

## Interacció entre filtres solars Sunscreen interactions

Mireia Marín,<sup>a</sup> Virginie Lhiaubet-Vallet,<sup>a</sup> Òscar Jiménez,<sup>b</sup> Olga Gorchs,<sup>b</sup> Carles Trullas<sup>b</sup> i Miguel Ángel Miranda<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Universitat Politècnica de València-CSIC. Institut de Tecnologia Química

<sup>b</sup>ISDIN, SA. Dermopharmaceutical Discovery Unit, Barcelona

**Resum.** Els protectors solars s'utilitzen per protegir la pell de la radiació solar ultraviolada (UV), particularment de l'UVA i UVB. Una característica important que hauria de tenir un filtre solar és la fotoestabilitat. És a dir, després d'irradiar un filtre UVA o UVB aquest hauria de romandre invariable. Tanmateix, molts filtres presenten certa reactivitat. Un conegut exemple és el del *tert*-butilmetoxidibenzoilmetà (BM-DBM, també conegut com avobenzona) que, malgrat la seua fotolabilitat, és un filtre UVA utilitzat habitualment. En la formulació de molts protectors solars s'utilitzen almenys dos filtres per tal de cobrir tot l'espectre UV. Això pot donar lloc bé a un efecte sinèrgic que afavoreix la fotoestabilització dels filtres, o bé a una acceleració de la descomposició d'aquests. La millora de l'estabilitat dels filtres solars UV rau en el fet d'entendre les propietats fotoquímiques i fotofísiques d'aquestes combinacions de filtres. Tot i això, fins ara no existia una metodologia generalment acceptada per tal d'estudiar de manera sistemàtica els efectes d'aquestes combinacions.

En aquest treball s'ha centrat l'atenció en l'estudi de les interaccions de l'avobenzona combinada amb sis filtres UV comercials. A partir d'aquests compostos s'ha dissenyat una estratègia per tal d'investigar la fotoestabilitat dels protectors solars d'una manera més sistemàtica, tenint en compte els diferents processos que poden donar-se considerant aquestes combinacions.

**Paraules clau:** Fotòlisi de Flaix Làser, Filtres UV, Avobenzona, Oxigen singlet, Estat excitat triplet, fotostabilitat.

**Abstract.** Sunscreens are used to protect against ultraviolet (UV) radiation reaching earth *i.e.* UVA and UVB regions of the solar spectrum. Among the different characteristics a sunscreen should possess, photostability is important not only to maintain an efficient protection along exposition time but also to avoid adverse effects like phototoxicity and photoallergy. However, many filters are photoreactive. This is the case of the well-known *tert*-butylmethoxydibenzoylmethane (BM-DBM, also known as avobenzone) which, in spite of its photolability, is a widely used UVA filter. In sunscreen formulation, at least two filters are generally present in order to cover all the UV spectra. This could produce a synergistic effect that favours filter stabilization or, on the other hand, could accelerate filter decomposition. Thus, improvement of UV filter stability is a key factor in sunscreen development that relies on the understanding of photochemical and photophysical properties of the filter combination. However, until now a general methodology to study systematically these combinations does not exist.

In this work, we have focused the attention on the interactions between avobenzone and six commercial UV filters. In order to investigate the photostability of sunscreens in a more systematic way, the designed strategy takes into account all the different processes that could occur between the different single components.

**Keywords:** Laser Flash Photolysis, UV-filters, Avobenzone, Singlet oxygen, Triplet excited state, Photostability.

## El sol i els protectors solars

**H**om coneix que la major part de la radiació solar que arriba a la Terra és filtrada per l'atmosfera, sobretot la radiació d'alta energia. No obstant això, una part d'aquesta radiació és capaç de travessar les capes atmosfèriques i arribar fins a la superfície terrestre, és la radiació ultraviolada A i B (UVA: de 400 nm a 320 nm; UVB: de 320 nm a 280 nm). Quan aquesta radiació incideix sobre els éssers humans, pot produir efectes sovint adversos, per exemple, a la pell. A l'estiu, hom pren el sol per bronzejar-se. El bronzejat és la conseqüència de l'augment de producció de melanina, que actua com a pantalla natural del sol. Malgrat això, depenent del tipus de pell, el temps durant el qual es pren el sol, la

frequència, etc., l'exposició a la radiació solar pot causar cremades (eritemes), fotoenvelliment cutani i, fins i tot, es pot arribar a patir càncer de pell (fotocarcinogènesi).

Per tal de protegir-nos de la radiació solar ultraviolada i evitar així aquests efectes sobre la pell, sovint utilitzem filtres solars. Un filtre solar és una molècula capaç d'absorbir llum ultraviolada i, en fer-ho, passa a un estat excitat de més energia. Quan torna a l'estat fonamental, idealment ho fa mitjançant processos de desactivació no radiativa (és a dir, sense emetre fluorescència o fosforescència, només «desprenent» calor) i torna invariable a l'estat inicial, de manera que pot tornar a començar el cicle (figura 1). El procés de desactivació ha de ser molt ràpid i calen filtres que no formin espècies intermèdies, és a dir, que siguin estables. Així, doncs, l'estabilitat dels filtres evita altres processos (reaccions de les espècies excitades del filtre amb altres molècules o biomolècules, transferència d'energia a altres espècies, etc.) que poden donar lloc a fototoxicitat i fotoal·lèrgies.<sup>1-3</sup>

