

INFORME

Aspectos históricos de los protectores solares



Adriana Segall

asegall@ffyb.uba.ar

La antigüedad

Existe poca literatura acerca de cómo se protegió la gente del sol en la antigüedad. Durante milenios, la vestimenta estuvo relacionada con el clima local.

Aproximadamente 5000 años antes de Cristo se descubrió el tejido, y en Egipto el algodón, la lana y el lino se utilizaron en vestimenta. En la India, se utilizó en mayor medida el algodón.

Existe evidencia a través de lo que demuestran las pinturas, que en los países tropicales, solo algunas partes del cuerpo eran cubiertas por vestimenta (por ejemplo, *dhoti*, la falda de los Egipcios) aunque también existían extensas vestimentas, particularmente los "sari" de las mujeres y las "togas" de los hombres.

Con respecto a la cabeza, existían sombreros de paja, turbantes y pelucas en las diversas culturas. Las tribus desérticas, como los beduinos, llevaban trajes sueltos, flojos y en Egipto proveía protección una vestimenta similar voluminosa (*djellaba*) o un vestido (*haik*). Los Tuareg, en el norte de África, cubrían su cara con un velo azul.

Los paraguas también datan de la antigüedad. En el antiguo Egipto, Mesopotamia, China e India se utilizaban para proteger del sol a la gente importante. Estos paraguas eran muy grandes y eran llevados por portadores como una marca de honor y autoridad. Una variante era el baldaquino, un pabellón fijo y llevado sobre una persona o un lugar importante. En el siglo XXVIII, el uso de un pequeño paraguas (o parasol) se convirtió en una moda sobre todo para que las mujeres se protegieran del sol.

Los estilos de las vestimentas variaban según la casta, la ocupación y el sexo, aún en la antigua Grecia y Egipto, la piel pálida era un ideal entre las mujeres. Es sabido, que el deseo de mantener la piel pálida fue uno de los orígenes de los cosméticos: el polvo blanco (generalmente sales de arsénico) fue uno de los materiales cosméticos más antiguos. Se utilizaron muchas formas de protección física: Celsus (en el siglo I antes de Cristo), recomendaba cubrir la cabeza y frotar la piel con aceite. Los Tibetanos utilizaban como protectores solares una combinación de alquitranes y hierbas. Los indígenas de Guyana decoraban su piel con una variedad de extractos de plantas, probablemente por razones cosméticas, pero que también servían como protectores solares.

El descubrimiento de los efectos de la radiación ultravioleta

El espectro de radiaciones, fuera de la estrecha banda de radiación visible, fue descubierto por Sir William Herschel, quien en 1800 encontró que un termómetro registraba alta temperatura más allá de la radiación roja visible; y por Ritter, quién en 1801 demostró una fuerte reacción química con el cloruro de plata por debajo del espectro visible. La luz tenía efectos saludables y dañinos como se sabía desde la antigüedad.

Jenofonte, de la antigua Grecia, describía a los sufridos soldados de Ciro en la nieve "Aquellos soldados que perdieron la vista por los efectos de la nieve, eran abandonados" Ya en esa época se sabía que era un alivio para la vista que los soldados lleva

ran algo negro delante de ellos, en su marcha”

El descubrimiento de la radiación ultravioleta por Ritter, no provocó mucho movimiento en los círculos médicos. En 1798, William, describió la sensibilidad a la luz bajo el término “eczema solar”, pero no fue sino hasta fines del siglo XIX que sus informes comenzaron a atraer la atención.

La observación experimental que los componentes de la radiación solar podrían tener otros efectos mas allá del calor, fue realizada en 1820 por Sir Everand Home. Su interés despertó a partir de los dichos del Presidente de la Real Sociedad de Medicina, quién le contó que un día de verano él había observado un pez plateado, que había sido dejado de lado expuesto a la radiación solar y parecía chamuscado, quemado. Home expuso una de sus manos al sol y la otra la cubrió con una ropa negra. La piel de la mano expuesta quedó chamuscada aunque el termómetro marcaba entre 4 y 10 °C más en la mano cubierta con ropa negra. Finsen, en 1900, repitió la experiencia con la ropa negra, casi en condiciones similares a las de Home.

