



Aplicación de un análisis de correlación canónico, relacionando la temperatura y extensibilidad de una crema cosmética bloqueadora UV.

Application of a canonical correlation analysis, which relates the temperature and extensibility of a cosmetic UV blocker cream.

J. A. Moreno^a, M. A. González^a, M. González^b, E. Rubio^c, L. A. Moreno^d, Roxana L^e, Roldan Honda^a

^aFacultad de Ciencias Químicas. ^bFacultad de Ciencias de la Computación. ^cCentro Universitario de Vinculación. ^dFacultad de Físico-Matemáticas. ^eInstituto de Física.

Av. San Claudio y 24 Sur 105, Ciudad Universitaria Colonia San Manuel, Puebla, Puebla. C. P. 75. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

E-mail: albinomx@yahoo.com

Resumen.

En los últimos años las campañas de concientización han conseguido cambiar los hábitos de muchos ciudadanos. Actualmente son pocas las personas que no toman medidas de prevención antes de exponerse al sol. Sin embargo la moda de broncear la piel exige unas precauciones extremas que no siempre somos capaces de llevar a cabo en todas las situaciones dándonos como resultado la aparición de quemaduras propiciadas por el sol. Es por eso que se elaboró una crema protector solar, en el laboratorio de Farmacia de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, valorando la extensibilidad, relacionándola con la temperatura de 5°C, 25°C (temperatura ambiente) y 45°C. La crema de protección solar muestra una amplia cobertura en la región UV respecto al TiO₂ y ZnO comerciales de acuerdo al estudio espectroscópico de UV-VIS. El estudio de extensibilidad de la crema muestra que depende de la consistencia de la misma. Se aplicó el análisis de correlación canónico para determinar si existe cierta relación entre la temperatura y la extensibilidad en el comportamiento de la crema.

Palabras Clave: *TiO₂, ZnO, Crema bloqueadora, radiación UV, cosméticos.*

Abstract

In recent years, awareness campaigns have successfully changed the habits of many citizens. Currently there are few people who do not take preventive measures before sun exposure. But fashion tan requires extreme caution, but not always all people are able to perform in all situations resulting in the appearance of burns prompted by the sun. That is why it is proposed to create a cream as sunscreen, which is produced in the pharmacy laboratory of the Faculty of Chemical Sciences at the BUAP, which is to be marketed, so we are going to apply a canonical correlation analysis to determine if the ambient temperature, 5° and 45°. The sunscreen shows a wide coverage in the UV region compared to commercial ZnO and TiO₂ according to the study of UV-VIS spectroscopy. We applied to canonical correlation analysis to determine if there is some



relationship between temperature and the extensibility in the behavior of the cream.

Keywords: TiO₂, ZnO, sunscreen, UV radiation, cosmetics.

Introducción.

En los últimos años las campañas de concientización han conseguido cambiar los hábitos de muchos ciudadanos. Actualmente son pocas las personas que no toman medidas de prevención antes de exponerse al sol. Sin embargo, la moda de broncear la piel exige unas precauciones extremas que no siempre somos capaces de llevar a cabo en todas las situaciones dándonos como resultado la aparición de quemaduras propiciadas por el sol. Para que una crema pueda ser considerada como protector solar ya sea bronceador o pantalla solar los principios activos incluidos en la fórmula deben tener ciertos atributos indispensables. Así por ejemplo, deben absorber una amplia gama o una parte específica del espectro solar sin descomponerse, lo que reduciría su eficiencia o podría conducir a la formación de derivados irritantes o tóxicos. Deben poseer características que permitan su formulación en vehículos cosméticos, así como ser fácilmente absorbidos por la piel, resistentes al agua y al sudor, no deben necesitar aplicaciones muy frecuentes para ser efectivos, no deben ser tóxicos, irritantes o sensibilizantes (Wilkinson, 1990. Wilkison, 1990, The Cosmetic 1990. Thompson. J., 2004. Remington, 2003. Davson, 1968. Tortora, 2000. Farmacopea, 1994. Grupo Multicolor, 2007).

