



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία

<<Αξιολόγηση δειγμάτων τάλκη από Ελλάδα και Αίγυπτο
για χρήση στην κοσμετολογία>>

Τσιάπαλη Όλγα

Εξεταστική επιτροπή

Δρ. Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής, Σχολή ΜΗΧΟΠ (Επιβλέπων).

Δρ. Πλάτων Γκαμαλέτσος, Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή ΜΗΧΟΠ.

Δρ. Γεώργιος Τριανταφύλλου, ΕΔΙΠ, Σχολή ΜΗΧΟΠ.

Χανιά, Ιούλιος 2023

Η προπτυχιακή φοιτήτρια που εκπόνησε την παρούσα διπλωματική εργασία φέρει ολόκληρη την ευθύνη προσδιορισμού της δίκαιης χρήσης του υλικού, η οποία ορίζεται στη βάση των εξής παραγόντων: του σκοπού και χαρακτήρα της χρήσης (μη-εμπορικός, μη-κερδοσκοπικός, αλλά εκπαιδευτικός και ερευνητικός), της φύσης του υλικού που χρησιμοποιεί (τμήμα κειμένου, πίνακες, σχήματα, εικόνες κλπ.), του ποσοστού και της σημαντικότητας του τμήματος που χρησιμοποιεί σε σχέση με το όλο κείμενο υπό copyright, και των πιθανών συνεπειών της χρήσης αυτής στην αγορά ή τη γενικότερη αξία του υπό copyright κειμένου.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα εργαστήρια της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (ΜΗΧΟΠ) του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην εργασία αυτή έγινε αξιολόγηση δειγμάτων τάλκη από Ελλάδα και Αίγυπτο για καλλυντική χρήση. Την επίβλεψη της παρούσας διπλωματικής εργασίας είχε ο καθηγητής Δρ. Γεώργιος Χρηστίδης και την επιτροπή αξιολόγησης αποτέλεσαν μαζί με τον επιβλέποντα τα μέλη της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Επικ. καθηγητής Δρ. Πλάτων Ν. Γκαμαλέτσος και Δρ. Γεώργιος Τριανταφύλλου (ΕΔΙΠ).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Γεώργιο Χρηστίδη για την αμέριστη βοήθεια και υποστήριξή του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Γεώργιο Τριανταφύλλου για την άριστη συνεργασία και σημαντική καθοδήγηση και συμβουλές κατά τη διάρκεια της έρευνάς μου, καθώς και τον Επικ. καθηγητή Δρ. Πλάτων Ν. Γκαμαλέτσο για το χρόνο που διέθεσε για τη διόρθωση και αξιολόγηση της εργασίας, καθώς και για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή. Στη συνέχεια θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στην κ. Παυλίνα Ροτόντο (ΕΤΕΠ) για τη συνεισφορά της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την υποστήριξη και τη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η κοινωνία και κυρίως η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της προς έναν πιο οικολογικό και υγιεινό τρόπο ζωής. Η επιστήμη της κοσμετολογίας στη προσπάθειά της να εισέλθει σε αυτόν τον νέο τρόπο ζωής, αυξάνει την έρευνα πάνω στα φυσικά καλλυντικά. Σημαντικός υποστηρικτής της στην προσπάθεια αυτή αποτελούν τα φυσικά ορυκτά. Στην παρούσα διπλωματική μελέτη γίνεται αξιολόγηση του ορυκτού τάλκη από περιοχές της Αιγύπτου και από τον Ελλαδικό χώρο για τη χρήση του ως πρώτη ύλη στην παρασκευή καλλυντικών. Η έρευνα εστιάζεται στην καθαρότητα των δειγμάτων, αλλά και στις ιδιότητες του χρώματός τους. Αρχικά διεξήχθησαν ορυκτολογικές αναλύσεις με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD), επιβεβαιώνοντας την ορυκτολογική καθαρότητα των περισσότερων δειγμάτων. Συγκεκριμένα, ο τάλκης ήταν η κύρια ορυκτολογική φάση συνοδευόμενος από λίγες προσμίξεις, με εξαίρεση ένα δείγμα στο οποίο ταυτοποιήθηκε μια μικρή ποσότητα σερπεντίνη. Έπειτα πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με Φασματοσκοπία Ακτίνων-Χ Φθορισμού (XRF) μέσω της οποίας διαπιστώθηκε ότι τα περισσότερα δείγματα κατείχαν ποιότητα καλλυντικών, εκτός από δύο δείγματα που παρατηρήθηκε η παρουσία τοξικών ιχνοστοιχείων. Επιπρόσθετα, έγινε κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser, για την διαπίστωση των επιθυμητών κοκκομετρικών ορίων του τάλκη στην κοσμετολογία. Τέλος στα δείγματα πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός ιδιοτήτων χρώματος (με το χρωματικό μοντέλο CIELab), για την εύρεση της διαφοράς από το τέλειο λευκό που επιβεβαίωσε την ικανότητά τους για πιθανή χρήση ως αντηλιακά φίλτρα.

Λέξεις κλειδιά (Ελληνικά): Τάλκης, Κοσμετολογία, Αντηλιακά φίλτρα, Ορυκτολογία, Χημική ανάλυση, Χρωματομετρία.

Λέξεις κλειδιά (Αγγλικά): Talc, Cosmetology, Sunscreen filter, Mineralogy, Chemical analysis, Colorimetry.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
1.1. : Καλλυντικά προϊόντα.....	3
1.1.1. Ορισμός.....	3
1.1.2. Ιστορική αναδρομή.....	4
1.1.3. Κατηγορίες καλλυντικών συστατικών.....	5
1.1.4 Κατηγορίες πρώτων υλών για την παρασκευή καλλυντικών προϊόντων, ανάλογα με τη προέλευσή τους.....	7
1.1.5. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυσικών καλλυντικών.....	8
1.1.6. Ευρωπαϊκή νομοθεσία καλλυντικών.....	10
1.1.7. Ο χημισμός των φίλτρων αντηλιακής προστασίας.....	11
1.1.8. Η χρήση των ορυκτών στη κοσμετολογία.....	13
1.2.: Τάλκης.....	14
1.2.1. Γενικά χαρακτηριστικά του τάλκη.....	14
1.2.2. Τύποι κοιτασμάτων τάλκη.....	16
1.2.3. Ο αμίαντος και η σχέση του με το τάλκη.....	16
1.2.4. Ο τάλκης στη κοσμετολογία.....	18
1.2.5. Προδιαγραφές τάλκη για καλλυντική χρήση.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	20
2.1 Παρασκευή δειγμάτων.....	20
2.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Powder Diffraction, XRD).....	20
2.3.Φασματοσκοπία Ακτίνων X Φθορισμού (X-ray Fluorescence / XRF).....	22
2.4. Κατανομή μεγέθους κόκκων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser.....	25
2.5. Χρωματομετρία.....	27
2.5.1. Το σύστημα μέτρησης του χρώματος CIELab.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	31
3.1. Χαρακτηρισμός δειγμάτων με Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (X-Ray Powder Diffraction / XRD).....	31
3.2. Χημική Ανάλυση Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Ακτίνων X Φθορισμού (X-ray fluorescence, XRF).	35
3.3. Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους κόκκων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser.....	38

3.4. Αποτελέσματα χρωματομετρίας.....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	48
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	50
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	54

Εικόνες

Εικόνα 1 : Διαφορά στον μηχανισμό δράσης μεταξύ οργανικών και ανόργανων φίλτρων (Ζωίδης, 2022).	12
Εικόνα 2: Φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας (Βαρβαρέσου, 2014).....	13
Εικόνα 3 : Κρυσταλλική δομή τάλκη (πχ. Γκαμαλέτσος 2023). Διακρίνονται τα τετραεδρικά στρώματα με μπλε χρώμα (πυριτικά τετράεδρα $[SiO_4]^{-4}$) ανάμεσα των οποίων βρίσκεται ένα οκταεδρικό στρώμα (υδροξειδίου του μαγνησίου $Mg(OH)_2$ σε οκταεδρική διάταξη)	15
Εικόνα 4: Ίνες αμιάντου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Environmental Earth Sciences).....	17
Εικόνα 5: Περιθλασίμετρο ακτίνων - X (XRD) του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και τρόπος λειτουργίας περιθλασίμετρου Bruker (Γκαμαλέτσος, 2022).....	21
Εικόνα 6: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF (Δουρέντης, 2016).	23
Εικόνα 7: Τυπική εικόνα των βασικών τμημάτων ενός φασματοσκοπίου ακτίνων X (Λυχνία παραγωγής ακτίνων X, φίλτρα πχ. Al, Cu., παραμετροποιητές σήματος (Collimator changer), ανιχνευτές (Scintillation counter, proportional counter / Bruker).	23
Εικόνα 8: Κοκκομετρικός αναλυτής Laser(Malvern Panalytical).	27
Εικόνα 9: Ο χρωματικός χώρος του CIELAB (Sappi 2013).	29
Εικόνα 10 : Φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρείας Konica Minolta (Konica Minolta).....	30
Εικόνα 11: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (XRD) των δειγμάτων Talc1,Talc3 και Talc5. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Tlc: τάλκης, Dol: δολομίτης, Chl: χλωρίτης.)....	32
Εικόνα 12: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (XRD) των δειγμάτων Talc2,Talc4 και Talc8. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Tlc: τάλκης, Chl: χλωρίτης , Brt: Βαρύτης).	33
Εικόνα 13: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (XRD) των δειγμάτων Talc6 και Talc7. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Tlc: τάλκης, Mgs:Μαγνησίτης, Srp:Σερπεντίνης).	34

Πίνακες

Πίνακας 1: Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων.	34
Πίνακας 2: Χημική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων, όπου BDL: Κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. LOI: Απώλειες Πύρωσης.	37
Πίνακας 3: Αποτελέσματα d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} , d_{90} , U, Cc, όπου: d σε μm	38
Πίνακας 4: Αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων των δειγμάτων τάλκη	46

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 1.....	39
Διάγραμμα 2: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 2.....	40
Διάγραμμα 3: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 3.....	40
Διάγραμμα 4: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 4.....	41
Διάγραμμα 5: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 5.....	41
Διάγραμμα 6: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 6.....	42
Διάγραμμα 7: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 7.....	42
Διάγραμμα 8: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 8.....	43
Διάγραμμα 9: Απεικόνιση της φωτεινότητας σε σύγκριση με τη διαφορά	47

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καλλυντικά σκευάσματα αποτελούν μία εξαιρετικά ποικίλη ομάδα προϊόντων που περιέχουν πολυάριθμα χημικά συστατικά. Αρκετά από αυτά τα χημικά που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στα καλλυντικά προϊόντα φαίνεται να αποτελούν έναν ανερχόμενο κίνδυνο για το περιβάλλον κατά την απόρριψή τους. Επίσης πολλά από τα συνθετικά καλλυντικά συνδέονται με παρενέργειες, καθώς περιέχουν συντηρητικά και χημικές ουσίες που μπορεί να προκαλέσουν ερεθισμούς, ορμονικές διαταραχές, κλπ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ευαισθητοποίηση των παραγωγών και των καταναλωτών προς τη χρήση φυσικών καλλυντικών. Οι καταναλωτές στη σημερινή εποχή επιλέγουν συχνότερα φυσικά / οικολογικά καλλυντικά, απαλλαγμένα από συντηρητικά, περιττές βαφές, αρώματα και ρύπους, αναγκάζοντας τους κατασκευαστές καλλυντικών να βελτιώνουν συνεχώς την ασφάλεια και την ποιότητα των καλλυντικών προϊόντων. Έτσι, καθώς τα ορυκτά μπορούν να συμβάλουν στον εκτοπισμό των χημικών ουσιών, τα καλλυντικά με φυσικά ορυκτά αποτελούν μέρος μιας νέας τάσης στα φυσικά / οικολογικά καλλυντικά. Το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς ορυκτών καλλυντικών αποτιμήθηκε σε 2,05 δις δολάρια ΗΠΑ το 2021 και αναμένεται να φτάσει τα 2,94 δις δολάρια έως το 2026 (Technavio, 2021).

Η ιστορία της καλλυντικής χρήσης των φυσικών ορυκτών χρονολογείται από την αρχαιότητα. Υπάρχουν ενδείξεις ότι ο Homo Erectus και ο Homo Neanderthalensis χρησιμοποιούσαν άργιλο αναμεμειγμένη με νερό για τον καθαρισμό του δέρματος και τη θεραπεία τραυμάτων. Στη σημερινή εποχή η παραγωγή καλλυντικών χρησιμοποιεί πολλές ορυκτές πρώτες ύλες, όπως μπεντονίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), καολίνη ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), ιλλίτη ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,\text{H}_2\text{O}]$), τάλκη ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) κ.α. Η χρήση τους στην κοσμετολογία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη και ευεργετική για την αντιμετώπιση δερματικών προβλημάτων διαφόρων περιοχών του σώματος. Τα ορυκτά της αργίλου έχουν εξαιρετικές ιδιότητες, μεταξύ άλλων, χαμηλή ή καθόλου τοξικότητα. Χρησιμοποιούνται για την προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία, σε κρέμες, σε πούδρες, σε γαλακτώματα και σε αποσμητικά. Η θεραπευτική δράση των ορυκτών αυτών εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους καθώς και από τη χημική τους σύσταση. Ωστόσο, μερικά από αυτά μπορεί να είναι επιβλαβή. Για παράδειγμα, η ασφαλής χρήση πούδρας ταλκ (επεξεργασμένος τάλκης)

έχει συζητηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια. Ο τάλκης καλλυντικής ποιότητας δεν μπορεί να περιέχει ανιχνεύσιμα ινώδη ορυκτά αμιάντου. Επιπλέον, το ταλκ δεν πρέπει να εφαρμόζεται στο δέρμα όταν λείπει ή έχει διαταραχθεί σημαντικά ο επιδερμικός φραγμός, δηλαδή το εξωτερικό στρώμα του δέρματος. Γι' αυτούς τους λόγους η χρήση τάλκη σε καλλυντικά προϊόντα στην Ευρωπαϊκή Ένωση είναι περιορισμένη (Wargala, 2021).

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την αξιολόγηση δειγμάτων τάλκη ως προς την καταλληλότητά τους για πρώτες ύλες στην κοσμετολογία. Συγκεκριμένα έγιναν μελέτες για το αν ο τάλκης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση διάφορων χημικών ουσιών σε καλλυντικά σκευάσματα, βελτιώνοντας τη φιλικότητά τους προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Κύριος σκοπός επομένως ήταν ο προσδιορισμός της ασφάλειας των δειγμάτων, με διαπίστωση της απαλλαγής αυτών από ουσίες απαγορευμένες για καλλυντικά, λόγω της επικινδυνότητάς τους για τον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό τα δείγματα αξιολογήθηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση, τη χημική σύσταση αλλά και την κοκκομετρία τους. Επίσης για την αξιολόγηση των δειγμάτων ως προς την αντηλιακή τους προστασία, η οποία συνίσταται στην ανάκλαση και την διάχυση της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δέρμα (ένα χαρακτηριστικό που αποδίδεται στο χρώμα), πραγματοποιήθηκε χρωματομετρία.

Η επιλογή του τάλκη έγινε, καθώς αρκετές φορές στο παρελθόν έχει κατηγορηθεί για περιστατικά καρκίνου κατά την ύπαρξή του στα καλλυντικά, λόγω της σύνδεσης αυτού με τον αμιάντο. Αρκετές είναι επίσης και οι εταιρείες που έχουν ανακαλέσει τα προϊόντα τους με τάλκη, λόγω ύπαρξης ινών αμιάντου. Ωστόσο ο συνδυασμός αυτών δεν είναι απαραίτητος, και παρόλο που αρκετές μελέτες έχουν γίνει ως τώρα που το αποδεικνύουν, οι καταναλωτές αλλά και οι εταιρείες φαίνεται να έχουν μια “προκατάληψη” ως προς τον τάλκη ακόμα και σήμερα. Επομένως η συγκεκριμένη μελέτη συμβάλει στην αποβολή αυτής της προκατάληψης.

Επιπλέον λόγω του χρώματός του ο τάλκης, θεωρήθηκε ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως φωτοπροστατευτική ουσία τοπικής εφαρμογής, μια ιδιότητα που έχει συνδεθεί για τους ανόργανους φωτοανακλάστες κυρίως με το οξείδιο του ψευδαργύρου και το διοξείδιο του τιτανίου.

Τέλος, όσο αναφορά την προέλευση των δειγμάτων, τα έξι πρώτα αριθμημένα δείγματα των μελετών προέρχονται από περιοχές της Αιγύπτου, ενώ τα δύο τελευταία είναι δείγματα από τον Ελλαδικό χώρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.

1.1. : Καλλυντικά προϊόντα.

1.1.1. Ορισμός.

Ο όρος “καλλυντικό” προέρχεται ετυμολογικά από το αρχαίο ουσιαστικό “κάλλος” που αποδίδει την έννοια της ομορφιάς ως τη πλήρη αισθητική απόλαυση.

Σύμφωνα με το Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου για τα καλλυντικά προϊόντα ως «καλλυντικό προϊόν» νοείται κάθε ουσία ή μείγμα που προορίζεται να έλθει σε επαφή με εξωτερικά μέρη του ανθρώπινου σώματος (επιδερμίδα, τριχωτά μέρη του σώματος και της κεφαλής, νύχια, χείλη και εξωτερικά γεννητικά όργανα) ή με τα δόντια και τους βλεννογόνους της στοματικής κοιλότητας, με αποκλειστικό ή κύριο σκοπό τον καθαρισμό τους, τον αρωματισμό τους, τη μεταβολή της εμφάνισής τους, την προστασία τους, τη διατήρησή τους σε καλή κατάσταση ή τη διόρθωση των σωματικών οσμών .

Επίσης σύμφωνα με τον Εθνικό Οργανισμό Φαρμάκων των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (FDA), ορισμένα προϊόντα μπορεί να ανήκουν και στην κατηγορία των καλλυντικών και στην κατηγορία των φαρμάκων. Η FDA, ορίζει τα καλλυντικά ως: <<προϊόντα που προορίζονται να χρησιμοποιηθούν στο ανθρώπινο σώμα για τον καθαρισμό, καλλωπισμό, προώθηση της ελκυστικότητας, ή να τροποποιήσουν την εμφάνιση χωρίς να επηρεάζουν τη δομή του σώματος ή τις λειτουργίες του>>.

Τα καλλυντικά προϊόντα χρησιμοποιούνται επίσης:

- Ως συμπληρωματική θεραπευτική αγωγή διαφόρων δερματικών καταστάσεων ή νόσων, όπως: δυσχρωμία, απολέπιση, ξηροδερμία, ακμή, δερματίτιδα, πιτυρίδα κ.α.

- Για την πρόληψη ποικίλων δερματοπαθειών, όπως: καρκίνος δέρματος, φωτογήρανση κ.α.
- Στην αντιμετώπιση μεταθεραπευτικών καταστάσεων, όπως: μεταφλεγμονώδεις ουλές ακμής, εγκαυμάτων κ.α. (Reed, 2007).

1.1.2. Ιστορική αναδρομή.

Ο άνθρωπος εμφανίζεται να χρησιμοποιεί τα καλλυντικά προϊόντα σε όλη τη διάρκεια των ιστορικών χρόνων, ζωγραφίζοντας το πρόσωπο ή το σώμα του. Οι πρωτόγονες φυλές χρησιμοποιούσαν το μακιγιάζ για να προστατεύονται από τους κινδύνους, ενώ αργότερα με τη μορφή συμβόλων δήλωναν τη καταγωγή, την κοινωνική τους τάξη ή / και τη δύναμή τους. Λίγο αργότερα όμως ο άνθρωπος θα αρχίσει να χρησιμοποιεί τη ζωγραφική του προσώπου για αισθητικούς λόγους, οι οποίοι είναι υποκειμενικοί για κάθε περίοδο, πολιτισμό αλλά και άτομο (Ξανθάκου, 2017).

Από τους πρώτους λαούς που χρησιμοποίησαν τα καλλυντικά με τη σημερινή πρακτική σημασία φαίνεται να είναι οι Αρχαίοι Σουμέριοι, οι οποίοι γύρω στο 5000 π.Χ. θρυμματίζουν πολύτιμους λίθους και τους χρησιμοποιούσαν για να διακοσμήσουν το πρόσωπό τους, κυρίως τα χείλια και την περιοχή γύρω από τα μάτια. Σε διάφορους τάφους της περιοχής βρέθηκαν δοχεία αποθήκευσης προϊόντων καλλωπισμού, που αποτελούσαν το δώρο των νεκρών για τους θεούς του κάτω κόσμου (Ζωίδης, 2022).

Στη χώρα του Φαραώ ο καλλωπισμός διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, ο οποίος έχει γίνει αντιληπτός και μέσα από διάφορα ευρήματα για τη ζωή της Κλεοπάτρας που φημιζόταν για την αψεγάδιαστη επιδερμίδα της. Διάφορες καλλυντικές συνταγές που χρησιμοποιούσε έχουν επιβεβαιώσει τη δραστική συμπεριφορά τους με τα σημερινά μέσα κοσμετολογίας, όπως το γάλα γαϊδούρας και το μέλι τα οποία παρέχουν ενυδάτωση, τόνωση της επιδερμίδας κι άλλες πολλές ιδιότητες. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι παρασκεύαζαν λαμπερά κραγιόν απομονώνοντας ιριδίζουσες ουσίες από λέπια ψαριών. Το κόκκινο χρώμα όμως αυτών που πολλές φορές προερχόταν από κόκκινη χρωστική φυκιών με ιωδίνη, βρώμιο και μαννιτόλη,

οδηγούσε σε σοβαρή ασθένεια και πολλές φορές στο θάνατο. Λόγω αυτού έμεινε στην ιστορία ως το «φιλί του θανάτου» (Σκαλτσά, 2015).

Σημαντικό ρόλο έπαιζαν επίσης και τα καλλυντικά στην Αρχαία Ελλάδα που εκτός από το καλλωπισμό χρησιμοποιούνταν και στις ποικίλες εκδηλώσεις της καθημερινής ζωής, εορτών, τελετών αγώνων, τελετών ταφής κλπ. Τα είδη των αρχαίων καλλυντικών ήταν έλαια, πούδρες, αλοιφές, κρέμες, βαφές που ήταν κυρίως ορυκτής, φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Εκεί εμφανίζονται επίσης και τα καλλυντικά εργαστήρια τα “μυρεψεία”, έτσι όπως ονομαζόταν, που διέθεταν ποικιλία από σκεύη, όπως φίλτρα, φορητές εστίες, γουδιά ή λεκάνες. Η ύπαρξη της νανοτεχνολογίας στα καλλυντικά των αρχαίων Ελλήνων που είχαν και θεραπευτικές ιδιότητες έχει επίσης διαπιστωθεί (Μαλτέζος, 2021).

