



DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE BLOQUEADOR SOLAR A PARTIR DE ESPINAS DE MOJARRA (*OREOCHROMIS SP.*)

Melissa González, Luisa Suárez y Mario A. BarónRodríguez¹, José Antonio Henao²

¹Grupo de Investigaciones Ambientales para el Desarrollo Sostenible, Universidad Santo Tomás, Bucaramanga, Colombia. melissafergonzalez.13@gmail.com, nanda.1107@hotmail.com, mbaronro@gmail.com

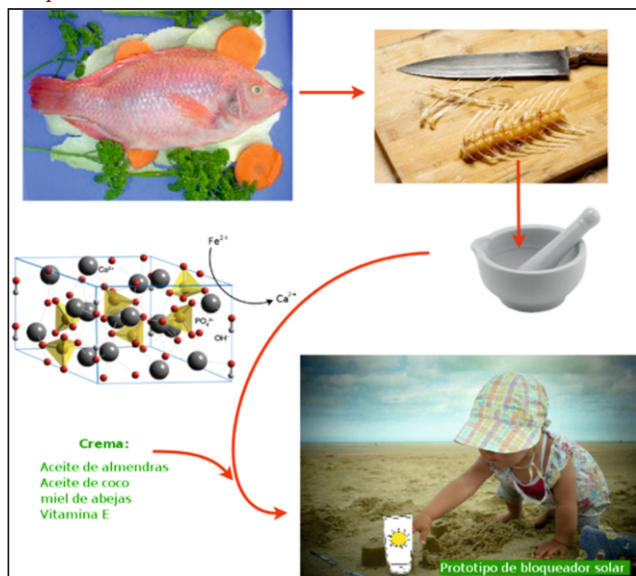
²Laboratorio de Química Estructural, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. jahenao@uis.edu.co

Recepción artículo septiembre 28 de 2016. Aceptación artículo enero 24 de 2017

EL CENTAURO. ISSN: 2027-1212

RESUMEN

Figura 1. Proceso general del desarrollo de prototipo de bloqueador solar



El índice UV en la zona tropical es cada vez más preocupante, por lo que se requiere del uso de bloqueadores solares. Sin embargo, estos son poco accesibles a la población en general por sus elevados costos. Debido a esta problemática el trabajo de investigación se enfocó en desarrollar un prototipo de bloqueador solar ecológico a partir de espinas de pescado (residuos piscícolas) y productos naturales. Para lograr este propósito se determinó la presencia de hidroxiapatita en las espinas de mojarra. Luego se realizó un intercambio iónico ($\text{Ca}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$) en la hidroxiapatita; con soluciones de FeCl_2 en medio neutro. A uno de los materiales se le adicionó ZnO .

Finalmente se realizaron tres (3) prototipos de formulaciones de bloqueador solares; mediante la adición de naturales como: cera de abeja, vitamina E, aceite de coco y de almendras. Finalmente fueron determinadas las capacidades de absorción UV de las formulaciones. A través del análisis de difracción de

rayos X se corroboró la presencia de hidroxiapatita, material necesario para la elaboración del bloqueador. Por otra parte, se obtuvieron formulaciones de constitución gruesa características de los protectores solares convencionales. Por último, con espectrometría UV-Vis de reflectancia difusa se determinó que las formulaciones desarrolladas, con la hidroxiapatita modificada, mejoraron su capacidad absorbente de radiación. Particularmente el bloqueador con óxido de zinc absorbió sustancialmente en el rango UV del espectro electromagnético. En conclusión, se desarrollaron materiales con promisoría actividad bloqueante de radiación UV solar partiendo de residuos sólidos de la industria piscícola regional y productos naturales.

Palabras clave

Bloqueador solar, difracción de rayos X, índice UV, hidroxiapatita, reflectancia difusa.

