



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



Facultad de Ciencias Químicas BUAP

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
LIC. EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIATURA EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO.

“RESPUESTA ÓPTICA DE LOS COMPONENTES INORGÁNICOS TiO_2 UTILIZADOS EN PROTECTORES SOLARES”

Presenta:

Karla Andrea Tapia Zarate

Directora de tesis:

Dra. Carolina Janani Diliegros Godines

Asesor interno de tesis:

Dr. José Luis Gárate Morales

Junio 2022

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Todo este largo camino, toda mi formación académica y personal ha sido posible gracias a Dios, que está más allá de todo lo tangible, más allá del tiempo y del espacio, que siempre me anima a seguir adelante y que nos ha extendido su mano tanto a mi mamá como a mí, gracias. Gracias mamá por absolutamente todo, por tu apoyo, amor, paciencia y sobre todo tu fuerza y valentía. A mi abuelita y a toda mi familia que siempre me impulso.

Gracias a mi tío Juan Manuel por siempre motivarme y apoyarme, por sus bellos consejos. A todas esas personas, que estuvieron en mi camino empujándome a dar lo mejor, Doctor Ulises Salazar Kuri y su equipo de trabajo, Nathalia, Mabe y Kam, a mi padre y a mi abuelita. Y todos mis hermanos de elección

A la doctora Carolina Janani Diliegros Godines por la propuesta y dirección de este trabajo, por su paciencia y enseñanzas y por abrirme las puertas de la institución en donde ella laboraba para hacer la experimentación de esta tesis. Al doctor Felipe por presentarme a la doctora Janani y por todo su apoyo. Al Doctor Pabel Cervantes Avilés por su gran apoyo, colaboración y conocimientos compartidos para la experimentación de toxicidad de este trabajo.

Al Tecnológico de Monterrey campus Puebla por prestarme sus instalaciones y equipos para la realización de este trabajo experimental, a la doctora Alma Cuellar Sánchez por su apoyo en el laboratorio. A Carlos por su apoyo y amistad durante su estancia en Puebla.

Al doctor José Luis Gárate Morales por aceptar ser mi asesor interno y por toda la retroalimentación y apoyo académico y administrativo durante toda la carrera y realización de este proyecto final.

Gracias a mi institución, a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por todos estos años en donde fuiste como mi segunda casa, donde me desarrolle académica y personalmente. Sin duda alguna me diste recuerdos inolvidables y personas extraordinarias. Etni, gracias por ser mi compañera y, sobre todo, mi gran amiga, la universidad fue lo mejor contigo. A todos mis compañeros y docentes, en especial al Doctor Enrique Vergara Barragán por la guía y consejos brindados a lo largo de mi carrera, porque siempre tuvo tiempo para otorgar asesorías y también por aportar a este trabajo. A los doctores Victorino, Tagle, Addi, Alma, entre muchos más que me llevo en el corazón. Al doctor Emilio Toriz por su extraordinario trabajo administrativo en la facultad y su gran calidad humana, un abrazo hasta el cielo.

Y por último y no menos importante, gracias a mí. Gracias Andrea por ser tan valiente y dedicada, por no dejarte vencer y aferrarte a pesar de las circunstancias y tener siempre presente que “a falta de ganas, disciplina”, por tratar de ser como una esponja que absorbe todo el conocimiento posible. Por trabajar tanto en ti. Por terminar este capítulo y por tener la sed de empezar otro y superarte.

Índice

LISTA DE FIGURAS	4
LISTA DE TABLAS	6
RESUMEN	7
ABSTRACT	8
1. INTRODUCCIÓN	9
2. MARCO TEÓRICO	11
2.1 Fotoprotección solar	11
2.1.1 Filtros solares físicos o minerales	11
2.2 Dióxido de titanio.	12
2.2.1 Generalidades del TiO₂	12
2.2.2 TiO₂ como protector solar	14
2.2.3 Toxicidad del TiO₂	14
2.3 Respirimetría	16
3. OBJETIVOS	18
Objetivo General	18
Objetivos Particulares	18
4. HIPÓTESIS	18
5. METODOLOGÍA	19
5.1 Obtención de materiales	19
5.2 Métodos de caracterización	23
5.2.1 Espectroscopia UV-Vis en su modalidad de Reflectancia difusa	23
5.2.2 Demanda bioquímica de oxígeno respirométrica (DBO)	26
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
6.1 Propiedades ópticas de TiO₂ como protector solar	29
6.2 Toxicidad del TiO₂ como protector solar	34
7. CONCLUSIONES	38
8. TRABAJO FUTURO	39
9. BIBLIOGRAFÍA	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras moleculares de las fases cristalinas principales del TiO ₂ . Extraído de (Hinojosa Reyes et al., 2011).....	13
Figura 2. Representación gráfica de la banda prohibida en un material semiconductor. Extraído de (Smijjs & Pavel, 2011).....	13
Figura 3. Diagrama de proceso de formulación en crema.....	21
Figura 4. Representación gráfica de reflexión especular y reflexión difusa.....	23
Figura 5. Sistema hecho en casa utilizado para el depósito por la técnica de Dr. Blade.	24
Figura 6. Películas de protector solar Fotosun, con diferentes concentraciones de TiO ₂ , depositadas por la técnica de Dr. Blade.	25
Figura 7. Fotografía del equipo de caracterización Cary 5000 UV-Vis-NIR de la empresa Agilent con el accesorio de esfera integradora.	26
Figura 8. La ilustración extraída del manual original del equipo BODTrak™ II marca HACH.....	28
Figura 9. Espectros de reflectancia difusa que abarca la zona ultravioleta (300 a 400nm) y luz visible (400 a 700nm) de a) formulación original, b) Dexeril, c) Maquillaje, d) Dry Balance y e) Fotosun, con diferentes concentraciones de TiO ₂ adicionado.....	30
Figura 10. a) Espectros de reflectancia de las dos fases cristalinas de TiO ₂ en diferentes concentraciones, con valores mínimos de reflectancia en la zona ultravioleta y valores altos en 400 nm. Extraído de: (Cole et al., 2016a), b) Espectro de absorción de TiO ₂ y ZnO. Extraído de: (Smijjs & Pavel, 2011)	31
Figura 11. Espectros de reflectancia difusa de todas las muestras a diferentes concentraciones de TiO ₂ a una longitud de onda específica a) 400nm y b) 595nm.	32
Figura 12. Espectro de absorbancia y reflectancia de la muestra FOR 25%.....	34
Figura 13. a) Masa de oxígeno captado durante las pruebas de respirometría y porcentaje de inhibición, b) Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) al final del experimento y c) tasa de	

consumo de oxígeno (OUR) en 8 horas, todas estas (a, b y c) en presencia de las diferentes muestras con una concentración de TiO_2 en comparación con el grupo control.36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de dióxido de titanio. Extraído de (Sciences, 2016).	12
Tabla 2. Formulación original de crema O/W estándar.....	20
Tabla 3. Las condiciones de experimento de respirometría.	27

LISTA DE ABREVIATURAS

- **TiO₂**: Dióxido de titanio.
- **FPS**: Factor de protección solar.
- **UV**: Ultravioleta
- **ZnO**: Óxido de Zinc
- **NP**: Nanopartícula.
- **ADN**: ácido desoxirribonucleico
- **FDA (por sus siglas en inglés)**: Administración de Alimentos y Medicamentos.
- **OUR (por sus siglas en inglés)**: Tasa de consumo de oxígeno
- **DBO**: Demanda Bioquímica de Oxígeno
- **OD**: Oxígeno disuelto
- **FT**: Fotosun
- **DEX**: Dexeril.
- **MA**: Maquillaje.
- **FOR**: Formulación
- **DB**: Dry Balance
- **CO₂**: Dioxido de carbono.
- **Li**: Luz incidente
- **Lt**: Luz transmitida.
- **Lr**: Luz reflejada.
- **La**: Luz absorbida.
- **A**: Absorbancia.
- **Rd**: Reflectancia difusa.
- **Rc**: reflectancia directa.

RESUMEN

La luz solar es vital para el desarrollo del ser humano en la tierra, sin embargo, con el cambio climático se han agravado los riesgos ante la exposición excesiva, aumentando las posibilidades de contraer algún tipo de cáncer en la piel, enfermedades oculares y envejecimiento cutáneo acelerado. Es por ello que en la actualidad el uso de protectores solares ha ido en aumento por ser una solución parcial a este problema. En particular, el Dióxido de Titanio (TiO_2) es bien conocido por tener propiedades protectoras, no causa irritaciones y es de fácil acceso. Debido a su característica de pigmento, representan un problema cosmético, el cual, es la formación de una capa blanca aperlada sobre la piel, generando un aspecto estético no deseado.

En este trabajo se estudian las propiedades ópticas del TiO_2 en polvo como protector solar clasificado como protector solar mineral, probando su comportamiento a diferentes concentraciones, adicionado a formulaciones cosméticas en crema, maquillaje como una solución al aspecto estético no deseado y a protectores solares químicos y minerales comerciales.

El análisis está dado por medio de la caracterización por espectroscopía UV-Vis en modo de reflectancia difusa. Los resultados indican que los fenómenos ópticos que le dan las propiedades como protector solar al TiO_2 varían dependiendo de la zona del espectro estudiado. Es decir, en la región ultravioleta se observa una protección solar por medio de absorción y en la región de luz visible por medio de reflectancia. También se observaron cambios en el comportamiento óptico en dependencia de las concentraciones de TiO_2 que se lleguen a utilizar. Se pudo notar que concentraciones elevadas de este, pero sin sobrepasar el límite permitido del 25%, dan mejores resultados de protección ante la luz visible y que el uso de productos tintados, no modifican sus propiedades ópticas.

También se analiza el grado de toxicidad que puede llegar a tener el TiO_2 al medio ambiente por medio de pruebas de respirometría, haciendo uso de agua residual, inóculo, y un biorreactor para la medición continua del consumo de oxígeno. Con esta prueba se obtienen datos acerca del consumo de oxígeno por todo el consorcio de microorganismos presentes en la biomasa. Los resultados demuestran que las concentraciones de TiO_2 permiten el correcto funcionamiento de la planta o en su defecto, se verá un aumento de la biomasa inducido por la disponibilidad del sustrato, el TiO_2 en polvo no es un componente que ponga en riesgo las actividades metabólicas de los microorganismos de manera negativa, es decir, no genera toxicidad.

ABSTRACT

Sunlight is a vital source of life for humans on earth. However, climate change and excessive exposure to sunlight have increased the risk of some diseases such as skin cancer, eye diseases, and accelerated skin aging. Due to this, protectors have been an excellent choice to give a partial solution to prevent skin diseases. Titanium dioxide (TiO_2) is well known for its sun protection properties, as well as is a non-irritating skin material and easy to obtain. However, it is also used as a pigment, which represents a cosmetic problem since its use on skin gives a white layer, which is non-attractive for cosmetic use.

The present work studies the optical properties of TiO_2 powder as mineral sunscreen. It will be shown the optical properties of different concentrations in cosmetic creams, makeup (as an alternative solution to the white look of TiO_2), chemical sunscreens, and mineral sunscreens, using UV-Vis spectroscopy.

The analysis was made using diffuse reflectance of the materials, where it can be seen the optical phenomena that give the sunscreen behavior, depending on the wavelength of study. In the UV region, sunscreen behavior is given due to absorption. Meanwhile, in the visible region, protection is given due to the reflectance of the light. On the other hand, is also observed that the best properties in the visible region are observed at high TiO_2 concentration in solution, without exceed the limit of 25%. Moreover, it was observed that the use of colored products did not modify their optical properties, making TiO_2 an excellent choice as a sunscreen.