Charcot, en 1858, notó que la exposición a los arcos eléctricos causaban inflamación de la piel y los ojos y se atribuía al “eritema solar” o a los “rayos químicos” La sensibilidad de la piel a la luz había sido descrita por Williams en 1808 e investigada por Rayer en 1835. En 1887, Veiel, describió un caso de “eczema solar” que asumió era debido a los rayos solares y era posible prevenirlo con el uso de un tejido o un velo de seda roja.

Quien probó experimentalmente que era la radiación ultravioleta la que provocaba eritema fue Widmark. En una serie de elegantes experimentos utilizando la conocida habilidad del cuarzo de transmitir y del vidrio de absorber la radiación ultravioleta, concluyó “Que los rayos del sol tienen solo un efecto subordinado en el proceso estudiado (eritema) y por ello se debe aceptar que los rayos ultravioletas tienen aplastante importancia en estos efectos. Mis experimentos demuestran que los tipos de radiación de corta longitud de onda tienen un efecto sobre el organismo. Parecen tener la habilidad, independientemente de su energía calorífica, de producir proce-

sos patológicos sobre la superficie corporal que se expone a ellos con suficiente intensidad”

Interesantemente, parte de los experimentos en donde la radiación ultravioleta fue absorbida, Widmark utilizó una solución acidificada de sulfato de quinina, aparentemente debido a que la quinina es fluorescente a la radiación ultravioleta.

El asumió que absorbería dicha radiación en el proceso, lo que era correcto.

Protectores solares. Los primeros tiempos

En 1891, Hammer, publicó una interesante monografía sobre la influencia de la luz sobre la piel. Hasta el momento, existía importante evidencia que el eritema solar era provocado por la radiación ultravioleta. El repitió los experimentos de Widmark, en particular sobre los efectos protectores de la quinina. El fue el primero que específicamente recomendó el uso de protectores solares químicos “los materiales que previenen que la radiación ultravioleta llegue a la piel, protegen del eritema solar” Hacia finales de siglo XIX ya se habían descrito un cierto número de enfermedades debidas a la fotosensibilidad.

Protectores solares. El desarrollo

Específicamente buscando materiales como protectores solares, Paul Unna, primero utilizó sulfato de quinina acidificada, pero luego cambió a esculina. Este era un extracto del Castaño de Indias que había sido utilizado en Medicina tradicional durante muchos años. La esculina es un glucósido de 6,7-dihydroxicumarina y Unna investigó dimetil, mono y dióxido derivados.

Una mezcla conteniendo 3% de esculina se comercializó con el nombre de “Zeozon” y al 7% como “Ultrazeozon”. Aparentemente ambos eran efectivos como protectores solares para la piel humana. En el mismo año, 1911, Leopold Freund, investigó una variedad de protectores solares existentes utilizando métodos fotográficos para determinar la capacidad de absorción de la radiación ultravioleta.

El fue el primero en sugerir que la radiación men-

a 325 nm era la principal causa de eritema. El estudió sulfato de quinina, ungüento de glicerina con pepino, vaselina amarilla y los derivados obtenidos por Unna y encontró que estos últimos eran los más efectivos.

En las próximas décadas, se describieron un número importante de nuevos materiales.

