36 (2002).
77. Karlsson I.; Hillertröm L.; Stenfeldt A.L.; Martensson J.; Börje A. *Chem Res. Toxicol*, v.22, p.1881-1892 (2009).
78. Díaz-Cruz M.S.; Llorca M.; Barceló D. *Trends in Analytical Chemistry*, v.27, n.10 (2008).
79. Pattanaargson, S. et al. Photoisomerization of Octyl Methoxycinnamate. *J. Photchen an Photobiol A: Chemistry*, v. 161 (2004).
80. The Merck Index. Thirteenth Edition, Merck Co. Inc., USA, ISBN: 0911910-13-1, p.1213 (2001).
81. Martindale. The Complete Drug Preference. 32 Ed. Editado por Kartheleen Parfitt, Pharmaceutical Press, London, UK, ISBN: 085369429, p. 1487 (1999).
82. Mturi G.J.; Martincjgh B.S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* v.200, p.410-420 (2008).
83. Schwack W.; Rudolph T. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* v.28, p.229-234 (1995).
84. Suthan T.; Rajesh N.O.; Mahadevan C.K; Kumar K.S; Bhagavannarayana G. *Spectrochimica Acta Part A: Maloecular and Biomolecular Spectroscopy* v.79, p.1443-1448 (2011).

## APÊNDICE

### Apêndice A

Se utilizarmos a estatística de Boltzmann, podemos expressar as probabilidades de o sistema estar nos estados com energia  $\varepsilon_+$  e  $\varepsilon_-$ :

$$p_+ = e^{\left(\frac{-\varepsilon_+}{kT}\right)} \quad (\text{A.1})$$

$$p_- = e^{\left(\frac{-\varepsilon_-}{kT}\right)} \quad (\text{A.2})$$

sendo  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Os níveis de energia  $\varepsilon_+$  e  $\varepsilon_-$  correspondem aos valores esperados do Hamiltoniano para uma partícula em um poço de potencial com os estados definidos pela equação de Schrödinger:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi m_i} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + (E - V)\psi = 0 \quad (\text{A.3})$$

Se o poço de potencial corresponde a uma caixa cúbica de lado  $l$ , os autovalores da energia dados como:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8\pi m l^2} \quad (\text{A.4})$$

onde  $n_x^2$ ,  $n_y^2$  e  $n_z^2$  são números inteiros e  $\hbar$  é a constante de Plank.

E, no caso unidimensional em que o poço de potencial possui uma largura  $l$ , os níveis de energia são expressos como:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2\pi m l^2} \quad (\text{A.5})$$

O poço de potencial unidimensional é uma boa aproximação para descrever a variação dos níveis de energia ocupados pelas moléculas do fluido durante o

deslocamento da linha de contato. Porém, o número de moléculas envolvidas na dinâmica do fenômeno de molhagem é da ordem do número de Avogadro, é então, imprescindível a realização de uma abordagem estatística do problema. Como a temperatura do sistema e número de partículas são consideradas constantes, podemos utilizar o ensemble Canônico para descrever o comportamento médio das moléculas durante o fenômeno de molhagem. Neste caso, a função de partição de um sistema com  $i$  estados é descrita como:

$$Z = \sum_i \omega_i \left( \frac{-\varepsilon_i}{kT} \right) \quad (\text{A.6})$$

onde  $\omega_i$  é o peso estatístico do  $i$ -ésimo estado.

Podemos encontrar a função de partição de uma partícula que se move em uma dada direção aproximando o somatório na equação acima por uma integral:

$$Z = \int_0^\infty e^{\left( \frac{-h^2 n^2}{2ml^2 kT} \right)} dn = \frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h} \quad (\text{A.7})$$

A teoria de Eyring fornece a taxa ( $K$ ), na qual as partículas transitam entre os estados separados por um estado de energia mais alta chamado de estado ativado. Esta taxa  $K$  é dada por:

$$K = \nu K^* \frac{\bar{p}}{m^*} \quad (\text{A.8})$$

onde  $m^*$  é a massa reduzida da partícula,  $\frac{\bar{p}}{m^*}$  é a velocidade média e  $K^*$  é a constante de equilíbrio entre os estados inicial e final em unidades de concentração por unidade de comprimento e de volume.

A constante de equilíbrio  $K^*$  pode ser escrito em termos das funções partição do estado inicial, final e ativado.

$$K = \nu \frac{Z^*}{Z_n} \frac{\bar{p}}{m^*} \quad (\text{A.9})$$

onde  $Z^*$  é a função partição para as moléculas que ocupam o estado de ativação e  $\nu$  é a probabilidade de estar em um determinado estado que pode ser obtido pelas equações A.1 ou A.2. Logo, as taxas de transição para os estados com energias  $\varepsilon_+$  e  $\varepsilon_-$  são expressas como:

$$K_+ = \frac{Z^* \bar{p}}{Z_+ m^*} e\left(-\frac{\varepsilon_+}{kT}\right) \quad (\text{A.10})$$

$$K_- = \frac{Z^* \bar{p}}{Z_- m^*} e\left(-\frac{\varepsilon_-}{kT}\right) \quad (\text{A.11})$$

sendo  $Z_+$  e  $Z_-$  as funções de partição dos estados de energia  $\varepsilon_+$  e  $\varepsilon_-$ .