Additionally, it is also presented the analysis of the toxicity of the TiO_2 using the respirometry test. For this, we use residual water, inoculum, and a bioreactor for the continuum oxygen consumption taken from a residual plant of the Tecnológico de Monterrey. This test gives information about the oxygen consumption rate of the microbial population present in the biomass. The results show that TiO_2 does not affect the performance of the residual plant, or, it gives an increase in the biomass induced by the high availability of the substrate TiO_2 . It can be concluded that TiO_2 powders are not an aggressive material, and do not put on risk the metabolic activities of the microbial population, i.e., TiO_2 powders are not toxic to water.

1. INTRODUCCIÓN

La luz solar es un prerrequisito para el desarrollo de la vida en la tierra y de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (World Health Organization. Office of Press and Public Relations., 1999) gracias al cambio climático se han agravado los riesgos ante la exposición excesiva a la luz solar, entre los más importantes se incluye la susceptibilidad a contraer varios tipos de cánceres de piel, enfermedades oculares y envejecimiento cutáneo acelerado, entre otros. Adicionalmente, se ve afectada la resistencia humana a enfermedades infecciosas y compromete la efectividad de programas de vacunación. En consecuencia, enfermedades relacionadas con la exposición prolongada a la luz solar pueden convertirse en un futuro próximo en un problema de salud pública global que debe atenderse con anticipación.

La interacción de luz solar por radiación que experimenta el ser humano incluye la ultravioleta (UV) (280-400 nm), visible (400-700 nm) y la infrarroja (> 700 nm). La radiación ultravioleta comprende el 5% de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra, y la luz visible, definida como la parte del espectro electromagnético que es visible para el ojo humano, comprende el 44%. Esta penetra en la piel a un rango de profundidad de 90-750 μm , en comparación con 1.5-90 μm para la radiación UV (Lyons et al., 2021). De las tres categorías de radiación ultravioleta, solo la UV-A ($\lambda=400\text{-}315\text{ nm}$) y UV-B ($\lambda=315\text{-}280\text{ nm}$) penetran la atmósfera terrestre.

La radiación UV causa dos clases de lesiones al ácido desoxirribonucleico (ADN) del humano, a saber, dímeros de pirimidina de ciclobutano y 6-4 fotoproductos (Clancy, 2008). Ambas lesiones distorsionan la estructura del ADN, introducen dobleces o torceduras, y por lo tanto impiden la transcripción y la replicación. Además, la luz visible puede inducir eritema en personas de piel clara y pigmentación en personas de piel oscura y potencialmente exacerbar las dermatosis fotoagravadas como el melasma y la hiperpigmentación posinflamatoria. (Narla et al., 2020)

La exposición a la luz UV no requiere de condiciones climáticas como un día soleado, y esto es un desconocimiento que hace a la población humana sea aún más susceptible a problemas de salud. Una alternativa que solo un pequeño porcentaje de la población utiliza, es el empleo cotidiano de protectores solares, los cuales son productos cosméticos que deben comportarse como un escudo contra la luz visible y radiación ultravioleta (UV) para evitar, las afectaciones antes mencionadas. Los componentes responsables de la protección UV para la piel humana suelen ser inorgánicos, también conocidos como minerales, como el óxido de zinc (ZnO) y dióxido de titanio (TiO_2) (Cole et al., 2016b), sin un límite de concentración y a un 25% de concentración permitida, respectivamente (El-Boury et al., 2007).

En general, estos protectores solares minerales, en particular el TiO_2 , presentan una desventaja cosmética, la cual es la formación de una capa blanca sobre la piel, generando un aspecto estético no deseado. En la actualidad, esto se ha resuelto utilizando el TiO_2 en forma de nanopartícula (NP), reduciendo así la coloración no deseada. (Lyons et al., 2021). Sin embargo, debido al tamaño de las nanopartículas, se presentan diversas amenazas a la salud a nivel pulmonar, si éstas son inhaladas (Shi et al., 2013). Una solución propuesta es el uso

de protectores tintados. Al añadir el TiO_2 a compuestos que tiñen la piel, utilizados frecuentemente en productos cosméticos, se puede mantener el tamaño de partícula del TiO_2 sin tener la coloración típica que este ocasiona.

En la actualidad, las formulaciones de los protectores solares comerciales, en su mayoría, incluyen una combinación de protectores minerales y de los llamados químicos u orgánicos, de los cuales, los más utilizados y aprobados por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés). son: octocrileno, oxibenzona, avobenzona, octinoxato, octisalato, homosalato (Bode & Roh, 2020), 1-(4-metoxifenil)-3-(4-tercbutilfenil) propano-1,3-diona y 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de hexilo (Saito et al., 2019), que en combinación de dos o más de éstos, se obtienen protectores solares de alta protección, estables y de amplio espectro, con propiedades ópticas y reológicas que permiten la formación de películas fotoprotectoras en la piel humana.

Entre las propiedades físicas de estos protectores solares, las ópticas son las que permiten distinguir la efectividad de la película fotoactiva que se forma sobre la piel humana y, en consecuencia, la efectividad del protector solar.

La obtención de conocimiento científico acerca de las propiedades ópticas de los componentes inorgánicos como ZnO y TiO_2 , así como, filtros solares basados en estos óxidos se vuelve no solo de interés científico sino también social.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Fotoprotección solar

La fotoprotección tiene como objetivo prevenir el daño que se da ante la radiación solar a la que nos enfrentamos y exponemos día a día que al no ser controlada puede causar riesgos potenciales a la salud.

Las radiaciones del espectro solar electromagnético más dañinas a la salud que alcanzan la superficie terrestre son la ultravioleta B (UVB, 290-320 nm) y la ultravioleta A (UVA, 320-400 nm), (Gilaberte et al., 2003). Sin embargo, todo el espectro de luz solar es una causa bien establecida de fotodaño, foto envejecimiento y cáncer de piel. (Lyons et al., 2021).

Comúnmente, los fotoprotectores han sido definidos como sustancias de aplicación tópica con la propiedad de absorber, reflejar o dispersar fotones de la región ultravioleta, (Gilaberte et al., 2003) con la finalidad de evitar la penetración cutánea de éstos e impedir el daño cutáneo. Estos productos son cosméticos con ingredientes activos denominados filtros solares ya que cumplen con las propiedades de un fotoprotector (absorber, reflejar o dispersar los rayos solares) (Garrote, 2008).

La industria cosmética posee actualmente diversos tipos de filtros solares regulados por la normativa europea. Están clasificados por diversos criterios, y el más utilizado es el que hace referencia a su mecanismo de acción, distinguiéndose así entre filtros físicos o minerales, químicos y biológicos como a continuación se presentan.

2.1.1 Filtros solares físicos o minerales

Este grupo está conformado principalmente por pigmentos inorgánicos que han sido aprobados por la Administración de Medicamentos y Alimentos de los Estados Unidos (FDA): dióxido de titanio y óxido de zinc; ambos son partículas de óxido de metal, los cuales son opacos a la radiación solar, característica que les permite actuar como una pantalla teniendo la propiedad de reflejar y absorber la luz en diferentes regiones del espectro electromagnético, ofreciendo así una muy buena protección frente a la radiación solar (Garrote, 2008).

Estos protectores solares, ofrecen como ventajas la ausencia de irritación y sensibilización de la piel, inercia de los ingredientes, penetración limitada en la piel y una protección de amplio espectro. (Smijs & Pavel, 2011).

A pesar de la gran eficacia protectora que tienen estos filtros, las formulaciones cosméticas suelen combinarlos con otros protectores solares y/o con productos tintados para conseguir preparaciones con un factor de protección solar (FPS) más alto, mayor fluidez y características organolépticas que los hagan más agradables al tacto y más fáciles de aplicar.

2.2 Dióxido de titanio.

2.2.1 Generalidades del TiO₂

El dióxido de titanio es un compuesto químico bastante investigado en los últimos años ya que resulta ser el semiconductor más utilizado por su estabilidad física y química, de bajo costo y toxicidad, por su regeneración y porque es reciclable, además de tener resistencia a la corrosión. (Hinojosa Reyes et al., 2011). También es el principal pigmento blanco usado comercialmente, debido a su índice de refracción muy alto ($n= 2.9$) (Maimone et al., 2015) , su facilidad de dispersión en una variedad de matrices y la vida útil del producto (Sciences, 2016). Algunas características del TiO₂ se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1. características de dióxido de titanio. extraído de (sciences, 2016).

Propiedades físicas de TiO₂	
<i>Descripción</i>	Polvo blanco y fino, no combustible e inodoro.
<i>Peso molecular</i>	79,9 g/mol
<i>Punto de ebullición</i>	2972 °C
<i>Punto de fusión</i>	1843 °C
<i>Densidad relativa</i>	Anatasa: 3.84 g/cm ³ , rutilo: 4.26 g/cm ³

Aproximadamente, se consumen 4 millones de toneladas de TiO₂ al año, representando el 70% del volumen total de producción de pigmentos y es de las 5 nanopartículas más utilizadas en productos de consumo diario (Shi et al., 2013). Es un compuesto multifuncional, es un famoso semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV; además es un óxido anfótero muy estable químicamente (Andrea et al., 2011). También, se utiliza en diversos productos como pigmento, por lo que se encuentra en pinturas, papeles, productos alimenticios, también es muy utilizado en productos cosméticos, protector solar clasificado como mineral y como excipiente en productos farmacéuticos.

El dióxido de titanio puede cristalizar en tres estructuras diferentes: una fase muy estable termodinámicamente Rutilo (tetragonal) (ver Figura 1), y dos fases metaestables denominadas Anatasa (tetragonal) y Brooquita (ortorrómbico). Estas dos últimas fases se transforman irreversiblemente en rutilo a temperaturas superiores a 700 °C. (Hinojosa Reyes et al., 2011)

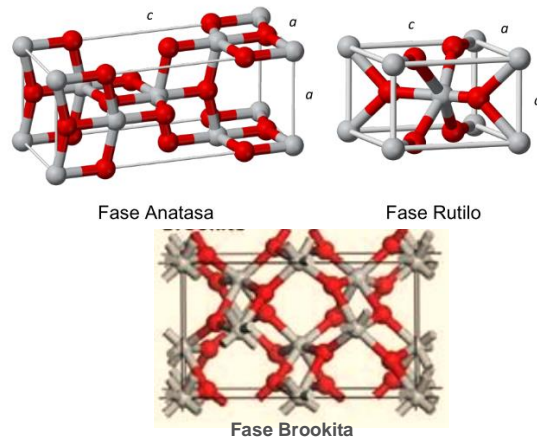


Figura 1. Estructuras moleculares de las fases cristalinas principales del TiO_2 . Extraído de (Hinojosa Reyes et al., 2011).

El TiO_2 es un material semiconductor con una estructura electrónica que se caracteriza por un número de bandas de orbitales separados por una banda prohibida de energía para la cual no existen orbitales moleculares. Los orbitales moleculares, estrechamente espaciados por energía, resultan de la superposición de un gran número de orbitales atómicos y forman una banda virtualmente continua. La absorción de luz que es mínimamente igual a la banda prohibida entre la valencia (para TiO_2 formado por los estados O-2p) y la banda de conducción (para TiO_2 formado por los estados Ti-3d) da como resultado la excitación de un electrón de banda de valencia (e^-) a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia (h^+). Este hueco representa una vacante de electrones altamente localizada en la partícula semiconductor, (Smijs & Pavel, 2011) lo cual permite la absorción de energía.

