



Treball de Recerca

**FOTOPROTECTORS
MINERALS: EFICAÇOS
I SEGURS?**

Pseudònim: Violeta

AGRAÏMENTS

Aquest treball ha estat un repte per a mi. El programa Argó m'ha brindat l'oportunitat de desenvolupar un tema que m'atreia personalment i poder realitzar la part experimental, però l'evolució des del primer esborrany fins als últims detalls, ha estat possible gràcies a les persones a qui vull expressar la meva gratitud per la seva guia i assessorament.

En primer lloc, a la meva tutora, per les seves aportacions sempre encertades que han ajudat a millorar el meu treball i, per la dedicació del seu temps personal a acompanyar-me a les reunions presencials i en línia amb els responsables de coordinar el programa Argó. Gràcies per la rapidesa a respondre als correus i revisar el treball. Has fet que tot fos més fàcil. Ha estat un plaer tenir-te com a tutora. Gràcies.

En segon lloc, a Maria Mercè Corbella Cordoní, cap de la Unitat de Cristal·lografia i Mineralogia del departament de Geologia de la UAB, pel seu acompanyament i orientació. La meva desconeixença sobre el tema s'ha vist alleugerada pels seus aclariments quan tenia dubtes. Gràcies per ajudar-me a ordenar les idees i per la teva proximitat. Vas fer que gaudís molt la sessió pràctica als laboratoris de la UAB.

A Ignasi Mata, per les explicacions amenes sobre la difracció que van fer de la pràctica una jornada d'aprenentatge i lúdica.

Gràcies també a la meva germana, que com tenia molt recent el seu treball de recerca m'ha ajudat sempre que li he demanat.

I com no, les últimes paraules d'agraïment per als meus pares, per ensenyar-me a treballar amb rigor, a què doni el millor de mi en tot allò que faci. Gràcies per la vostra paciència, per suportar els meus nervis quan no em surten les coses com jo voldria.

RESUM

La pell és la primera barrera protectora contra els danys físics, químics o biològics que pot patir l'ésser humà. L'acció de les radiacions solars en tot el seu espectre electromagnètic, llum ultraviolada, visible i infrarojos, és un dels factors més agressius que suporta la pell sotmesa a l'exposició directa al sol.

A les radiacions ultraviolades (UV) se'ls atribueix efectes nocius sobre la pell com cremades solars, immunosupressió, fotoenvelliment i càncer de pell. Radiacions ultraviolades d'alta energia (UVB, 280-315 nm i UVA 316-400 nm) són considerades responsables d'aquests efectes adversos.

És necessari adoptar mesures de prevenció contra els efectes nocius de l'exposició a la llum solar. Una d'elles és l'ús de productes fotoprotectors. Una oferta àmplia en aquest sector comercial dona importància a fer una revisió que diferenciï els filtres solars químics o orgànics dels físics o inorgànics.

L'efectivitat d'un fotoprotector no depèn únicament de la seva composició, sinó també del fototipus de pell de l'individu, ja que aquest determina la sensibilitat a la radiació solar i el risc de patir danys cutanis.

D'altra banda, els paràmetres d'eficàcia dels fotoprotectors es mesuren principalment a través de l'índex de protecció solar (SPF), que indica el grau de protecció davant les radiacions UVB i d'altres sistemes que valoren la cobertura enfront de la radiació UVA.

La normativa internacional estableix criteris específics de seguretat, etiquetatge i comercialització, amb l'objectiu de garantir que els productes ofereixin la protecció anunciada.

En aquest context, el treball posa especial atenció als fotoprotectors minerals, analitzant els principals minerals utilitzats com a filtres solars, pigments, excipients o substàncies correctores, analitzant les seves propietats i els possibles efectes adversos associats al seu ús.

La part experimental del treball s'ha centrat en l'anàlisi de quatre fotoprotectors en pols mitjançant difracció de raigs X, tècnica que permet identificar i quantificar fases cristal·lines, així com obtenir informació sobre la puresa i mida de les partícules. A partir dels resultats, s'ha comprovat si els ingredients declarats pels fabricants coincideixen amb els realment presents, i s'ha avaluat la funció protectora i seguretat del producte en relació amb el compliment de la normativa vigent.

En definitiva, aquest estudi pretén aportar criteris útils per poder escollir amb coneixement, el fotoprotector més segur, eficaç i adequat per a la nostra pell.