Τέλος στη σημερινή εποχή τα καλλυντικά προϊόντα κατέχουν ένα σημαντικό κομμάτι της καθημερινής ζωή των ανθρώπων, από τα προϊόντα καθαρισμού μέχρι τα προϊόντα βελτίωσης αλλά και αλλαγής της εξωτερικής εμφάνισης.

Ενώ λοιπόν τα καλλυντικά αρχικά χρησιμοποιήθηκαν από τον πρωτόγονο άνθρωπο για την προφύλαξή του, με το καιρό κατέληξαν να χρησιμοποιούνται από το σύγχρονο άνθρωπο για την υγιεινή, την περιποίηση αλλά και την τόνωση της αυτοπεποίθησής του.

1.1.3. Κατηγορίες καλλυντικών συστατικών.

Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό κανονισμό για τα καλλυντικά προϊόντα, ως συστατικά καλλυντικών ορίζονται όλες οι χημικές ουσίες και τα παρασκευάσματα συνθετικής ή χημικής προέλευσης που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση καλλυντικών.

Τα συστατικά που περιέχουν τα καλλυντικά διακρίνονται γενικά σε δυο κατηγορίες: στα ενεργά συστατικά, δηλαδή τις δραστικές ουσίες και στα ανενεργά ή αδρανή, γνωστά και ως «έκδοχα».

Ενεργά συστατικά των καλλυντικών

Είναι εκείνα που προσδίδουν τη βιολογική δράση του καλλυντικού και επιδρούν θετικά στον ιστό με τον οποίο έρχονται σε επαφή. Ο συνδυασμός περισσότερων του ενός ενεργών συστατικών σε ένα καλλυντικό σκεύασμα, δεν είναι πάντα αποτελεσματικός. Ορισμένα

δραστικά συστατικά δεν απορροφώνται με την ίδια ευκολία από την επιδερμίδα. Επιπλέον, η ανάμιξη πολλών συστατικών δημιουργεί προβλήματα στην απορρόφηση του καλλυντικού και πολυπλοκότητα στη συνταγή παρασκευής του. Ανάλογα με το εκάστοτε συστατικό που είναι απαραίτητο για ένα συγκεκριμένο προϊόν υπάρχουν κάποιοι ενδεδειγμένοι συνδυασμοί που είναι ασφαλείς και που μπορούν να έχουν αποτελεσματική δράση στο δέρμα. Τα βασικότερα ενεργά συστατικά προέρχονται από φυτικά έλαια και χημικά συστατικά (Dweck, 2001, Otto et al, 2008).

Οι δοσολογίες του κάθε συστατικού θα πρέπει να επιλέγονται ανάλογα με την επιθυμητή δράση που θα έχει το καλλυντικό, χωρίς να υπερβαίνονται τα μέγιστα επιτρεπτά όρια χρήσης. Επίσης, τα περισσότερα ενεργά συστατικά είναι δυνατό να συνδυαστούν με κάποια από τα πολλά φυτικά εκχυλίσματα που είναι πιο ήπια σε δράση και προσφέρουν συμπληρωματική προστασία στο δέρμα (Ζωίδης, 2022).

Ανενεργά συστατικά των καλλυντικών

Πρόκειται για βοηθητικές ουσίες, χωρίς δράση, που έχουν ως κύριο σκοπό να υποβοηθούν τη σταθερότητα και την υφή, αλλά και να βελτιώνουν την εμφάνιση των προϊόντων. Δε μπορεί ένα καλλυντικό να είναι σταθερό, χωρίς τη χρήση των εκδόχων. Πολλά από τα ανενεργά συστατικά όχι μόνο δεν ωφελούν τον επιδερμικό ιστό, αλλά μπορεί να τον βλάψουν σοβαρά. Επιπλέον, το δέρμα αναπτύσσει αμυντικούς μηχανισμούς αποβολής των συνθετικών ουσιών με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η διείσδυση των ενεργών συστατικών του καλλυντικού, ώστε αυτό τελικά να καθίσταται αναποτελεσματικό. Γι' αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει στραφεί στα καλλυντικά που δεν περιέχουν χημικά έκδοχα, προσανατολίζεται δηλαδή προς τα φυσικά καλλυντικά.

Τα ανενεργά συστατικά (έκδοχα) είναι:

- **Συντηρητικά:** Τα συντηρητικά είναι ουσίες που στόχο έχουν την αναστολή ή την επιβράδυνση της αλλοίωσης του προϊόντος από τους μικροοργανισμούς, από τη στιγμή της παρασκευής του μέχρι την πλήρη χρησιμοποίησή του από τον καταναλωτή. Πρέπει να χρησιμοποιούνται σε μικρές συγκεντρώσεις και να μην αντιδρούν με τις υπόλοιπες ουσίες-συστατικά στις οποίες προστίθενται.

- **Γαλακτωματοποιητές :** Οι γαλακτωματοποιητές είναι οι ουσίες που δίνουν τη γαλακτώδη υφή στο μείγμα του καλλυντικού. Ο γαλακτωματοποιητής για τα φυσικά καλλυντικά είναι κυρίως το κερί μέλισσας ή κάποιο άλλο φυτικό κερί ή έλαιο που έχει υποστεί ήπια χημική επεξεργασία.
- **Χρωστικές ουσίες :** Οι χρωστικές στα καλλυντικά χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν στο καλλυντικό πιο ελκυστικό χρώμα. Στην κατηγορία αυτήν υπάγονται προϊόντα, όπου η χρωστική δεν είναι απαραίτητη για την αποτελεσματικότητα του καλλυντικού. Αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως βασικό λειτουργικό συστατικού του καλλυντικού προϊόντος.
- **Αρώματα:** είναι φυσικές ή συνθετικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται είτε για να προσδώσουν κάποιο άρωμα στο προϊόν, είτε για να εξουδετερώσουν το άρωμα της φόρμουλας της σύνθεσής τους (Ζωίδης, 2022).

1.1.4 Κατηγορίες πρώτων υλών για την παρασκευή καλλυντικών προϊόντων, ανάλογα με τη προέλευσή τους.

Φυσικές πρώτες ύλες

Σε αυτή τη κατηγορία οι πρώτες ύλες του καλλυντικού προέρχονται μόνο από συστατικά που βρίσκονται στη φύση και των οποίων η ανάκτηση γίνεται με φυσικές διεργασίες χωρίς την προσθήκη χημικών. Ένα καλλυντικό προϊόν δεν είναι δυνατό να είναι 100% φυσικό, εκτός από κάποιες εξαιρέσεις, όπως είναι μερικά έλαια που χρησιμοποιούνται για την περιποίηση του σώματος, τα οποία είναι φυσικής προέλευσης (Σκαλτσά.2022).

Φυσικές πρώτες ύλες που υπόκεινται χημική επεξεργασία

Οι πρώτες ύλες της κατηγορίας αυτής είναι φυσικής προέλευσης, ωστόσο η ανάκτησή τους και η επεξεργασία τους γίνεται με χημικές διαδικασίες. Οι χημικές αυτές διαδικασίες είναι πολύ αυστηρά καθορισμένες και τέτοιες ώστε να διατηρηθεί όσο το δυνατό περισσότερο γίνεται η φυσική προέλευση του υλικού. Η χημική επεξεργασία των φυσικών πρώτων υλών πραγματοποιείται μόνο όταν το επιθυμητό αποτέλεσμα δεν μπορεί να επιτευχθεί με φυσικές μεθόδους (Σκαλτσά, 2022).

Συνθετικές πρώτες ύλες

Οι συνθετικές πρώτες ύλες επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν μόνο ως συντηρητικά ή χρωστικές. Η χρήση τους επιτρέπεται μόνο στην περίπτωση που το αντίστοιχο φυσικό συστατικό δεν μπορεί να ανακτηθεί από τη φύση σε ικανοποιητική ποσότητα και ποιότητα. Ο αριθμός των συνθετικών πρώτων υλών είναι ιδιαίτερα περιορισμένος, ενώ η ύπαρξή τους στο τελικό προϊόν θα πρέπει να αναφέρεται ξεκάθαρα στην ετικέτα του προϊόντος (Ζωίδης, 2022).

1.1.5. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυσικών καλλυντικών.

Τα καλλυντικά σκευάσματα που αποτελούνται από συστατικά χημικής-συνθετικής προέλευσης, είναι καλλυντικά που πολλές φορές έχουν ενοχοποιηθεί για πλήθος αρνητικών επιδράσεων στην ανθρώπινη υγεία, λόγω αλλεργιών που δύναται να προκαλέσουν. Ο κυριότερος λόγος για τον οποίο οι εταιρίες καλλυντικών επιλέγουν τη παραγωγή τέτοιων προϊόντων, είναι διότι υπάρχει μεγάλη προσφορά των χημικών πρώτων υλών και η παρασκευή των προϊόντων αυτών οδηγεί σε άμεσα και δραστικά αποτελέσματα. Ωστόσο οι αρνητικές επιβλαβείς επιπτώσεις στρέφουν την αναζήτηση προς τα καλλυντικά που περιέχουν φυσικές πρώτες ύλες.

Προσπάθειες χρήσεως φυσικών προϊόντων τόσο στη θεραπεία όσο και στον καλλωπισμό του δέρματος αναφέρονται από αρχαιολογικών χρόνων. Τα τελευταία χρόνια όμως έχουν εισέλθει πλέον με συγκεκριμένα αυστηρά κριτήρια στον επιστημονικό χώρο. Έχουν αποκτήσει φυσικοχημικές και μικροβιολογικές προδιαγραφές και έχουν μελετηθεί ή/και μελετώνται ως προς την τοξικότητα και τη δραστικότητά τους. Επιπλέον, από τις φυσικές πρώτες ύλες έχουν προκύψει πολλές δραστικές φαρμακευτικές και καλλυντικές ουσίες. Τα φυσικά προϊόντα αποτελούν, πλέον, μια αξιόλογη δεξαμενή δραστικών εκχυλισμάτων και ουσιών με σημαντική συμβολή στα θεραπευτικά και καλλυντικά σκευάσματα του δέρματος (Σκαλτσά, 2022).

Μεταξύ των συστατικών που μπορεί να περιέχουν τα φυσικά καλλυντικά προϊόντα είναι φυσικά συστατικά, ορυκτά ή θαλάσσια συστατικά, τα οποία επεξεργάζονται και ελέγχονται με μεγάλη ασφάλεια, ώστε να αποφευχθεί η εμφάνιση δερματικών εξανθημάτων ή κνησμού.

Ως πλεονεκτήματα των καλλυντικών φυσικής προέλευσης θα μπορούσαμε να αναφέρουμε τα εξής:

- Για τη σύνθεση των φυσικών καλλυντικών χρησιμοποιούνται οι γνώσεις της επιστήμης της χημείας, η οποία συνδυάζει τη χρήση φυσικής προέλευσης πρώτων υλών χρησιμοποιώντας φιλικές προς το περιβάλλον διεργασίες με γνώμονα την προστασία του καταναλωτή από ανεπιθύμητες ενέργειες.
- Τα φυσικά καλλυντικά προϊόντα λόγω των πολλαπλών δράσεων που μπορούν να έχουν τα φυσικά συστατικά τους, βρίσκουν γενικές εφαρμογές σε όλο τον οργανισμό, ενώ τα συνθετικά καλλυντικά έχουν συνήθως στοχευμένες δράσεις.
- Τα φυσικά καλλυντικά γενικά έχουν συνδεθεί με λιγότερες ανεπιθύμητες ενέργειες σε σχέση με τα συνθετικά.
- Απαγορεύεται η χρήση αρκετών συνθετικών ουσιών.
- Υποστηρίζεται ότι ο ανθρώπινος οργανισμός είναι πιο δεκτικός σε φυσικής προέλευσης συστατικά από ότι σε συνθετικά παράγωγα (Ζωίδης, 2022).

Όσον αφορά στα μειονεκτήματα των καλλυντικών φυσικής προέλευσης, τα κυριότερα αναφέρονται παρακάτω:

- Μικρή διάρκεια ζωής: Δεν υπάρχουν αρκετά ισχυρά φυσικά συντηρητικά τα οποία όμως είναι απαραίτητα για να εξασφαλίζουν την απόλυτη ασφάλεια του προϊόντος για μεγάλο διάστημα.
- Δερματίτιδες και αλλεργίες εμφανιζόμενες από ορισμένα φυσικά συστατικά, όπως τα αιθέρια έλαια, φυτικά παράγωγα, ιδίως σε ευαίσθητες ομάδες ατόμων.
- Ανεπάρκεια πρώτων υλών (δεν είναι διαθέσιμα όλα τα απαραίτητα συστατικά σε επαρκείς ποσότητες στη φύση).
- Γίνεται κατάχρηση των διαθέσιμων πρώτων υλών με αποτέλεσμα την καταστροφή της ισορροπίας του περιβάλλοντος του τόπου παραγωγής (για παράδειγμα συντελείται αποψίλωση των φοινικοδασών της Μαλαισίας και της Ινδονησίας για την παραγωγή του φοινικέλαιου).

- Συνήθως τα φυσικά καλλυντικά είναι ακριβότερα από τα συνθετικά, αν και αυτό δεν συμβαίνει πάντοτε (Σκαλτσά, 2022).

1.1.6. Ευρωπαϊκή νομοθεσία καλλυντικών.

Όλα τα προϊόντα που παράγονται και προορίζονται προς πώληση εντός της ΕΕ υπόκεινται στον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου για τα καλλυντικά προϊόντα, με πλήρη εναρμόνιση από τον Ιούλιο 2013. Όπως αναφέρεται στις διατάξεις του κανονισμού, στόχος είναι η διασφάλιση της προστασίας της υγείας και η ενημέρωση των καταναλωτών, προσδιορίζοντας έτσι τις κατευθυντήριες γραμμές για τη σύνθεση και την επισήμανση των καλλυντικών προϊόντων. Ο κανονισμός προβλέπει, επίσης την εκτίμηση του βαθμού-δείκτη ασφάλειας των προϊόντων και την απαγόρευση των δοκιμών σε ζώα.

Στα παραρτήματα του κανονισμού αναφέρονται ουσίες οι οποίες απαγορεύονται να υπάρχουν στο τελικό προϊόν ή επιτρέπεται να υπάρχουν υπό ορισμένες συνθήκες και σε καθορισμένα επιτρεπτά όρια.

Στο πρώτο παράρτημα αναφέρεται επίσης η έκθεση ασφάλειας του καλλυντικού προϊόντος, η οποία για τις ουσίες περιλαμβάνει:

- Χημική ταυτότητα των ουσιών και προβλεπόμενη λειτουργία τους.
- Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ουσιών.
- Μικροβιολογικές προδιαγραφές της ουσίας ή του μείγματος ουσιών .
- Καθαρότητα των ουσιών και μειγμάτων, σε περίπτωση που υπάρχουν ίχνη απαγορευμένων ουσιών ή χημικών στοιχείων, που δεν είναι τεχνικά δυνατόν να αποφευχθούν ή να απομακρυνθούν.
- Τοξικολογικό προφίλ των ουσιών που περιέχονται στο καλλυντικό προϊόν. Ιδιαίτερη έμφαση δίδεται στην αξιολόγηση της τοπικής τοξικότητας, (ερεθισμός του δέρματος και των ματιών), στην ευαισθητοποίηση του δέρματος και στην περίπτωση της απορρόφησης υπεριωδών ακτίνων (φωτοεπαγόμενη τοξικότητα). Όλες οι σημαντικές τοξικολογικές οδοί απορρόφησης εξετάζονται ενώ υπολογίζονται οι επιδράσεις καθώς και το περιθώριο ασφάλειας βάσει του επιπέδου μη παρατηρούμενης παρενέργειας. Ιδιαίτερη προσοχή στο τοξικολογικό προφίλ δίνεται σε κάθε πιθανή επίπτωση,

οφειλόμενη στο μέγεθος των σωματιδίων (συμπεριλαμβανομένων των νανοϋλικών-βλέπε παρακάτω), στις ξένες προσμίξεις της κάθε ουσίας και των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και στην αλληλεπίδραση των ουσιών.

Επίσης ο κανονισμός αναφέρει συγκεκριμένα για τα νανοϋλικά τα εξής :

Τα νανοϋλικά ανήκουν στη νέα γενιά τεχνολογίας και παρασκευής καλλυντικών. Ορίζονται ως αδιάλυτα ή βιοανθεκτικά και σκοπίμως παρασκευαζόμενα υλικά με μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις, ή εσωτερική δομή, κλίμακας 1 έως 100 νανόμετρα

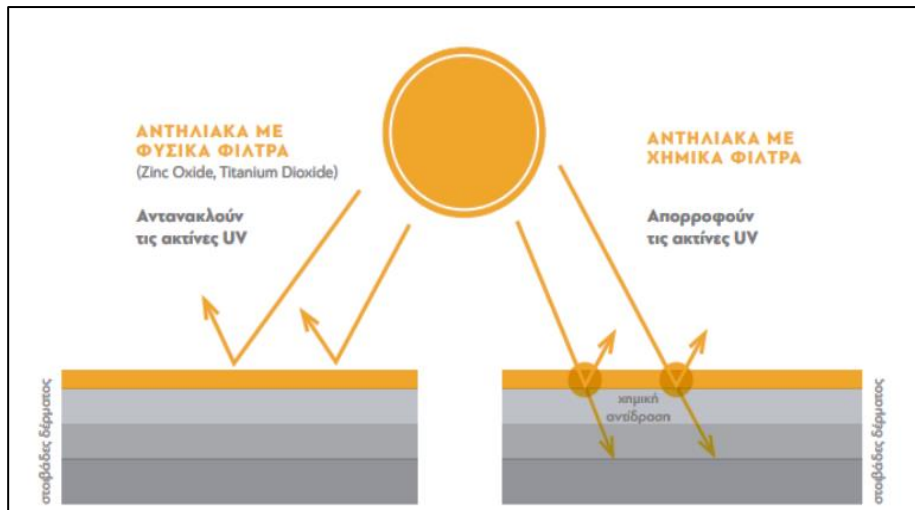
Για ένα <<νανοκαλλυντικό>> θα πρέπει να αναφέρονται πληροφορίες σχετικά με το τοξικολογικό προφίλ, τη χημική ονομασία νανοσωματιδίων, την ετήσια διαθέσιμη ποσότητα του προϊόντος στη αγορά, δεδομένα για την ασφάλεια του προϊόντος, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τις συνθήκες «εύλογα αναμενόμενης χρήσης».

1.1.7. Ο χημισμός των φίλτρων αντηλιακής προστασίας.

Σύμφωνα με τον κανονισμό για τα καλλυντικά (ΕΚ 1223/2009), τα φίλτρα UV ορίζονται ως «ουσίες που προορίζονται αποκλειστικά ή κυρίως για την προστασία του δέρματος από συγκεκριμένη υπεριώδη ακτινοβολία απορροφώντας ή προκαλώντας ανάκλαση ή διασπορά της υπεριώδους ακτινοβολίας». Οι φωτοπροστατευτικές αυτές ουσίες μπορεί να είναι χημικές ή ανόργανες ουσίες.

Οι οργανικές ουσίες έχουν την ικανότητα να απορροφούν την επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία πριν αυτή φθάσει στα ζωντανά κύτταρα της επιδερμίδας και να την μετατρέπουν σε ακίνδυνη θερμική ακτινοβολία.

Στα φυσικά ή ανόργανα φίλτρα περιλαμβάνονται ανόργανες πούδρες με κύρια συστατικά το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) και το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂). Και τα δύο αυτά συστατικά είναι λευκές σκόνες αδιάλυτες, περιεχόμενες στη βάση του αντηλιακού προϊόντος. Οι ανόργανες ουσίες που χρησιμοποιούνται σαν συστατικά σε αντηλιακά, πρέπει να έχουν υψηλό δείκτη διάθλασης και βέλτιστες ιδιότητες διασποράς φωτός (Παπαϊωάννου, 2010).

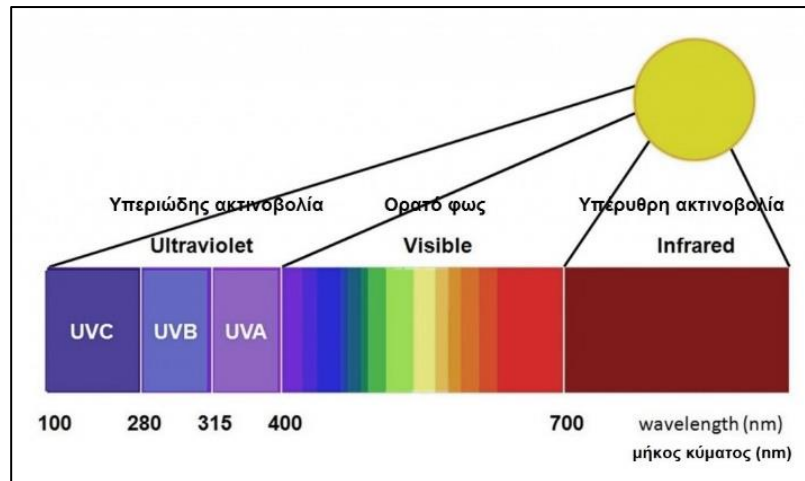


Εικόνα 1 : Διαφορά στον μηχανισμό δράσης μεταξύ οργανικών και ανόργανων φίλτρων (Ζωίδης, 2022).

Ανάλογα με την κοκκομετρία τους και το χρώμα τους, τα φυσικά φίλτρα προστατεύουν από την επίδραση διαφορετικών φασμάτων ακτινοβολίας. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι πιο αποτελεσματικό απέναντι στην UVB ακτινοβολία ενώ το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι πιο αποτελεσματικό απέναντι στην UVA ακτινοβολία, γι' αυτό ο συνδυασμός τους σε μια σύνθεση μας δίνει ένα αντηλιακό προϊόν ευρέος φάσματος.

Το ποσοστό της έντασης της ακτινοβολίας που ανακλούν δεν είναι πάντα το 100% για όλα τα μήκη κύματος, σίγουρα όμως είναι το μεγαλύτερο ποσοστό της ακτινοβολίας. Δεν προκαλούν αλλεργικές αντιδράσεις και θεωρούνται, οπωσδήποτε, πολύ πιο ακίνδυνα από τα χημικά φίλτρα.

Το βασικότερο μειονέκτημα αυτών των φίλτρων είναι το γεγονός ότι αφήνουν λευκότητα (ένα λευκό φιλμ) και αδιαφάνεια στο δέρμα, η οποία είναι ιδιαίτερα αισθητή σε σκούρους φωτότυπους δέρματος. Το πρόβλημα με τη λευκότητα ξεπεράστηκε με την πάροδο των χρόνων καθώς άρχισαν να κυκλοφορούν συνθέσεις με σωματίδια μικρότερου μεγέθους με αποκορύφωμα τη χρήση νανοσωματιδίων (Ζωίδης, 2022).