Eder y Freund, sugirieron en 1922 el uso de 2-naftol-6,8-disulfonato de sodio, 2-4% en una base oleosa (Antilux). Mayer y Amster prefirieron tanino al 10% en alcohol, que ellos presumían, cambiaba la estructura química coloidal de los componentes de la piel. En 1926, Stephen Rothman, observó que la inyección de procaína prevenía el eritema y la pigmentación de la radiación ultravioleta, presumiblemente porque la procaína absorbe a alrededor de los 300 nm. En 1928, Behagel *et al.*, investigaron la relación entre la absorción ultravioleta y la constitución química. Ellos demostraron que el ácido p-amino benzoico y sus derivados absorbían la radiación entre los 260 y los 313 nm, con un máximo a 278,5 nm, los derivados meta y orto no eran efectivos. Raabe estudió el efecto protector de muchos aceites. El más efectivo fue "Ultrazeozom" (esculina al 7%) y la vaselina amarilla. La lanolina y la vaselina blanca eran moderadamente efectivas.

Una de las más importantes contribuciones al problema de la evaluación de los protectores solares es la publicación de Eder y Freund de 1935 en la que resumen que "Los métodos biológicos desarrollados hasta el momento para el ensayo de protectores solares son incapaces de considerar todos los factores que influyen los efectos de la radiación solar sobre la piel. La exactitud en los ensayos se reduce porque hasta el presente es imposible aplicar los preparados en exactamente el mismo espesor, sobre la piel. La región de ultravioleta desde 230 a 395 nm debe ser considerada efectiva.

En esta región, el mercurio es más efectivo entre 297 y 313 nm, el sol entre 300 y 350 nm y el carbono entre 300 y 395 nm. Se debe considerar a luz ultravioleta solar entre 310 y 350 nm como efectivamente eritematosa.

Dependiendo de las fuentes de luz utilizadas para el

ensayo, los distintos resultados obtenidos"

Protectores solares. Desarrollo moderno

El más exitoso de los primeros años del siglo XX fue el producto "Ambre Solaire". En 1935, Eugene Schueller preparó un protector solar conteniendo salicilato de bencilo como filtro ultravioleta en un vehículo aceitoso. Schueller, quien fundó la empresa conocida hoy como L'Oreal, fue un maestro en publicidad. Utilizó los nuevos programas de radio y cartelera. A partir del momento que una piel bronceada fue sinónimo de salud, Schueller, produjo posters de mujeres bronceadas en bikini.

Posteriormente, I.G. Farben, patentó el ácido benmidazol sulfónico, que fue comercializado como "Delial". En 1939, Bachem y Fantus realizaron estudios espectroscópicos de compuestos individuales y posteriormente estudios biológicos, en humanos, muy limitados. La lanolina y la vaselina amarilla fueron los mas efectivos. El dióxido de titanio fue el polvo insoluble más eficiente. La esculina y el salicilato de metilo fueron más efectivos que el oleato de quinina.

En 1940, Henschke, estudió la transmisión de un gran número de materiales utilizados como filtros solares, a través de una capa de 0,01 mm de espesor. El informó que el porcentaje de transmisión para que sea efectivo contra el eritema o la pigmentación era de 436 nm. Entre los ungüentos, la crema marrón "Delial" y entre los aceites "Ultrazeozon" fueron los mas efectivos. El protector solar que fue durante muchos años mas popular en los Estados Unidos fue el desarrollado por Rothman y Rubin en 1942 conteniendo entre 10 y 15 % de ácido p-amino benzoico, primero en una base oleosa y luego en alcohol.

Henschke en 1940 realizó una compilación de espectros de absorción de protectores solares. Giese *et al.*, en 1950, informó una serie de 90 compuestos. Describieron el núcleo estructural de la mayor familia compuesta por 25 miembros y tabularon los coeficientes de extinción a 297 nm que se presumía como la longitud de onda que provocaba eritema.