En la actualidad existen una gran gama de protectores solares en diferentes presentaciones y con diferentes grados de protección (FPS)

(Wilkinson, 1990. Wilkison, 1990. Tortora, 2000), los cuales se han utilizado comúnmente para tratar de evitar los daños que el sol provoca en nuestra piel. No obstante que nuestro cuerpo produce melanina, que ayuda a protegerlo de los rayos solares (Remington, 2003. Davson, 1968). Desgraciadamente el costo de dichos productos es relativamente alto, lo que hace que sean difíciles de adquirir por la población en general. En el presente trabajo, se pretende elaborar una crema protectora solar que sea alternativa a las cremas comerciales y de efectiva adecuada teniendo como base una mezcla de óxido de titanio y óxido de zinc, considerando las concentraciones presentes en los protectores solares comerciales. Se realiza un estudio de estabilidad aplicando los parámetros marcados en la NOM 073 de color, olor, pH, además de considerar la extensibilidad (Norma Oficial Mexicana 073, 2003). Así como se comprobará el grado de cobertura de radiación ultravioleta mediante la caracterización en un espectrofotómetro UV-VIS. La relación entre la extensibilidad con las temperaturas propuestas de 5°C, 25°C y 45°C, se emplea un estudio de correlación canónica. El cual se describe a continuación (C. Rencher A., 1998).

1.1 CORRELACIÓN CANÓNICA.

Consideremos las ecuaciones canónicas

$$U_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1p}X_p \quad (2)$$

$$V_1 = b_{11}Y_1 + b_{12}Y_2 + \dots + b_{1q}Y_q$$

El objetivo es estimar

a_{11}, \dots, a_{1p} y b_{11}, \dots, b_{1q} tal que C_1 es máximo



Donde C_1 es la correlación entre U_1 y V_1 y recibe el nombre de correlación canónica.

Así mismo U_1 y V_1 son llamadas variables canónicas.

1.2 MAXIMIZACIÓN CON RESTRICCIONES

- Sea X un vector aleatorio de dimensión p
- Sea Y un vector aleatorio de dimensión q
- Sea Σ_{XX} la matriz de covarianzas de X
- Sea Σ_{YY} la matriz de covarianza de Y
- $U = a'X$ and $V = b'Y$ (3) combinaciones lineales respectivamente

El objetivo es estimar que a' and b' tal que la correlación entre U and V $a'\Sigma_{XY}b$ es máxima sujeta las restricciones:

$$\begin{cases} a'\Sigma_{XX}a = 1 \\ b'\Sigma_{YY}b = 1 \end{cases} \quad (4)$$

la solución para a^1 se obtiene :

- Calculando los vectores propios de la matriz

$$\Sigma_{XX}^{-1}\Sigma_{XY}\Sigma_{YY}^{-1}\Sigma_{YX} \quad (5)$$

- Imponiendo la condición

$$a'\Sigma_{XX}a = 1 \quad (6)$$

La solución b' para el primer paso se obtiene:

- Calculando los vectores propios de la matriz

$$\Sigma_{YY}^{-1}\Sigma_{YX}\Sigma_{XX}^{-1}\Sigma_{XY} \quad (7)$$

- Imponiendo la condición



$$b' \Sigma_{YY} b = 1. \quad (8)$$

2. PARTE EXPERIMENTAL.

La tabla 1 se muestra las cantidades de los reactivos utilizados en la elaboración de la crema con actividad protectora de UV.

Tabla 1 Cantidades de los Principios Activos y Excipientes.