ABSTRAC

Every day, the UV index is more worrying as a real public health problem. People need to use sunscreen to mitigate it. However, sunscreens are not accessible to the entire population, by cost and availability. That is why the main of this study is to develop a sunscreen prototype from fish bones and natural products. To develop this material, first of all the Hydroxylapatite in mojarra fish bonds was determined. Then, Fe^{2+} - Ca^{2+} ionic exchange was performed by Hydroxylapatite treatment with $FeCl_2$ solution. Finally, we develop three prototype formulations by adding natural products (Almond oil, Coconut oil, Bee wax and Vitamin E) to the biomaterial developed. To increase the UV absorption, Zinc Oxide was added to one prototype. Finally, the UV formulations absorption were evaluated. DRX analyze confirms presence of Hydroxylapatite in the fishbone, required material to develop the prototype. Moreover, formulations developed with thicker constitution, characteristics of conventional sunscreens, were obtained. Finally, UV-Vis spectrum was obtained by UV-Vis absorption spectroscopy, in reflectance diffuse mode. This result showed the improvement in the absorption radiation by hydroxylapatite modification. In addition, the formulation with ZnO was the best material tested for UV absorption. In conclusion, we develop three sunscreen prototypes with promising activity in UV absorption, biomaterials from solid waste of regional fish industry.

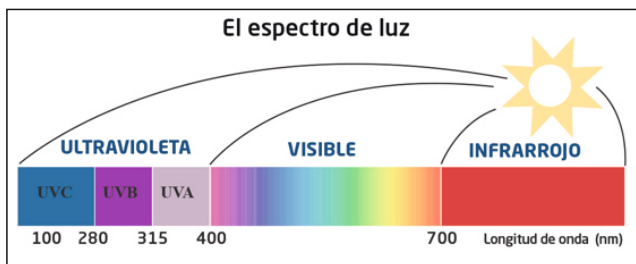
Keywords

Diffuse reflectance, hydroxylapatite, Sunscreen, UV index, X Ray Diffraction.

1. INTRODUCCIÓN

La irradiación predominante proveniente del sol se puede dividir en tres zonas; infrarrojo, visible y ultravioleta (Figura 2). (Diffey, 2002)

Figura 2. Espectro de luz proveniente del sol.



Fuente: Johnson & Johnson, Vision Care.

La exposición a la luz ultravioleta (UV) proveniente del sol, causa graves daños en la piel como eritema (manchas rojas o puntos rojos), quemaduras y a largo plazo provoca enfermedades agudas como el cáncer. (Fabo, Noonan, Fears & Merlino, 2004; Grant, 2002)

El uso de los protectores solares es de vital importancia para prevenir los daños asociados a las radiaciones UVA y UVB; radiación solar UV remanente después de ser filtrada por la atmósfera, el ozono, el vapor de agua y el dióxido de carbono. (Diffey, 2002; Pitts, 1990)

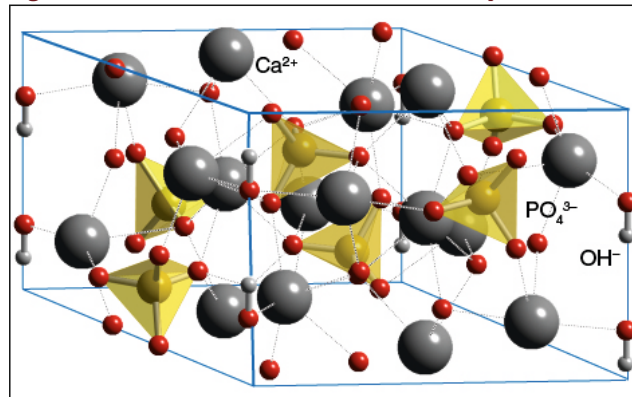
Un protector solar debe ser estable a medida que pasa el tiempo, este no se debe degradar bajo la irradiación y es importante que los productos

químicos que lo componen no sean tóxicos para la salud humana.

El dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO) son los materiales inorgánicos más comunes utilizados en los protectores solares comerciales. (Piccirillo et al., 2014). Estos compuestos son usados en nanopartículas ya que mejoran su eficiencia. Sin embargo, estas nanopartículas pueden ser tóxicas para la salud humana si forman agregados en el tejido subcutáneo. (Piccirillo et al., 2014)

La hidroxiapatita (HAp) es un compuesto de fosfato de calcio [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] presente en la naturaleza como componente principal de los huesos y espinas. (García-Garduño & Reyes-Gasga, 2006). La HAp (Figura 3) se utiliza para hacer implantes de huesos dentales, gracias a esto se determinó su factibilidad de material adecuado como base para filtros de protección solar.

