

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**“Evaluación preliminar espectrométrica (a nivel piloto) de la efectividad del filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol en fragancias de limón para aumentar la vida de anaquel de las mismas”.**

Informe de Tesis

Presentado por

**Marta María del Cid Mendizábal**

Para optar al Título de

Química

Guatemala, mayo de 2006

## INDICE

I. RESUMEN .....	9
II. INTRODUCCIÓN .....	10
III. ANTECEDENTES .....	11
1. Perfumes para productos funcionales .....	11
1.1. Estabilidad de los productos funcionales .....	12
1.1.1. Estabilidad en el color .....	12
2. Reacciones químicas en la perfumería .....	13
2.1 Reacciones dañinas .....	14
2.1.1 Efecto de la luz .....	14
2.1.1.1 La radiación ultravioleta .....	14
2.1.1.2. La luz y sus efectos .....	15
3. Filtros solares .....	16
3.1 Benzotriazolildodecil p-cresol (BTDPC) .....	18
3.1.1 Ventajas y beneficios .....	18
4. Pruebas de estabilidad .....	19
4.1 Aspectos conceptuales .....	20
4.1.1 Estabilidad química .....	20
4.1.2 Estabilidad física .....	20
4.1.2.1. Índice de refracción .....	20
4.1.2.2. Densidad .....	21
4.1.2.3. Angulo de rotación .....	21
4.1.2.4. Color .....	22
4.1.2.5. Olor .....	22
4.1.2.6. Apariencia .....	22
4.2 Período de vida útil o de anaquel ( “shelf life”) .....	22
4.3 Ensayo acelerado en condiciones extremas .....	22
4.3.1 Ensayos Acelerados o de Corto Plazo .....	23
4.3.1.1 Tensión por iluminación .....	24

4.4. Espectroscopia UV/VIS y su relación con las fragancias .....	24
IV. JUSTIFICACIÓN .....	26
V. OBJETIVOS .....	27
VI. HIPÓTESIS .....	28
VII. MATERIALES Y METODOS .....	29
VIII. RESULTADOS .....	32
1. Análisis sensorial y físico .....	32
2. Análisis instrumental .....	33
2.1. Barrido Inicial .....	33
2.2. Cinética de degradación de la fragancia de limón ..	34
2.2.1. Degradación de fragancia de limón sin filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol ...	34
2.2.2. Degradación de fragancia de limón con filtro solar benzotriazolildodecilp-cresol ...	35
2.2.3. Gráfico de comparación: Degradaciones de fragancia de limón con y sin filtro solar (benzotriazolildodecil p-cresol) .....	36
2.3. Análisis de regresión .....	37
2.3.1. Modelo de relación matemática de la degradación de fragancia de limón con filtro solar: benzotriazolildodecil p-cresol .	37
IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	38
1. Análisis sensorial y físico .....	38
2. Análisis instrumental .....	40
2.1. Barrido Inicial .....	40
2.2. Cinética de degradación de la fragancia de limón ..	40
2.3. Análisis de regresión .....	42
X. CONCLUSIONES .....	43
XI. RECOMENDACIONES .....	44

XII. REFERENCIAS .....	45
ANEXOS	

### FIGURAS

FIGURA 1. Reacción de formación de Bases de Schiff .....	13
FIGURA 2. Reacción de formación de Hemiacetales .....	14
FIGURA 3. Reacción de formación de Oxido de rosa .....	15
FIGURA 4. Estructura de Musk Xileno .....	16
FIGURA 5. Estructura de Musk Ambrette .....	16
FIGURA 6. Estructura de Benzotriazolil dodecil p-cresol.....	18
FIGURA 7. Pruebas en producto final sin y con benzotriazolil Dodecil p-cresol .....	19
FIGURA 8. Estructura de benzotriazolildodecil p-cresol en estado Excitado .....	39
FIGURA 9. Estructura de transición de benzotriazolildodecil p-cresol siguiendo un mecanismo de conjugación cruzada .....	39
FIGURA 10. Estructura de Musk Xileno .....	40
FIGURA 11. Estructura de Benzotriazolil dodecil p-cresol .....	41

### TABLAS

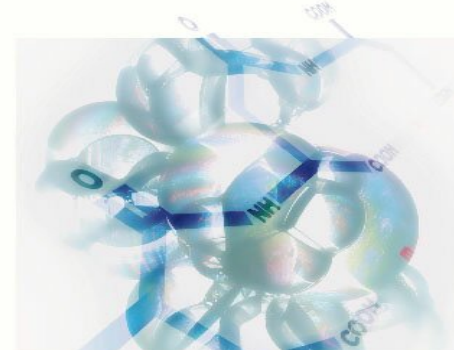
TABLA 1. Análisis Sensorial y Físico de muestras control .....	32
TABLA 2. Análisis Sensorial y Físico de muestras experimentales ...	32
TABLA 3. Degradación de fragancia de limón sin filtro solar Benzotriazolil dodecil p-cresol .....	34
TABLA 4. Degradación de fragancia de limón con filtro solar Benzotriazolil dodecil p-cresol .....	35

## GRAFICAS

GRAFICA 1. Barrido de una solución de Musk Xileno en Dipropilenglicol (20/1000) .....	33
GRAFICA 2. Degradación de fragancia de limón sin filtro solar Benzotriazolil dodecil p-cresol .....	34
GRAFICA 3. Degradación de fragancia de limón con filtro solar Benzotriazolil dodecil p-cresol .....	35
GRAFICA 4. Gráfico de comparación: degradaciones de fragancia De limón con y sin filtro solar benzotriazolil dodecil p-cresol .....	36
GRAFICA 5. Línea de tendencia y degradación de fragancia de Limón con filtro solar benzotriazolil dodecil p-cresol ..	37

# UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

## FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA



**“Evaluación preliminar espectrométrica (a nivel piloto) de la efectividad del filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol en fragancias de limón para aumentar la vida de anaquel de las mismas”.**

Marta Maria del Cid Mendizabal

# RESUMEN

Se determinó la relación matemática  $y = 0,0089 e^{0,0037 x}$  ( en la cual  $y$  se define como absorbancia y  $x$  como el tiempo en horas de exposición a la luz) que describe la degradación de la fragancia de limón con filtro solar (benzotriazolildodecil p-cresol) evaluada, así mismo, una vida de anaquel más larga por el efecto retardante de coloración que proporcionó el filtro mencionado.

Para la medición de la absorbancia a diferentes tiempos de exposición tanto de la muestra control (sin filtro) como la experimental (con filtro), se utilizó el método espectrofotométrico, equipo Cary-50.

Los resultados obtenidos, tanto en datos como en gráficas, claramente evidenciaron la efectividad del filtro utilizado para disminuir la degradación de la fragancia de limón que se evaluó.

# INTRODUCCION

Los consumidores también identifican un producto por su fragancia. Por lo tanto, es importante mantener esta fragancia a través de la vida media del producto siendo la estabilidad de la fragancia el tema a tratar en este estudio.

Se evaluará la efectividad de un filtro solar para proporcionar estabilidad a las fragancias de limón y evitar la degradación en el color del producto terminado.





# JUSTIFICACION

El uso de un filtro solar como una solución sencilla para evitar la foto-descomposición de fragancias evidenciada a través del cambio de color beneficiará a las industrias de perfumería, ya que permitirá tener fragancias almacenadas por mayor tiempo, sin disminuir la calidad. Además, permitirá conocer la vida de anaquel de las fragancias con filtro y sin él, lo que permitirá obtener resultados cuantificables a nivel piloto. También se obtendrán beneficios económicos derivados de la durabilidad y estabilidad obtenida al agregar el filtro.

# OBJETIVOS

## 1. GENERAL

1.1 Determinar la vida de anaquel de las fragancias de limón por evaluar y el efecto de un filtro solar utilizando un método espectrofotométrico.

# OBJETIVOS

## 2. ESPECIFICOS

- 2.1 Establecer una relación matemática que describa la velocidad de foto descomposición de las fragancias de limón por estudiar mediante un estudio espectrométrico de medición de absorbancia contra el tiempo, siendo éstas respectivamente la variable dependiente e independiente.
- 2.2 Utilizar el método espectrofotométrico para evaluar de manera instrumental el cambio fisicoquímico que se da en la fragancia en la región de UV-VIS, realizando lecturas de la absorbancia en la región del espectro determinada a tiempos definidos.

# OBJETIVOS

## 2. ESPECIFICOS:

- 2.3 Evaluar bajo condiciones de tensión (8 periodos de 56 horas de exposición a luz de la región UV-VIS,  $\lambda = 200-800\text{nm}$ ) las fragancias de limón para establecer su vida de anaquel en un período de tiempo corto.
- 2.4 Determinar espectrofotométricamente la efectividad del filtro UV: benzotriazolil dodecil p-cresol como agente protector contra los efectos degradantes de la luz ultravioleta en las fragancias de limón por estudiar.

# OBJETIVOS

## 2. ESPECIFICOS:

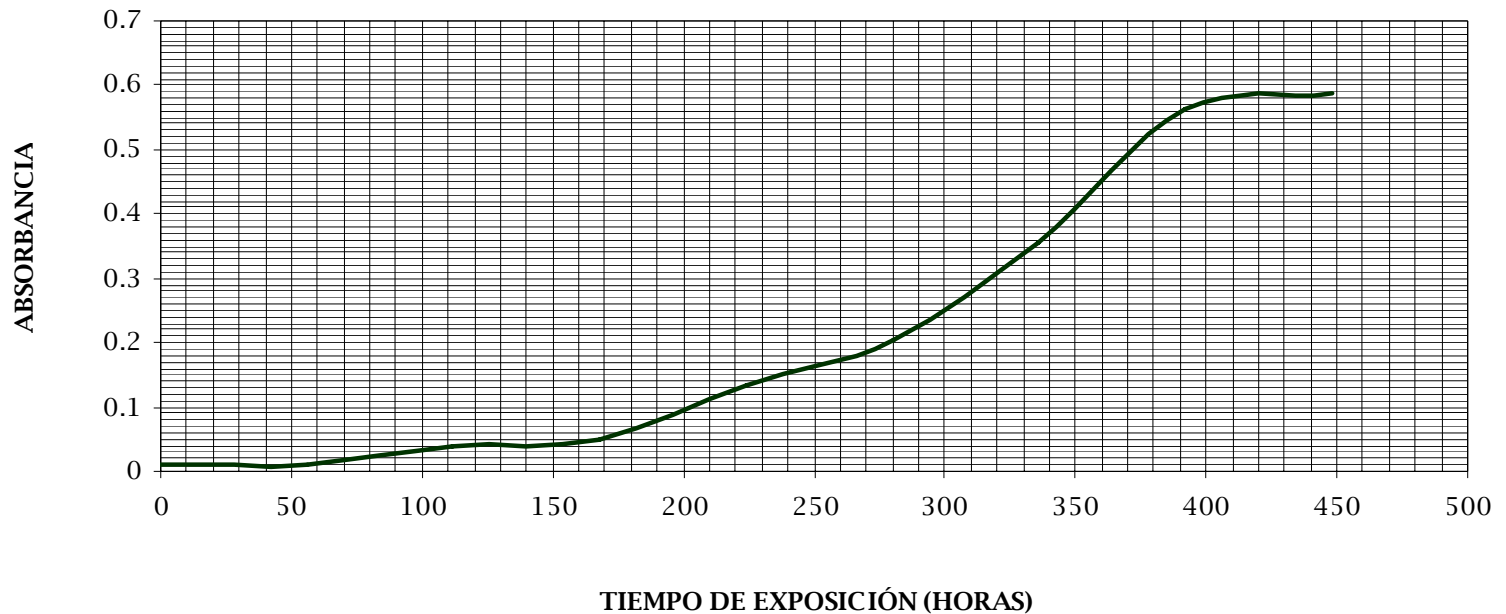
2.5 Determinar las propiedades fisicoquímicas de las fragancias de limón por evaluar: índice de refracción, densidad, ángulo de rotación, color, olor y apariencia.