Material	Cantidad
ZnO (Sigma-Aldrich, 99.9%) g	0.5
TiO ₂ (Sigma Aldrich, 99.9%) g	0.5
Nipazol (Sigma Aldrich) g	0.01
Mentol (Sigma-Aldrich) g	0.016
Alcanfor (Sigma-Aldrich) g	0.016
Eucalipto (Sigma-Aldrich) mL	3.0
Glicerina (Sigma-Aldrich) mL	0.01
Ac. de Ajonjolí (Sigma-Aldrich) mL	6.7
Alcohol estearílico (Sigma-Aldrich) g	2.5



2.1 PROCEDIMIENTO.

En un vaso de precipitado de 100 mL se adicionan 0.16 g de alcanfor a 6.7 mL de aceite de ajonjolí para su disolución en agitación constante por 30 min. Por separado, se prepara una solución homogénea con 0.16 g de mentol y 0.01 mL de glicerina a 70°C, manteniendo constante la temperatura y agitación. Se agrega esta solución al recipiente que contiene la mezcla con el aceite de ajonjolí. Posteriormente se agita la emulsión hasta que todos los componentes sólidos se hayan disuelto por completo. Figura número 1.



Figura 1. Síntesis de crema protectora UV.

2.2 PREPARACIÓN DE LA CREMA COSMÉTICA CON ACTIVIDAD BLOQUEADORA.

En un recipiente se prepara una suspensión que contenga una mezcla de óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO₂) y nipazol (tabla 1), los cuales se suspenden en una solución de agua con alcohol (5:1) y se agita vigorosamente. Posteriormente se agregan 2.5 g de alcohol estearílico a la emulsión y se calienta hasta su disolución con agitación constante por 30 min. Se deja enfriar la emulsión para la obtención de la crema cosmética con actividad bloqueadora. Figura número 2.



Figura 2. Crema protectora UV.

2.3 EXTENSIBILIDAD.

Se adicionaron 2 g de la crema sobre una placa de vidrio de 12x12 cm y un peso de 404.05 previamente se colocó por la parte inferior un papel milimétrico. A los 5 minutos se midió la distancia desde el punto de aplicación de la crema a los bordes de la lámina en 4 direcciones perpendiculares entre sí. Se determinó el área de extensibilidad mediante la ecuación del área de una elipse (Suñe J., 1967), con la fórmula: $\text{Área} = \pi \cdot a \cdot b$; siendo a y b los semiejes. Figura número 3.



Figura 3. Prueba de extensibilidad

2.4 ESTUDIO DE ESTABILIDAD

La crema obtenida se colocó en tres contenedores (frascos) de plástico de 5 mL y se determinó el pH. Posteriormente a cada contenedor se le aumentó la temperatura de forma independiente a 5°C, 25°C y 45°C. Se evaluó el olor y color, este procedimiento se realizó en 6 meses consecutivos, controlando la humedad en el ambiente al $65\% \pm 5\%$ HR.



2.5 CARACTERIZACIÓN.

Se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS de Varian modelo Cary 100 con esfera de integración acoplada de reflectancia difusa recubierta con MgO como estándar de reflectancia certificada marca Labsphere con una reflectividad del 100%, para la comprobar el grado de protección de la radiación UV que presenta la crema elaborada.

3. RESULTADOS.

El estudio espectroscópico de UV-VIS de la crema, figura número 4 muestra una amplia cobertura de la región del espectro ultravioleta, presentando una longitud de onda de 424.0 nm respecto al dióxido de titanio (TiO_2 de Degussa) cuya longitud de onda es de 392.5 nm y al óxido de zinc (ZnO Becker) de 420.0 nm.