Figura 3. Distribución cristalina de la Hidroxiapatita.



2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El uso de bloqueadores solares es una necesidad urgente en la población del trópico, debido a los altos índices UV que recaen en la zona (Figura 4). (Services, 2015)

Sin embargo, los bloqueadores solares son costosos y poco accesibles a la comunidad en general. Debido a esta problemática se planteó el desarrollo de bloqueadores económicos, sostenibles y accesibles a la comunidad.

2.1. Antecedentes

La hidroxiapatita es el principal componente de huesos y dientes, reviste una gran importancia en los tejidos mineralizados ya que es designado como material biocompatible, con aplicación biomédica en Odontología, Ortopedia y Cirugía Maxilofacial. (García-Garduño & Reyes-Gasga, 2006)

Por otra parte, la HAp tiene una potencial aplicación en el desarrollo de protectores solares debido a que el fosfato de calcio absorbe en la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. (Amin, Elfeky, Verwanger & Krammer, 2016). Con el fin de mejorar sus propiedades foto-absorbentes, como bloqueador solar, se han propuesto diferentes modificaciones de la HAp. La adsorción de ácido ascórbico, el desarrollo de nanocristales de Fe_2O_3 y el dopaje con zinc y manganeso, son algunas de las intervenciones superficiales de la HAp que hasta el momento han funcionado para aumentar la capacidad foto-absorbente en el rango UV-Vis. (Amin et al., 2016; De Araujo, De Souza, Miyakawa & De Sousa, 2010; Teixeira et al., 2016).

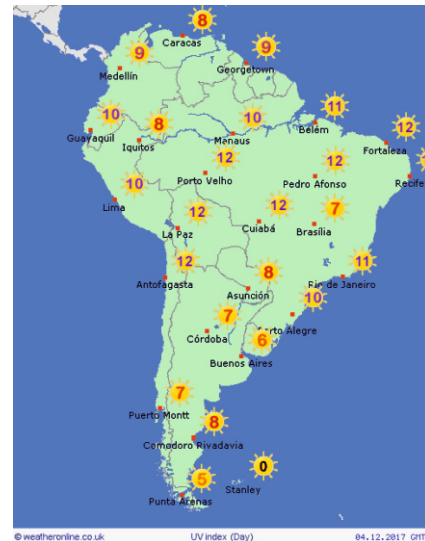
Un caso particular, en el viejo continente, se basa en el uso de espinas de bacalao (con aproximadamente 75% de HAp) como materia de partida para el desarrollo de prototipos de bloqueador solar. En este estudio se dopó la HA con Fe_2O_3 , mediante tratamiento de la HAp con cloruro de hierro. (Piccirillo et al., 2014).

Aunque se han realizado estudios con especies europeas, no se han desarrollado estudios con especies endémicas de la región como la mojarra roja.

En el desarrollo de formulaciones de bloqueadores solares se requiere de bases que promuevan una textura gruesa, que brinde suavidad y que no interfiera en la foto-absorción de los materiales activos. Los aceites de almendra, coco y plantas muestran propiedades antioxidantes excelentes para su uso tópico. (Costa, Detoni, Branco, Botura &

Branco, 2015). La cera de abeja muestra consistencia gruesa; ideal para su uso como base de la formulación de protectores solares. (Wilkinson, Moore, Navarro & Devesa, 1990)

Figura 4. Índice UV del 29 de septiembre de 2016.



Fuente:

<http://www.weatheronline.co.uk/weather/maps/forecastmaps?LANG=en&UP=0&R=0&MORE=1&MAPS=uvin&CONT=samk&LAND=samk&DAY=0>

2.2. Formulación

Mediante el uso de espinas de mojarra (*Oreochromis sp.*) y reacción con FeCl_2 será obtener un material foto-absorbente útil como protector solar y en la formulación de un prototipo de bloqueador.