Εικόνα 2: Φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας (Βαρβαρέσου, 2014).

1.1.8. Η χρήση των ορυκτών στη κοσμετολογία.

Από τα περισσότερα από 4500 γνωστά φυσικά ορυκτά περί τα 30 χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία φαρμάκων και την κοσμετολογία, είτε ως δραστικές ουσίες, είτε ως έκδοχα. Τα περισσότερα από αυτά περιλαμβάνονται στα αργιλικά ορυκτά. Πολλές φορές οι εταιρίες χρησιμοποιούν συνθετικά «ορυκτά» για χρήση στα παρασκευάσματα, επειδή είναι πιο οικονομική η δημιουργία τους στο εργαστήριο από την εξόρυξη και τον μετέπειτα καθαρισμό τους. Όμως για τα αργιλικά ορυκτά, λόγω της πολύπλοκης φυλλώδους δομής τους, αυτό είναι πολύ δύσκολο και ακριβό να συμβεί, γι' αυτό και η βιομηχανία καλλυντικών πάντα καταφεύγει στη φύση για να τα βρει.

Τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά είναι ορυκτά που κατέχουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Για παράδειγμα ορυκτά με υψηλή ικανότητα προσρόφησης νερού και μεγάλη ειδική επιφάνεια εισάγονται στα καλλυντικά προϊόντα με σκοπό την απορρόφηση του ιδρώτα και του σμήγματος, πχ. παλυγορσκίτης $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})$, σεπιόλιθος $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, κ.α. (Savic, 2014). Ένα ορυκτό που εμφανίζει κολλοειδείς ιδιότητες μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα καλλυντικά προϊόντα ως παράγοντας γαλακτοματοποίησης, καθώς και ως παράγοντας πήξης, ενώ αν το ορυκτό παρουσιάζει σαπωνοειδή, ελαιώδη υφή (και είναι μαλακό) τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λιπαντικό. Επιπλέον, ορυκτά με καλυπτική ικανότητα, χρησιμοποιούνται για την κάλυψη ατελειών του δέρματος και της υπερβολικής γυαλάδας. Η καλυπτική ικανότητα των ορυκτών εξαρτάται από το δείκτη

διαθλάσεως και από το μέγεθος των τεμαχιδίων της κόνεως. Επίσης, ορυκτά με ολισθητική ικανότητα, διευκολύνουν την εφαρμογή (εξάπλωση στο δέρμα) του καλλυντικού προϊόντος. Το σημαντικότερο ολισθητικό είναι ο τάλκης, ο οποίος προσδίδει ολισθητικότητα και προσκολλητικότητα. Τέλος πολλά αργιλικά ορυκτά χρησιμοποιούνται στην κοσμετολογία, λόγω της προσφοράς τους στην προστασία του δέρμα από μικροοργανισμούς. Αυτό, αφού κατά την εφαρμογή τους στο δέρμα δημιουργείται ένα λεπτό στρώμα που το προστατεύει και το οποίο έχει ήπια αντισηπτική δράση. Η αντισηπτική δράση οφείλεται στο ότι τα αργιλικά ορυκτά προσροφούν νερό που τυχόν υπάρχει στην επιφάνεια του δέρματος με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η ανάπτυξη μικροοργανισμών (Carretero and Pozo, 2010).

1.2.: Τάλκης.

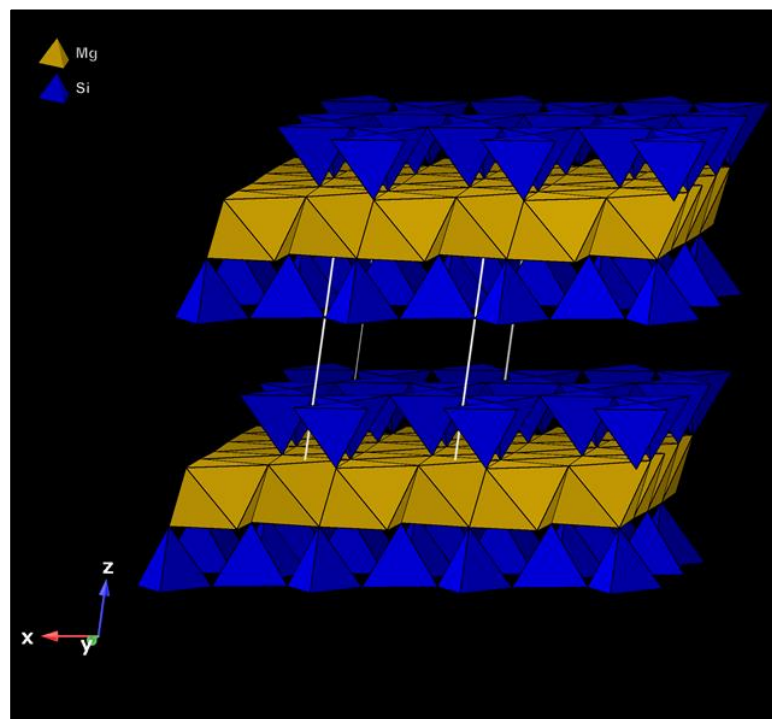
1.2.1. Γενικά χαρακτηριστικά του τάλκη .

Ο τάλκης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στη Βασόρα, του Ιράκ το 870 μ.Χ. Οι πρώτες χρήσεις του ήταν στη γλυπτική και στα καλλυντικά. Το όνομα του προέρχεται από την αραβική λέξη *talq* (=αγνός), πιθανότατα λόγω του λευκού του χρώματος, ενώ στην αρχαιότητα ονομαζόταν μαγνητική λίθος (Θεόφραστος: Λίθοι, 315 π.Χ.). Ως προς το χρώμα εμφανίζεται με πολλές ποικιλίες. Μπορεί να είναι άχρωμος, λευκός, ανοιχτοπράσινος, σκουροπράσινος ή καστανίζων, ανάλογα με τις προσμίξεις που περιέχει σε διάφορα ιχνοστοιχεία. Έτσι, το χρώμιο, το νικέλιο και ο δισθενής σίδηρος του δίνουν διάφορες αποχρώσεις του πράσινου, ενώ ο χαλκός του προσδίδει πράσινο-μπλε χρώμα. Είναι το κύριο συστατικό πετρωμάτων, τα οποία είναι γνωστά ως σαπωνόλιθοι (soapstones) ή στεατίτες (Κοκκινάκης, 2022).

Ο τάλκης είναι ένα ένυδρο φυλλοπυριτικό ορυκτό του μαγνησίου. Ο χημικός τύπος του είναι $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ και είναι τριοκταεδρικό 2:1 αργιλικό ορυκτό. Είναι το πιο μαλακό ορυκτό της φύσης, με σκληρότητα 1 σε κλίμακα Mohs από 1 έως 10. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνια πινακοειδείς, ψευδοεξαγωνικοί. Συνήθως εμφανίζεται σε φυλλώδεις μάζες ή φυλλώδη ακτινωτά συσσωματώματα. Το κρυσταλλικό του πλέγμα αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου $[SiO_4]^{4-}$, μεταξύ των οποίων βρίσκεται, σε οκταεδρική

διάταξη, ένα στρώμα υδροξειδίου του μαγνησίου $[Mg(OH)_2]$. Οι δεσμοί Van der Waals μεταξύ των φύλλων είναι χαμηλής ενέργειας και γι' αυτό ο τάλκης διαχωρίζεται σε φύλλα. Αυτός ο εύκολος διαχωρισμός, έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, τη μαλακή υφή, το μικρό μέγεθος σωματιδίων και τη λευκότητα, που καθιστούν τον τάλκη ικανό να συμμετέχει ως υλικό στην παρασκευή καλλυντικών σκευασμάτων (Μαρτσούκα, 2021).

Χρησιμοποιείται επίσης σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας εξαιτίας των σημαντικών του ιδιοτήτων όπως είναι η μικρή σκληρότητα, η λευκότητα, το υψηλό σημείο τήξεως, η χημική αδράνεια, η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η χαμηλή υγροσκοπικότητα και η μεγάλη απορροφητική ικανότητα του σε έλαια και χρώματα. Παγκοσμίως, το χαρτί είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής (40%) τάλκη, ακολουθούμενος από κεραμικά (20%), πλαστικά, και καλλυντικά (Κοκκινάκης, 2022).



Εικόνα 3 : Κρυσταλλική δομή τάλκη (πχ. Γκαμαλέτσος 2023). Διακρίνονται τα τετραεδρικά στρώματα με μπλε χρώμα (πυριτικά τετράεδρα $[SiO_4]^{-4}$) ανάμεσα των οποίων βρίσκεται ένα οκταεδρικό στρώμα (υδροξειδίου του μαγνησίου $Mg(OH)_2$ σε οκταεδρική διάταξη) .

1.2.2. Τύποι κοιτασμάτων τάλκη.

Ο εμπορεύσιμος τάλκης περιέχει ως επί το πλείστον προσμίξεις διάφορων ορυκτών. Οι κύριες κατηγορίες του εμπορεύσιμου τάλκη, που διακρίνονται με βάσει τις προσμίξεις είναι: ο στεατίτης, ο οποίος είναι ένα συμπαγές, κρυπτοκρυσταλλικό συσσωμάτωμα υψηλής καθαρότητας, που μπορεί να κοπεί και να επεξεργαστεί. Ο μαλακός φυλλώδης τάλκης, που είναι προϊόν εξαλλοίωσης ιζηματογενών, μαγνησιούχων ανθρακικών πετρωμάτων και συνοδεύεται συχνά από χλωρίτη. Αυτός είναι ο πιο σημαντικός τύπος τάλκη, σε ότι αφορά τις βιομηχανικές εφαρμογές. Ένας ακόμα τύπος είναι ο τρεμολιτικός ή σκληρός τάλκης, ο οποίος είναι συμπαγής ή ταινιωτός, αποτελούμενος από ποικίλα ποσά τάλκη, τρεμολίτη, ανθοφυλλίτη, ασβεστίτη, δολομίτη και σερπεντίνη και περιέχει 6-10% οξείδιο του ασβεστίου CaO . Τέλος, η τελευταία κατηγορία εμπορεύσιμου τάλκη αφορά τα ανάμικτα μεταλλεύματα τάλκη. Αυτά περιλαμβάνουν το λεγόμενο μαλακό τάλκη, ο οποίος είναι εύθραυστο, λευκό, σχιστοποιημένο υλικό που αποτελείται από φυλλώδη τάλκη, δολομίτη, ασβεστίτη σερπεντίνη και άλλα ορυκτά. Σε ορισμένα φτωχά κοιτάσματα εμφανίζεται τάλκης με χλωρίτη και δολομίτη (πχ. Χρηστίδης, 2020).

1.2.3. Ο αμίαντος και η σχέση του με το τάλκη.

Αμίαντος είναι το όνομα μιας ομάδας πυριτικών ινών ορυκτών που χαρακτηρίζονται από κοινές φυσικές ιδιότητες. Διακρίνεται, κυρίως, σε δυο τύπους τον σερπεντινικό - χρυσοτιλικό, (φυλλοπυριτικά / $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ και τον αμφιβολικό (ινοπυριτικά διπλής αλυσίδας $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_4$) που αποτελείται από ποικιλία αμφιβόλων (πχ. Γκαμαλέτσος, 2023).

Οι ίνες του αμιάντου χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, αντοχή σε χημική προσβολή και θερμοκρασία, υψηλή ειδική επιφάνεια και απορροφητικότητα. Ο χρυσοτιλικός αμίαντος εμφανίζει αντοχή σε θερμική προσβολή και αντοχή σε βάσεις, ενώ ο αμφιβολιτικός αμίαντος, εμφανίζει υψηλή αντοχή σε χημική προσβολή (οξέα και βάσεις) (Χρηστίδης 2020).

Οι ίνες του αμιάντου δεν καταστρέφονται, αλλά προσβάλλουν το περιβάλλον με την είσοδό τους στο νερό και την αιώρησή τους στον αέρα. Από το 1960 ο αμίαντος έχει

αναγνωριστεί ως καρκινογόνο υλικό. Οι ίνες του αμιάντου εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα κυρίως μέσω της αναπνοής και εγκαθίστανται στους πνεύμονες και σε άλλους ιστούς. Τα είδη των παθήσεων που προκαλούνται από την εισπνοή των ινών του αμιάντου είναι τέσσερα : η πνευμονική ίνωση, ο καρκίνος του πνεύμονα, το μεσοθηλίωμα και οι καλοήθεις αλλοιώσεις του υπεζωκότα. Ο αμίαντος ενδέχεται να συνδέεται και με άλλα είδη καρκίνων. Οι παθήσεις αυτές εκδηλώνονται μετά από χρόνια έκθεση. Γι' αυτούς τους λόγους ο κανονισμός για τα καλλυντικά προϊόντα απαγορεύει την ύπαρξη των ινών αμιάντου σε οποιοδήποτε ποσοστό (Ζαχαρίδης, 2023).



Εικόνα 4: Ίνες αμιάντου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Environmental Earth Sciences).

Η ασφάλεια του τάλκη έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών συζητήσεων όλα αυτά τα χρόνια, εν μέρει επειδή η σχέση μεταξύ τάλκη και αμιάντου είναι συνήθως παρεξηγημένη. Οι βιομηχανικές προδιαγραφές αναφέρουν ότι ο τάλκης ποιότητας καλλυντικών δεν πρέπει να περιέχει ανιχνεύσιμα ινώδη ορυκτά αμιάντου.

Η υπόθεση αυτή ότι ο αμίαντος κι ο τάλκης συνδέονται συνήθως ή συνδυάζονται, είναι εσφαλμένη. Ο τάλκης κι ο αμίαντος, σχηματίζονται κάτω από διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες. Αντίστοιχα, με τη χρήση κατάλληλων μεθοδολογιών εξόρυξης, αποφεύγεται η μόλυνση από αμίαντο. Επιπλέον, η απουσία αμιάντου στον τάλκη επιβεβαιώνεται συνήθως σε δείγματα μεταλλεύματος μέσω μιας σειράς αναλυτικών τεχνικών, όπως η Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD), η Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ Φθορισμού (XRF), και η Laser RAMAN (Οικονομίδης, 2020).

1.2.4. Ο τάλκης στη κοσμετολογία.

Ο τάλκης είναι ένα από τα πιο σημαντικά αργιλικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία των καλλυντικών, τόσο για την υψηλή προσροφητική του ικανότητα όσο και για την ρευστότητα του, που τον καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμο σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Είναι άοσμος και μπορεί εύκολα να κονιοποιηθεί για να γίνει μια λευκή πούδρα. Λόγω της ικανότητάς του να προσροφά τα έλαια και τα λίπη, ο τάλκης χρησιμοποιείται ευρέως στο μακιγιάζ του προσώπου και στον έλεγχο της λιπαρότητας του δέρματος. Λειτουργεί επίσης ως λειαντικό, παράγοντας όγκου, αδιαφανοποιητικός παράγοντας και προστατευτικό δέρματος (Μαρτσούκα, 2021).

Τα προϊόντα που περιέχουν τάλκη μπορούν να εφαρμοστούν στο δέρμα των μωρών, να χρησιμοποιηθούν σε προϊόντα που θα μπορούσαν να καταποθούν κατά λάθος ή να χρησιμοποιηθούν κοντά στην περιοχή των ματιών ή στον οσφρητικό βλεννογόνο. Επιπλέον, ο τάλκης χρησιμοποιείται σε καλλυντικά σπρέι και σκόνες. Για παράδειγμα, το ταλκ αναφέρεται ότι χρησιμοποιείται σε πούδρες προσώπου σε ποσοστό 100%, σε πούδρες μωρών σε ποσοστό 99%, βάσεις μακιγιάζ έως και 35%, και σε αποσμητικά αεροζόλ έως και 30% (Ζωίδης, 2022).

1.2.5. Προδιαγραφές τάλκη για καλλυντική χρήση.

Για να μπορεί ο τάλκης να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή καλλυντικών, πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή καθαρότητα.

Το θέμα της καθαρότητας δε σχετίζεται με το απόλυτο ποσοστό του τάλκη που υπάρχει αλλά περισσότερο είναι συνάρτηση συγκεκριμένων ορυκτών ή μεταλλικών ακαθαρσιών. Ορυκτά και μέταλλα όπως ο χαλαζίας, ο σερπεντίνης, το αρσενικό, ο μόλυβδος, και το χρωμίου είναι ιδιαίτερα επιβλαβή. Από την άλλη πλευρά, τα ανθρακικά και ο χλωρίτης μπορεί να είναι ευεργετικά ακόμη και σε επίπεδα έως και 50% (Kogel, 2009).

Επιπλέον πρέπει να περιέχει :

- Υδατοδιαλυτές ουσίες < 0,1% ,

- Διαλυτές σε οξέα ουσίες < 6%,
- Αρσενικό As < 3 ppm,
- Μόλυβδο Pb < 20 ppm,
- Βαρέα μέταλλα < 40 ppm,
- Καθόλου ινώδη ορυκτά,
- Καθόλου βακτήρια,
- Μέγεθος κόκκων < 75 μm
- PH = 9,5
- Απώλεια πύρωσης < 6%

Ο τάλκης ποιότητας καλλυντικών αντιπροσωπεύει υλικό του οποίου η περιεκτικότητα σε τάλκη είναι τουλάχιστον 85% και κατά προτίμηση 90% (Μαρτσούκα, 2021).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ.

2.1 Παρασκευή δειγμάτων.

Αρχικά τα δείγματα ήταν σε στερεή συμπαγή μορφή, οπότε για να μελετηθούν έπρεπε να κονιοποιηθούν, ώστε να μετατραπούν σε σκόνη. Τοποθετήθηκαν, λοιπόν, στο σφαιρόμυλο μέχρι να γίνουν σκόνη, και έπειτα πέρασαν από κόσκινο 0,63μm. Οι διαδικασίες αυτές έγιναν με μεγάλη προσοχή καθαρίζοντας προσεκτικά όλες τις επιφάνειες και τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να αποφευχθούν επιμολύνσεις των δειγμάτων.

2.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Powder Diffraction, XRD).

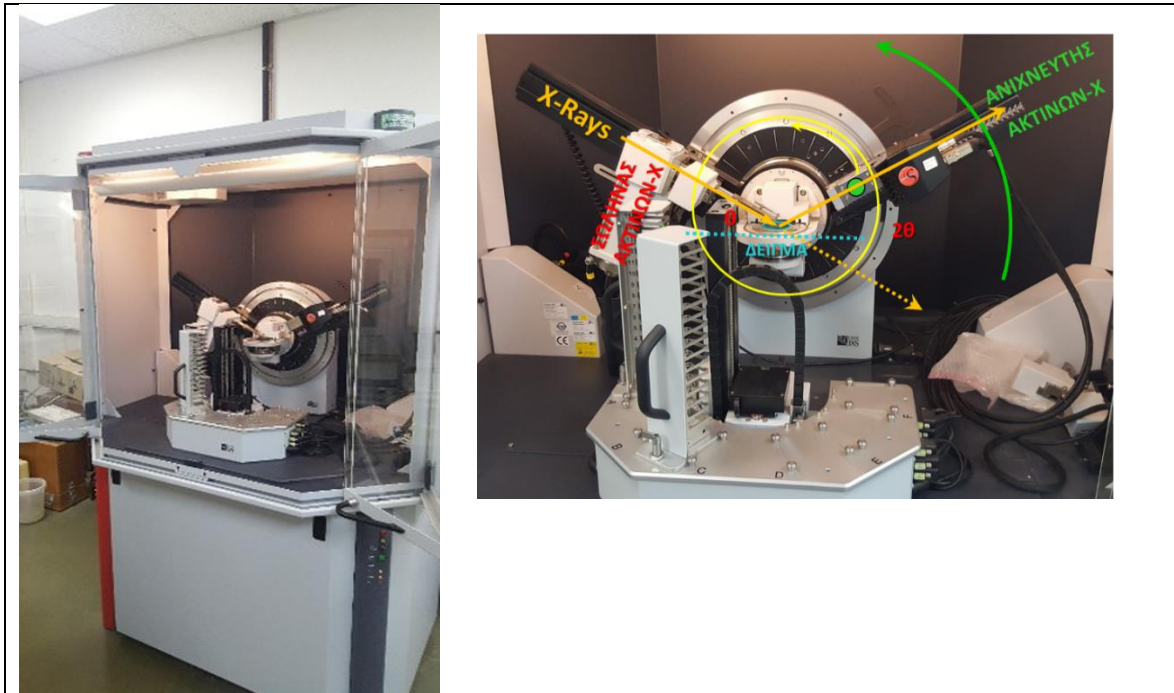
Η ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Powder Diffraction/ XRD), είναι μια κλασική αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής ενός ορυκτού ή / και για τον προσδιορισμό των κύριων ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση). Η λειτουργία του μηχανήματος έχει βασιστεί στο νόμο του Bragg, κατά τον οποίο η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας ακτινοβολίας και των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος, πρέπει να είναι ίση με αυτή μεταξύ των επιπέδων της περιθλώμενης ακτινοβολίας (Klug and Alexander 1974, Wilson, 2013). Η ένταση των κορυφών εξαρτάται από την κατανομή των ατόμων στα πλέγματα (πχ. Γκαμαλέτσος 2022, Bunaciu, 2015).

Η κρυσταλλική δομή κάθε ορυκτού είναι μοναδική, καθώς τα άτομα του ορυκτού είναι κατανεμημένα στα πλέγματα. Έτσι κάθε ορυκτό δίνει ένα μοναδικό ακτινοδιάγραμμα το οποίο επιτρέπει την αναγνώρισή του. Η αναγνώρισή του βασίζεται πρώτα στις κύριες ανακλάσεις του ορυκτού που είναι χαρακτηριστικές και έπειτα επιβεβαιώνεται με τις υπόλοιπες ανακλάσεις. (πχ. Γκαμαλέτσος, 2022). Δίνεται επίσης η δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης της κάθε φάσης. (πχ. Bunaciu, 2015).

Η προετοιμασία των δειγμάτων προς ανάλυση έγινε με κονιοποίηση του λειοτριβημένου τάλκη σε αχάτη, ώστε να επιτευχθεί ένα εξαιρετικά λεπτόκοκκο δείγμα για την επίτευξη του μικρότερου θορύβου και τον εντοπισμό όλων των φάσεων (Bunaciu, 2015). Έπειτα

τοποθετήθηκε μέσα σε ένα μεταλλικό δειγματοφορέα, η κοιλότητα του οποίου έχει βάθος περίπου 1 mm και προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος περίπου 1 g, η οποία κατανέμεται με τέτοιο τρόπο στην κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. (Γκαμαλέτσος, 2022).

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου AXS D8 ADVANCE της εταιρείας Bruker με φίλτρο νικελίου που ανήκει στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (**Εικόνα 5**). Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων που προέκυψαν από τα ακτινοδιαγράμματα πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό EVA DifffracPlus (BrukerAXS).