Paraules clau: fotoprotectors minerals, fotoprotecció, filtres físics, cosmètica mineral, UVA/UVB, difracció de raigs X.

RESUMEN

La piel es la primera barrera protectora contra los daños físicos, químicos o biológicos que puede sufrir el ser humano. La acción de las radiaciones solares en todo su espectro electromagnético, luz ultravioleta, visible e infrarrojos, es uno de los factores más agresivos que soporta la piel sometida a la exposición directa al sol.

A las radiaciones ultravioletas (UV) se les atribuye efectos nocivos sobre la piel como quemaduras solares, inmunosupresión, fotoenvejecimiento y cáncer de piel. Radiaciones ultravioleta de alta energía (UVB, 280-315 nm y UVA 316-400 nm) son consideradas responsables de estos efectos adversos.

Es necesario adoptar medidas de prevención contra los efectos nocivos de la exposición a la luz solar. Una de ellas es el uso de productos fotoprotectores. Una oferta amplia en este sector comercial da importancia a realizar una revisión que diferencie los filtros solares químicos u orgánicos de los físicos o inorgánicos.

La efectividad de un fotoprotector no depende únicamente de su composición, sino también del fototipo de piel del individuo, puesto que éste determina la sensibilidad a la radiación solar y el riesgo de sufrir daños cutáneos.

Por otra parte, los parámetros de eficacia de los fotoprotectores se miden principalmente a través del índice de protección solar (SPF), que indica el grado de protección frente a las radiaciones UVB y de otros sistemas que valoran la cobertura frente a la radiación UVA.

La normativa internacional establece criterios específicos de seguridad, etiquetado y comercialización, con el fin de garantizar que los productos ofrezcan la protección anunciada.

En este contexto, el trabajo presta especial atención a los fotoprotectores minerales, analizando los principales minerales utilizados como filtros solares, pigmentos, excipientes o sustancias correctoras, analizando sus propiedades y los posibles efectos adversos asociados a su uso.

La parte experimental del trabajo se ha centrado en el análisis de cuatro fotoprotectores en polvo mediante difracción de rayos X, técnica que permite identificar y cuantificar fases cristalinas, así como obtener información sobre la pureza y tamaño de las partículas. A partir de los resultados, se ha comprobado si los ingredientes declarados por los fabricantes coinciden con los realmente presentes, y se ha evaluado la función protectora y seguridad del producto en relación con el cumplimiento de la normativa vigente.

En definitiva, este estudio pretende aportar criterios útiles para elegir con conocimiento, el fotoprotector más seguro, eficaz y adecuado para nuestra piel.

Palabras clave: fotoprotectores minerales, fotoprotección, filtros físicos, cosmética mineral, UVA/UVB, difracción de rayos X.

ABSTRACT

The skin is the first protective barrier against physical, chemical, or biological damage that humans can suffer. The action of solar radiation across its entire electromagnetic spectrum—ultraviolet, visible, and infrared light—is one of the most aggressive factors that the skin suffers when exposed to direct sunlight.

Ultraviolet (UV) radiation is believed to have harmful effects on the skin, such as sunburn, immunosuppression, photoaging, and skin cancer. High-energy ultraviolet radiations (UVB, 280-315 nm, and UVA, 316-400 nm) are considered responsible for these adverse effects.

It is necessary to take preventive measures against the harmful effects of exposure to sunlight. One of these measures is the use of sunscreen products. A wide offer in this commercial sector makes it important to review the differences between chemical or organic sunscreens and physical or inorganic sunscreens.

The effectiveness of a sunscreen does not depend exclusively on its composition, but also on the individual's skin type, as this determines sensitivity to solar radiation and the risk of skin damage.

On the other hand, the effectiveness parameters of sunscreens are principally measured through the sun protection factor (SPF), which indicates the degree of protection against UVB radiation, and other systems that value coverage against UVA radiation.

International regulations establish specific safety, labeling, and marketing criteria to ensure that products offer the protection advertised.

In this context, the study pays special attention to mineral sunscreens, analyzing the main minerals used as sun filters, pigments, excipients, or corrective substances, analyzing their properties and the possible adverse effects associated with their use.

The experimental part of the study focused on analyzing four powder sunscreens using X-ray diffraction, a technique that allows crystalline phases to be identified and quantified, as well as providing information on particle purity and size. Based on the results, it was verified whether the ingredients declared by the manufacturers matched those actually present, and the protective function and safety of the product were evaluated in relation to compliance with current regulations.