2.3. Pregunta problema

¿Será posible desarrollar un material que absorba la luz UV partir de espinas de mojarra (*Oreochromis sp.*) y productos naturales (como cera de abejas y aceite de almendras y coco)?

2.4. Hipótesis

La HAp es un biomaterial compatible con los tejidos humanos, así que la modificación de esta con FeCl_2 a condiciones suaves generará un biomaterial, de fosfato de hierro, propicio para la absorción de radiación UV. (Estrader, Diaz, Ribas, Solans & Font-Bardía, 2008; Piccirillo et al., 2014).

La inclusión de productos naturales como la cera de abejas y los aceites de coco y almendra, al material desarrollado, además de proveer una constitución gruesa a la formulación, (Wilkinson et al., 1990) no

perturbarán la capacidad de absorción de luz UV del material desarrollado.

2.5. Justificación

La exposición a la radiación UV causa graves daños en la piel. En la actualidad, el índice UV ha aumentado sustancialmente para la región tropical (Services, 2015). Por esta razón, se hace necesario que sus habitantes utilicen protectores solares. La difícil adquisición de estos materiales en zonas rurales obliga a desarrollar estrategias para generar materiales de este tipo a bajo costo y de fácil acceso.

2.6. Objetivo general

Desarrollar un prototipo de bloqueador solar partiendo de residuos piscícolas (*Oreochromis sp.*) y productos naturales.

2.7. Objetivos específicos

- Determinar la presencia de hidroxiapatita en las espinas de mojarra (*Oreochromis. sp*), mediante difracción de rayos X.
- Desarrollar un material absorbente de radiación UV, mediante el intercambio catiónico del Fe^{2+} y Ca^{2+} en la hidroxiapatita presente en las espinas de mojarra (*Oreochromis. sp*).
- Formular una crema de protección solar partiendo de hidroxiapatita de las espinas de mojarra (*Oreochromis. sp*) y productos naturales como cera de abeja, aceite de almendra, aceite de coco y vitamina E.
- Determinar la calidad del prototipo desarrollado, mediante espectroscopía UV-Vis en modo de reflectancia difusa.

3. METODOLOGÍA

3.1. Localización

El desarrollo de los prototipos se realizó en los laboratorios de investigación en Química Ambiental de la Universidad Santo Tomás, seccional Bucaramanga. Los análisis instrumentales se realizaron en el Laboratorio de Difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

3.2. Tipo de investigación

Esta investigación es de tipo exploratoria ya que evalúa nuevas condiciones para obtener un biomaterial con características de protector solar UV.

3.3. Definición de variables

Las variables establecidas a partir de los objetivos son las siguientes:

Tabla 1. Variables y su clasificación

Tipo de variable	Variable	Unidad/clase
(Respuesta)	Absorción UV-Vis	-
Independiente (Estimulo)	Intercambio catiónico Ca^{2+} - Fe^{2+}	%
	Adición de ZnO	Si/No

3.4. Equipos de medición

La determinación de la HAp en las muestras de espinas de mojarra se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:

Tabla 2. Condiciones de toma de difractograma.

Voltaje	40(kV)
Corriente	30 (mA)
Rendija de divergencia	0,6mm
Rendijas de Soller primario	2,5°
Muestreo	0,013° 2theta
Rango de medición	3,5-70° 2theta
Radiación	CuK α 1
Filtro	Niquel
Detector	Lineal LynxExe
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0,4 segundos

El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó por comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

La determinación del espectro de absorción UV-Vis de las formulaciones desarrolladas se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV 2401 PC utilizándolo en el modo de reflectancia difusa.

