

que contengan en su formulación filtros UVA

y UVB.

os cosméticos bronceadores potencian la síntesis de melanina, que es la molécula responsable del bronceado natural de la piel. Se formulan a partir de principios activos relacionados con la melanina o con el proceso de melanización en el que intervienen la tirosina, tirosinasa, la dopa, etc. También se emplean extractos naturales de zanahoria, cáscara de nuez verde y cítricos.

En el caso de los autobronceadores, la coloración de la piel se consigue sin que se haya producido su exposición a la radiación solar. Reaccionan con la queratina y otras proteínas de la epidermis. Los productos que desencadenan reacciones de coloración en la piel suelen ser hidroxialdehídos o hidroxicetonas. Entre ellos destaca muy especialmente la dihidroxiacetona (DHA). También se usan el extracto de té, el aceite de zanahoria y el extracto oleoso de nuez.

En el presente artículo nos centraremos en los productos autobronceadores, en particular, aquellos que contienen en su formulación DHA, ya que casi en la totalidad de preparaciones autobronceadoras disponibles en el mercado está presente esta molécula.

Hay que tener en cuenta, que el mercado de los productos autobronceadores, si bien en sus inicios no tuvo una gran acogida (ya que daban un tono muy anaranjado, dejaban manchas de color naranja sobre la piel y en la ropa y poseían un olor bastante desagradable), ha evolucionado notablemente por las mejoras conseguidas en el propio pro-

ducto (actúan sin dejar manchas, el color que se consigue es mucho más parecido al bronceado natural, incorporan agentes hidratantes, exfoliantes, filtros solares, antioxidantes que retrasan el envejecimiento,

productos específicos para los distintos tonos de piel y exclusivos para el rostro) y por la creciente concienciación frente a la agresividad del sol.

MARÍA JOSÉ MUÑOZ

FAR MACÉLITICA

74 OFFARM VOL 23 NÚM 6 IUNIO 2004



# Descubrimiento del efecto bronceador de la DHA

Los primeros autobronceadores que contenían DHA aparecieron en el mercado en 1959, poco después que se descubrieran las propiedades bronceadoras de esta sustancia

Las propiedades bronceadoras de la DHA fueron descubiertas por casualidad. En el Hospital de Niños de la Universidad de Cincinnati (EE.UU.), se estaba estudiando el efecto de administrar dosis altas de DHA en niños que presentaban la enfermedad por almacenamiento de glicógeno. En alguna ocasión, los niños vomitaban el concentrado dulce que se les estaba administrando. Se constató que en aquellos lugares en los que no habían sido retirados por completo los restos de vómito, al cabo de unas horas, aparecían manchas marrones. A partir de ahí, se probaron soluciones acuosas de DHA a diferentes concentraciones y se confirmaron sus propiedades colorantes.

# Estructura química de la DHA

La DHA (1,3-dihidroxi-2-propanona) es un azúcar con 3 moléculas de carbono. Se trata de un producto no tóxico. De hecho, es un intermedio en el metabolismo de los hidratos de carbono en la mayoría de plantas y animales.

En los productos autobronceadores, la DHA que se utiliza mayoritariamente es la preparada por fermentación del glicerol por el uso de *Gluconobacter oxidans*. La DHA se encuentra como dímero en soluciones acuosas recién preparadas. Revierte a la forma monomérica por calentamiento.

Es estable a pH entre 4 y 6. Por encima de pH 7 pierde eficacia y su máxima actividad la tiene a pH 5-6, que es en realidad el pH normal de la piel sana.