In conclusion, this study aims to provide useful criteria for making an informed choice about the safest, most effective, and most suitable sunscreen for our skin.

Keywords: mineral photoprotectors, photoprotection, physical filters, mineral cosmetics, UVA/UVB, X-ray diffraction.

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	7
2. HISTÒRIA DELS FOTOPROTECTORS	10
3. LA PELL. PROTECCIÓ NATURAL	17
3.1 Histologia de la pell	17
3.2 Sistema pigmentari cutani	18
3.3 Fototipus de pell	21
4. RADIACIONS SOLARS	22
4.1 Espectre de radiacions solars	22
4.1.1 Radiació ultraviolada	23
4.1.2 Radiació infraroja	24
4.1.3 Radiació visible	25
4.2 Riscos per a la salut per sobreexposició a la radiació solar	25
4.3 Factors físics que afecten la intensitat dels raigs UV	29
5. FOTOPROTECTORS	30
5.1 Agents fotoprotectors.	31
5.1.1 Filtres ultraviolats químics o orgànics	31
5.1.2 Filtres ultraviolats físics o inorgànics	32
5.1.3 Altres agents tòpics protectors	33
5.2 Paràmetres d'efectivitat dels protectors solars	34
6. NORMATIVA DELS PROTECTORS SOLARS	36
6.1 Normativa europea. Reglament de la Comissió Europea 1223/2009	36
6.2 Normativa espanyola	37
6.2.1 Ordres ministerials de mètodes d'anàlisi	37
6.2.2 Reial Decret 85/2018	38
6.3 Etiquetatge. Recomanació de la Comissió Europea de 22 de setembre de 2006	39
7. MINERALS	43
7.1 Composició dels minerals	43
7.2 Estructures cristal·lines dels minerals	43
7.3 Propietats dels minerals	45
7.4 Classificació dels minerals	51
8. MINERALS EMPRATS EN PROTECTORS SOLARS I ELS SEUS EFECTES ADVERSOS	54
9. DIFRACCIÓ DE RAIGS X	68
9.1 Teoria de la difracció de raigs X	68
9.2 Aplicació de la difracció de raigs X per a l'estudi de minerals en cosmètics	71
10. PRÀCTICA DE DIFRACCIÓ PER RAIGS X	72
10.1 Selecció de mostres	73
10.2 Material	79

10.3 Metodologia	80
10.4 Resultats	85
10.5 Discussió	96
11. CONCLUSIONS	103
12. BIBLIOGRAFIA /WEBGRAFIA	105
13. FIGURES	111
14. ANNEXOS	115

1. INTRODUCCIÓ

La utilització diària de productes cosmètics en la vida dels éssers humans, podria tenir impacte en la seva salut. Per això, la tendència del consumidor per la compra de cosmètics naturals, lliures de colorants, conservants, fragàncies i contaminants, s'ha incrementat en les últimes dècades. El mercat mundial de cosmètics s'ha hagut d'adaptar a les preferències del consumidor i ha obligat a fabricants a millorar constantment la seguretat i qualitat dels seus productes, o si més no la seva imatge.

Les substàncies d'origen natural, com ara els minerals, cobren rellevància en aquest escenari. La història de l'ús cosmètic dels minerals es remunta a les antigues civilitzacions, que ja els utilitzaven per a millorar la bellesa, protegir la pell o amb fins culturals o religiosos. Les pràctiques dermatològiques i cosmètiques d'egipcis, mesopotàmics, grecs o romans, desperten ara la nostra curiositat a causa d'aquest interès pels ingredients naturals. Mirar enrere, ens dona una visió de l'evolució dels cosmètics, fins a arribar a l'actual bretxa entre cosmètics químics, minerals i naturals.

Però ens hem plantejat la seguretat dels ingredients naturals dels cosmètics actuals? Moltes etiquetes de productes ens afirmen que el producte no conté parabens, sulfats, silicones o altres químics tòxics. En canvi, som conscients de la toxicitat dels ingredients naturals? No tots els ingredients naturals són segurs.