Per tant, l'estabilitat (o fotoestabilitat, en aquest cas, quan hom es refereix a estabilitat davant la llum) és una propietat molt important dels filtres. Tot i que un filtre ideal hauria de romandre invariable quan és exposat a la llum (figura 1), no sempre és així. I és que, de vegades,

**Correspondència:** Miguel Angel Miranda. Institut de Tecnologia Química, UPV-CSIC. Universitat Politècnica de València. Avinguda dels Tarongers, s/n, 46022 València.  
Tel.: +34 963877809. Fax: +34 963877807.  
A/e: mmiranda@qim.upv.es

els filtres mostren una certa fotoreactivitat (és a dir, reaccionen en ser excitats amb llum). N'és un bon exemple el *tert*-butilmetoxidibenzoil metà (BM-DBM), més conegut com a *avobenzona*. Aquesta, malgrat la seva fotolabilitat<sup>4-6</sup> (és a dir, no roman estable quan se l'exposa a irradiació lumínica), és un dels filtres més utilitzats en formulació de protectors solars.

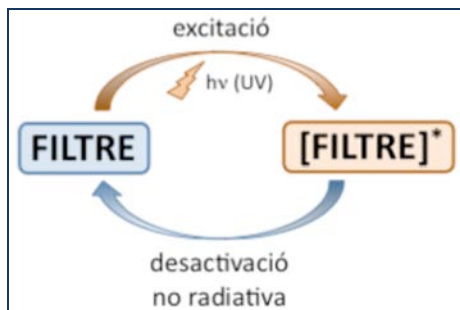


Figura 1. Esquema del funcionament d'un filtre solar.

## Filtres combinats: fotoestabilització o fotodescomposició?

A la indústria es poden trobar nombrosos tipus de filtres solars. Aquests es poden classificar, per exemple, segons la zona de l'UV on absorbeixen. Des d'aquest punt de vista, es pot parlar de filtres UVA, UVB o d'ampli espectre (que cobreixen totes dues franges de l'UV). En formulació de protectors solars, sovint s'utilitza una combinació d'almenys dos filtres (UVA i UVB) per tal de protegir la pell a tot l'espectre de la llum ultraviolada. La combinació de dos filtres pot donar lloc bé a un efecte sinèrgic que afavoreix la fotoestabilització dels filtres o bé a una acceleració de la descomposició d'aquests.

Així, doncs, la millora de l'estabilitat dels filtres solars

UV rau en el fet d'entendre les propietats fotoquímiques i fotofísiques d'aquestes combinacions de filtres. Malgrat això, fins ara no hi havia una metodologia generalment acceptada per tal d'estudiar els efectes d'aquestes combinacions de manera sistemàtica. En el treball que aquí es presenta, es proposa una metodologia sistemàtica per estudiar la interacció de l'avobenzona (un dels filtres més emprats) amb un altre filtre UV. Els filtres tinguts en compte, utilitzats amb freqüència en la formulació de protectors solars, són els següents: octil metoxicinamat (1), bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina (2), octocrilè (3), dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoat (4), octil triazona (5) i dioctil butamido triazona (6) (figura 2). Per dur a terme aquest estudi, s'han considerat diferents processos que podrien tenir lloc entre l'avobenzona i aquests filtres (figura 3). L'estudi d'aquests processos servirà, a més, per avaluar l'estabilitat d'aquestes combinacions de filtres. A continuació es descriurà la casuística considerada:

**Procés (i):** s'ha descrit a la literatura que, en irradiar l'avobenzona, la forma enòlica tautomeritza a la forma cetònica.<sup>7,8</sup> A partir d'aquest tautòmer, poden tenir lloc diferents processos secundaris.

**Procés (ii):** quan l'avobenzona, en la seva forma cetònica [BM-DBM(K)], absorbeix llum, pot passar al seu estat excitat triplet [<sup>3</sup>BM-DBM(K)]. Els estats excitats triplets solen tenir un temps de vida llarg, de manera que tenen temps d'interaccionar amb altres molècules i poden produir, així, reaccions que de vegades no són desitjades.

**Procés (iii):** des de l'estat triplet, la BM-DBM(K) pot formar diferents fotoproduccions<sup>4-6</sup> que, alhora, també poden donar altres reaccions.