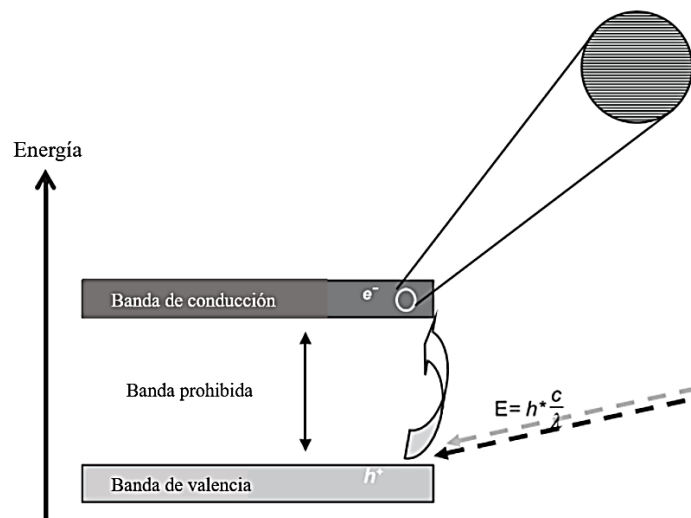


Figura 2. Representación gráfica de la banda prohibida en un material semiconductor. Extraído de (Smijs & Pavel, 2011)

2.2.2 TiO₂ como protector solar

Muchas personas están familiarizadas con protectores solares con dióxido de titanio como ingrediente activo, esto gracias a que tiene propiedades que ayudan a proteger la piel de una persona mediante una barrera opaca que refleja la radiación solar (Mota et al., 2003), la cual puede provocar enrojecimiento, quemaduras o a largo plazo, cáncer en la piel.

El dióxido de titanio está incluido en la lista de ingredientes activos aceptables en productos de protección solar de la FDA. Tanto la FDA (El-Boury et al., 2007) como la Legislación Europea (Salvador & Chisvert, 2005) aprueban un 25% en peso de concentración máxima de TiO₂ como ingrediente activo en productos cosméticos y protectores solares.

En general, existen dos formas principales en las que el TiO₂ es producido, una abarca el 98% de la producción total (chemical safetyfacts, 2022), la cual es en polvo y en su mayoría se utiliza como pigmento, y la segunda es en forma de nanomaterial, eliminando la apariencia de película aperlada que provoca en su estado natural al ser aplicada en la piel, obteniendo un producto con menor pigmentación mejorando la apariencia cosmética pero minimizando el reflejo de la luz visible.

Hoy en día, para mejorar su formulación y evitar la aglomeración de partículas sobre la piel, estos filtros están comercializados como soluciones dispersas en agua, aceites minerales, palmitato de isopropilo e incluso combinaciones de éstos (Azcona et al., 2003).

El mecanismo de acción de estos protectores se da reflejando o desviando la radiación solar formando una barrera opaca que actúa a modo de pequeños espejos. Su espectro de actuación es más amplio, de manera que proporcionan protección frente a los UVA, UVB y la luz visible (Mota et al., 2003). Estas partículas minerales necesitan una capa de aplicación gruesa y pueden manchar la ropa por su aspecto blanco por ello, cada día se elaboran nuevas opciones cosméticamente aceptables de partículas nanométricas.

Los químicos cosméticos han formulado productos con alto factor de protección solar (FPS, el cual se basa en la relación entre el tiempo necesario para la aparición de un eritema usando filtro solar y el tiempo necesario para generar el mismo eritema sin filtro (Azcona et al., 2003)) usando solo dióxido de titanio y en combinación con los agentes de protección solar orgánicos, el TiO₂ brinda números impresionantes de SPF y muestra una amplia absorción en la región UV-B y UV-A y en la región visible (Melquiades et al., 2008).

2.2.3 Toxicidad del TiO₂

Varios estudios han evaluado y mostrado la seguridad de dióxido de titanio como producto de uso cutáneo, en los cuales se informa que éste no atraviesa la barrera epidérmica en ninguna de sus formas (Azcona et al., 2003), considerándose seguras para los seres humanos al aplicarse en pieles tanto intactas (sanas) como quemadas por el sol.

No obstante, en la actualidad, los productos que predominan son los que incluyen nanopartículas de TiO₂ y la absorción dérmica de éstas se ha vuelto un foco de estudio ya que muchos productos cosméticos y protectores solares pueden incluir en su formulación nanopartículas de TiO₂ como ingrediente activo.

La piel de los seres humanos consiste en una gran cantidad de capas, pero la exterior llamada estrato córneo es la más resistente y difícil de penetrar para las partículas inorgánicas. En teoría, solo los materiales con un coeficiente de partición octanol/agua apropiado y un peso molecular bajo (<ca. 500) deberían penetrar la piel humana intacta a través del estrato córneo (Senzui et al., 2010). Por lo tanto, es poco probable que las partículas inorgánicas penetren en la piel intacta.

Hongbo Shi et. al (Shi et al., 2013) señalan en diversos estudios realizados *in vitro* a ratas expuestas, microcerdos de Yucatán y simulaciones de tejidos vivos sanos y dañados en los que se ha probado qué tanto pueden penetrar las nanopartículas de TiO₂ y los resultados demostraron que éstas no penetraron en la piel viable, a pesar de que el tamaño de las partículas era inferior a 100 nm y el estrato córneo estaba dañado en algunos experimentos. Se hicieron estudios adicionales con diferentes técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), las cuales mostraron que, algunas nanopartículas se habían alojado en los folículos pilosos vacíos, pero estas no penetraron en la dermis ni en la epidermis viable. Por lo tanto, se puede concluir que las nanopartículas de TiO₂ incluidas en un filtro solar permanecen en las capas superiores del estrato córneo, en piel intacta, piel comprometida o piel expuesta a radiación solar simulada y no tiene efectos en la producción de carcinogénesis en la piel. (Shi et al., 2013)

Por otro lado, es importante resaltar que la inhalación de estas puede causar toxicidad e inflamación de los pulmones. Varios autores como Smijs, Schneider y Lim, Shi, hacen mención en sus estudios sobre las pruebas a ratas expuestas a las inhalaciones de estas nanopartículas y sugieren que esto podría a su vez provocar cáncer (Smijs & Pavel, 2011) (Schneider & Lim, 2019) (Shi et al., 2013). Por este motivo, se aconseja no utilizar nanopartículas de TiO₂ en aplicaciones que puedan comportar una exposición considerable por inhalación, como productos en polvo o aerosol.

Una tendencia en la protección solar es el uso creciente de filtros UV inorgánicos nanométricos, especialmente en productos de protección solar para niños y personas con piel sensible. El uso cada vez mayor de estos filtros se debe en parte a su bajo potencial para producir reacciones irritantes, como ya se mencionó antes, a su eficacia como filtro solar y a su mejoría en la apariencia al ser aplicada en la piel, pero, así como estas nanopartículas no causan efectos tóxicos en la piel, en su tamaño normal, el TiO₂ también puede seguir siendo efectivo buscando alternativas para evitar su aspecto aperlado al ser aplicado en la piel.

La liberación no intencional de nanomateriales incluidos en estos productos al medio ambiente como parte de su ciclo de vida es inevitable. Por lo tanto, sus riesgos ambientales deben ser evaluados. Los principales productos que contienen NP de TiO₂ son los cosméticos, los protectores solares, las pastas dentales, los desodorantes y los alimentos. Después del uso de estos productos, las NP de TiO₂ se descargan en las heces o se eliminan en las aguas

residuales que ingresan a las plantas de tratamiento de tipo de aguas. Según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE, 2013), el proceso de lodos activados es el más utilizado para el tratamiento de aguas residuales, por lo que es muy probable que las NP de TiO_2 lleguen a este tipo de plantas de tratamiento (Cervantes-Avilés et al., 2017). En este trabajo, lo que se busca es evaluar el efecto que tiene el TiO_2 en polvo a distintas concentraciones.

2.3 Respirimetría

Es importante tomar en cuenta qué tan agresivo o peligroso es el dióxido de titanio al ser expuesto al medio ambiente para poder ser utilizado como protector solar ya que, por lo regular, las personas hacen uso de estos productos cuando tienen contacto con exteriores como la playa, en la mayoría de los casos. Para ello, existen diversas maneras para medir este daño.

Una técnica sobresaliente es la respirometría, el cual es un método biológico muy utilizado en la caracterización tanto de la tasa de consumo de oxígeno (OUR por sus siglas en inglés) y de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) de aguas residuales, en especial, para sistemas de lodos activados, pero también para evaluar la cinética y la estequiometría específicas de la biomasa (Mainardis et al., 2021). Es decir, la respirometría es de las únicas técnicas capaz de analizar perfectamente todo lo que le pasa o puede pasar al fango activo, su demanda de oxígeno y su estado actual de actividad biológica.

La tasa de consumo de oxígeno es un parámetro importante para medir o monitorear la actividad celular y un buen indicador de los cambios en el estado metabólico del cultivo que pueden ser inducidos por cambios en la disponibilidad de sustratos (Pappenreiter et al., 2019), y/o qué tanto es asimilada una sustancia por la biomasa.

Es bien sabido que existe una relación entre la concentración del oxígeno disuelto en el agua (OD) y su grado de contaminación. A mayor cantidad de materia orgánica contenida en una muestra de agua, más cantidad de oxígeno necesitan los microorganismos para oxidarla o degradarla (Oikawa et al., 1984).

La actividad biológica es provocada por los microorganismos en condiciones aeróbicas, teniendo como consecuencia que la materia orgánica pierda sus propiedades contaminantes y la cantidad de oxígeno que necesitan los microorganismos para oxidar estos residuos orgánicos de modo aerobio se denomina DBO.

La DBO es una prueba que se realiza a 20°C en un ambiente controlado, con un periodo de 5,7 o 10 días de duración sujeto a las condiciones de análisis o del protocolo establecido. Este parámetro mide la cantidad de oxígeno que es consumido por las bacterias que oxidan la materia orgánica en una muestra de agua, y por lo general se utiliza para determinar o medir las cargas de los residuos de las plantas de tratamiento de agua y determinar la eficiencia del tratamiento. Los resultados obtenidos ayudan a encontrar incrementos en los patrones

generales de oxígeno, lo cual permite a los operadores darse cuenta si la planta opera eficientemente y así encontrar o modificar los tratamientos y llegar al adecuado.

El equipo experimental para esta técnica va desde botellas simples, operadas manualmente y equipadas con sensores, hasta instrumentos sofisticados capaces de operar automáticamente. Los respirómetros más simples que se utilizan en las investigaciones de laboratorio se basan en la monitorización del oxígeno disuelto acuoso y calculan el balance de masa de OD en la fase líquida (Mainardis et al., 2021). Los microorganismos en la muestra usan el oxígeno mientras consumen materia orgánica en las botellas. El aire en la botella que está por encima de la muestra contiene 21% de oxígeno y reabastece el oxígeno disuelto utilizado por los microorganismos. Durante el periodo de la prueba, se utilizan barras de agitación que ayudan a mezclar continuamente toda la muestra contenida en cada botella. Esto mueve el oxígeno del aire hacia la muestra lo cual ayuda a simular las condiciones naturales (HACH, BODTrak™ II, 2010).