Davant la situació de la cosmètica actual, i jo com a consumidora preocupada pels productes cosmètics que utilitzo cada dia, em vaig sentir atreta per la proposta "quins minerals portes a la cara?" que el programa Argó, col·laborador amb els treballs de recerca, ofería entre les possibles temàtiques. Amb l'oportunitat que se m'ha concedit d'entrar en aquest programa, he decidit enfocar el treball en l'anàlisi dels fotoprotectors minerals, un producte cosmètic d'ús en alça, que desperta el meu interès, ja que les radiacions solars són un factor de risc per al fotoenvelliment, la immunosupressió i la carcinogènesi. Coneguts com a inorgànics o físics, reflecteixen o dispersen la radiació ultraviolada sense ser absorbida, sent una bona opció de prevenció.

Com el seu propi nom indica, un fotoprotector mineral, és un producte que fa pensar que ens protegeix de la llum solar i que, per tant, té efectes positius sobre la nostra salut. I em pregunto si serà realment així. És realment beneficiós o pot ser perjudicial? Amb quins ingredients està elaborat? Són naturals o químics? Quins minerals podem trobar en la seva composició? Podem analitzar i identificar amb proves de laboratori els minerals que conté? Quines diferències implica el factor de protecció solar (SPF)? Existeixen requisits farmacològics i legislatius que han de complir? Quins ingredients estan permesos i en quina quantitat?

Objectius

Amb totes aquestes preguntes sense resposta per a mi, i amb la possibilitat de poder fer ús de la tècnica de difracció de raigs X, facilitada per la Universitat Autònoma de Geologia dins el programa Argó, em plantejo com a objectiu principal del meu treball:

- Identificar i caracteritzar les estructures cristal·lines dels components dels fotoprotectors minerals, determinar la seva puresa, mida de les partícules i la seva concentració, per tal d'obtenir informació de les propietats físiques del producte, de la seva eficàcia com a protector solar, i de la seva seguretat per a l'usuari.

I com a objectius secundaris:

- Comparar els components de la formulació de fotoprotectors de diferents marques, diferents SPF, diferents tonalitats i preus.
- Comprovar si els ingredients que apareixen a l'etiqueta del producte, així com la seva proporció corresponen als trobats a la nostra anàlisi.
- Avaluar el compliment de la normativa europea.

Hipòtesis

Amb els objectius fixats, pretenc poder afirmar o negar les meves hipòtesis:

1a hipòtesi: la difracció de raigs X té limitacions per trobar la naturalesa mineral dels productes.

2a hipòtesi: no tots els fotoprotectors tenen els mateixos ingredients minerals, i si els tenen, no en la mateixa proporció, perquè depenen de factors com pot ser el SPF, o la seva tonalitat o color.

3a hipòtesi: els minerals són productes naturals, però en cosmètica a vegades s'usen versions sintètiques per a major seguretat i estabilitat.

Integració de l'objectiu de desenvolupament sostenible (ODS)

La temàtica del meu treball de recerca es relaciona amb l'ODS 3, salut i benestar, ja que està enfocat a la promoció i protecció de la salut.

La radiació solar és vital per a la vida, en canvi, una exposició intensa a les radiacions ultraviolades pot tenir efectes nocius a la pell. Conèixer els perills que poden representar per a la salut ajuda a entendre la necessitat d'utilitzar agents fotoprotectors com a mesura de prevenció.

La majoria de les persones hem patit alguna vegada a la nostra pròpia pell cremades solars de més o menys importància. Segurament, la desinformació i la no consciència del factor de risc que suposen les radiacions solars, ens ha fet no adoptar els comportaments adequats de protecció.

Qüestionar quins són els agents barrera més indicats i disposar d'informació de la naturalesa dels ingredients dels fotoprotectors, ens facilita criteris per a escollir

adequadament els productes que comprem per a la cura de la nostra pell, evitant així, irritacions, al·lèrgies, o altres efectes indesitjats dels cosmètics. Tindrem la tranquil·litat de què estem utilitzant un producte eficaç, capaç de reduir els riscos associats a la sobreexposició solar, i també segur per al nostre benestar.

Com autora d'aquest treball crec que em servirà personalment per prendre consciència de la importància de tenir cura de la pell, reduir els riscos associats a la sobreexposició solar i fer ús dels filtres solars més adequats per a la meva pell. I, és que educar en matèria de salut i benestar és tenir la informació adequada per a prendre les decisions correctes, promoure i protegir la salut.

Metodologia

El treball consta de dues parts: una part teòrica i una part pràctica.

Per a la part teòrica es fa una cerca bibliogràfica àmplia de publicacions realitzades els últims cinc anys a bases de dades com Google Scholar, Pubmed, i Update.

