

Anorganski spojevi kao kozmetički pripravci: povijesni pregled

Galeković, Terezija

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:600659>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Terezija Galeković

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

ANORGANSKI SPOJEVI KAO KOZMETIČKI PRIPRAVCI: POVIJESNI PREGLED

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Zagreb, godina 2022.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

23. kolovoza 2021.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

23. rujna 2022.

Mentor rada: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....	2
2.1. Povijest kozmetike.....	2
2.1.1. Stari vijek.....	2
2.1.2. Srednji vijek.....	4
2.1.3. Novi vijek.....	5
2.2. Anorganski pigmenti.....	10
2.2.1. Bijeli pigmenti.....	10
2.2.2. Obojeni pigmenti.....	11
2.2.3. „Extender“ pigmenti.....	13
2.3. Anorganske nanočestice u kozmetici.....	16
2.3.1. Anorganske nanočestice kao aktivne tvari u kozmetici.....	18
2.3.2. Anorganske nanočestice kao nanonosači.....	19
2.3.3. Anorganske nanočestice kao modifikatori izgleda.....	19
2.4. Toksičnost anorganskih spojeva prisutnih u kozmetici.....	21
2.5. Zaključak.....	22
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXIII

§ Sažetak

Pojam kozmetika (grč. *κοσμητική*) označava umijeće ukrašavanja i njege tijela te pripravke koji se za to koriste.¹ U kozmetiku spadaju prirodne ili sintetske kemijske tvari. Koriste se u dodiru s vanjskim dijelovima tijela primjerice s kožom, kosom, noktima ili sa sluznicom usne šupljine i zubima s ciljem čišćenja, zaštite, održavanja, promjene izgleda ili parfimiranja.

Prvi zapisi o korištenju kozmetike sežu 350 000 godina unatrag, a od tada do danas kozmetika se kontinuirano koristi. Do 19. stoljeća kozmetika je sadržavala opasne sastojke, dok danas postoje razni zakoni kojima se regulira sastav kozmetičkih pripravaka i osigurava sigurnost njihovog korištenja. Danas se kozmetička industrija ubrzano razvija, osobito u Europi i Sjedinjenim Američkim Državama.

§ 1. UVOD

Kozmetički se proizvodi koriste svakodnevno u cijelom svijetu u različite svrhe. Prva uporaba kozmetike povezivala se sa religijskim obredima. Stari Babilonci, Sumerani, Židovi i Indijci pripremali su pigmente radi oslikavanja tijela u svrhu svečanosti. Smatra se da su stari Egipćani među prvima počeli voditi brigu o higijeni i uljepšavanju. Koristili su različita ulja i masti za čišćenje i omekšavanje kože, pripremali mirisne kupke, bojali kosu i tijelo različitim bojama, koristili dekorativnu kozmetiku za rumene usne i obraze te ocrtavali oči i obrve. Pritom su koristili sastojke životinjskog i biljnog podrijetla.¹

U antičkoj Grčkoj se prvi put proučavala dermatologija, a kozmetička sredstva su pripremali ljekarnici. U mnogim tekstovima navodi se korištenje toaletnih pudera iz praha mirisnog bilja radi upijanja znoja i mirisanja odjeće. I muškarci i žene su nosili šminku. Poznato je da su koristili i bezmirisna ulja za kožu poslije kupanja ili za masažu.

Rimljani su preuzeli te običaje od Grka, ali su oni krenuli i stavljati parfeme u njihove kupke i ulja. Tako su Neronovi gosti bili prskani parfemom sa stropa tijekom večere. Nakon križarskih ratova u Europi se povećao interes za kozmetiku zahvaljujući istočnim utjecajima. Tako su Arapi prenijeli znanje o destiliranju što je pomoglo Italiji da postane svjetska prijestolnica mirisa i da stvori prve tekuće parfeme na svijetu.²

Tek u 19. stoljeću kozmetologija postaje priznata grana medicine čime počinje industrijska proizvodnja kozmetike. U 20. stoljeću dolazi do naglog razvoja kozmetičke industrije koji se i danas nastavlja.

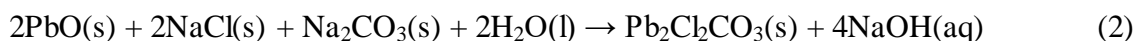
Svrha ovog rada je dati pregled anorganskih spojeva koji su se koristili kroz povijest kozmetike i vidjeti kako su se kozmetički pripravci napretkom znanosti razvijali. Naime, u prošlosti su se koristili svakakvi sastojci koji su često bili toksični što je dovelo do deformacija, sljepoće i u nekim slučajevima smrti.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

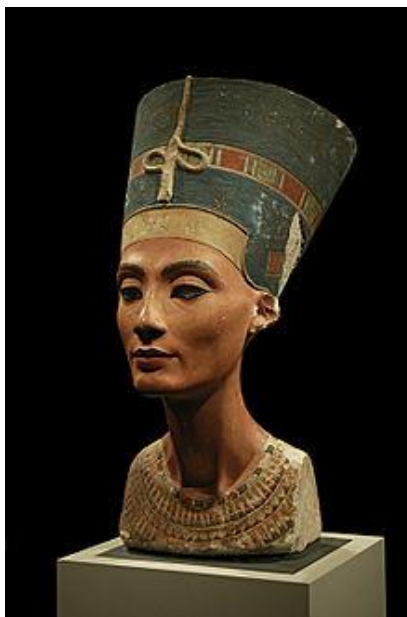
2.1. Povijest kozmetike

2.1.1. Stari vijek

Iako se kozmetika koristi još od pretpovijesnih vremena, jedna od prvih civilizacija koja je krenula koristiti kozmetiku u svrhu uljepšavanja i higijene bili su Egipćani. U mnogim egipatskim spisima mogu se naći različiti recepti pripreme kozmetičkih pripravaka kao što su pripravci za njegu kože i kose. Šminku su koristili i muškarci i žene. Donju stranu oka su bojali zeleno koristeći mineral malahit (bazični bakrov(II) karbonat, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Kao tuš za oči koristio se kohl (kajal); njegov crni pigment potiče od minerala galenita (olovov(II) sulfid, PbS) ili antimonita (antimonov sulfid, Sb_2S_3). Primjer korištenja kohla kao tuša za oči prikazan je na slici 1. Također se koristio za iscrtavanje i potamnjivanje obrva te za zaštitu od sunca.² Galenit se također koristio u kozmetičkim puderima uz ceruzit (PbCO_3), te druge minerale olova(II) poput $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ i PbOHCl koji su bijeli pigmenti za razliku od crno obojenog galenita. Istraživanja su pokazala da su Egipćani sintetizirali $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ i PbOHCl miješanjem minerala litargita (PbO) i halita (NaCl), a ponekad i natrona (najvećim dijelom natrijev karbonat dekahidrat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) u toploj vodi prema jednadžbama reakcije (1 i 2) u svrhu liječenja ožiljaka, bora i infekcija oka.³



Naime, pokazalo se da Pb^{2+} ioni mogu izazvati specifični odgovor keratinocita na oksidativni stres pri čemu se prekomjerno počinje proizvoditi dušikov(II) oksid, NO . Zbog biološke uloge dušikova monoksida u izazivanju nespecifične imunološke obrane, ti su se spojevi koristili za sprječavanje i liječenje bolesti oka.³



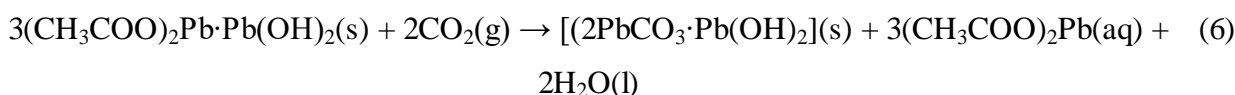
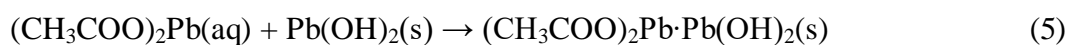
Slika 1. Bista egipatske kraljice Nefertiti koja prikazuje korištenje kohla kao tuša za oči⁴