# HIPOTESIS

El uso del filtro solar benzotriazolil dodecil  
p-cresol en fragancias de limón  
disminuye la degradación  
del color causada por la exposición  
a la luz UV-VIS.

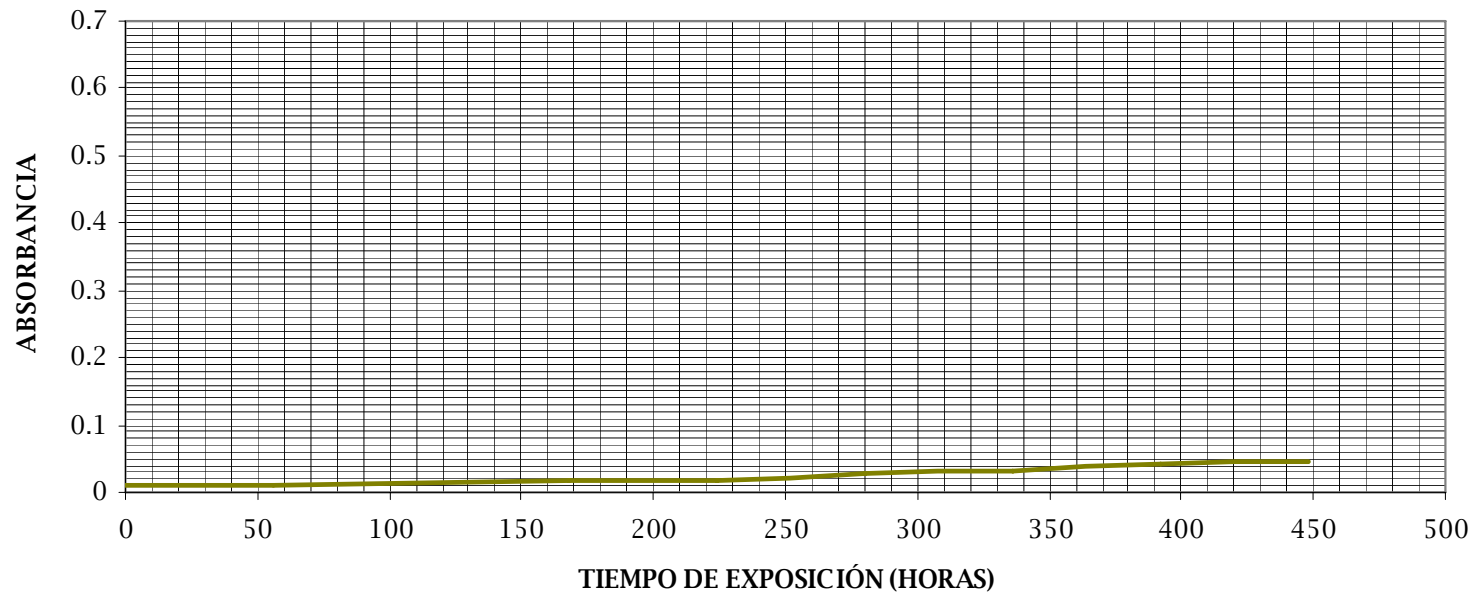
# DISCUSION DE RESULTADOS

GRAFICA  
DEGRADACION DE FRAGANCIA DE LIMON SIN FILTRO SOLAR:  
BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL



# DISCUSION DE RESULTADOS

GRAFICA  
DEGRADACION DE FRAGANCIA DE LIMON CON FILTRO SOLAR:  
BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL

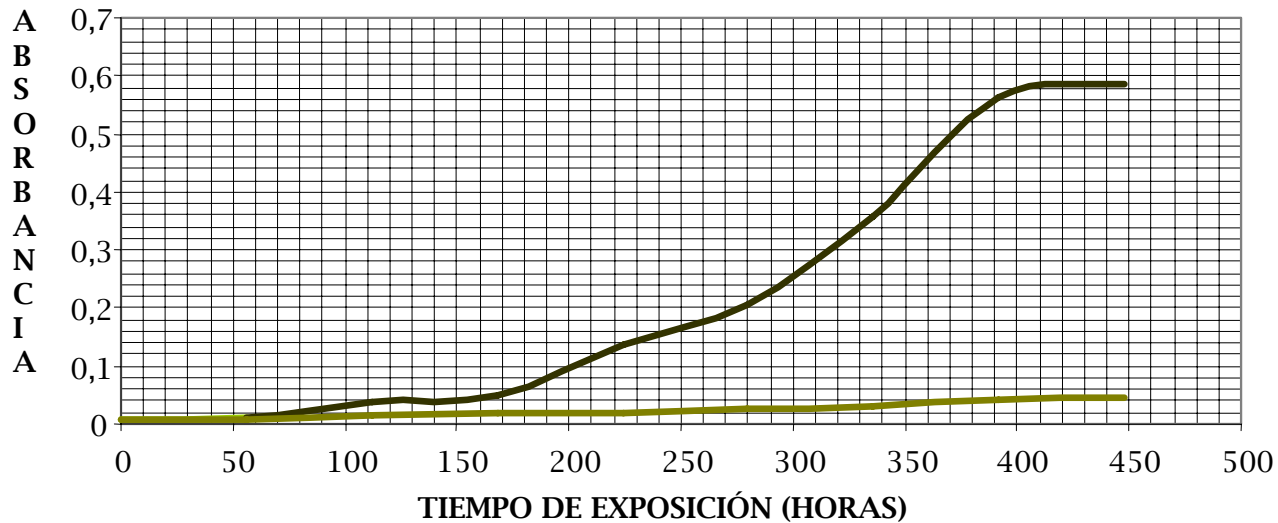




# DISCUSION DE RESULTADOS

## GRÁFICO DE COMPARACIÓN

DEGRADACIONES DE FRAGANCIA DE LIMON CON Y SIN FILTRO SOLAR  
(BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL)

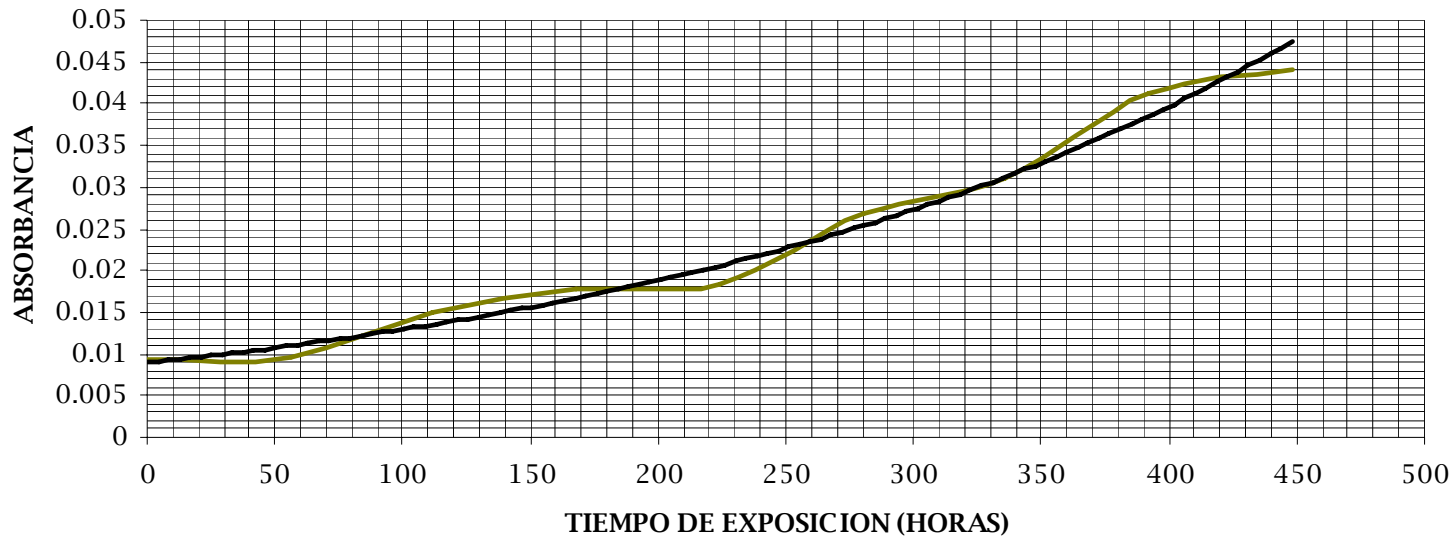


DEGRADACIÓN DE FRAGANCIA DE LIMÓN SIN FILTRO SOLAR  
DEGRADACIÓN DE FRAGANCIA DE LIMÓN CON FILTRO SOLAR

# DISCUSION DE RESULTADOS

## Análisis de Regresión

GRAFICA  
LINEA DE TENDENCIA Y DEGRADACION DE FRAGANCIA DE LIMON CON  
FILTRO SOLAR: BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL



— LÍNEA DE TENDENCIA EXPONENCIAL

— DEGRADACIÓN DE FRAGANCIA DE LIMÓN CON FILTRO SOLAR

# DISCUSION DE RESULTADOS

*Modelo de relación matemática de la degradación de fragancia de limón con filtro solar: benzotriazolildodecil p-cresol*

$$y = 0,0089 e^{0,0037 x}$$

donde  $y$  se define como absorbancia y  $x$  como tiempo en horas de exposición a la luz.

$$R^2 = 0,9767$$

# CONCLUSIONES

1. El filtro solar, benzotriazolildodecil p-cresol, utilizado al 1% es efectivo en la protección de la fragancia de limón evaluada.
2. El modelo de relación matemática de degradación por exposición a la luz de la fragancia de limón con filtro solar evaluada es  $y = 0,0089 e^{-0,0037 x}$ , donde  $y$  se define como absorbancia y  $x$  como el tiempo en horas de exposición a la luz.
3. La degradación de la fragancia de limón evaluada (con filtro y sin él) se manifiesta por un cambio físico de coloración. La razón es la absorción de la energía proporcionada por la luz.

# CONCLUSIONES

4. El uso de los ensayos acelerados o a corto plazo son efectivos para dar una predicción de lo que se ensaya, en este caso de la efectividad del filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol en la fragancia de limón evaluada.
5. Las propiedades fisicoquímicas, INDICE DE REFRACCION, DENSIDAD Y ANGULO DE ROTACIÓN, de la fragancia de limón evaluada (con filtro y sin él) no se ven afectadas por la exposición a la luz constante.
6. La identidad de una fragancia de limón puede quedar determinada por la medición de las propiedades fisicoquímicas siguientes: INDICE DE REFRACCIÓN, DENSIDAD Y ANGULO DE ROTACIÓN, ya que no varían a pesar de exponerla a condiciones de “stress”.

# RECOMENDACIONES

1. Realizar el estudio de anaquel de la efectividad del filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol en fragancias de limón, como complemento al estudio de ensayos acelerados.
2. Aplicar y experimentar con el filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol en otras fragancias como: vainilla y/o bebe, como una probabilidad de mejorar la vida de anaquel, lo que implica una estabilidad en la apariencia física, específicamente en el color.