Recopilada la informació, s'ordena i es comença el treball amb un breu recorregut per la història, per tal de conèixer l'ús dels minerals des de l'antiguitat i l'evolució dels fotoprotectors.

A continuació, s'aborda un primer punt sobre la pell, el sistema natural o fisiològic de protecció enfront de les radiacions solars, on es dedica un apartat a la classificació dels diferents fototipus de pell.

Les radiacions solars, els seus efectes adversos en els humans, i els factors físics que afecten la intensitat dels raigs ultraviolats, serà la següent temàtica a tractar abans de donar pas a l'apartat dedicat als fotoprotectors, on es revisaran els diferents agents fotoprotectors (químics, minerals i altres agents tòpics) i els paràmetres d'efectivitat dels protectors solars. També, es farà menció de la normativa vigent europea i estatal en matèria de productes solars i etiquetatge.

Seguidament, es dedica tot un punt als minerals, on s'analitza la seva composició, estructura cristal·lina, propietats i classificació. Després, es consideren els minerals emprats en els fotoprotectors minerals, i s'explicaran els possibles riscos derivats d'ells.

Finalment, es farà una descripció de la difracció de raigs X, una tècnica d'anàlisi per a l'estudi dels minerals en productes cosmètics.

A la part pràctica, mitjançant un difractòmetre s'analitzarà la composició química i la constitució cristal·lina de quatre fotoprotectors en pols que es comercialitzen com a fotoprotectors minerals. S'estableixen els criteris de selecció de les mostres escollides, i es descriuen les característiques dels productes i el material utilitzat per a la pràctica. El procediment d'aquesta prova de laboratori es relata pas a pas, es mostren les gràfiques obtingudes i finalment, es fa la seva posterior interpretació.

2. HISTÒRIA DELS FOTOPROTECTORS

Els protectors solars són un dels productes més apreciats en dermatologia i cosmètica, tant per aquells preocupats per la salut, com per aquells preocupats per a la bellesa. És relativament nou trobar a la farmàcia prestatgeries amb una gran varietat de protectors solars amb diversos ingredients actius i formulacions, pensats per a satisfer les expectatives de tota mena de consumidors.

El protector solar és un producte que ha evolucionat molt les últimes dècades, però el seu ús es constata des de temps ancestrals. No és un concepte nou. Les antigues civilitzacions ja utilitzaven mètodes rudimentaris per a protegir la seva pell. Des de temps remots, la humanitat ha estat conscient dels efectes del sol a la pell.

La història del protector solar comença entre els anys 3100-300 aC. Els antics egipcis admiraven la pell clara. Per motius estètics i culturals inventen mètodes de protecció solar per tal d'aclarir la pell o preservar el seu to. Utilitzaven el segó d'arròs, el gessamí i el tramús per evitar els efectes del sol en la pell. Avui dia sabem que el segó d'arròs absorbeix la llum ultraviolada, el gessamí contribueix a reparar l'ADN i el tramús ajuda a tenir una pell més clara.

Un dels cosmètics més distintius dels antics egipcis és el Kohl, que sovint contenia mineral de galena o malaquita i que aplicaven a celles, pestanyes i perímetre de l'ull proporcionant un color negre, i protecció per als ulls contra la radiació ultraviolada (UV).



Fig. 1: Pintura mural d'una tomba de l'antiga Necròpoli Tebana d'Egipte. Mostra l'ús del Kohl al voltant dels ulls

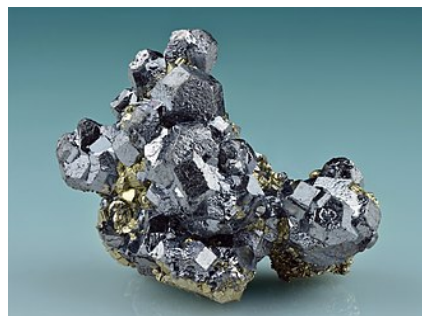


Fig. 2: Galena

Poc després, entre el 800 i el 500 aC, els antics grecs comencen a utilitzar l'oli d'oliva tant per a protegir la pell del sol com per a la seva cura després del bronzejat. Actualment, sabem que l'oli d'oliva té la consideració de SPF d'aproximadament entre 2-8, tot i que no és un filtre solar adequat.

