



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΕΡΜΕΙΔΗ ΙΣΜΗΝΗ 5978

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ ΣΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΕΡΜΑΤΟΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ  
2023





ΕΡΜΕΙΔΗ ΙΣΜΗΝΗ  
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 5978

## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ ΣΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΕΡΜΑΤΟΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ

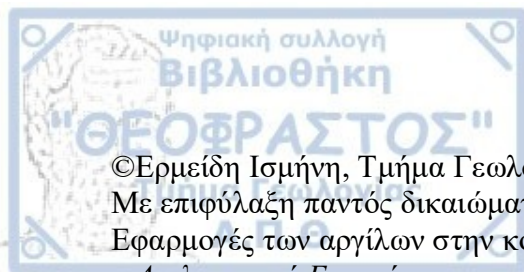
Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας, Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και  
Κοιτασματολογίας

### **Επιβλέπων**

Βασίλειος Μέλφος, Καθηγητής

©Ερμείδη Ισμήνη, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



©Ερμεΐδη Ισμήνη, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Κοιτασματολογίας, 2023  
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.  
Εφαρμογές των αργίλων στην κοσμητολογία και δερματοφαρμακολογία.  
– Διπλωματική Εργασία

©Ermeidi Ismini, School of Geology, Dept. of Mineralogy, 2023  
All rights reserved.  
Applications of clays in cosmetology and dermatopharmacology.  
– Bachelor Thesis

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.





## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....                                                                    | 1  |
| ABSTRACT .....                                                                    | 2  |
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....                                                                     | 3  |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....                                                                 | 4  |
| 2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΡΓΙΛΩΝ .....                                                       | 8  |
| 3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΡΓΙΛΩΝ.....                                                         | 10 |
| 4. ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ .....                              | 13 |
| 5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΡΓΙΛΩΝ ΣΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ .....                                      | 15 |
| 5.1 ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ.....                                                                | 15 |
| ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗΣ $[(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O]$ .....  | 15 |
| 5.2 ΤΑΛΚΗΣ $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ .....                                         | 18 |
| 5.3 ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ .....                                                             | 19 |
| ΜΟΣΧΟΒΙΤΗΣ $[KAl_2(AlSi_3)_{10}(OH)_2]$ .....                                     | 19 |
| 5.4 ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ .....                                        | 21 |
| 5.5 ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ $(AlH_9MO_{15}Si_4)$ .....                                      | 23 |
| 5.6 ΣΕΠΙΟΛΙΘΟΣ $(Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 6H_2O)$ .....                       | 25 |
| 5.7 ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ $(Mg_{0.7}(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O)$ ..... | 27 |
| 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....                                                             | 31 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....                                                                | 32 |



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### Εφαρμογές των αργίλων στην κοσμητολογία και δερματοφαρμακολογία

#### Ερμείδη Ισμήνη

Οι άργιλοι κατέχουν ύψιστη σημασία στον τομέα των καλλυντικών σκευασμάτων λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους και των ευεργετικών ιδιοτήτων τους για την περιποίηση της επιδερμίδας. Για αιώνες, η χρήση αργίλων ήταν άρρηκτα συνυφασμένη με εφαρμογές όπως η απολέπιση, η απορρόφηση και ο καθαρισμός. Στην παρούσα εργασία θα αναλυθεί εκτενώς η εφαρμογή τους στα καλλυντικά σκευάσματα, στα οποία ο άργιλος δρα ως φυσικός καθαριστής, απομακρύνοντας αποτελεσματικά τους ρύπους, την περίσσεια λιπαρότητας και τις τοξίνες από την επιφάνεια της επιδερμίδας. Η ήπια απολεπιστική της δράση βοηθά στην απομάκρυνση των νεκρών κυττάρων του δέρματος, προάγοντας μια πιο λεία και λαμπερή επιδερμίδα. Επιπλέον, η πλούσια σε μεταλλικά στοιχεία σύνθεση του, θρέφει και αναζωογονεί το δέρμα, προάγοντας μια υγιή λάμψη και βοηθώντας στη διατήρηση της ισορροπημένης ενυδάτωσης. Η επιτυχία της εφαρμογής του έγκειται στην κολλοειδή δομή που ενισχύει την υφή και τη σταθερότητα των καλλυντικών σκευασμάτων, εξασφαλίζοντας μια ομαλή και συνεπή εφαρμογή. Η ευελιξία και η αποτελεσματικότητά τους στην αντιμετώπιση διαφόρων προβλημάτων του δέρματος καθιστούν τους αργίλους απαραίτητα συστατικά στα σύγχρονα καλλυντικά, συμβάλλοντας σημαντικά στη συνολική αποτελεσματικότητα των προϊόντων περιποίησης του δέρματος.



## ABSTRACT

### **Applications of clay use in cosmetology and dermatopharmacology**

**Ermeidi Ismini**

Clays are of great importance in the field of cosmetic formulations due to their special characteristics and their benefits for the skin care. For centuries, the use of clays has been inextricably linked to applications such as exfoliation, absorption and cleansing. In this thesis, their application in cosmetic formulations, in which clay acts as a natural cleanser, effectively removing dirt, excess oil and toxins from the surface of the skin, are presented. Its gentle exfoliating action helps to remove dead skin cells, promoting a smoother and more radiant complexion. In addition, the mineral-rich composition of the clay nourishes and rejuvenates the skin, promoting a healthy glow and helping to maintain balanced hydration. The sure success of their application lies in their colloidal structure that enhances the texture and stability of cosmetic formulations, ensuring a smooth and consistent application. Their versatility and effectiveness in treating various skin problems make clays invaluable and indispensable ingredients in modern cosmetics, contributing significantly to the overall effectiveness of skin care products.



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

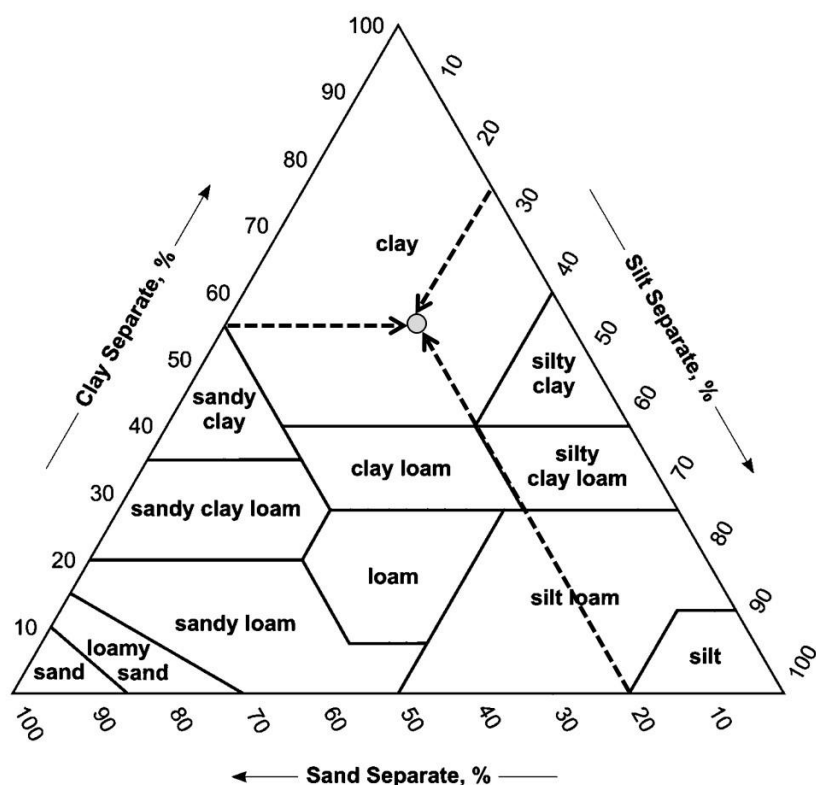
Το θέμα της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε από τον Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Βασίλειο Μέλφο τον Οκτώβριο του 2022.

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι η εκτενής ανάλυση των πλεονεκτημάτων της χρήσης αργίλων στα καλλυντικά σκευάσματα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Β. Μέλφο, που ήταν ο επιβλέπων της πτυχιακής αυτής εργασίας, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για την συνεχή στήριξη του με τις συμβουλές του κατά την συγγραφή αυτής της εργασίας.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι άργιλοι αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία των ιζηματογενών πετρωμάτων όπως αντίστοιχα η ιλύς και η άμμος (Εικ.1). Είναι ένα μαλακό, λεπτόκοκκο και φυσικό πέτρωμα με τη διάμετρο των κόκκων μικρότερη από 0,005mm, αποτελούμενο από σωματίδια τα οποία είναι διαμορφωμένα σε επίπεδα. Αποτελούνται από πυρίτιο, αργίλιο, οξυγόνο καθώς και σίδηρο, ασβέστιο, μαγνήσιο, κάλιο, νάτριο. Εκτός από τα αργιλικά ορυκτά, οι άργιλοι μπορούν επίσης να περιέχουν οργανικές ενώσεις, διαλυτά άλατα, σωματίδια χαλαζία, πυρίτη, ασβεστίτη, άλλα μη αργιλικά ορυκτά και άμορφα συστατικά (Auerbach et al., 2004). Υπάρχουν σε αφθονία στη φύση και σχηματίζονται από την αποσάθρωση των πετρωμάτων σε βάθος χρόνου. Η σημασία τους έγκειται στις πολυάριθμες εφαρμογές τόσο βιομηχανικές και εμπορικές όσο και φαρμακευτικές και περιβαλλοντικές.

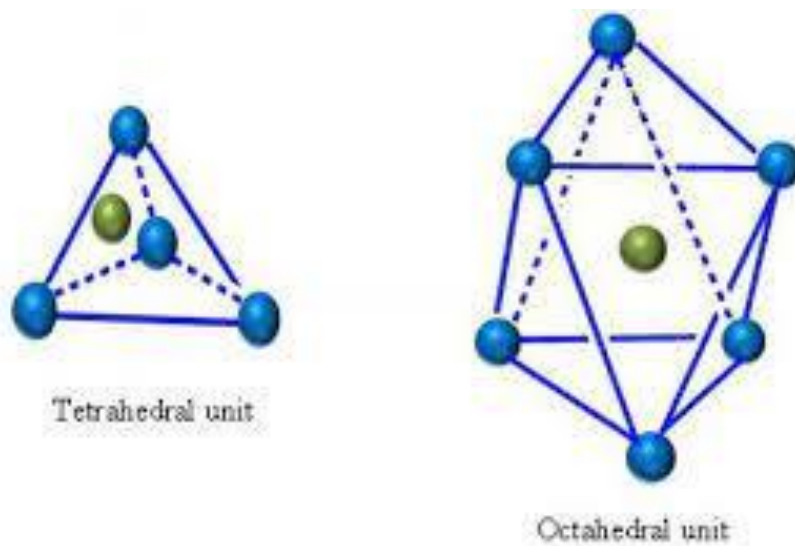


Εικ.1. Τριγωνικό διάγραμμα υφής εδάφους (Groenendyk, Ferré, Thorp, & Rice, 2015)

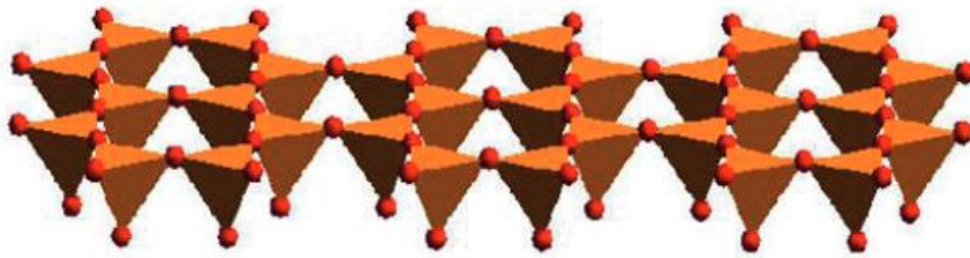
Η χρήση των αργίλων στην κοσμητολογία χρονολογείται από τους προϊστορικούς χρόνους όπου οι *Homo Erectus* και οι *H. Neanderthalensis* χρησιμοποιούσαν όχρα για να

καταπραΰνουν πληγές και ερεθισμούς του δέρματος (Carretero, 2002). Έπειτα, θεραπευτές και επιστήμονες, όπως ο Ιπποκράτης και ο Αριστοτέλης, τις ταξινομήσαν ανάλογα με τις ιδιότητες και τη σύστασή τους. Αρχικά, η εφαρμογή των αργίλων είχε κυρίως καταπραΰντικό και θεραπευτικό χαρακτήρα ωστόσο σύντομα εξελίχθηκε σε συστατικό για καλλυντικά σκευάσματα, κυρίως στην αρχαία Αίγυπτο. Ο πρώτος ορισμός της αργίλου δόθηκε το 1546 από τον Georgius Agricola, ενώ στη συνέχεια τροποποιήθηκε πολλές φορές με τον τωρινό ορισμό να έχει διαμορφωθεί από τη Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) και Clay Minerals Society (CMS). Σύμφωνα με τις τελευταίες, άργιλος είναι ένα φυσικής προέλευσης υλικό το οποίο αποτελείται κυρίως από λεπτόκοκκα ορυκτά και με την παρουσία νερού εμφανίζει πλαστικότητα ενώ όταν ξηραίνεται γίνεται σκληρό.