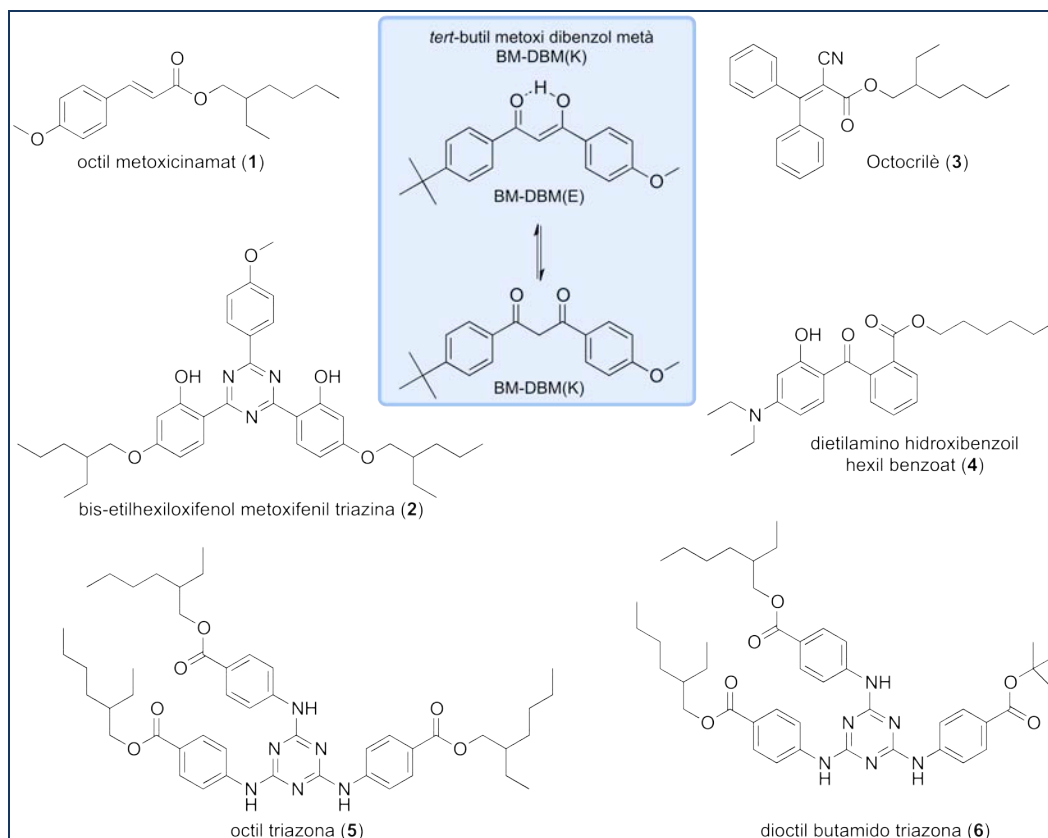


Figura 2. Estructures de l'avobenzona (BM-DBM) i dels filtres UV d'estudi.

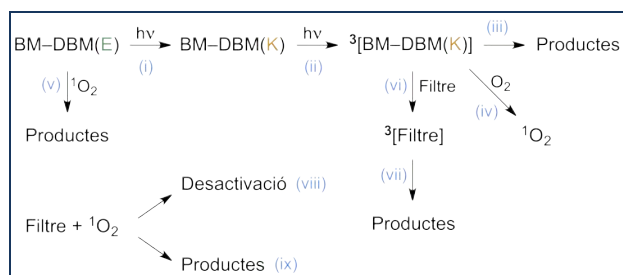


Figura 3. Esquema dels diferents processos implicats en la fotoestabilitat d'una combinació de dos filtres UV en la qual un d'ells és l'avobenzona.

**Procés (iv):** a més, el <sup>3</sup>BM-DBM(K), en contacte amb oxigen, pot produir oxigen singlet (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>).<sup>9</sup> Aquesta és una espècie excitada d'oxigen que ha estat objecte de nombrosos estudis pel fet de ser molt reactiva amb biomolècules, entre d'altres.

**Procés (vi):** en presència d'un altre filtre, es pot donar una transferència d'energia entre el <sup>3</sup>BM-DBM(K) i la nova molècula. D'aquesta manera, es formaria l'estat excitat triplet del filtre (<sup>3</sup>Filtre) i el triplet de l'avobenzona es desactivaria (tornaria a l'estat fonamental).

**Procés (vii):** el <sup>3</sup>Filtre, al seu torn, podria donar lloc a altres productes de fotodescomposició.

A més, aquest segon filtre, en presència d'<sup>1</sup>O<sub>2</sub> (que s'hauria generat en el procés iv), podria donar lloc a dos processos ben diferents:

- D'una banda, podria desactivar aquesta espècie reactiva d'oxigen, la qual cosa seria un mecanisme favorable (**procés (viii)**).

- De l'altra, podria reaccionar amb aquest oxigen singlet per donar lloc a diferents productes de fotooxidació (**procés (ix)**).

**Procés (x):** l'últim cas que s'ha tingut en compte és que la BM-DBM(E), en interaccionar amb l'oxigen singlet, es podria també degradar i donar lloc a diferents productes de fotooxidació.

Així, doncs, l'objectiu d'aquest treball és estudiar, a través d'una metodologia sistemàtica, l'estabilitat dels sistemes combinats de dos filtres solars UV quan un d'ells és l'avobenzona. Es detallarà, a continuació, tot l'estudi sistemàtic suara presentat.

### Procés (i): tautomerització de l'avobenzona

L'avobenzona, en formulació de protectors solars, està en la seva forma enòlica. No obstant això, en absorbir llum ultraviolada, es produeix una tautomerització a la seva forma cetònica. La implicació més «visual» d'això és que el seu espectre d'absorció passa de tenir un màxim centrat a la zona de l'UVA (al voltant de 355 nm) a estar centrat a longituds d'ona més energètiques (al voltant de 280 nm), de manera que deixa així desprotegida la zona UVA (figura 4).