3.5. Procedimiento

3.5.1. Preparación del polvo

Las espinas de mojarra, previamente cocida, se limpiaron asegurando que no quedasen residuos de

carne. Luego, se lavaron y se secaron a 45°C durante tres (3) horas. Se maceraron y suspendieron en solución acuosa con una solución de FeCl₂ (Con relación FeCl₂-HAp de 3:1 y 5:1, se asumió que las espinas tienen un contenido de 70% de HAp). Se ajustó el pH de las soluciones a ocho (8); para lograr esta neutralización se adicionó NH₄OH 1M. Las espinas se dejaron en agitación en esta solución durante tres (3) horas, a 65-70°C. (Piccirillo et al., 2014)
El material resultante se secó y se calcinó a 700°C durante una hora.

3.5.2. Determinación de la Hidroxiapatita

El polvo de espinas de mojarra fue caracterizado por Difracción de rayos X, bajo las condiciones descrita en la sección 3.4.

3.5.3. Preparación de la crema y formulación

En baño María se mezcló aceite de almendra, aceite de coco y vitamina E. Cuando el aceite logró su equilibrio térmico se adicionó la cera de abejas y se mezcló hasta disolución completa.

Posteriormente, se adicionaron la HAp y la Fe-HAp (3:1 y 5:1) a la crema, creando la formulación propuesta. A la mezcla crema - polvo 3:1 se le agregó ZnO. Finalmente, se dejó atemperar hasta notar una constitución gruesa en la formulación. (Wilkinson et al., 1990)

3.5.4. Determinación de absorción UV

Se ubicó cada una de las formulaciones (HAp, Fe-HAp 3:1 ZnO, Fe-HAp 5:1) en un portamuestras. Luego se determinó el espectro de absorción UV-Vis de las formulaciones desarrolladas mediante el modo de reflectancia difusa.

4. RESULTADOS

4.1. Preparación de espinas de pescado en polvo

Luego de una limpieza exhaustiva y primera maceración, el material resultante tenía consistencia granular y color crema, por lo cual se procedió a realizar una maceración más cuidadosa. En esta ocasión se obtuvo un material finamente particulado (Figura 5).

Figura 5. Espinas de pescado trituradas.



4.2. Determinación de hidroxiapatita en las espinas de mojarra

El perfil de difracción muestra semejanzas considerables con la fase cristalina de Hidroxiapatita (Figura 6). Para confirmar este resultado se comparó con la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD) y se determinó la presencia dos clases de HAp y una Whitlockita en la muestra (Tabla 2).

Figura 6. Difractograma de Rayos X de las espinas de mojarra.

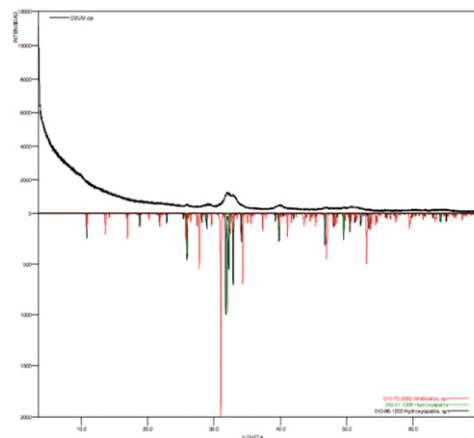


Tabla 3. Fases cristalinas determinadas por difracción de rayos X.

Fase	Nombre
Ca _{9.04} (PO ₄) ₆ (OH) _{1.68}	Hidroxiapatita
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hidroxiapatita
Ca _{2.993} H _{0.014} (PO ₄) ₂	Whitlockita

4.3. Preparación de la crema

Después de realizar los procedimientos estipulados para la realización de la crema y de los prototipos, se obtuvieron formulaciones cremosas con constitución gruesa (Figura 7); características idóneas para formulaciones de uso tópico. (Wilkinson et al., 1990) Se observó que las formulaciones tenían coloraciones distintas, debido al nivel de intercambio catiónico que se realizó durante el tratamiento de las espinas con la solución de FeCl_2 .