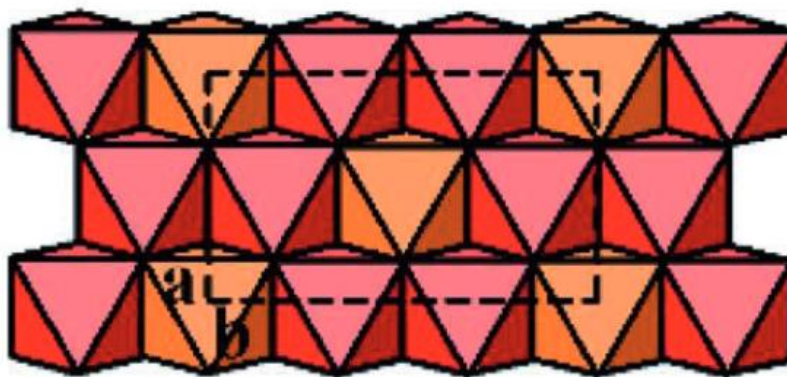
Η βασική κρυσταλλική δομή των αργίλων αποτελείται είτε από τετράεδρο πυριτίου - οξυγόνου (ένα άτομο πυριτίου περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου) είτε οκτάεδρο αλουμινίου ή μαγνησίου (ένα άτομο αλουμινίου ή μαγνησίου που περιβάλλεται από έξι υδροξύλια) όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Για τη δημιουργία τετραεδρικού φύλλου (Εικ. 3), απαιτείται ο διαμοιρασμός τριών οξυγόνων ενός τετραέδρου με τα τρία πλησιέστερα. Από την ισομορφική αντικατάσταση του αργιλίου ( $Al^{3+}$ ) στη θέση του πυριτίου ( $Si^{4+}$ ) το τετραεδρικό φύλλο είναι αρνητικά φορτισμένο (Εικ. 2). Αντίστοιχα, ανάλογα με το σθένος του ιόντος, σχηματίζονται είτε δι-οκτάεδρα (όταν κυριαρχεί το αργίλιο) είτε τρι-οκτάεδρα (όταν κυριαρχεί το μαγνήσιο) (Εικ. 4).



Εικ.2. Δομή τετραέδρου και οκταέδρου (Kumari & Mohan, 2021).

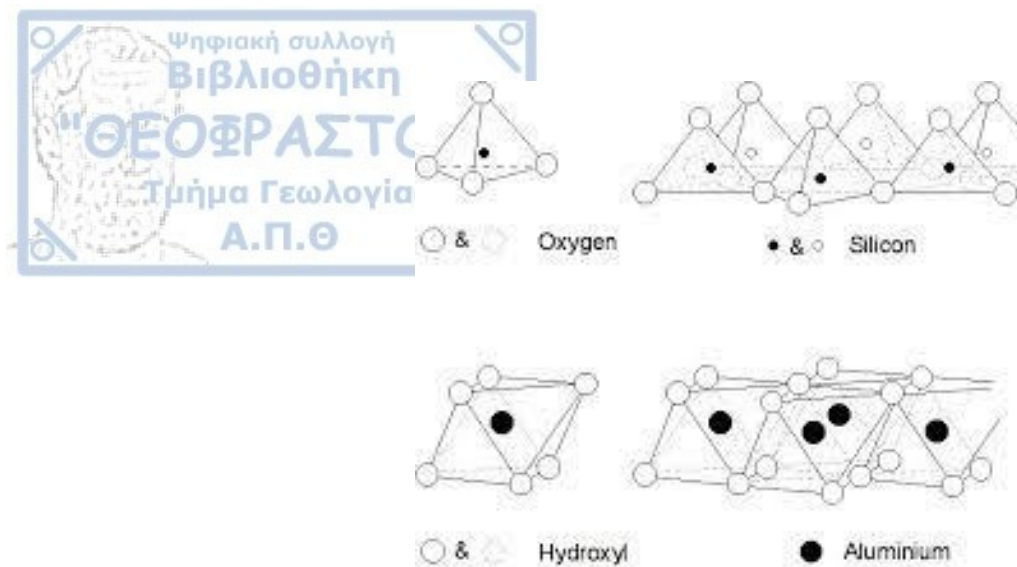


Εικ.3. Διάταξη τετραεδρικών μονάδων για το σχηματισμό του τετραεδρικού φύλλου (Kumari & Mohan, 2021).



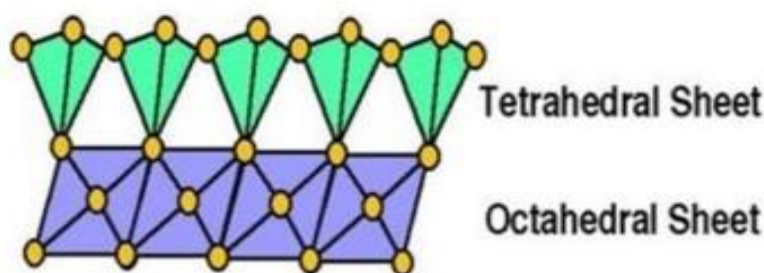
Εικ.4. Διάταξη οκταεδρικών μονάδων για το σχηματισμό του οκταεδρικού φύλλου (Kumari & Mohan, 2021).

Η έννοια της ισομορφικής αντικατάστασης θεωρείται πολύ θεμελιώδης και αντιπροσωπευτική για τις ιδιότητες και την αναγνώριση του εκάστοτε αργιλικού ορυκτού. Λόγω της διάβρωσης, λαμβάνουν χώρα ιοντικές αντικαταστάσεις με ιόντα παρόμοιων μεγεθών και ιοντικών ακτίνων στα αντίστοιχα τετραεδρικά ή οκταεδρικά φύλλα. Χαρακτηριστικότερη είναι η αντικατάσταση του  $\text{Si}^+$  (0.041 Ionic radius / nm) από το  $\text{Al}^{3+}$  (0.050 Ionic radius / nm) στο τετράεδρο κατά την οποία δε μεταβάλλεται η κρυσταλλική δομή (Εικ.5). Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται αρνητικό φορτίο. Αντίστοιχα, στο οκτάεδρο συχνή είναι η αντικατάσταση  $\text{Al}^{3+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  από τα κατιόντα  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ . Στην περίπτωση της αντικατάστασης ενός ιόντος χαμηλότερου σθένους από ένα υψηλότερου δημιουργείται θετικό φορτίο (πχ αντικατάσταση  $\text{Fe}^{2+}$  από  $\text{Fe}^{3+}$ ). Λόγω των προαναφερθείσαντων αντικαταστάσεων οι άργιλοι εμφανίζονται γενικά αρνητικά φορτισμένες.



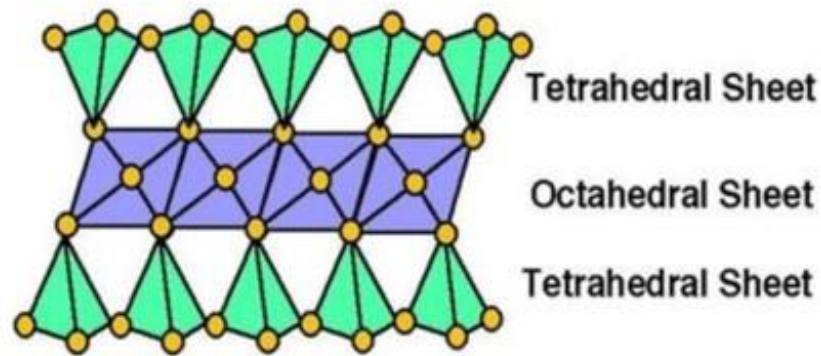
Εικ. 5. Παραδείγματα ισομορφικής αντικατάστασης στο τετράεδρο και οκτάεδρο αντίστοιχα (Genedy, Stormont, Matteo, & Taha, 2014)

Η ταξινόμηση των αργίλων οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην κοσμητολογία βασίζεται στη δομή και στις ιδιότητες τους. Έτσι, οι βασικές ομάδες των αργιλικών ορυκτών είναι Καολινίτες, Σμεκτίτες, Βερμικουλίτες, Ιλλίτες και Χλωρίτες. Ωστόσο, δόκιμη θεωρείται και η ταξινόμηση ανάλογα με τη διάταξη των κρυσταλλικών δομών τους και την αναλογία των τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων βάσει των οποίων κατηγοριοποιούνται σε τύπους 1:1, 2:1 και 2:1:1. Στα αργιλικά ορυκτά τύπου 1:1, κάθε στοιβάδα αποτελείται από ένα τετραεδρικό φύλλο που ακολουθείται από ένα οκταεδρικό φύλλο, και γι' αυτό η αναλογία είναι 1:1 (Εικ 6). Το τετραεδρικό φύλλο αποτελείται από άτομα πυριτίου (Si) και οξυγόνου (O) διατεταγμένα σε τετραεδρική δομή. Το οκταεδρικό φύλλο αποτελείται από άτομα αλουμινίου (Al) και οξυγόνου (O) διατεταγμένα σε οκταεδρική δομή. Αυτές οι στοιβάδες συνδέονται συνήθως μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals.



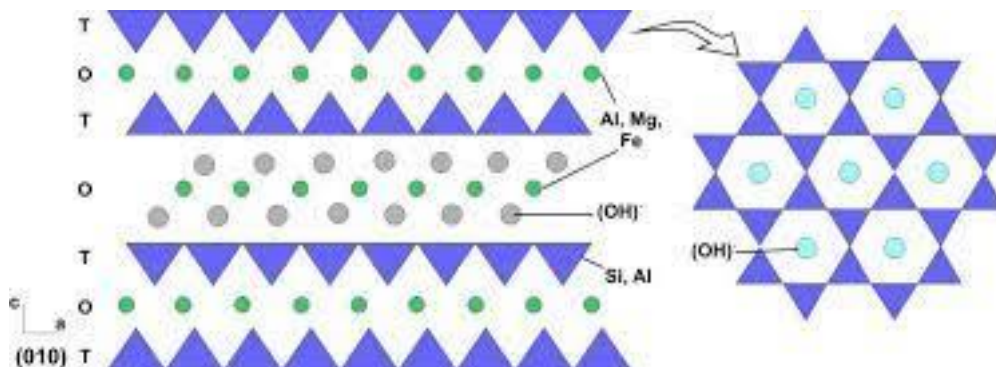
Εικ.6. Δομή τύπου 1:1 αργιλικών ορυκτών (Marchuk, S., 2015).

Αντίστοιχα, στα αργιλικά ορυκτά τύπου 2:1, κάθε στοιβάδα αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα που ακολουθούνται από ένα οκταεδρικό φύλλο με αποτέλεσμα την αναλογία 2:1 (Εικ.7). Αυτές οι στοιβάδες στοιβάζονται μεταξύ τους και η δομή σταθεροποιείται από ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Οι χώροι μεταξύ των στοιβάδων έχουν την ικανότητα να διαστέλλονται και να συστέλλονται επιτρέποντας την εισαγωγή ιόντων και μορίων νερού. Η πιο διαδεδομένη ομάδα αργίλων με αναλογία 2:1 είναι αυτή των σμεκτιτών.



Εικ 7. Δομή 2:1 αργιλικών ορυκτών (Marchuk, S., 2015).

Τέλος, την πιο σύνθετη δομή την εμφανίζουν τα 2:1:1 αργιλικά ορυκτά, γνωστά και ως ορυκτά του χλωρίτη. Κάθε στοιβάδα αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα που ακολουθούνται από ένα οκταεδρικό φύλλο και ένα δεύτερο τετραεδρικό φύλλο όπως φαίνεται στην Εικόνα 8. Οι άργιλοι χλωρίτη χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη πολυπλοκότητα των στρωμάτων τους σε σύγκριση με τους άλλους τύπους αργιλικών ορυκτών και είναι και οι πιο δυσεύρετοι με την πλειονότητα να εμφανίζεται σε μεταμορφωμένα πετρώματα.



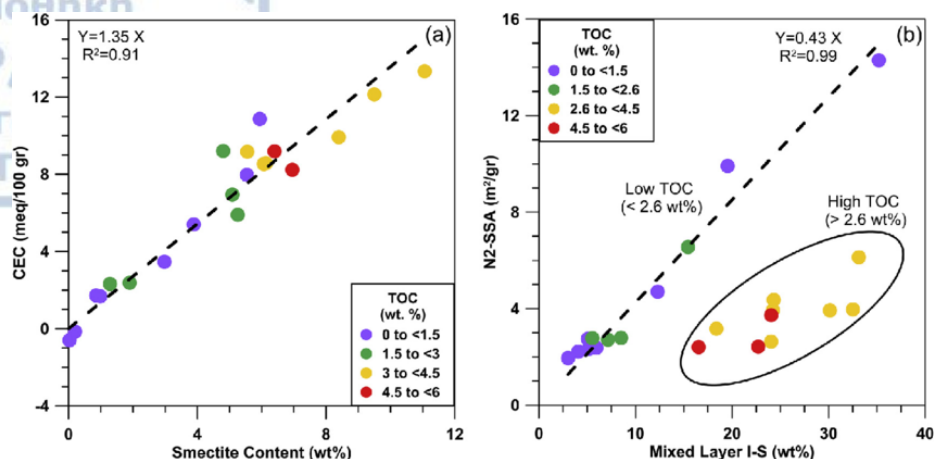
Εικ 8. Δομή 2:1:1 αργιλικών ορυκτών (Deer et al., 1992).