Za bojanje kose i noktiju koristili su žućkasto-zeleni prašak kanu ekstrahiranu iz lišća drveta *Lawsonia inermis*.⁵ Za usne, obraze i nokte su koristili crveni oker otopljen u vodi kojemu je glavni sastojak željezov(III) oksid, Fe_2O_3 . Umjesto sapuna, koristili su kreme za čišćenje od životinjskih i biljnih ulja zajedno s parfemima. Za svjež dah su žvakali korijen sladića koji se i danas koristi u pastama za zube. Egipćani su loš miris smatrali sramotnim zbog čega su vodili veliku brigu o higijeni. Znali su destilirati esencijalna ulja što im je omogućilo da usavrše umjetnost parfema. Vjerovali su da će jedino osobe koje imaju savršeni miris biti prihvaćene od bogova nakon smrti.

U Kini su nokte bojali arapskom gumom, želatinom, pčelinjim voskom i jajima. Kineska riječ koja označava parfem, tamjan i miris je *heang*; Kinezi su također raskošno koristili mirise za tijelo, kupke, odjeću, hramove, papir itd. Iz Indije su uvozili ulje sezama s mirisom jasmína, ružinu vodicu iz Perzije te različite začine. Mirisi su se koristili i u medicinske svrhe; ružu su smatrali dobrom za probavu i krv, kamilicu za glavobolje, prehlade i vrtoglavice, a đumbir za kašalj i malariju.⁶

Grci su bili prvi koji su počeli koristiti olovno bjelilo ili bazični olovov(II) karbonat, $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, kao kremu za lice kako bi očistili ten i poboljšali teksturu i boju kože. Pretjerana upotreba kozmetike koja sadrži olovo se već u to vrijeme prepoznala kao štetna i opasna za zdravlje.⁷

U antičkom Rimu i Grčkoj boja za kosu se pripremljala miješanjem olovovog(II) oksida, PbO, i kalcijeva hidroksida, Ca(OH)₂, uz male količine vode. Nanošenjem na kosu dolazi do reakcije s aminokiselinama iz keratina pri čemu nastaje olovni(II) sulfid, PbS, koji kosi daje crnu boju.⁸ Kako bi posvijetlile kožu, žene su koristile mineral olovno bjelilo, PbCO₃·Pb(OH)₂, i kedu CaCO₃, na oči su nanosile kohl, a na obraze i usnice crvenu boju. Olovno bjelilo se u antičkim vremenima proizvodilo stavljanjem strugotina olova u razrijeđenu octenu kiselinu u zemljanim posudama koje su se zatrpale gnojivom. Fermentacijom se razvijao ugljikov(IV) oksid i toplina, a pod utjecajem topline dolazi do isparavanja octene kiseline i nastajanje olovog(II) acetata. Reakcijom s ugljikovim(IV) oksidom dolazi do nastajanja olovnog bjelila. Postupak je prikazan jednadžbama kemijskih reakcija (3-6).^{7,9}



Umjesto olovnog bjelila, za posvijetljivanje kože koristio se i kasiterit (SnO₂) koji miješanjem sa škrobom daje bijelu boju. Prištići su se tretirali brašnom i maslacem, a zubi su se izbjeljivali kamenom plavcem.² Za čišćenje kože i sužavanje pora koristio se sintetski dobiven pigment roze boje. Pomoću Fourier transform infracrvene (FT-IR) spektroskopije zajedno s drugim analitičkim metodama otkriveno je da se taj rimski pigment roze boje dobivao iz alunita (KAl(SO₄)₂·12H₂O) na način da se on otopi ili suspendira u vodi iz čega taloži bijeli aluminijev hidroksid kojemu se najvjerojatnije dodavala lužnata otopina radi bojanja praha.¹⁰

Koristeći Ramanovu spektroskopiju otkriveno je da su Feničani također koristili mnoštvo anorganskih tvari u kozmetici kao što su alfa-kvarc, živin(II) sulfid, HgS, željezov(III) oksid, Fe₂O₃ i kalcit; mineral po sastavu kalcijev karbonat, CaCO₃.¹⁰

2.1.2. Srednji vijek

U Srednjem vijeku kozmetika nije značajnije napredovala. Standardi ljepote su ostali praktički isti kao i u antičkim vremenima; žene su htjele imati što svjetliji ten sa rumenim

obrazima. Svijetli ten je bio znak bogatstva i plemstva jer su niži slojevi društva morali raditi vani te su zbog toga imali tamniji ten. Korištenje kozmetike je bilo ograničeno na krugove aristokracije. U to vrijeme mnogi članovi crkve smatrali su da je korištenje šminke grijeh zbog čega je kozmetika bila zabranjena i koristila se samo u javnim kućama.

Parfemi su sadržavali ambru, mošus, cimet i sandalovinu, dok su se kreme za ruke pravile od klinčića, natrijevog karbonata, Na_2CO_3 , i ekstrakta graha.

Arapski liječnici pravili su maske za lice od usitnjenih zrna riže, školjka, limeta, jaja, graha te sredstva za čišćenje lica od bademovog ulja. Kosu su bojali minijem, tj. olovnim crvenilom (olovov(II) ortoplumbat, Pb_3O_4) ili mineralom litargitom (olovov(II) oksid, PbO). Avicenna je prvi destilirao ružinu vodicu nakon čega se počeo praviti losion za kožu od ružine vodice, meda i arapske gume.¹¹

2.1.3. Novi vijek

U Elizabetansko doba ideal ljepote bila je svijetla kosa, blijedi ten, svijetle oči i crvene usne. Žene su na lice nanosile olovno bjelilo pomiješano s octom; smjesa poznata pod nazivom „venecijanska ceruza“ koja je znala sadržavati arsen. Olovno bjelilo se ponekad miješalo sa sublimatom žive (živin(II) klorid, HgCl_2) za piling kože. Kraljica Elizabeta I je u mladosti dobila virus malih boginja zbog kojih je imala ožiljke na licu. Kako bi ih sakrila, bojala je lice venecijanskom ceruzom. Na usnice je nanosila cinober, crveni mineral živinog(II) sulfida, HgS . Zbog toksičnosti tih spojeva, počela je gubiti kosu što su mnoge žene krenule oponašati tako da su uklanjale kosu sa čela.⁶ Njezin portret prikazan je na slici 2.



Slika 2. Portret kraljice Elizabete I¹²

Korištenje kozmetike koja je sadržavala olovo nastavilo se kroz 18. i 19. stoljeće. Tada je već i bilo poznato da su gubitak kose, ožiljci i smanjena mentalna sposobnost povezane s trovanjem olovom. Nakon smrti grofice od Coventryija zbog trovanja olovom, u novinama je objavljeno da je bila „žrtva kozmetike“.¹¹

Američki kolonisti također su pravili prahove za lice od soli olova u koje su dodavale arsenove soli i bizmut. Iako je tijekom 19. stoljeća u Velikoj Britaniji kozmetika pala u zaborav dolaskom kraljice Viktorije na prijestolje koja nije imala interes za modu i kozmetiku, u Sjevernoj Americi zbog razvoja kazališta kreće se sve češće koristiti olovno bjelilo što je stvaralo mnogobrojne zdravstvene probleme ljudima koji su je koristili.¹¹ 1869. godine zabilježena su tri slučaja smrti povezana s proizvodom zvanog „Laird's Bloom of Youth“ koji je prikazan na slici 3. On je sadržavao olovov(II) acetat, $Pb(OCOCH_3)_2$ i olovov(II) karbonat, $PbCO_3$. Neki od simptoma bili su umor, gastrointestinalni simptomi, gubitak težine, atrofirani mišići prstiju, ruku i nadlaktica.