En aquest apartat es vol veure si, en combinar l'avobenzona amb els diferents filtres, aquests són o no capaços d'evitar o de minimitzar la tautomerització. Per tal d'estudiar-ho, es combina l'avobenzona amb cada filtre, s'irradia el sistema amb llum UVA i es monitoren els canvis mitjançant l'enregistrament d'espectres d'absorció. El que s'observa és que, a mesura que s'irradia el sistema,

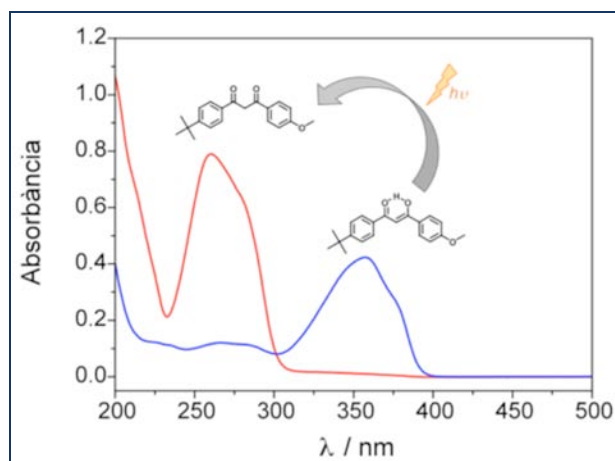


Figura 4. Espectres d'absorbància de la BM-DBM(E) i la BM-DBM(K)-Me (avobenzona metilada en la posició a del carbonil). S'ha utilitzat aquesta darrera espècie per mesurar les propietats l'avobenzona cetònica, ja que fixa el tautòmer dicetònic.

amb llum UVA i es monitoren els canvis mitjançant l'enregistrament d'espectres d'absorció. El que s'observa és que, a mesura que s'irradia el sistema, la banda de l'UVA (forma enòlica) desapareix, mentre que la banda més energètica (forma cetònica) augmenta (figura 5). És a dir, es degrada la BM-DBM(E) per formar BM-DBM(K).

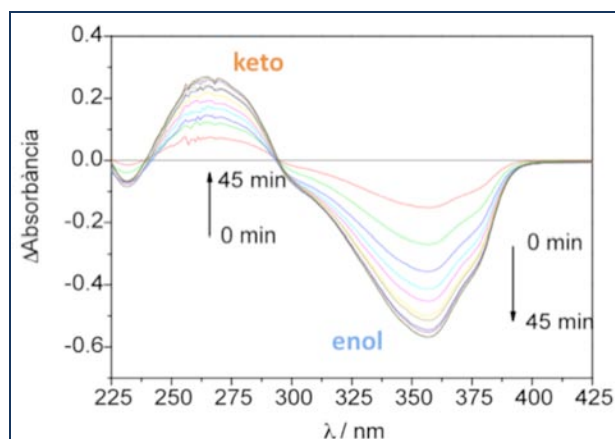


Figura 5. Espectres d'absorció diferència de l'avobenzona irradiada en acetonitril. Cada traça correspon a la diferència entre l'espectre de la mostra irradiada i l'inicial sense irradiar. La irradiació s'ha dut a terme periòdicament, durant 45 minuts.

Si es compara la formació de la BM-DBM(K) en presència dels filtres representant l'absorbància a 280 nm al llarg del temps d'irradiació (figura 6), es pot observar (pel *plateau*) que en algunes combinacions es forma més quantitat de BM-DBM(K) que en d'altres. De

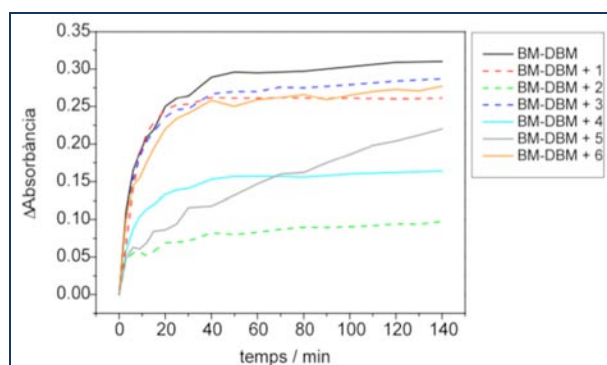


Figura 6. Augment de la banda de 280 nm en presència i absència dels diferents filtres UV, representat en funció del temps d'irradiació.

fet, són els filtres **2**, **4** i **5** els que eviten més la formació d'aquest tautòmer.

### Procés (II): formació del triplet de la BM-DBM(K)

A continuació, s'avaluarà la formació de l'estat triplet de l'avobenzona cetònica en aquests sistemes combinats de dos filtres. Aquest punt és important perquè, com s'ha detallat anteriorment, des d'aquest estat triplet es poden donar nombrosos processos secundaris no desitjats.

Cal aclarir en aquest moment, que les mesures de l'avobenzona en forma cetònica s'han fet sempre utilitzant l'avobenzona metilada en la posició  $\alpha$  dels carbonils [BM-DBM(K)-Me], ja que aquesta fixa el tautòmer dicetònic.<sup>9</sup>

Per tal d'enregistrar el senyal del  $^3\text{BM-DBM(K)}$ , s'utilitza la tècnica de fotòlisi de flaix làser. Aquesta tècnica permet mesurar tant els espectres d'absorció d'espècies transitòries (com ho és un triplet) com els decaïments temporals d'aquestes espècies. Per tant, a un medi que conté avobenzona cetònica, s'afegeixen concentracions creixents dels diferents filtres i s'enregistren els senyals obtinguts de  $^3\text{BM-DBM(K)}$  amb la tècnica esmentada. En essència, el que s'observa, tal com es veu a la figura 7 (exemple per al filtre **2**), és que la intensitat del senyal de  $^3\text{BM-DBM(K)}$  disminueix a mesura que augmenta la concentració del filtre en qüestió. És a dir, els filtres eviten (almenys en part) la formació del triplet de l'avobenzona cetònica.