### 3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΡΓΙΛΩΝ

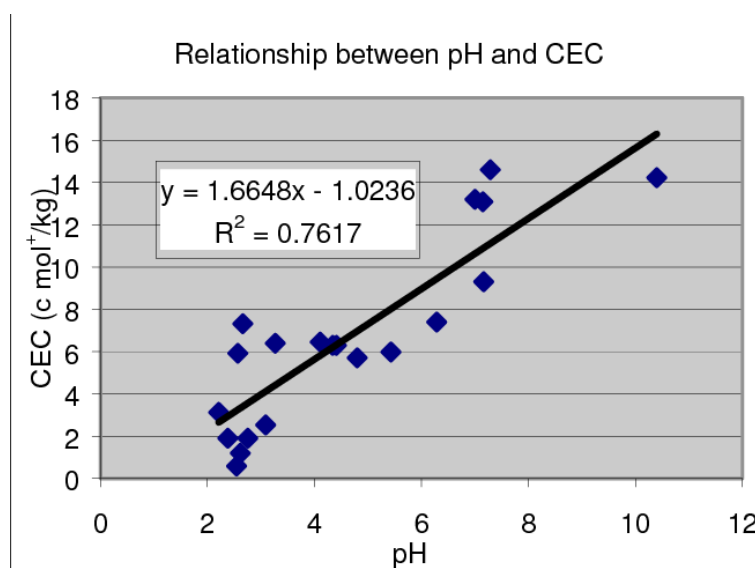
Οι άργιλοι παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων οι οποίες οφείλονται στην πολυεπίπεδη κρυσταλλική δομή τους καθώς και στα μικρού μεγέθους σωματίδιά τους. Όπως προαναφέρθηκε, οι άργιλοι λόγω της ισόμορφης υποκατάστασης έχουν αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες. Συνεπώς, τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια προσελκύουν θετικά φορτισμένα ιόντα όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, κάλιο και αμμώνιο. Υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cation-exchange capacity, CEC) συναντάται κυρίως στους σμεκτίτες λόγω της δομής τους ενώ είναι ανάλογη με το pH (Εικ.10). Έτσι, ενώ ο καολινίτης διαθέτει αρνητικά φορτία λόγω ισομορφικών υποκαταστάσεων, η κρυσταλλική δομή του δεν προσφέρει τόσο πολύ χώρο για τη συγκράτηση κατιόντων σε σύγκριση με τους επεκτατικούς χώρους μεταξύ των στρωμάτων που βρίσκονται στις αργίλους σμεκτίτη όπως φαίνεται στον Πίνακα 1 και στην Εικόνα 9.

| Cation-exchange capacities and specific surface areas of clay minerals |                                                                      |                                                   |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| mineral                                                                | cation-exchange capacity at pH 7<br>(milliequivalents per 100 grams) | specific surface area<br>(square metres per gram) |
| kaolinite                                                              | 3–15                                                                 | 5–40                                              |
| halloysite (hydrated)                                                  | 40–50                                                                | 1,100*                                            |
| illite                                                                 | 10–40                                                                | 10–100                                            |
| chlorite                                                               | 10–40                                                                | 10–55                                             |
| vermiculite                                                            | 100–150                                                              | 760*                                              |
| smectite                                                               | 80–120                                                               | 40–800                                            |
| palygorskite-sepiolite                                                 | 3–20                                                                 | 40–180                                            |
| allophane                                                              | 30–135                                                               | 2,200                                             |
| imogolite                                                              | 20–30                                                                | 1,540                                             |

Πίνακας 1. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ειδική επιφάνεια διαφόρων αργιλικών ορυκτών (Kumari & Mohan, 2021)

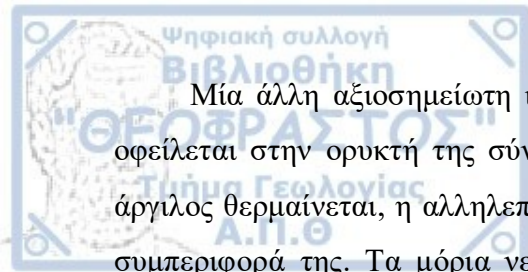


Εικ.9. Μεταβολή CEC σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε σμεκτίτες (Saidian, Godinez, & Prasad, 2016).



Εικ. 10. Μεταβολή CEC σε σχέση με το pH (Jayasekera, Mewett, & Hall, 2004).

Επιπρόσθετα, δύο σημαντικές αλληλένδετες ιδιότητες που εμφανίζει η άργιλος είναι η συνοχή και η πλαστικότητα. Η συνοχή της αργίλου προκύπτει από την έλξη μεταξύ των λεπτών σωματιδίων της λόγω των ηλεκτροστατικών φορτίων και των δυνάμεων Van der Waals. Αυτές οι δυνάμεις πρόσφυσης οδηγούν τα σωματίδια να προσκολλώνται μεταξύ τους, σχηματίζοντας μια συνεκτική μάζα. Όταν εισάγεται νερό, δρα ως λιπαντικό, διευκολύνοντας την κίνηση των σωματιδίων και μειώνοντας την τριβή. Αυτή η συνοχή προσδίδει στον άργιλο την ικανότητά του να συγκρατείται, ωστόσο η πλαστικότητα είναι αυτή που προχωράει την ιδιότητα περαιτέρω. Η πλαστικότητα αναδύεται καθώς το νερό αλληλοεπιδρά με τα συνεκτικά σωματίδια του πηλού, δημιουργώντας μια εύπλαστη ουσία που μπορεί να διαμορφωθεί και να φορμαριστεί. Η συνέργεια της συνοχής και της πλαστικότητας παρέχει στον πηλό τη μοναδική ικανότητα να μετατρέπεται από την εύπλαστη κατάσταση σε σκληρή.



Μία άλλη αξιοσημείωτη ιδιότητα της αργίλου είναι η θερμική σταθερότητα η οποία οφείλεται στην ορυκτή της σύνθεση και την περίπλοκη κρυσταλλική της δομή. Καθώς η άργιλος θερμαίνεται, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ορυκτών συστατικών της μεταβάλλει τη συμπεριφορά της. Τα μόρια νερού που συχνά παγιδεύονται μεταξύ των στρωμάτων των ορυκτών της αργίλου αρχίζουν να εξατμίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η αφυδάτωση προκαλεί δομικές αλλαγές στο κρυσταλλικό πλέγμα της αργίλου, οδηγώντας στη μετατροπή των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της. Η μετάβαση περιλαμβάνει την κατάρρευση των στρωμάτων νερού και την αναδιάταξη των ορυκτών δεσμών, με αποτέλεσμα τη σκλήρυνση και τη σταθεροποίηση της αργιλικής μάζας, σχηματίζοντας ένα στερεό υλικό με αυξημένη αντοχή και ανθεκτικότητα, καθιστώντας το πολύτιμο για εφαρμογές όπως η κεραμική και τα δομικά υλικά. Η θερμική σταθερότητα του πηλού αποτελεί απόδειξη της ικανότητάς του να προσαρμόζεται και να μετασχηματίζεται υπό διαφορετικές συνθήκες, προσφέροντας μια γέφυρα μεταξύ της πλαστικής και της στερεάς του κατάστασης.

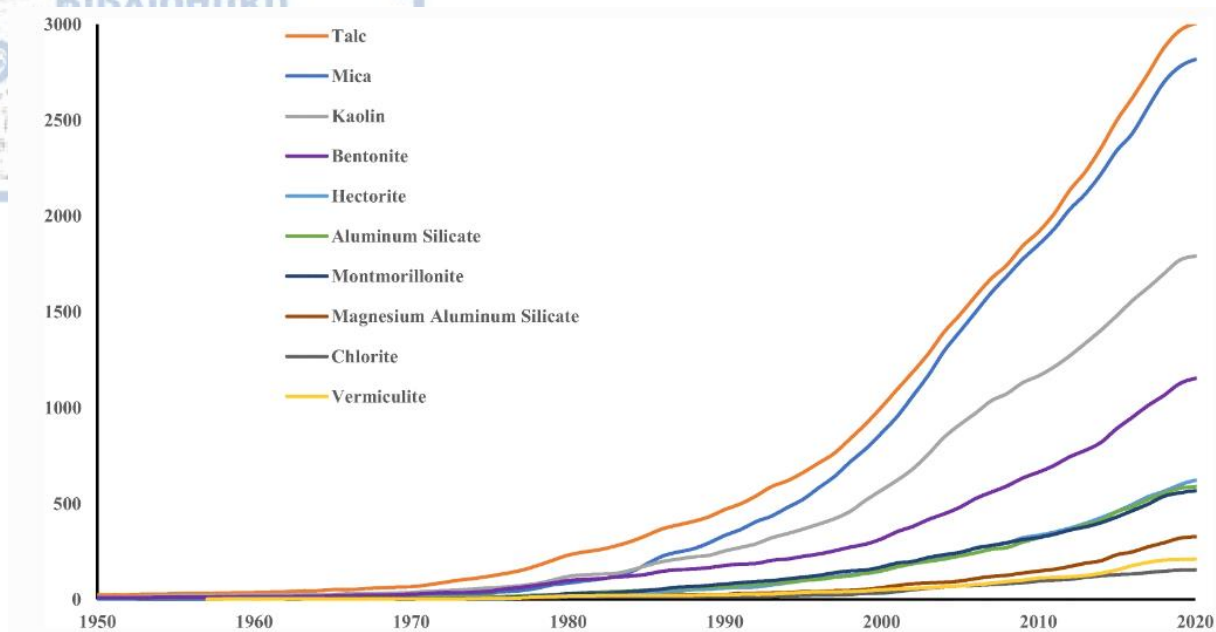
#### 4. ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ

Οι άργιλοι, προκειμένου να θεωρηθούν κατάλληλοι για εφαρμογή στην κοσμητολογία πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις. Αρχικά, απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η διαβροχή. Διαβροχή είναι η ιδιότητα της αλληλεπίδρασης δύο σωμάτων (υγρών ή αέριων) με στερεή επιφάνεια όταν αυτά έρθουν σε επαφή. Επίσης, η καθαρότητα των αργίλων αποτελεί παράγοντα κρίσιμης σημασίας για τη χρήση τους. Οι προσμίξεις και οι ακαθαρσίες μπορούν όχι μόνο να μειώσουν την αποτελεσματικότητα της αργίλου αλλά και να οδηγήσουν σε ερεθισμούς του δέρματος ή αλλεργικές αντιδράσεις στους χρήστες. Οι καλλυντικοί άργιλοι υψηλής ποιότητας θα πρέπει να είναι απαλλαγμένοι από επιβλαβείς ουσίες, όπως βαρέα μέταλλα, μικροβιακές προσμίξεις και ρύπους και πριν χρησιμοποιηθούν στην κοσμητολογία διενεργούνται κατάλληλες εργαστηριακές εξετάσεις που ελέγχουν και πιστοποιούν την καθαρότητά τους.

Ζωτικής σημασίας παράγοντες για χρήση στις καλλυντικές συνθέσεις είναι η υφή και η συνοχή των αργίλων. Οι καλλυντικοί άργιλοι πρέπει να έχουν λεπτή, λεία υφή που επιτρέπει την εύκολη ανάμειξη με άλλα συστατικά. Αυτή η υφή εξασφαλίζει ότι η άργιλος μπορεί να εφαρμοστεί ομοιόμορφα στο δέρμα και να παρέχει μια ευχάριστη αίσθηση στους χρήστες. Η συνοχή του πηλού θα πρέπει επίσης να είναι σταθερή, αποτρέποντας την ξήρανση ή την υπερβολική πήξη του κατά την αποθήκευση.

Επιπρόσθετα, προκειμένου η δράση τους να χαρακτηριστεί αποτελεσματική είναι απαραίτητο να απορροφούν τα περιττά έλαια και τους ρύπους από το δέρμα χωρίς να προκαλούν υπερβολική ξηρότητα. Ο καολίνης και ο μοντμοριλλονίτης, που θα αναλυθούν εκτενώς στη συνέχεια, είναι γνωστοί για την ήπια απορροφητικότητά τους, γεγονός που τους καθιστά κατάλληλους για χρήση σε διάφορα προϊόντα περιποίησης του δέρματος, όπως μάσκες και καθαριστικά. Επιπλέον, η άργιλος θα πρέπει να συμβάλλει στη διατήρηση της φυσικής ισορροπίας της υγρασίας του δέρματος, αποτρέποντάς το από το να γίνει υπερβολικά ξηρό ή αφυδατωμένο.

Ειδικότερα τις τελευταίες δεκαετίες, η συμμετοχή των αργίλων στα καλλυντικά σκευάσματα έχει εισαχθεί δυναμικά στο χώρο, με πληθώρα εταιρειών να τις εισαγάγει στα πλαίσια του οικολογικού καταναλωτισμού. Με τον τάλκη και τις μαραμαρυγίες να εμφανίζουν τις πιο ραγδαίες αυξήσεις στις εφαρμογές (Εικ.11.), ακολουθεί πληθώρα αργίλων που θα εξεταστούν εκτενώς στη συνέχεια.



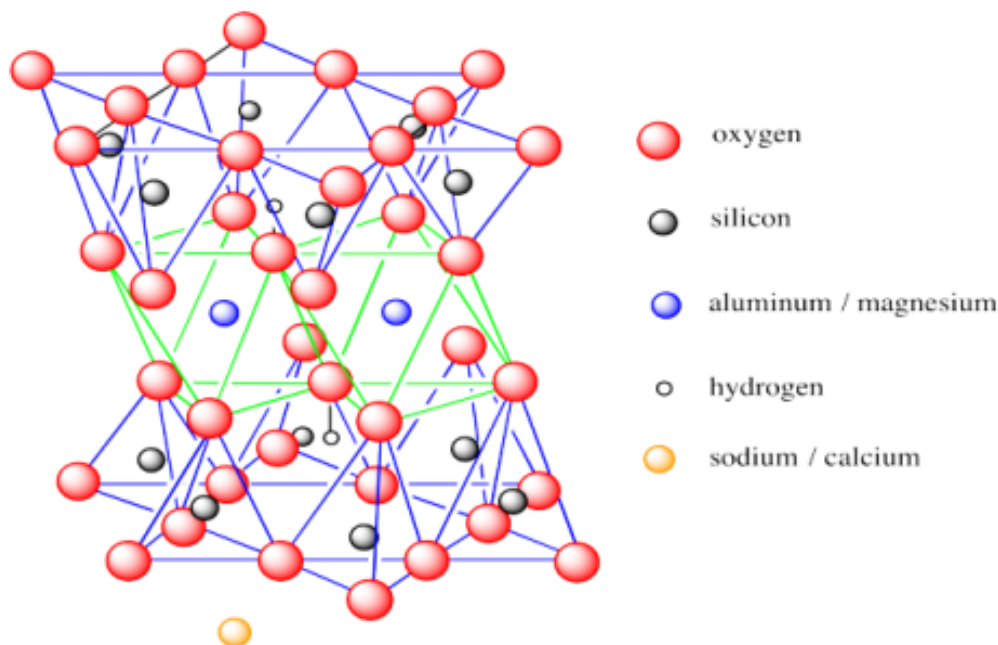
Εικ.11. Τάσεις των δέκα πρώτων αργίλων που περιλαμβάνονται στις αιτήσεις διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας για καλλυντικά (κατά την περίοδο 1950-2020) (Viseras et al., 2021).