# ANEXOS

# ANEXO 1

Barridos de la fragancia de limón sin  
y con benzotriazolildodecil p-cresol,  
utilizando el espectrofotómetro  
CARY-50



BARRIDOS DE LA FRAGANCIA DE LIMÓN SIN  
BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL  
ESCALA 0.00 - 0.10 EN ABSORBANCIA  
Tiempo de exposición: 8 períodos de 56 horas  
continuas

BARRIDOS DE LA FRAGANCIA DE LIMÓN CON  
BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL  
ESCALA 0.00 - 0.10 EN ABSORBANCIA  
Tiempo de exposición: 8 períodos de 56 horas  
continuas

BARRIDOS DE LA FRAGANCIA DE LIMÓN SIN  
BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL  
ESCALA 0.00 - 1.00 EN ABSORBANCIA  
Tiempo de exposición: 8 períodos de 56 horas  
continuas

BARRIDOS DE LA FRAGANCIA DE LIMÓN CON  
BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL  
ESCALA 0.00 - 1.00 EN ABSORBANCIA  
Tiempo de exposición: 8 períodos de 56 horas  
continuas

## ANEXO 2

Gráfica en papel semilogarítmico de  
la degradación de la fragancia de  
limón  
sin y con benzotriazolildodecil  
p-cresol

## ANEXO 3

<b>MATERIALES QUE CAUSAN DECOLORACION</b>		
Materiales con Nitrógeno		
“NITROMUSK” * (ALMIZCLES NITRO)	“MUSK AMBRETTE” *	Decolora al exponerse a la luz
	“MUSK KETONE” *	
	“MUSK XYLOL” *	Puede utilizarse en bases de color
	“MUSK TIBETENE” *	Es la excepción, no decolora
INDOL	-----	Causa una decoloración severa aún en trazas
“INDOLENE” *	-----	Decolora al exponerse a la luz
“SKATOL” *		
“INDOLAL” *	Excepciones	No decoloran
“LACKTOSKATONE”*		
TODOS LOS ANTRANILATOS	-----	Causan una severa coloración amarillenta debido a la formación de Bases de Schiff con aldehídos libres en las bases
QUINOLINAS	-----	Todas las quinolinas pueden causar problemas de coloración
	ISO-BUTYLQUINOLINA	Excepción: es estable a concentraciones normales

Aldehídos Aromáticos		
VAINILLINA	-----	Causa una severa decoloración
ETILVAINILLINA	-----	Puede ser usada a bajas concentraciones (no mayor a 0.1%)
HELIOTROPINA	-----	Puede usarse con moderación
ANISALDEHIDO	Excepción	No decolora
ALDEHIDO CINAMICO	-----	Decolora

ALDEHIDO AMIL CINAMICO	-----	Puede causar una alta decoloración
ALDEHIDO HEXIL CINAMICO	Excepción	No decolora
HELIONAL	-----	Causa decoloración al exponerse a la luz

Otros Aldehídos		
Algunos aldehídos pueden causar decoloración debido a la polimerización con una base de jabón alcalina		
CITRAL	-----	Causa una decoloración amarilla-café
Fenoles		
EUGENOL	-----	Causa una decoloración café
ISOEUGENOL	-----	Causa un oscurecimiento severo que puede llegar a negro
TIMOL	-----	Causa un oscurecimiento

Materiales Naturales con Nitrógeno	
Materiales Naturales que contienen fenoles causan decoloración	AC. ES. ENCINO
	AC. ES. CASTOR
	ACEITES ESENCIALES QUE TENGAN EUGENOL
La mayoría de los ésteres del eugenol e isoeugenol, así como del bencilisoeugenol, causan decoloración	Excepciones: El metil eugenol y metil isoeugenol son estables
SALICILATOS	Causan decoloración en la presencia de hierro
Otros materiales conocidos por causar decoloración	
ESTRAGOL	
DIMETIL HIDROQUINONA	
NEROLINA YARA YARA	
BROMESTIROL	

\* Nombre en inglés de la materia prima, conocida entre los perfumistas de esta manera.



## I. RESUMEN

Se determinó la relación matemática  $y = 0,0089 e^{0,0037 x}$  ( en la cual  $y$  se define como absorbancia y  $x$  como el tiempo en horas de exposición a la luz) que describe la degradación de la fragancia de limón con filtro solar (benzotriazolildodecil p-cresol) evaluada, así mismo, una vida de anaquel más larga por el efecto retardante de coloración que proporcionó el filtro mencionado.

Para la medición de la absorbancia a diferentes tiempos de exposición tanto de la muestra control (sin filtro) como la experimental (con filtro), se utilizó el método espectrofotométrico, equipo Cary-50.

Los resultados obtenidos, tanto en datos como en gráficas, claramente evidenciaron la efectividad del filtro utilizado para disminuir la degradación de la fragancia de limón que se evaluó.

## II. INTRODUCCIÓN

Actualmente los productos cosméticos y de cuidado del hogar son complejos y sofisticados. Los consumidores tienen ahora una amplia gama de opciones, por lo que, la meta de las empresas en este campo de la industria es atraer a los consumidores y que prefieran sus productos. Esto ha resultado en dos nuevas tendencias:

1. Productos coloreados envasados en botellas o empaques transparentes; y
2. Utilizar fragancias nuevas, frescas y de alta calidad.

Bajo condiciones de almacenamiento, ya sea en el hogar, en la repisa de la tienda o en los anaqueles, el mantener una apariencia agradable es sin duda lo más importante. El producto está en constante exposición a la luz. La luz puede deteriorar el color, la viscosidad así como la fragancia del producto por mecanismos de autoxidación. Para evitar este problema, el formulador añade estabilizadores a su formulación, con esto logra una mejor estabilidad.

Los consumidores también identifican un producto por su fragancia. Por lo tanto, es importante mantener esta fragancia a través de la vida media del producto siendo la estabilidad de la fragancia el tema a tratar en este estudio.

Se evaluará la efectividad de un filtro solar para proporcionar estabilidad a las fragancias de limón y evitar la degradación en el color del producto terminado. Los métodos de evaluación serán la espectrometría (UV-Vis), midiendo la absorbancia de la fragancia y el cambio que sufre luego de una exposición constante a la luz por un tiempo determinado y la medición de propiedades fisicoquímicas: índice de refracción, densidad, ángulo de rotación, color, olor y apariencia.

### III. ANTECEDENTES

#### 1. Perfumes para productos funcionales

Los perfumistas emplean la expresión “productos funcionales” en una forma especial, la cual sirve para diferenciar todos los productos perfumados de aquellas fragancias alcohólicas (3).

La fragancia es definida como un olor suave y delicioso compuesto por una serie de materiales que en conjunto forman un acorde. En perfumería alcohólica, la fragancia es el factor dominante. El solvente es parte de la fragancia; el contenido y el sistema de entrega son elegidos o diseñados para preservar la esencia en su mejor presentación y para mantenerla en su estado óptimo el mayor tiempo posible. En todos los demás productos, ya sean jabones o detergentes, productos de limpieza del baño o del hogar, se deben considerar otros factores además de optimizar el desenvolvimiento de la fragancia en el producto final. Los jabones, champús, desinfectantes y detergentes son formulados primordialmente para limpiar; mientras que las cremas, gel y todo lo clasificado como productos cosméticos, las propiedades del cuidado de la piel o el cabello son más importantes que el comportamiento del perfume. Incluso productos como las espumas de baño y aromatizantes ambientales, en los cuales la fragancia sin duda juega un rol central, deben llenar requisitos que pueden entrar en conflicto con el desarrollo óptimo de la fragancia. Las espumas deben tener una cierta viscosidad y deben producir espumas estables; los aromatizantes deben ser de bajo costo y de fácil uso (3).

Como resultado, la creación de perfumes para “productos funcionales” siempre involucra consideraciones de estética (¿cómo el producto debería de oler?) y de técnica al hacer un perfume apropiado a la formulación del producto final o , como se conoce comúnmente en la industria del perfume, a la “base del producto” (3).

## *1.1 Estabilidad de los productos funcionales*

Los productos modernos de marca reconocida deben ser invariables en su calidad. En cada nueva adquisición el consumidor espera encontrar un producto igual al que compró la última vez. Trasladado a especificaciones para perfumes, esto significa que el perfume debe ser estable en un producto o, para dar más detalles, debe permanecer sin ningún cambio notable en olor, intensidad o color, durante toda la vida de anaquel del producto. Esto no quiere decir que el perfume no debe sufrir ningún cambio de ningún tipo. A lo que se refiere es que el cambio que podría sufrir no debe ser notable al punto que haga dudar de la calidad del producto al consumidor. No se pretende que el olor nunca cambie, pero que no cambie durante el período luego de producción, en el cual es probable que el consumidor encuentre el producto en anaquel en alguna tienda, y además que el olor perdure un tiempo más durante el uso del producto luego de haberlo adquirido. La vida de anaquel normal del producto depende de los canales de distribución a través de los cuales es vendido. Hoy en día se maneja un máximo de vida de anaquel de 18 a 24 meses (3,4,11).

### 1.1.1 Estabilidad en el color.

Además de la inestabilidad manifestada en cambios de olor, hay también inestabilidad en el perfume que resulta en cambios de color. Estos son particularmente molestos en barras de jabón coloreadas por la luz pero también puede causar problemas en productos tales como cremas y lociones, desodorantes en barra, o champús. Usualmente estos cambios se caracterizan por producir un oscurecimiento progresivo que va de incoloro hasta un tono amarillo o café. Sin embargo, casos de decoloraciones rojizas son conocidos (la mayoría de materiales utilizados en la

fabricación de perfumes que frecuentemente causan decoloración son listados en el ANEXO 1) (3,11).

La decoloración se observa frecuentemente en productos perfumados envasados en botellas transparentes. Este problema involucra la acción de la luz y el aire sobre materiales sensibles. Muchas veces puede ser disminuido el cambio por la adición de filtros solares cuando se produce el perfume (3,11).

## 2. Reacciones químicas en la perfumería

Los componentes de un perfume son esencialmente mezclas de materiales que interactúan pero no reaccionan entre sí. Sin embargo, hay algunas reacciones que son usadas deliberadamente por los perfumistas como parte de su técnica al formular. Como ejemplo se pueden citar las reacciones que involucran a las bases de Schiff y los hemiacetales (3,11).