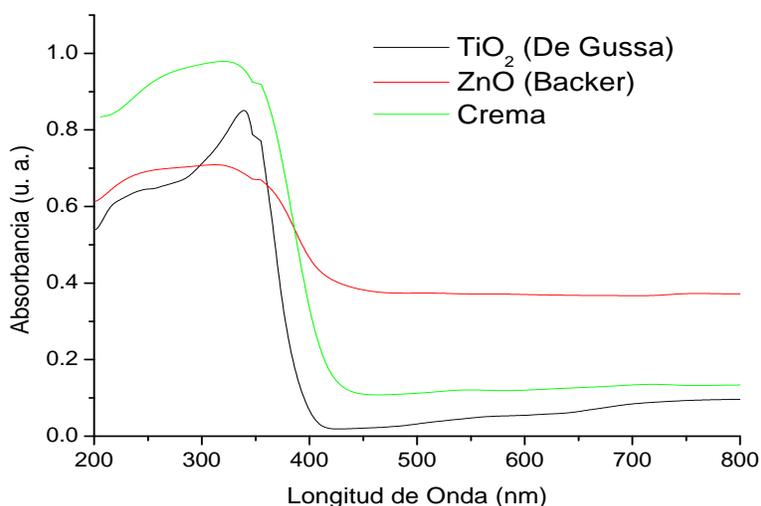


Figura 4. Espectros de UV-VIS de la crema respecto al TiO_2 (De Gussa) y ZnO (Backer)

Los datos espectroscópicos muestran que la crema presenta un el amplio espectro de cobertura y protección de la radiación ultravioleta, desde la radiación UV-C hasta la radiación UV-A, como se muestra en la tabla número 2.



Tabla 2. Propiedades electrónicas y ópticas de la crema, TiO₂ (De Gussa) y ZnO (Becker)

Material	λ . (nm)	E_g (eV)	ν (Hz) ($\times 10^{14}$)	Región Espectral
TiO ₂	392.5	3.16	7.64	VIS (violeta)
ZnO	420.0	2.95	7.14	VIS (azul-violeta)
Crema	424.0	2.92	7.08	VIS (azul-violeta)

De la tabla número 2, se observa que la crema presenta una absorción de baja energía en la región del espectro electromagnético, presentando una magnitud de energía de banda prohibida E_g de 2.92 eV respecto al valor del ZnO ($E_g = 2.95$) cuya fase cristalina es wurzita (Jaime Andrés Pérez Taborda, 2008. Huifeng Li, 2011). El TiO₂ ($E_g = 3.16$ eV) se presenta como anatasa (M. F. Brunella, 2007. D. Mendoza-Anaya, 2004). Éstos son valores típicos de semiconductores originando una transición desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción. Desde el punto de vista de la Teoría de Campo Ligando L. (A. Grunes, 1982), corresponde a las transiciones del estado electrónico de no enlace (η) y del estado electrónico P_i (π), al estado final de P_i de antienlace (π^*) (M. Tzompantzi, 2002). Desde el punto de vista de orbitales moleculares, el borde superior de la banda de valencia está compuesta por orbitales atómicos 2p del oxígeno, los cuales forman orbitales p de enlace, mientras que la parte más baja de la banda de conducción, las bandas se encuentran formadas principalmente por orbitales atómicos 4d del Ti y Zn respectivamente. Las tres materiales (TiO₂, ZnO y la crema), presentan una frecuencia de excitación en la región en la región del espectro visible, pero en diferente coloración, el TiO₂ la presenta en el color violeta y el ZnO junto con la crema entre los colores azul y violeta, demostrando el amplio rango de cobertura UV que presenta la crema, de acuerdo la tabla número 2.



De acuerdo al estudio de extensibilidad, se formaron dos lotes, denominados lote 2 y lote 3 para la prueba de crema cosmética. De acuerdo a los datos de la tabla número 2, se observa que con la temperatura, el pH muestra un comportamiento más consistente en la extensibilidad de la crema, la variación de los datos de pH a las temperaturas de 5°C, 25°C y 45°C, no muestran cambios significativos a lo largo del estudio de estabilidad en relación al valor inicial. Se mantuvo el olor y color amarillo claro de las muestras al igual que el segundo lote (pH). Con el pH, existen variaciones con los datos mostrados en la tabla 3 en relación al pH inicial y final. Se observa un incremento en los valores, lo que probablemente indica una degradación de la crema. Por otro lado, el lote 3 presentó un comportamiento diferente respecto a los dos anteriores a la temperatura de 5°C y 25°C, debido a la variación del pH inicial con el promedio final en 0.2 unidades y 0.4 unidades de pH respectivamente. En este lote, se mantuvo el olor característico pero el color fue más claro (casi blanco). De acuerdo a los resultados de extensibilidad esta última prueba nos proporciona una medida del umbral de deformación del sistema, por las propiedades viscoelásticas de los materiales. El lote 2 presenta un mejor comportamiento que el lote 3, pero también podemos observar que en ambos lotes las muestras de la temperatura de 45°C disminuyeron sus valores de extensibilidad y esto se ve reflejado en el análisis de correlación canónica. Inferimos que esto pudiera deberse al alcohol estearílico, ya que se ocupa como un espesante y la temperatura de 45°C pudiera influir sobre su estructura química y por tanto modifique la consistencia de la crema. Lo que nos haría pensar que a mayor consistencia menor extensibilidad.