SECRET OF A BEAUTIFUL FACE.

Duplicate Card, size 11 x 14 inches, in 14 Colors, will be sent



Every lady desires to be considered handsome. The most important adjunct to beauty is a clear, smooth, soft, and beautiful skin. With this essential a Lady appears handsome, even if her features are not perfect. Ladies afflicted with tan, freckles, Rough or Discolored Skin, should lose no time in procuring and applying

LAIRD'S BLOOM OF YOUTH.

It will immediately obliterate all such imperfections, and is entirely harmless. It has been chemically analyzed by the Board of Health of New York city and pronounced entirely free from any material injurious to the health or skin.

75c. PER BOTTLE.

Depot: 39 Barclay Street, New York.

On receipt of Thirty Cents in Postage Stamps.

Laird's White Lilac Toilet Soap.

MOST DELIGHTFULLY PERFUMED.

This soap is of the very best quality. None but the purest materials are used in its manufacture. It is *refreshing* and *soothing* to the skin, leaving it beautifully *clear, soft, and smooth*. Don't fail to try it. You certainly will be pleased, I may say delighted, with it.

Price 20c. per cake. Box of three cakes, 50c.
Sold by Fancy Goods Dealers and Druggists everywhere.

Slika 3. Opis proizvoda Laird's Bloom of Youth¹³

Krajem 19. stoljeća, kozmetika se koristila samo u kazalištima i filmskoj industriji. Kako se znalo za opasnost korištenja kozmetike, glumice su bile jedine koje su se usudile koristiti ju. Spojevi olova nastavili su se koristiti u kozmetici sve do 20. stoljeća; od 1930. godine olovno bjelilo se više ne koristi u puderima. Danas se olovov(II) acetat i dalje koristi u nekim bojama za kosu jer se smatra da su koncentracije olova u njima preniske da bi ugrožavale zdravlje.⁷

Marie Curie otkrila je radij 1898. godine nakon čega se njegove soli počinju stavljati u lakove za nokte, ruževe i kreme za kožu. Zbog neznanja o njegovoj opasnosti i njegovog luminiscentnog efekta krenuo se dodavati ne samo u kozmetiku nego i prehrambene proizvode. To je za posljedicu imalo trovanje radijem što je dovelo do radijske nekroze, raka i na kraju smrti. 1930-ih godina radij je zabranjeno koristiti u kozmetičkim pripravcima i prehrambenim proizvodima.¹²

U 20. stoljeću počinje nagli porast upotrebe kozmetike kada su osnovane mnoge kozmetičke tvrtke koje su i danas poznate kao što su L'Oreal, Max Factor, Maybelline itd.

Osnivač L'Oreala, Eugene Schueller, izumio je 1907. godine prvu sintetičku boju za kosu, a 1936. kremu za sunčanje. Razvoj filmske industrije doveo je do povećane popularnosti dekorativne kozmetike. Coco Chanel postavlja novi ideal ljepote; preplanuli ten, tamne oči, crveni ruž i lak za nokte.⁴ Popularizaciji dekorativne kozmetike pridonijeli su i mnogi novinarski članci, a primjer jednog prikazan je na slici 4.

Helena Rubinstein's Make-up Chart

THE foundation of a perfect make-up is a skin perfectly cared for—free from blackheads, large pores, wrinkles or other blemishes. Among the creations of HELENA RUBINSTEIN you will find a scientific answer to every need of your skin—plus the ultimate in finishing touches. For Helena Rubinstein is artist as well as scientist.

When you use Helena Rubinstein's new indelible lipsticks, you will marvel at their amazing combination of lasting color and satin-softness. There is witchery to the make-up masterpieces of Helena Rubinstein.

For your guidance in choosing the smartest and most becoming cosmetics, Helena Rubinstein has prepared the following make-up chart. Read it—you can tell at a glance the correct shades of rouge, powder and lipstick for you.

—Clip the chart and keep it in your dressing table.—

Which Is Your Coloring?

Brunette

Valaze Powder in the enchanting Mauresque tint.
Valaze Red Raspberry Rouge—Chic! Fascinating!
Cubist Lipstick in Red Raspberry—an unusually warm, beautiful tone.
Valaze Eye Shadow (Black or Brown).

Medium Type

Valaze Powder in the bewitching Rachel shade.
Valaze Red Raspberry Rouge.
Red Ruby Lipstick—a rich, deep tone.
Valaze Eye Shadow (Brown).

Blonde

Valaze Powder in the exquisite Blush tone.
Valaze Red Geranium Rouge—smartly daring.
Cubist Lipstick in Red Geranium—vivid, alluring.
Valaze Eye Shadow in Blue.

Titian Blonde (*Auburn Hair*)

Valaze Powder in Cream.
Valaze Red Geranium Rouge—Irresistible!
Red Cardinal Lipstick—the dashing light shade.
Valaze Eye Shadow (Blue or Green).

For Evening

Valaze Powder in Mauve or Cream.
Valaze Rouge in Red Geranium.
Cubist Lipstick in Red Geranium.
Valaze Eye Shadow to match your eyes.

Write to HELENA RUBINSTEIN describing your skin and hair, and you will receive a Special Treatment Schedule. Ask for her booklet—"Personality Make-up". It tells how to express your most beautiful you!

The Keynote of a Chic Make-up

Before you apply your finishing touches, cleanse your skin with Helena Rubinstein's Pasteurized Face Cream, *the concentrated beauty treatment*. It is a unique cream that benefits and beautifies an oily skin (1.00, 2.00). Dry skin should be cleansed with Valaze Cleansing and Massage Cream (.75, 1.25). Next, smooth a little Valaze Beauty Foundation Cream over your face and throat—it lends the skin a most flattering finish and makes rouge and powder doubly adherent (1.00). Now your skin is ready for the clinging, exquisite Valaze Powder (1.00, 1.50). Next, blend in the provocative, becoming Valaze Rouge (1.00). Follow with Cubist Lipstick (1.00) or Water Lily Lipstick (1.25). Both are indelible yet marvelously soft. Lastly, add a soupçon of Valaze Eye Shadow (1.00) and bring out the lashes with Valaze Persian Eye Black (Mascara) in black or brown (1.00, 1.50).

LONDON
Philadelphia
Chicago

Helena Rubinstein

PARIS
Boston
Newark

8 East 57th Street, New York City

Helena Rubinstein Creations are obtainable at better stores or direct from Dept. P-3

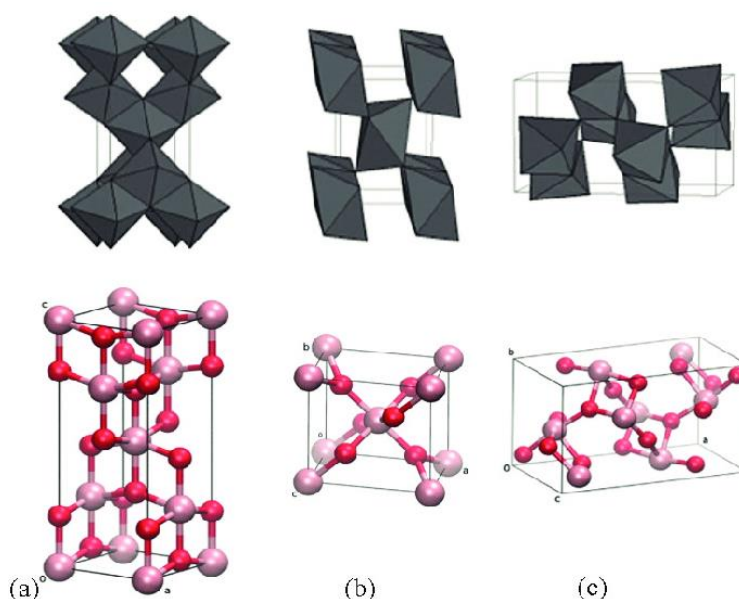
Slika 4. Članak Helene Rubinstein koji objašnjava kako pokazati najljepšu verziju sebe¹⁴

2.2. Anorganski pigmenti

Kozmetika najčešće sadrži različite pigmente, a osobito dekorativna u kojoj udio pigmenata varira između 1 % i 25 %, dok je u šamponima, kremama i losionima taj postotak znatno manji i kreće se između 0,01 % i 0,3 %.¹⁵ Pigment se definira kao obojana ili bijela kemijska tvar koja je netopljiva u mediju u kojem se koristi. U kozmetici se koriste organski i anorganski pigmenti. Anorganski pigmenti su termostabilniji i manje fotokemijski osjetljivi u odnosu na organske, ali pri nekim ekstremima pH mogu reagirati.