Εικόνα 5: Περιθλασίμετρο ακτίνων - Χ (XRD) του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και τρόπος λειτουργίας περιθλασίμετρου Bruker (Γκαμαλέτσος, 2022).

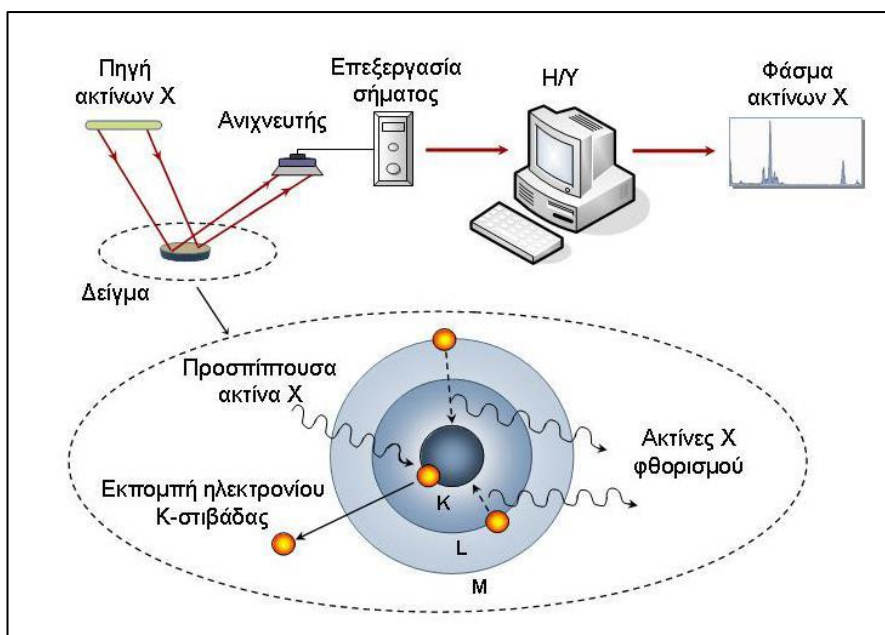
2.3.Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ Φθορισμού (X-ray Fluorescence / XRF).

Η φασματοσκοπία ακτίνων Χ φθορισμού (X-ray fluorescence / XRF) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων.

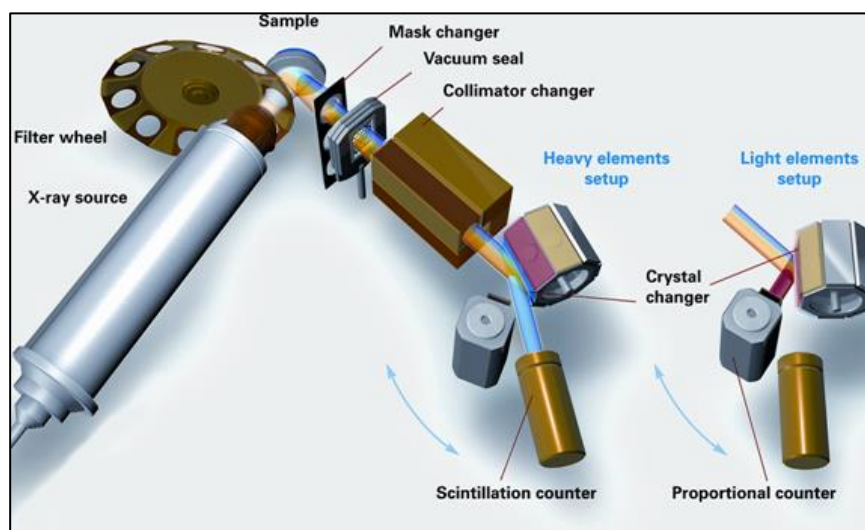
Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων Χ που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων Χ που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων Χ είναι μικρότερης ενέργειας από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία ακτίνων Χ και ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού (φθορίζουσα ακτινοβολία). Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική του στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος (Δουρέντης, 2016).

Οι εκπεμπόμενες ακτίνες Χ μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα (ποιοτική ανάλυση) ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων Χ (ημιποσοτική και ποσοτική ανάλυση αντίστοιχα). Είναι δυνατή η ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων γεωλογικών δειγμάτων. Τα στοιχεία που συνήθως αναλύονται είναι από το Na μέχρι το U. Ελαφρύτερα στοιχεία από το B έως το F μπορούν επίσης να ανιχνευτούν. (Δουρέντης, 2016).

Στην κοσμετολογία η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως για τον ποιοτικό έλεγχο των καλλυντικών προϊόντων εστιάζοντας συχνά στην ανίχνευση μετάλλων σε καλλυντικές ουσίες (Μαρτσούκα 2021).



Εικόνα 6: Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF (Δουρέντης, 2016).



Εικόνα 7: Τυπική εικόνα των βασικών τμημάτων ενός φασματοσκοπίου ακτίνων X (Λυχνία παραγωγής ακτίνων X, φίλτρα πχ. Al, Cu..., παραμετροποιητές σήματος (Collimator changer), ανιχνευτές (Scintillation counter, proportional counter / Bruker).

Προπαρασκευή των δειγμάτων πριν την ανάλυσή τους με τη μέθοδο XRF

Η προπαρασκευή των δειγμάτων ανάλυση με τη μέθοδο XRF έγινε με τη παρασκευή υάλινων δισκίων (fusion beads), με σύντηξη των δειγμάτων σε αυτόματη μηχανή σύντηξης τύπου Claisse Fluxer M4 Gas Fusion του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής ΜΗΧΟΠ. Η αυτόματη μηχανή σύντηξης

διαθέτει λύχνους και κατάλληλες διατάξεις έναυσης και διατήρησης της φλόγας μέσω της σύνδεσής της με φιάλη υγραερίου (μίγματος προπανίου-βουτανίου). Εκτός της συνολικά αυτοματοποιημένης διαδικασίας σύντηξης, η συσκευή παρείχε επιπλέον τη δυνατότητα ρύθμισης των χρόνων και γενικά των εκτελέσιμων επιθυμητών λειτουργιών, πχ ανάδευσης του χωνευτηρίου, πύρωσης, χύτευσης του τήγματος, ψύξης του τελικού μορφοποιημένου δισκίου του δείγματος, μέσα από ένα ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (controller).

Για τη σύντηξη εκάστοτε δείγματος αναμείχθηκαν 1,5 gr προπυρωμένου στους 1050 °C ξηρού λειοτριβημένου δείγματος τάλκη και 7,5 gr συντηκτικού τετραβορικού λιθίου (LiT), σε ιγδίο (γουδί) αχάτη. Το μίγμα μεταφέρθηκε σε κατάλληλα διαμορφωμένο, ειδικό χωνευτήριο πλατίνας (λευκόχρυσου), όπου προστέθηκαν επιπλέον 6 σταγόνες βρωμιούχου λίθιου (LiBr), ως ρευστοποιητής για να αυξηθεί η ρευστική ικανότητα του τήγματος κατά τη διάρκεια της σύντηξης. Κατόπιν η κάψα με το μίγμα και το αντίστοιχο ειδικά διαμορφωμένο καλούπι λευκόχρυσου όπου χυτεύεται το τήγμα στο τελευταίο στάδιο της αυτοματοποιημένης διαδικασίας, τοποθετήθηκαν στις κατάλληλες υποδοχές - θέσεις της μηχανής σύντηξης Claisse M4 Gas Fusion. Κατά τη διάρκεια της σύντηξης με τη βοήθεια αυτής της συσκευής, η θερμοκρασία ανέρχεται στους 1100 °C γεγονός το οποίο προαπαιτεί την πύρωση των δειγμάτων στους 1050 °C για 2-3 ώρες πριν την σύντηξή τους προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα εκτίναξης του υλικού ή προσβολή της κάψας λευκόχρυσου, λόγω εξόδου τυχόν πτητικών συστατικών κατά τη διάρκεια της σύντηξης των δειγμάτων. Μετά την ψύξη του τήγματος μέσα στο ειδικό καλούπι λευκόχρυσου, στο τελικό στάδιο της διαδικασίας σύντηξης, λαμβάνεται ένα υάλινο δισκίο το οποίο κατόπιν αναλύεται με τη μέθοδο XRF.

Η χημική ανάλυση των υάλινων δισκίων των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων X φθορισμού πραγματοποιήθηκε στο φασματόμετρο Energy Dispersive (ED) S2 Ranger της Bruker AXS του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας. Χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη βαθμονόμηση μέσω του διαθέσιμου λογισμικού του οργάνου προκειμένου να επιτευχθεί η μεγαλύτερη ακρίβεια της ανάλυσης των δειγμάτων.

Απώλεια πύρωσης

Πριν τη προετοιμασία των γυάλινων δισκίων των δειγμάτων τάλκη προσδιορίστηκε η απώλεια πύρωσης (Loss on ignition /L.O.I.).

Η απώλεια πύρωσης αποτελεί την επί τοις % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από πύρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Με την απώλεια πύρωσης γίνεται ένας έμμεσος προσδιορισμός της ποιότητας του πετρώματος. Η μέτρηση αυτή αποτελεί αξιόπιστο δείκτη του βαθμού σερπεντινίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων γιατί τα ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη (14-15% κ.β. H₂O) και λιγότερο ο τάλκης (5% κ.β. H₂O), περιέχουν σημαντική ποσότητα κρυσταλλικού νερού στη σύστασή τους. Αφού, λοιπόν, μετρήθηκε μια αρχική ποσότητα από κάθε δείγμα και οι πυρίμαχες κάψες, τοποθετήθηκαν σε ηλεκτρονικά ελεγχόμενο φούρνο υψηλής θερμοκρασίας στους 1500°C. Έπειτα, τα δείγματα αφέθηκαν σε αφυγραντήρα ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για να σταθεροποιηθεί το βάρος τους και μετρήθηκαν ξανά μαζί με την κάθε κάψα. Η απώλεια πύρωσης μετρήθηκε με τον παρακάτω τύπο:

$$\%LOI = \frac{A.B. - T.B.}{A.B.} * 100$$

όπου: A.B.: αρχικό βάρος δείγματος (gr), T.B.: τελικό βάρος δείγματος (gr) μετά την πύρωση .

2.4. Κατανομή μεγέθους κόκκων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser.

Ο προσδιορισμός του μεγέθους κόκκων των υπό εξέταση δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σκέδασης δέσμης Laser. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου αυτού βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων Laser, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους ορυκτών. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος, τόσο μικρότερη η γωνία και αντίστροφα. Η κατανομή μεγέθους των κόκκων ενός δείγματος παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα αθροιστικής συχνότητας εμφάνισης ως προς το μέγεθος του κόκκου σε λογαριθμική κλίμακα (Σταμπολιάδης, 2008).

Από τα διαγράμματα αυτού του τύπου μπορούν να προσδιορισθούν ποσοτικά μεγέθη, όπως το εύρος των διαμέτρων των κόκκων του υλικού και το ποσοστό (κατά βάρος) του υλικού που είναι μικρότερο από κάποια συγκεκριμένη διάμετρο. Επιπρόσθετα μπορούν να υπολογιστούν οι διάμετροι των κόκκων που αντιστοιχούν σε 10, 30, 50, 60 και 90% (d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} και d_{90}) του υπό μελέτη δείγματος. Η ομοιομορφία ενός υλικού καθορίζεται από την κλίση της αθροιστικής καμπύλης συχνότητας μεταξύ των διαμέτρων d_{60} και d_{10} και εκφράζεται αριθμητικά ως ο συντελεστής ομοιομορφίας ή ανομοιομορφίας U (uniformity coefficient) που προκύπτει από την αναλογία d_{60}/d_{10} του Hazen, όπου d_{60} και d_{10} είναι οι διάμετροι των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων αντίστοιχα 60% και 10% του βάρους πάνω στην αθροιστική καμπύλη συχνότητας. Εάν η τιμή του $U < 8$ το υλικό είναι ομοιόμορφο, ενώ εάν $U > 15$ το υλικό είναι ανομοιόμορφο. Επίσης, από την αθροιστική καμπύλη συχνότητας μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό ή συντελεστή διαβάθμισης C_C ενός υλικού με τον τύπο (ASTM D2487, 2000):

$$C_C = \frac{d_{30}^2}{d_{60} * d_{10}}$$

όπου d_{60} και d_{10} είναι η διάμετρος κόκκου σε ποσοστά διερχομένων αντίστοιχα 60% και 10% και d_{30} είναι η διάμετρος των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 30%. Ο συντελεστής C_C χαρακτηρίζει το βαθμό διαβάθμισης των δειγμάτων, ανάμεσα στις διαμέτρους d_{10} και d_{60} σε σχέση με τη διάμετρο d_{30} (Σταμπολιάδης, 2008).

Χρησιμοποιήθηκε το όργανο ανάλυσης Mastersizer S της Malvern του Εργαστήριου Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ένα από τα κυριότερα τμήματα του οργάνου είναι η πηγή Laser ως πηγή φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Το Laser είναι τύπου He-Ne ($\lambda=0,63\mu\text{m}$) και ιδιαίτερα διαδεδομένο, καθώς προσφέρει ακρίβεια και μικρό σήμα θορύβου από το Laser μεγαλύτερου μήκους κύματος. Επίσης ο ανιχνευτής συνήθως περιέχει ένα τεμάχιο από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με ένα αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Χρησιμοποιείται ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι ο μεγαλύτερος αριθμός δηλώνει καλύτερη ανάλυση. Το εύρος μέτρησης της μεθόδου είναι 0,05 μm έως 1000 μm και αναφέρεται σε πολύ λεπτά σωματίδια τα οποία δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους.

Ποσότητα της τάξης μερικών mg από κάθε λειοτριβημένο δείγμα των 63 μm τοποθετήθηκε μαζί με αδιάλυτο μεταφωσφορικό νάτριο (NaPO_3)₆ στο όργανο μέτρησης

Mastersizer S της Malvern, μέσα σε νερό, όπου και ενσωματώθηκε με τη βοήθεια υπερήχων. Η προσθήκη αδιάλυτου μεταφωσφορικού νατρίου έγινε ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση και κατά συνέπεια η αλλοίωση των αποτελεσμάτων της κοκκομετρικής ανάλυσης. Στη συνέχεια από το αιώρημα αυτό και με τις ακτίνες laser, προέκυψαν οι κοκκομετρικές καμπύλες των δειγμάτων όπου αποτυπώθηκαν στον υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με το όργανο μέτρησης .



Εικόνα 8: Κοκκομετρικός αναλυτής Laser(Malvern Panalytical).

2.5. Χρωματομετρία.

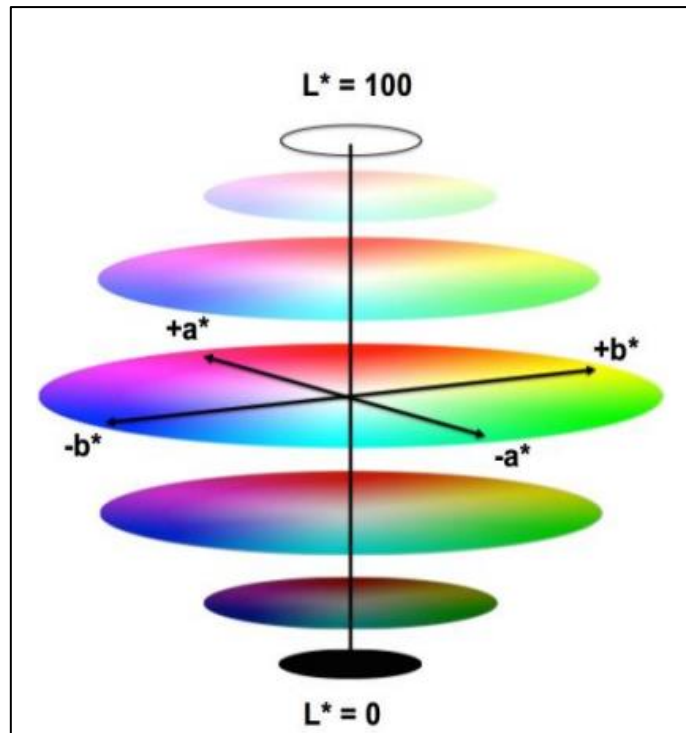
Το χρώμα είναι μια σημαντική αισθητική ιδιότητα των σωμάτων. Είναι μια ιδιότητα που μπορεί να αλλάξει ανάλογα με τον παρατηρητή, το τρόπο φωτισμού αλλά και τις συνθήκες παρατήρησης. Επομένως, είναι σημαντικό να υπάρχει ένας αντικειμενικός τρόπος για τον χαρακτηρισμό των χρωμάτων των επιστρώσεων, καθώς και για την ποσοτικοποίηση των διαφορών μεταξύ των χρωμάτων. Η ανάγκη αυτή δημιούργησε ένα τυπικό σύστημα που χρησιμοποιείται σε όλο τον κόσμο: το σύστημα χρωμάτων CIELab.

2.5.1. Το σύστημα μέτρησης του χρώματος CIELab.

Το χρωματικό μοντέλο CIELab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) το 1976. Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει ολόκληρο το φάσμα χρωμάτων συμπεριλαμβανομένων εκείνων που δεν μπορεί να διακρίνει ο ανθρώπινος οφθαλμός. Πραγματοποιείται πλήρης αντίληψη της φωτεινότητας, της χρωματικής πυκνότητας και της χροιάς μιας απόχρωσης. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο σύστημα με άξονες τις τιμές L^* , a^* και b^* και την αρχή των αξόνων να τοποθετείται στο κέντρο του L^* (πχ. Ορφανάκος, 2004).

Το L^* στον χρωματικό χώρο CIELAB αντιπροσωπεύει την φωτεινότητα και μπορεί να πάρει μόνο θετικές τιμές από 0, σε μαύρο σώμα που απορροφά εντελώς το φως, έως 100 για ολόλευκο σώμα όπου το φως αντανακλάται εξολοκλήρου. Αντίστοιχα, ο άξονας L^* (λευκού-μαύρου) δείχνει πόσο μαύρο ή πόσο λευκό είναι ένα σώμα και χαρακτηρίζεται ως άξονας «Λευκότητας». Οι παράγοντες a^* και b^* παρέχουν πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου. Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε. Οι παράμετροι a , b τέμνονται στο ουδέτερο σημείο του κέντρου που αντιστοιχεί το χρώμα γκρι, το μαύρο ή το λευκό. Το CIE Lab βασίζεται στην αρχή, ότι ένα χρώμα δεν μπορεί να είναι ταυτόχρονα κόκκινο και πράσινο ή μπλε και κίτρινο, αντίστοιχα. Το κέντρο κάθε άξονα a , b είναι το σημείο 0. Για τιμή 0 ή πολύ χαμηλές τιμές των a και b το χρώμα προσεγγίζει το ουδέτερο σημείο.

Τέλος, η παράμετρος ΔE^*_{ab} περιγράφει τη διαφορά χρώματος του δείγματος από το τέλειο λευκό χρησιμοποιώντας τη μεταβολή των δεικτών L , a , b σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές του τέλειου λευκού οι οποίες είναι: $L=100$, $a=0$, $b=0$ (πχ. Ορφανάκος, 2004).



Εικόνα 9: Ο χρωματικός χώρος του CIELAB (Sapri 2013).

Η αντίστοιχη μαθηματική εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διαφοράς από το τέλειο λευκό, προκύπτει από το Ευκλείδειο θεώρημα:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}, \quad (1)$$

όπου:

- ΔL : διαφορά φωτεινότητας του δείγματος από το τέλειο λευκό,
- Δa : διαφορά δείκτη a του δείγματος από το τέλειο λευκό,
- Δb : διαφορά δείκτη b του δείγματος από το τέλειο λευκό.

Για τη μέτρηση των χρωματικών παραμέτρων των τελικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρίας Konica Minolta με λογισμικό SpectraMagicCM-S100. Οι χρωματικές παράμετροι που υπολογίστηκαν σύμφωνα με το σύστημα μέτρησης CIE και το μοντέλο CIE-Lab ήταν: L^* , a , b και στη συνέχεια βάσει της εξίσωσης (1) υπολογίστηκε και η διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE^*_{ab} .

Αξιολόγηση δειγμάτων τάλκη από Ελλάδα και Αίγυπτο για χρήση στην Κοσμετολογία.



Εικόνα 10 : Φασματοφωτόμετρο CM-5 της εταιρείας Konica Minolta (Konica Minolta).

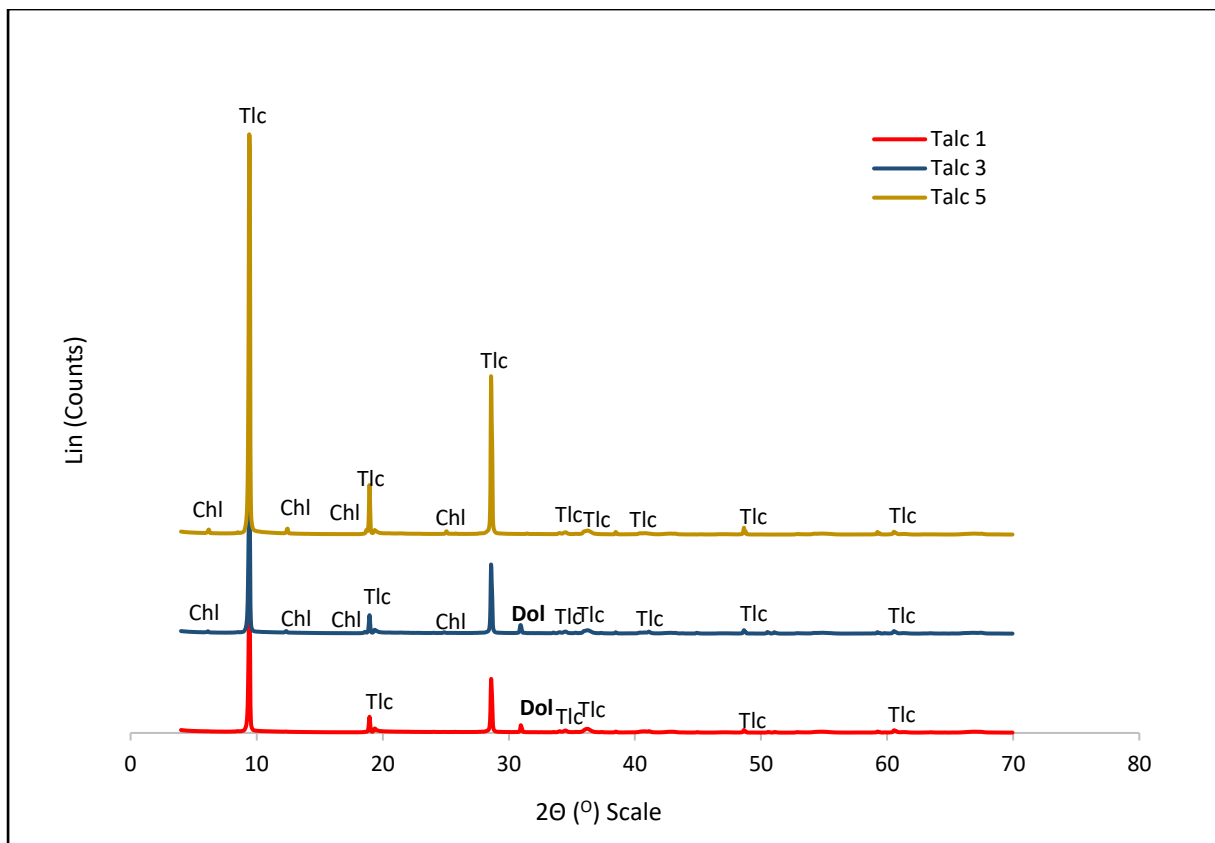
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.