Con respecto al TiO_2 , el autor Cervantes (Cervantes-Avilés et al., 2017) hace un estudio acerca del efecto que tienen las nanopartículas (NP) de TiO_2 en el proceso de lodos activados utilizando tres tipos diferentes de aguas residuales: sintéticas, sin tratar y filtradas. Con base en sus resultados, se concluye que el TiO_2 en su forma nanométrica tiene efectos en las aguas residuales sin tratar ya que en ésta se indujo la inhibición más severa de la absorción de oxígeno por parte de los microorganismos en presencia de TiO_2 NP, en comparación con las sintéticas y filtradas. El autor sugiere que se necesita más cuidado al elegir el tipo de agua residual cuando se va a evaluar el efecto de las NP de TiO_2 en los microorganismos. También evaluó la interacción de estas nanopartículas con los microorganismos y observó que se produce una ruptura de la membrana celular y este patrón general fue observado para todos los tipos de aguas residuales.

En este trabajo se evalúa el impacto que tiene el TiO_2 en su tamaño de partícula normal, es decir, en polvo y disperso en agua, incorporado a diversos productos cosméticos.

3. OBJETIVOS

Objetivo General

Obtener conocimiento científico acerca de la respuesta óptica del componente inorgánico TiO_2 utilizado en protectores solares y comparar los resultados con la respuesta óptica de protectores solares comerciales.

Objetivos Particulares

- Estudiar la evolución de la respuesta óptica del componente inorgánico TiO_2 a diferentes concentraciones sobre una crema estándar.
- Estudiar la respuesta óptica al incorporar cierta concentración de TiO_2 en protectores solares comerciales y/o maquillaje.
- Comparar la respuesta óptica obtenida de un protector solar comercial y/o maquillaje, contra éstos con TiO_2 incorporado.
- Evaluar el grado de toxicidad del componente inorgánico TiO_2 incorporado en diversos productos en crema sobre los microorganismos responsables de tratar el agua residual

4. HIPÓTESIS

Una mayor concentración de TiO_2 en protectores solares aumenta la protección solar y abarca un mayor intervalo de longitud de onda de la luz solar, incluyendo: UVA, UVB y luz visible.

5. METODOLOGÍA

En este capítulo se establecen los reactivos, instrumentación y condiciones de trabajo para la obtención y manejo de las diferentes muestras necesarias para conocer las propiedades ópticas del dióxido de titanio, haciendo uso de la técnica de espectroscopía UV-Vis. Así también, se describen las pruebas de respirometría la cual permite obtener la toxicidad de las muestras.

5.1 Obtención de materiales

El compuesto TiO_2 se obtuvo puro y en polvo, de grado alimentario marca PURE. Se adquirieron también, dos tipos de protectores solares, uno químico y uno mineral. El protector solar químico de nombre Dry Balance (DB) de la marca Banana Boat, contiene como ingredientes activos la Avobenzona (3.0%) el cual es uno de los filtros UVA más comúnmente utilizado en protectores solares, Homosalato (9.0%) capaz de absorber UVB, Salicilato de octilo (4%), que además de proporcionar protección contra los rayos UV también se incorpora habitualmente para otorgar capacidades antibacterianas y ayudar a prevenir que los productos se vuelvan rancios, y por último Octocrileno (5%) que también absorbe los rayos UV.

Por otro lado, el protector solar mineral de nombre Fotosun (FT), contiene ingredientes activos como el Motoxicinamato de octilo y de etilhexilo, capaces de absorber los rayos UVB, Dióxido de titanio, que tiene la función de filtrar los rayos UV, Salicilato de octilo como absorbente de UVB débil y generalmente se usa en combinación con otros absorbentes para aumentar el FPS, Butil metoxidibenzoilmetano pero éste no es un filtro estable de la radiación UV por lo que debe estar en combinación con otros filtros solares. Cabe mencionar que para este producto no se indica la concentración de cada uno de los componentes.

También se adquirió una base de maquillaje marca Clinique (MA) con la finalidad de añadir TiO_2 y observar su comportamiento en combinación con estos productos que tiñen la piel, manteniendo el tamaño de partícula del TiO_2 sin tener la coloración típica que éste ocasiona.

Y, por último, de manera comercial, se adquirió una crema hidratante libre de color, fragancias y alcohol, marca Dexeril (DEX), para tener una referencia del comportamiento únicamente del TiO_2 .

De manera propia se realizó la formulación ORIGINAL de una crema O/W estándar (FOR), solo con los reactivos básicos para su obtención, todo esto con el fin de tener un vehículo para el TiO_2 y así evaluarlo de manera controlada y con el menor número de interferentes. Los reactivos requeridos para esta formulación, se muestran en la Tabla 3.

Tabla 2. Formulación original de crema O/W estándar.

Reactivo	Cantidad	Función
<i>Aceite mineral</i>	12.77 g	Humectante no comedogénico, y protector de la pérdida de hidratación.
<i>Alcohol cetílico</i>	8.76 g	Espesante y emulsionante.
<i>Benzoato de sodio</i>	0.4172 g	Conservante.
<i>Lauril sulfato de sodio</i>	1.63 g	Emulsionante y surfactante
<i>Agua</i>	80 mL c.b.p.	

Primero se pesaron cada uno de los reactivos en una balanza analítica, posteriormente se disolvió el lauril sulfato de sodio en agua destilada y se mezcló con el benzoato de sodio en un vaso de precipitado de 30 mL (A) y se llevaron a 75 °C. En otro vaso de 100 mL (B) se mezcló el alcohol cetílico con el aceite mineral los cuales también se llevaron a 75 °C para que el alcohol cetílico se disolviera y se incorporara totalmente con el aceite mineral. Una vez que ambas fases estuvieron en la temperatura adecuada, se adicionó a B un agitador magnético y se encendió el agitador digital de la parrilla eléctrica de manera que la agitación fuera vigorosa y constante. La fase acuosa (A) se incorporó a la fase oleosa (B), y se añadió el agua hasta alcanzar un volumen de 80 mL en total. Se dejó en agitación durante 30 minutos y se dejó enfriar. La emulsión se envasó en contenedores de plástico de 120 mL con tapa rosca. (Figura 3).

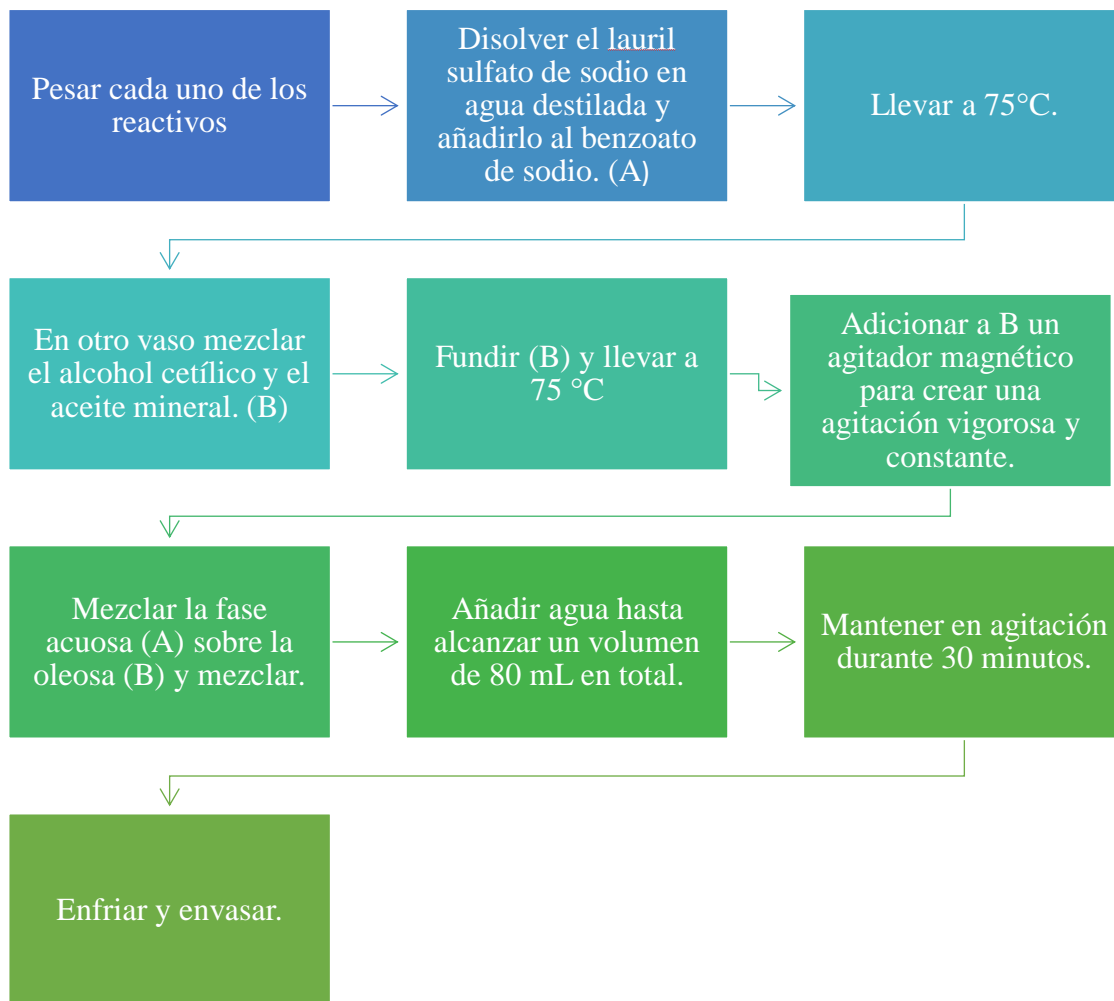


Figura 3. Diagrama de proceso de formulación en crema.

Una vez que se tuvieron todos los productos listos, se realizaron muestras de cada uno de los productos añadiéndoles diferentes concentraciones de TiO_2 : 0%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25% por el peso total, siguiendo la siguiente ecuación:

$$\% \text{TiO}_2 = (\text{mg de TiO}_2 \text{ en polvo} / \text{mg de producto}) \times 100 \quad (1)$$

Por ejemplo, para obtener una muestra 2000 mg de protector solar Dry Balance al 10% de TiO_2 tenemos que sustituir los valores y despejar los gramos de soluto para saber cuántos gramos se necesitan para obtener una muestra del 10%.

$$\begin{aligned} \text{mg de TiO}_2 \text{ en polvo} &= ((\% \text{TiO}_2)(\text{mg producto}))/100 \quad (2) \\ \text{mg de TiO}_2 \text{ en polvo} &= ((10\% \text{ TiO}_2)(2000 \text{ mg de DB}))/100 \\ &= 200 \text{ mg de TiO}_2 \text{ en polvo.} \end{aligned}$$

Por lo tanto, se pesaron 2000 mg de cada uno de los productos y los miligramos necesarios para cada uno de los porcentajes. Para poder incorporar el TiO_2 en cada uno de los productos, se dispersó el polvo en 1-2 mL de agua destilada para obtener una mezcla homogénea que no forme grumos en la adición al producto. Todas las mezclas fueron almacenadas en recipientes de 30 mL de plástico.

5.2 Métodos de caracterización

5.2.1 Espectroscopia UV-Vis en su modalidad de Reflectancia difusa

La caracterización óptica se realizó con espectroscopía de UV-Vis en el Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” de la BUAP, usando un Espectrofotómetro UV-Vis-NIR-Cary 5000 con accesorio de esfera integradora para reflectancia difusa que compara la luz incidente con la reflejada por la muestra y es integrada por la esfera.

En esta técnica el fundamento se basa en la superficie del medio sobre el cual se le incide luz, es decir, si presenta una superficie con irregularidades el rayo incidente y reflejado no están en el mismo plano y tampoco en el mismo ángulo, por lo que la reflexión ya no puede ser especular porque la radiación incidente se distribuye por toda la superficie del material una vez reflejada, como se muestra en la *Figura 4*. A esta radiación reflejada se le denomina radiación difusa y es caracterizada con la técnica de reflectancia difusa por medio de un espectrofotómetro dotado de una esfera integradora (Tolosa et al., 2012), como el que se ha descrito anteriormente, con la esfera integradora es posible medir la energía total difundida por toda la superficie, reflejada por ésta.