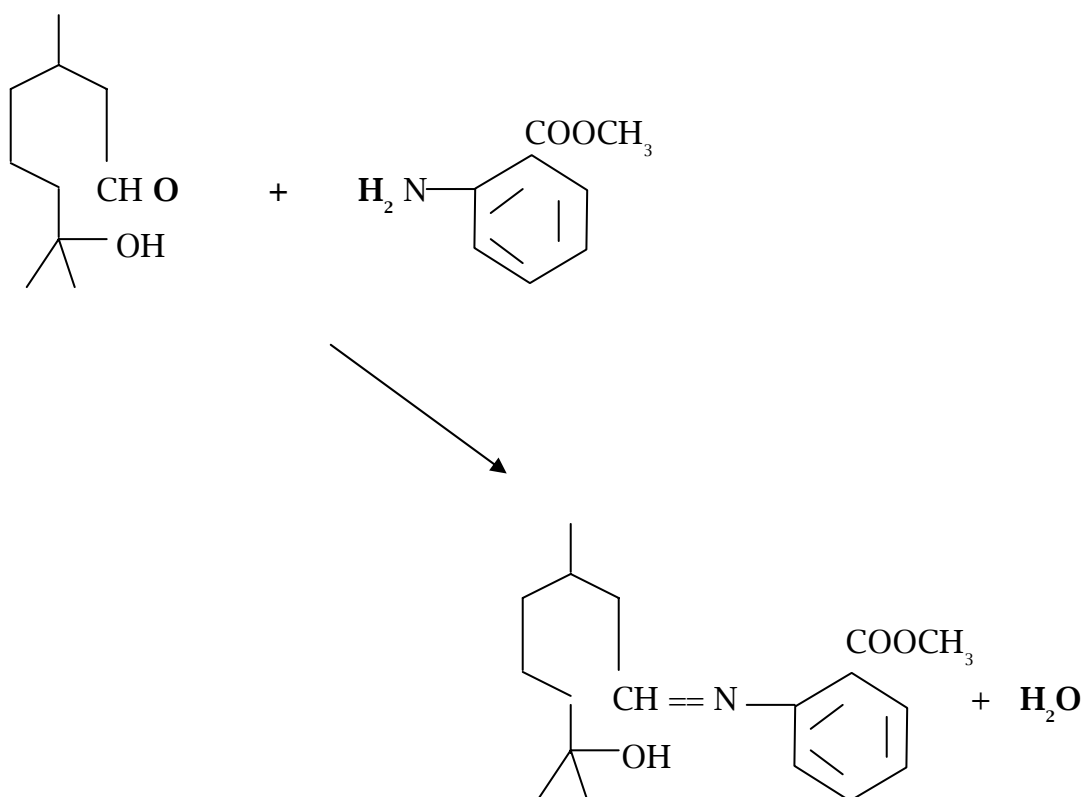


FIGURA 1. Reacción de formación de Bases de Schiff

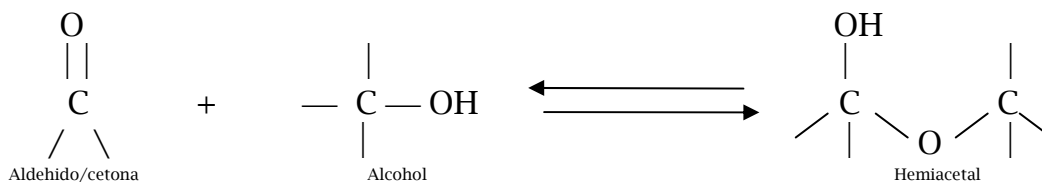


FIGURA 2. Reacción de formación de Hemiacetales

## 2.1 Reacciones dañinas

Desafortunadamente para los perfumistas, la mayoría de las reacciones con las cuales trabajan en las fórmulas tienden a ser destructivas más que benéficas para la composición del producto final. Los perfumes son mezclas complejas de materiales, todos los cuales son susceptibles a cambios bajo ciertas condiciones y a reaccionar no solo entre ellos sino también con los productos en los que son agregados. La exposición al aire, calor, y luz puede causar daños a la estabilidad. Los perfumes regularmente tienen que ser diseñados para ser usados en bases hostiles (difíciles de trabajar: alto/bajo pH, emulsiones) y se debe buscar estabilidad en las condiciones de producción y almacenamiento para disminuir las causas de daños (3,11).

### 2.1.1 Efecto de la luz

#### 2.1.1.1 La radiación ultravioleta.

La radiación ultravioleta (UV) es aquella fracción de la radiación solar que presenta una menor longitud de onda y una mayor energía. Se divide en tres zonas conocidas como ultravioleta A (UV-A), que va de 400 a 320nm, ultravioleta B (UV-B), que va de 320 a 280nm y la más energética, la ultravioleta C (UV-C) de 280-200nm. La zona UV-A a veces se subdivide en dos partes, la UV-A I que va de 400nm a 340nm y la UV-A II de 340nm a 320nm. La radiación UV-C natural es filtrada por el ozono atmosférico por lo que no alcanza nunca las capas bajas de la atmósfera y no da problemas

a los seres vivos. En cambio, las fracciones B y sobre todo la A, sí llegan hasta nosotros y pueden provocar daños en la piel (4).

La radiación UV-B es la responsable fundamentalmente de las quemaduras solares, pudiendo ser causante de un envejecimiento prematuro de la piel, formación de arrugas, daños en el colágeno e incluso la aparición de cáncer (4,8). En cambio, la radiación UV-A, menos energética, es la que favorece la aparición de enrojecimiento y reacciones de fotosensibilidad (4,9).

#### 2.1.1.2 La luz y sus efectos

La luz es la fuente de energía necesaria para las reacciones fotoquímicas, las cuales son de valor en la industria de la perfumería porque son usadas para la síntesis de materiales como los óxidos de rosa:

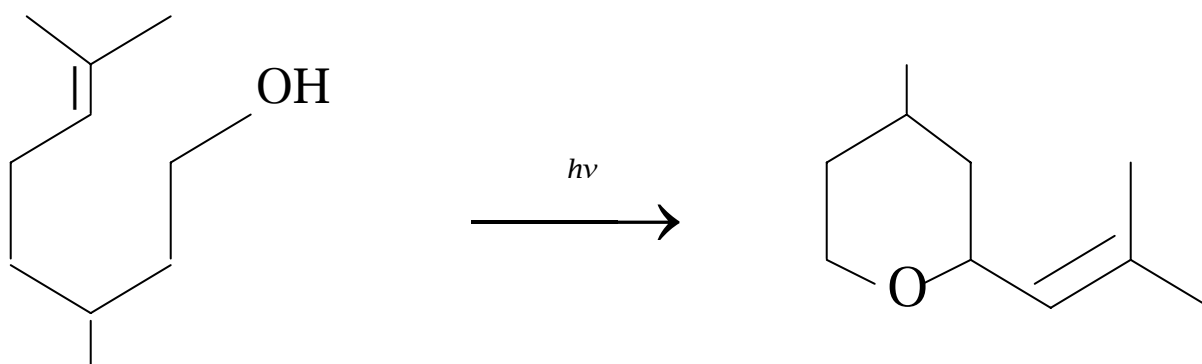


FIGURA 3. Reacción de formación de Oxido de rosa.

Sin embargo, un número considerable de materiales para perfumería se decolora gravemente en la presencia de luz ultravioleta. Es bien conocido que la absorción de radiación UV por materiales orgánicos pueden llevar a la descomposición de la base del producto y de los ingredientes activos (3).

La radiación UV pueden también iniciar la pérdida de electrones, creando radicales libres altamente reactivos. La luz UV no es el único factor responsable de la descomposición de compuestos químicos. La

absorción de cualquier tipo de luz pueden transformar moléculas estables a estados de mayor reactividad y excitación <sup>(3)</sup>.

Algunos de los compuestos que se decoloran con la luz son conocidos como Nitromusks, como ejemplo el Musk Xileno y Musk Ambrette <sup>(3)</sup>.

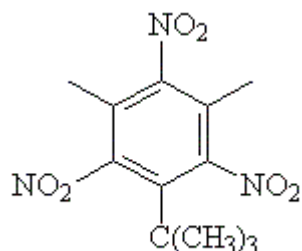


FIGURA 4. Estructura de Musk Xileno (2)

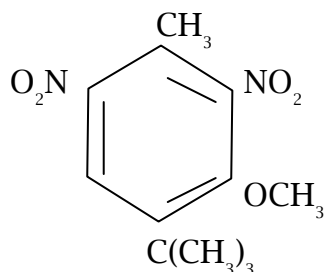


FIGURA 5. Estructura de Musk Ambrette (2)

Productos conocidos como absorbentes de UV (filtros solares), similares a los productos usados en los protectores solares, pueden ser añadidos a los perfumes con lo que eliminan, casi en su totalidad, este tipo de decoloración. Algunas compañías los usan en los productos finales de aguas de baño o jabones (4).

### 3. Filtros solares

Cuando se usa radiación ultravioleta la energía absorbida por una molécula corresponde a la cantidad necesaria para excitar el salto de electrones de un orbital a otro. Uno de los factores más importantes que influyen en la longitud de onda de la absorción de la energía UV (ultravioleta) en una molécula dada es la magnitud de la conjugación. Los cálculos de orbital molecular demuestran que la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado más alto ( conocido como : HOMO [Highest



Occupied Molecular Orbital]) y el orbital molecular desocupado más bajo (conocido como : LUMO [Lowest Unoccupied Molecular Orbital]) disminuye conforme aumenta la magnitud de la conjugación. Así por ejemplo, el 1,3-butadieno presenta una absorción máxima a una longitud de onda ( $\lambda_{\max}$ ) de 217 nm, el 1,3,5-hexatrieno absorbe a  $\lambda_{\max}$  de 258nm, el 1,3,5,7-octatetraeno absorbe a  $\lambda_{\max}$  de 290nm.

Con base en estos estudios de enlaces conjugados y sus características hacia la absorción de la radiación UV, nacen los filtros solares químicos y se explica la coloración de las moléculas con grandes cantidades de dobles enlaces conjugados, como el beta-caroteno.

Un filtro solar químico se define como aquella sustancia que absorbe, refleja o dispersa la radiación UV dentro de longitudes de onda de 400 a 290nm (fracciones UV-A y UV-B) (4).

Para minimizar todos los efectos de la luz, en muchos productos cosméticos y en todos los productos bronceadores, se recurre al uso de filtros solares, los que para fines prácticos se clasifican así :

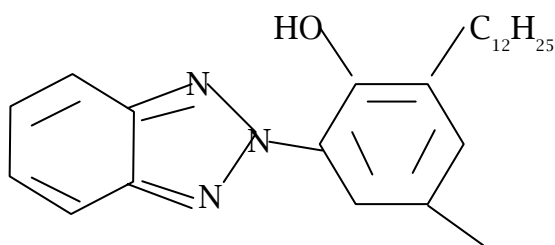
✓ Filtros solares químicos: actúan por absorción de la luz y están formados por moléculas orgánicas con grupos cromóforos en la región UV, ya que poseen electrones poco ligados. Estos grupos suelen tener sustituyentes metoxis (CH<sub>3</sub>O—) en posición *orto* o *para* dentro de un anillo aromático. Esta estructura absorbe la energía electromagnética y alcanza un nivel electrónicamente excitado. Inmediatamente retorna a su estado fundamental devolviendo la energía en forma de una radiación de longitud de onda mucho más elevada en la región infrarroja del espectro (IR). Se percibe sobre la piel una sensación de suave calentamiento, o bien una fluorescencia o fosforescencia a 450-800 nm.

Los filtros solares químicos aprobados se encuentran entre los siguientes grupos: aminobenzoatos, salicilatos, benzofenonas, derivados del dibenzoilmetano, cinamatos y acrilatos.

✓ Filtros solares físicos: actúan como una pantalla que provoca una “sombra” sobre la piel y son básicamente el dióxido de titanio y el óxido de zinc. Aunque estas sustancias se han usado tradicionalmente en cosmética con otras aplicaciones (el primero como base de maquillajes y el segundo como calmante de pieles irritadas en productos infantiles), recientemente se están introduciendo como complemento de los filtros químicos en preparados antisolares de eficacia muy alta (10).

### 3.1 Benzotriazolildodecil *p*-cresol (BTDPC)

Es un filtro solar (*absorbente de luz ultravioleta*) de apariencia líquida amarillenta, denso, soluble en aceites y alcoholes, de carácter no iónico (4).