3.1. Χαρακτηρισμός δειγμάτων με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (X-Ray Powder Diffraction / XRD).

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα τάλκη, με τη μέθοδο XRD. Από τα ακτινοδιαγράμματα που βρίσκονται στο παράρτημα τα οποία προέκυψαν από το λογισμικό EVA για κάθε δείγμα ξεχωριστά, έγινε ομαδοποίηση αυτών για καλύτερη διευκόλυνση της μελέτης. Η ομαδοποίηση έγινε με βάση τα παραπλήσια χαρακτηριστικά των δειγμάτων από την οποία προέκυψαν τρεις ομάδες .

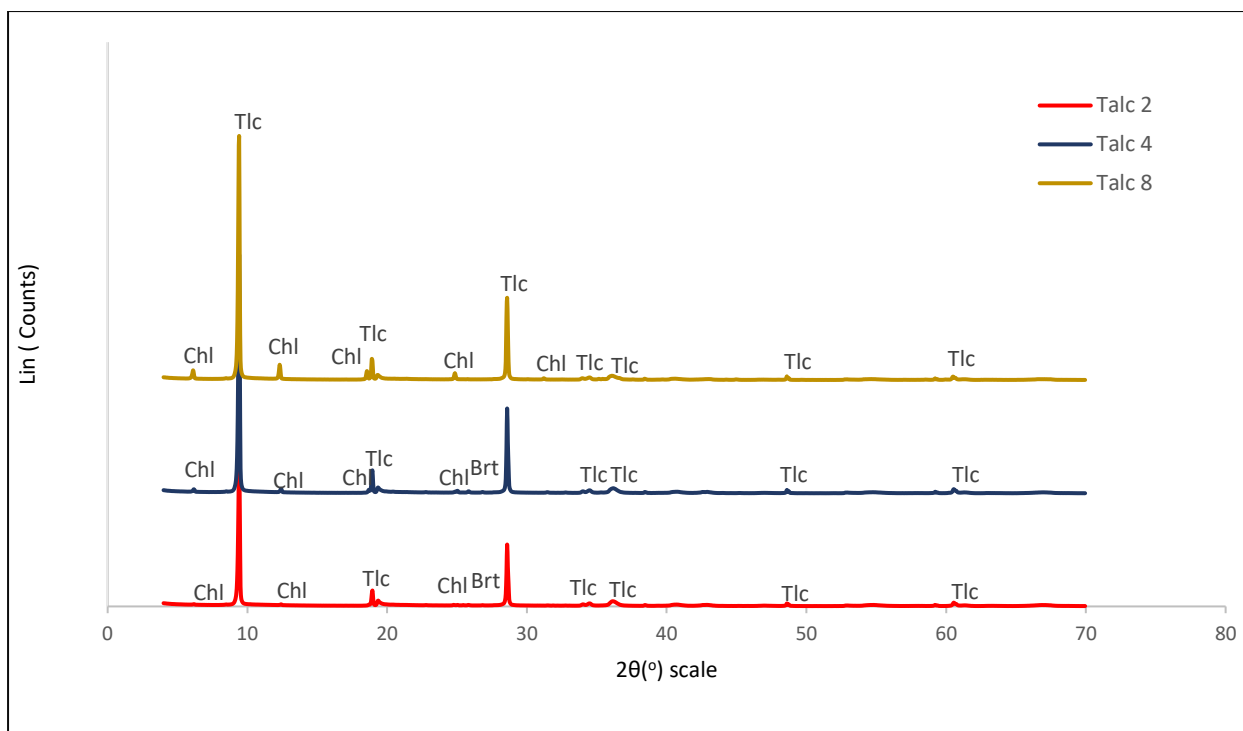
Συγκεκριμένα στη πρώτη ομάδα (**Εικόνα 11**), παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων Talc 1, Talc 3 και Talc 5 (με συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans2010). Σε αυτά εμφανίζεται η κυρίαρχη φάση του τάλκη (Tlc). Στα δείγματα Talc 1 και Talc 3 συνυπάρχουν, επίσης μικρές ποσότητες δολομίτη (Dol). Ενώ στα δείγματα Talc 3 και Talc 5 εμφανίζονται μικρές κορυφές χλωρίτη (Chl) .

Ο δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) είναι ένα ανθρακικό ορυκτό που αποτελείται από ανθρακικό ασβέστιο και μαγνήσιο, και δεν υποβαθμίζει τη καθαρότητα του καλλυντικού τάλκη, όπως και ο χλωρίτης ($\text{Mg}_5(\text{Al,Fe})(\text{OH})_8(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}$), που είναι ένα χημικά αδρανές αργιλικό ορυκτό πλούσιο σε Fe και Mg.



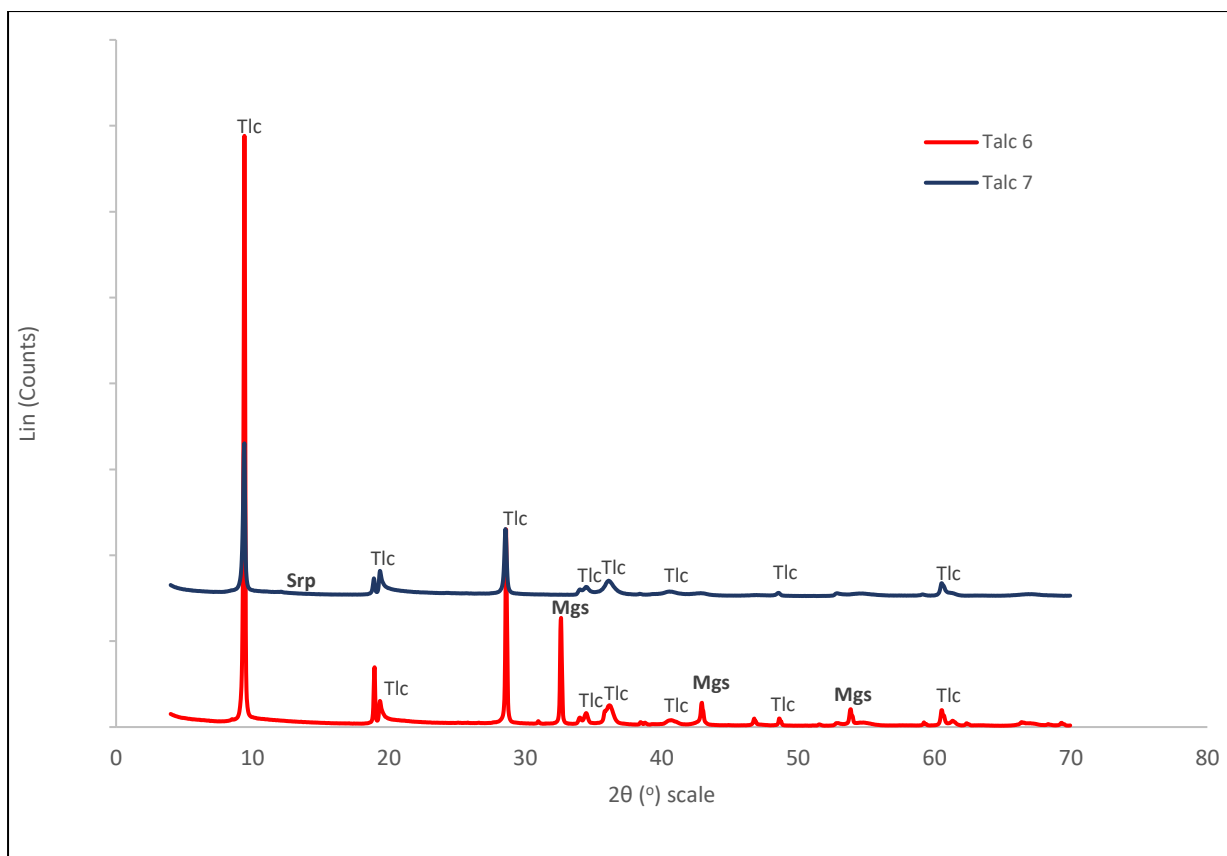
Εικόνα 11: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (XRD) των δειγμάτων Talc1, Talc3 και Talc5. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Tlc: τάλκης, Dol: δολομίτης, Chl: χλωρίτης.)

Στη δεύτερη ομάδα (**Εικόνα 12**), παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων Talc 2, Talc 4 και Talc 8. Με τη κύρια φάση και σε αυτά να αποτελεί ο τάλκης (Tlc), ενώ συνυπάρχει λίγος χλωρίτης (Chl). Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω ο χλωρίτης δεν υποβαθμίζει τη καθαρότητα του καλλυντικού τάλκη. Στο δείγμα Talc 2 και Talc 4 παρατηρείται επίσης μικρή ποσότητα βαρύτη (Brt). Ο βαρύτης (BaSO_4) είναι θετικό ορυκτό μου βαρίου και δεν επηρεάζει τη καθαρότητα του τάλκη.



Εικόνα 12: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - X (XRD) των δειγμάτων Talc2, Talc4 και Talc8. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Tlc: τάλκης, Chl: χλωρίτης, Brt: Βαρύτης).

Τέλος η τρίτη ομάδα ακτινοδιαγραμμάτων (**Εικόνα 13**), αναφέρεται στα δείγματα Talc 6 και Talc 7. Σε αυτά τα ακτινοδιαγράμματα πάλι ο τάλκης (Tlc) εμφανίζεται με τη κύρια κορυφή. Επίσης στο δείγμα Talc 6 εμφανίζονται, μικρές κορυφές μαγνησίτη (Mgs). Ο μαγνησίτης (MgCO_3) είναι ένα χημικά αδρανές ανθρακικό ορυκτό. Στο δείγμα όμως του Talc 7 εμφανίστηκαν ίχνη σερπεντίνη (Srp). Ο σερπεντίνης ($\text{Mg,Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ή $(\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), ο οποίος μπορεί να προκύψει από τη σερπεντινίωση, δηλαδή την εξαλλοίωση του ολιβίνη, έχει ως χαρακτηριστικό την απομάκρυνση σιδήρου και την πρόσληψη νερού. Τα ορυκτά που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία είναι ο χρυσοσίλης, ο αντιγορίτης, ο μαγνητίτης, ο αιματίτης, και ο μαγνησίτης (Κοκκινάκης, 2022). Ο χρυσοσίλης (αμιάντος) είναι γνωστό καρκινογόνο όταν εισπνέεται και αναγράφεται στο κανονισμό του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου για τα καλλυντικά προϊόντα ως απαγορευτική ουσία.



Εικόνα 13: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων - Χ (XRD) των δειγμάτων Talc6 και Talc7. (συντομογραφίες ορυκτών κατά Whitney & Evans 2010: Tlc: τάλκης, Mgs:Μαγνησίτης, Srp:Σερπεντίνης).

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας της ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων.

Πίνακας 1: Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων.

Ορυκτά	Δείγματα							
	Talc 1	Talc 2	Talc 3	Talc 4	Talc 5	Talc 6	Talc 7	Talc 8
Τάλκης (Tlc)	X	X	X	X	X	X	X	X
Δολομίτης (Dol)	X		X					
Χλωρίτης (Chl)		X	X	X	X			X
Βαρύτης (Brt)		X		X				
Μαγνησίτης (Mgs)							X	
Σερπεντίνης (Srp)								X

3.2. Χημική Ανάλυση Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ Φθορισμού (X-ray fluorescence, XRF).

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων με Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ Φθορισμού, παρατίθενται στον **Πίνακα 2**. Αρχικά παρατηρείται ότι κάποια από τα δείγματα δεν πληρούν το κριτήριο της απώλειας πύρωσης, που για τον τάλκη ποιότητας καλλυντικών είναι < 6% κ.β., δηλαδή κοντά στη θεωρητική L.O.I. του καθαρού τάλκη (4,75% κ.β.). Τα δείγματα αυτά είναι το Talc 1, το Talc 3 και το Talc 6. Μάλιστα το δείγμα 6 έχει ένα αρκετά υψηλό ποσοστό απώλειας πύρωσης, της τάξης του 17,79% κ.β., γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μαγνησίτη, αφού ο μαγνησίτης είναι ανθρακικό ορυκτό και με την πύρωση απελευθερώνει διοξείδιο του άνθρακα. Ενώ υψηλή είναι και η L.O.I. του δείγματος 3 (10,79% κ.β.), που συνδέεται με την ύπαρξη ανθρακικού ορυκτού δολομίτη. Η ύπαρξη δολομίτη οδηγεί επίσης σε απόκλιση της τιμής πύρωσης του δείγματος 1 από της προδιαγραφές της κοσμετολογίας.

Όπως είναι αναμενόμενο από το χημικό τύπο του τάλκη $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ το (MgO) και το (SiO_2) κυριαρχούν στις περιεκτικότητες των δειγμάτων, με τις τιμές τους να κυμαίνονται από 30,60% κ.β. έως 36,47%κ.β. και από 43,94%κ.β. έως 59,74%κ.β. αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές προσεγγίζουν τη σύσταση του καθαρού τάλκη (MgO=31,7%κ.β., SiO_2 =63,5%κ.β., H_2O =4,75%κ.β.), παρουσιάζοντας μικρές αποκλίσεις, ωφελούμενες σε διάφορες υποκαταστάσεις. Στο δείγμα 6 παρατηρείται η υψηλότερη τιμή μαγνησίτη, λόγω της ύπαρξης του ορυκτού μαγνησίτη. Η περιεκτικότητα σε σίδηρο και σε άργιλο στα δείγματα μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του χλωρίτη. Έτσι παρατηρώντας ότι το δείγμα 8 έχει τα υψηλότερα ποσοστά από αυτά, συμπεραίνεται ότι έχει μεγαλύτερο ποσοστό χλωρίτη. Επίσης το ποσοστό του νικελίου και του χρωμίου στο δείγμα 8 δείχνει ότι υπάρχει σε αυτό ποσότητα σερπεντίνη. Τέλος η αυξημένη ποσότητα CaO, στα δείγματα Talc 1 και Talc 3 οφείλεται στην ύπαρξη του δολομίτη.

Το νάτριο (Na_2O), το ασβέστιο (CaO), το μαγγάνιο (MnO), το αργίλιο (Al_2O_3), ο φώσφορος (P_2O_5), ο ψευδάργυρος (ZnO), το τριοξείδιο του θείου (SO_3) και το βάριο (BaO), δεν αναφέρονται στον κατάλογο των απαγορευμένων ουσιών για τα καλλυντικά προϊόντα. Επίσης το οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) και το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) σύμφωνα με την

οδηγία 95/45/ΕΚ της επιτροπής, επιτρέπονται ως πρώτη καλλυντική ύλη, αλλά πρέπει να χαρακτηρίζονται από καθαρότητα, κυρίως από προσμίξεις άλλων μετάλλων.

Τέλος το νικέλιο (NiO) και το χρώμιο (Cr_2O_3) βρίσκεται στο κατάλογο με τις απαγορευμένες ουσίες στα καλλυντικά προϊόντα.

Επομένως τα δείγματα Talc 2, Talc 4 και Talc 5, προσεγγίζουν περισσότερο τα χαρακτηριστικά του καθαρού τάλκη, έχοντας λιγότερες προσμίξεις και είναι σύμφωνες με τις προδιαγραφές τις καλλυντικής καθαρότητας. Αντίθετα το δείγμα Talc 8, λόγω των απαγορευμένων ιχνοστοιχείων που περιέχει, κρίνεται απαγορευμένο για καλλυντική χρήση.

Πίνακας 2: Χημική σύσταση (% κ.β.) των δειγμάτων, όπου BDL: Κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. LOI: Απώλειες Πύρωσης.

ΔΕΙΓΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟ	talcl	talcl2	talcl3	talcl4	talcl5	talcl6	talcl7	talcl8
Na₂O	0,51	0,70	0,59	0,61	0,73	0,41	0,49	0,57
MgO	31,38	31,50	30,60	30,97	32,11	36,47	31,31	30,87
CaO	2,20	0,38	4,17	0,25	0,28	0,42	0,23	0,17
TiO₂	BDL	0,43	BDL	0,79	BDL	BDL	BDL	BDL
MnO	BDL	BDL	0,07	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Fe₂O₃	0,10	0,27	0,13	0,28	0,37	0,07	2,09	4,95
Al₂O₃	0,55	0,67	0,70	0,88	1,09	0,30	0,59	1,63
SiO₂	56,81	59,34	52,77	58,39	59,74	43,94	58,97	55,12
P₂O₅	BDL	0,16	BDL	BDL	0,09	BDL	BDL	BDL
ZnO	0,06	0,12	0,06	0,09	0,06	BDL	BDL	BDL
SO₃	BDL	0,15	BDL	0,24	BDL	BDL	BDL	BDL
BaO	BDL	0,77	BDL	0,92	BDL	BDL	BDL	BDL
NiO	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0,25
Cr₂O₃	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0,26
L.O.I.	7,97	5,44	10,79	5,61	5,36	17,79	5,68	5,66
TOTAL	99,60	99,97	99,87	99,16	99,85	99,42	99,50	99,57

3.3. Αποτελέσματα κατανομής μεγέθους κόκκων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser.

Η μελέτη της κατανομής μεγέθους των κόκκων των δειγμάτων τάλκη με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser, οδήγησε στη δημιουργία διαγραμμάτων αθροιστικής συχνότητας εμφάνισης και αθροιστικής κατανομής βάρους (%) συναρτήσει της διαμέτρου των κόκκων των υλικών (σε λογαριθμική κλίμακα), τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια (Διαγράμματα 1-8).

Από τα διαγράμματα αυτά προσδιορίστηκε το εύρος της κατανομής των διαμέτρων των κόκκων τάλκη και υπολογίστηκαν οι διάμετροι d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} και d_{90} . Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ομοιομορφίας ή ανομοιομορφίας U των δειγμάτων, που προκύπτουν από την αναλογία d_{60}/d_{10} (λόγος του Hazen). Τέλος, από την αθροιστική καμπύλη συχνότητας υπολογίστηκαν οι τιμές των συντελεστών διαβάθμισης C_c των δειγμάτων.

Όσον αφορά στον συντελεστή ομοιομορφίας (U) των δειγμάτων (Πίνακα 3), όλα τα δείγματα εμφανίζουν πολύ ικανοποιητικές τιμές, εκτός από το δείγμα Talc 7 που η τιμή του συντελεστή υπολογίστηκε 11,51.

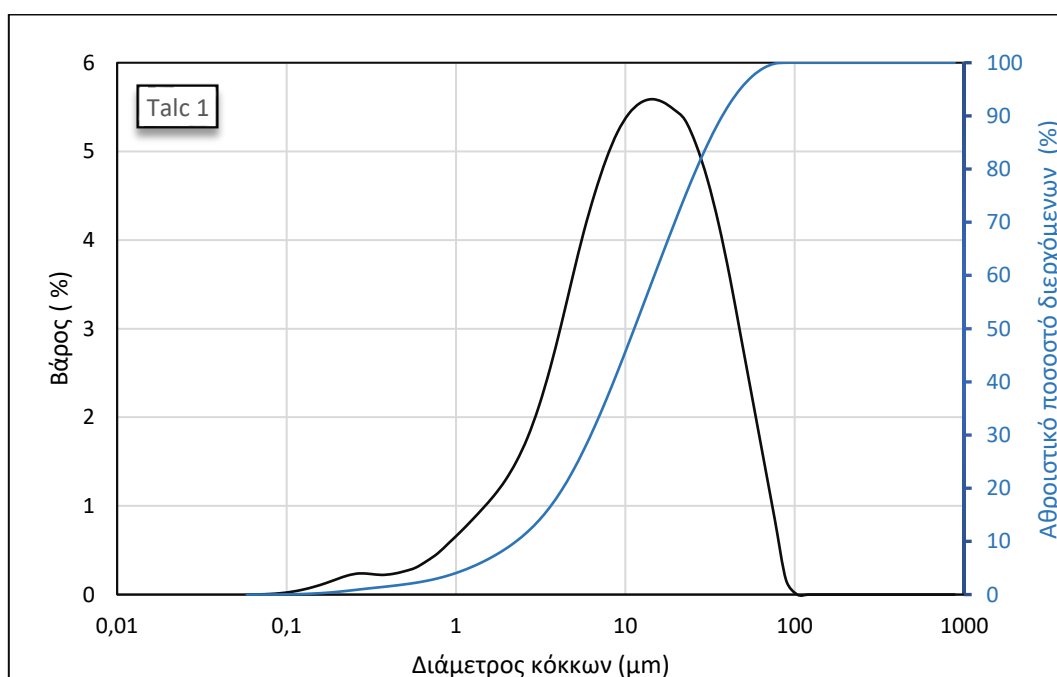
Επίσης όσον αφορά στους συντελεστές διαβάθμισης (C_c), το δείγμα Talc 1 με τιμή C_c ίση με 1,36, παρουσιάζεται ως το λιγότερο καλά διαβαθμισμένο εν συγκρίσει με τα υπόλοιπα δείγματα, αφού εκείνα είτε έχουν τιμές πολύ κοντά στη μονάδα, είτε μικρότερη από αυτή.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα d_{10} , d_{30} , d_{50} , d_{60} , d_{90} , U , C_c , όπου: d σε μm .