2.2.1. Bijeli pigmenti

Otkriće titanijevog(IV) oksida, TiO_2 1789. godine dovelo je do zamjene olovnog bjelila kao bijelog pigmenta. Industrijska proizvodnja titanijevog(IV) oksida započela je u 20. stoljeću, a zbog njegove sposobnosti da raspršuje ultraljubičaste zrake i apsorbira kratkovalne UV zrake nalazi primjenu u kozmetičkim pripravcima kao pigment, ali i kao zaštita kože od UV zraka. Postoje tri kristalne modifikacije titanijevog(IV) oksida, a njihove su strukture prikazane na slici 5.: tetragonska (mineral rutil), druga tetragonska (mineral anatas) i romboedarska (mineral brukit).



Slika 5. Kristalne strukture TiO_2 : (a) anatas, (b) rutil i (c) brukit. U prikazima (a), (b) i (c) ružičastom bojom su prikazani atomi titanija, a crvenom bojom atomi kisika.¹⁶

U kozmetici se koristi rutil zbog njegovog visokog indeksa loma i stabilnosti. Čestice titanijeva(IV) oksida veličine od 200 nm imaju najveću sposobnost raspršivanja svjetla i najveću moć prekrivanja zbog čega se titanijevo bjelilo koristi kao pigment. Rutil i anatas pokazuju fotokatalitičku aktivnost. Iz tog se razloga površina titanijevog(IV) oksida tretira s aluminijevim(III) oksidom, Al_2O_3 ili cirkonijevim(IV) oksidom, ZrO_2 kako bi se spriječio fotokatalitički efekt koji može izazvati iritaciju kože. Titanijev(IV) oksid ima raznoliku primjenu; u kozmetici se koristi u kremama za sunčanje, pastama za zube, sapunima i ruževima, a prisutan je i u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.¹⁶

Drugi bijeli pigment koji se koristi je cinkov oksid, ZnO , no on zbog manjeg indeksa loma od titanijevog(IV) oksida ima manju moć prekrivanja. On također ima sposobnost blokiranja UV zraka, a uz to pokazuje antibakterijski učinak, može zategnuti kožu i ublažiti akne. Cinkov oksid može selektivno adsorbirati slobodne masne kiseline zbog čega se dodaje u tekuće pudere radi stabilnosti kozmetičkog sloja na koži.¹⁶

Kako ne bi ostao bijeli sloj na koži, koriste se nanočestice titanijeva(IV) oksida i cinkova oksida koje imaju dimenzije manje od 100 nm i veću sposobnost filtriranja UVA i UVB zračenja. Pitanje mogu li te nanočestice probiti površinski sloj kože i dalje je temom mnogih debata u vezi njihovog utjecaja na zdravlje. Pretpostavlja se da one mogu stvarati slobodne radikale i komplekse s proteinima u tijelu i da mogu poremetiti rad imunološkog sustava. 2019. godine Američka agencija za hranu i lijekove (FDA) definira da je dopuštena koncentracija titanijevog i cinkovog oksida u kremama do 25 %.¹⁷

Kao bijeli pigment u kozmetici, također se koristi kalcijev karbonat, CaCO_3 , koji ima poroznu strukturu pa se često u te pore dodaju medicinski ili aromatski agensi. Može se pronaći u pastama za zube, puderima i ruževima. Prednost korištenja kalcijeva karbonata u kozmetici je njegova mogućnost da apsorbira sebum te da povećava održivost kozmetičkih pripravaka.¹⁷

2.2.2. Obojeni pigmenti

U kozmetici se obojeni pigmenti uglavnom dodaju u kozmetičkim pripravcima za područje oko očiju poput sjenila, tuševa za oči i maskarama. Najčešće su to različiti željezovi oksidi, ultramarin, amonijev manganov(III) pirofosfat, kromov(III) oksid itd.

Pigmenti u tekućim puderima najčešće se dobivaju miješanjem željezovih oksida; crveni Fe_2O_3 , žuti $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i crni Fe_3O_4 . Zbog njihove intenzivne boje mogu se naći i u sjenilima i tuševima za oči, maskarama, rumenilima, bojama za kosu i ruževima. U kozmetičkim pripravcima koriste se sintetski dobiveni željezovi oksidi jer su njihove rude često onečišćene teškim metalima poput žive, arsena i kadmija. Također, ti željezovi oksidi nisu štetni za ljudsko zdravlje, imaju veliku postojanost i jeftini su što ih čini nezamjenjivim pigmentima u kozmetičkoj industriji. Otkriveno je da oni pružaju zaštitu protiv štetnog plavog svjetla zbog čega su se krenuli dodavati u sunčane kreme zajedno s titanijevim(IV) oksidom i cinkovim oksidom s kojima imaju sinergično djelovanje.^{18,19}

Ultramarin je obojeni pigment najčešće korišten u kozmetičkim pripravcima za područje oko očiju, a u njegov sastav ulaze aluminij, silicij, sumpor, kisik i natrij pri čemu udio pojedinih elemenata može varirati. Ovisno o sastavu razlikuje se u boji, a odgovarajuće kemijske formule navedene su u tablici 1.

Tablica 1. Kemijske formule različito obojenih ultramarinskih pigmenata. Preuzeto i prilagođeno prema referenci 20.

Boja	Kemijska formula
plava	$\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$
ljubičasta	$\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$
roza	$\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$
zelena	$\text{Na}_{6,5}\text{Al}_{6,3}\text{Si}_{5,7}\text{O}_{24}\text{S}_{3,5}$

U prošlosti se ovaj pigment dobivao mljevenjem kamena lapis lazuli u prah, a danas se u kozmetici koristi sintetski dobiven ultramarin koji se priprema miješanjem i taljenjem silicijeva(IV) oksida, aluminijskoga(III) oksida, sumpora, aktivnog ugljena i bezvodnog natrijskoga karbonata. Plavi ultramarin pigment građen je od mreže AlO_4 i SiO_4 tetraedara unutar koje su smješteni natrijevi kationi i anioni radikala S_3^- i S_2^- . Plava boja je posljedica apsorpcije tih aniona radikala; S_3^- apsorbira na valnoj duljini od 600 nm, a S_2^- na 380 nm.²⁰

Amonijev manganov(III) pirofosfat, $\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ je ljubičasti pigment, prisutan u olovkama za oči, sjenilima i ruževima, a može se pripremiti reakcijom manganovog(IV) oksida, amonijeva fosfata i kalijevog fosfata. U lužnatoj sredini može promijeniti boju.