## 5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΡΓΙΛΩΝ ΣΤΗΝ ΚΟΣΜΗΤΟΛΟΓΙΑ

### 5.1 ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ

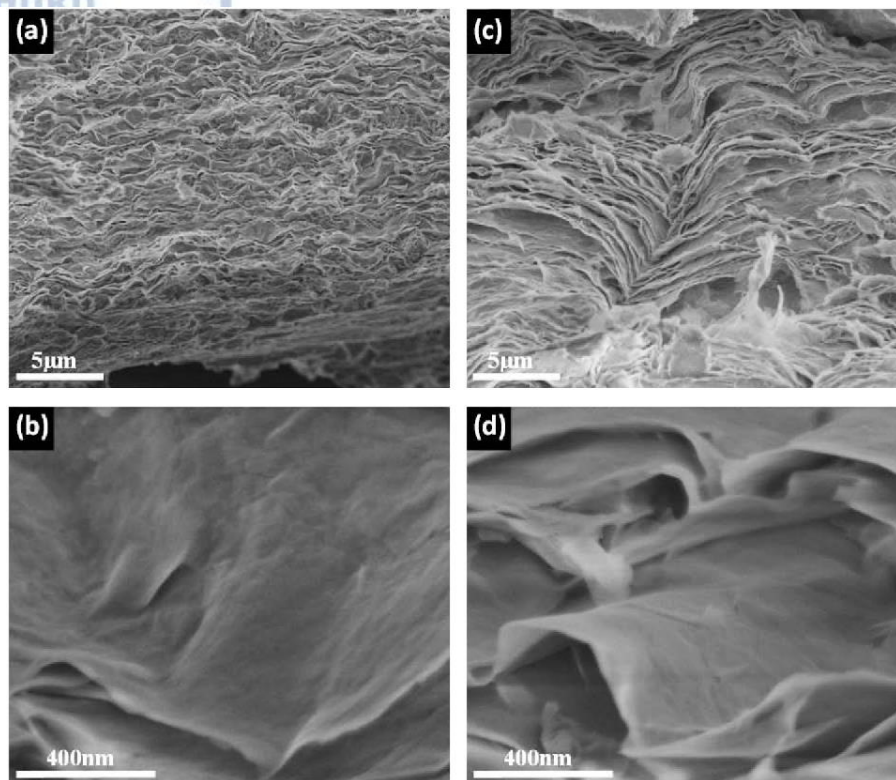
#### MONTMORILLONΙΤΗΣ $[(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ .

Με προέλευση από την περιοχή Μονμοριγιόν (Montmorillon) της Γαλλίας, ο Μοντμοριλλονίτης ανήκει στην ομάδα των φυλλοπηριτικών και πιο συγκεκριμένα των σμεκτιτών. Το χρώμα του ποικίλει από λευκό, κίτρινο έως πράσινο, ενώ σπανίως μπορεί να εμφανίζεται ανοιχτός ροζ έως κόκκινο. Ορισμένες φορές παρεμβάλλεται ιλλίτης ανάμεσα του ενώ το Ph του κυμαίνεται από 4,3 έως 6. Δομικά, αποτελείται από ένα οκταεδρικό φύλλο ( $\text{AlO}_6$ ) ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα ( $\text{SiO}_4$ ), οι κορυφές των οποίων ενώνονται με δεσμούς Van der Waals (Εικ.12)



Εικ.12. Δομή του μοντμοριλλονίτη (Schaller, 2020)

Μεταξύ των αργίλων, ο μοντμοριλλονίτης έχει την υψηλότερη ικανότητα ιοντοανταλλαγής (έως 150 meq/100g). Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην πολυεπίπεδη δομή του καθώς και στα αρνητικά φορτία στην επιφάνεια. Η υψηλή CEC σε συνδυασμό με τις ασθενείς ενώσεις μεταξύ των φύλλων, επιτρέπει τόσο στο νερό όσο και στα ιόντα υποκατάστασης να διεισδύσουν στο μοριακό χώρο σε ενδιάμεσες στοιβάδες, συμβάλλοντας στην τόσο στη διόγκωση όσο και στην προσρόφηση (Εικ.13). Κατά τη διόγκωση, σχηματίζεται μια δομή συμπυκνώματος με καλά καθορισμένες ρεολογικές ιδιότητες και ψευδοπλαστική συμπεριφορά (Viseras et al., 2007).



Εικ. 13. Δομή του μοντμοριλλονίτη σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Mouzon, Bhuiyan, & Hedlund, 2016)

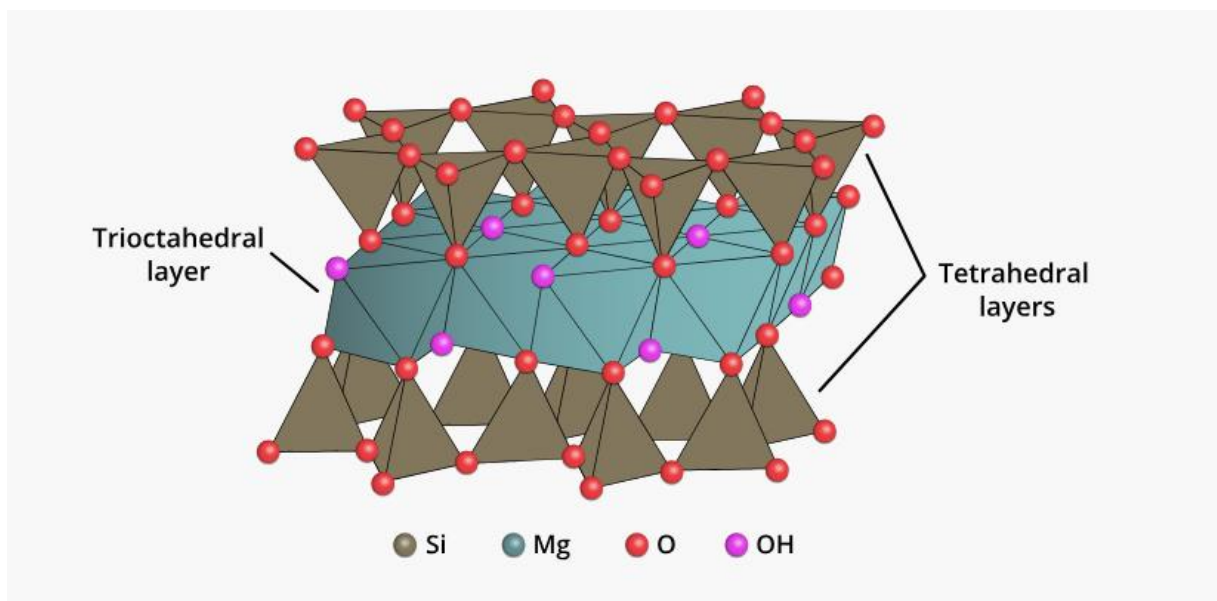
Τόσο τα παραπάνω χαρακτηριστικά όσο και ο μη τοξικός χαρακτήρας του, τον καθιστούν ικανό για χρήση σε καλλυντικά σκευάσματα όπως εκείνα που επιτυγχάνουν βαθύ καθαρισμό. Κατά την εφαρμογή του μοντμοριλλονίτη στο δέρμα, διευρύνονται οι πόροι του, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των επιφανειακών υπολειμμάτων, της λιπαρότητας και εξαγωγή των εγκλωβισμένων ακαθαρσιών, του σμήγματος καθώς και των τοξινών, συμβάλλοντας στον περιορισμό των εξανθημάτων. Αξιοσημείωτη είναι και η προστασία που παρέχει έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας όταν σχηματίζει ενώσεις με οργανικές ουσίες. Το μεθυλικό θεικό άλας N-methyl-8-hydroxy, γνωστό για τις αντηλιακές του ιδιότητες, προσροφάται στον μοντμοριλλονίτη και επειδή η αποβολή του είναι δυσμενής στο θαλασσινό νερό καθιστά τον μοντμοριλλονίτη αποτελεσματικό για χρήση σε αντηλιακά προϊόντα.

Επιπρόσθετα, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι η χρήση μοντμοριλλονίτη μπορεί να συμβάλλει στην παραγωγή του κολλαγόνου. Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνά μελετήθηκαν στο εργαστήριο οι μεταβολές που προκάλεσε ο πηλός μοντμοριλλονίτη, δείγμα του οποίου εμφυτεύτηκε σε κατάλληλες τομές της πλάτης των αρουραίων, σε αποστειρωμένη μορφή. Οι

μετρήσεις έδειξαν ότι τα δείγματα αργίλου επέφεραν μία αξιοσημείωτη αύξηση που αφορά το σχετικό δείκτη του ρυθμού σύνθεσης κολλαγόνου ( $5.4 \pm 0.6$ ) σε σχέση με τον αντίστοιχο δείκτη της ομάδας ελέγχου ( $2.9 \pm 0.4$ ) καθώς και με τον αντίστοιχο δείκτη της ομάδας που δέχτηκε στις δερματικές εγκοπές της αποστειρωμένη άμμο αντί για άργιλο.

Η εφαρμογή του μπεντονίτη, αργλικού πετρώματος που περιέχει τουλάχιστον 80% μοντμοριλλονίτη, αποτυπώνεται σε 1151 φόρμουλες καλλυντικών σκευασμάτων εκ των οποίων οι 46 σχετίζονται με το Quaternium-18 bentonite (Viseras et al., 2021), προϊόν αντίδρασης μπεντονίτη με Quaternium-18 (τεταρτοταγές), σύμπλοκες ενώσεις αμμωνίου του οποίου τα τέσσερα άτομα του κατιόντος αμμωνίου έχουν αντικατασταθεί από πολυμερή οργανικά υπολείμματα. Με την προσθήκη της προαναφερθείσας ένωσης, επιτυγχάνεται η αύξηση του ιξώδους διότι δεσμεύονται τα μόρια του ελεύθερου νερού, ενώ ταυτόχρονα τα σωματίδια του μπεντονίτη συγκεντρώνονται εξωτερικά από τις σταγόνες των γαλακτωμάτων περιορίζοντας την διεπιφανειακή τάση μεταξύ των δύο υγρών φάσεων (ελαίου και νερού) συνεπώς λειτουργεί ως πυκνωτικός παράγοντας (Viseras et al., 2021) ή αλλιώς γαλακτοματοποιητής.

Ο τάλκης είναι ένα πυριτικό ορυκτό του μαγνησίου ενώ μπορεί να περιέχει ίχνη από αργίλιο και σίδηρο. Η μοριακή δομή του αποτελείται από στρώματα τετραέδρων και οκταέδρων πυριτίου-οξυγόνου. Τα τετραεδρικά στρώματα αποτελούνται από άτομα πυριτίου συνδεδεμένα με άτομα οξυγόνου, σχηματίζοντας μια δομή που μοιάζει με φύλλο. Τα στρώματα αυτά διαδέχονται οκταεδρικά στρώματα που περιέχουν άτομα μαγνησίου που περιβάλλονται από ομάδες υδροξειδίου (Εικ. 14). Ασθενείς δυνάμεις van der Waals συγκρατούν αυτά τα στρώματα μεταξύ τους. Περιστασιακά, μόρια νερού είναι παρόντα στη δομή, συνήθως συνδεδεμένα με τις ομάδες υδροξειδίου. Αυτή η διάταξη των στρωμάτων επιτρέπει στον τάλκη να εμφανίζει τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της απαλότητας και της λιπαντικότητάς του. Διαχωρίζεται εύκολα σε λεπτά φύλλα που μπορούν να γλιστρούν το ένα πάνω στο άλλο, ενώ το καθαρό του φορτίο είναι ουδέτερο.



Εικ. 14. Δομή του τάλκη (Oliviera & Paiva, 2017)

Ο τάλκης, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει, είναι ο ευρύτερα εφαρμοσμένος άργιλος στον τομέα της δερματοφαρμακολογίας με τα καλλυντικά σκευάσματα στα οποία περιλαμβάνεται να ξεπερνά σε αριθμό τα 3.000 (Viseras et al., 2021). Συνήθως, περιέχεται σε σκευάσματα ξηρών φάσεων σε αντιδιαστολή με την πληθώρα των

αργίλων που εντοπίζονται σε υγρά μίγματα (περίπου το 57% περιέχεται σε ξηρή φάση). Πρόσφατες εφαρμογές έχουν επίσης διερευνήσει τις δυνατότητες του τάλκη ως ενισχυτή χρώματος. Γενικότερα, εξυπηρετεί πολλαπλές λειτουργίες στα καλλυντικά σκευάσματα, συμπεριλαμβανομένων των αποτελεσμάτων αδιαφάνειας, της προστασίας του δέρματος και των λειαντικών και προσροφητικών ιδιοτήτων του στα προϊόντα ξυρίσματος. Το νανοσωματιδιακό συνθετικό τάλκ, όταν συνδυάζεται με νανοσωματιδιακό διοξείδιο του πυριτίου, έχει χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό υλικό για πολυμερή ή ως μέσο προσρόφησης παραγόντων υπερϊώδους προστασίας σε αντηλιακά σκευάσματα. Επιπλέον, με την ιδιότητα να απορροφά περίσσεια λιπαρότητα, εμφανίζεται και σε πολλά προϊόντα περιποίησης μαλλιών.