Per altra banda, una antiga pràctica mèdica índia, "Chakara Samhita", descobreix i fa servir pushpanjan, òxid de zinc, l'ingredient actiu que actualment s'utilitza en els protectors solars minerals.

Els indis, com els antics egipcis, protegien els seus ulls del sol. Solien aplicar un delineador d'ulls fosc conegut com Kajal, de la mateixa composició que el Kohl, on l'ingredient principal era el mineral galena.

També, hi ha constància que a Myanmar, cap al 1300 dC, la seva gent feia ús de Thanatka, un producte estret de la cortesa dels arbres amb capacitat de produir partícules d'òxid de zinc, amb el qual tractaven malalties de la pell, l'utilitzaven com a cosmètic per aclarir-la i es protegien del sol.



Fig. 3: Aplicació de Thanatka a la cara per dos habitants de Myanmar

Tots aquests mètodes eren limitats, però llegir sobre el passat ens dona una visió de com els mètodes de protecció solar han arribat al punt on són avui i quin és el camí que han de seguir en un futur.

A continuació es fa una anàlisi per ordre cronològic de l'evolució de les tendències en fotoprotecció, dels principals avenços científics en el camp de la fotobiologia i les solucions que han ofert la indústria farmacèutica i dermatòlegs.

Els orígens de la fotoprotecció tenen molt a veure a com els estàndards de bellesa van evolucionar de la pell pàl·lida a la pell morena. L'any 700, al Japó, la bellesa femenina es comença a associar amb una cara de pell blanca o shiori, que les japoneses aconseguen amb una base de pols de plom i mercuri. Cap al 1600, a Europa, la classe alta de la societat marca el seu estatus mantenint una pell clara. Per això, les dones europees, a més de portar incòmodes revestiments facials fets de vellut, utilitzen cosmètics per blanquejar la pell que contenen plom com a ingredient principal. Més endavant, la introducció de les vacances pagades a molts països europeus fa popular viatjar a l'estiu i prendre el sol. Serà al 1920, quan les fotografies

de Coco Chanel després d'un creuer pel Mediterrani, popularitzen la pell bronzejada, i esdevé un signe de vida sana, glamurosa i privilegiada. Aquest ideal de bellesa d'occident no es trasllada als països colonials d'Àfrica i Àsia, on la pell clara continua sent preferida per les classes socials altes.

L'augment de l'exposició solar va donar pas a un augment de casos de lesions induïdes pel sol. Al 1798, Robert William, pioner de la dermatologia moderna al Regne Unit, anomena i descriu per primera vegada l'eczema solar o sensibilitat de la pell a la llum.

Paral·lelament a aquest nou estil de vida o canvi social, es van investigar hipòtesis per entendre els mecanismes d'aquestes lesions i es produïren grans avenços científics. Al 1801, Johan Wilhenm Ritter, filòsof i físic alemany descobreix la radiació ultraviolada. I dinou anys després, al 1820, Sir Everard Home, un metge anglès, és el primer a parlar de l'efecte protector que té contra el sol la pigmentació de la pell. Amb els seus experiments va intentar respondre per què la pell més fosca de les persones de climes càlids estava millor protegida que la de les persones més blanques, tot i que el negre com a color absorbia més calor. Va concloure que la melanina de la pell més fosca absorbia la calor i protegia la pell millor. Posteriorment, al 1889, Erik Johan Widmark, oftalmòleg suec, a través del seu treball sobre l'efecte de la llum sobre el medi anterior de l'ull i, juntament amb les seves investigacions sobre l'efecte dels raigs sobre la pell, va donar a conèixer la poderosa influència que exerceix la radiació ultraviolada A (UVA) sobre els teixits vius. Va demostrar experimentalment que la radiació UV pot causar eritema i cremades a la pell.



Fig. 4: Johan Wilhenm Ritter, descobridor de la radiació ultraviolada

Coneguts els danys a la pell per una exposició solar extrema sense cap mena de protecció, el Dr. Hammer de Stuttgart, Alemanya, és el primer a l'any 1891 a recomanar l'ús de filtres solars químics per evitar l'eritema provocat per la radiació UV. Utilitza un unguent a base de quinina com a primer protector solar humà. Hi ha constància, però, que ja abans, al 1878, Otto Veiel of Linz, Àustria, descobreix que els tanins són

protectors solars. Però, per la propietat del taní de tintar o enfosquir la pell, es va limitar la seva utilitat com a protector solar.