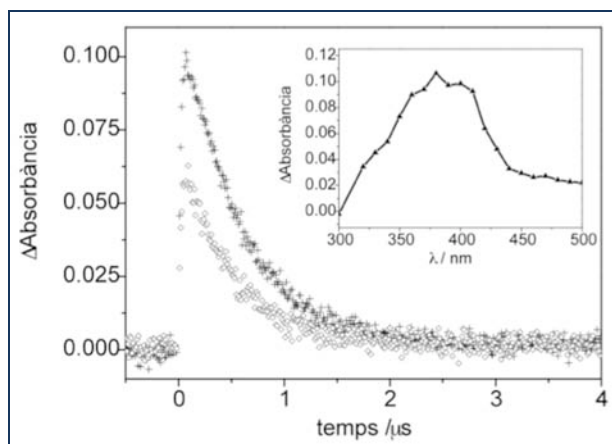


Figura 7. Decaiments temporals de la  $^3\text{BM-DBM(K)-Me}$  monitorats a 380 nm en absència de filtre (creus) i en presència del filtre **2** (rombes buits) en una proporció 1:1 pes/pes. Requadre: Espectre d'absorció triplet-triplet de l'avobenzona metilada en acetonitril i sota atmosfera inert.

Si es quantifica aquesta disminució del senyal del  $^3\text{BM-DBM(K)}$  representant la seva intensitat d'aquest senyal *versus* la concentració de filtre afegida, s'obtenen els gràfics de la figura 8. En aquests, un pendent més acusat de la recta indica que el filtre corresponent té una major capacitat de protecció enfront de la formació del  $^3\text{BM-DBM(K)}$  i, per tant, una major capacitat de protegir els conseqüents processos no desitjats. L'ordre quant a capacitat de protecció és el següent:  $5 \approx 6 > 2 > 3 \approx 4 > 1$ .

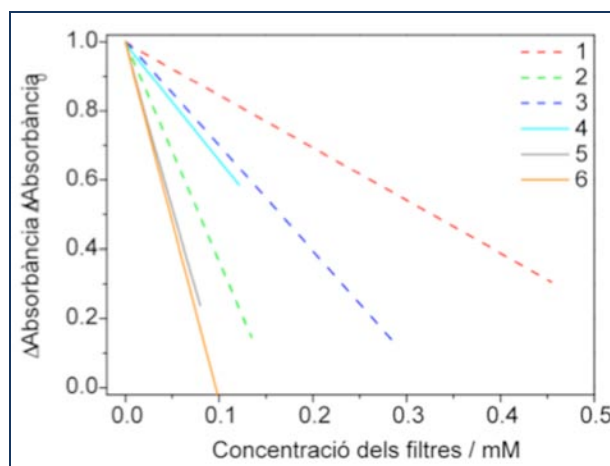


Figura 8. Amplituds normalitzades dels senyals del  $^3\text{BM-DBM(K)-Me}$  en presència dels diferents filtres UV (1-6) en funció de la concentració d'aquests. La normalització està referida al senyal inicial en absència de filtre.

### Processos (III), (IV) i (V): fotoreactivitat del $^3\text{BM-DBM(K)}$

Aquests processos no s'estudien en aquest treball, ja que han estat prèviament descrits a la literatura. Així, el procés (III) correspon sobretot a una fragmentació oxidativa iniciada per un mecanisme de Norrish Tipus I.<sup>4</sup> A més, el  $^3\text{BM-DBM(K)}$  també reacciona amb oxigen per formar  $^1\text{O}_2$ , amb un rendiment quàntic de  $\phi_i = 0,3$  [procés (IV)].<sup>9</sup> Finalment, la fotoreactivitat de l' $^1\text{O}_2$  amb la forma enòlica de l'avobenzona ha estat descrita també a la literatura.<sup>4,10,11</sup> A grans trets, aquesta reactivitat implica la formació de diferents tipus de peròxids i els seus productes de ruptura.

### Procés (VI): desactivació del $^3\text{BM-DBM(K)}$

En aquest apartat s'estudiarà si els diversos filtres són capaços de desactivar el triplet de l'avobenzona. Per tal d'enregistrar el senyal d'aquest triplet, s'utilitzarà, igual que abans, la tècnica de fotòlisi de flaix làser. Per tant, en un medi que conté avobenzona cetònica, s'afegeixen els diferents filtres i s'avalua l'efecte que això té sobre el senyal del  $^3\text{BM-DBM(K)}$ . En general, s'observa que, a mesura que augmenta la concentració del filtre en qüestió, el temps de vida del  $^3\text{BM-DBM(K)}$  disminueix.

Filtre	$K_q / 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1	7.3
2	1.9
3	2.8
4	1.8
5	–
6	–

Taula 1. TAULA 1. Constants de desactivació del  $^3\text{BM-DBM(K)}$  per als filtres UV.

Això indica que aquest triplet es desactiva a causa de la presència de l'altre filtre. Aquesta desactivació s'ha avaluat per a cada filtre mitjançant el càlcul d'un paràmetre que es coneix com a *constant de desactivació* ( $k_q$ ). Les constants de desactivació del  $^3\text{BM-DBM(K)}$  obtingudes es mostren a la taula 1. D'aquests valors cal destacar que, excepte per als filtres **5** i **6**, en els quals els

senyals s'obtenien poc clars i amb interferències, els filtres **1**, **2**, **3** i **4** desactiven el triplet de l'avobenzona cetònica d'una manera eficient.