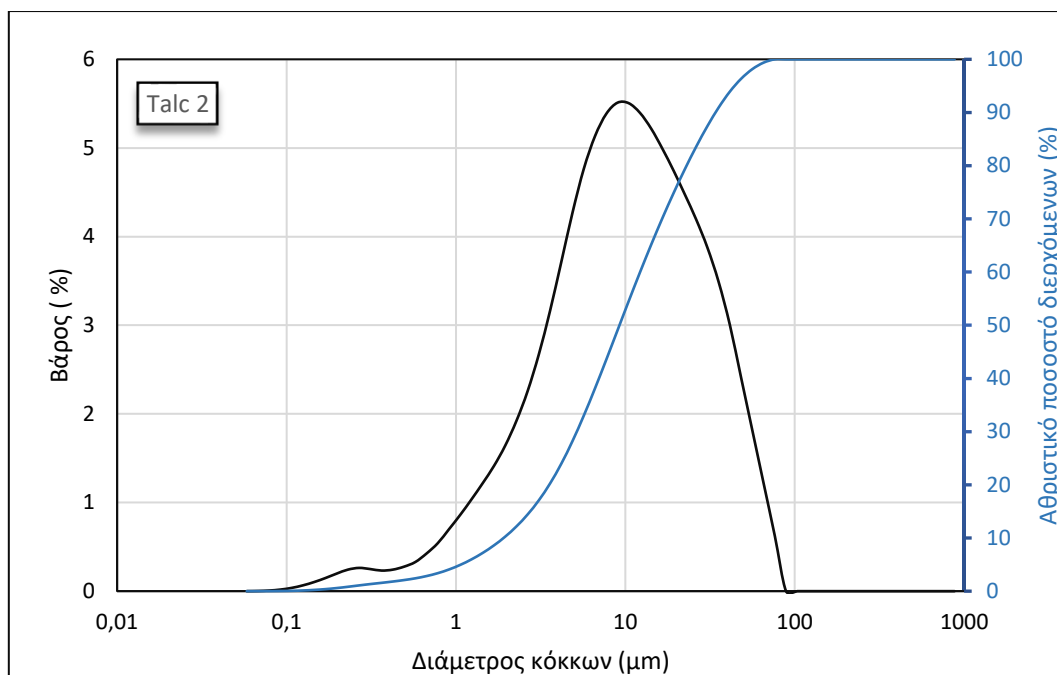
ΔΕΙΓΜΑ→	TALC 1	TALC 2	TALC 3	TALC 4	TALC 5	TALC 6	TALC 7	TALC 8
d90	35,56	35,56	56,23	35,56	35,56	41,43	48,27	41,43
d60	14,22	12,21	22,49	14,22	14,22	16,57	12,21	16,57
d50	10,48	9,00	16,57	10,48	10,48	12,21	7,72	12,21
d30	6,63	4,88	9,00	5,69	6,63	6,63	3,09	6,63
d10	2,28	1,95	3,60	2,28	3,09	2,28	1,06	2,28
U	6,25	6,25	6,25	6,25	4,61	7,28	11,51	7,28
Cc	1,36	1,00	1,00	1,00	1,00	1,17	0,74	1,17

Η τιμή της αθροιστικής κατανομής των κόκκων για το μέγεθος d_{90} (**Πίνακα 3**), υπολογίστηκε για το δείγμα Talc 1, Talc 2, Talc 4 και Talc 5 σε 35,56 μm (**Διαγράμματα 1,2,4,5**) για το δείγμα Talc 3, σε 56,23 μm , (**Διάγραμμα 3**) για το δείγμα Talc 6 και Talc 8 σε 41,43 μm (**Διαγράμματα 6,7**) και για το δείγμα Talc 7 σε 48,27 μm (**Διάγραμμα 7**). Από αυτό προκύπτει ότι όλα τα δείγματα πληρούν την προδιαγραφή του καλλυντικού τάλκη για κόκκους μικρότερους από 75 μm , με αμελητέα ποσοστά κόκκων να ξεπερνούν αυτή τη τιμή.

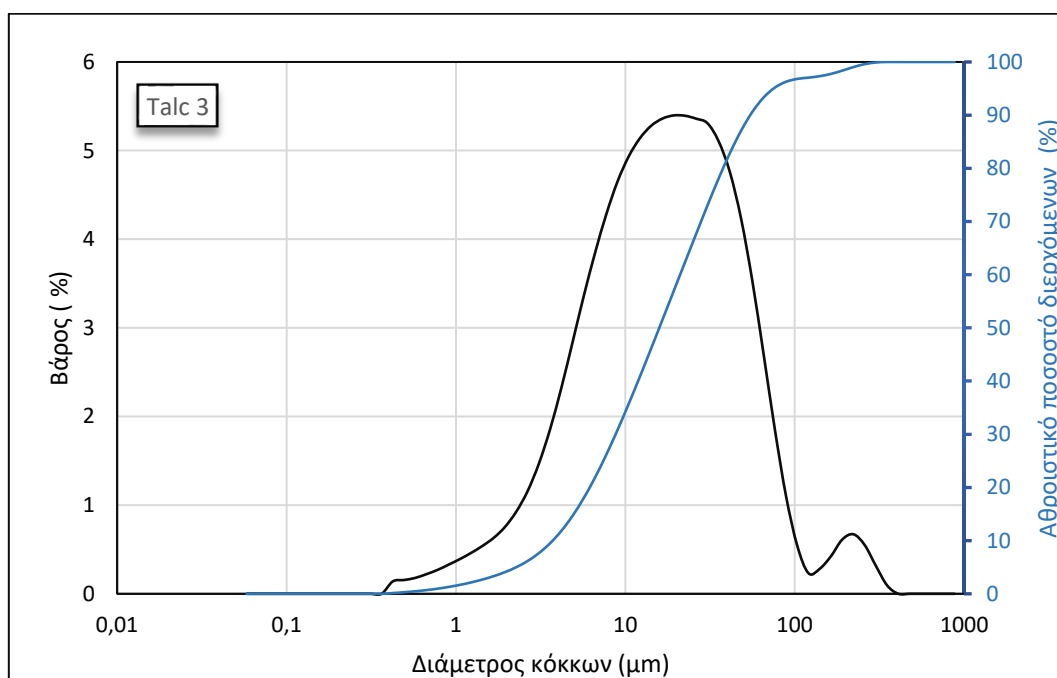
Όπως προκύπτει από τη μελέτη των διαγραμμάτων, η συχνότητα των καμπυλών των δειγμάτων, προσεγγίζει τη μονοπληθυσμιακή, αλλά παρουσιάζονται και άλλοι πληθυσμοί με πολύ μικρή συχνότητα. Στα διαγράμματα των καμπυλών συχνότητας και αθροιστικής συχνότητας του δείγματος 6 (**Διάγραμμα 6**), του δείγματος 7 (**Διάγραμμα 7**) και του δείγματος 8 (**Διάγραμμα 8**) παρατηρείται διπληθυσμιακή κατανομή.



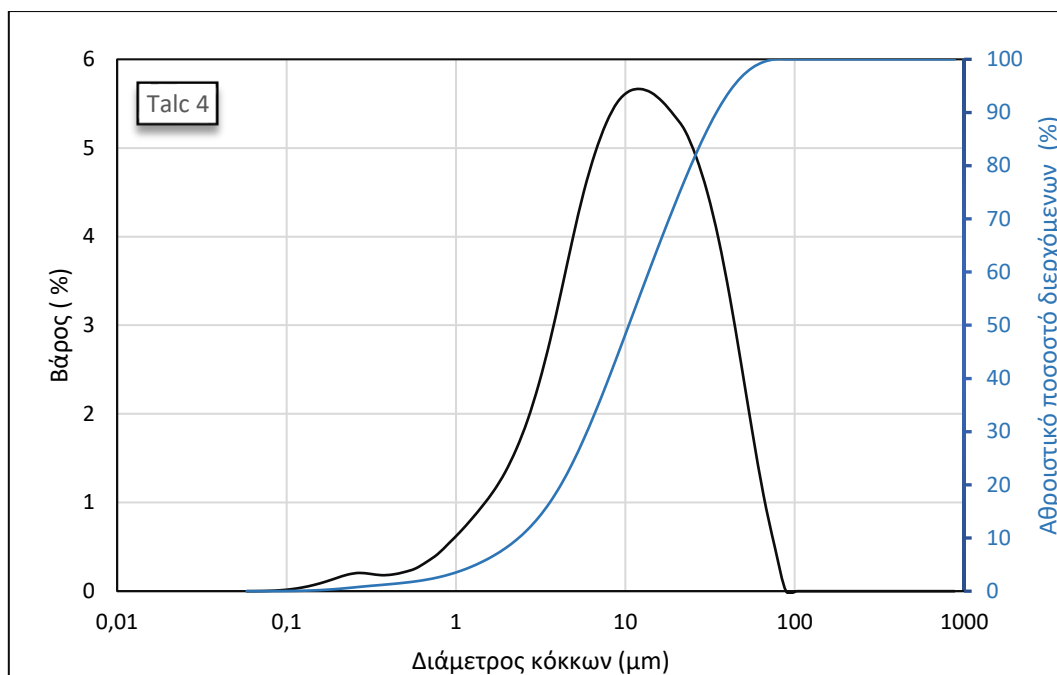
Διάγραμμα 1: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 1.



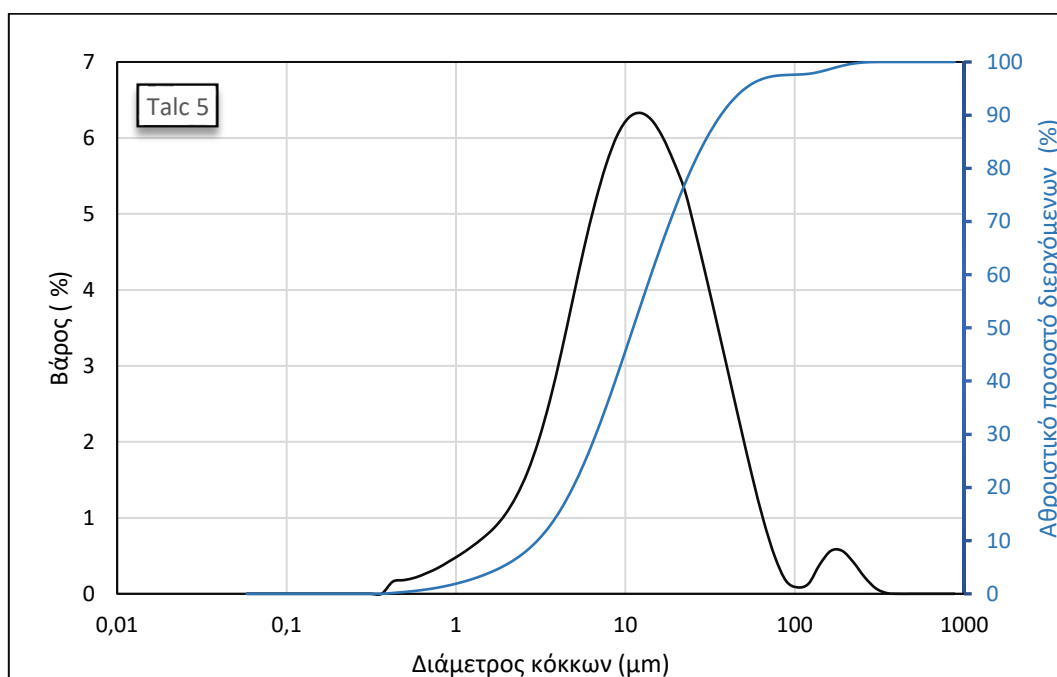
Διάγραμμα 2: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 2.



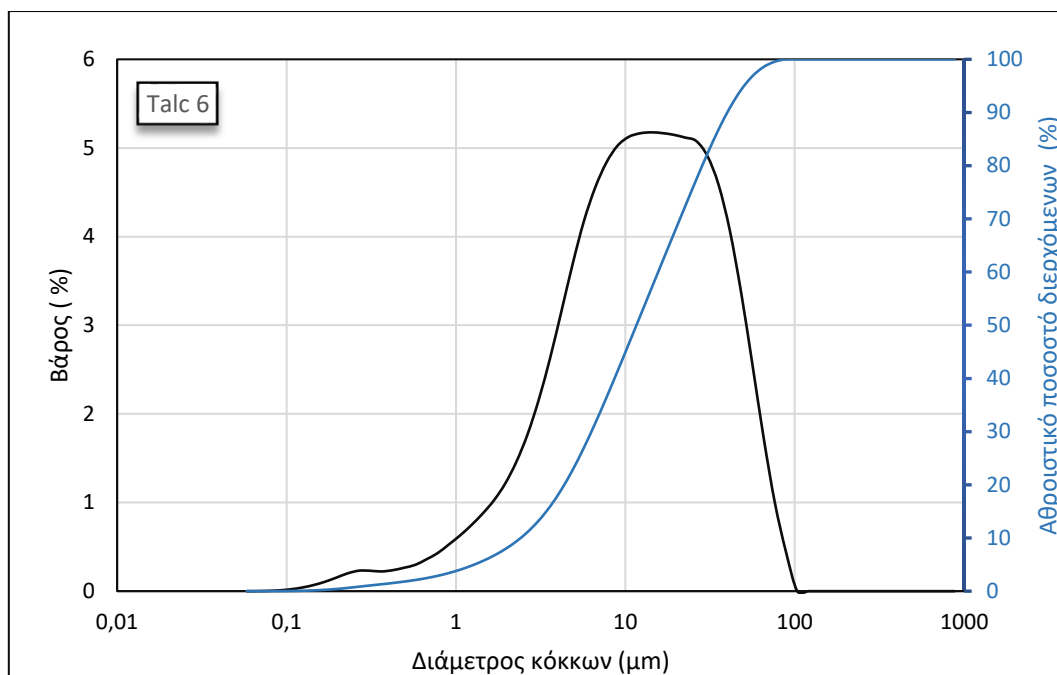
Διάγραμμα 3: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 3.



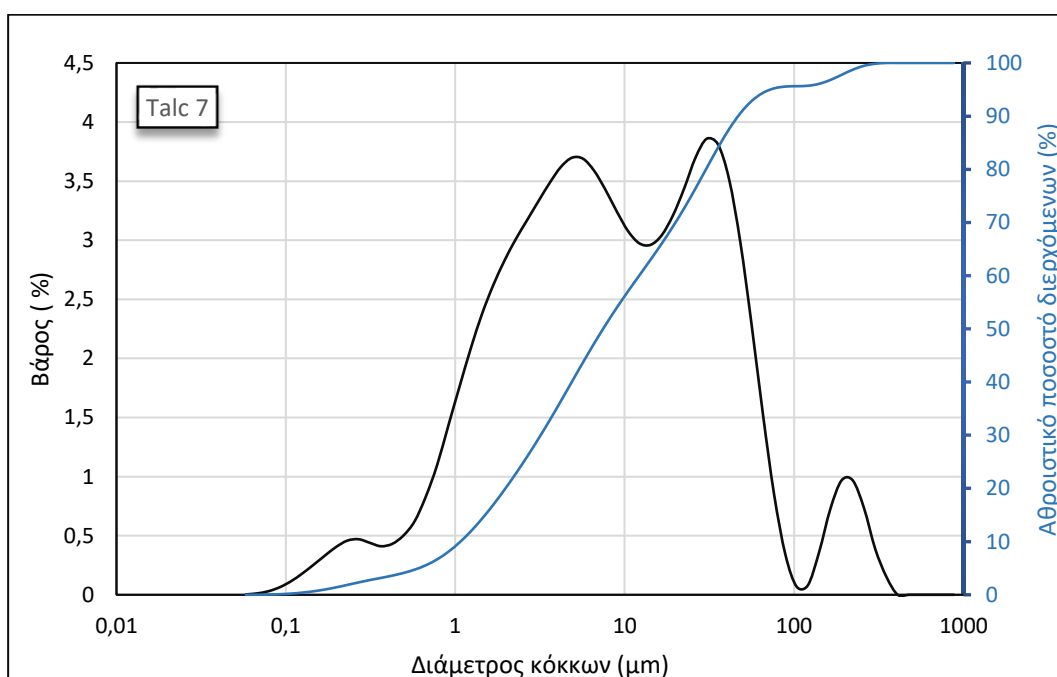
Διάγραμμα 4: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 4.



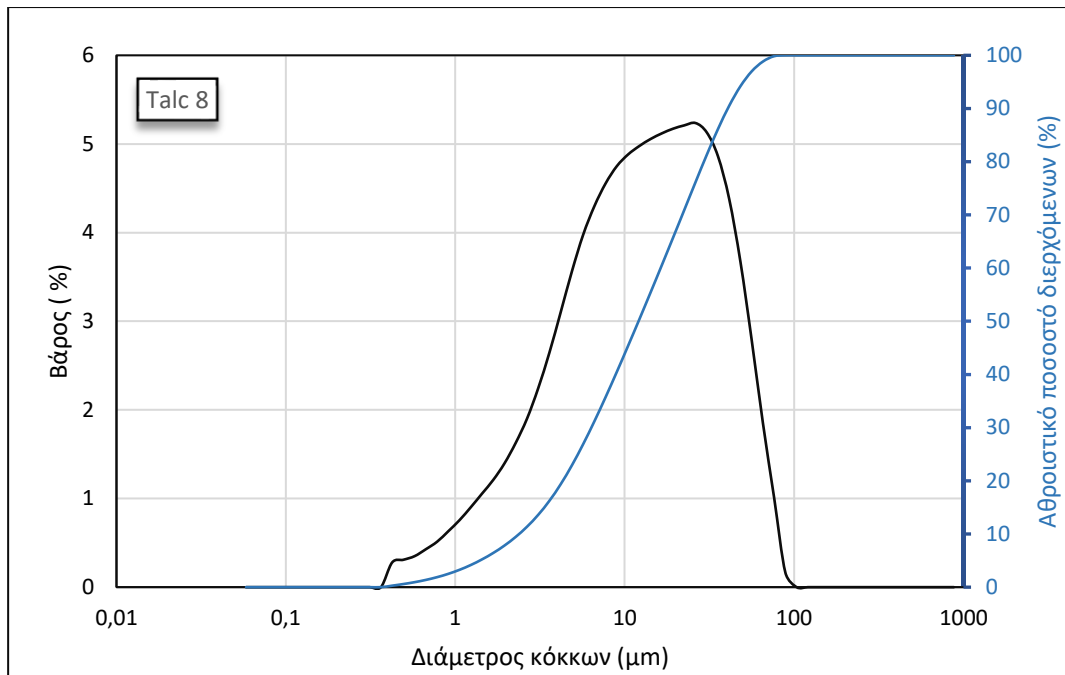
Διάγραμμα 5: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 5.



Διάγραμμα 6: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 6.



Διάγραμμα 7: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 7.



Διάγραμμα 8: Καμπύλες συχνότητας και αθροιστικής κατανομής βάρους (%), του δείγματος Talc 8.

Τέλος από τον πίνακα της κοκκομετρικής ανάλυσης των δειγμάτων, που παρατίθεται στο παράρτημα, παρατηρείται ότι παρόλο που τα δείγματα είχαν λειοτριβηθεί και περαστεί σε κόσκινο 63μm, εν τούτοις ορισμένα δείγματα (όπως, τα δείγματα Talc 3, Talc 5 και Talc 7), έχουν ένα μικρό αλλά σημαντικό ποσοστό κόκκων μεγαλύτερο από αυτή την τιμή. Παρόλο που η διαδικασία επαναλήφθηκε σε αυτά τα δείγματα, τα αποτελέσματα ήταν τα ίδια. Αυτό οφείλεται πιθανόν σε συσσωματώματα, που δημιουργήθηκαν και δε μπόρεσαν να διασπαστούν.

3.4. Αποτελέσματα χρωματομετρίας.

Στον **Πίνακα 4** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι χρωματικοί παράμετροι των εξεταζόμενων δειγμάτων τάλκη, όπως μετρήθηκαν με το σύστημα μέτρησης CIE και το μοντέλο CIE-Lab. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι:

- Το δείγμα Talc 1 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L^* έχει τιμή 96,39. Παρουσιάζει διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE^*ab ίση με 3,85.

- Το δείγμα Talc 2 έχει αρνητική παράμετρο a που δίνει πράσινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L^* έχει τιμή 95,73. Η διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE^*ab είναι 4,78.
- Το δείγμα Talc 3 έχει αρνητική παράμετρο a που δίνει πράσινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L^* έχει τιμή 97,15. Το συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα τάλκη που εξετάσθηκαν έχει τη μεγαλύτερη τιμή L^* , είναι το πιο φωτεινό υλικό και παρουσιάζει τη μικρότερη διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE^*ab η οποία ισούται με 3,24.
- Το δείγμα Talc 4 έχει αρνητική παράμετρο a που δίνει πράσινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L^* έχει τιμή 96,17. Η διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE^*ab είναι 4,31.
- Το δείγμα Talc 5 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L^* έχει τιμή 96,63. Παρουσιάζει διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE^*ab η οποία ισούται με 3,95.
- Το δείγμα Talc 6 έχει θετική παράμετρο a που δίνει κόκκινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L^* έχει τιμή 95,70. Παρουσιάζει διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE^*ab η οποία ισούται με 4,59.
- Το δείγμα Talc 7 έχει αρνητική παράμετρο a που δίνει πράσινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L^* έχει τιμή 93,96. Η διαφορά από το τέλειο λευκό ΔE^*ab είναι 6,78.
- Το δείγμα Talc 8 έχει αρνητική παράμετρο a που δίνει πράσινο χρώμα, θετική παράμετρο b που δίνει κίτρινο χρώμα και η φωτεινότητα L^* έχει τιμή 87,56. Το συγκεκριμένο δείγμα είναι το λιγότερο λευκό από τα υπόλοιπα αφού έχει τη πιο μικρή τιμή φωτεινότητας L^* και τη μεγαλύτερη απόκλιση από το τέλειο λευκό ΔE^*ab η οποία ισούται με 12,70.

Οι τιμές των χρωμάτων στα δείγματα τάλκη μπορούν να αποδοθούν ως ένα βαθμό στη κοκκομετρία, καθώς είναι ένα χαρακτηριστικό που επηρεάζει το χρώμα. Συγκεκριμένα η λείανση του τάλκη αυξάνει σταδιακά των αριθμό των διάχυτων ανακλάσεων, αυξάνοντας τη φωτεινότητα και μειώνοντας τη διαφορά από το τέλειο λευκό.

Η μεγάλη απόκλιση του δείγματος Talc 8 από το τέλειο λευκό, σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα αποδίδεται στο υψηλό ποσοστό χλωρίτη που υπάρχει στο δείγμα. Ο χλωρίτης

επιδρά στη λευκότητα, καθώς είναι ορυκτό με χρώμα το οποίο κυμαίνεται συνήθως σε πράσινες αποχρώσεις, για αυτό εμφανίζει και αρνητική παράμετρο a . Επίσης η μεγάλη απόκλιση οφείλεται και στη ποσότητα σερπεντίνη που βρέθηκε. Ο σερπεντίνης επηρεάζει τη λευκότητα, αφού οι αποχρώσεις του είναι σε σκούρο τόνο (κίτρινο, ελαιοπράσινο, καφεκόκκινο, πρασινόμαυρο, κλπ.). Γι' αυτό παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη τιμή θετικής παραμέτρου b που δίνει κίτρινο χρώμα.

Επίσης η απόκλιση της τάξης του 6,78 από το τέλειο λευκό που παρουσιάζει το δείγμα Talc 7, συνδέεται πάλι με τον σερπεντίνη.

