

Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta

T. S. de Araujo & S. O. de Souza

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

tatinharaujo@gmail.com

(Recebido em 27 de julho de 2008; aceito em 27 de agosto de 2008)

Sabe-se que o número de casos de câncer de pele tem crescido muito nos últimos anos. Com isso, novos produtos são constantemente desenvolvidos objetivando aumentar a proteção solar e atender às expectativas do consumidor. A eficácia dos protetores solares é dependente de diversos fatores. Este trabalho busca estudar os efeitos da radiação UV, assim como abordar as características dos protetores solares.

Palavras-chave: protetor solar, radiação UV

It is known that the crescent number of cases of skin cancer has been growing a lot in the last years. With that, new products are constantly developed aiming at to increase the solar protection and to assist to the consumer's expectations. The effectiveness of the sunscreen is dependent of several factors. This work search to study the effects of the UV radiation, as well as approaching the characteristics of the sunscreen.

Keywords: sunscreen, UV radiation

1. INTRODUÇÃO

As radiações ultravioletas que atingem a superfície terrestre são responsáveis pelo surgimento de cânceres cutâneos que atingem muitos indivíduos, cuja frequência tem aumentado nos últimos anos. Por esta razão o uso de filtros solares é uma realidade indiscutível. Pesquisas têm mostrado que a radiação UV danifica o DNA e o material genético, oxida os lipídios e produz perigosos radicais livres, causa inflamação, rompe a comunicação celular, modifica a expressão dos genes em resposta ao estresse e enfraquece a resposta imune da pele[1]. Além disso, os raios UV são causadores de queimaduras, envelhecimento precoce e câncer de pele.

O uso de protetores solares tem o objetivo de reduzir a quantidade de radiação UV a ser absorvida pela pele humana, servindo como uma barreira protetora. Este trabalho propõe desenvolver um estudo sobre a radiação UV com abordagem sobre elementos básicos de um filtro solar, mostrando sua importância, características e mecanismos de proteção que os tornam eficazes e comercializáveis.

2. A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E OS PROTETORES SOLARES

O espectro eletromagnético da radiação solar compreende desde os curtos raios cósmicos, até as longas ondas de rádio. A radiação não ionizante compreende a ultravioleta (UV), com comprimento de onda entre 100 e 400 nm, a luz visível, de 400 a 800 nm, e a infravermelha, de 800 a 1700 nm, como mostrado na figura 1. A radiação ultravioleta é a principal responsável pelos fotodanos cutâneos. Na prática, é comum separarmos a radiação UV em três partes: UVC (100-280 nm), UVB (280-320 nm) e UVA (320-400 nm)[2].

A região UVC é também conhecida como região germicida ou bactericida. Por possuir energia elevada associada ao seu menor comprimento de onda, é altamente lesiva ao homem, com efeitos carcinogênicos e mutagênicos. É absorvida em sua maioria pela camada de ozônio, barreira natural de proteção que recobre a terra, de tal forma que a quantidade dessa radiação que atinge a população é muito pequena. As radiações UVB, embora de menor comprimento de onda e com menor poder de penetração na pele, sendo intensamente absorvidas pela epiderme., são as mais energéticas. Devido à sua alta energia, são os responsáveis pelos danos agudos e crônicos à pele, tais como manchas, queimaduras (vermelhidão e até bolhas), descamação e

câncer de pele[3]. Já as radiações UVA, de maior comprimento de onda, são menos energéticas e 600-1000 vezes menos eritematógenos que os UVB e penetram mais profundamente na pele atingindo a derme[4]. As radiações UVA originam radicais livres oxidativos, sendo responsáveis pelo envelhecimento cutâneo precoce (fotoenvelhecimento ou envelhecimento actínico), por doenças de fotossensibilidade e também contribuem para o desenvolvimento do câncer[4,5]

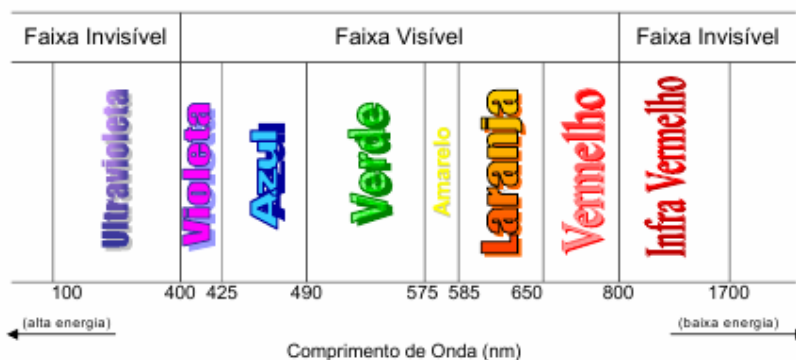


Figura 1: Radiação solar não-ionizante[2]