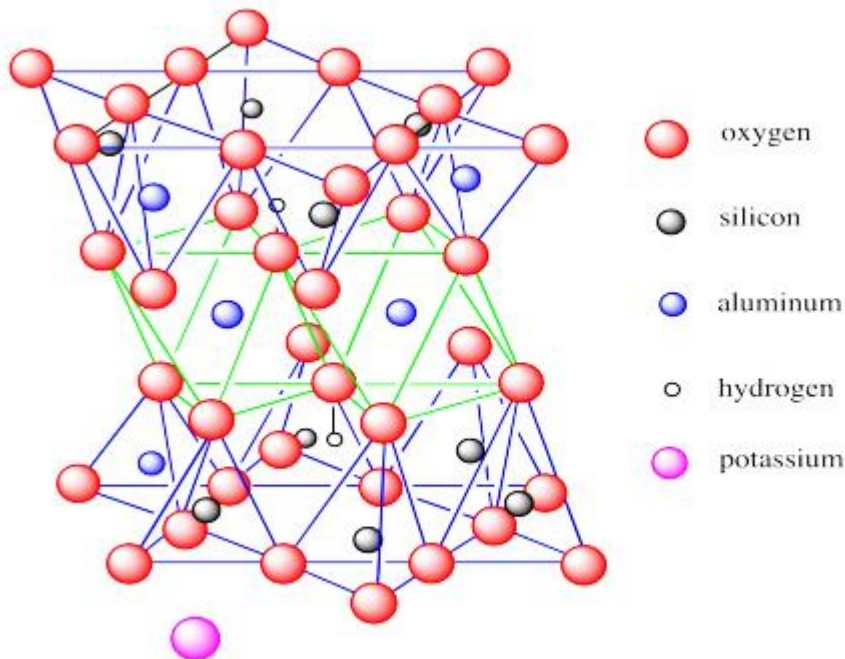
Ωστόσο, παρόλες τις ευεργετικές του ιδιότητες ο τάλκης εμφανίζει διττή φύση. Μετά από εργαστηριακές μελέτες διαπιστώθηκε ότι ο τάλκης είναι πιθανόν να περιλαμβάνει αμίαντο και πιο συγκεκριμένα τρεμολίτη και ανθοφυλλίτη στο πλέγμα του, ουσίες καρκινογόνες για τον άνθρωπο. Εκτεταμένη έκθεση στον αμίαντο είναι πιθανόν να προκαλέσει πληθώρα προβλημάτων όπως η αμιάντωση, καρκίνο στους πνεύμονες, καρκίνο στις ωοθήκες και μεσοθηλίωμα. Συγκεκριμένα, η εισπνοή του είναι η αιτία των κινδύνων αυτών, εντούτοις η χρήση του σε καλλυντικά σκευάσματα υγρής μορφής δεν έχει αποδειχθεί ότι προσβάλλει τον ανθρώπινο οργανισμό. Αν και έχουν διεξαχθεί πληθώρα μελετών που να αποδεικνύουν την επικινδυνότητα της εισπνοής καλλυντικών στερεής μορφής που περιλαμβάνουν τάλκη, όπως για παράδειγμα πούδρες, ο Οργανισμός Ελέγχου Φαρμάκων και Τροφίμων των ΗΠΑ δεν επιβάλλει κανέναν έλεγχο στα τελικά προϊόντα ούτε στους προμηθευτές τους.

### 5.3 ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ

#### ΜΟΣΧΟΒΙΤΗΣ $[KAl_2(AlSi_3)_{10}(OH)_2]$

Από τις μαρμαρυγίες, η πιο διαδεδομένη στον τομέα της κοσμητολογίας είναι ο μοσχοβίτης. Ο μοσχοβίτης έχει στρωματοποιημένη κρυσταλλική δομή που αποτελείται από εναλλασσόμενα φύλλα τετραέδρων πυριτίου-οξυγόνου και οκτάεδρων αργιλίου-οξυγόνου (Εικ.4). Τα στρώματα αυτά συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals, επιτρέποντας στον μοσχοβίτη να διασπάται εύκολα σε λεπτά, εύκαμπτα φύλλα κατά μήκος του βασικού επιπέδου διάσπασής του. Μέσα στα διαστήματα μεταξύ των στρωμάτων

βρίσκονται ιόντα καλίου, συνοδευόμενα από μόρια νερού και ιόντα υδροξειδίου, συμβάλλοντας στη χημική σύνθεση του ορυκτού (Εικ. 15).



Εικ. 15. Δομή του μοσχοβίτη (Schaller, 2020)

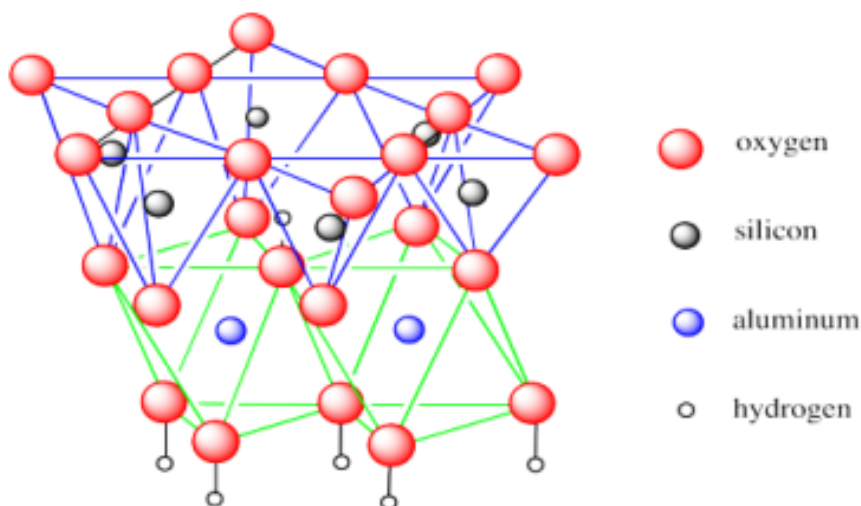
Αυτό που κάνει τον μοσχοβίτη να ξεχωρίζει είναι η αξιοσημείωτη διαφάνειά του, ιδίως με τη μορφή λεπτών φύλλων, καθιστώντας τον ένα από τα λίγα διαφανή ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών. Αυτή η μοναδική δομή και η διαφάνεια καθιστούν τον μοσχοβίτη σημαντικό υλικό για διάφορες εφαρμογές.

Ο μοσχοβίτης βρίσκει εκτεταμένη εφαρμογή στα καλλυντικά, ιδίως σε προϊόντα μακιγιάζ, όπως πούδρες, κραγιόν και σκιές ματιών. Η καταλληλότητά του έγκειται του στην ικανότητά του να απορροφά και να αντανakλά το φως, προσδίδοντας μια επιθυμητή λάμψη (Choi et al., 2012). Επίσης, η συμβατότητά του με διάφορα πρόσθετα, όπως η κυκλοδεξτρίνη, οι σιλικόνες και το έλαιο καμέλιας τον καθιστούν περιζήτητο. Αντίστοιχα, οι συνθετικοί μοσχοβίτες είναι επίσης περιζήτητα καλλυντικά συστατικά, καθώς εφαρμόζονται σε προϊόντα για την προστασία από τον ήλιο, σκιές ματιών και ενυδατικές σκόνες. Η αποτελεσματικότητα του μαρμαρυγία σε σκευάσματα αντηλιακής προστασίας εμφανίζει διττή φύση, καθότι χρησιμεύει όχι μόνο ως ασπίδα προστασίας από την ηλιακή ακτινοβολία αλλά και ως ενισχυτικό της φωτεινότητας του δέρματος. Έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες που αποδεικνύουν την αυξημένη απόδοση αντηλιακών σκευασμάτων που περιέχουν μοσχοβίτη

και εκχυλίσματα επιφανειοδραστικών ουσιών. Η ενσωμάτωση στοιχείων όπως ο ψευδάργυρος επεκτείνει την αποτελεσματικότητα της χρήσης του.

#### 5.4 ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ]

Ο καολινίτης (γνωστός ως κινεζικός ή λευκός άργιλος), το όνομα του οποίου προέρχεται από το βουνό Gaoling στα νοτιοανατολικά της Κίνας, αποτελούσε υλικό ύψιστης σημασίας για την κεραμική κατά την προϊστορική περίοδο. Εμφανίζεται σε συσσωματώματα, είτε συμπαγή είτε εύθραυστα ενώ το χρώμα του είναι συνήθως λευκό, αλλά και υποκίτρινο, κοκκινωπό ή τεφρό εξαιτίας προσμίξεων. Πρόκειται για φυλλοπυριτικό ορυκτό αποτελούμενο από τετραεδρικό φύλλο ( $\text{SiO}_2$ ) και ένα οκταεδρικό φύλλο ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) οποία μεταξύ τους συνδέονται με ασθενείς δεσμούς Van der Waals (Εικ.16).



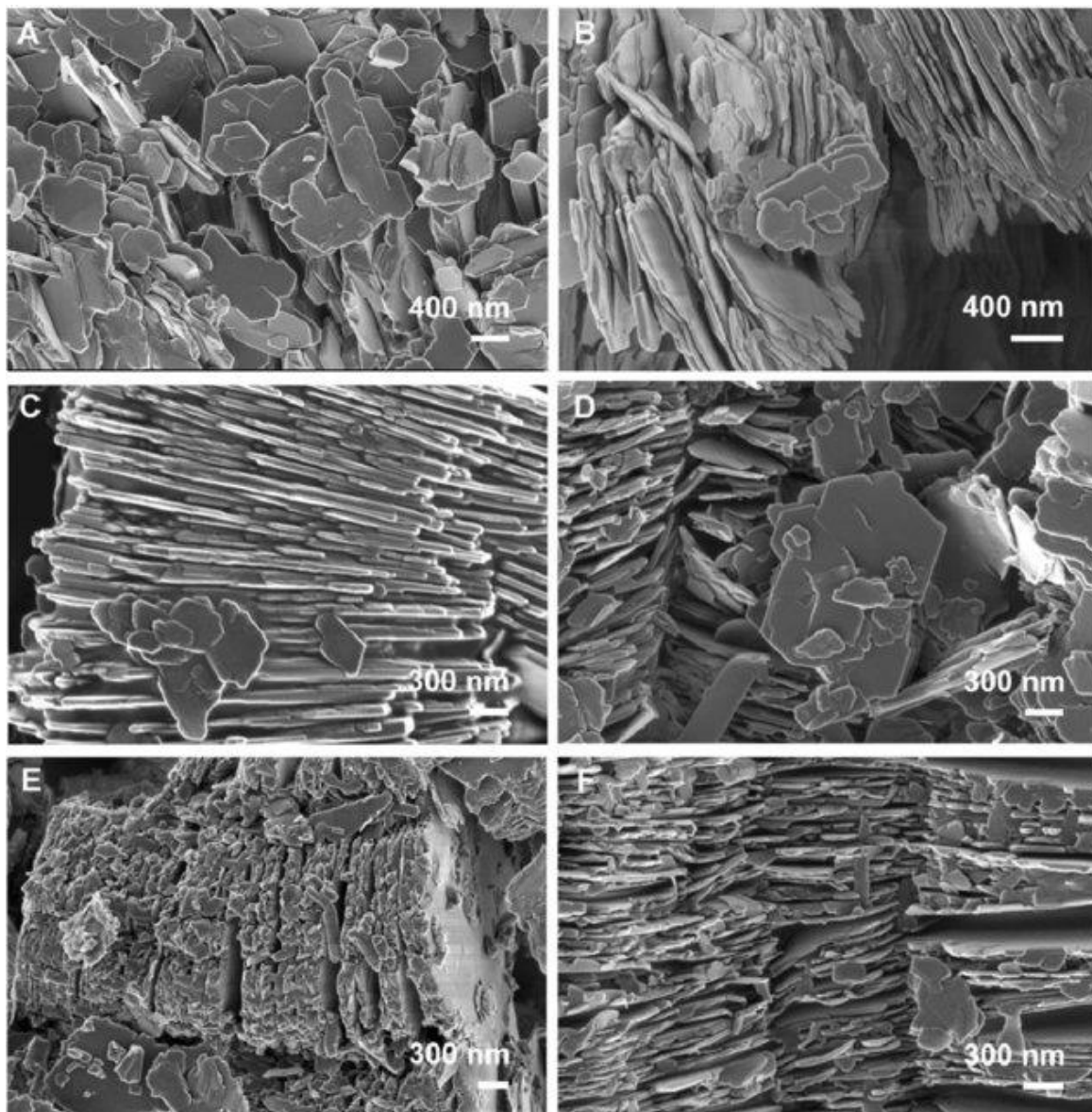
Εικ. 16. Δομή του καολινίτη (Schaller, 2020)

Με τη δομή του καολινίτη να εμφανίζεται σταθερή και ισορροποιημένη, η ιοντική υποκατάσταση και συνεπώς η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι περιορισμένη. Πιο συγκεκριμένα κυμαίνεται μεταξύ 3 έως 15 meq/100g (Auerbach et al., 2004). Αντίστοιχα, η ειδική επιφάνεια του καολινίτη είναι μικρότερη σε έκταση σε αντίθεση με αυτήν άλλων αργίλων όπως αυτή των σμεκτιτών.