Tabla 3.- valores de extensibilidad y de pH obtenidos el estudio de estabilidad de la crema del lote 2 y 3

	semana 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	0
pH (2) T° 5°	elab.de la crema.	7.87	7.6	7.8	7.6	7.82	7.97	7.8	7.9	7.89	7.83	7.86	7.9	7.8	7.818
pH (2) T°amb	elab.de la crema.	6.93	6.95	6.9	6.88	6.8	6.73	6.82	6.93	6.97	6.93	7.1	7.3	6.9	6.934
pH (2) T° 45°	elab.de la crema.	6.97	7.2	6.87	6.9	6.97	6.47	6.7	7.1	7.3	7.1	6.93	6.89	7.1	6.962
pH (3) T° 5°	elab.de la crema.	7.2	7.4	7.3	7.53	7.6	7.67	7.25	7.34	7.45	7.56	7.43	7.32	7.3	7.412
pH (3) T°amb	elab.de la crema.	6.22	6.3	6.2	6.33	6.77	6.82	6.85	6.88	6.7	6.85	7.1	6.9	6.89	6.678
pH (3) T° 45°	elab.de la crema.	6.87	7.2	6.9	6.89	6.73	6.55	6.77	6.8	6.9	7.2	7.1	6.9	7.2	6.924
ext.2 T° 5°	elab.de la crema.	3.8	3.85	3.83	3.8	3.75	3.79	3.8	3.83	3.75	3.83	3.93	3.79	3.8	3.812
ext.2 T°amb	elab.de la crema.	3.95	3.9	3.8	3.93	3.8	3.7	3.96	3.86	3.8	3.93	3.8	3.83	3.95	3.862
ext.2 T° 45°	elab.de la crema.	3.38	3.3	3.4	3.3	3.2	3.5	3.38	3.4	3.6	3.5	3.3	3.5	3.8	3.428
ext.3 T° 5°	elab.de la crema.	3.58	3.5	3.89	3.95	4.5	4.1	3.58	4.1	3.9	3.89	3.92	3.87	4	3.906
ext.3 T°amb	elab.de la crema.	3.3	3.5	3.8	4.2	4.4	3.6	3.3	3.8	3.9	4.3	3.5	3.8	4.1	3.808
ext.3 T° 45°	elab.de la crema.	2.9	2.3	2.8	2.5	2.7	2.8	2.9	2.6	2.9	2.7	2.8	2.9	3	2.753

El estudio de correlación canónica se conformaron dos grupos de variables a los cuales se les denominó grupo de pH y

grupo de extensibilidad (ext.), los cuales a su vez tienen 3 variables cada uno, los cuales son: X_1 = pH temperatura ambiente,



X_2 =pH temperatura a 5° y X_3 =pH temperatura a 45° para el grupo ambiental y Y_1 =ext. a temperatura ambiente, Y_2 =ext. a temperatura 5° y Y_3 =ext. a temperatura 45°, para el grupo de extensibilidad.