### Mecanismo de acción de la DHA

El lugar de actuación de la DHA es el estrato córneo de la piel. La DHA interactúa con las aminas, péptidos y aminoácidos libres de las capas más superficiales de la epidermis, lo que produce la reacción de Maillard. Químicamente, la reacción de Maillard consiste en la reacción de aminoácidos con azúcares, con lo que se obtienen compuestos coloreados. Como consecuencia de esta reacción, la DHA se convierte en piruvaldehído con eliminación de agua. Posteriormente, la función ceto o aldehído reacciona con la función amina de la queratina de la piel y forma una imina (ketoimina o aldoimina). Seguidamente, se produce una serie de reacciones complejas, no del todo conocidas, pero que como resultado dan unos polímeros cíclicos y lineales de color dorado o marrón. Estos polímeros son las llamadas «melanoidinas»,

nombre que responde a la similitud de coloración obtenida con respecto a la melanina. A pesar de que la melanina y las melanoidinas son químicamente muy diferentes, tienen semejanza en ciertas propiedades, especialmente su espectro de absorción.

## Actividad protectora de la DHA

La similitud entre el bronceado natural y el producido por la DHA puede inducir a equívocos: a diferencia de la melanina, los polímeros derivados de DHA no absorben cantidades significativas de luz UV y, por tanto, no protegen de los rayos UVB. En cambio, sí absorben radiaciones UVA. Por ello, se había recomendado la asociación de DHA con juglona o lawsona (principal componente en los tintes con henna). La mencionada unión se compone de una solución al 3% de DHA en isopropanol al 50%, y también contiene un 0,035% de juglona o lawsona. Esta mezcla broncea la piel. Se ha asegurado que la coloración adquirida absorbe el 95% de la radiación UV y el 20% de la radiación IR que llega a la piel. La protección se adquiere sólo después de que se desarrolle el color, y entonces, se mantiene por reaplicación de la mezcla a intervalos de 2 a 7 días. El problema de esta asociación es su inestabilidad, ya que requiere aplicar secuencialmente sus componentes. Actualmente está en desuso, ya que la aplicación secuencial de los principios activos conlleva un reparto de color desigual en la piel. Las personas que usan autobronceadores que contienen DHA tienen que ser conscientes de que, a pesar de su aspecto bronceado, no están protegidas frente a la radiación solar.



A diferencia de la melanina, los polímeros derivados de DHA no absorben cantidades significativas de luz UV y, por tanto, no protegen de los rayos UVB

VOL 23 NÚM 6 JUNIO 2004 O F F A R M 75





#### **Presentaciones**

Las formas cosméticas de los autobronceadores que contienen DHA son: cremas, lociones, leches, geles o aerosoles.

La presentación más común son las emulsiones o/w. Son más frecuentes las lociones que las cremas por su mayor facilidad en la aplicación sobre la piel, aunque, por otro lado, las cremas producen un bronceado más intenso, ya que la capa que se aplica es de mayor grosor.

Debido a la elevada solubilidad de la DHA en agua, también son usuales las formulaciones en geles, lociones acuosas o acuosas-alcohólicas y lociones o geles en nebulizadores.

En todas estas preparaciones, la DHA se encuentra en una proporción entre el 4-8%, dependiendo de la intensidad del efecto bronceador que se pretenda conseguir. En función del tipo de piel y de la formulación elegida, el bronceado aparecerá a las 2-3 horas tras la aplicación del producto.

### **Ingredientes**

Como en cualquier producto cosmético, los ingredientes seleccionados deben ser seguros, estables y no interferir con la eficacia de la DHA.

Los ingredientes son:

- Emulgentes. Se recomienda el uso de emulgentes no iónicos sobre los iónicos, para aumentar la estabilidad de la DHA.
- Emolientes. Hay muchos tipos de emolientes que se pueden utilizar: ésteres, ceras, alcoholes grasos, aceites minerales o siliconas. De entre ellos, los más usados son los ésteres, aunque cada vez están adquiriendo mayor impor-