Ωστόσο, παρόλο που η ειδική επιφάνεια του καολινίτη είναι περιορισμένη, η δομή του είναι στρωματοποιημένη με αποτέλεσμα να μπορούν να παρεμβάλλονται μόρια μεταξύ των στρωμάτων του. Επιπρόσθετα, η επιφάνεια του καολινίτη είναι αρνητικά φορτισμένη, με αποτέλεσμα να ασκεί έλξη σε θετικά φορτισμένα σωματίδια. Με αυτόν τον τρόπο είναι εφικτή η απορρόφηση πρωτεϊνών, βακτηριών και ιών στην επιφάνεια των σωματιδίων τους

(Schiffenbauer and Stotzky, 1982). Παράλληλα, το νερό μπορεί να διεισδύσει ανάμεσα στα στρώματα λόγω της έλξης με τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του οξυγόνου στην επιφάνειά του.

Επιπρόσθετες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τον καολινίτη είναι η λεία του υφή και η αντίσταση σε ολίσθηση, οι οποίες προκύπτουν εξαιτίας της πλακοειδούς δομής του και της απουσίας φορτισμένων σωματιδίων. Στη δομή αυτή οφείλεται και η αντίθεση των διαστάσεων του μήκους-πλάτους με το πάχος των σωματιδίων όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 17.

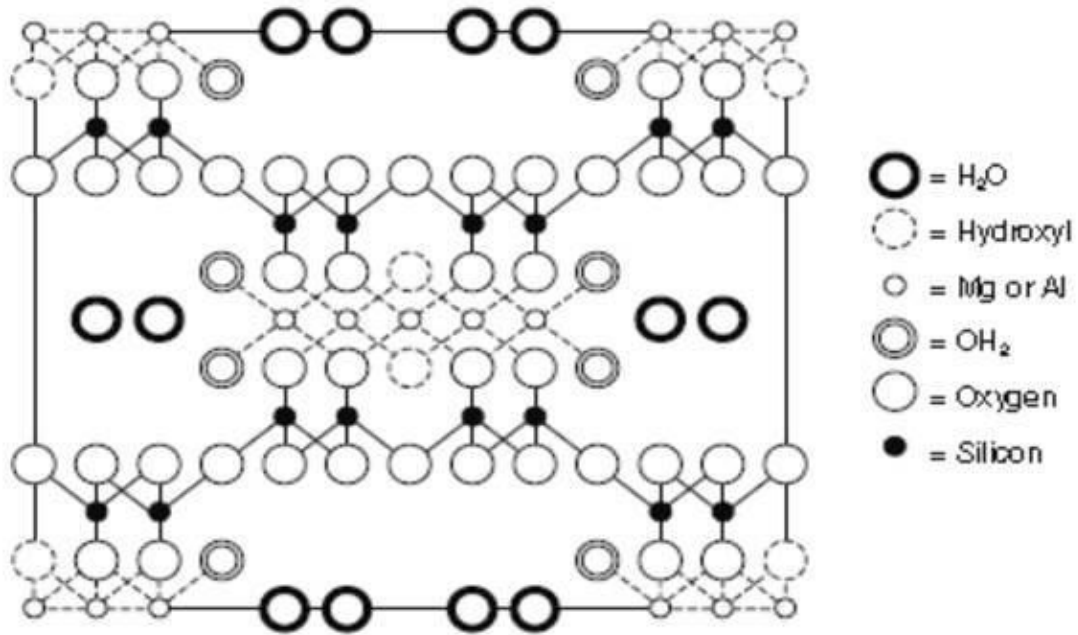


Εικ. 17. FE-SEM φωτογραφίες του καολινίτη σε δείγματα καολίνη από Εκουαδόρ (Α), Βραζιλία (Β, C, D, F) και Σιέρρα Λεόνε (Ε) (Ivanić, Vdović, Barreto, Bermanec, & Sondi, 2015)

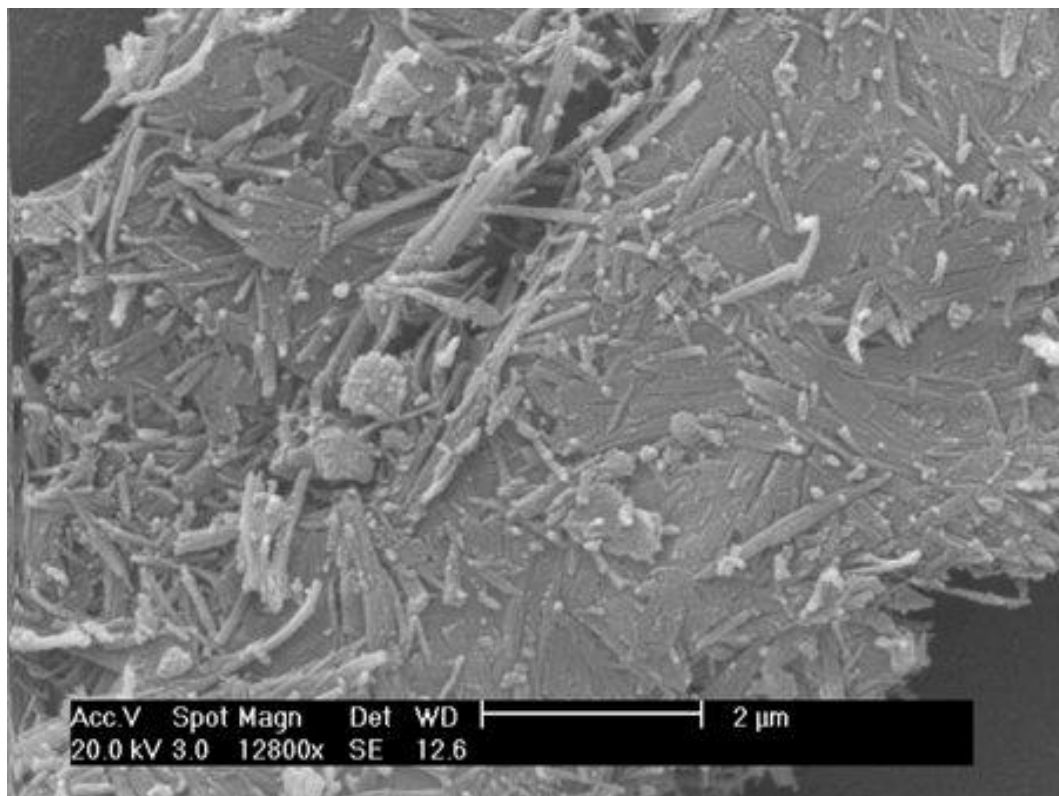
Αξιοσημείωτη είναι και η υπόθεση ότι η χρήση καολινίτη μπορεί να συμβάλλει στην αύξηση παραγωγής κολλαγόνου. Πιο συγκεκριμένα, οι Valenti et al., (2011) αφού εφάρμοσαν μάσκα καολινίτη σε αρουραίους παρατήρησαν αύξηση των ινών κολλαγόνου στο δέρμα τους, με την ομάδα που έλαβε την θεραπεία να παρουσιάζει αύξηση της ποσοστιαίας επιφάνειας των ινών κολλαγόνου ( $51,74 \pm 1,28\%$ ) σε διάστημα 7 ημερών. Αντίθετα, η ομάδα που δεν έλαβε την θεραπεία εμφάνισε αύξηση μικρότερης κλίμακας ( $43,39 \pm 1,79\%$ ), ενώ παρόμοια ήταν και η αύξηση σε ομάδα που έλαβε δερματική θεραπεία με ρετινοϊκό οξύ ( $43,39 \pm 1,79\%$ ). Ωστόσο, παρόλες τις ευεργετικές του ιδιότητες ο καολινίτης είναι θεμιτό να εξετάζεται εργαστηριακά πριν οποιαδήποτε εφαρμογή του διότι ενίοτε οι περιεκτικότητες του σε ζirkόνιο, αρσενικό, βάριο και μόλυβδο είναι αυξημένες.

## 5.5 ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ ( $\text{AlH}_9\text{MO}_{15}\text{Si}_4$ )

Ο ατταπουλγίτης, ο οποίος αναφέρεται επίσης ως παλυγορσκήτης, είναι ένα φυλλοπυριτικό ορυκτό πλούσιο σε αργίλιο και μαγνήσιο. Ονομάστηκε από το ομώνυμο κοίτασμα στο οποίο καταγράφηκε για πρώτη φορά το 1862 στη Ρωσία. Ωστόσο, άφθονη εξόρυξη του σημειώνεται στο Attapulgi, πόλη νοτιοδυτικά της Τζόρτζια των ΗΠΑ από την οποία προήλθε ο όρος "ατταπουλγίτης". Αξιοσημείωτα αποθέματα εντοπίζονται σήμερα και στη Σενεγάλη, τη Βραζιλία, την Ελλάδα, την Ισπανία, τη Ρωσία, την Ινδία και ιδίως την Κίνα. Εμφανίζεται με χρώμα κυρίως γκρι, γκριζοπράσινο και λευκοκίτρινο. Δομικά, αποτελείται από πυριτικά τετράεδρα που σχηματίζουν αλυσίδες, ενώ μεταξύ αυτών των αλυσίδων βρίσκονται στρώματα μεταλλικών κατιόντων (όπως μαγνήσιο και αργίλιο) συνδεδεμένα με ιόντα υδροξειδίου (Εικ. 18). Οι ενδιάμεσοι χώροι μεταξύ των στρωμάτων φιλοξενούν μόρια νερού και ιόντα. Αυτή η μοναδική ινώδης φύση του (Εικ.19) συμβάλλει στις εξαιρετικές ιδιότητες του ατταπουλγίτη, συμπεριλαμβανομένης της ικανότητάς του να απορροφά υγρά.



Εικ. 18. Δομή του πολυγκορσκίτη (ατταπουλγίτη) (Gaikwad, Singh, & Ajji, 2018)



Εικ 19. Ίνες ατταπουλγίτη σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Boudriche et al., 2010)

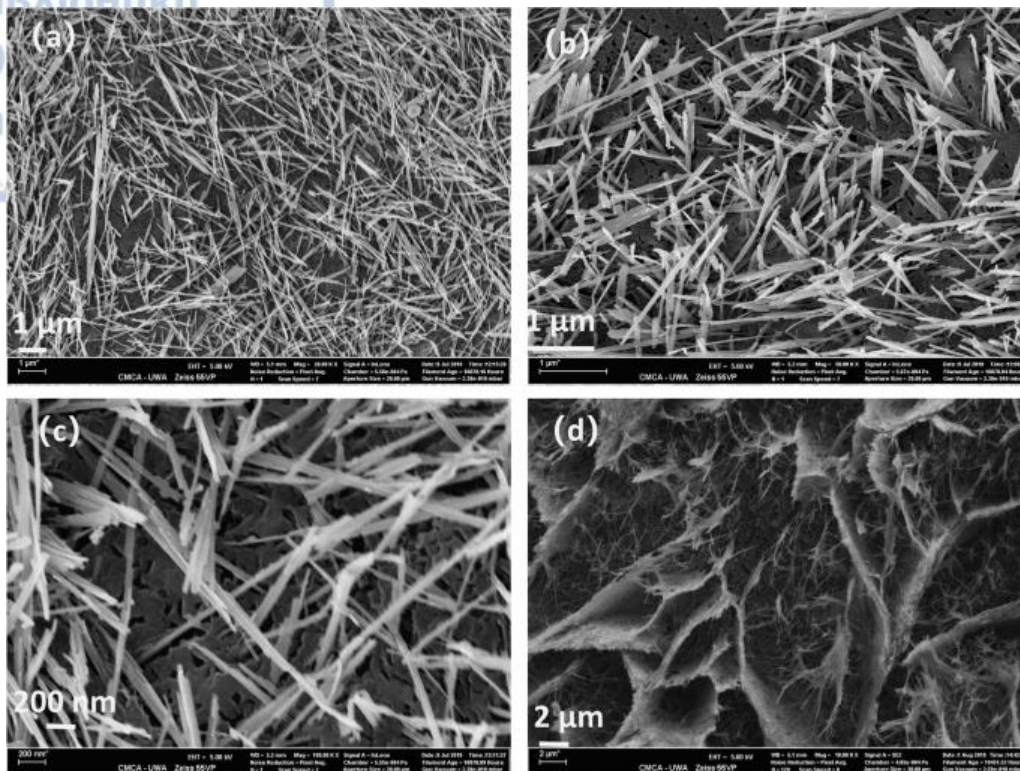
Εξαιτίας της ισχυρής δεσμευτικής ικανότητάς του στο να συγκρατεί υγρασία και οσμές, ο ατταπουλγίτης χρησιμοποιείται σε ρουζ, μάσκες προσώπου και κρέμες,

αποτρέποντας την εμφάνιση δερματικών ερεθισμών. Επίσης, η ιδιότητα του να προσκολλάται εύκολα στο δέρμα αυξάνοντας την επιφάνεια δράσης τον καθιστά ικανό για χρήση σε αποτριχωτικές κρέμες. Αν και η εφαρμογή του δεν είναι το ίδιο ευρεία με αυτή του μοντιοριλλονίτη, εμφανίζεται σε 111 φόρμουλες καλλυντικών. Μάλιστα σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία (Del Hoyo et al., 2001; Suh, 2015). Συνεπώς χρησιμοποιείται και σε προϊόντα προστασίας από τον ήλιο. Επιπρόσθετα, συχνά προστίθεται σε σαμπουάν μαλλιών τόσο για τον καθαρισμό τους όσο και για αντιμετώπιση παθήσεων όπως η αλωπεκία και η ξηρότητα, βελτιώνοντας την ελαστικότητα και την κυκλοφορία του αίματος (Πιν.2.).