Kromov(III) oksid, Cr_2O_3 služi kao zeleni pigment u sjenilima za oči, a može se dobiti iz kromita.²¹

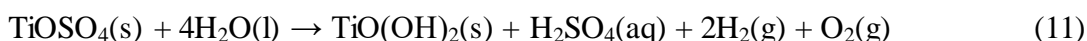
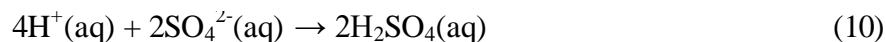
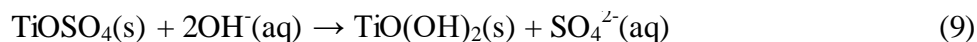
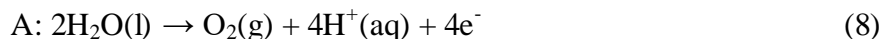
Kao crni pigment koristi se i čađa, amorfni ugljikov prah koji se dobiva termičkom razgradnjom ili nepotpunim izgaranjem organskih tvari na visokoj temperaturi. Može se pronaći u maskarama, tuševima za oči i ruževima, ali zbog sumnje da je kancerogen, danas se sve više koriste željezov(II,III) oksid, Fe_3O_4 , kao crni pigment. Međutim, ovi pigmenti imaju malu disperzibilnost zbog čega nekad može doći do razdvajanja boje na površini. Iz tog razloga pronađeni su neki titanijevi oksidi u nižim oksidacijskim stanjima opće formule $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ koji su sigurniji i mogu zamijeniti te crne pigmente.²²

Biserno bijeli pigment bizmutov oksiklorid, BiOCl proizvodi se od 1960-ih, a može se pronaći u sjenilima za oči i ruževima. Zbog svoje hidrofobne prirode i visokog afiniteta za kožu, može se ravnomjerno nanijeti i dati koži glatkoću i sjaj. Uglavnom se čuvaju u neprozirnim pakiranju zbog njegove osjetljivosti na svjetlo.²¹

2.2.3. „Extender“ pigmenti

„Extender“ pigmenti se dodaju kako bi se poboljšala održivost kozmetike. Minerali gline se koriste od antičkih vremena pa sve do danas i ključni su u proizvodnji dekorativne kozmetike. Za lakše nanošenje, u tekuće pudere se dodaje mineral talk kemijske formule $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. To je jedan od najmekših minerala i ima slojevitú strukturu pri čemu su slojevi povezani slabim van der Waalovim silama koje lako pucaju pri čemu nastaje tanki listićasti kristali čime se smanjuje trenje.²³

Tinjac ili liskun (engl. mica) obuhvaća skupinu minerala koji se dodaju u kozmetiku kako bi koža dobila sjaj i radi bolje adhezije kozmetičkih proizvoda. U tu skupinu minerala spadaju muskovit, $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ koji je svijetlih boja, a proziran je u tankim listićima i flogopit, $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, koji je smeđe boje. Boja se razlikuje od minerala do minerala, a varira od sive do ljubičaste boje. Tinjac ima mali indeks loma pa se prekriva sa spojevima koji imaju veliki indeks loma kako bi se dobio svjetlucavi učinak. Primjer takvih spojeva su metalni oksidi poput TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SnO_2 , ZnO i ZrO_2 . Najvažniji svjetlucavi pigment u kozmetičkoj industriji je tinjac prekriven titanijevim(IV) oksidom. Jedan od načina dobivanja je termohidroliza titanil sulfata, TiOSO_4 u elektrodijalitičkoj ćeliji uz vodenu suspenziju tinjca. Reakcije koje se događaju u ćeliji prikazane su jednadžbama reakcija (7-11).²⁴⁻²⁶



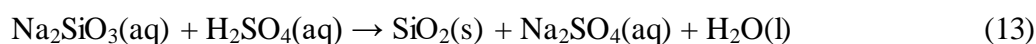
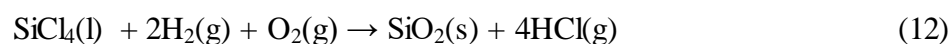
Zatim se pigment filtrira, osuši i ukloni se voda pri čemu nastaje tinjcem prekriven titanijev dioksid. Boja pigmenta ovisiti će i o debljini sloja titanijeva(IV) oksida koja je uglavnom između 50 nm i 300 nm. Plavi svjetlucavi pigment može se dobiti tako da se tinjac prekriven titanijevim(IV) oksidom prekrije sa slojem berlinskog modrila, tj. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ili kobaltovog modrila, CoAl_2O_4 .²¹



Slika 6. Tinjac u sjenilima za oči daje svjetlucavi efekt²⁷

Silicijev(IV) oksid, SiO_2 , anhidrid ortosilicijske kiseline, u amorfnom obliku može poboljšati glatkoću i transparentnost pigmenata, a zbog svoje sposobnosti da apsorbira vodu i ulja također je prisutan i u kozmetici za njegu kože. Za potrebe kozmetike koristi se pirogeni i precipitirani silicijev(IV) oksid. Pirogeni silicijev(IV) oksid dobiva se gorenjem silicijevog(IV) klorida u struji kisika i vodika prema jednadžbi reakcije (12). On služi kao sredstvo protiv zgrušavanja u puderima te se dodaje u ruževe radi povećanja termičke

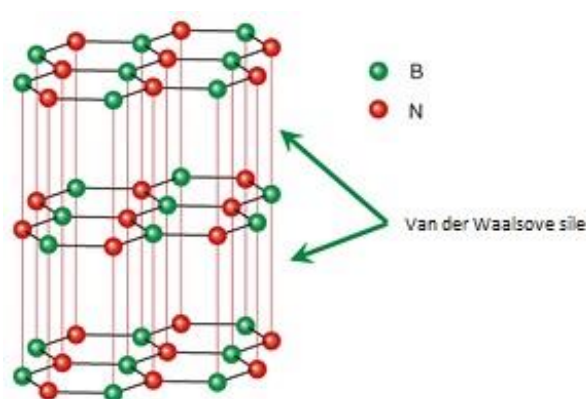
stabilnosti i služi kao lagani abraziv u pastama za zube. Precipitirani silicijev(IV) dioksid dobiva se reakcijom sumporne kiseline i natrijeva silikata prema jednadžbi reakcije (13). Može se pronaći u puderima i pastama za zube. Tinjac se također može prekriti česticama silicijeva(IV) oksida.²⁸



Borov nitrid, BN, postoji u dvije kristalne forme, kubičnoj i heksagonskoj. U heksagonskom kristalnom obliku je najstabilniji i najmekši te se stoga dodaje u kozmetiku radi glatkoće nanošenja. Najveća dopuštena koncentracija je 25 % u sjenilima za oči, a prisutan je i u puderima. Može se dobiti zagrijavanjem smjese borova(III) oksida i uree prema jednadžbi reakcije(13).



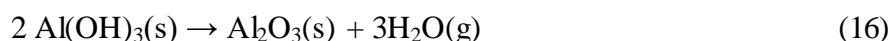
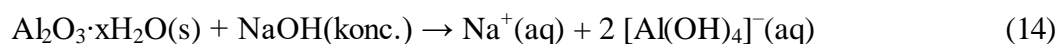
Ima slojevitu strukturu prikazanu na slici 7. sličnu grafitu čije slojeve povezuju slabe van der Waalsove sile.²⁹



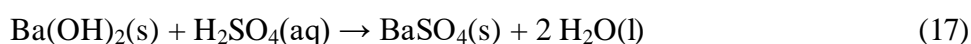
Slika 7. Struktura heksagonskog kristalnog borova nitrida. Preuzeto i prilagođeno prema referenci 30.