Os protetores solares ou filtros solares surgiram quando se observou que existiam substâncias capazes de prevenir a queimadura da pele (eritema) pelos raios solares. No início do século era observado que sulfato de quinina acidificado e, mais tarde, o Antilux (2-naftol-6,8- dissulfonato de sódio) evitavam as queimaduras[6]. Ao longo do século XX, muitas substâncias surgiram com eficácia na prevenção de eritema solar e seu uso se tornou mais popular após a Segunda Guerra Mundial, com o ácido p-amino benzóico (PABA)[7]. Os protetores solares são capazes de diminuir a quantidade de radiação UV que atinge a pele humana por absorção e/ou reflexão desta radiação[8].

A eficácia dos protetores solares é dependente da sua capacidade de absorção da energia radiante, que é proporcional à sua concentração, intervalo de absorção e comprimento de onda onde ocorre absorção máxima. A associação de diferentes filtros em formulações também é um recurso para eficácia[9]. Quando se utiliza uma combinação de filtros UVA e UVB, permite-se uma proteção de amplo espectro à pele. Além de absorver a radiação ultravioleta incidente, um produto para proteção solar deve ainda ser estável na pele humana e ao calor, e ser fotoestável sob a luz do sol para permitir proteção durante várias horas, evitando contato com produtos de degradação. Paralelamente, os filtros solares ainda não devem ser irritantes, sensibilizantes ou fototóxicos. Eles devem recobrir e proteger a superfície da pele, mas não devem penetrá-la, para que não se tenha uma exposição sistêmica a essas substâncias. Os filtros solares não devem ser tóxicos, já que são absorvidos traços deste através da pele ou ingeridos após a aplicação nos lábios. Finalmente, um bom protetor solar deve ser resistente à água, insípido, inodoro e incolor, e deve ser compatível com formulações cosméticas[10-12].

Para preparar um protetor solar é necessária a presença de dois componentes básicos: os ingredientes ativos (filtros orgânicos e/ ou inorgânicos), que serão discutidos na próxima seção e os veículos. Diversos são os veículos possíveis a serem utilizados no preparo de protetores solares, envolvendo desde simples soluções até estruturas mais complexas como emulsões. Os principais veículos empregados em preparações fotoprotetoras são: loções hidro-alcoólicas, cremes, loções emulsionadas e géis[13].

3. PROTETORES INORGÂNICOS E ORGÂNICOS

Nos protetores inorgânicos, os processos de proteção solar envolvem tanto a absorção quanto o espalhamento da radiação apresentando inespecificidade quanto às radiações UVA e UVB. Os protetores solares inorgânicos agem como uma barreira física que não permite a passagem da radiação. Nos últimos anos, estes bloqueadores inorgânicos vêm sendo usados cada vez mais frequentemente. Sua popularidade prova o fato de não serem tóxicos, além de muito eficazes na proteção contra a radiação UV. Estes filtros são constituídos de partículas também denominadas de pigmentos inorgânicos, que quando incorporadas em uma formulação ficam suspensas. Sendo o tamanho destas de suma importância não apenas para a eficácia do protetor solar, mas também para a aparência do produto cosmético[14].

As duas partículas mais usadas e aprovadas tanto nos Estados Unidos quanto no Japão e na Europa são o dióxido de titânio e o óxido de zinco, embora os dois sejam oriundos de metais, ambos possuem propriedades óticas diferentes, especialmente quando na forma de micro-partículas. As micro-partículas de óxido de zinco propiciam uma proteção maior contra os UVA. O problema destes filtros é o inconveniente antiestético, pois como depositam sobre a pele e refletem toda luz visível, o efeito final é um visual branco difícil de mascarar. Com a redução do tamanho das partículas destes compostos, estes produtos passaram a ter uma maior aceitação. As partículas mais brancas e conseqüentemente as que são mais visíveis, são aquelas que difundem a luz com maior eficiência. O tamanho da partícula na qual isto acontece varia de um material para outro. No caso do óxido de zinco, a eficiência máxima de difusão é atingida com partículas de cerca de 0,8 μm de diâmetro (800 nm). No caso do dióxido de titânio, o melhor tamanho para difusão é de 0,25 μm . Abaixo de 0,8 μm a eficiência de difusão cai drasticamente. E, em partículas abaixo de 0,2 μm as mesmas tornam-se virtualmente transparentes[15,16]