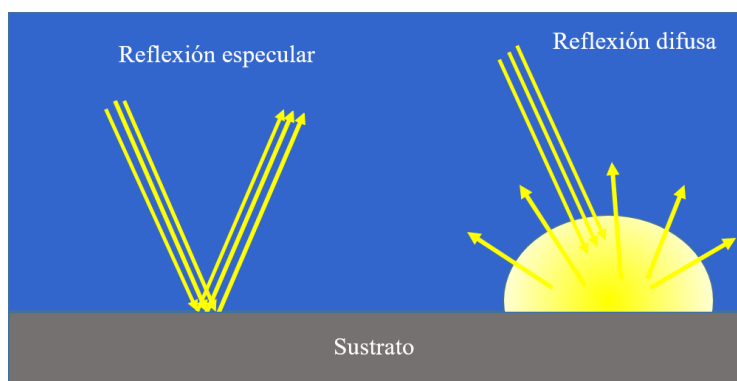


Figura 4. Representación gráfica de reflexión especular y reflexión difusa. En el primer caso los rayos son reflejados con el mismo ángulo con el que se incidieron y están en el mismo plano. En el segundo, como consecuencia de las irregularidades, la energía del haz reflejado se distribuye sobre la superficie del sustrato.

La esfera integradora permite la medición tanto de espectros de reflexión y transmisión total (R y T respectivamente), como de sus componentes difusas (R_d y T_d) y directas (R_c y T_c). La absorción de luz por parte de un recubrimiento no homogéneo como es el caso de nuestras muestras, es obtenida a partir de:

$$A = 1 - (R_d + R_c) \quad (3)$$

En donde:

A= absorbancia

Rd y Rc es reflectancia difusa y directa respectivamente. (Vargas, 2011)

Es importante explicar que cuando la luz incide sobre una muestra (Luz incidente Li), una cierta cantidad de los fotones puede transmitirse a través de la muestra (Luz transmitida Lt) y el resto es reflejado (Luz reflejada Lr), o absorbida (Luz absorbida La) por algunos enlaces covalentes que actúan como resortes oscilantes que se acoplan con la longitud de onda (nm) exacta de la radiación lumínica.

La absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados. Así, la absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida. Cuando se trabaja en el modo de reflexión, se utiliza una muestra lo suficientemente opaca para que la transmisión (Lt) sea igual a cero, calculándose la absorción de luz por diferencia. (Campins Falcó & Querol Piñón, 2012).

$$La = Li - Lr \quad (4)$$

En donde la luz incidente (Li) es igual a 100% o 1 dependiendo de las unidades que se utilicen.

Para analizar las mezclas, se utilizaron como sustratos porta objetos de vidrio y se llevó a cabo el método Doctor Blade haciendo uso de porta objetos unidos con cinta, de manera que el sustrato pudiera quedar fijo entre ellos (Figura 5). Para realizar la película se coloca una cantidad considerable de cada producto y con ayuda de un agitador de vidrio, se arrastró la muestra con el fin de obtener una película delgada y uniforme sobre el sustrato, cuidando que el grosor fuera el mismo para todas las películas, como se observa en la Figura 6.

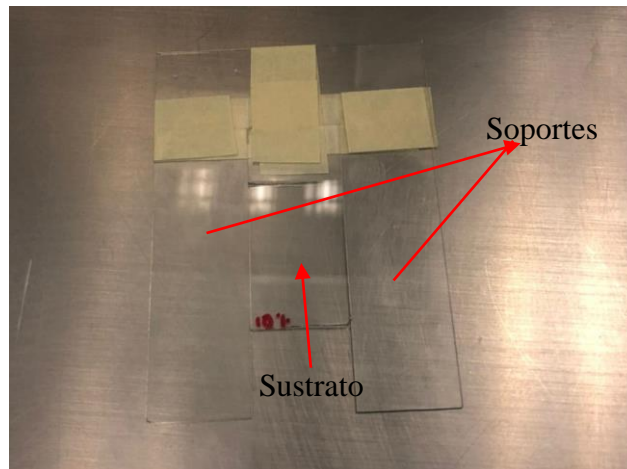


Figura 5. Sistema hecho en casa utilizado para el depósito por la técnica de Dr. Blade.

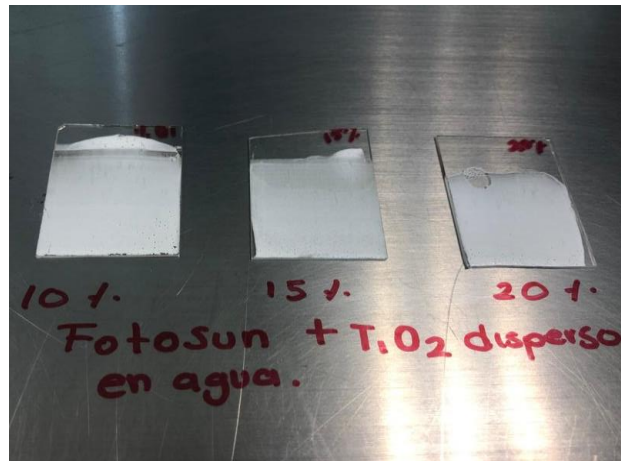


Figura 6. Películas de protector solar Fotosun, con diferentes concentraciones de TiO_2 , depositadas por la técnica de Dr. Blade.

Una vez que las muestras fueron montadas en los sustratos, se llevó a cabo la caracterización con el espectrofotómetro que se muestra en la Figura 7 con una longitud de onda en un rango de 200-1000 nm.

Se realizó la medición de cada una de las muestras, tomando en cuenta desde las que contenían 0% de TiO_2 para tener una referencia y saber la manera en la que se comportan los productos por si solos.



Figura 7. Fotografía del equipo de caracterización Cary 5000 UV-Vis-NIR de la empresa Agilent con el accesorio de esfera integradora.

5.2.2 Demanda bioquímica de oxígeno respirométrica (DBO)

Esta prueba se basa en la medición del consumo de oxígeno por toda la población de microorganismos presentes en la biomasa durante un tiempo dado de incubación, que puede ir desde horas hasta días. Tiene como objetivo evaluar la concentración de compuestos orgánicos biodegradables en la muestra de agua y/o encontrar incrementos en los patrones generales de oxígeno. En este caso, la disminución del consumo de oxígeno revelaría el impacto ambiental del TiO_2 .

En general, este ensayo, ayuda a medir las cargas de los residuos en las plantas de tratamiento de aguas y con ello se puede diseñar la planta con los métodos correctos y, con el tiempo, a evaluar el desempeño de su operación en términos de remoción de compuestos orgánicos. Para llevar a cabo esta técnica es necesario utilizar agua residual, así como un inóculo, los cuales servirán como medio de análisis, las muestras a evaluar y un biorreactor para la medición continua del consumo de oxígeno.

Para este experimento se recolectó agua residual e inóculo de la planta de tratamiento de agua del Tecnológico de Monterrey, con el objetivo de estudiar la interacción del TiO_2 en contacto con el medio acuoso de una planta residual real. Se recolectaron 4 litros de agua residual y 4 litros de inóculo o biomasa, el cual es una especie de lodo, que contiene microorganismos aerobios. Se establecieron las condiciones de trabajo para el experimento, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Las condiciones de experimento de respirometría.

	Día 1		Día 2		Día 3		Día 4		Día 5	
<i>Experimento</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Inóculo (ml)</i>	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
<i>Agua residual (ml)</i>	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
<i>Contaminante (ml)</i>	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<i>Agua destilada (ml)</i>	15	13	13	13	13	13	13	13	13	13
<i>Total (ml)</i>	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
<i>Muestra (todas se realizaron por triplicado)</i>	Control	0% FT	0% FOR	0% MA	10% FOR	20% FOR	10% MA	20% MA	10% FT	20% FT
<i>Tiempo (horas)</i>	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

Para realizar esta prueba, se utilizó un reactor marca HACH modelo BODTrack™ II, el cual es un equipo especial compuesto por un centro de control, 6 canales en donde se colocan las 6 botellas de vidrio junto con sus 6 tapones herméticos, y se conectan a los canales por medio de unos tubos enumerados, como se muestra en la Figura 8.

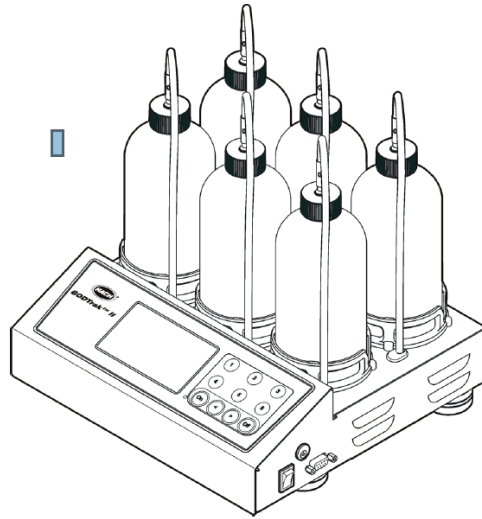


Figura 8. La ilustración extraída del manual original del equipo BODTrak™ II marca HACH, muestra todos los componentes del reactor, los 6 frascos conectados por medio de los tubos a los canales, que se encuentran sobre el centro de control.

Las muestras se mantuvieron en constante agitación por medio de barras magnéticas, con la finalidad de mover el oxígeno del aire que se encuentra por encima de las muestras hacia ellas, lo cual ayuda a simular las condiciones naturales en las que estos microorganismos habitan. Es decir, naturalmente, consumen al mismo tiempo oxígeno y materia orgánica y el aire contenido dentro de la botella reabastece el oxígeno disuelto que se ha utilizado.

También se adicionaron pellets de hidróxido de potasio en los tapones de los frascos, con el objetivo de eliminar el dióxido de carbono (CO_2) producido por los microorganismos al momento de oxidar la materia orgánica de la muestra. Esto ayuda a evitar que el CO_2 interfiera en la medición pues se controla la diferencia de presión dentro de la botella.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Propiedades ópticas de TiO₂ como protector solar

Se realizaron medidas de reflectancia difusa de recubrimientos de TiO₂ añadido en diferentes concentraciones a diversos productos en cremas. De cada muestra se analizaron los datos de los rangos de longitud de onda (λ) de interés, los que comprenden la radiación ultravioleta que va desde los 200-400 nm y la luz visible de 400-700 nm.

En la Figura 9 se muestran los espectros de reflectancia difusa obtenidos para todas las muestras en el intervalo de 300-700 nm, que abarca la región ultravioleta (300-400 nm) y la visible (400-700 nm) en donde se logra apreciar dos comportamientos totalmente distintos. Se observa que en el intervalo de longitud de onda que corresponde a la luz ultravioleta (200-400 nm), existe un comportamiento común de una región de valores mínimos de reflectancia. Este comportamiento está directamente relacionado con el espectro de reflectancia del TiO₂. Entre 350–400 nm se presenta el borde de absorción de este, es decir, el TiO₂ absorbe energía en este intervalo de longitud de onda provocando la disminución de los valores de reflectancia.