- tancia las siliconas. Dimeticona y ciclometicona son productos muy utilizados.
- Espesantes. La mayoría de espesantes utilizados en cosmética presentan incompatibilidad con DHA. Los más utilizados son: hidroxietilcelulosa, metilcelulosa y sílice. También se usan la goma xantana y policuaternario-10. No son compatibles con la DHA la carboximetilcelulosa sódica o el silicato de magnesio aluminio.
- Hidratantes. El contenido de agua natural de la piel no es suficiente para que se produzca la reacción bronceadora. Se suelen adicionar agentes hidratantes como el sorbitol o propilenglicol a concentraciones alrededor del 20% (en formulaciones W/W) que ayudan a incrementar la intensidad del bronceado.
- Conservantes. Se añaden conservantes, ya que las soluciones acuosas o emulsiones de DHA son susceptibles de contaminación microbiológica. Se recomiendan entre ellos los parabenos y fenoxietanol solos o en combinación.
- · Compuestos que contienen nitrógeno. Aminas y otros compuestos que contienen nitrógeno tales como colágeno, derivados de urea, aminoácidos y proteínas se deben evitar, ya que pueden reaccionar entre ellos y disminuir la eficacia de la DHA. A pesar de ello, algunas preparaciones presentes en el mercado incluyen aminoácidos, tales como la glicina o histidina. Se añaden estos compuestos, ya que la coloración de la piel empieza a aparecer a los 45 min tras su aplicación, hecho apreciado por el consumidor final. Algunos fabricantes han solucionado este problema poniendo dos compartimentos, en uno están los aminoácidos y en el otro la DHA.

- Filtros solares. Como se ha comentado anteriormente, los polímeros derivados de la DHA no protegen suficientemente de la radiación solar. Por ello, algunos preparados incluyen filtros solares no nitrogenados, como son, etilhexil metoxicinamato. salicilato de etilhexil, homosalato. 3-benzofenona u octocrileno. Se deben evitar los filtros solares inorgánicos (dióxido de titanio, óxido de cinc y otros óxidos metálicos), ya que inducen a la degradación de la DHA
- Perfumes. Se tiene que tener mucho cuidado a la hora de elegir un perfume, ya que pueden producir degradación de la DHA. A dosis elevadas, algunos también pueden producir irritación. Son convenientes para eliminar el mal olor de la DHA.
- Pigmentantes. Se puede combinar la DHA con algún ingrediente pigmentante como son caroteno, extractos de la corteza de los frutos del nogal (por su riqueza en naftoquinonas) o composiciones que contengan polímeros melánicos para obtener un aspecto más natural del bronceado. Recientemente, con el nombre registrado de Phytomelanins se dispone de un equivalente in vitro de las melaninas que sintetizan las plantas. Estas melaninas vegetales se añaden a los preparados autobronceadores, ya que, además de su capacidad para colorear la piel, poseen una actividad protectora solar y antiinflamatoria.

No se deben usar agentes pigmentantes del tipo óxidos de hierro, ya que degradan la DHA.

En las tablas 1, 2 y 3 se muestran algunos ejemplos de formulaciones posibles con la DHA.

76 OFFARM

### **Aplicación**

Tras la aplicación del preparado autobronceador los resultados se pueden apreciar a partir de la hora. Se puede conseguir el tono deseado después de 2 a 4 administraciones sucesivas y lo podemos mantener si repetimos la aplicación cada 2-4 días. La permanencia del color depende del lugar del cuerpo a broncear y del fototipo de piel en cuestión. Asimismo, la intensidad de la coloración adquirida depende del espesor y compacidad del estrato córneo. Hay que tener en cuenta que la piel rugosa no se broncea uniformemente, por este motivo se recomienda, antes de aplicar el autobronceador, realizar una exfoliación de la piel e insistir, sobre todo, en las zonas más rugosas.

La cara requiere menos aplicaciones, pero más frecuentes que las extremidades. Las palmas, uñas y dedos de las manos se colorean muy intensamente, por ello es preciso lavarse bien las manos después de la aplicación del autobronceador para eliminar cualquier resto del producto. El pelo se puede colorear. Las cicatrices se colorean poco. Hay que administrar menos producto en la zona de las rodillas, codos y tobillos para evitar su excesivo oscurecimiento. Por todo lo anteriormente expuesto, es importante tener en cuenta que la aplicación de este tipo de productos hay que hacerla con sumo cuidado para obtener un bronceado satisfactorio. Actualmente, existen en el mercado productos específicos para determinadas zonas como son los autobronceadores faciales.