O índice de refração é outra propriedade importante. Quanto maior o índice de refração, maior será o contraste enxergado pelo olho humano entre a partícula e o ar que a cerca. O óxido de zinco e o dióxido de titânio possuem índices de refração substancialmente diferentes: 1,9 para o óxido de zinco e 2,6 para o dióxido de titânio. Isto significa tecnicamente que o dióxido de titânio é inerentemente um pigmento branco mais forte, sendo assim é mais difícil torná-lo transparente em produtos acabados, ou seja, nos produtos solares. O óxido de zinco, com seu índice de refração menor pode ser mais facilmente incorporado nas formulações[16]. A figura 2 ilustra o aspecto físico de protetores solares contendo dióxido de titânio e óxido de zinco.



Figura 2: Demonstração do aspecto branco do dióxido de titânio em protetor solar (direito) comparado com o óxido de zinco em protetor solar (esquerdo). Ambos aplicados a 2 mg/cm^2 [16]

A produção de compostos inorgânicos biocompatíveis em escala nanométrica é muito importante para aplicações como protetores solares, principalmente para pessoas de pele

sensível. Dentro deste contexto, nanopós de materiais inorgânicos, que impedem a passagem da radiação UV vêm sendo desenvolvidos no departamento de física da Universidade Federal de Sergipe. Estes nano materiais pertencem às famílias dos fosfatos e carbonatos que absorvem na região do UV, e apresentam como vantagem a biocompatibilidade. Assim a produção de hidroxiapatita pura e dopada em escala nanométrica vem sendo desenvolvida[17], explorando intensamente a sua capacidade de absorção e espalhamento da radiação solar na faixa do UV. Sendo esta um promissor pigmento inorgânico com ação fotoprotetora. A figura 3 mostra o espectro de absorção óptica no UV-vis da hidroxiapatita pura que apresenta absorção nas regiões do UVC, UVB e pequena parte do UVA, com máximo de absorção em 289 nm.

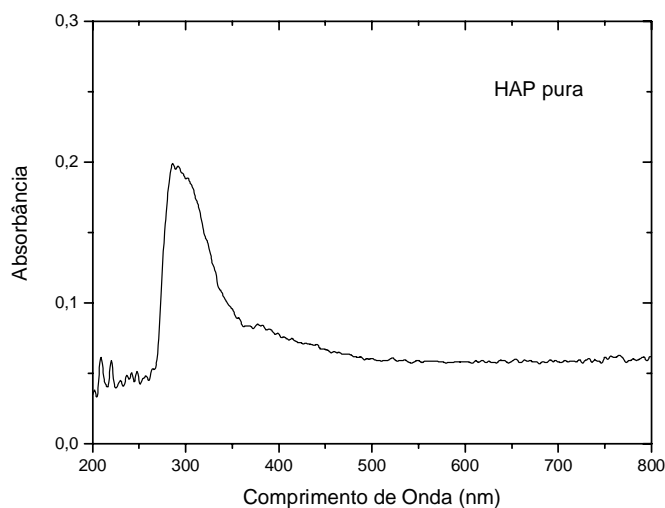


Figura 3: Espectro de absorção no UV-visível da hidroxiapatita pura

Os protetores orgânicos são formados por moléculas orgânicas que possuem como característica a absorção de um ou mais comprimentos de onda específicos, transformando-o em outro tipo de energia[7]. Estas moléculas são, essencialmente, compostos aromáticos com grupos carboxílicos. No geral, apresentam um grupo doador de elétrons, como uma amina ou um grupo metoxila, na posição orto ou para do anel aromático. Ao absorver a radiação UV, os elétrons situados no orbital π HOMO (orbital molecular preenchido de mais alta energia) são excitados para orbital π^* 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 UV ocorrem entre a diferença de energia HOMO – LUMO[13].

O butil metoxidibenzoilmetano (I), um derivado dibenzoilmetano, é um dos filtros orgânicos UVA mais usados no mundo. Sendo que numerosos produtos para a proteção solar e cuidados para a pele o contém, isolado ou combinado a outros filtros solares[18]. Na figura 4, observa-se a fórmula estrutural do butil metoxidibenzoilmetano. Seu máximo de absorção é em 358 nm, sendo que o espectro cobre toda a região UVA[13].