Aluminijev(III) oksid, Al_2O_3 , koristi se kao bijeli pigment, a uz to djeluje kao abrazivno, apsorbirajuće sredstvo protiv zgrušavanja. Može se dobiti iz kristala korunda, Al_2O_3 ili boksita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Bayerovim postupkom. Boksit se pročišćava na način da se otopi u vrućoj koncentriranoj otopini natrijeva hidroksida pri čemu nastaje natrijev aluminat i talog uglavnom željezova(III) oksida koji se ukloni filtracijom, a preostali filtrat se hladi pri čemu

taloži aluminijev hidroksid. Njegovim sušenjem i žarenjem na oko 1050 °C nastaje aluminijev(III) oksid. Postupak je prikazan jednadžbama reakcija (14-16).¹⁷



Barijev sulfat, BaSO₄, također se koristi kao prozirno-bijeli pigment, a industrijski se dobiva reakcijom barijeva hidroksida i sumporne kiseline prema jednadžbi reakcije (17). Koži daje glatkoću, a zbog svoje sposobnosti raspršenja svjetlosti, bore i pore su manje vidljive.¹⁷

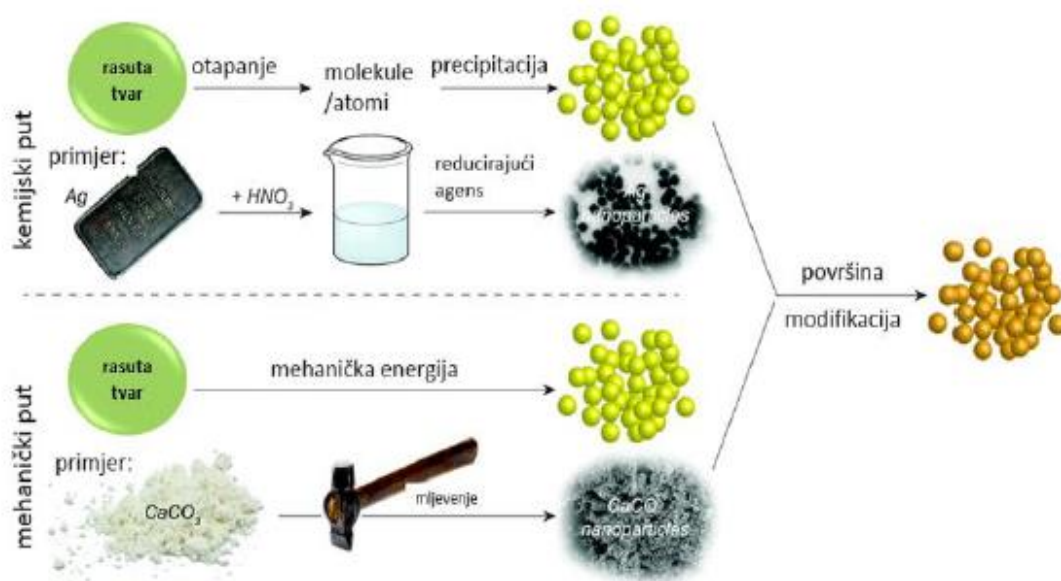


2.3. Anorganske nanočestice u kozmetici

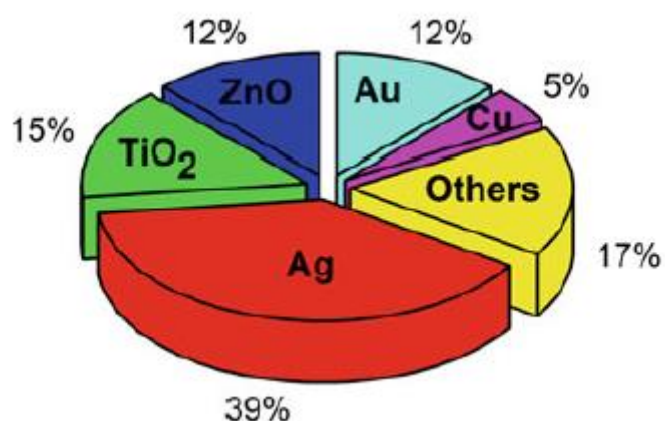
Nanočestice su danas sve više prisutne u kozmetici kojoj se dodaju radi stabilizacije kozmetičkih proizvoda i poboljšanja isporuke kozmetičkih sastojaka u kožu. U kozmetici se koriste i organske i anorganske nanočestice, a definiraju se kao čestice koje imaju barem jednu dimenziju veličine od 1 do 100 nm. Zbog njihove veličine, nanočestice mogu imati izraženija kemijska i fizikalna svojstva u odnosu na čestice istog sastava različitih dimenzija. Za nanočestice je karakteristično da imaju izrazito veliki omjer površine i volumena. Upravo je ta karakteristika odgovorna za antimikrobna, katalitička i elektronska svojstva.³¹

U kozmetici se uglavnom koriste dvije vrste nanomaterijala; sustavi koje se nanošenjem na kožu raspadaju u njihov molekularni oblik, npr. nanonosaci poput liposoma i niosoma, te netopljive čestice koje zadržavaju svoju strukturu nakon nanošenja na kožu, a u tu skupinu spada većina anorganskih nanočestica.

Iako se koncept nanotehnologije u kozmetici počeo primjenjivati u 1980-ima, postoje istraživanja da su se u grčko-rimskom vremenu koristile nanočestice olovog(II) sulfida, PbS u bojama za kosu.²⁴ Načini dobivanja nanočestica prikazani su na slici 8.

Slika 8. Shematski prikaz načina dobivanja nanočestica³¹

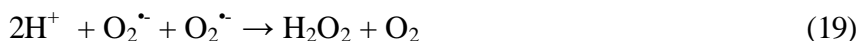
Anorganske nanočestice koje se koriste u kozmetičkim pripravcima su plemeniti metali, oksidi metala i nano-glina. Na slici 9. prikazani su najčešće korišteni nanomaterijali. Njihova se uloga u kozmetici može podijeliti u tri kategorije: 1) aktivne tvari, 2) nanonosači i 3) modifikatori izgleda. Prednost njihova korištenja je mala koncentracija potrebna u izradi pripravaka, da ostaju na koži bez da se apsorbiraju te mogućnost promjene teksture i topljivosti željenih kozmetičkih proizvoda. Uglavnom se koriste radi zaštite od UV zračenja i antimikrobne aktivnosti.³²

Slika 9. Vrste anorganskih nanomaterijala i zastupljenost (u postocima) proizvoda koji ih sadrže³²

2.3.1. Anorganske nanočestice kao aktivne tvari u kozmetici

Kreme za sunčanje štite kožu od UVA i UVB zračenja na način da ga apsorbiraju (kemijski UV filteri) ili rasprše i/ili reflektiraju (fizički UV filteri). Kako je već ranije bilo spomenuto kao fizički UV filteri koriste se nanočestice anorganskih oksida kao što su titanijev(IV) oksid, TiO_2 , cinkov oksid, ZnO , cerijev(IV) oksid, CeO_2 , i cirkonijev(IV) oksid, ZrO_2 .

Minerali ZnO i TiO_2 najčešće su prisutni u kremama za sunčanje; ZnO je učinkovit u zaštiti od UVA zračenja, a TiO_2 od UVB zračenja. Nanočestice tih oksida omogućavaju učinkovitiju zaštitu od UV zračenja i ne ostavljaju bijeli sloj na koži što se ne može postići s česticama istog kemijskog sastava, ali većih dimenzija. Problem stvara što nanočestice tih oksida mogu stvarati slobodne radikale kada ih se izloži UV zračenju. Naime, apsorpcija UV zračenja može dovesti do pobude elektrona koji mogu reagirati s kisikom, vodom i hidroksilnim skupinama na površini stvarajući radikale superoksida i hidroksida, O_2^- i $\cdot\text{OH}$ prema jednadžbama reakcija (18-21).