Αντίθετα, το δείγμα του Talc 3 βρίσκεται πιο κοντά στη τιμή του τέλειου λευκού. Αυτό οφείλεται στο ότι οι προσμίξεις με σκουρόχρωμες αποχρώσεις απαντούν σε πολύ μικρό ποσοστό, ενώ το χημικό στοιχείο με το μεγαλύτερο ποσοστό είναι το CaO , προερχόμενο από το δολομίτη, που συνήθως έχει λευκό χρώμα.

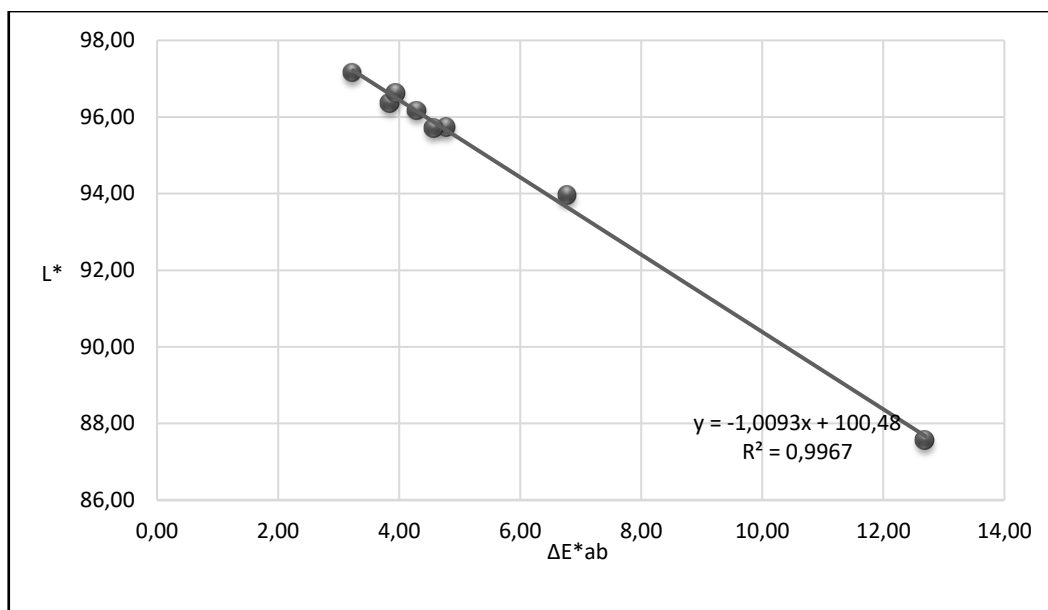
Τέλος η αρνητική τιμή της παραμέτρου a στα δείγματα Talc 2, Talc 3 και Talc 4, η οποία δίνει πράσινο χρώμα οφείλεται και εδώ στη πράσινη απόχρωση του χλωρίτη.

Επομένως, όλα τα δείγματα, λόγω των μικρών διαφορών από το τέλειο λευκό που παρουσιάζουν μπορούν να ανακλάσουν το μεγαλύτερο μέρος του φωτός, αφού ένα ολόλευκο σώμα το ανακλά πλήρως, με καταλληλότερα τα δείγματα Talc 1, Talc 3 και Talc 5. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα Talc 8 που παρουσιάζει μια σχετικά μεγάλη τιμή απόκλισης από το τέλειο λευκό.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων των δειγμάτων τάλκη .

Δείγμα	a*	b*	L*	ΔΕ*ab
Talc 1	0,01	1,26	96,36	3,85
Talc 2	-0,35	2,13	95,73	4,78
Talc 3	-0,11	1,53	97,15	3,24
Talc 4	-0,97	1,71	96,17	4,31
Talc 5	0,02	2,06	96,63	3,95
Talc 6	0,26	1,57	95,70	4,59
Talc 7	-0,75	2,99	93,96	6,78
Talc 8	-0,78	2,41	87,56	12,70

Στο **Διάγραμμα 9** γίνεται ορατή η αντίστροφη σχέση μεταξύ της φωτεινότητας και της διαφοράς από το τέλειο λευκό: όσο μειώνεται η φωτεινότητα, τόσο αυξάνεται η διαφορά από το τέλειο λευκό (ΔΕ*ab). Αυτό, καθώς στα συγκεκριμένα δείγματα οι παράμετροι a και b έχουν τιμές πολύ κοντά στο 0, δηλαδή στο ουδέτερο σημείο που αντιστοιχεί στο μαύρο, στο λευκό ή στο γκρι χρώμα ανάλογα με τη φωτεινότητα.



Διάγραμμα 9: Απεικόνιση της φωτεινότητας σε σύγκριση με τη διαφορά από το τέλειο λευκό των δειγμάτων τάλκη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αξιολογήθηκαν δείγματα τάλκη ως προς την καθαρότητά τους και το χρώμα τους. Οι ορυκτολογικές αναλύσεις με Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction / XRD), επιβεβαίωσαν την καλλυντική καθαρότητα των δειγμάτων Talc 1, Talc 2, Talc 3, Talc 4, Talc 5, Talc 6 και Talc 8. Αντίθετα το δείγμα Talc 7 αξιολογήθηκε ως ακατάλληλο για καλλυντική χρήση. Σε όλα τα δείγματα τάλκη, προσδιορίστηκε ο τάλκης ως κύρια φάση. Στο δείγμα 7 παρατηρήθηκε μια μικρή κορυφή σερπεντίνη, ο οποίος περιλαμβάνει μια ομάδα ορυκτών στην οποία ανήκει και ο χρυσοσίλης (αμίαντος), ο οποίος είναι γνωστός για τις καρκινογόνες επιπτώσεις του και απαγορεύεται στα καλλυντικά προϊόντα σε οποιαδήποτε ποσότητα.

Με τη Γεωχημική Ανάλυση με Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ Φθορισμού (X-ray fluorescence / XRF), ποσοτικοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων (σε οξείδια % κ.β.) των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα για τα πρώτα 6 δείγματα από την Αίγυπτο έδειξαν ότι αποτελούνται από στοιχεία που είναι αποδεκτά από τον κανονισμό που ισχύει για τα καλλυντικά προϊόντα. Τέλος στο δείγμα 8 περιέχεται οξείδιο του νικελίου (NiO) και οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3), ιχνοστοιχεία τα οποία βρίσκονται στο κατάλογο με τις απαγορευμένες ουσίες για τα καλλυντικά προϊόντα. Η παρουσία αυτών των ιχνοστοιχείων αποκαλύπτει ότι, εκτός από το δείγμα 7 και το δείγμα 8 περιέχει σερπεντίνη, σε ποσότητα μικρότερη από τα όρια ανίχνευσης του περιθλασίμετρου ακτίνων Χ (XRD), γι' αυτό πιθανόν δεν εμφανίστηκε ως ορυκτολογική φάση στα ακτινοδιαγράμματα Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.

Η κατανομή μεγέθους κόκκων με κοκκομετρικό αναλυτή σκέδασης ακτίνων Laser, έδειξε ότι τα δείγματα πληρούσαν την προδιαγραφή του τάλκη στην κοσμετολογία για μέγεθος κόκκων μικρότερο από 75μm.

Επομένως, όσον αφορά τα δείγματα 1,2,3,4,5 και 6 έχουν την απαραίτητη καθαρότητα. Όμως από αυτά μόνο τα δείγματα 2, 4 και 5 είχαν τιμή L.O.I. σύμφωνα με της προδιαγραφές της κοσμετολογίας για τον τάλκη, και μόνο αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καλλυντικές πρώτες ύλες. Τα δείγματα 7 και 8 κρίνονται ακατάλληλα για καλλυντική χρήση.

Το δείγμα 1 και 3 παρόλο που δεν περιείχαν τοξικά στοιχεία στη σύστασή τους κρίνονται ακατάλληλα λόγω της απώλεια πύρωσης, καθώς περιείχαν δολομίτη, του οποίου η

σκληρότητα είναι μεγαλύτερη από του τάλκη (αυτό γίνεται φανερό και από τη κοκκομετρία), με αποτέλεσμα να μην έχει τη μαλακή υφή που απαιτείται στα καλλυντικά προϊόντα. Το ίδιο ισχύει και για το δείγμα 6, στου οποίο όμως οφείλεται η σκληρότητα της ποσότητας του μαγνησίτη.

Τέλος ο χρωματικός έλεγχος των δειγμάτων, έδειξε ότι τα δείγματα είχαν μικρές διαφορές με το τέλειο λευκό με εξαίρεση το δείγμα 8 που η διαφορά ήταν λίγο μεγαλύτερη. Έτσι, σύμφωνα και με τα παραπάνω τα δείγματα 2, 4 και 5 θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αντηλιακά φίλτρα για τη δημιουργία αντηλιακών προϊόντων, αφού μπορούν να ανακλάσουν το μεγαλύτερο μέρος του φωτός, καθώς ένα ολόλευκο σώμα το ανακλά πλήρως και πληρούν και τα κριτήρια καθαρότητας.

Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι τα συμπεράσματα αυτά προκύπτουν από τις συγκεκριμένες μελέτες και χρήζουν περεταίρω διερεύνηση ώστε να επιβεβαιωθεί ότι τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καλλυντικές πρώτες ύλες. Παρακάτω παρατίθενται κάποιες επιπλέον δοκιμές που κρίνονται απαραίτητες, οι οποίες αποτελούν και προτάσεις για συνέχιση τις παρούσας διπλωματικής εργασίας. Μία ενδελεχής μελέτη λοιπόν δύναται να περιλαμβάνει challenge test για να δοκιμαστεί η αντιμικροβιακή τους προστασία, πειράματα με σκοπό την επιβεβαίωση της ασφαλούς χρήσης του στο δέρμα, την πλήρη οικονομική ανάλυση όσον αφορά στις πρώτες ύλες και την επεξεργασία ως την τελική εμπορική μορφή, το ακριβές περιβαλλοντικό αποτύπωμα τόσο από την εξόρυξη των πρώτων υλών όσο και από την απόρριψή τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ.

Εθνικός Οργανισμός Φαρμάκων των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (FDA)
<https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetics-guidance-regulation>.

Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Serious Undesirable Effects (SUE) Reporting Guidelines [Κατευθυντήριες γραμμές για την υποβολή εκθέσεων σχετικά με τις σοβαρές ανεπιθύμητες ενέργειες(SUE)].

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013D0674&from=ES>

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ, της 30ής Νοεμβρίου 2009 για τα καλλυντικά προϊόντα.

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=en>

Κριτήρια καθαρότητας, οδηγία 95/45/ΕΚ της Επιτροπής (Ε 172)

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:01995L0045-20060410&from=ET>

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.

Βαρβαρέσου Α. (2011). Ειδική Κοσμητολογία. Αθήνα: Εκδόσεις Καυκάς.

Βαρβαρέσου Α. (2014). Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθήνας, Αθανασία Βαρβαρέσου. «Κοσμετολογία ΙΙΙ (Θ). Ενότητα 5: Αντηλιακά προϊόντα». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. ocp.teiath.gr.

Βέγκος, Σ. (2001). Κοσμετολογία. Αθήνα: Interbooks.

Γιανακοπούλου Γ. (2022). Φυσικά συστατικά στα αντηλιακά. Τοπικές συνθέσεις και αξιολόγηση in vitro του δείκτη SPF.

Γκαμαλέτσος Π.Ν. (2022). Σημειώσεις μαθήματος Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Ορυκτών και Πετρωμάτων, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Γκαμαλέτσος Π.Ν. (2023). Σημειώσεις μαθήματος Συστηματική Ορυκτολογία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Δάνα Α. (2022). Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο : Μελέτη της επίδρασης συστημάτων γαλακτωματοποιητών σε αντηλιακά προϊόντα στον Δείκτη Αντηλιακής Προστασίας (SPF).

Δουρέντης Α. (2016). Αναλυτικές μέθοδοι: Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ X-ray fluorescence spectroscopy, XRF. <https://docplayer.gr/2398237-Analytikēs-methodoi-fasmatoskopia-ftorismoy-aktinon-h-x-ray-fluorescence-spectroscopy-xrf.html>.

Ζαχαρίδης Α. (2023). Πνευμονολόγος, Ειδικός Διατ. Ύπνου, Λέκτορας Πνευμονολογίας Ιατρικής Σχολής. <https://www.nlc.cy/el/%CE%B1%CE%BC%CE%AF%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%BF%CF%82>.

Ζωίδης Γ. (2022). Σημειώσεις σεμιναρίου ΕΚΠΑ. ΚΟΣΜΗΜΑΤΟΛΟΓΙΑ : Μέθοδος παρασκευής καλλυντικών από φυσικές πρώτες ύλες και φαρμακευτικά φυτά.

Κοκκινάκης Α. (2022). Σημειώσεις μαθήματος Πυριγενή πετρώματα – Μαγματικές διεργασίες, ΕΚΠΑ.

Κωστάκης Γ. (2003). Εισαγωγή στην αξιολόγηση βιομηχανικών ορυκτών.

Μαλτέζος Χ. (2022). Ομιλία : Τα Καλλυντικά στην Αρχαία Ελλάδα. <https://www.blod.gr/lectures/ta-kallyntika-stin-arhaia-ellada>.

Μαρτσούκα Φ. (2021). Διδακτορική διατριβή «Τροποποίηση αργιλικών ορυκτών για χρήση σε καλλυντικά και φαρμακευτικά σκευάσματα τοπικής χορήγησης».

Ξανθάκου Γ., Πεταυράκη Χ., Παπαβασιλείου Β., Καΐλα Μ. (2017). Τα τεχνολογικά επιτεύγματα των αρχαίων Ελλήνων ως στοιχείο κοινωνικής και πολιτισμικής βιωσιμότητας. Στο Β., Παπαβασιλείου, Π. Φώκιαλη, Ε. Νικολάου, Δ., Ματζάνος, Μ., Καΐλα (επιμ.) Κοινωνική και Πολιτισμική Βιωσιμότητα. Έκδοση: Π.Μ.Σ. «Περιβαλλοντική Εκπαίδευση», ΤΕΠΑΕΣ, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Ρόδος.

Οικονομίδης Σ. (2020). Διδακτορική διατριβή <<Μελέτη των ορυκτών αμιάντου και τρόποι ανίχνευσης των ινών τους στο περιβάλλον >>.

Ορφανάκος Β.Κ. (2004). Χρωματομετρία- Βασικές Αρχές. Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε.

Παπαγιαννόπουλος Κ. (2021). Τροποποίηση καολινίτη με χαλκό για χρήση σε καλλυντικά και φαρμακευτικά σκευάσματα.

Παπαϊωάννου Γ. (2010). Κοσμητολογία. Ε' έκδοση. Εκδόσεις: Γ. Γκέλμπεσης.

Σατόγλου Μ. (2015). Μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο <<Διερεύνηση μικροβιολογικής ποιότητας καλλυντικών προϊόντων και εκτίμηση κινδύνου για τη δημόσια υγεία>>.

Σκαλτσά Ε. (2015). Ιστορία της Φαρμακευτικής. Αθήνα: Κάλλιπος, Σύνδεσμος Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.

Σκαλτσά Ε. (2022). Φυσικά προϊόντα στην Κοσμητολογία και Φαρμακολογία του δέρματος [Μεταπτυχιακό εγχειρίδιο]. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. <http://dx.doi.org/10.57713/kallipos-49>.

Σταμπολιάδης Η. (2008). Μηχανική Τεμαχιδίων, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Τσιραμπίδης Α. Η χρήση επεξεργασμένων ή συνθετικών ορυκτών στην Παρασκευή τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και άλλων προϊόντων. ΑΠΘ.

Χριστίδης Γ. (2020). Σημειώσεις μαθήματος <<Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, Σχολή μηχανικών ορυκτών πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.

Bruker AXS. X-ray Powder Diffraction with the D8 ADVANCE Automatic Geometry Selection withTWIN/TWIN.http://www.schmidt.com.tw/www/product_data/Bruker-D8_ADVANCE_TWIN-TWIN_DOC-B88-EXS022_V2_high.pdf.

Bunaciu, A.A., Udristioiu, E.g., Aboul-Enein, H.Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, Critical Reviews in Analytical Chemistry.

Carretero M.I. and Pozo M. (2010). Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. Applied Clay Science. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131709002816>.

Elizabeth Kulikov. (2012). Classification and discrimination of some cosmetic face powders using XRF spectrometry with chemometric data analysis. <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/xrs.2422>

Eliza Wargala. (2021). Health Effects of Dyes, Minerals, and Vitamins Used in Cosmetics. <https://www.mdpi.com/2673-4184/1/4/20>.

Jochum Beetsma. (2020). The CIELAB L*a*b* System – the Method to Quantify Colors of Coatings. <https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/>.

Marta Nowak-Lange Cosmetic Preservatives: Hazardous Micropollutants in Need of Greater Attention. (2022). <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/22/14495>.

Monice M. (2015). Fiume Safety Assessment of Talc as Used in Cosmetics. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26227892/>.

Otto A. (2008). Effect of Penetration Modifiers on the Dermal and Transdermal Delivery of Drugs and Cosmetic Active Ingredients. Skin Pharmacology and Physiology.

Reed S.I. (2007). Cosmetics and Your Health., US Department of Health and Human Services; May 14.

Savic-Gajic, Ivana & Stojiljkovic, Stanisa & Savic, Ivan & Gajic, Dragoljub (2014). Industrial application of clays and clay minerals.

Wilson, M.J. (2013). Sheet Silicates-Clay Minerals, 2nd ed., The Geological Society: London, UK.

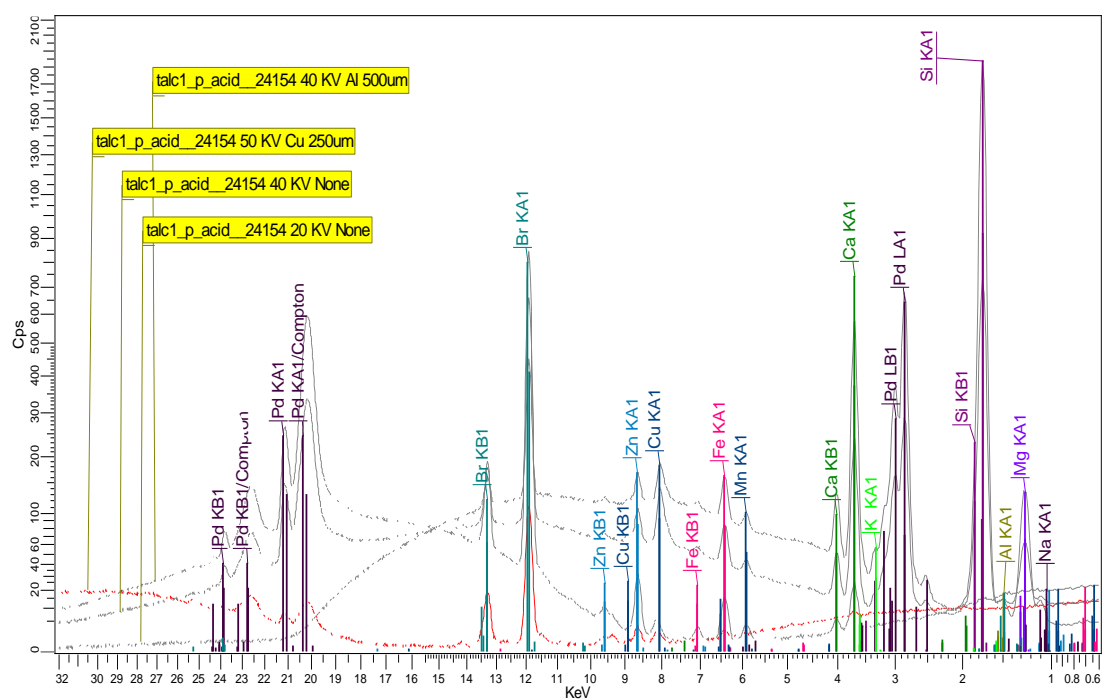
ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΙΣΤΟΤΟΠΟΙ.

<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/xrf-spectrometers/how-does-xrf-work.html>

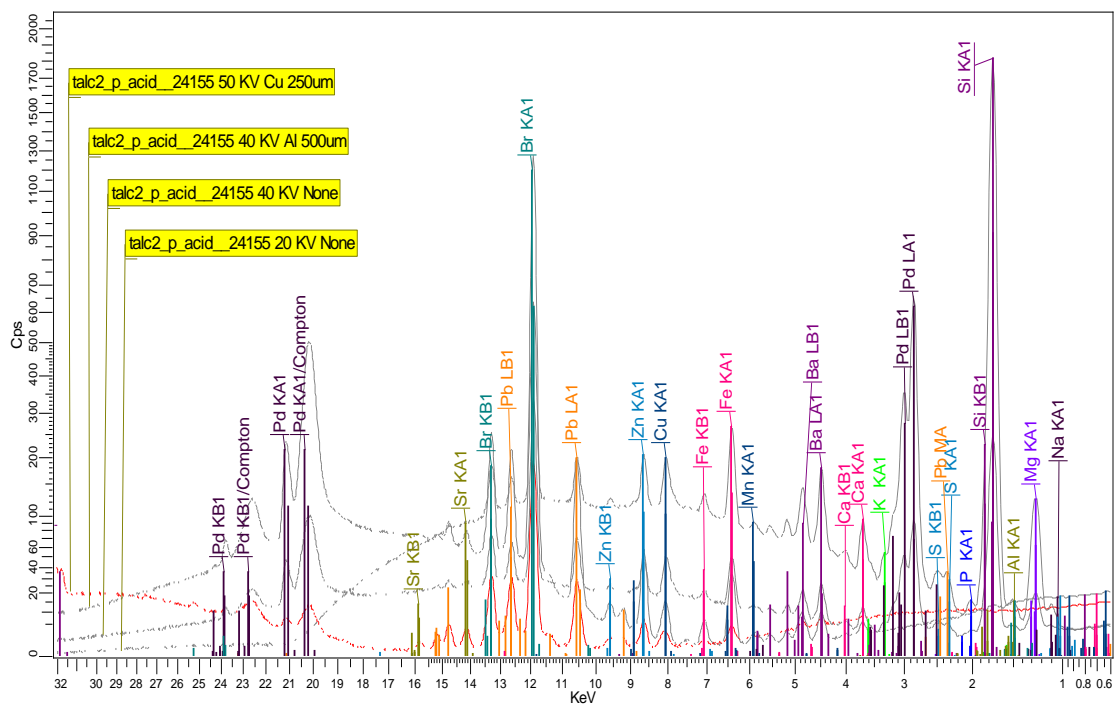
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.