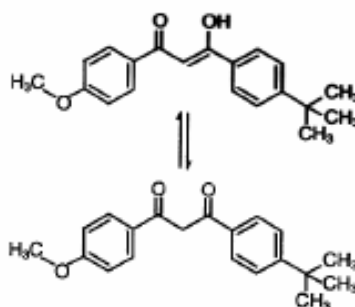


Figura 4: Fórmula estrutural do butil metoxidibenzoilmetano[18]

4. FATOR DE PROTEÇÃO SOLAR (FPS)

A determinação do FPS é uma técnica que comprova a eficácia dos filtros solares para a porção UVB do espectro eletromagnético. Como o UVB é o responsável por causar eritema na pele, um filtro bastante eficaz é aquele que é capaz de proteger a pele exposta contra a queimadura solar. O FPS é uma razão entre o tempo de exposição à radiação ultravioleta necessário para produzir eritema na pele protegida pelo protetor solar e para a pele desprotegida (Equação 1)[19].

$$FPS = \frac{\text{DME (na pele protegida)}}{\text{DME (na pele desprotegida)}} \quad \text{Fator de proteção solar} \quad (1)$$

onde DME é a dose mínima de radiação capaz de produzir um eritema mínimo, expressa em KJ/min.

A metodologia apropriada para se determinar a eficácia de produtos antisolares expressa como um número de FPS é uma questão industrial internacional. Há a necessidade de um meio de comparação pelo consumidor, já que muitos produtos atuam no mercado do mundo inteiro como concorrentes[20].

No Brasil os protetores solares são considerados cosméticos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2002), diferentemente dos Estados Unidos da América, onde o FDA (Food and Drug Administration) considera esses produtos como “OTC” (over the counter, uma denominação utilizada para medicamentos de venda livre). Para a determinação do FPS de formulações, existem basicamente três tipos de metodologias preconizadas: a do FDA, utilizada nos EUA; a da COLIPA, utilizada nos países Europeus; e a da SAA, norma australiana utilizada na Austrália e Nova Zelândia[19].

A determinação do FPS de formulações feita por métodos in vivo, utiliza 20 indivíduos sadios, sendo homens e mulheres com sensibilidade mediana ao UV. É colocada numa parte das costas de cada indivíduo (0,3m x 0,3m) o produto ($150 \pm 15\text{mg}/100\text{cm}^2$) em 4cm^2 , deixando também uma parte descoberta (superfície teste), separada por uma fita de 1cm de largura. Irradia-se com lâmpada UV de 300w vinte minutos após a aplicação do produto. Observa-se o tempo de formação do eritema e obtém-se o FPS após a realização dos cálculos[20]. O padrão utilizado pelo FDA é uma formulação contendo 8% de salicilato de homomentila, que confere um FPS de 4,47 a esta formulação e, para o COLIPA a fórmula padrão contém 2,7% de p-metoxicinamato de octila (FPS $3,7 \pm 0,3$).

A estimativa do FPS por espectrofotometria é realizada pela avaliação da altura, largura e localização da curva de absorção dentro do espectro do ultravioleta. Contudo, para avaliarmos um protetor solar pela espectrofotometria, não basta vermos a curva de absorção. É necessário calcular o fator de proteção solar. Para calcular o FPS através da espectrofotometria pode-se utilizar a equação 2[21]:

$$FPS = FC \cdot \sum_{290}^{320} EE(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot abs(\lambda) \quad (2)$$

onde,

FC = fator de correção (=10), determinado de acordo com dois filtros solares conhecidos e de tal forma que um creme contendo 8% de homossalato desse 4 de FPS

EE (λ) = efeito eritemogênico da radiação de comprimento de onda (λ)

I (λ) = intensidade do sol no comprimento de onda (λ)

abs (λ) = leitura espectrofotométrica da absorbância da solução do filtro solar no comprimento de onda (λ)

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O grau de proteção atingido pelos protetores pode estar diretamente associado ao maior conhecimento das estruturas com capacidade de absorver e/ou dispersar a radiação solar e de como essas estruturas se comportam frente a um determinado veículo, ou seja, suas interações e modificações espectrais. O fator de proteção solar é obtido através de testes com seres humanos ou pelo uso da técnica de espectrofotometria. O conhecimento das estruturas e das possíveis interações com os diferentes veículos ou matérias-primas propostas para estes veículos são de fundamental importância para o sucesso dos resultados.