**FIGURA 6.** Estructura de Bentreotriazolil dodecil *p*-cresol.

#### 3.1.1 Ventajas y beneficios

El BTDPC es un filtro que es fácil de incorporar, de alta eficacia debido a su desempeño bastante completo en el espectro UV (UV-A y UV-B), que presenta alta foto-estabilidad y beneficios secundarios, como por ejemplo captura radicales y se puede adquirir a un costo favorable (4).

Mantener la integridad del color de un producto en almacenamiento es esencial. Según la experimentación realizada en compañías productoras de este filtro, el mismo muestra una inhibición o disminución de la reacción de descomposición de colorantes en concentraciones menores o iguales al 0.1% del filtro solar en el producto final.



Producto final con filtro solar sin exposición a la luz.

Producto final con filtro solar luego de 16 horas de exposición a la luz.

Producto final sin filtro solar luego de 16 horas de exposición a la luz.



**FIGURA 7.** Pruebas en producto final sin y con benzotriazolildodecil p-cresol.

Mientras que estas pruebas realizadas fueron conducidas en estos niveles de concentración, el formulador o perfumista debe determinar las concentraciones típicas tomando en cuenta los componentes de la formulación y su susceptibilidad al cambio por contacto con la luz (4).

#### **4. Pruebas de estabilidad**

Dada la rapidez con que una fragancia debe ser puesta en el mercado según la moda y el desarrollo cambiante de nuevos materiales, muchas veces las firmas perfumistas no alcanzan a realizar estudios completos y confiables de la estabilidad de los productos terminados (11).

La existencia de un departamento de desarrollo de productos en oposición a la improvisación para su lanzamiento, es lo que le permite a una empresa responsable y de prestigio acumular y registrar experiencias valiosas sobre el comportamiento de sus formulaciones (11).

Esta situación le permite establecer una serie de estrategias de investigación a corto plazo, en donde la evaluación de los resultados de las llamadas pruebas de compatibilidad es cuestión de experiencia, lo que puede ofrecer un juicio pero no una prueba de la confiabilidad del producto (11).

#### *4.1 Aspectos conceptuales*

La estabilidad de un producto, que en este caso es la fragancia, puede ser definida así: *“Es la propiedad que tiene el producto de retener dentro de un período de tiempo, del comienzo al fin de su vida útil, y en un envase determinado, las mismas propiedades y características que tenía en el momento en que finalizó su elaboración, con un procedimiento estandarizado. Propiedades que no son el resultado al azar, sino del diseño y desarrollo racional del producto(11).”*

##### 4.1.1 Estabilidad química

Es la propiedad que presentan los productos de conservar dentro de ciertos límites predeterminados la concentración de un ingrediente considerado esencial para la seguridad y eficacia de su uso (11).

##### 4.1.2 Estabilidad física

Es la propiedad que presentan los productos de mantener en forma inalterada las características físicas que presentaban al finalizar su elaboración. Aspectos como el color, olor, textura, consistencia, etc., aunque se consideran también algunas otras propiedades físicas definidas (11).

En esta investigación se tomarán en cuenta los siguientes parámetros para evaluar la estabilidad de las fragancias:

###### 4.1.2.1 Índice de refracción:

Cuando un rayo que se propaga a través de un medio transparente se topa con una frontera que conduce a otro medio transparente, parte del rayo se refleja y parte entra al segundo medio. El rayo que entra al

segundo medio se desvía en la frontera, entonces se dice que hay refracción.

La determinación del índice de refracción se hace mediante el uso del instrumento llamado refractómetro, el cual mide el cambio en el porcentaje de luz reflejada en una interficie vidrio-líquido conforme varía el índice de refracción del líquido. Dado que el índice de refracción es bastante específico, puede ser utilizado como uno de los parámetros de identificación de materiales y como un parámetro para evaluar la calidad del producto terminado. Este parámetro físico varía con la temperatura, por lo que todas las mediciones están referidas a la temperatura estandar (20°C) y debe indicarse siempre la temperatura a la que se encontraba el laboratorio al momento de realizar el análisis (14).

#### 4.1.2.2 Densidad:

Aunque toda la materia posee masa y volumen, la misma masa de *sustancias* diferentes ocupan distintos volúmenes. La propiedad que nos permite medir la *ligereza* o *pesadez* de una *sustancia* recibe el nombre de densidad. La densidad se define como el *cociente entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa* (6).

#### 4.1.2.3 Angulo de rotación:

La luz polarizada es luz cuyo campo electromagnético se encuentra oscilando en un solo plano. Si pasamos luz polarizada a través de un compuesto quiral el plano de la luz que emerge ha rotado. Un compuesto que rota el plano de la luz polarizada es llamado ópticamente activo. Esta rotación es característica de cada compuesto o de cada líquido, en nuestro caso. La rotación específica de la luz polarizada, que se mide por medio de un polarímetro, es una propiedad física característica de la estructura de cada líquido, de su concentración y del disolvente empleado en la

medición:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{lc}$$

en donde,  $[\alpha]_D^t$  es el poder rotatorio específico de la sustancia analizada para una temperatura,  $\alpha$  es la rotación producida por una columna de líquido "l" a concentración "c". La medida de la rotación específica indica la composición "enantiomérica" del producto (6).

#### 4.1.2.4 Color:

Se analizará y determinará cambio en la fragancia comparándolo al inicio del experimento, durante el experimento y al final del experimento utilizando patrones de color que son soluciones que van desde incoloro hasta un anaranjado, pasando por una gama de amarillos. El método será visual.

#### 4.1.2.5 Olor:

Evaluación del aroma de la fragancia utilizando tiras olfativas, comparando el olor de la fragancia sin exposición a la luz (testigo) con la muestra que sí tuvo exposición a la luz.

#### 4.1.2.6 Apariencia:

Evaluar si existe algún cambio en viscosidad, aparición de sólido o floculación.

### 4.2 Período de vida útil o de anaquel ( "shelf life")

Es el período durante el cual un producto de composición definida, y que ha seguido un procedimiento de manufactura establecido, es capaz de conservar sus características químicas y físicas dentro de las especificaciones establecidas (11).

### 4.3 Ensayo acelerado en condiciones extremas

Son ensayos que se efectúan bajo ciertas condiciones que causan tensión al producto y que ocasionan manifestaciones de problemas de

inestabilidad que estaban latentes en éste . Por lo general, se emplean para evaluar la estabilidad física del producto. Algunas de las condiciones más empleadas para causar tensión son la iluminación a longitudes de onda químicamente activa (espectro UV), ciclos de calentamiento y enfriamiento, centrifugación, extrusión, presión, etc. (11).

Los resultados de estos estudios son muy útiles y suelen ser la base de los estudios de compatibilidad como los llaman algunas empresas. Por lo general, con ellos se busca obtener una prueba del posible deterioro o funcionamiento defectuoso del producto (11).

#### 4.3.1 Ensayos Acelerados o de Corto Plazo

Este tipo de estudios tienen una exactitud moderada en el campo de la cosmética, por lo que cuando no se efectúa una evaluación química de algún componente crítico del producto, es muy importante que los resultados de las pruebas físicas sean revisados por personal de alta experiencia en desarrollo y comportamiento de productos (11).

No debe olvidarse que las conclusiones a que se llega a partir de este tipo de estudios son predicciones. La única prueba verdadera de que un producto de este tipo tendrá una vida útil definida (18 ó 24 meses) en la estantería de un establecimiento, es dejarlo allí, por el tiempo establecido y evaluarlo al final de ese tiempo (11).

Es recomendable que estos estudios se desarrollen en un período de por lo menos tres meses, aunque es muy corriente observar pruebas de dos meses y hasta de un mes. Cuanto más tiempo para el estudio, tanto más confiable el resultado. Entre los métodos más empleados para un estudio de envejecimiento acelerado están los métodos de “TENSIÓN POR ILUMINACIÓN” (11).

#### 4.3.1.1 Tensión por iluminación:

El efecto causado por la luz debe ser evaluado frente a una fuente de luz ultravioleta, pues en este tipo de estudios se busca investigar el efecto dañino de la luz y predecir el daño en función del tiempo.

Se suelen emplear lámparas de filamento de tungsteno, de arco de carbón y de xenón. Estas últimas parecen tener más aceptación por emitir una radiación más similar a la luz solar (11).

Estudios de este tipo son muy recomendables cuando los productos van en envase transparente y en envases plásticos, en donde el mismo recipiente puede alterarse por la luz (11).

Cuando se emplean filtros UV para proteger al producto es recomendable examinarlos mediante este tipo de pruebas. Se ha encontrado que las esencias y compuestos insaturados son especialmente susceptibles a deterioro fotocatalítico (11).

Aunque algunas empresas efectúan estudios exponiendo los productos a la luz natural, este efecto es mucho más variable y depende de la época del año y la ubicación geográfica. En estas circunstancias la información puede tener alguna utilidad, pero no suele ser importante para poder predecir la vida útil (11).

#### 4.4 *Espectroscopia UV/VIS y su relación con las fragancias*

Las formulaciones cosméticas, especialmente en el área de perfumería y fragancias, poseen propiedades características tales como olor, volatilidad, fuerza y estabilidad, las cuales están determinadas por la estructura química de sus componentes. Estos componentes son, en su mayoría, orgánicos de naturaleza diversa (1, 11).

Debido a que el perfumista busca acentuar el carácter de las fragancias durante la formulación, utiliza compuestos que naturalmente posean las características mencionadas con anterioridad, ya que en su estructura química se encuentran grupos funcionales que le confieren



dichas propiedades. Entre ellos se encuentran los compuestos terpénicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, compuestos nitrogenados, ésteres, etc (1).

La presencia de dobles enlaces conjugados y pares de electrones no enlazados en estas moléculas, permite utilizar la espectroscopia UV/VIS como una técnica sencilla y económica, al alcance incluso de los más modestos laboratorios para el control de calidad de materias primas, de formulaciones en proceso así como de fragancias elaboradas listas para su comercialización (9,13).

Nuevas disposiciones legales, relacionadas con las normas COGUANOR y las buenas prácticas de laboratorios y manufactura, establecen la necesidad de llevar a cabo estudios de estabilidad de los productos cosméticos siendo necesario evaluar el comportamiento de los formulaciones a lo largo del tiempo de anaquel. Por lo general, y como resultado de las posibles reacciones que se llevan a cabo entre los componentes individuales de una formulación, se observan cambios de color y aroma que pueden causar un rechazo del producto en el mercado (5,8,12).

La espectroscopia UV/VIS hace posible determinar de una manera global, los cambios físicos y químicos asociados a estas reacciones indeseables ya que se puede medir la absorbancia de la formulación a lo largo del tiempo en ambas regiones del espectro. Es de esperar que haya un decrecimiento de la absorción de luz en la región UV asociado a un incremento en la región VIS, puesto que los dobles enlaces, por ser reactivos, atacarán compuestos nucleofílicos o serán atacados por compuestos electrofílicos. De la misma manera es de esperar reacciones de hidrólisis de las uniones éster que puedan estar presentes y que los ácidos y alcoholes liberados reaccionen con otros componentes, formando nuevos compuestos que pueden absorber luz en regiones distintas a las del compuesto original (9, 13, 14).

#### IV. JUSTIFICACION

El uso de un filtro solar como una solución sencilla para evitar la foto-descomposición de fragancias evidenciada a través del cambio de color beneficiará a las industrias de perfumería, ya que permitirá tener fragancias almacenadas por mayor tiempo, sin disminuir la calidad. Además, permitirá conocer la vida de anaquel de las fragancias con filtro y sin él, lo que permitirá obtener resultados cuantificables a nivel piloto. También se obtendrán beneficios económicos derivados de la durabilidad y estabilidad obtenida al agregar el filtro.