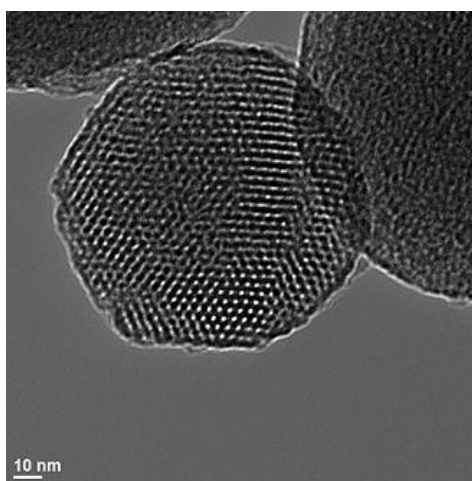


Takve radikalne vrste mogu uzrokovati oštećenje stanica i starenje kože. Također, u odsutnosti kisika može doći do redukcije Ti^{4+} iona u Ti^{3+} što se odražava u promjeni boje u sivu. Kako bi se to spriječilo, površina tih oksida može se prekriti npr. aluminijevim(III) oksidom, silicijevim(IV) oksidom, organosilicijevim spojevima ili silanima čime se postiže fotostabilnost. S druge strane, istraživanja su pokazala da CeO_2 ima sličnu sposobnost blokiranja UV zraka kao TiO_2 te ne stvara slobodne radikale. Također, kao moguću zamjenu ZnO i TiO_2 istražuju se cerijev fosfat, CePO_4 , i cerijevi titanijevi pirofosfati, $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{P}_2\text{O}_7$.³²⁻³⁴

Nanočestice srebra imaju antibakterijsko i antiseptičko djelovanje te mogu inhibirati rast i smrt stanica u mikrobnim organizmima poput bakterija. Zbog toga se mogu naći u proizvodima poput šampona, antiperspirantima, dezodoransima, pastama za zube, kremama za liječenje akni. Dodaju se u proizvode nakon brijanja kako bi zaštili folikule kose od bakterijske infekcije. Nanočestice zlata imaju također antibakterijska i antifungalna svojstva pa se koriste u kremama, antiage pripravcima, dezodoransima itd.^{32, 33}

2.3.2. Anorganske nanočestice kao nanonosači

Nanonosači mogu olakšati isporuku aktivne tvari u ciljano mjesto u tijelu i obično nemaju biološku aktivnost. Iz tog se razloga koriste u kozmetici kako bi olakšali isporuku vitamina, UV filtera, antioksidansa i drugih ljekovitih pripravaka do ciljanog sloja kože. Najčešći nanonosači u kozmetičkim proizvodima su nanočestice minerala gline i mezoporozni silicijev(IV) oksid. Takav silicijev(IV) oksid prikazan na slici 10. ima šesterokutni niz pora nano veličine u kojima se mogu smjestiti biološki aktivne tvari koje se mogu otpustiti u kontroliranim uvjetima.³²⁻³⁴



Slika 10. Nanočestice mezoporoznog silicijevog dioksida³⁵

2.3.3. Anorganske nanočestice kao modifikatori izgleda

Anorganske nanočestice ako su inertne mogu poslužiti kao dodatci u kozmetici. Tako se silicijev dioksid i minerali gline mogu dodati kako bi se dobio gušći produkt. Uz to mogu pridonijeti boljoj mazivosti produkta i poboljšati optička svojstva kozmetike. Također se koriste i anorgansko-organske nanočestice u tu svrhu.

Pregled odabranih anorganskih nanočestica u kozmetici te pripravaka u kojima se mogu pronaći prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Pregled odabranih nanočestica u kozmetičkim pripravcima. Preuzeto i prilagođeno prema referenci 32.

Tvar	Uporaba	Tvar	Uporaba
Ag	antimikrobna zaštita boja za kosu pigment pripravak za smanjenje bora maska za lice proizvodi za njegu stopala odstranjivač šminke pasta za zube proizvodi za brijanje	SiO ₂	boja za lice i tijelo korektor maska za lice šminka za oči proizvodi za njegu ruku, kose, usana i noktiju
Au	pigment maska za lice regenerator za kosu odstranjivač šminke šampon pripravak za zaštitu od UV zračenja pripravak za smanjenje bora	Fe ₂ O ₃	šminka za oči tekući puder ruž za usne maskara lak za nokte
Cu	pigment sprej za lice tekući puder vodica za ispiranje usta proizvodi za oblikovanje noktiju šampon	Al ₂ O ₃	maska za lice lak za nokte krema za sunčanje
Pt	proizvodi za njegu lica tekući puder	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	šminka za oči i lice
TiO ₂	pigment maska za lice proizvodi za njegu ruku, usana proizvodi za brijanje proizvodi za posvjetljivanje kože krema za sunčanje	LiMgNaO ₆ Si ₂	krema za depilaciju sredstvo za uklanjanje zanoktica maska za lice tekući puder maskara lak za nokte
ZnO	korektor maska za lice proizvodi za njegu stopala, ruku i usana proizvodi za posvjetljivanje kože krema za sunčanje	MgNa ₂ O ₆ Si ₂	proizvodi za njegu lica i ruku lak za nokte

2.4. Toksičnost anorganskih spojeva prisutnih u kozmetici

Od 1960-ih započinje značajnija regulacija i kontrola kozmetičkih proizvoda kako bi se osigurala njihova sigurnost i učinkovitost. Do tada se vjerovalo da kozmetika ne može prodrijeti dublje u kožu pa su primarni problem stvarali samo lokalni učinci. Iako danas postoje zakoni koji reguliraju sastav kozmetičkih proizvoda u cijelom svijetu, ti zakoni se razlikuju među državama po tome koji su sastojci dopušteni. Kozmetički pripravci mogu sadržavati onečišćenja poput olova i žive. Takva onečišćenja su dopuštena u određenim koncentracijama jer se neki metali mogu bioakumulirati u tijelu i uzrokovati dugoročne zdravstvene poteškoće poput raka, kardiovaskularnih i neuroloških bolesti, oštećenja pluća i hormonske poremećaje.³⁶

Antimonov(III) sulfid, Sb_2S_3 se koristio od antičkih vremena kao crni pigment u olovkama za obrve, a danas je zabranjeno njegovo korištenje, makar se i dalje može naći kao onečišćenje u sjenilima za oči, ruževima i kremama. Slično se mogu naći i arsenovi spojevi koji imaju veliki afinitet za kožu, kosu i nokte i mogu uzrokovati rak kože. Kadmijev sulfid, CdS , se zbog svoje žute boje koristio kao pigment, a miješanjem s kromovim(III) oksidom, Cr_2O_3 nastaje svijetlo zeleni pigment. Oni su se mogli pronaći u ruževima i lakovima za nokte. Sporo oslobađanje kadmija u tijelu dovodi do ozbiljnih zdravstvenih poremećaja. Kobaltove soli su se mogle naći u bojama za kosu. Spojevi olova su kroz povijest bili glavni sastojci kozmetike, a danas se mogu naći najčešće u ruževima kao nečistoće. Olovo može prekinuti sintezu kalcija i kod djece oštećuje središnji živčani sustav. Niklovi spojevi su kancerogeni i uzrokuju alergiju. Svi navedeni spojevi su zabranjeni te se u kozmetici mogu naći kao nečistoće u malim koncentracijama.³⁶⁻³⁸

Kromov(III) oksid, Cr_2O_3 , i kromov hidroksid, $Cr(OH)_3$ su dopušteni kao kozmetički sastojci i služe kao zeleni pigmenti. Međutim, oni mogu biti onečišćeni spojevima kroma(VI) koji je iznimno otrovan i zabranjen. U kozmetici živa može biti prisutna u organskim i anorganskim spojevima. Anorganski spojevi žive poput živinog(I) klorida, Hg_2Cl_2 , živinog(II) klorida $HgCl_2$ i živinog(II) oksida, HgO se koriste za izbjeljivanje kože u sapunima i kremama. Živine soli inhibiraju proizvodnju melanina. Dugotrajno izlaganje živinim solima uzrokuje teške zdravstvene probleme.³⁶