#### **Efectos adversos**

Los preparados autobronceadores llevan comercializándose desde hace ya un tiempo y únicamente se ha descrito algún caso aislado de alergia a la DHA. Podemos afirmar que por su mecanismo de actuación y su ausencia de toxicidad son formulaciones relativamente seguras.

• Hidroxietilcelulosa	0,4%
Goma xantana	0,4%
Agua destilada	59,45%
Estearato PEG-6 + ceteth-20 + gliceril estearato + steareth-20	5,0%
• Cetil alcohol	1,0%
• Propilenglicol	1,0%
• Aceite de castor hidrogenado	1,0%
• Ciclometicona	1,0%
Ácido cítrico (sol. 50%)	0,25%
• Etoxidiglixol	6,0%
• Agua destilada	10,0%
Dihidroxiacetona	5,0%

Octil metoxicinamato	5,0%
3-benzofenona	2,0%
Estearato de glicerilo + steareth-25 + ceteth-20 + estearil alcohol	8,0%
• Cetearil alcohol	1,5%
• Aceite mineral (parafina líquida)	3,0%
Triglicéridos caprílico/capricho	5,0%
Estearoxi dimeticona	1,6%
Agua destilada	50,2%
Propilenglicol	3,0%
• Metilparabeno	0,15%
Propilparabeno	0,05%
• Agua destilada	10,0%
• Dihidroxiacetona	5,0%

Tabla 3. Formulación de loción aerosol autobronceador		
Gliceril estearato + ceteareth-20 + cetearil alcohol + ceteareth-12 + cetil palmitato	4,5%	
Ceteareth-20	1,0%	
Dicapril eter	5,0%	
Coco caprilato/caprato	5,0%	
Agua destilada	55,0%	
Agua destilada	20,0%	
Propilenglicol	2,5%	
Dihidroxiacetona	6,0%	
Propilenglicol + hidantoína + metilparabeno	1,0%	

78 OFFARM





# Otras sustancias autobronceadoras

Se han realizado numerosas investigaciones para encontrar moléculas con propiedades similares a la DHA sin demasiado éxito.

## Juglona y lawsona

Son tintes vegetales utilizados mayoritariamente para colorear el cabello, aunque también se han utilizado como bronceadores. El principal problema que presentan es su baja sustantividad con la piel y que el bronceado obtenido es muy diferente al natural. Con lawsona se obtiene una tonalidad anaranjada y con juglona una coloración marrón verdusco.

#### Eritrulosa

Otro compuesto que se ha usado en preparaciones autobronceadoras es la eritrulosa (butano-1,3,4-triol-2ona). Es un azúcar de estructura similar a la DHA que actúa exactamente de la misma manera: se produce la reacción de Maillard y se obtienen melanoidinas, que

son las responsables de la coloración de la piel. Se formula a concentraciones entre el 0,5 y el 10% en peso, dependiendo de la intensidad de bronceado deseada. Puede usarse en asociación con un absorbente ultravioleta, también pueden añadirse alcohol y agente tensioactivo para favorecer la penetración en la piel. Se presenta en forma de loción, crema, gel y aerosol.

#### Mucondialdehído

Esta molécula representó una seria competencia para la DHA durante los años ochenta, ya que producía un bronceado muy intenso. Actualmente, está en desuso por su elevada toxicidad.

#### Mahakanni

Algunas firmas, en los últimos años, han sustituido la DHA por un ingrediente de origen vegetal, el mahakanni, que produce idénticos resultados. Mahakanni STLC es un liposoma concentrado autobronceador que contiene un pigmento natural de la piel obtenido por clonación transgénica de la hierba Eclipta alba. ■

# Los niños de Nicaragua todavía no tienen lo que tú

No tienen agua potable en sus casas, ni acceso a la educación, ni a los medicamentos...

Con tu ayude podeus enseiarles a escribir y a sus madres a leer un termometro



Para continuar nuestro trabajo de mejoras sanitarias y educativas en Centroamérica necesitamos tu colaboración: nº cta. La CAIXA, 2100 4485 95 0200021721



Implícate y llámanos: www.farmamundi.org 902 01 17 17