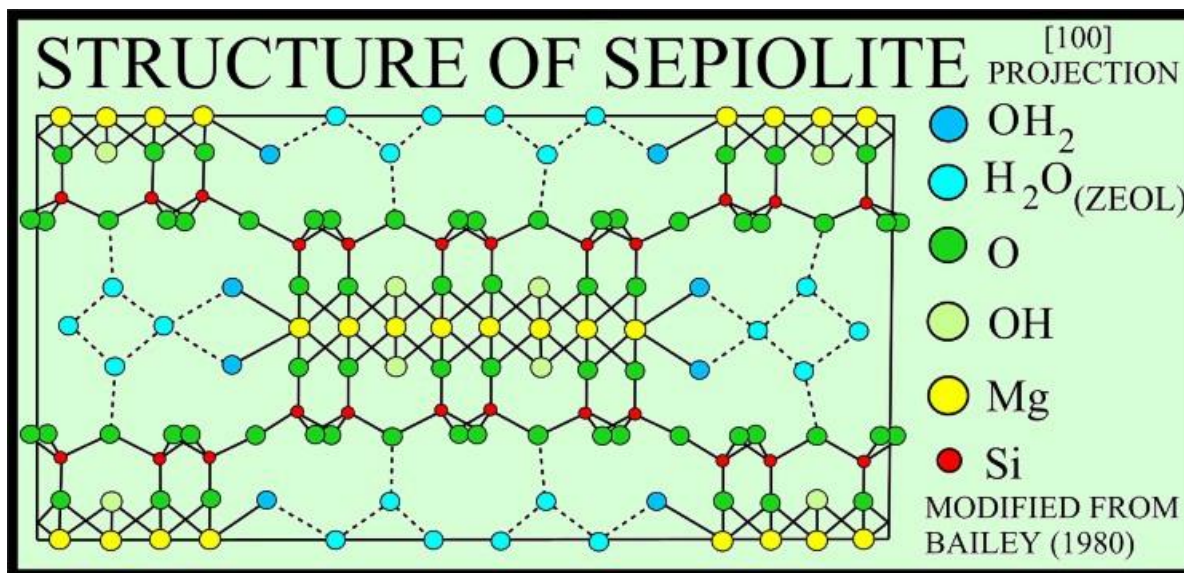
Ωστόσο, η εφαρμογή του ατταπουλγίτη σε φόρμουλες καλλυντικών θεωρείται αμφισβητήσιμη από ορισμένους ερευνητές (Carretero et al., 2006). Σύμφωνα με τους ίδιους, αποτελεί δυνητικά καρκινογόνα ουσία σε περίπτωση εισπνοής λόγω την ινώδους φύσης του, άποψη που απορρίπτουν αρκετοί μελετητές θεωρώντας τον ατταπουλγίτη μη τοξικό (McConnochie et al., 1993; Santaren and Alvarez, 2011; Governa et al., 1995). Είναι γενικά θεμιτή η τροποποίηση των σκευασμάτων να γίνεται με τέτοιον τρόπο, ώστε να περιορίζεται η εισπνοή του (López-Galindo et al., 2007).

## 5.6 ΣΕΠΙΟΛΙΘΟΣ ( $\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Ο σεπιόλιθος εμφανίζεται ελαφρύς και πορώδης όπως και η σουπιά στην οποία οφείλει την ονομασία του την οποία έλαβε το 1847 από τον Glocker. Πρόκειται για αργιλικό ορυκτό με χαρακτηριστική ινώδη δομή (Εικ. 20). Αποτελούμενες από αλυσίδες πυριτικών τετραέδρων που συνδέονται με ιόντα μαγνησίου και υδροξειδίου, οι ίνες αυτές σχηματίζουν πολυεπίπεδες δέσμες με άφθονα διαστήματα μεταξύ των στρωμάτων (Εικ. 20). Αυτός ο σχεδιασμός επιτρέπει στον σεπιόλιθο να διογκώνεται και να συστέλλεται ανάλογα με τις μεταβολές της υγρασίας. Το ορυκτό φέρει αρνητικό επιφανειακό φορτίο λόγω των υποκαταστάσεων μαγνησίου, επηρεάζοντας τις αλληλεπιδράσεις του. Η περίπλοκη δομή των πόρων του και οι ικανότητες προσρόφησης το καθιστούν πολύτιμο σε εφαρμογές όπως απορροφητικά, προσροφητικά και ρεολογικά τροποποιητικά. Από τα καλλυντικά έως τη γεώτρηση πετρελαίου, ο σεπιόλιθος βρίσκει χρήση σε ποικίλες βιομηχανίες, αξιοποιώντας τις εξαιρετικές ιδιότητές του που προέρχονται από τη μοναδική δομική του διάταξη.



Εικ. 20. Λήψεις από TEM που απεικονίζουν ίνες ανεπεξέργαστου σεπιόλιθου (Liu et al., 2020)



Εικ. 21. Δομή του σεπιόλιθου (Gomes & Rautureau, 2021)

Όσον αφορά την εφαρμογή του σε καλλυντικά σκευάσματα, ο σεπιόλιθος παρά τις ευεργετικές του ιδιότητες δεν χρησιμοποιείται ευρέως. Έχει προταθεί - λόγω της ικανότητας προσκόλλησης που διαθέτει - η εφαρμογή του σε αποτριχωτικές κρέμες. Πιο συγκεκριμένα, αφού προσκολληθεί στο δέρμα, αυξάνει την επιφάνεια επαφής μεταξύ της κρέμας και των τριχών προσδίδοντας αποτελεσματική δράση. Επίσης, αντίστοιχα με τον ατταπουλγίτη, αξιοσημείωτη είναι η προστασία που παρέχει έναντι της υπερϊώδους ακτινοβολίας. Γενικότερα, η χρήση του είναι πιο διαδεδομένη σε καλλυντικά σκευάσματα που αποσκοπούν στον καθαρισμό και στην απολέπιση του δέρματος όπως μάσκες προσώπου, απολεπιστικά και καθαριστικά σώματος (Πιν.2.).

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο εμπορικός σεπιόλιθος δεν θεωρείται επιβλαβής, εντούτοις, κατά την επεξεργασία του είναι συνετό να αποφεύγεται η εισπνοή του και η εκπονοή του με όρια 10mg/ m<sup>3</sup> και 5mg/ m<sup>3</sup> αντίστοιχα (Galan and Singer, 2011). Οι τελικές περιεκτικότητες στα καλλυντικά σκευάσματα είναι κατά πολύ μικρότερες από τα όρια που αναφέρθηκαν καθιστώντας τον σεπιόλιθο ασφαλή.

| Minerals     | INCI name               | Description                                                                 | Functions                                                                   |
|--------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Sepiolite    | Sepiolite               | Meerscham                                                                   | Viscosity controlling                                                       |
|              | Sepiolite extract       | Extract of sepiolite                                                        | Skin conditioning                                                           |
|              | Benzalkonium sepiolite  | The product obtained by the reaction of benzalkonium chloride and sepiolite | Emulsion stabilizing, viscosity controlling                                 |
|              | Quaternium-90 sepiolite | The product obtained by the reaction of quaternium-90 and Sepiolite         | Emulsion stabilizing, viscosity controlling                                 |
|              | Magnesium trisilicate   | -                                                                           | Abrasive, absorbent, anticaking, bulking, opacifying, viscosity controlling |
| Palygorskite | Attapulgate             | Palygorskite                                                                | Abrasive, absorbent, bulking, opacifying, viscosity controlling             |

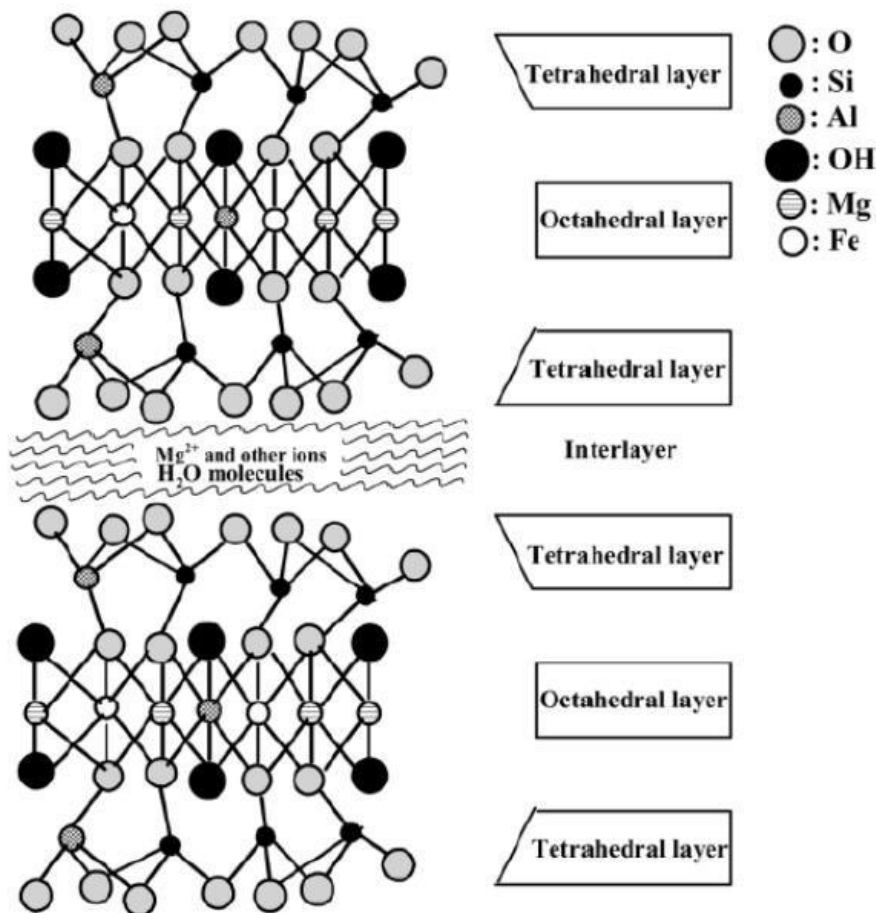
Πίνακας 2. Χρήσεις του ατταπουλγίτη, σεπιόλιθου στα καλλυντικά σκευάσματα (Viseras et al., 2021)

## 5.7 ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ ( $Mg_{0.7}(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O$ )

Ο βερμικουλίτης, ο οποίος εξορύσσεται από την Βραζιλία, Κένυα, Ρωσία Ουγκάντα και Αμερική αποτελεί ένα φυλλοπυρίτικό ορυκτό, 2:1. Πρόκειται για ένα ενυδατωμένο στρωματοειδές ορυκτό με μοναδική στρωματοποιημένη δομή. Η βασική του μονάδα αποτελείται από δύο στρώματα επίπεδων, εξαγωνικών ή οκταγωνικών φύλλων, που συχνά αναφέρονται ως "τετραεδρικά" και "οκταεδρικά" στρώματα. Το τετραεδρικό στρώμα

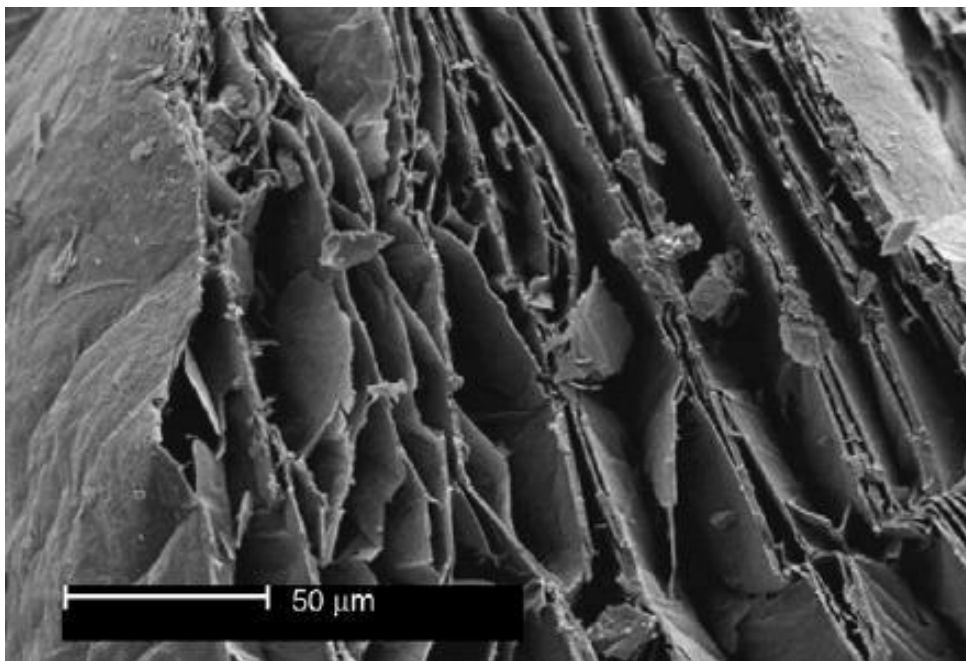
περιλαμβάνει άτομα πυριτίου και οξυγόνου τοποθετημένα σε τετραεδρική διάταξη, ενώ το οκταεδρικό στρώμα περιέχει άτομα αλουμινίου ή μαγνησίου που περιβάλλονται από ιόντα οξυγόνου ή υδροξυλίου σε οκταεδρική διάταξη. Αυτά τα στρώματα συνδέονται μεταξύ τους με μόρια και ιόντα νερού, δημιουργώντας μια σταθερή δομή.