Na toksičnost nanočestica utječe njihov oblik, veličina i morfologija. Način na koji one reagiraju ovisi o njihovoj kemijskoj strukturi i površini. Pitanje mogu li one ući u kožu je i dalje tema debata, ali smatra se da je veličina čestica ključna za dermalnu apsorpciju, a

veličina se može mijenjati ako dođe do aglomeracije čestica. Smanjenjem veličine čestice, njezina se površina povećava čime se povećava i njezina reaktivnost. Zbog te povećane reaktivnosti, pretpostavlja se da takve čestice mogu biti eksplozivne ili fotoaktivne. Također, može doći do nastanka slobodnih radikala koji mogu oštetiti membrane, proteine i DNA. Nanočestice mogu biti toksične za okoliš zbog njihovog antibakterijskog djelovanja.^{34,36,39}

2.5. Zaključak

Anorganski spojevi su sveprisutni u kozmetici od početka korištenja kozmetike. U prošlosti je kozmetika uglavnom sadržavala opasne sastojke, a razvojem znanosti dolazi do njihove zamjene sa sigurnijim i manje opasnim sastojcima. Anorganski spojevi pronalaze svoju ulogu u kozmetici kao pigmenti, zaštita od UV zračenja, korektori i niz drugih. Također, kozmetička industrija je među prvima krenula koristiti nanotehnologiju pa su tako u kozmetici od velike važnosti anorganske nanočestice. Iako je kozmetika izrazito napredovala, i dalje je postavljeno pitanje o njezinoj toksičnosti i utjecaju na okoliš.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=33593> (datum pristupa 4. rujna 2022.)
2. *J. Chem. Educ.* **55** (1978) 802–803.
3. I. Tapsoba, S. Arbault, P. Walter, C. Amatore, *Anal. Chem.* **82** (2010) 457–460.
4. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Nefertiti_30-01-2006.jpg (datum pristupa 28. srpnja 2021.)
5. L. C. Parish, J. T. Crissey, *Clin. Dermatol.* **6** (1988) 1–4.
6. S. K. Chaudri, N. K. Jain, *Asian J. Pharm.* **3** (2009) 164–167.
7. J. A. Witkowski, L. C. Parish, *Clin. Dermatol.* **4** (2001) 367–370.
8. P. Walter, E. Welcomme, P. Hallegot, N. J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veysière, R. Breniaux, J. Leveque, G. Tsoucaris, *Nano Lett.* **6** (2006) 2215–2219.
9. <https://gacbe.ac.in/pdf/ematerial/18BCH67S-U2.pdf> (datum pristupa 15. svibnja 2022.)
10. E. Ribechini, F. Modugno, J. Perez-Arantegui, M. Perla Colombini, *Anal. Bioanal. Chem.* **401** (2011) 1727–1738.
11. F. Blanco-Davila, *Plast. Reconstr. Surg.* **150** (2000) 1196–1204.
12. J. P. Tsatalis, A. S. Aldahan, V. M. Hsu, A. E. Tsatalis, T. K. Brah, K. Nouri, *Int. J. Dermatol.*, **56** (2017) 239–241.
13. <https://www.digitalcommonwealth.org/search/commonwealth:7m01bz39b> (datum pristupa 1. kolovoza 2021.)
14. <http://www.cosmeticsandskin.com/efe/types.php> (datum pristupa 16. kolovoza 2021.)
15. A. Weisz, S. R. Milstein, A. L. Scher, N. M. Hepp, u A. Salvador, A. Chisvert (ur.) *Analysis of Cosmetic Products*, Elsevier, Valencia, 2018., str. 123–157.
16. https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structures-of-TiO-2-a-anatase-b-rutile-and-c-brookite-adapted-from_fig1_326011015 (datum pristupa 13. svibnja 2021.)
17. Y. Nonomura u K- Sakamoto, H- Lochhead, H- Maibach, Y. Yamashita (ur.), *Cosmetic Science and Technology*, Elsevier, 2017., str. 223–229.
18. <https://www.byrdie.com/iron-oxides-for-skin-5210648> (datum pristupa 22. svibnja 2022.)
19. E. F. Bernstein, H. W. Sarkas, P. Boland, *J. Cosmet. Dermatol.* **20** (2021) 532–537.
20. E. Bartholomey, *SOFW-Journal*, **141** (2015) 26–32.

21. P. Riley, u H. Butler (ur.), *Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps*, Vol. 10, Springer, Dordrecht, 2000., str.151-165.
22. F. Suzuki, S. Fukushima, T. Mitsui, S. Ohta, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **29** (1978) 59–64.
23. R. Zazenski, W. H. Briggs, M. Chudkowski, J. W. Kelse, L. Maceachern, E. F. Mccarty, M. A. Nordhauser, M. T. Roddy, N. M. Teetsel, A. B. Wells, S. D. Gettings, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **21** (1995) 218–229.
24. A. S. Gershenkop, L. G. Gerasimova, M. S. Khokhulya, N. M. Zhdanova, R. F. Okhrimenko, *Inorg. Mater.* **37** (2001) 531–534.
25. Q. Gao, X. Wu, Y. Fan, X. Zhou, *Dyes Pigm.* **95** (2012) 534–539.
26. T. Junru, H. Yunfang, H. Wenxiang, C. Xiuzeng, F. Xiansong, *Dyes Pigm.* **52** (2002) 215–222.
27. <https://www.sustainablejungle.com/best-of-sustainable-beauty/mica-in-makeup/> (datum pristupa 18.kolovoza 2021.)
28. <https://cosmeticobs.com/en/articles/ingredients-50/silicium-et-beaute-2nbsp-silices-et-silicates-en-formulation-2876> (datum pristupa 23. svibnja 2021.)
29. M. M. Fiume, W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, R. A. Hill, C. D. Klaassen, D. C. Liebler, J. G. Marks, R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder, F. A. Andersen, *Int. J. Toxicol.* **34** (2015) 53–60.
30. <https://www.ntt-review.jp/archive/ntttechnical.php?contents=ntr201608ra1.html> (datum pristupa 23. svibnja 2022.)
31. S. Stojković, *Nanočestice u kozmetičkim proizvodima*, Završni specijalistički rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018., str. 2–4.
32. T. P. Vinod, R. Jelinek, u J. Cornier, C. M. Keck, M. Van de Voorde (ur.), *Nanocosmetics*, Springer, Cham, 2019., str. 29-46
33. S. Nafisi, H. I. Maibach, u K. Sakamoto, H. Lochhead, H. Maibach, Y. Yamashita (ur.), *Cosmetic Science and Technology*, Elsevier, 2017., str. 337-369
34. M. Bolzinger, S. Briancon, Y. Chevalier, *WIREs Nanomed Nanobiotechnol.* **3** (2011) 463–478.
35. https://en.wikipedia.org/wiki/Mesoporous_silica (datum pristupa 23. svibnja 2022.)
36. B. Bocca, A. Pino, A. Alimonti, G. Forte, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **68** (2014) 447–467.
37. A. D. Khan, M. N. Alam, *J. Appl. Pharm. Sci. Res.* **2** (2019) 1–6.

38. M. Bilal, S. Mehmood, H. M. Iqbal, *Cosmetics* **7** (2020) 13.
39. R. Silpa, J. Shoma, U. S. Sumod, M. Sabitha, *J. Pharm. Bioallied Sci.* **4** (2012) 186–193.