Se creó un programa para realizar un análisis de correlación canónico con el objetivo de corroborar si hay correlación

$$U_1 = 0.8374X_1 - 0.5885X_2 + 0.0992X_3$$

$$V_1 = -1.0709Y_1 + 0.4501Y_2 + 0.1529Y_3$$

$$U_2 = -0.5105X_1 - 0.8308X_2 - 0.1479X_3$$

$$V_2 = 0.0567Y_1 + 1.0192Y_2 + 0.2770Y_3$$

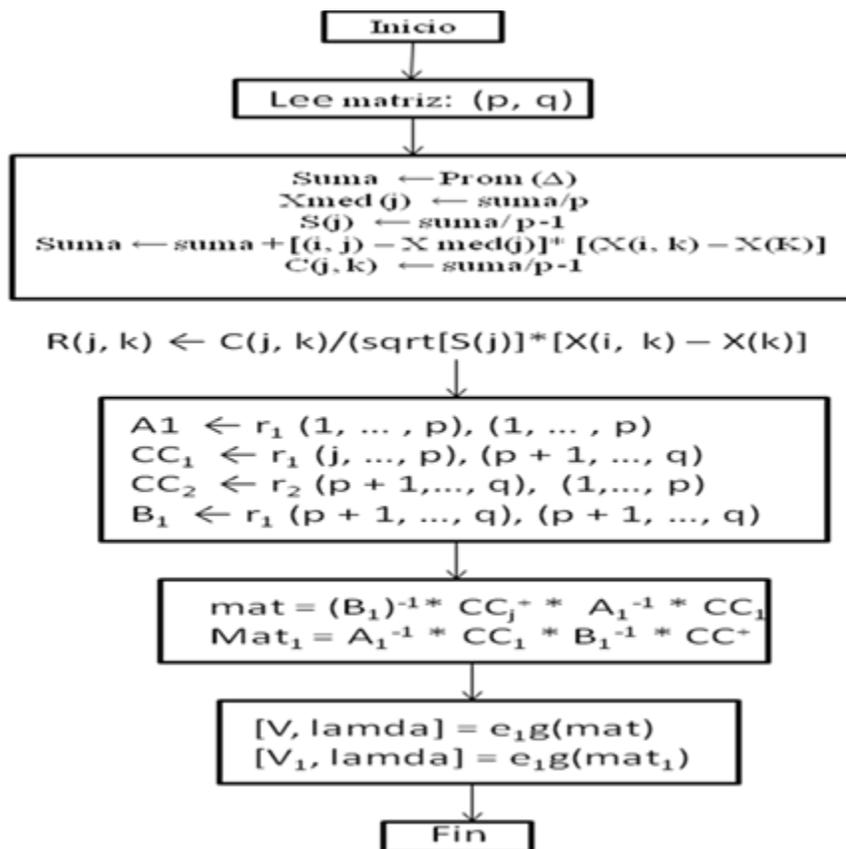
$$U_3 = 0.2289X_1 - 0.2012X_2 - 1.0187X_3$$

$$V_3 = 0.0907Y_1 - 0.0403Y_2 - 1.0171Y_3$$

entre la temperatura y la extensibilidad. El programa fue programado en MATLAB (Mathews John H., 1999), debido a la facilidad con que maneja las matrices. El objetivo es obtener la estimación: $a' = (a_1, a_2)$.

Del programa MATLAB se obtiene las combinaciones lineales:

En el esquema número 1 se ejemplifica el algoritmo establecido en el estudio de la relación canónica.



Esquema 1. Esquema del algoritmo de la relación canónica.

INTERPRETACIÓN DE LAS COMBINACIONES LINEALES

La interpretación que se puede dar para el primer par de variables canónicas (U_1, V_1) que es la que tiene máxima correlación y luego (U_2, V_2) y así sucesivamente, podemos ver en primer lugar que parece que hay un contraste en la variable U_1 con respecto a X_2 contra X_1 y X_3 y lo mismo para V_1 en donde se ve un contraste entre Y_1 y Y_2, Y_3 ; ahora bien es notorio que las variables que tienen mayor aportación para U_1 son X_1 y X_2 y para V_1 Y_1 lo que tiene un signo negativo lo que se puede interpretar es que a mayor temperatura ambiente hay menos extensibilidad también en temperatura

ambiente y para X_2 que significa menos temperatura a 45° menos extensibilidad para Y_1 está interpretación concuerda con la aplicación física que se realizó al aplicar la crema a distintas personas en distintas temperaturas, observando que entre más temperatura la crema se evapora y se desliza menos. Para el siguiente Par de variables canónicas se aplicaría el mismo criterio.