A velocidade média da partícula dentro da caixa é obtida a partir da expressão matemática abaixo.

$$\frac{\bar{p}}{m^*} = \frac{\left[ \int_0^\infty \frac{\bar{p}}{m^*} e\left(\frac{-p^2}{2m^*kT}\right) dp \right]}{\left[ \int_{-\infty}^\infty e\left(\frac{-p^2}{2m^*kT}\right) dp \right]} \quad (\text{A.12})$$

tendo como solução:

$$\frac{\bar{p}}{m^*} = \frac{kT}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \quad (\text{A.13})$$

Uma vez que a função partição  $Z^*$  por unidade de comprimento é proporcional a  $\frac{(2\pi mkT)^{1/2} l}{h}$ , a multiplicação de  $Z^*$  por  $\frac{\bar{p}}{m^*}$  resulta em um termo proporcional a  $\frac{kT}{h}$ . Então, as taxas de transição para os estados com energias  $\varepsilon_+$  e  $\varepsilon_-$  podem ser reescritas como:

$$K_+ = \frac{kT Z^*}{h Z_+} e\left(-\frac{\varepsilon_+}{kT}\right) \quad (\text{A.14})$$

$$K_- = \frac{kT Z^*}{h Z_-} e\left(-\frac{\varepsilon_-}{kT}\right) \quad (\text{A.15})$$

Neste caso,  $Z^*$  é a função partição para o estado de ativação medida em unidades de  $\frac{(2\pi mkT)^{1/2}l}{h}$ . Considerando que a linha de contato não se move no equilíbrio, a taxa líquida de transição entre os estados,  $K_{liq}$ , é nula.

$$K_{liq} = K_+ - K_- = 0$$

Logo,

$$K_+ = K_- \quad (\text{A.16})$$

Então, pelas equações A.14 e A.15,

$$\frac{Z_-}{Z_+} = e^{\left(\frac{\varepsilon_+ - \varepsilon_-}{kT}\right)} \quad (\text{A.17})$$

Se considerarmos que a gota é uma calota esférica, de raio a partir da base,  $R$ , como demonstrado na figura 75, com o auxílio da equação de Young-Laplace, podemos obter que a diferença de pressão da gota em movimento:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (\text{A.18})$$

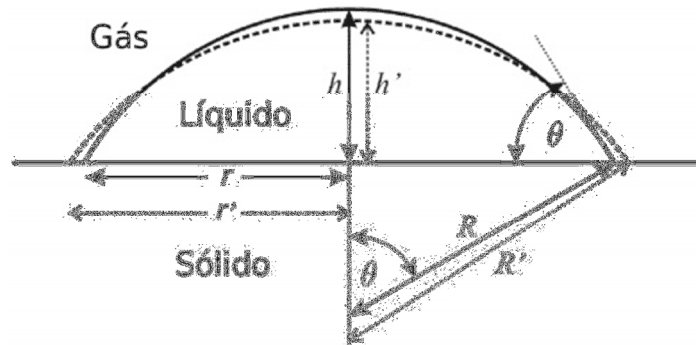
onde  $\theta$  é o ângulo de contato e  $\gamma$  é a tensão superficial que age na interface gás/líquido.

No equilíbrio:

$$\Delta p^0 = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta^0}{r} \quad (\text{A.19})$$

sendo  $\theta^0$  o ângulo de contato em equilíbrio.

Figura 75: Ilustração do espalhamento de uma gota líquida, considerada como uma calota esférica, com área de contato circular em um substrato sólido plano



Fonte: [68].

A diferença de  $\Delta p - \Delta p^0$  nos dá a medida do trabalho utilizado para mover a linha de contato. Se considerarmos que os fluidos são incompressíveis e que o movimento deles não altera as funções de partição  $Z_+$  e  $Z_-$ , ocorrendo assim uma alteração da barreira de energia entre os estados, definida por  $\varepsilon_+$  e  $\varepsilon_-$ , desta forma, o trabalho realizado por unidade de deslocamento da linha de contato é expresso como:

$$W = \gamma(\cos \theta^0 - \cos \theta) \quad (\text{A.20})$$

As forças necessárias para causar o fluxo do líquido irão apenas alterar as barreiras de energia  $\varepsilon_+$  e  $\varepsilon_-$ , aumentando uma e diminuindo outra. O trabalho realizado pode ser obtido pela diferença de pressão  $\Delta p - \Delta p^0$ . Caso o trabalho seja utilizado apenas para aumentar ou diminuir as barreiras de energia, ele é representado por  $W = \Delta n \delta \omega$ , sendo  $\Delta n$  o número de sítios por unidade de área afetados na interface sólido/líquido e  $\delta \omega$  é o trabalho feito em cada sítio. Desta forma, a taxa líquida com que as transições entre os estados inicial e final que ocorrem durante o movimento da linha de contato será:

$$K_{liq} = \frac{kT}{h} \left[ \frac{Z^*}{Z_+} e^{\left(\frac{\omega - \Delta \varepsilon_+}{\Delta n k T}\right)} - \frac{Z^*}{Z_-} e^{\left(\frac{-\omega - \Delta \varepsilon_-}{\Delta n k T}\right)} \right]$$

$$K_{liq} = K_+ e^{\left(\frac{\omega}{\Delta n k T}\right)} - K_- e^{\left(\frac{-\omega}{\Delta n k T}\right)} \quad (\text{A.21})$$