### Procés (vii): estabilitat del <sup>3</sup>Filtre

Tal com s'ha descrit anteriorment, quan el filtre interacciona amb el triplet de l'avobenzona i el desactiva, ho fa a través d'un procés de transferència d'energia. A partir d'aquest procés, es forma el triplet del mateix filtre (<sup>3</sup>Filtre). És important estudiar l'estabilitat d'aquest triplet, ja que el fet que aquest fos reactiu podria donar lloc a nombrosos processos no desitjats. En aquest apartat s'avaluarà, doncs, si els filtres UV que s'estudien són estables des d'aquest punt de vista.

Per fer-ho, es forma el triplet del filtre a través d'un procés anomenat *fotosensibilització*. En aquest cas, aquest procés es duu a terme introduint acetona en un medi que ja conté el filtre i irradiant aquesta acetona selectivament. Amb això s'aconsegueix que es formi el triplet de l'acetona, que té una energia molt alta. Des d'aquest triplet, es produeix una transferència d'energia al filtre, de manera que es forma el <sup>3</sup>Filtre (figura 9).

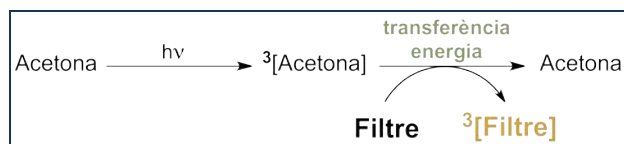


Figura 9. Esquema del procés de fotosensibilització del filtre utilitzant acetona com a fotosensibilitzador.

Per tal d'avaluar la degradació dels filtres sota aquestes condicions, se'n mesura l'absorbància al llarg del temps d'irradiació de l'acetona. Després de trenta minuts d'irradiació, la degradació de cada filtre és la que es presenta a la figura 10. Aquest gràfic de barres permet veure que els filtres que més es degraden són l'**1**, el **4**, el **5** i el **6**; en canvi, els més fotoestables són el **2** i el **3**.

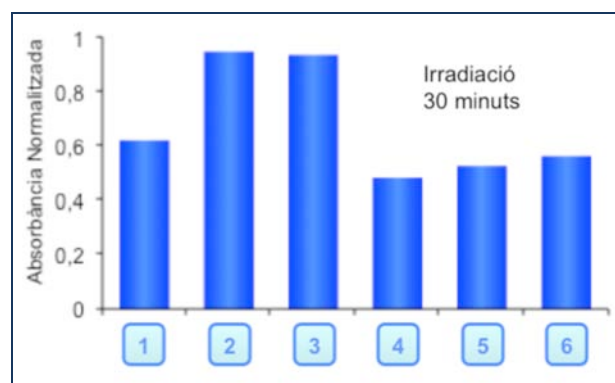


Figura 10. Descomposició dels diferents filtres UV fotosensibilitzats per acetona. Els valors d'absorbància relativa que es presenten fan referència a 30 minuts d'irradiació del sistema.

### Processos (viii) i (ix): filtres + <sup>1</sup>O<sub>2</sub>

Tal com s'ha comentat anteriorment, el <sup>3</sup>BM-DBM(K), en contacte amb oxigen molecular, és capaç de generar <sup>1</sup>O<sub>2</sub> [procés (iv)]. És important el fet d'estudiar l'efecte d'aquesta espècie (altament reactiva) sobre els filtres. Des d'aquest punt de vista, s'han considerat, tal com ja

s'ha assenyalat, dues possibilitats:

- D'una banda, els filtres podrien ser capaços de desactivar l'<sup>1</sup>O<sub>2</sub> de manera «neta», és a dir, sense degradar-se ells mateixos.

- De l'altra, els filtres, en contacte amb aquest <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, podrien donar lloc a productes de fotooxidació.

Per tal d'estudiar si els filtres són capaços de desactivar l'<sup>1</sup>O<sub>2</sub>, es genera aquesta espècie utilitzant perinaftenona com a fotosensibilitzador i es monitora la seva fosforescència en forma de decaïment temporal a 1270 nm. En general, s'observa que el temps de vida de l'<sup>1</sup>O<sub>2</sub> disminueix en afegir els filtres (a la figura 11 es veu un exemple per al cas del filtre **6**), és a dir, l'<sup>1</sup>O<sub>2</sub> es desactiva. Aquesta desactivació es pot quantificar mitjançant els càlculs de les constants de desactivació. Com més gran sigui aquesta constant, els filtres desactivaran l'<sup>1</sup>O<sub>2</sub> d'una manera més eficient. Per als filtres **5** i **6**, les constants de desactivació es troben al voltant de  $2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ; per als filtres **3** i **4**, són de l'ordre de  $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , i per als filtres **1** i **2**, no es detecta cap desactivació.