Existe una amplia gama de filtros solares, los cuales son utilizados en productos cosméticos o de perfumería. Para escoger el producto a usar en este estudio se analizaron las características físicas y químicas, así como los datos experimentales de efectividad al evitar el deterioro causado por el contacto con la luz. El filtro solar escogido es benzotriazolildodecil p-cresol debido a que es un filtro de fácil incorporación, de alta eficacia, ya que su desempeño es bastante completo en el espectro UV (UV-A y UV-B), tiene una alta foto-estabilidad, además de beneficios secundarios como la captura de electrones, costo favorable. La efectividad de este filtro, según la literatura <sup>(4)</sup>, es altísima, por la estructura del mismo y, por supuesto, por sus grupos funcionales y el tamaño de la molécula. La efectividad del compuesto como filtro solar se medirá utilizando fragancias de limón, que contienen entre otros sustratos el MUSK XILOL, el cual es susceptible a los rayos ultravioleta y sufren cambios fisicoquímicos cualitativos.

## V. OBJETIVOS

### 1. GENERALES:

1.1 Determinar la vida de anaquel de las fragancias de limón por evaluar y el efecto de un filtro solar utilizando un método espectrofotométrico.

### 2. ESPECIFICOS:

2.1 Establecer una relación matemática que describa la velocidad de foto descomposición de las fragancias de limón por estudiar mediante un estudio espectrométrico de medición de absorbancia contra el tiempo, siendo éstas respectivamente la variable dependiente e independiente.

2.2 Utilizar el método espectrofotométrico para evaluar de manera instrumental el cambio fisicoquímico que se da en la fragancia en la región de UV-VIS, realizando lecturas de la absorbancia en la región del espectro determinada a tiempos definidos.

2.3 Evaluar bajo condiciones de tensión (8 periodos de 56 horas de exposición a luz de la región UV-VIS,  $\lambda = 200-800\text{nm}$ ) las fragancias de limón para establecer su vida de anaquel en un período de tiempo corto.

2.4 Determinar espectrofotométricamente la efectividad del filtro UV: benzotriazolil dodecil p-cresol como agente protector contra los efectos degradantes de la luz ultravioleta en las fragancias de limón por estudiar.

2.5 Determinar las propiedades fisicoquímicas de las fragancias de limón por evaluar: índice de refracción, densidad, ángulo de rotación, color, olor y apariencia.

## **VI. HIPÓTESIS**

El uso del filtro solar benzotriazolil dodecil p-cresol en fragancias de limón disminuye la degradación del color causada por la exposición a la luz UV-VIS.

## VII. MATERIALES Y METODOS

**1. Universo:** Filtros solares.

**2. Muestra:** Filtro solar benzotriazolil dodecil p-cresol

**3. Materiales:**

3.1 Equipo e Instrumentos

- ❑ Espectrofotómetro Cary 50
- ❑ Celdas espectrométricas
- ❑ Cámara de luz
- ❑ Balanza semianalítica electrónica
- ❑ Refractómetro
- ❑ Picnómetro
- ❑ Polarímetro

3.2 Reactivos

- ❑ Fragancia de limón
- ❑ Filtro solar benzotriazolil dodecil p-cresol
- ❑ Dipropilenglicol

3.3 Cristalería

- ❑ Beakers varios
- ❑ Envases color ámbar
- ❑ Micropipetas

## 4. Métodos

### 4.1 Pesado de fragancia:

- Pesar la fragancia según la formulación en la balanza semianalítica.
- Separar en seis el volumen pesado.
- Agregar a tres muestras de la fragancia el filtro solar benzotriazolil dodecil p-cresol. Estas serán las muestras experimentales. Las otras serán las muestras control.

### 4.2 Análisis Sensorial:

Para evaluar la estabilidad de las fragancias, se analizarán los siguientes parámetros físicos:

- Índice de refracción
- Densidad
- Angulo de rotación
- Color
- Olor
- Apariencia

### 4.3 Exposición a condiciones extremas o de tensión:

- Exponer las muestras de control y experimentales en la Cámara de luz por un período de 56 horas continuas.
- Luego del período de exposición realizar dentro de un tiempo aceptable el análisis instrumental, cuidando de detener el proceso de descomposición por exposición a la luz (trasvasar a un frasco ámbar, envolver con papel carbón y guardarlo en una caja con las tapas cerradas).
- Después se continúa la exposición por 7 periodos más, de 56 horas continuas cada uno. Entre cada periodo realizar el análisis instrumental.

### 4.4 Análisis Instrumental:

- Realizar un barrido en la región UV-VIS cada 56 horas (tiempo en el que se da un cambio considerable para medición) con el espectrofotómetro Cary 50. Con cada muestra control y experimental.

- Registro de la absorbancia del pico que va apareciendo determinado por el barrido.
- Realizar el análisis instrumental por siete períodos más de 56 horas de exposición a la luz.
- Con los datos determinar la ecuación que representa el comportamiento de foto descomposición.

#### 4.5 Diseño de Investigación:

4.5.1 Muestra: Tres muestras con tres repeticiones.

4.5.2 Variables:

- Tiempo de exposición a la luz (horas).
- Absorbancia de la fragancia.

4.5.3 Análisis de Resultados:

4.5.3.1 Construir Gráfico de dispersión (en papel aritmético y semilogarítmico).

4.5.3.2 Buscar un modelo de relación matemática que se adapte.

## VIII. RESULTADOS

### 1. ANÁLISIS SENSORIAL Y FISICO

TABLA 1

TIPO DE MUESTRA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN	INDICE DE REFRACCION *	DENSIDAD*	ANGULO DE ROTACIÓN *	COLOR	OLOR	APARIENCIA
<i>Muestras control (50 ml c/u)</i>	0 horas	1.4600	0.9287	+4.8	Amarillo naranja 12	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	56 horas	1.4600	0.9287	+4.8	Naranja-amarillento 14 y 15	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	112 horas	1.4600	0.9287	+4.8	Naranja 16	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	168 horas	1.4600	0.9287	+4.8	Naranja 17	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	224 horas	1.4600	0.9287	+4.8	Naranja 19	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	280 horas	1.4599	0.9287	+4.8	Naranja Rojizo 21	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	336 horas	1.4599	0.9287	+4.8	Naranja Rojizo 23	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	392 horas	1.4599	0.9287	+4.8	Naranja Rojizo 25	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	448 horas	1.4599	0.9287	+4.8	Naranja Rojizo 25	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas

TABLA 2

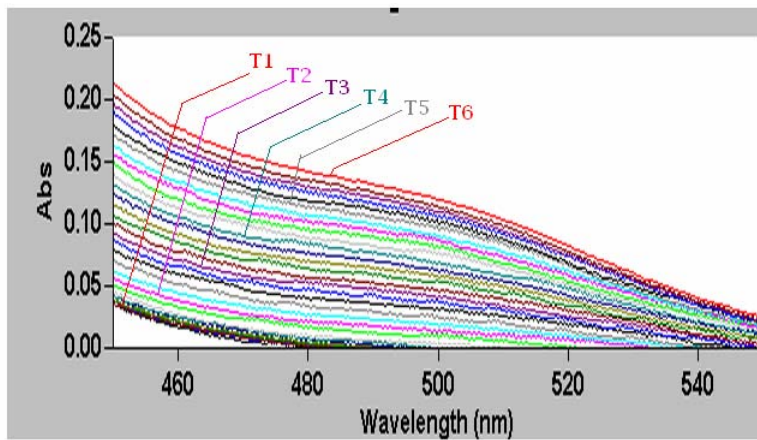
TIPO DE MUESTRA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN	INDICE DE REFRACCION *	DENSIDAD*	ANGULO DE ROTACIÓN *	COLOR	OLOR	APARIENCIA
<i>Muestras experimentales (50 ml c/u)</i>	0 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Amarillo naranja 13	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	56 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Amarillo naranja 13	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	112 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Amarillo naranja 13	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	168 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Amarillo naranja 13	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	224 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Amarillo naranja 13	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	280 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Naranja amarillento 14	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	336 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Naranja amarillento 14	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	392 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Naranja amarillento 14	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas
	448 horas	1.4606	0.9376	+4.3	Naranja amarillento 14	Cítrico a Limón	Líquido libre de impurezas

\* RESULTADOS VIENEN DE LA MEDIA DE TRES MUESTRAS, TRES LECTURAS PARA CADA MUESTRA.



## 2. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

### 2.1 BARRIDO INICIAL



T:            horas  
transcurridas    de  
lecturas constantes  
con            exposición  
directa a la luz.

T1 : 5 horas

T2 : 10 horas

T3 : 15 horas

T4 : 20 horas

T5 : 25 horas

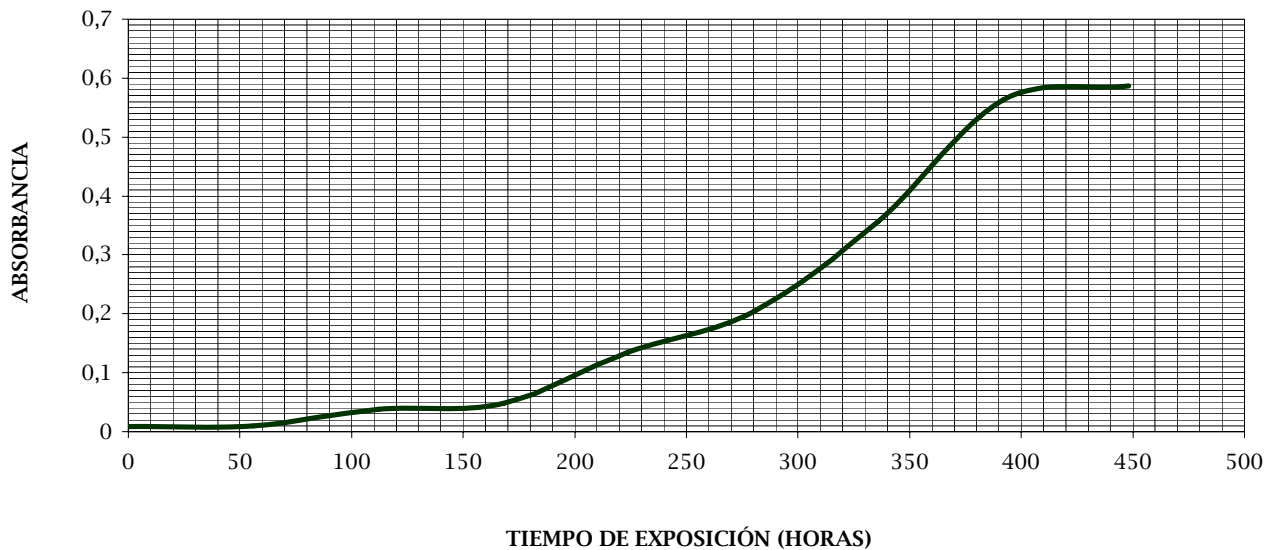
T6 : 30 horas

GRAFICA 1. Barrido de una solución de Musk Xileno en Dipropilenglicol (20/1000).