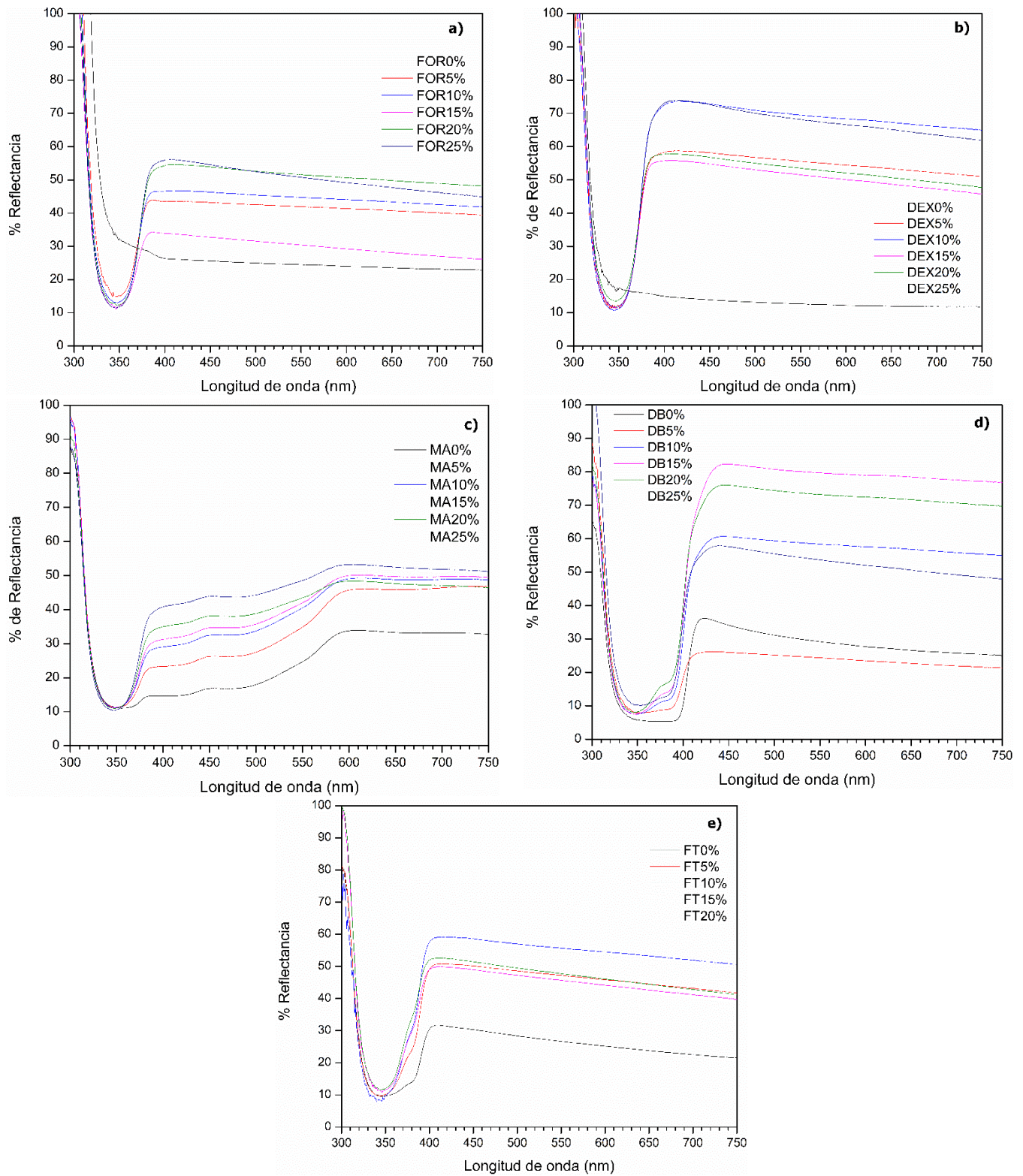
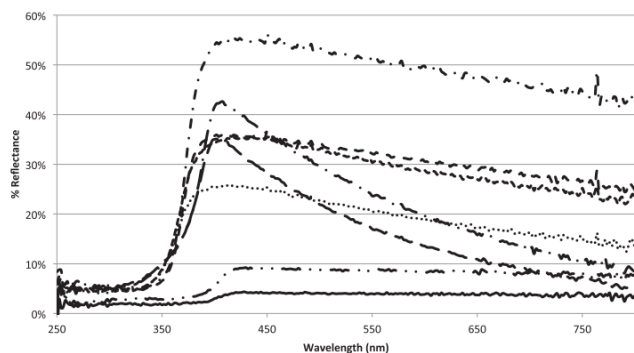


Figura 9. Espectros de reflectancia difusa que abarca la zona ultravioleta (300 a 400 nm) y luz visible (400 a 700 nm) de a) formulación original, b) Dexeril, c) Maquillaje, d) Dry Balance y e) Fotosun, con diferentes concentraciones de TiO_2 adicionado.

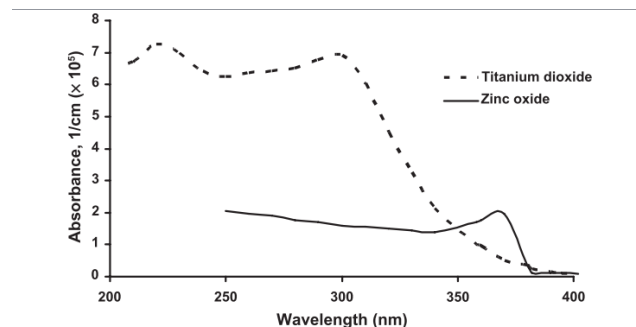
En la Figura 10 se muestran los espectros de reflectancia difusa y absorbancia del TiO₂, reportado por Cole (Cole et al., 2016a) y Smijs y Pavel (Smijs & Pavel, 2011) respectivamente; en donde se puede observar que el borde de absorción del TiO₂ se presenta en la zona de 300-400 nm, corroborando lo observado en nuestro experimento.



Reflection spectra of titanium dioxide samples (as measured 90° from sample surface). Anatase TiO₂ <25 nm at 10%, ---- anatase TiO₂ <25 nm at 20%, -- anatase TiO₂ 45 nm at 10%, - - - anatase TiO₂ 45 nm at 20%, — (solid) rutile TiO₂ 50 μm at 10%, - · - · rutile TiO₂ 50 μm at 20%, -- · rutile TiO₂ 15 nm at 10%, — · rutile TiO₂ 15 nm at 20%.

a)

Figura 10. a) Espectros de reflectancia de las dos fases cristalinas de TiO₂ en diferentes concentraciones, con valores mínimos de reflectancia en la zona ultravioleta y valores altos en 400 nm. Extraído de: (Cole et al., 2016a), b) Espectro de absorción de TiO₂ y ZnO. Extraído de: (Smijs & Pavel, 2011)



! Absorbance of bulk titanium dioxide and zinc oxide at room temperature. Adapted with permission of American Scientific Publishers, from Popov AP, Zvyagin AV, Lademann J, et al. Designing inorganic light-protective skin nanotechnology products. *J Biomed Nanotechnol.* 2010;6:432–451; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.⁴³

b)

Existe una excepción de este comportamiento en la curva de FOR0%, DB0%, MA0%, DEX0%, ya que estos compuestos medidos, no contienen TiO₂ de forma añadida ni en su formulación original, por lo que los valores mínimos de reflectancia entre 350 y 400 nm afirman la presencia del borde de absorción del TiO₂.

En el caso de las muestras de MA (Figura 9c), el espectro correspondiente al 0% muestra un pequeño borde en la misma posición que el borde del TiO₂. Sin embargo, la composición de este producto no especifica que contenga TiO₂, por lo que se descarta que el origen del borde sea consecuencia de este compuesto. Para porcentajes mayores de TiO₂, el borde de absorción si se observa. Además, se conserva la forma del espectro del maquillaje puro, modificando solamente el porcentaje de reflectancia del producto.

Para las muestras de BD 0% (Figura 9d) se presenta un comportamiento bastante similar, pues el borde de absorción aparece, pero de manera corrida, en 400-420 nm formando una curva más alargada. Esto podría deberse a los compuestos de la fórmula original de este

producto. Cabe resaltar que, al agregar TiO_2 , el espectro muestra el borde de absorción correspondiente al TiO_2 , como es de esperarse.

Es importante mencionar que en el caso de las muestras del protector solar mineral FT (Figura 9e) solo se adicionó el TiO_2 hasta un 20% de concentración, ya que la formulación del producto contiene una cantidad no especificada del ingrediente activo. La FDA permite usar un máximo del 25% (El-Boury et al., 2007), por lo que dejamos un 5% libre para no exceder del límite permitido. Al saber esto, si prestamos atención al espectro de FT0%, este presenta el comportamiento del borde de absorción de TiO_2 . En el caso del intervalo de luz visible (400-700 nm), la tendencia de aumento de los valores de reflectancia se repite, dependiendo de la concentración de TiO_2 , es decir, a mayor concentración, mayor es la reflectancia.

Para observar de manera detallada la región visible se extrajo el valor de porcentaje de reflectancia de todas las muestras a dos longitudes de onda representativas: 400 nm y 595 nm, las cuales se muestran en la Figura 11 a y b, respectivamente.

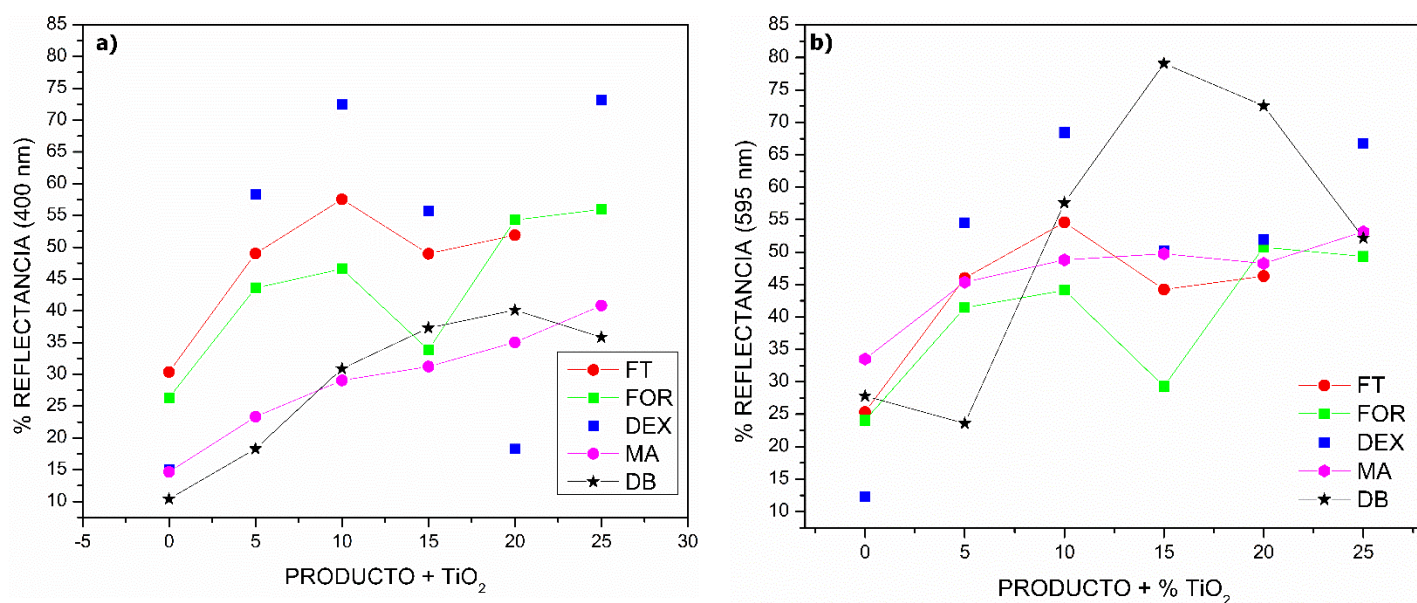


Figura 11. Espectros de reflectancia difusa de todas las muestras a diferentes concentraciones de TiO_2 a una longitud de onda específica a) 400nm y b) 595nm.