Ο βερμικουλίτης υφίσταται μια μοναδική διαδικασία διαστολής όταν θερμαίνεται. Συνήθως συναντάται σε στρωματοποιημένη, πλακοειδή δομή που μοιάζει με μαρμαρυγία. Κατά τη διάρκεια της διαστολής, τα στρώματα του βερμικουλίτη διαχωρίζονται και καμπυλώνονται, με αποτέλεσμα μια δομή που μοιάζει με σκουλήκι (Εικ.22, Εικ.23). Αυτή η διαστολή είναι ζωτικής σημασίας στις βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς μετατρέπει το ορυκτό σε ένα ελαφρύ, εξαιρετικά απορροφητικό και ανθεκτικό στη θερμότητα υλικό. Η δομή του βερμικουλίτη επιτρέπει τη χρήση του στη μόνωση, τη φυτοκομία, τις κατασκευές και ως συστατικό σε διάφορα προϊόντα, προσφέροντας εξαιρετικές ιδιότητες συγκράτησης θερμότητας και υγρασίας. Είναι ένα ευέλικτο υλικό λόγω της διογκωμένης δομής του, που το καθιστά πολύτιμο σε μια σειρά από βιομηχανίες.



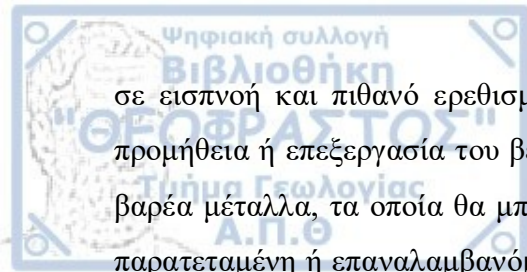
Εικ.22. Δομή του βερμικουλίτη (Jermakka et al., 2015)

Στον τομέα της κοσμητολογίας, οι απορροφητικές του ικανότητες τον καθιστούν ικανό για τον έλεγχο της περίσσειας λιπαρότητας και του ιδρώτα, προάγοντας μια αδιάφανη αίσθηση και ένα μακιγιάζ μεγαλύτερης διάρκειας. Συναντάται σε παραπάνω από 200 φόρμουλες (Viseras et al., 2021), ενώ η φυσική, ελαφριά και αφράτη δομή του τον καθιστά ιδανικό συστατικό για τη δημιουργία χαλαρών ή συμπιεσμένων πούδρων, βάσεων, ρουζ και σκιών ματιών. Ο βερμικουλίτης μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση της υφής και της απλωσιμότητας αυτών των προϊόντων, παρέχοντας μια ομαλή, μεταξένια εφαρμογή στο δέρμα.



Εικ. 23. Δομή του βερμικουλίτη με χρήση εικόνας SEM (Marcos et al., 2009)

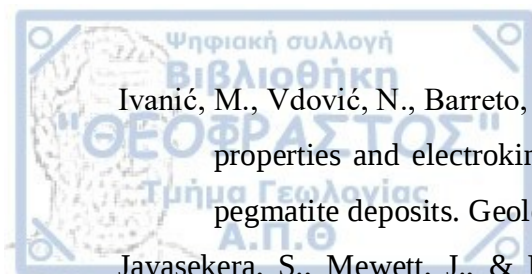
Γενικά, ενώ ο βερμικουλίτης θεωρείται ασφαλής για διάφορες βιομηχανικές χρήσεις, η χρήση του στα καλλυντικά ενέχει πιθανούς κινδύνους. Μια ανησυχία είναι η πιθανή παρουσία αμιάντου, ενός φυσικού ορυκτού που μπορεί να μολύνει τα κοιτάσματα βερμικουλίτη (Bloise, Kusiorowski, & Gualtieri, 2018). Ο αμίαντος είναι γνωστό καρκινογόνο και αποτελεί σοβαρό κίνδυνο για την υγεία όταν εισπνέεται, ιδίως αν εισέλθει στο αναπνευστικό σύστημα. Ο βερμικουλίτης καλλυντικής ποιότητας θα πρέπει ιδανικά να είναι απαλλαγμένος από αμίαντο, αλλά η μόλυνση είναι πιθανή, εγείροντας ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια του προϊόντος. Επιπλέον, όταν χρησιμοποιούνται σε χαλαρές σκόνες ή σπρέι, τα σωματίδια βερμικουλίτη μπορούν να μεταφερθούν στον αέρα, οδηγώντας



σε εισπνοή και πιθανό ερεθισμό του αναπνευστικού συστήματος. Επίσης, η ακατάλληλη προμήθεια ή επεξεργασία του βερμικουλίτη για καλλυντικά μπορεί να εισάγει ακαθαρσίες ή βαρέα μέταλλα, τα οποία θα μπορούσαν να προκαλέσουν κινδύνους για την υγεία, ιδίως με παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη έκθεση μέσω της εφαρμογής του μακιγιάζ. Ο αυστηρός ποιοτικός έλεγχος και η τήρηση των προτύπων ασφαλείας είναι ζωτικής σημασίας για τον μετριασμό αυτών των πιθανών κινδύνων που σχετίζονται με τον βερμικουλίτη στα καλλυντικά σκευάσματα.

Οι εφαρμογές των αργίλων στον τομέα της κοσμητολογίας και της δερματοφαρμακολογίας είναι πολυάριθμες, με την καταλληλότητα της χρήσης τους να συμβαδίζει με τις νεότερες τάσεις της οικολογικής βιωσιμότητας. Από την υψηλή διογκωσιμότητα του μοντιμοριλλονίτη έως την αντανεκλαστικότητα του μοσχοβίτη, οι άργιλοι παρουσιάζουν πληθώρα ικανοτήτων, ιδανικών για τα καλλυντικά σκευάσματα. Οι ικανότητες αυτές, οφείλονται κυρίως στη κρυσταλλική δομή και διάταξη καθώς και στην πολυεπίπεδη δομή τους. Η αφθονία μάλιστα με την οποία εμφανίζονται στη φύση, διευκολύνουν την χρησιμοποίησή τους. Εντούτοις, οι άργιλοι, όπως και οποιοδήποτε υλικό που εφαρμόζεται στην ανθρώπινη επιδερμίδα, είναι υποχρεωτικό να ελέγχονται και αναλόγως να υπόκεινται επεξεργασία πριν την προσθήκη τους σε οποιοδήποτε καλλυντικό σκεύασμα, προκειμένου να αποφευχθούν δυνητικές μακροχρόνιες επιπτώσεις στους καταναλωτές.

- Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., & Aparicio, P. (2011, January 1). Chapter 12 - Current Industrial Applications of Palygorskite and Sepiolite (E. Galàn & A. Singer, Eds.).
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2004). Handbook of Layered Materials. In *Google Books*. CRC Press.
- Baek, M., Lee, J.-A., & Choi, S.-J. (2012). Toxicological effects of a cationic clay, montmorillonite in vitro and in vivo. *Molecular & Cellular Toxicology*, 8(1), 95–101.
- Bloise, A., Kusiorowski, R., & Gualtieri, A. (2018). The Effect of Grinding on Tremolite Asbestos and Anthophyllite Asbestos. *Minerals*, 8(7), 274.
- Boudriche, L., Hamdi, B., Kessaïssia, Z., Calvet, R., Chamayou, A., Dodds, J. A., & Balard, H. (2010). An Assessment of the Surface Properties of Milled Attapulgite Using Inverse Gas Chromatography. *Clays and Clay Minerals*, 58(2), 143–153.
- C. del Hoyo, Vicente, M. A., & Rives, V. (1998). Application of phenyl salicylate-sepiolite systems as ultraviolet radiation filters. *Clay Minerals*, 33(3), 467–474.
- Carretero, M. Isabel. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*, 21(3-4), 155–163.
- Cervini-Silva, J., Ramírez-Apan, M. T., Kaufhold, S., Ufer, K., Palacios, E., & Montoya, A. (2016). Role of bentonite clays on cell growth. *Chemosphere*, 149, 57–61.
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. In [pubs.geoscienceworld.org](http://pubs.geoscienceworld.org). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- Gaikwad, K. K., Singh, S., & Ajji, A. (2018). Moisture absorbers for food packaging applications. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 609–628.
- Genedy, M., Stormont, J., Matteo, E., & Taha, M. R. (2014). Examining Epoxy-based Nanocomposites in Wellbore Seal Repair for Effective CO<sub>2</sub> Sequestration. *Energy Procedia*, 63, 5798–5807. \
- Gomes, C., & Rautureau, M. (2021). General Data on Clay Science, Crystallochemistry and Systematics of Clay Minerals, Clay Typologies, and Clay Properties and Applications. Springer EBooks, 195–269.
- Groenendyk, D. G., Ferré, T. P. A., Thorp, K. R., & Rice, A. K. (2015). Hydrologic-Process-Based Soil Texture Classifications for Improved Visualization of Landscape Function. *PLOS ONE*, 10(6), e0131299.



- Ivanić, M., Vdović, N., Barreto, S. de, Bermanec, V., & Sondi, I. (2015). Mineralogy, surface properties and electrokinetic behaviour of kaolin clays from the naturally occurring pegmatite deposits. *Geologia Croatica*, 68(2), 139–145.
- Jayasekera, S., Mewett, J., & Hall, S. (2004). Effects of electrokinetic treatments on the properties of a salt affected soil.
- Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties.
- Liu, P., Du, M., Clode, P. L., Li, H., Liu, J., & Leong, Y.-K. (2020). Surface Chemistry, Microstructure, and Rheology of Thixotropic 1-D Sepiolite Gels. *Clays and Clay Minerals*, 68(1), 9–22.
- Lopezgalindo, A., Viseras, C., & Cerezo, P. (2007). Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*, 36(1-3), 51–63.
- López-Galindo, A., Viseras, C., Aguzzi, C., & Cerezo, P. (2011, January 1). Chapter 13 - Pharmaceutical and Cosmetic Uses of Fibrous Clays (E. Galàn & A. Singer, Eds.).
- M Governà, Valentino, M., Visonà, I., Francesca Roversi Monaco, Amati, M., G. Scancarello, & G Scansetti. (1995). In vitro biological effects of clay minerals advised as substitutes for asbestos. *Cell Biology and Toxicology*, 11(5), 237–249.
- M. Schiftenbauer, & G. Stotzky. (1982). Adsorption of coliphages T1 and T7 to clay minerals. *Applied and Environmental Microbiology*, 43(3), 590–596.
- Marchuk, S. (2015). The Dynamics of Potassium in some Australian soils.
- Marcos, C., Arango, Y. C., & Rodríguez, I. (2009). X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. 42(3-4), 368–378.
- McConnochie, K., Bevan, C., Newcombe, R. G., Lyons, J. P., Skidmore, J. W., & Wagner, J. C. (1993). A study of Spanish sepiolite workers. *Thorax*, 48(4), 370–374.
- Mohan, C., & Kumari, N. (2021). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties.
- Moraes, J. D. D., Bertolino, S. R. A., Cuffini, S. L., Ducart, D. F., Bretzke, P. E., & Leonardi, G. R. (2017). Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review. *International Journal of Pharmaceutics*, 534(1-2), 213–219.
- Mouzon, J., Bhuiyan, I. U., & Hedlund, J. (2016). The structure of montmorillonite gels revealed by sequential cryo-XHR-SEM imaging. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 58–66.

- Naman Kantesaria, & Sharma, S. (2020). Exfoliation and Extraction of Nanoclay from Montmorillonite Mineral Rich Bentonite Soil. *Springer EBooks*, 1–12.
- Nascimento, G. M. D. (2021). Clay and Clay Minerals. In *Google Books*.
- Nones, J., Riella, H. G., Trentin, A. G., & Nones, J. (2015). Effects of bentonite on different cell types: A brief review. *Applied Clay Science*, 105-106, 225–230.
- Oliviera, T. R.C., & Paiva, M. P. (2017). Technological Characterization of talc ore from Cacapava Do Sul, RS-BRAZIL for development of a process route.
- Park, S.-S., Suh, E.-H., Chae, K.-H., Jang, S. K., & Kim, J.-H. (2015). A Study on Soil Cementation and Calcite Precipitation with Clay as a Medium. *Journal of the Korean Geotechnical Society*, 31(12), 17–27.
- Renier, A., Fleury, J., Monchaux, G., Nebut, M., Bignon, J., & Jaurand, M. C. (1989). Toxicity of an attapulgite sample studied in vivo and in vitro. *IARC Scientific Publications*, (90), 180–184.
- Saidian, M., Godinez, L. J., & Prasad, M. (2016). Effect of clay and organic matter on nitrogen adsorption specific surface area and cation exchange capacity in shales (mudrocks). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 33, 1095–1106.
- Schaller, C. (2020). Structure & Reactivity: Network Solids.
- Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2012). Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(19), 6698.
- Shinsha, H., & Kumagai, T. (2018). Material properties of solidified soil grains produced from dredged marine clay. *Soils and Foundations*, 58(3), 678–688.
- Singer, A., & Huertos, E. G. (2011). Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials. In *Google Books*. Elsevier.
- Viseras, C., Sánchez-Espejo, R., Palumbo, R., Llicardi, N., García-Villén, F., Borrego-Sánchez, A., López-Galindo, A. (2021). CLAYS IN COSMETICS AND PERSONAL-CARE PRODUCTS. 69(5), 561–575.
- Wang, L., Cho, D.-W., Tsang, D. C. W., Cao, X., Hou, D., Shen, Z., Poon, C. S. (2019). Green remediation of As and Pb contaminated soil using cement-free clay-based stabilization/solidification. *Environment International*, 126, 336–345.