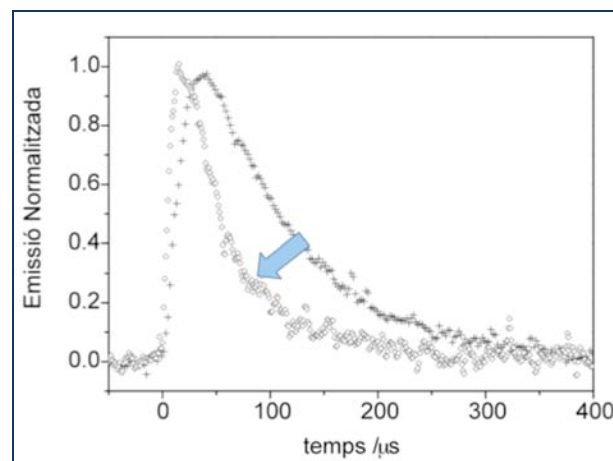


Figura 11. Decaïments temporals de fosforescència de l'oxigen singlet monitorats a 1270 nm en absència (creus) o presència (rombes buits) del filtre **6**.

Amb aquests resultats, s'ha volgut estudiar si els filtres que són capaços de desactivar l'<sup>1</sup>O<sub>2</sub> (és a dir, els filtres **3-6**), en fer-ho, es degraden. Per fer això, es genera <sup>1</sup>O<sub>2</sub> utilitzant tetrametilporfina (TMP) com a fotosensibilitzador. Tot plegat es fa de la manera següent: s'afegeix TMP en un medi que conté el filtre i que, a més, està saturat d'O<sub>2</sub>; s'irradia selectivament la TMP de manera que, a través d'un procés de fotosensibilització, es forma <sup>1</sup>O<sub>2</sub> a partir de l'oxigen del medi; a mesura que s'irradia la TMP i es forma aquest <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, es monitoren els canvis en el filtre a través de l'enregistrament d'espectres d'absorció.

Per veure què es pot esperar, es fa l'experiment descrit amb una espècie que se sap del cert que es degrada en reaccionar amb l'<sup>1</sup>O<sub>2</sub>: l'antracè. Si es monitoren els espectres d'absorbància de l'antracè a mesura que s'irradia la TMP en un sistema com el que s'ha explicat, es veu com, a causa de la formació d'<sup>1</sup>O<sub>2</sub>, l'espectre de l'antracè disminueix (figura 12). L'antracè, doncs, es degrada.

Així, es pren l'antracè com una espècie de referència i es compara amb el que ocorre amb els filtres en les ma-

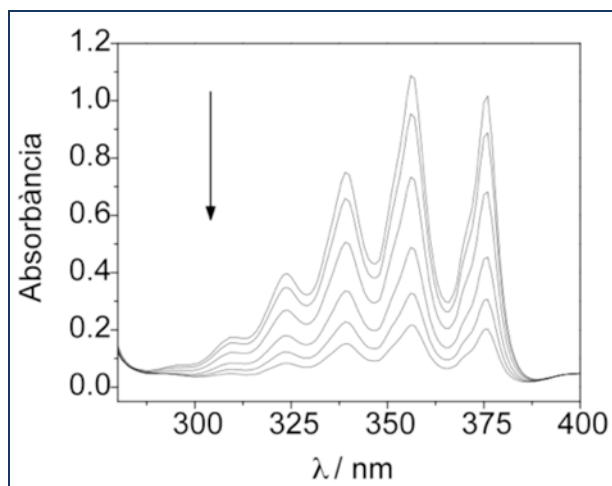


Figura 12. Canvis en l'espectre d'absorbància de l'antracè a mesura que es forma  $^1\text{O}_2$ .

teixes condicions. Per fer-ho, es representen els màxims d'absorbància per a cada espècie enfront del temps d'irradiació i s'obté el que es veu a la figura 13. Tal com es pot comprovar, l'absorbància dels filtres no varia a mesura que es forma  $^1\text{O}_2$ , és a dir, no s'observa cap degradació dels filtres a causa de la interacció amb l'oxigen singlet.

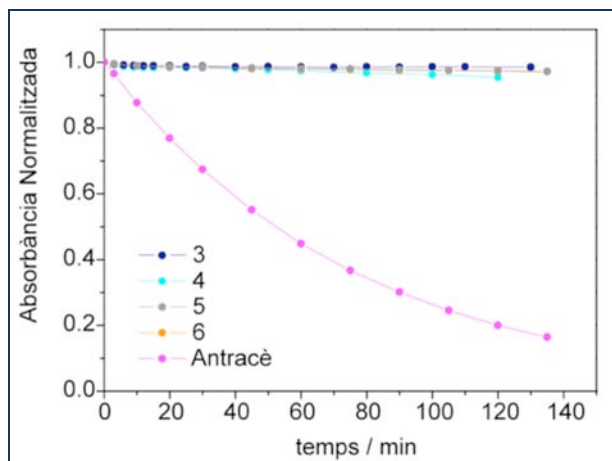


Figura 13. Descomposició dels filtres UV 3 – 6 deguda a la presència d' $^1\text{O}_2$  al medi (format per fotosensibilització). La descomposició de l'antracè sota les mateixes condicions ha estat inclosa a la figura per tal de poder compararla amb el que els succeeix als filtres.

## Conclusions

Com a conclusió d'aquest treball, es pot extreure, en primer lloc, que s'ha aconseguit establir una metodologia sistemàtica per tal d'estudiar les interaccions filtre-filtre en una combinació de filtres solars en la qual l'un és l'avobenzona (un dels filtres més emprats en formulació). Aquesta metodologia està relacionada, tal com s'ha vist, amb l'avaluació de la fotoestabilitat d'aquesta combinació de filtres.

Cal dir també que els resultats obtinguts per a aquesta metodologia s'han comparat amb una altra metodologia. Aquesta darrera consisteix a avaluar per HPLC la degradació de cada filtre per separat després d'irradiar la barreja d'ambdós. A la figura 14, en un gràfic de barres, es veuen els resultats de la degradació per a les combinacions de filtres estudiades en aquest treball.