CONCLUSIONES.

La crema cosmética obtenida cubre el intervalo de la radiación UV como se muestra en los espectros de UV-VIS, teniendo una longitud de onda de 424



nm. Físicamente la crema mostró distintos comportamientos en diferentes temperaturas ambientales, el análisis de correlación canónico permitió corroborar que si hay una relación entre el grupo de variables ambientales y el grupo de extensibilidad al realizar la interpretación para el primer par de variables canónicas (U_1, V_1) que es la que tenía máxima correlación y como consecuencia la más importante, se pudo ver en primer lugar que parece que hubo un contraste en la variable U_1 con respecto a X_2 contra X_1 y X_3 y lo mismo para V_1 en donde también se ve un contraste entre Y_1 y Y_2, Y_3 ; ahora bien fue notorio que las variables que tuvieron mayor aportación para U_1 fueron X_1 y X_2 y para V_1 la variable Y_1 que tenía un signo negativo lo que se puede interpretar es que a mayor temperatura ambiente hay menos extensibilidad también en temperatura ambiente y para X_2 que significa menos temperatura a 45° menos extensibilidad para Y_1 , se siguen realizando más prácticas con el producto y el siguiente paso es ver si en realidad protege eficientemente la piel ante la exposición de ella al sol.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Wilkinson "Cosmetología de Harry" (1990). Editorial Ediciones Díaz Santos S.A. p. 211-240. México.

Wilkinson, J. B. y Moore, R. J. (1990). Cosmetología de Harry. Ediciones Díaz de Santos S.A. p. 835-836. España.

The Cosmetic (1990). Toiletry and Fragrance Association. CTFA Labeling Manual. Fifth Edition. p. 15-20. Washington D.C. USA.

Thompson. J. (2004). "Práctica contemporánea en farmacia" 2da edición Mc Graw Hill p. 573-576. México.

Remington (2003). "Farmacia" 20ª edición editorial medica panamericana p. 28-35, 858-885. México.

Davson (1968). "Fisiología Humana" 13ª. Edición Edit. Aguilar. p. 235-255. España

Tortora (2000). "Principios de Anatomía y Fisiología". 3ª. Edición. Ed. Panamericana p. 135-146. México.

"Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos" (1994). 6ta edición SSA México. p. 182, 347, 370, 570, 638.

Grupo Multicolor (2007). "Salud Medicinas" Copyrights.

Norma Oficial Mexicana 073 (2003). Estabilidad de medicamentos.

C. Rencher A. (1998). "Multivariate Statistical Inference and Applications". p. 1-800, Ed. John Wiley & Son, TexasUniversity, E.U.

Suñe J. (1967). "Extensibilidad en pomadas II". 2ª ed. México: La Habana: Edit. Pueblo y Educación. p. 52-4.

Jaime Andrés Pérez Tabora, Jorge Luis Gallego, Wilson Stiven Roman, Henry Riascos Landázuri (2008). Scientia et Technica Año XIV, No 39. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.

Huifeng Li, Yunhua Huang, Qi Zhang, Yi Qiao, Yousong Gu, Jing Liu and Yue Zhang (2011). Nanoscale, 3, 654-660.

M. F. Brunella, M. V. Diamanti, M. P. Pedererri, F. Di Fonzo, C. S. Casari, A. Li Bassi (2007). Thin Solid Films 515, 6309-6313.

D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández y V. M. Castaño (2004). Rev. Mex. Fís. 50 S1, 12-16.

L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker and R. Hoffman (1982). Phys. Rev. B, 25, 7157.

M. Tzompantzi (2002). "Síntesis y Caracterización de ZrO_2 y ZrO_2-SiO_2 via sol-gel", Tesis de Doctorado, UAM-I, Depto. de Química. México D. F.

Mathews John H., Kurtis D. Fink (1999). "Métodos Numéricos con MATLAB". p. 1-270, Ed. Prentice Hall. Yale University, EU.