## 2.2 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LA FRAGANCIA DE LIMÓN

<b>TABLA 3</b>	
<b>2.2.1. DEGRADACIÓN DE FRAGANCIA DE LIMÓN SIN FILTRO SOLAR</b>	
<b>BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL</b>	
<b>TIEMPO DE EXPOSICION: 8 PERÍODOS DE 56 HORAS BAJO LA LUZ.</b>	
<b>LONGITUD DE ONDA DE REFERENCIA: 495nm</b>	
<b>TIEMPO DE EXPOSICIÓN (horas)</b>	<b>ABSORBANCIA</b>
0	0,0092
56	0,0103
112	0,0377
168	0,048
224	0,1353
280	0,2037
336	0,3569
392	0,5628
448	0,5865

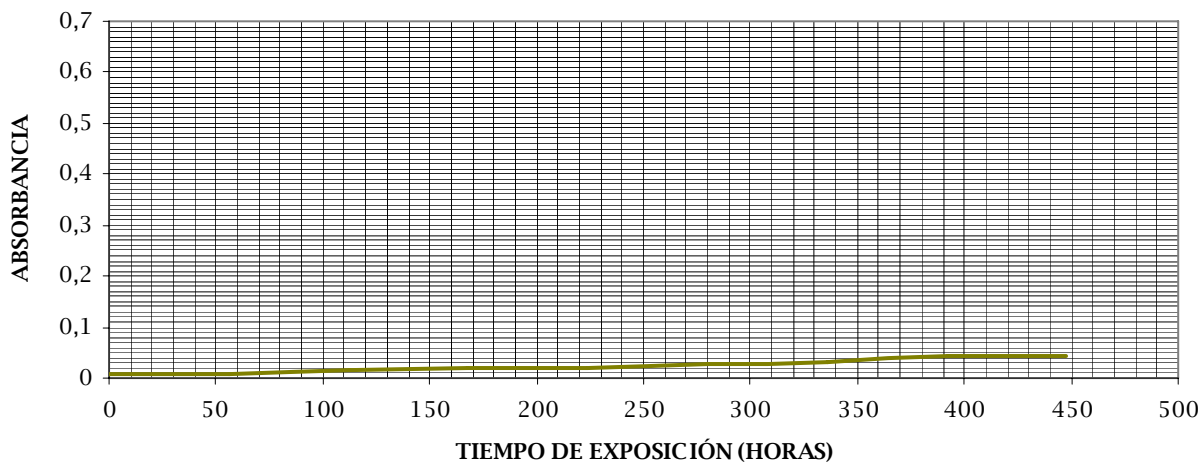
**GRAFICA 2**  
**DEGRADACION DE FRAGANCIA DE LIMON SIN FILTRO SOLAR:**  
**BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL**



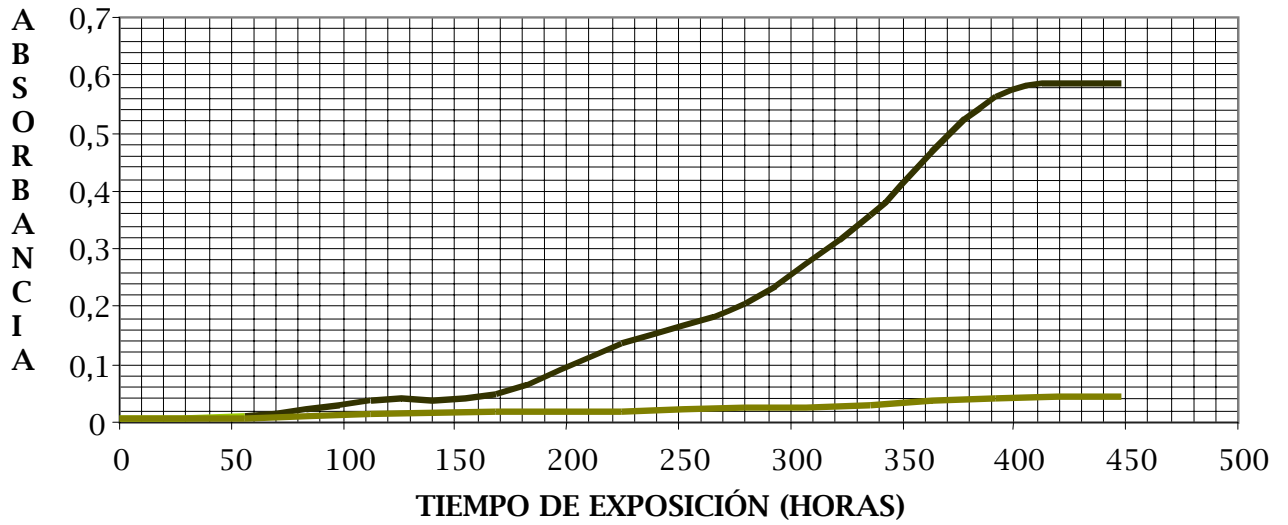
**TABLA 4**  
**2.2.2. DEGRADACIÓN DE FRAGANCIA DE LIMÓN CON FILTRO SOLAR**  
**BENZOTRIAZOLILDODECILP-CRESOL**  
**TIEMPO DE EXPOSICIÓN: 8 PERÍODOS DE 56 HORAS BAJO LA LUZ.**  
**LONGITUD DE ONDA DE REFERENCIA: 495nm**

TIEMPO DE EXPOSICIÓN (horas)	ABSORBANCIA
0	0,0092
56	0,0095
112	0,0151
168	0,0178
224	0,0185
280	0,0267
336	0,0312
392	0,0413
448	0,0441

**GRAFICA 3**  
**DEGRADACION DE FRAGANCIA DE LIMON CON FILTRO SOLAR:**  
**BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL**



**GRAFICA 4**  
**2.2.3. GRÁFICO DE COMPARACIÓN:**  
**DEGRADACIONES DE FRAGANCIA DE LIMON CON Y SIN FILTRO SOLAR**  
**(BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL)**

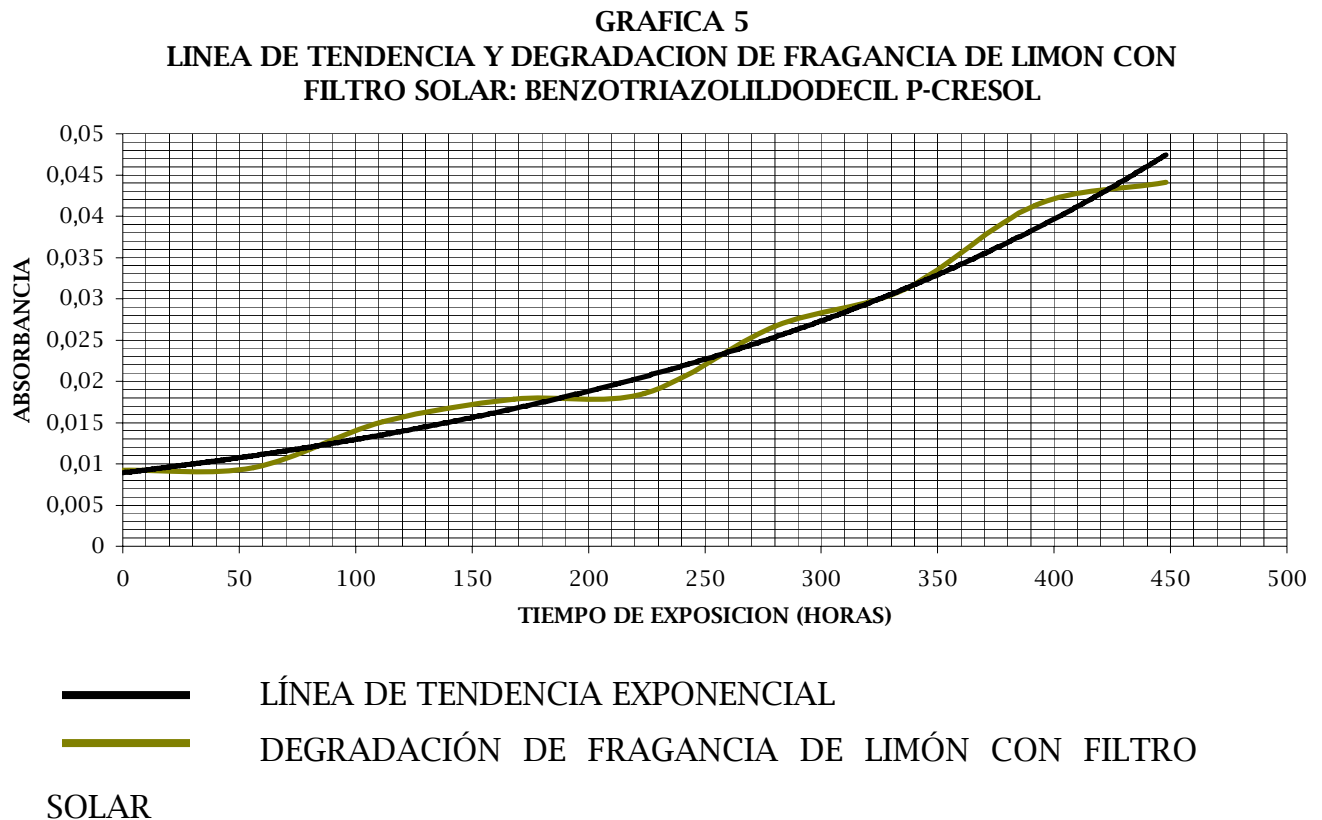


— DEGRADACIÓN DE FRAGANCIA DE LIMÓN SIN FILTRO SOLAR

— DEGRADACIÓN DE FRAGANCIA DE LIMÓN CON FILTRO SOLAR

## 2.3 ANÁLISIS DE REGRESIÓN

Se realizó una línea de tendencia para mostrar gráficamente los datos y encontrar un modelo de relación matemática que prediga el comportamiento de cambio de la fragancia.



### 2.3.1 MODELO DE RELACIÓN MATEMÁTICA DE LA DEGRADACIÓN DE FRAGANCIA DE LIMÓN CON FILTRO SOLAR: BENZOTRIAZOLILDODECIL P-CRESOL

$$y = 0,0089 e^{0,0037 x}$$

donde  $y$  se define como absorbancia y  $x$  como tiempo en horas de exposición a la luz.

$$R^2 = 0,9767$$

## IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 1. ANÁLISIS SENSORIAL Y FÍSICO

Las propiedades fisicoquímicas evaluadas : ÍNDICE DE REFRACCIÓN, DENSIDAD y ANGULO DE ROTACIÓN de las muestras control (TABLA 1) y las muestras experimentales (TABLA 2) reflejan claramente la identidad de las mismas.

Durante el período de evaluación no se presentó variación alguna en las propiedades físicas; la identidad y composición de la fragancia continuó. Esto comienza a predecir y es un indicador inicial de que el cambio que se observó no tiene fundamento en las propiedades fisicoquímicas de la fragancia ni en reacciones químicas que resulten en productos diferentes a los ya presentes.

En el análisis sensorial no se percibió ninguna variación significativa en el aroma. De igual manera en la apariencia.

La evidencia del problema la da el color. Al cambiar la tonalidad de color las fragancias presentan un problema de calidad al no cumplir con las características iniciales luego de un período de almacenamiento en condiciones de “stress”. Este cambio ocurrió por la exposición a tensión por iluminación que se realizó a la fragancia. Las muestras control se degradaron en una mayor proporción que las experimentales, la diferencia radica en el filtro solar.