Mitjançant aquesta metodologia, s'ha obtingut que les combinacions més estables són les formades per l'avobenzona i els filtres 2 i 3. Això es correlaciona bé amb els resultats obtinguts a l'estudi exposat i permet establir els aspectes més importants a tenir en compte en la ruta mecanística proposada. Així, doncs, per tal que el sistema combinat de filtres sigui estable, és clau que la desactivació del  $^3\text{BM-DBM(K)}$  sigui eficient i, a més, que en desactivar aquesta espècie, el filtre romangui estable.

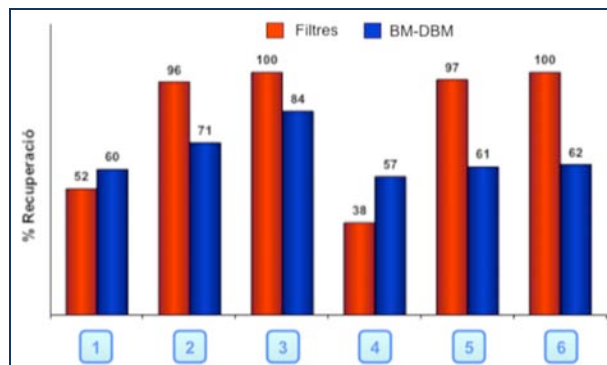


Figura 14. Percentatge de recuperació dels filtres UV després de 4 hores d'irradiació amb un simulador solar. Els filtres han estat irradiats combinats amb la BM-DBM.



M. Marín



M. A. Miranda

M. A. Miranda és Professor de Química Orgànica a la Universitat Politècnica de València i Director de l'Institut de Tecnologia Química (UPV-CSIC). Estudia Química a la Universitat de València i obtingué el doctorat a la Universitat Autònoma de Madrid el 1978, treballant al Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC). Fèu dos estancias post-doctorals a la Universitat de Saarland i a la Universitat de Würzburg (Alemanya). Fou Professor Associat a la Universitat de València i al 1990 acceptà el càrrec que té a l'actualitat. Els seus temes de recerca principal estan centrats sobretot en la fotoquímica i la fotobiologia. El Professor Miguel A. Miranda ha rebut el premi Honda-Fujishima de la Societat Japonesa de Fotoquímica (2007), el premi Janssen-Cilag de Química Orgànica de la Real Societat Espanyola de Química (2008) i el Premi en Memòria de Theodor Förster de la Societat Alemanya de Química i la Societat Bunsen de Físico-Química (2010). Durant els anys 2009 a 2011 fou president de la Societat Europea de Fotobiologia.

M. Marín va néixer a València. Estudia Química a l'Institut Químic de Sarrià (Barcelona) on es llicencià el 2005. Fèu el Treball Final de Carrera en l'àmbit dels sensors fotoquímics amb el Professor Santi Nonell a l'Institut Químic de Sarrià i obtingué el títol d'Enginyera Química d'aquesta universitat l'any 2007. Seguidament comença a fer la tesi doctoral (que està finalitzant actualment) en l'àmbit dels fotobiotecnològics a l'Institut de Tecnologia Química (UPV-CSIC) amb una beca JAE-Predoc i sota la direcció del Professor Miguel A. Miranda i la Dra. Virginie Lhiaubet-Vallet. Durant l'any 2010 va realitzar una estància predoctoral al Departament de Química i Farmàcia de la Universitat d'Erlangen-Nürnberg (Alemanya) amb el grup del Professor Dirk M. Guldi. El Febrer de 2010 va obtenir el Premi a la millor presentació del Simposi "Medi Ambient i Qualitat de Vida" otorgat per la Societat Catalana de Química en la "VI Trobada de Joves Investigadors dels Països Catalans".

## Referències

- 1 Naylor, M. F.; Farmer, K. C. *Arch. Dermatol.* **1997**, *133*, 1146.
- 2 Darvay, A.; White, I. R.; Rycroft, R. J. G.; Jones, A. B.; Hawk, J. L. M.; McFadden, J. P. *Br. J. Dermatol.* **2001**, *145*, 601.
- 3 Schauder, S.; Ippen, H. *Contact Dermatitis* **1997**, *37*, 221.
- 4 Schwack, W.; Rudolph, T. J. *Photochem. Photobiol. B* **1995**, *28*, 229.
- 5 Roscher, N. M.; Lindemann, M. K. O.; Bin Kong, S.; Cho, C. G.; Jiang, P. *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *80*, 417.
- 6 Dubois, M.; Gilard, P.; Tiercet, P.; Deflande, A.; Lefebvre, M. A. *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 388.
- 7 Cantrell, A.; McGarvey, D. J. *J. Photochem. Photobiol. B* **2001**, *64*, 117.
- 8 Aspée, A.; Aliaga, C.; Scaiano, J. C. *Photochem. Photobiol.* **2007**, *83*, 481.
- 9 Paris, C.; Lhiaubert-Vallet, V.; Jiménez, O.; Trullas, C.; Miranda, M. A. *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 178.
- 10 Dondi, D.; Albini, A.; Serpone, N. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, *5*, 835.
- 11 Yoshioka, M.; Sakuma, Y.; Saito, J. *Org. Chem.* **1999**, *64*, 9247.