En 1962, se observó la introducción de dos avan-

ces significativos en materiales y sus ensayos para protectores solares. Knox *et al* introdujeron a la benzofenona-3 que absorbe radiación UVB y UVA. La benzofenona-3 protegía significativamente la piel de ratón contra la fotocarcinogénesis y los efectos fotosensibilizantes de los psoralenos. Wiskermann y Heisen introdujeron el uso de la lámpara fría de Xenón de alta presión para los ensayos de piel. Ellos revisaron toda la experiencia existente sobre efectos biológicos de la radiación UVA, denominado reacciones polimórficas a la luz, y la fotosensibilización tóxica más significativa era producida con mayor frecuencia por la radiación UVA y UVB. Ellos recomendaron a la benzofenona-3, que se utilizaba en la industria para proteger las pinturas y los materiales de la destrucción de la radiación UVA. Su protector solar denominado "Controlatum" contenía 8% de benzofenona-3 y 10% de ácido o-amino benzoico (como filtro UVB) y se encontró que era altamente eficaz frente al eritema solar. También investigaron el fosfato de cloroquina, que absorbe a 370 nm.

En ese momento existían dos grandes problemas que impedían cualquier evaluación útil de la efectividad de los protectores solares. CIE, la Comisión internacional de Iluminación (de sus siglas en francés) estableció que la acción eritematosa se presentaba con un máximo en la radiación a 298 nm. De ahí a 325 nm cae la efectividad en 4 unidades logarítmicas. La efectividad del espectro solar comienza a 300 nm y aumenta rápidamente a 340 nm donde se establece una meseta en la radiación ultravioleta. Schulze fue el primero en calcular la efectividad relativa al eritema de la radiación solar. Integrando el espectro de la acción eritematosa junto con el espectro de la radiación solar, y demostró que la mayor efectividad para producir eritema se encontraba entre los 306 y los 310 nm. La fuente de radiación más comúnmente utilizada para evaluar la efectividad de los protectores solares era la luz de mercurio con un espectro entre 297,5 y 303 nm, esto indica que se obtenían resultados falsos. Schulze introdujo el concepto de FPS (Factor de Protección solar).

Fue el primero en determinar la dosis eritematosa mínima (DEM) para la piel humana y luego, a la mis-

ma persona se le determinada la DEM a la piel con protector solar. De esta manera obtuvo valores de efectividad razonablemente reproducibles. El concepto de FPS fue popularizado por Greiter quien también describió un método útil para determinar la resistencia al agua.

Existen evidencias suficientes de que la radiación UVA a 315-340 nm puede causar un daño crónico en la piel de personas sanas, suficientemente expuestas. A raíz de esto, la búsqueda de nuevos materiales que absorban en la zona UVA, se ha acelerado. Los últimos productos desarrollados son Avobenzona y Ecamsul. Para la fabricación de Protectores Solares, la Disposición ANMAT N° 2341/2002 (con la actualización de la Disp. ANMAT N° 309/2006) menciona el listado de filtros químicos y físicos aprobados para su utilización junto con los límites máximos permitidos. Es necesario destacar que existen listados similares de la FDA y de la Unión Europea, que contienen los filtros permitidos con sus límites máximos y las combinaciones permitidas. La FDA cita el listado de filtros permitidos en el 21 CFR Ch. 1(4-1-06 Edition) 352.10 Subpart B Active ingredients and 352.20 Permitted combinations of active ingredients. La EU menciona el listado de filtros permitidos en: COUNCIL DIRECTIVE of 27 July 1976 on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products, Annex VII (3.10:06) En 1976, se pensaba que con las herramientas existentes en ese momento, el aumento del conocimiento de la relación tiempo/dosis y del desarrollo de protectores solares más eficaces en el futuro la mayoría de los tipos de cáncer de piel se podrían prevenir. Lamentablemente, no se contaba con la perversidad de la naturaleza humana. La mayoría de las personas, a riesgo de padecer cáncer de piel, no usan protectores solares o se aplican la mitad de lo recomendado. La necesidad de protección frente al daño que puede provocar la radiación solar sobre la piel y los ojos ha existido desde la antigüedad. La piel blanca ha vuelto a ser moda. Dada la longevidad, el cáncer de piel debido a la insolación crónica se ha convertido en un problema mayor y la producción de los protectores solares en una industria muy importante.