En ambas longitudes de onda existe la tendencia de aumento conforme la concentración de TiO_2 aumenta. La diferencia se observa a 400 nm donde los valores de % reflectancia son ligeramente mayores que a 595 nm en todos los casos, a excepción de MA y DB. El comportamiento es bastante similar en ambas longitudes de onda para FT, FOR y DEX, en donde se observan valores máximos de reflectancia con 10% de TiO_2 , pero respetando la tendencia de aumento anteriormente mencionada. En el caso de DEX se decidió omitir la curva del espectro de reflectancia solo dejando los puntos del valor porque la muestra se

comporta de una manera distinta a las demás. Por la composición original del producto existe mala dispersión del TiO_2 en polvo o de lo contrario, una saturación de éste.

Para las muestras de MA y DB se observa un aumento considerable de reflectancia a mayor longitud de onda (595 nm) y conforme la concentración de TiO_2 también. Después de evaluar todos los puntos anteriores, podemos notar que en la región por debajo del borde de absorción existe una mínima contribución por reflectancia, pero, aun así, existe protección solar debido al borde de absorción del TiO_2 . Por encima de este borde, en el intervalo de luz visible (400-700 nm) se observa un aumento en los porcentajes de reflectancia, lo que demuestra que la protección solar de este compuesto inorgánico se da por reflectancia de la luz solar.

Este mismo comportamiento fue descrito también por el autor Gide (Gide, 1967), el cual demuestra que las propiedades protectoras del TiO_2 actúan principalmente como materiales que absorben los rayos UV y no como materiales que los reflejen. Él observa que la cantidad relativa de reflexión UV del dióxido de titanio, es menos del 5%, mientras que se refleja mucho más eficientemente en la parte de luz visible del espectro, dando un 30 a 50% de reflexión. Por lo que concluye que el TiO_2 refleja muy poca radiación ultravioleta, ya que su energía está siendo absorbida casi por completo en esta región. A la misma conclusión llegaron los autores Smijs y Pavel (Smijs & Pavel, 2011) y Cole (Cole et al., 2016a) en donde observan este mismo fenómeno, afirmando que las partículas de TiO_2 no absorben la luz visible, sino que la dispersan y reflejan de forma efectiva mientras se produce la absorción (aparte de la dispersión) en el rango UV.

Para poder entender mejor el comportamiento del TiO_2 cuando se le incide energía, se realizó una gráfica de la muestra FOR al 25% de TiO_2 (Figura 12), con el fin de evaluar solo el comportamiento del Dióxido de titanio. Esta grafica presenta dos ejes Y, uno para reflectancia y otro para absorbancia, en la cual se observa claramente como en 340 nm se presenta el borde de absorción ya que los valores de absorbancia son altos a comparación de los de reflectancia. Es más fácil observar que el TiO_2 absorbe los rayos UV y reflejan la luz visible, esto se da en función de la energía que posee la radiación UV, la cual es mucho mayor a la visible, provocando que en la primera sí se logre la transición electrónica del TiO_2 y se dé la absorción de la radiación. De manera contraria, la luz visible no tiene la energía suficiente para lograr esa transición, por lo que la radiación no penetra a la molécula, sino que se refleja.

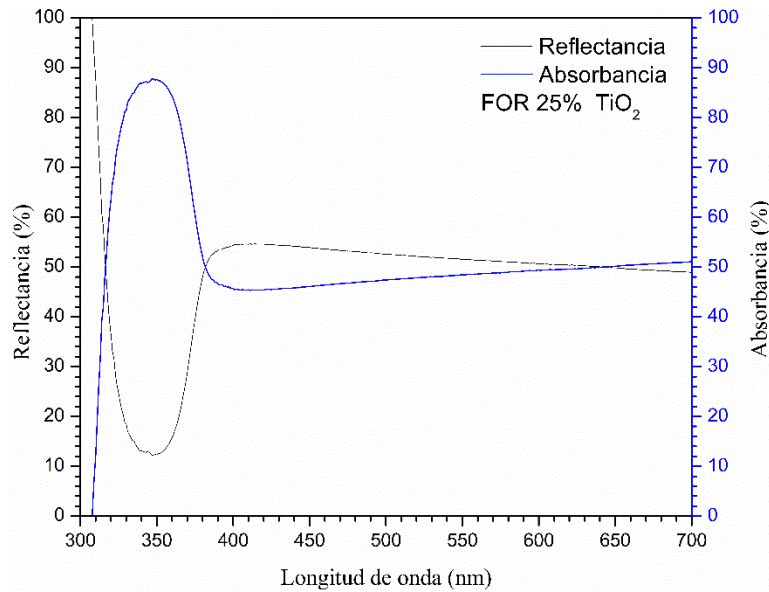


Figura 12. Espectro de absorción y reflectancia de la muestra FOR 25%.

6.2 Toxicidad del TiO₂ como protector solar

Se realizaron pruebas de respirometría haciendo uso de un biorreactor para la medición continua del consumo de oxígeno durante 8 horas a un grupo de muestras representativas de los productos que estamos estudiando. Estas fueron FOR, ya que es la formulación de crema realizada para este trabajo, FT, porque es el protector solar mineral comercial con un porcentaje de TiO₂ y MA, para evaluar el comportamiento de estos productos como protectores solares tintados. En términos de concentración de TiO₂, se trató de abarcar de manera representativa todos los porcentajes estudiados de TiO₂ añadidos, es decir, 0%, 10% y 20%.

Cada prueba estuvo conformada por una cantidad específica de inóculo, agua residual, agua destilada y un contaminante, haciendo referencia a las muestras evaluadas. Se realizó una prueba control, la cual contenía inóculo, agua residual y agua destilada, con el fin de evaluar cómo se comportan los microorganismos por sí solos y cómo es que cambian al agregar un producto o contaminante.

En la Figura 13 se muestran los parámetros evaluados para cada prueba. En la Figura 13a se tienen uno de los ejes la masa de oxígeno consumida por los microorganismos, en el cual se observa un aumento considerable (hasta 10 mg de oxígeno en masa) respecto al control (2 mg de oxígeno en masa) al añadir los productos y, en el otro eje, el porcentaje de inhibición el cual es mínimo, es decir, los microorganismos no se ven afectados por los productos de manera significativa. En la Figura 13b se evalúa la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) al término de las 8 horas, que otorga información sobre la cantidad de oxígeno requerido por los microorganismos para oxidar la materia orgánica biodegradable. En las pruebas es muy

evidente el aumento del DBO al añadir los productos, y aún más tras aumentar la concentración de TiO_2 , pues los microorganismos demandaron más oxígeno para degradar la materia orgánica. Este comportamiento es muy similar al que se observa en la Figura 13^a es donde se midió la masa de oxígeno consumida y posiblemente puede estar ocasionado por alguna reacción de hidrólisis en el sustrato (agua residual), causada por el TiO_2 . Se piensa que el TiO_2 podría ser un estimulante o catalizador que transforma el sustrato haciéndolo más digerible.

En el caso de las pruebas de MA0% y FT0%, los resultados arrojados son cifras negativas, esto podría dar a entender que en lugar de existir un consumo de oxígeno este fue liberado, es decir, estos productos indujeron que el inóculo liberara oxígeno.

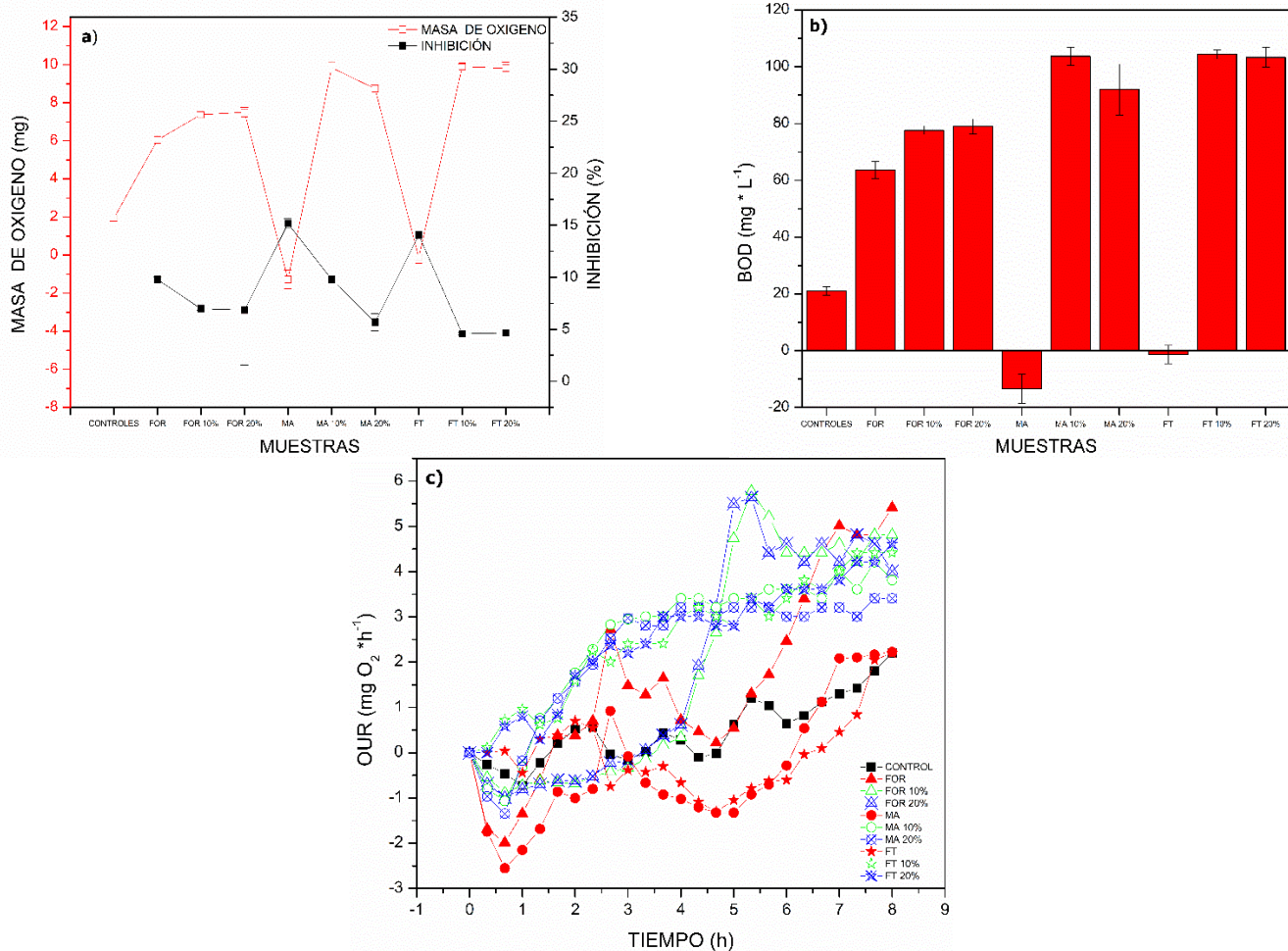


Figura 13. a) Masa de oxígeno captado durante las pruebas de respirometría y porcentaje de inhibición, b) Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) al final del experimento y c) tasa de consumo de oxígeno (OUR) en 8 horas, todas estas (a, b y c) en presencia de las diferentes muestras con una concentración de TiO_2 en comparación con el grupo control.