A energia será  $\varepsilon_+ - \omega/\Delta n$ , se ocorrer um avanço da linha de contato, caso haja um recuo da mesma, a energia envolvida no processo será  $\varepsilon_- + \omega/\Delta n$ . Se a velocidade de linha de contato é nula, então  $K_+ = K_- = K_\omega^0$ . Assim:

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_- = \Delta g_S^* \quad (\text{A.22})$$

Logo, temos que:

$$k_\omega^0 = \frac{kT}{h} e^{\left(\frac{-\Delta g_S^*}{\Delta n k T}\right)} \quad (\text{A.23})$$

onde  $\Delta g_S^*$  é a densidade de energia por unidade de área correspondente à interação entre o fluido e o substrato. Além disso:

$$\begin{aligned} K_{liq} &= k_\omega^0 \left[ e^{\left(\frac{\omega}{\Delta n k T}\right)} - e^{\left(\frac{-\omega}{\Delta n k T}\right)} \right] \\ K_{liq} &= 2k_\omega^0 \sinh\left(\frac{+\omega}{\Delta n k T}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

sendo  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Se o efeito da viscosidade do fluido for desconsiderado, a única contribuição para a energia livre de molhagem  $\Delta G_W$  é a interação entre as moléculas do fluido e o substrato. Portanto, a energia de molhagem é  $\Delta G_S^* = \Delta G_W^*$  e podemos ver que a velocidade da linha de contato é dada por:

$$v = \lambda K_{liq} = 2k_\omega^0 \lambda \sinh\frac{\omega}{\Delta n k T} \quad (\text{A.25})$$

onde  $\lambda$  é a distância média entre os sítios adsorvidos.

Se tivermos sítios de adsorção uniformemente distribuídos, isto é,  $\lambda = 1/\sqrt{n}$ , e substituindo a equação A.20 na equação A.25, temos:

$$v = 2k_\omega^0 \sinh\left[\left(\frac{\gamma}{\Delta n k T}\right) (\cos \theta^0 - \cos \theta)\right] \quad (\text{A.26})$$

Essa equação descreve muito bem o fenômeno de molhagem de fluidos de baixa viscosidade, permitindo a obtenção dos dois parâmetros livres do modelo: o número de sítios por unidade de área  $\Delta n = n$  e a densidade de energia por unidade de área  $\Delta g_S^* = \Delta G_S^* \cdot n / N$ .

A teoria cinética molecular deve ser modificada no estudo do fenômeno de molhagem de fluidos viscosos, pois as forças dissipadas tendem a induzir uma relaxação mais rápida para o ângulo de contato. Se considerarmos um fluido de viscosidade cinética  $n_L$ , conseguimos escrever a densidade de energia associada ao molhagem  $\Delta G_w^*$ , assim como a superposição da contribuição de superfície  $\Delta S G_S^*$  e da contribuição associada à força viscosa  $\Delta G_V^*$ .

$$\Delta G_w^* = \Delta G_V^* + \Delta G_S^* \quad (\text{A.27})$$

Se houver uma outra forma de dissipação de energia, a sua contribuição corresponderá a um termo adicional na equação A.27. A viscosidade pode ser relacionada a uma densidade de energia de dissipação, segundo a teoria de Eyring para a transição entre estados com complexo de ativação e na presença de uma força dissipativa.

$$\eta_L = \frac{h}{v_L} e^{\frac{\Delta G_V^*}{NkT}} \quad (\text{A.28})$$

onde  $v_L$  é o volume de uma molécula líquida e N o número de Avogadro.

Substituindo a equação A.27 na A.23,

$$k_W^0 = \frac{kT}{h} e^{\left(\frac{-\Delta G_S^*}{NkT}\right)} = \frac{kT}{h} \left(\frac{-\Delta g_S^*}{nkT}\right) \quad (\text{A.29})$$

Se,

$$k_S^0 = \frac{kT}{h} e^{\left(\frac{-\Delta g_S^*}{nkT}\right)} \quad (\text{A.30})$$

Então,



$$k_W^0 = \frac{hk_S^0}{v_L \eta_L} \quad (\text{A.31})$$

Se substituirmos a equação A.31 na A.26, iremos obter a equação da velocidade da linha de contato dependente da viscosidade, que consegue descrever as medidas da velocidade de espalhamento de fluidos viscosos sobre substratos sólidos durante o fenômeno de molhagem.