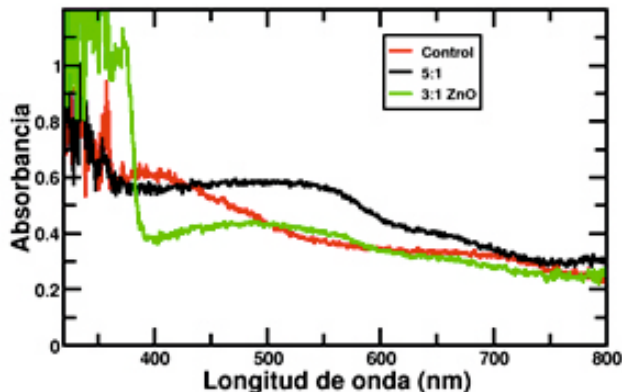
Figura 7. Formulaciones de bloqueador solar.



4.4. Determinación de absorción UV-Vis

El espectro de absorción UV-Vis en modo reflectancia difusa (Figura 8) muestra el cambio en la absorción de luz en las diferentes formulaciones. Los datos "control" muestran la absorción de la formulación producto de la mezcla de crema y la HAp sin tratamiento. Por otra parte, los datos "5:1" muestran la absorción de la formulación producto de la mezcla de crema y Fe-HAp con relación 5:1. Por último, los datos "3:1 ZnO" muestran la absorción de la formulación producto de la mezcla de crema y Fe-HAp con relación 3:1 y con adición de ZnO.

Figura 8. Espectro de absorción UV-Vis de las formulaciones obtenidas.



De esta manera, las diferencias del espectro de absorción de las formulaciones muestran como una relación 5:1 de FeCl_2 -HAp aumentan la absorción de radiación visible en el rango de 450 a 700 nm, pero no aumenta significativamente la absorción de radiación UV (menor a 400 nm). Por otra parte, la formulación 3:1 ZnO no muestra un aumento de la absorción de la región visible del espectro, pero si se observa un aumento de absorción en la región ultravioleta.

5. DISCUSIÓN

Las espinas de pescado maceradas presentaron con una textura de grano grueso, esto ocasionó que se resolviera volver a macerar para obtener tamaños de grano más finos. Aun así, se consideró que el material resultante debería tener un tratamiento adicional para lograr un menor tamaño de partícula y poder ser utilizado como material absorbente base del bloqueador solar.

En cuanto a las fases cristalinas halladas en las espinas maceradas, se encontraron Hidroxiapatita y Whitlockita. Aunque no se esperaba la presencia de Whitlockita, su estructura también es constituida por grupos fosfatos; indispensables en el proceso de acomplejamiento con los iones Ca^{2+} o Fe^{2+} . Este resultado, si bien fue inesperado, es importante para desarrollar el nuevo material con propiedades absorbentes; pues el Fe^{2+} se acomplejará fácilmente con cualquiera de los grupos fosfato, ya sea de la HAp o de Whitlockita. Esto constituye un resultado positivo para la investigación, ya que de cualquier forma se generará un biomaterial absorbente de radiación UV.

Por otra parte, la metodología del desarrollo de la formulación, a partir de cera de abeja, vitamina E, aceite de almendras, coco y espinas de pescado modificadas, generó una crema con una consistencia gruesa y homogénea; características importantes en los bloqueadores solares. (Wilkinson et al., 1990)

Finalmente, los estudios de absorción de radiación UV-Vis (Figura 8) de las formulaciones desarrolladas evidenciaron que el material Fe-HAp (3:1) no mejoró la capacidad de absorción respecto a la HAp. Sin embargo, la adición del óxido de zinc presentó un efecto sinérgico al mejorar la absorción de radiación UV en el material. (Becheri, Dürr, Nostro & Baglioni, 2008; Saito, 1993)

Por otra parte, la formulación desarrollada del material Fe-HAp (5:1) mejoró la absorción de la radiación visible desde los 700 a los 450 nm, pero no logró mejorar significativamente la absorción de radiación UV.

Resultados adicionales (Datos no mostrados) evidencian que la concentración de biomaterial

modificado en la formulación es importante para aumentar el rendimiento y capacidad de absorción de radiación UV en la formulación. Por esta razón, se requieren más pruebas para optimizar los porcentajes entre constituyentes de las formulaciones en función de la mejora en las características de absorción UV-Vis.