En la Figura 13c se muestra la tasa de consumo de oxígeno, el cual es crucial para la actividad celular y es un buen indicador de los cambios en el estado metabólico del cultivo que pueden ser inducidos por cambios en la disponibilidad de sustratos, como fue observado también por Magdalena P. (Pappenreiter et al., 2019). Como se observa en la Figura, el control presenta valores pequeños de OUR aumentando ligeramente conforme las horas avanzan, sugiriendo una lenta captación de oxígeno y, en consecuencia, una lenta biodegradación orgánica de los compuestos. Pero al adicionar los productos, se percibe un notable aumento de la OUR.

En el caso de MA y FT 10% y MA y FT 20%, el aumento se va dando de manera constante conforme el tiempo transcurre, lo que podría indicar que los microorganismos se van adaptando a la presencia del TiO_2 y van biodegradando el sustrato de una manera lenta, como lo menciona también Cervantes (Cervantes-Avilés et al., 2016). Tomando en cuenta el mismo

razonamiento del autor, en el caso de FOR 10 y 20%, en las 3 primeras horas los valores de OUR son bajos, sugiriendo una posible descomposición de los microorganismos y por lo tanto no se da una biodegradación, pero después de las 4 horas, estos pudieron haberse adaptado a los productos elevando el valor de OUR.

Para las pruebas de MA y FT 0% en donde los resultados son negativos dentro de las 6 horas transcurridas, podríamos intuir que los microorganismos, por alguna razón, más allá de captar oxígeno, lo están liberando y no estén realizando la tarea de biodegradar, o en su defecto, que los microorganismos estén sufriendo una descomposición. Al llegar a la séptima hora el OUR aumenta dando a entender que los microorganismos se empiezan a adaptar al producto llegando a valores similares a los observados en las primeras horas de los otros productos.

7. CONCLUSIONES

Este estudio presenta la variación de las propiedades ópticas de diversos productos que contienen TiO_2 como agente activo para protección solar. En el rango ultravioleta (300-400 nm), la protección solar se da por efecto de absorción de la luz. En la región de luz visible (400- 700 nm), el fenómeno físico que rige la protección solar es por medio de reflectancia. La mezcla de este protector solar mineral con protectores solares químicos aumenta la eficiencia de la protección, lográndose valores de reflectancia de hasta casi un 85%. Además, el uso de concentraciones elevadas de TiO_2 , hasta el 25% máximo permitido, mejoran la protección ante la luz visible. El uso de productos tintados, como la base de maquillaje facial, son una buena alternativa para disminuir la coloración blanquecina que el TiO_2 ocasiona, sin perder sus propiedades ópticas.

Se demostró con las pruebas de respirometría que el TiO_2 contenido en aguas residuales no afecta al correcto funcionamiento de la planta de tratamiento al no generar toxicidad, permitiendo que el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos aerobios no disminuya, a diferencia del ZnO , el cual provoca considerables afectaciones en la actividad metabólica de estos microorganismos aerobios como lo reportó el autor Pabel C. (Cervantes-Avilés et al., 2016).

8. TRABAJO FUTURO

Como continuación de este trabajo de tesis y como en cualquier otro proyecto de investigación, existen diversas líneas de investigación que quedan abiertas y en las que es posible continuar trabajando.

Se propone estudiar más afondo la integración y formulación de protectores tintados con dióxido de titanio en su tamaño de partícula normal como principio activo ya que se ha observado por medio de este trabajo que sí existe protección solar en combinación de estos dos productos sin alterar las propiedades ópticas del compuesto inorgánico estudiado.

También, sería importante profundizar más en la alternativa de combinar protectores solares físicos como el TiO_2 en polvo y químicos para aumentar la protección solar y abarcar todo el intervalo de longitud de onda de interés, UVA, UVB y luz visible. Es decir, estudiar las posibles formulaciones en las que estos dos tipos de protectores puedan estar juntos como principios activos.

Por otro lado, en cuestiones de toxicidad, queda abierta una buena oportunidad de investigación hacia los lodos o sobrenadantes que son resultado de las pruebas de respirometría, esto podría llevarse a cabo por medio de un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en ingles), para saber de qué manera fue modificada la biomasa o microorganismos después de su exposición a los diferentes productos con TiO_2 añadido.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Andrea, M., Urbano, V., Fernández, Y. O., Mosquera, P., Enrique, J., & Páez, R. (2011). *sintetizadas por métodos químicos Nanoparticles of TiO₂, anatase phase, synthesized by chemical methods.*
- Azcona, L., Farmacéutica, B., & Bizkaia, D. (2003). *Protección solar Actualización. 17.*
- Bode, A. M., & Roh, E. (2020). Are FDA-Approved Sunscreen Components Effective. *Cells, 9*(1674).
- Campins Falcó, P., & Querol Piñón, F. M. (2012). Aplicaciones Del Uso De La Técnica De Espectroscopía De Reflectancia Difusa En Química Forense Para La Caracterización De Autenticidad De Sellos De Correos De España. *Gac. Int. Cienc. Forence, 5*, 48–75. https://www.uv.es/gicf/4Ar6_Campins_GICF_05.pdf
- Cervantes-Avilés, P., Brito, E. M. S., Duran, R., Martínez, A. B., & Cuevas-Rodríguez, G. (2016). Effect of ZnO nanoparticles in the oxygen uptake during aerobic wastewater treatment. *Journal of Nanoparticle Research, 18*(7). <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3481-3>
- Cervantes-Avilés, P., Camarillo Piñas, N., Ida, J., & Cuevas-Rodríguez, G. (2017). Influence of wastewater type on the impact generated by TiO₂ nanoparticles on the oxygen uptake rate in activated sludge process. *Journal of Environmental Management, 190*, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.054>
- Clancy, S. (2008). DNA Damage & Repair: Mechanisms for Maintaining DNA Integrity. *Nature Education, 1*(1), 103.
- Cole, C., Shyr, T., & Ou-Yang, H. (2016a). Metal oxide sunscreens protect skin by absorption, not by reflection or scattering. *Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine, 32*(1), 5–10. <https://doi.org/10.1111/phpp.12214>
- Cole, C., Shyr, T., & Ou-Yang, H. (2016b). Metal oxide sunscreens protect skin by absorption, not by reflection or scattering. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine, 32*, 5–10. <https://doi.org/10.1111/phpp.12214>
- El-Boury, S., Couteau, C., Boulande, L., Papis, E., & Coiffard, L. J. M. (2007). Effect of the combination of organic and inorganic filters on the Sun Protection Factor (SPF) determined by in vitro method. *International Journal of Pharmaceutics, 340*(1–2), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.05.047>
- Garrote, A. (2008). *Fotoprotección. 27.*
- Gide, A. (1967). 濟無No Title No Title No Title. *Angewandte Chemie International Edition, 6*(11), 951–952., 5–24.
- Gilaberte, Y., Coscojuela, C., Carmen, M., Santamaría, S. De, & González, S. (2003). *Fotoprotección. 94*(5), 271–293.
- Hinojosa Reyes, M., Arriaga, S., & Rodríguez, V. (2011). Estudio de un sistema híbrido de

- degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV / TiO acoplada a un biofiltro (tesis de maestría). *Instituto Potosino De Investigación Científica Y Tecnológica, a.C.*, 81.
- Lyons, A. B., Trullas, C., Kohli, I., Hamzavi, I. H., & Lim, H. W. (2021). Photoprotection beyond ultraviolet radiation: A review of tinted sunscreens. *Journal of the American Academy of Dermatology*, *84*(5), 1393–1397. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2020.04.079>
- Maimone, A., Camero, S., & Blanco, S. (2015). Caracterización Del Óxido De Titanio Obtenido Mediante Tratamiento Térmico Y Anodizado Electroquímico. *Revista de La Facultad de Ingeniería U.C.V.*, *30*, 189–200.
- Mainardis, M., Buttazzoni, M., Cottés, M., Moretti, A., & Goi, D. (2021). Science of the Total Environment Respirometry tests in wastewater treatment : Why and how ? A critical review. *Science of the Total Environment*, *793*, 148607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148607>
- Melquiades, F. L., Ferreira, D. D., Appoloni, C. R., Lopes, F., Lonni, A. G., Oliveira, F. M., & Duarte, J. C. (2008). Titanium dioxide determination in sunscreen by energy dispersive X-ray fluorescence methodology. *Analytica Chimica Acta*, *613*(2), 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.058>
- Mota, E. D., Campillos Páez, M. T., & Causín Serrano, S. (2003). El sol y los filtros solares. *MEDIFAM - Revista de Medicina Familiar y Comunitaria*, *13*(3), 159–165. <https://doi.org/10.4321/s1131-57682003000300005>
- Narla, S., Kohli, I., Hamzavi, I. H., & Lim, H. W. (2020). Visible light in photodermatology. *Photochemical and Photobiological Sciences*, *19*(1), 99–104. <https://doi.org/10.1039/c9pp00425d>
- Oikawa, S., Tsuda, M., Okamura, Y., & Urabe, T. (1984). Prefulvene as a Stable Intermediate at the Potential Energy Surface Minimum of the Benzene \rightleftharpoons Benzvalene Isomerization Process. *Journal of the American Chemical Society*, *106*(22), 6751–6755. <https://doi.org/10.1021/ja00334a047>
- Pappenreiter, M., Sissolak, B., Sommeregger, W., & Striedner, G. (2019). Oxygen uptake rate soft-sensing via dynamic kl a computation: Cell volume and metabolic transition prediction in mammalian bioprocesses. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, *7*(AUG), 1–16. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00195>
- Saito, G. P., Bizari, M., Cebim, M. A., Correa, M. A., Jafelicci Junior, M., & Davolos, M. R. (2019). Study of the colloidal stability and optical properties of sunscreen creams. *Eclética Química Journal*, *44*(2), 26. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v44.2.2019.p26-36>
- Salvador, A., & Chisvert, A. (2005). Sunscreen analysis: A critical survey on UV filters determination. *Analytica Chimica Acta*, *537*(1–2), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.055>
- Schneider, S. L., & Lim, H. W. (2019). A review of inorganic UV filters zinc oxide and

titanium dioxide. *Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine*, 35(6), 442–446. <https://doi.org/10.1111/phpp.12439>

Sciences, H. (2016). *済無No Title No Title No Title*. 4(1), 1–23.

Senzui, M., Tamura, T., Miura, K., Ikarashi, Y., & Watanabe, Y. (2010). *Study on penetration of titanium dioxide (TiO 2) nanoparticles into intact and damaged skin in vitro*. 35(1), 107–113.

Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., & Zhao, J. (2013). Titanium dioxide nanoparticles: A review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-15>

Smijs, T. G., & Pavel, S. (2011). Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, Science and Applications*, 4(1), 95–112. <https://doi.org/10.2147/nsa.s19419>

Tolosa, A., Alcón, N., Sanmiguel, F., & Ruiz, O. (2012). Método para la determinación de las propiedades ópticas de cerámicas y pigmentos cerámicos: medida del índice de refracción. *Qualicer ORG*, 1–10.

Usuario, M. D. E. (2010). *BODTrak™ II*.

Vargas, W. E. (2011). Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk. *Optica Pura y Aplicada*, 44(1), 163–183.

World Health Organization. Office of Press and Public Relations. (1999). Ultraviolet radiation: solar radiation and human health : too much sun is dangerous. *WHO Fact Sheet*, 227, 4 p.
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs227/en/%5Cnhttp://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs227/fr/index.html>