Φάσματα XRF

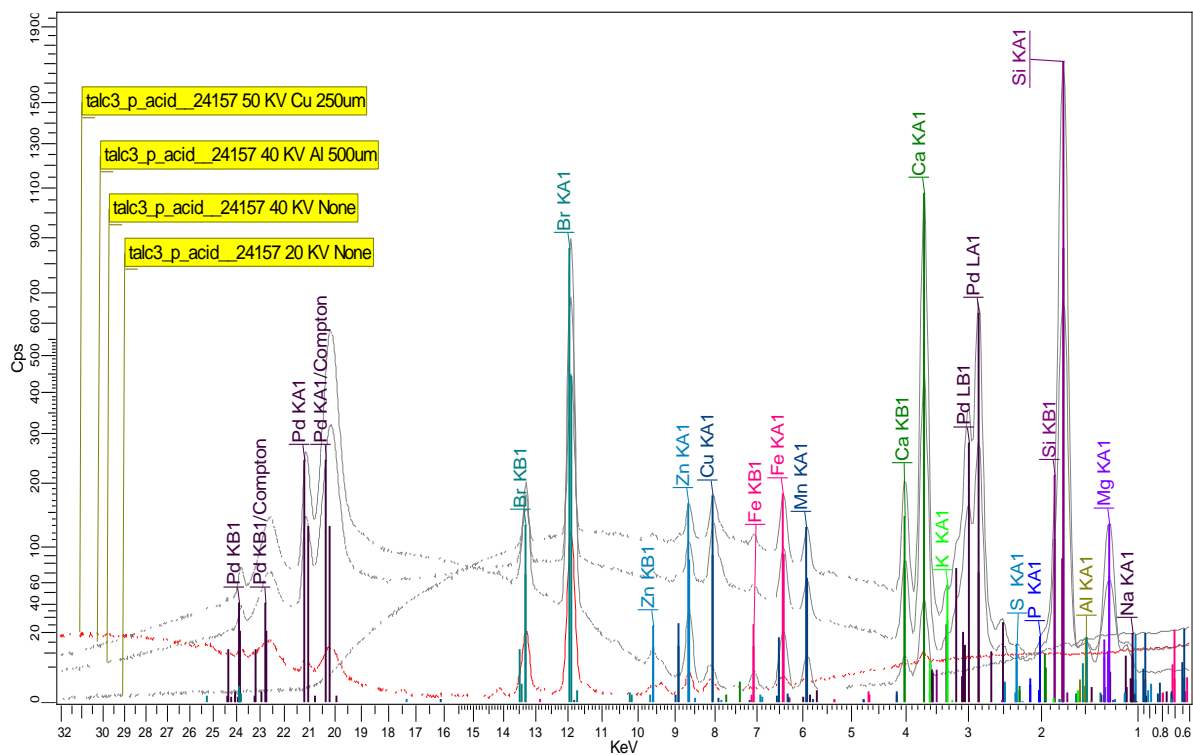
TALC 1



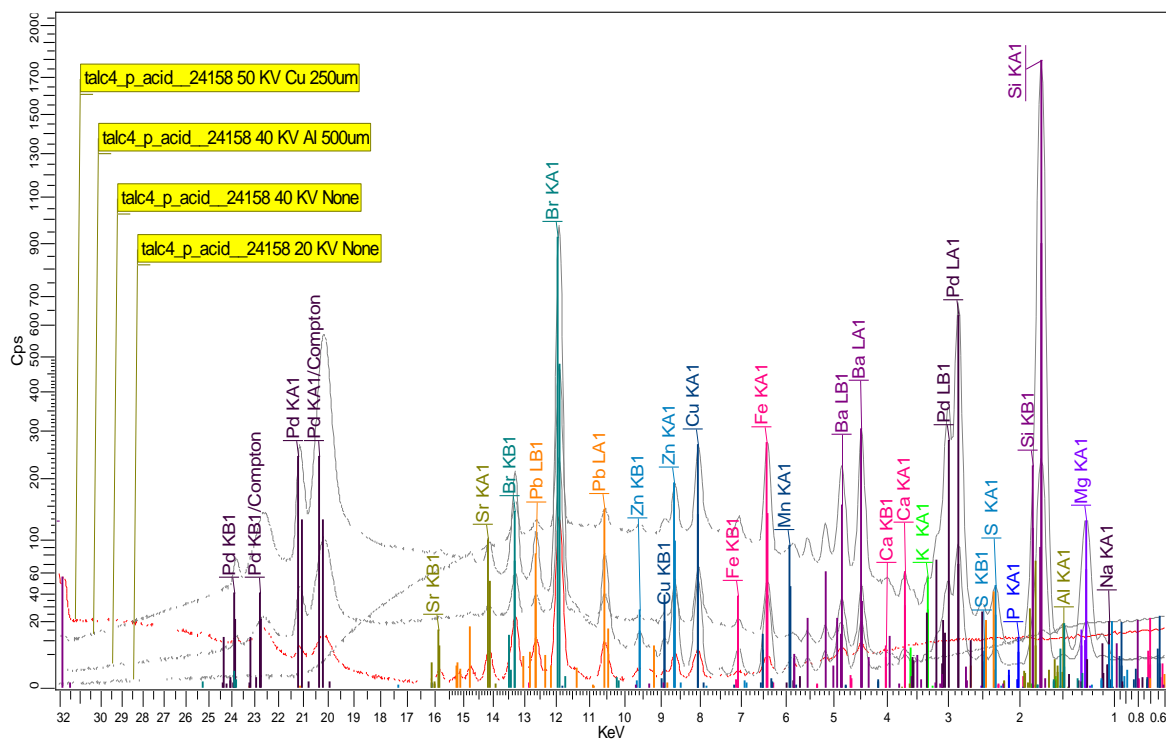
TALC 2



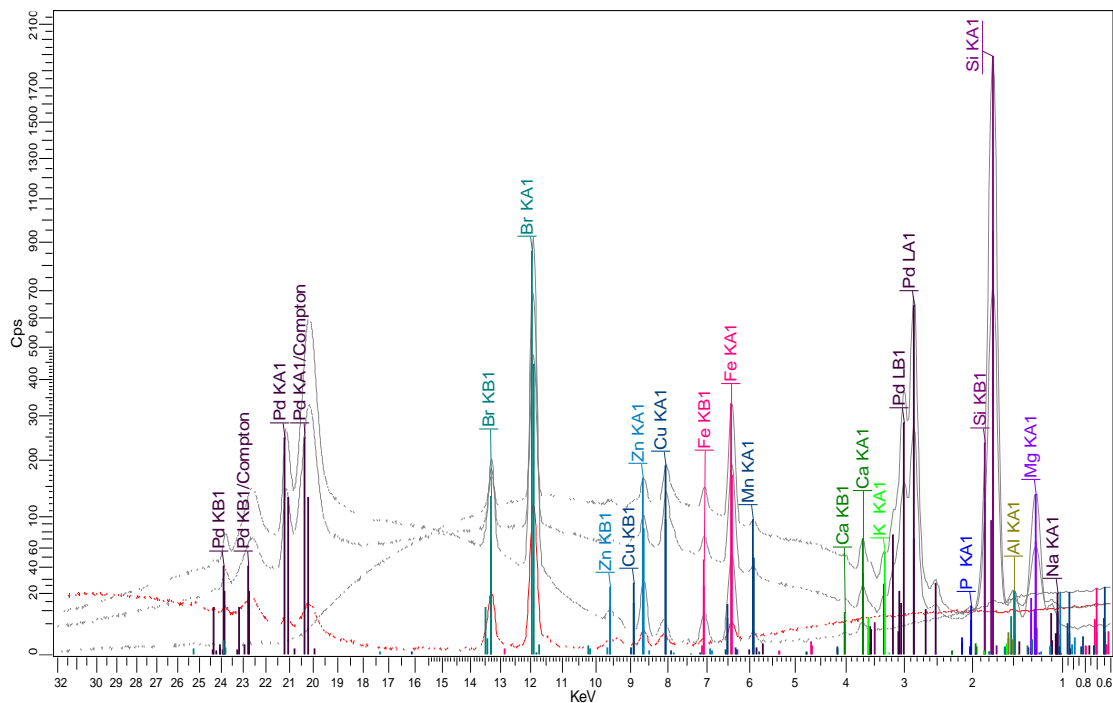
TALC 3



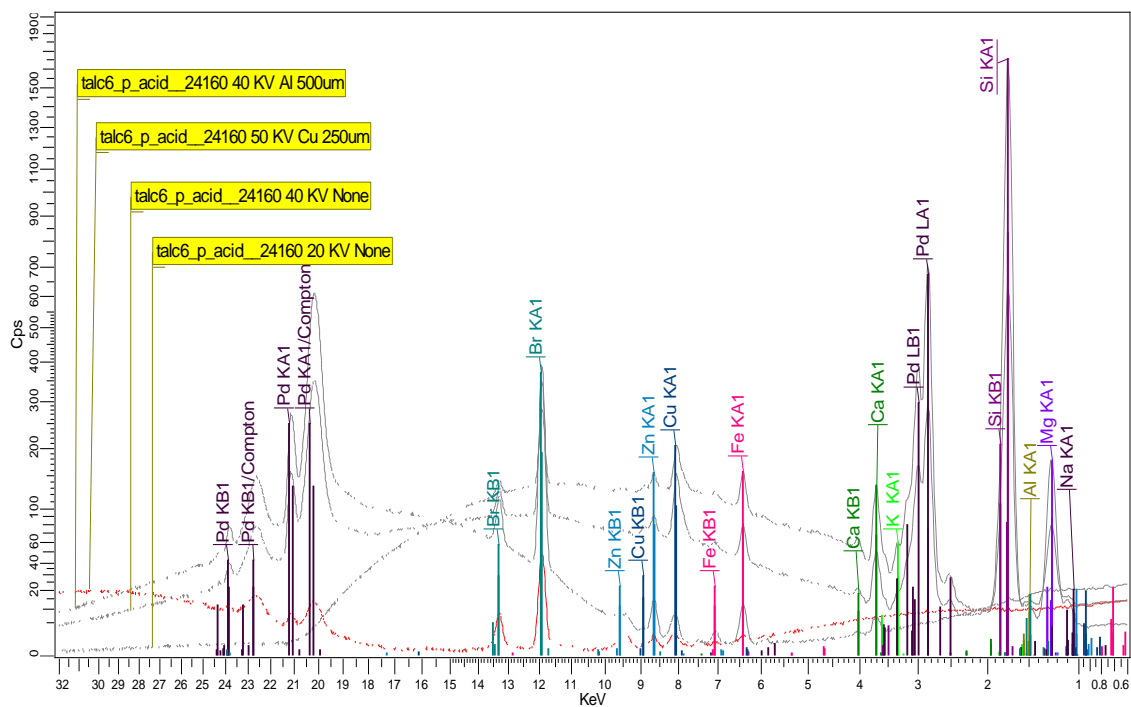
TALC 4



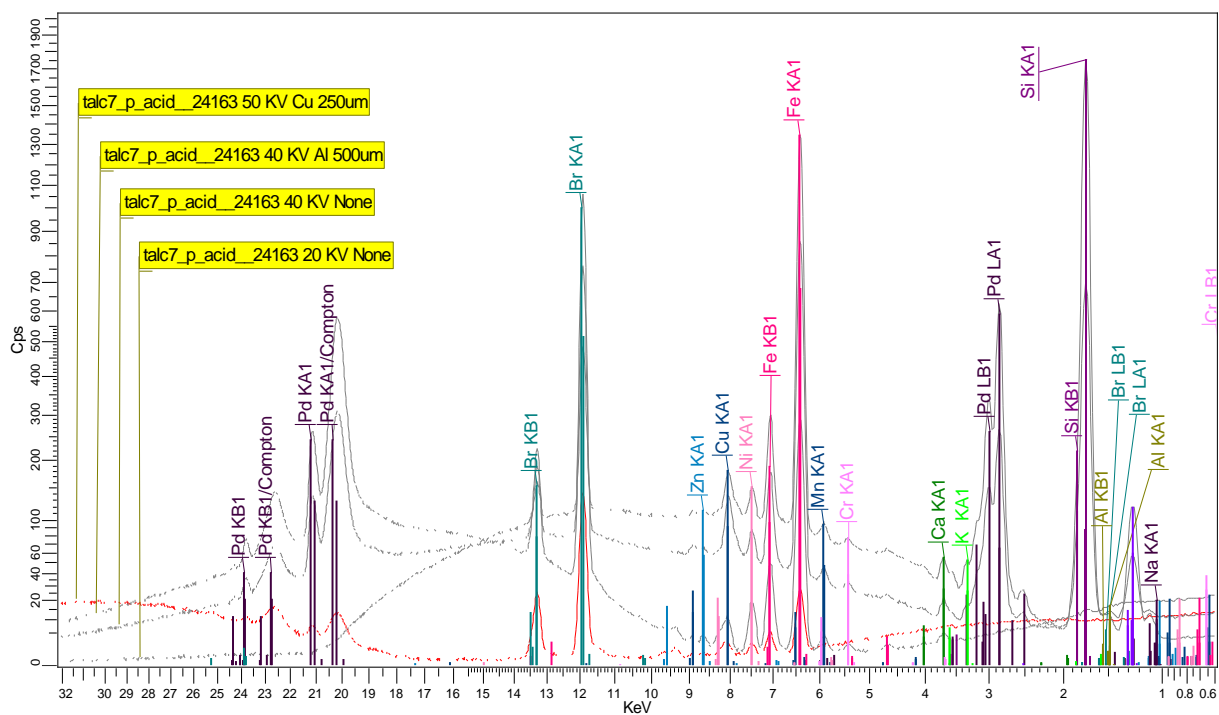
TALC 5



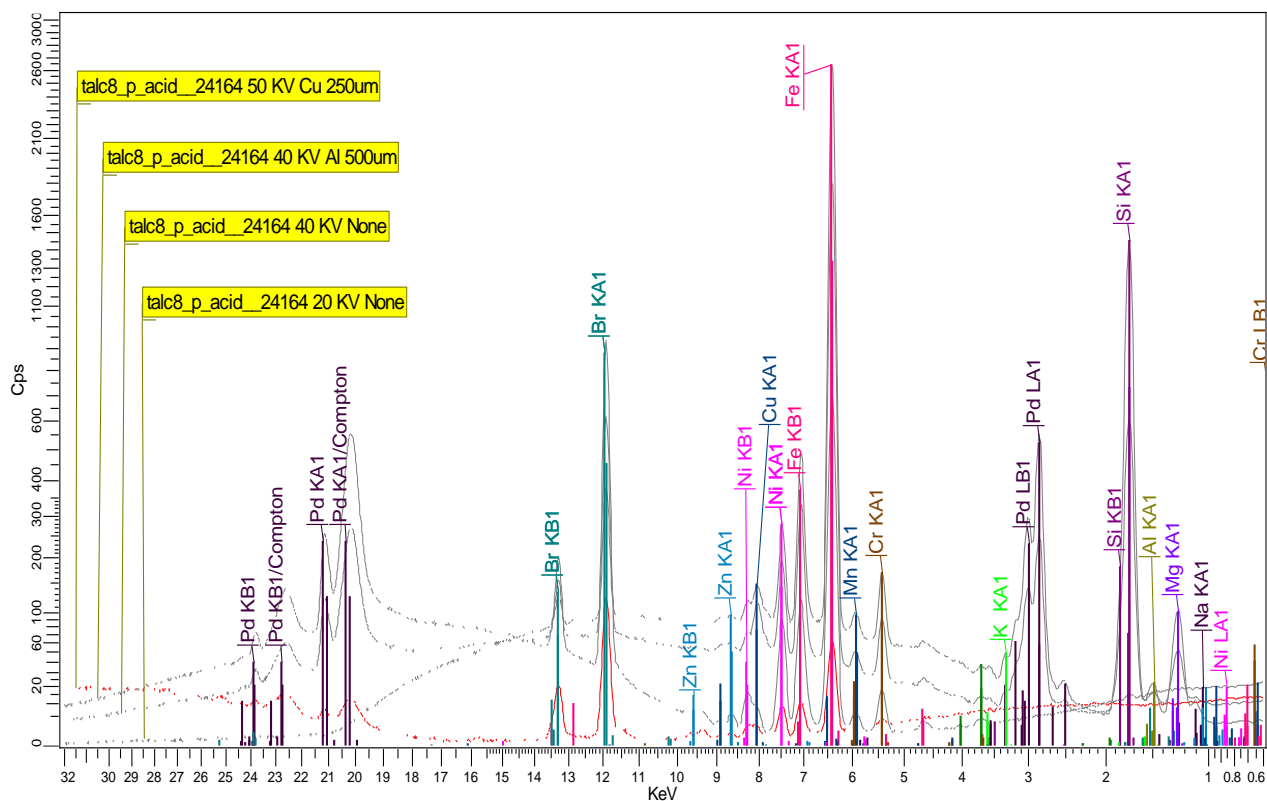
TALC 6



TALC 7



TALC 8



Πίνακας : Κοκκομετρικής ανάλυσης δειγμάτων τάλκη

SIZES	TALC 1	TALC 2	TALC 3	TALC 4	TALC 5	TALC 6	TALC 7	TALC 8
0,0582	0,0005	0,00057	0	0,00026	0	0,00026	0,00337	0
0,0679	0,00207	0,00238	0	0,00119	0	0,00116	0,0119	0
0,0791	0,00625	0,00726	0	0,00394	0	0,00383	0,03048	0
0,0921	0,01533	0,01794	0	0,01046	0	0,01016	0,06405	0
0,1073	0,03153	0,03703	0	0,023	0	0,02244	0,11471	0
0,125	0,05586	0,06556	0	0,04302	0	0,0423	0,17981	0
0,1456	0,08804	0,10289	0	0,07083	0	0,07053	0,25364	0
0,1697	0,12768	0,148	0	0,10641	0	0,10791	0,33075	0
0,1977	0,17309	0,19815	0	0,14824	0	0,15415	0,404	0
0,2303	0,21597	0,24293	0	0,18759	0	0,2018	0,45791	0
0,2683	0,23863	0,26235	0	0,20582	0	0,23131	0,4702	0
0,3125	0,23262	0,24921	0	0,19495	0	0,23033	0,4402	0
0,3641	0,2218	0,23244	0	0,18021	0	0,22255	0,41074	0
0,4242	0,23331	0,24279	0,14042	0,18827	0,16102	0,23679	0,43048	0,27913
0,4941	0,2617	0,27638	0,15567	0,21474	0,18097	0,26434	0,50098	0,30904
0,5757	0,30169	0,32867	0,17958	0,25462	0,21401	0,29696	0,62232	0,34996
0,6707	0,37637	0,42476	0,22223	0,32963	0,27212	0,35988	0,83174	0,42798
0,7813	0,46489	0,54107	0,27068	0,41859	0,33946	0,43023	1,09673	0,51264
0,9103	0,58372	0,69886	0,33126	0,54177	0,42616	0,52806	1,43167	0,63145

1,0604	0,70448	0,86078	0,39365	0,66974	0,51608	0,63041	1,76268	0,75655
1,2354	0,83406	1,03504	0,46396	0,81158	0,61819	0,74619	2,0853	0,90192
1,4393	0,97069	1,21821	0,54219	0,96563	0,73277	0,87594	2,37662	1,05554
1,6767	1,11572	1,41234	0,63321	1,13486	0,86575	1,02454	2,62024	1,21039
1,9534	1,28664	1,64101	0,75699	1,34233	1,04344	1,21354	2,82775	1,39704
2,2757	1,50116	1,92062	0,92929	1,60518	1,28652	1,46012	3,00851	1,62867
2,6512	1,77313	2,25716	1,15909	1,93091	1,60587	1,77206	3,1683	1,90021
3,0887	2,1238	2,67349	1,4686	2,34001	2,0301	2,16469	3,32729	2,24451
3,5983	2,55245	3,16538	1,85764	2,82848	2,55673	2,62988	3,48192	2,64733
4,192	3,04999	3,71581	2,32294	3,38844	3,17913	3,15363	3,61797	3,10099
4,8837	3,58229	4,27365	2,83905	3,96956	3,86091	3,68798	3,69787	3,56325
5,6895	4,09332	4,76483	3,36165	4,50634	4,53722	4,17061	3,68872	3,97582
6,6283	4,53515	5,13438	3,84558	4,94154	5,14266	4,54898	3,58453	4,29873
7,7219	4,91523	5,38544	4,28195	5,28172	5,65593	4,83304	3,42407	4,55528
8,996	5,21689	5,51074	4,65146	5,51754	6,04245	5,02505	3,24232	4,74996
10,4804	5,42403	5,50484	4,93538	5,63763	6,26703	5,12522	3,07702	4,88172
12,2096	5,54443	5,39585	5,14086	5,66516	6,32963	5,16496	2,97377	4,97685
14,2242	5,58853	5,21741	5,28067	5,6245	6,24227	5,17616	2,96102	5,05578
16,5712	5,5585	4,9906	5,36141	5,5216	6,01635	5,16742	3,04343	5,11921
19,3055	5,47416	4,74159	5,39707	5,37411	5,68872	5,14851	3,21151	5,17198
22,4909	5,35504	4,47309	5,39335	5,19676	5,30129	5,11772	3,44006	5,20971
26,2019	5,07385	4,19355	5,36009	4,89849	4,72199	5,07881	3,69925	5,23625
30,5252	4,68425	3,87644	5,30962	4,49555	4,10344	4,90954	3,8586	5,13041
35,5618	4,18239	3,48902	5,10534	3,96818	3,46482	4,58251	3,81113	4,86097
41,4295	3,57858	3,00323	4,75766	3,3152	2,81646	4,06585	3,51156	4,37887
48,2654	2,89573	2,40856	4,23132	2,56831	2,16784	3,37081	2,97728	3,67054
56,2292	2,21289	1,8139	3,52967	1,79799	1,53864	2,56361	2,28096	2,78972
65,507	1,53004	1,21923	2,70641	1,08041	0,96275	1,73617	1,52821	1,85063
76,3157	0,84719	0,62456	1,85912	0,4987	0,49081	1,00086	0,84662	1,00719
88,9077	0,16434	0	1,10265	0	0,17007	0,44018	0,34028	0,16375
103,5775	0	0	0,54116	0	0,08561	0	0,06914	0
120,6678	0	0	0,23159	0	0,13309	0	0,07985	0
140,578	0	0	0,28246	0	0,38619	0	0,35976	0
163,7733	0	0	0,42448	0	0,5666	0	0,72559	0
190,7959	0	0	0,61183	0	0,56559	0	0,96761	0
222,2773	0	0	0,67147	0	0,41476	0	0,9673	0
258,953	0	0	0,55025	0	0,21858	0	0,73277	0
301,6802	0	0	0,31464	0	0,07127	0	0,38739	0
351,4575	0	0	0,09441	0	0,00871	0	0,15013	0
409,4479	0	0	0	0	0	0	0	0
477,0068	0	0	0	0	0	0	0	0
555,713	0	0	0	0	0	0	0	0
647,4056	0	0	0	0	0	0	0	0
754,2275	0	0	0	0	0	0	0	0
878,675	0	0	0	0	0	0	0	0

Αξιολόγηση δειγμάτων τάλκη από Ελλάδα και Αίγυπτο για χρήση στην Κοσμετολογία.