6. CONCLUSIONES

Se logró obtener una crema prototipo de protector solar con base en espinas de mojarra; mediante un proceso de calcinación y tratamiento en solución con Fe (II). Procedimiento que resultó en un material con

aumento en las propiedades de absorción UV-Vis. Con los resultados preliminares obtenidos se pudo determinar que a partir de un residuo de la industria alimenticia, como las espinas de pescado, se pueden generar productos cosméticos valiosos.

6.1. Recomendaciones

Realizar estudios posteriores para mejorar las condiciones de macerado de las espinas. Además, se requieren modificar algunos procedimientos y proporciones de mezcla para generar biomateriales con mejores capacidades de absorción de radiación UV.

7. REFERENCIAS

- Amin, R. M., Elfeky, S. A., Verwanger, T. & Krammer, B. (2016). A new biocompatible nanocomposite as a promising constituent of sunscreens. *Materials Science and Engineering: C*, 63, s. 46-51.
- Becheri, A., Dürr, M., Nostro, P. Lo & Baglioni, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10 (4), s. 679-689.
- Costa, S. C. C., Detoni, C. B., Branco, C. R. C., Botura, M. B. & Branco, A. (2015). In vitro photoprotective effects of *Marctetia taxifolia* ethanolic extract and its potential for sunscreen formulations. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 25 (4), s. 413-418.
- De Araujo, T. S., De Souza, S. O., Miyakawa, W. & De Sousa, E. M. B. (2010). Phosphates nanoparticles doped with zinc and manganese for sunscreens. *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2), s. 1071-1076.
- Diffey, B. L. (2002). Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*, 28 (1), s. 4-13. doi:10.1016/S1046-2023(02)00204-9
- Estrader, M., Diaz, C., Ribas, J., Solans, X. & Font-Bardía, M. (2008). Synthesis, characterization and magnetic properties of six new copper(II) complexes with aminoacids as bridging ligand, exhibiting ferromagnetic coupling. *Inorg. Chim. Acta*, 361, s. 3963-3969.
- Fabo, E. C. De, Noonan, F. P., Fears, T. & Merlino, G. (2004). Ultraviolet B but not Ultraviolet A Radiation Initiates Melanoma Ultraviolet B but not Ultraviolet A Radiation Initiates Melanoma, s. 6372-6376. doi:10.1158/0008-5472.CAN-04-1454
- García-Garduño, M. V. & Reyes-Gasga, J. (2006). La hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica. *Tip Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 9 (2), s. 90-95.
- Grant, W. B. (2002). An estimate of premature cancer mortality in the U.S. due to inadequate doses of solar ultraviolet-B radiation. *Cancer*, 94 (6), s. 1867-1875. doi:10.1002/cncr.10427
- Piccirillo, C. et al. (2014). Hydroxyapatite-Fe₂O₃ based material of natural origin as an active sunscreen filter. *Journal of Materials Chemistry B*, 2 (36), s. 5999. doi:10.1039/C4TB00984C
- Pitts, D. G. (1990). Sunlight as an Ultraviolet Source. *Optometry & Vision Science*, 67 (6). Lokaliseret fra http://journals.lww.com/optvissci/Fulltext/1990/06000/Sunlight_as_an_Ultraviolet_Source_.3.aspx
- Saito, M. (1993). Antibacterial, deodorizing, and UV absorbing materials obtained with zinc oxide (ZnO) coated fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, 23 (2), s. 150-164.
- Services, T. W. O. (2015). <http://www.weatheronline.co.uk>. Lokaliseret fra <http://www.weatheronline.co.uk/cgi-app/weathercharts?CONT=samk&MAPS=uv&LANG=en&LOOP=0>
- Teixeira, M. A. C. et al. (2016). Effect of preparation and processing conditions on UV absorbing properties of hydroxyapatite-Fe₂O₃ sunscreen. *Materials Science and Engineering: C*.
- Wilkinson, J. B., Moore, R. J., Navarro, M. A. R. & Devesa, D. R. (1990). *Cosmetología de Harry*. Ediciones Díaz de Santos.