La degradación del color que presentaron las muestras control confirma que las esencias que poseen compuestos insaturados son susceptibles al deterioro fotocatalítico, el resultado es una absorción de luz que transformó moléculas estables a estados de mayor reactividad y excitación, ya que es bien conocido que la absorción de radiación UV por materiales orgánicos pueden causar la descomposición de los productos así como iniciar la pérdida de electrones, creando radicales libres altamente reactivos, siendo algunos posibles productos los que siguen:

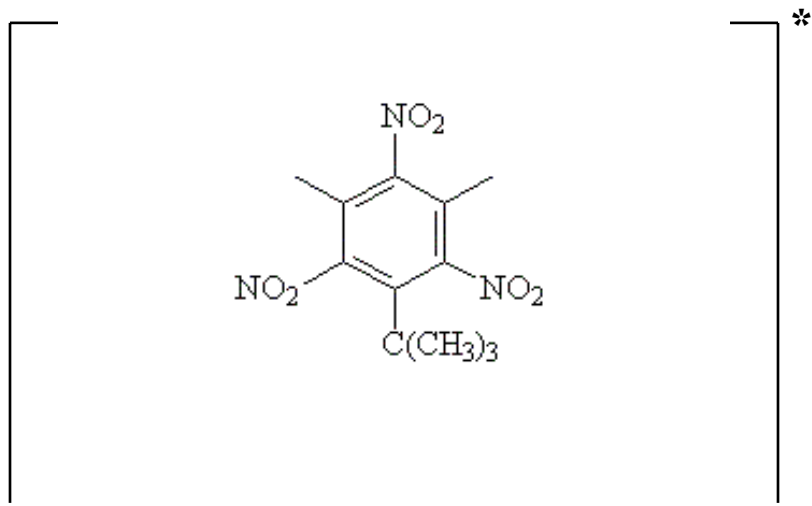


FIGURA 8. Estructura de benzotriazolidecyl p-cresol en estado excitado.

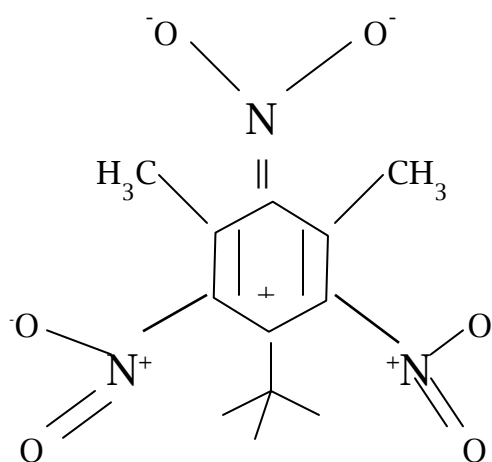


FIGURA 9. Estructura de transición de benzotriazolidecyl p-cresol siguiendo un mecanismo de conjugación cruzada.

## 2. ANÁLISIS INSTRUMENTAL

### 2.1 Barrido inicial

La estructura química que presenta el Musk Xileno hace que este compuesto sea reactivo hacia la luz, específicamente a la absorción de luz. Es sensible a la luz del día, es decir, al espectro visible.

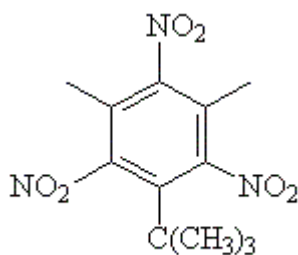


FIGURA 10. Estructura del Musk Xileno.

El barrido realizado a este material (GRAFICA 1) claramente demuestra la sensibilidad a la luz, como lo demuestra la mayor absorción a lo largo del tiempo. La longitud de onda a la que empieza a observarse una absorción, determinada por inspección, es 495nm. Esta longitud de onda se tomó como referencia para medir la absorbancia durante el tiempo de exposición y experimentación.

### 2.2 Cinética de degradación de la fragancia de limón

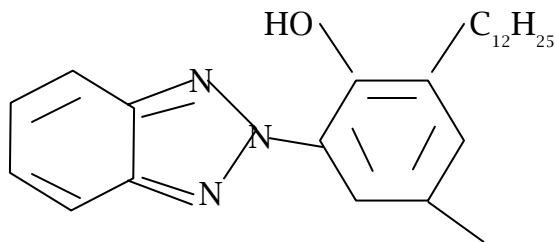
Al comparar los resultados de las lecturas de absorbancia entre las muestras sin filtro solar y con filtro solar (TABLA 3 y TABLA 4), el cambio observado es amplio. Para fines de comparación, las gráficas 2 y 3 son presentadas en una escala de 0-0.7 absorbancia.

La degradación medida para la fragancia sin filtro muestra cambios de absorbancia entre horas de exposición de centenas (TABLA 3),



evidenciando presencia de componentes altamente fotosensibles en la formulación. Al no tener un estabilizador que desvíe esa energía de los componentes reactivos, estos son los que reaccionan y claramente presentan un cambio, medido en absorbancia.

La degradación de la fragancia con filtro solar (utilizando 1%, proporción recomendada para la industria cosmética) presenta un cambio mínimo a través del tiempo en su absorbancia comparada con la fragancia sin filtro (TABLA 4). La estabilidad proporcionada por el benzotriazolildodecil p-cresol es evidenciada en la poca absorbancia medida a través del tiempo. La estructura química que el filtro solar tiene da una pantalla para capturar la energía proporcionada al exponer la fragancia a la luz, siendo el componente excitado el filtro y permitiendo a los componentes de la fragancia permanecer intactos estructuralmente y en el nivel de energía en su estado basal:



**FIGURA 11.**

Estructura del Benzotriazolil dodecil p-cresol

Al presentar en un mismo gráfico ambas degradaciones (GRAFICA 4), la funcionalidad del filtro solar queda claramente demostrada. Hay más estabilidad en la fragancia que contiene filtro solar.

### *2.3 Análisis de Regresión*

El análisis de Regresión se realizó con las lecturas obtenidas en **la degradación de la fragancia de limón con filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol** (GRAFICA 5). A pesar de que al comparar ambas degradaciones (sin filtro y con él, GRAFICA 4) se puede observar que el cambio de color se vuelve casi imperceptible en la fragancia con filtro solar, siempre muestra un pequeño cambio a través del tiempo y ese cambio es el que se quiere predecir al tener una relación matemática.

La línea de tendencia muestra gráficamente que la tendencia de los datos obtenidos en la degradación de la **fragancia de limón con filtro solar** es exponencial, ya que los valores de los datos aumentan a intervalos cada vez mayores.

Experimentalmente, la coloración de las fragancias va en aumento, en menor medida en aquella que tiene filtro solar, pero se da un cambio. Queda determinado que a mayor tiempo la coloración aumenta en mayor medida, absorbiendo más, exponencialmente. Esto se evidencia física como gráficamente.

La fiabilidad de la línea de tendencia queda evidenciada porque su valor R cuadrado está establecido cerca de 1, específicamente 0.9767, indicando que los valores estimados en la línea de tendencia corresponden con los datos reales en un punto muy cercano.

El resultado positivo obtenido al proteger la fragancia de limón con el uso del filtro solar benzotriazolil p-cresol permite garantizar una vida media más larga que la que se tenía antes. Además ofrecer una garantía de estabilidad de la fragancia al exponerse a la luz por períodos largos. Para la industria de la perfumería es un gran logro poder agregar calidad a sus fragancias al tener una herramienta de este tipo.

## X. CONCLUSIONES

1. El filtro solar, benzotriazolildodecil p-cresol, utilizado al 1% es efectivo en la protección de la fragancia de limón evaluada.
2. El modelo de relación matemática de degradación por exposición a la luz de la fragancia de limón con filtro solar evaluada es  $y = 0,0089 e^{0,0037x}$ , donde  $y$  se define como absorbancia y  $x$  como el tiempo en horas de exposición a la luz.
3. La degradación de la fragancia de limón evaluada (con filtro y sin él) se manifiesta por un cambio físico de coloración. La razón es la absorción de la energía proporcionada por la luz.
4. El uso de los ensayos acelerados o a corto plazo son efectivos para dar una predicción de lo que se ensaya, en este caso de la efectividad del filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol en la fragancia de limón evaluada.
5. Las propiedades fisicoquímicas, INDICE DE REFRACCION, DENSIDAD Y ANGULO DE ROTACIÓN, de la fragancia de limón evaluada (con filtro y sin él) no se ven afectadas por la exposición a la luz constante.
6. La identidad de una fragancia de limón puede quedar determinada por la medición de las propiedades fisicoquímicas siguientes: INDICE DE REFRACCIÓN, DENSIDAD Y ANGULO DE ROTACIÓN, ya que no varían a pesar de exponerla a condiciones de “stress”.

## **XI. RECOMENDACIONES**

1. Realizar el estudio de anaquel de la efectividad del filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol en fragancias de limón, como complemento al estudio de ensayos acelerados.
2. Aplicar y experimentar con el filtro solar benzotriazolildodecil p-cresol en otras fragancias como: vainilla y/o bebe, como una probabilidad de mejorar la vida de anaquel, lo que implica una estabilidad en la apariencia física, específicamente en el color.

## XII. REFERENCIAS

1. Arctander, S. 1994. Perfume and Flavor Chemicals, Aroma Chemicals. New Jersey, USA, Allured Publishing Corporation. 3102 p.
2. Bedoukian, P.Z. 1986. Perfumery and Flavoring Synthetics. 3 ed. New Jersey, USA, Allured Publishing Corporation. XX + 465 p.
3. Calkin, R.; Jellinek, J. 1994. Perfumery Practice and Principles. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc. XIII+287 p.
4. Ciba Specialty Chemicals (USA). 2001. Ciba Tinogard and Cibafast Ingredient Protectants for Home & Personal Care Products. USA, Ciba Specialty Chemicals Inc. 28 p.
5. Comisión Guatemalteca de Normas, COGUANOR. 2003. Norma: CTT66 Gestión de Calidad, No.: 17 025, Guía 58.
6. [http://averroes.cec.junta\\_andalucia.es/recursos\\_informaticos/concurso99/007/volumen.htm](http://averroes.cec.junta_andalucia.es/recursos_informaticos/concurso99/007/volumen.htm) Ultima actualización: VI/2003.
7. [http://nutriserver.com/Cursos/Bioestadistica/Correlacion\\_Regresion.html](http://nutriserver.com/Cursos/Bioestadistica/Correlacion_Regresion.html) Ultima actualización: 15/V/2003.
8. Huber, L. 2000. Good laboratory Practice and current good manufacturing Practice. Waldbronn, Germany, Agilent Technologies. XI + 116 p.
9. McMurry, J. 1994. Química Orgánica. 3 ed. México, Grupo Editorial Iberoamericana. 1287 p.
10. Moore, J.; Wilkinson, J. 1990. Cosmetología de Harry. Rodríguez, M. 2 ed. Madrid, España, Editorial Díaz de Santos. 1200 p.
11. Ponce D'Leon, L.F. 2002. Estudios de Estabilidad de Productos Cosméticos. Revista de Cosméticos & Tecnología en español. 1(2):1-50.
12. Revoil, G. 1997. Aseguramiento de la Calidad en los Laboratorios de Análisis y de Ensayos. Madrid, España, Asociación Española de Normalización y Certificación, AENOR. 225 p.

13. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. 1984. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4 ed. New York, John Wiley & Sons. 442 p.
14. The Givaudan Organization (USA). 1961. The Givaudan Index Specifications of Synthetics and Isolates for Perfumery. 2<sup>nd</sup> ed. New York, Givaudan-Delawanna, Inc. 431 p.
15. Willard, H.H. 1991. Métodos Instrumentales de Análisis. Rojas, A.H. México, Grupo Editorial Iberoamérica. XXIII + 879 p.
16. [www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/uvvisab1.htm](http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/uvvisab1.htm)  
Última actualización Enero /2003