As pesquisas nesta área do conhecimento envolvem trabalhos importantes e de características interdisciplinares. Dentro deste contexto os profissionais da área física podem contribuir de forma significativa para a evolução deste campo de trabalho através do desenvolvimento de ingredientes ativos eficazes para aplicações em filtros solares.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo parcial apoio financeiro.

-
1. RANGARAJAN, M.; ZATS, J. Effect of formulation on the topical delivery of α -tocopherol. *J. Cosmet. Sci.* 54: 161-174 (2003).
 2. EPSTEIN, J.H. Biological effect of sunlight. In: LOWE, N.J.; SHAATH, M.A.; PATHAK, M.A. *Sunscreens: development, evaluation and regulatory aspect*. Marcel Dekker, New York (1990).
 3. MENDONÇA, V.L.M. Proteção Solar X Fator de Proteção. *Revista Racine*, São Paulo 5:14 (1996).
 4. MASSON, P.; SCOTTI, L. Fotoproteção: um desafio para a cosmetologia. *Cosmetics Cosmetics & Toiletries* (edição em português), São Paulo 15:42-53 (2003).
 5. MEYBECK, A. Objective methods for the the evaluation of sunscreens. *Cosmetics & Toiletries, Oak Park* 98:51-60 (1983).
 6. URBACH, F. The historical aspects of sunscreens. *J. Photochem. Photobiol. B.* 64:99 – 104 (2001).
 7. SHAATH, N.A. Evolution of Modern Sunscreen Chemicals. In: LOWE, N.J.; SHAATH, M.A.; PATHAK, M.A. *Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects*. New York, Marcel Dekker, p. 589 – 600 (1997).
 8. PERUGINI, P.; SIMEONI, S.; SCALIA, S. et al. Effect of nanoparticle encapsulation on the photostability of the sunscreen agent, 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate. *Int. J. Pharm.* 246:37-45 (2002).
 9. DE PAOLA, M.V.R.V.; RIBEIRO, M.E. Interação entre filtros solares. *Cosm. & Toil.* 10:40-50 (1998).
 10. MARTI-MESTRES, G.; FERNANDEZ, C.; PARSOTAM, N. et al. Stability of UV filters in different vehicles: solvents and emulsions. *Drug Devel. Ind. Pharm.* 23:647-655 (1997).
 11. JOHNSON, W. Interação de formulações com filtro solar. *Cosm. & Toil.* São Paulo 12:40-50 (2000).
 12. NOHYNEK, G.J.; SCHAEFER, H. Benefit and risk of organic ultraviolet filters. *Regul. Toxicol. Pharm.* 33:285-299 (2001).
 13. FLOR, J.; DAVOLOS, M.R. Protetores solares. *Quim. Nova* 30, 1:153-158 (2007).

-
14. DE PAOLA, M.V.R.V. *Cosmetics and toiletries* (Ed. Port.) 13:74 (2001).
 15. LILI, WU; YOUSHI, WU; YUANCHANG, SHI; HUIYING, WEI Synthesis of ZnO nanorods and their optical absorption in visible-light region. *Rare Metals* 25: 68 (2006).
 16. PINNELL, S.R.; FAIRHURST, M.D.D.; GILLIE R.; MITCHNICK, M.A.; KOLLIAS, N. Microfine Zinc Oxide is a Superior Sunscreen Ingredient to Microfine Titanium Dioxide. *Dermatol Surg* 26:4 (2000).
 17. ARAUJO, T.S.; LIMA, T.A.R.M.; VALERIO, M.E.G. *Scientia Plena* 3 (7):285-291 (2007).
 18. BONDA, C. *Formulating stable, high SPF, broad spectrum sunscreens with Avobenzone*. SCC Annual Scientific Meeting (1997).
 19. RUVOLLO JÚNIOR, E. C. proteção solar : comparação dos métodos de determinação por testes em humanos (in vivo), FDA, COLIPA, SAA. **Cosmetics On Line** 19, 105:37-46 (1997).
 20. JANOUSEK, A. Regulatory aspects of sunscreens in Europe. In: LOWE, N.J.; SHAATH, M.A.; PATHAK, M.A. *Sunscreens development, evaluation, and regulatory aspects*. New York: Marcel Dekker, p. 215 – 225 (1997).
 21. MANSUR, J.S.; BREDER, M.N.R.; MANSUR, M.C.A.; AZULAY, R.D. Determinação do fator de proteção por espectrofotometria, *An. Bras. Dermatol.* 61, 3:121-124 (1986).