L'any 1896, el metge alemany Paul Unna, associa per primera vegada l'exposició al sol i el càncer de pell. Explica com la hiperqueratosi, és un canvi provocat a la pell pel sol, indicatiu o precursor d'un possible càncer de pell posterior. Tanmateix, desenvolupa un protector solar a partir d'extracte de castanya, que no triomfa per la seva textura gruixuda.

El vincle entre sol i càncer, té la seva confirmació al 1928. El Dr. G. M. Findlay publica la realització de la primera prova experimental amb animals que evidencia la relació entre la radiació UV i el càncer de pell.

El mateix any, els dos científics alemanys, Hausser i Vahle, van crear el primer protector solar disponible comercialment que contenia salicilat de bencil i cinamat de bencil que absorben les radiacions ultraviolades B (UVB) de manera eficaç. L'any 1935, Eugene Schueller, fundador de la marca L'Oréal, introdueix en el mercat el primer oli de bronzejat amb propietats hidratants i protectores contra la radiació UV, que encara avui, es pot comprar sota el nom d'Ambre Solaire. Contenia filtres solars com el salicilat de benzil i l'ingredient actiu més popular dels protectors solars als EUA durant molts anys, l'àcid para-aminobenzoic (PABA).



Fig. 5: Eugene Schueller

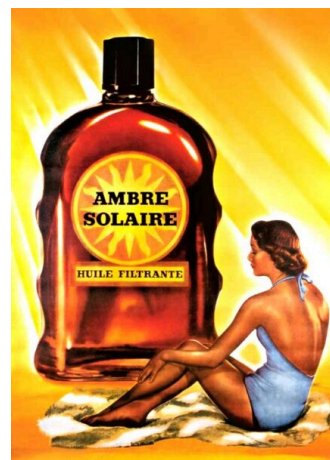


Fig. 6: Ambre Solaire, primer oli protector solar

Al 1942, el Consell de Farmàcia i Química de l'Associació Mèdica Americana en un experiment amb els homes la Força Aèria de l'Exèrcit troba que un compost de color vermell a base de petroli és un interessant filtre protector solar, impermeable, barat i lliure de toxicitat. Posteriorment, el farmacèutic Benjamin Green, aviador a la Segona Guerra Mundial, utilitza aquest petroli conegut com a "red vet pet", en combinació amb mantega de cacau i oli de coco per a produir una loció solar, i el subministra als soldats.

Una de les primeres cremes solars exitoses va ser la comercialitzada al 1946. Franz Greiter, un químic suís, que havia patit una severa cremada solar escalant el mont Piz Buin en els Alps, introdueix el primer protector solar, encara avui vigent al mercat, conegut amb el nom Glacier Cream o Gletscher Crème. Més endavant, cap al 1962, a Greiter se li atribueix una manera de mesurar la capacitat d'un producte per bloquejar els raigs ultraviolats, el factor de protecció solar (SPF). L'original Gletscher Crème tenia un SPF de 2. L'acceptació de la nomenclatura SPF i de la seva definició serà al 1980, convertint-se en l'estàndard per avaluar l'efectivitat de les formulacions de protecció solar.

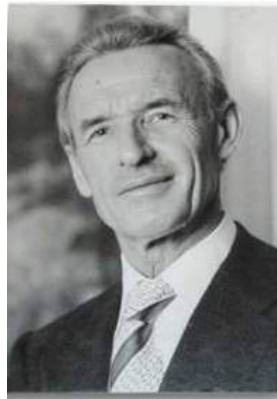


Fig. 7: Franz Greiter, creador del concepte factor de protecció solar



Fig. 8: Primera crema solar exitosa Glacier Cream

A partir de llavors, es comencen a desenvolupar noves fórmules amb un rang de protecció més ampli. Al 1967, apareixen els primers filtres solars resistents a l'aigua, i s'inicia la regulació del mercat dels protectors solars per l'Administració d'aliments i medicaments dels EUA (FDA) al 1978.

En aquests moments es restringeix la protecció solar amb PABA i els seus derivats pel seu potencial cancerigen i el seu contingut en nitrosamines.

Inicialment, només es filtrava UVB, però, establert que els UVA són el principal promotor de l'envelliment de la pell, i demostrats els efectes carcinogènics secundaris, el 1980 es va llançar al mercat el primer protector que contenia filtres UVA. Cap al

1990, la majoria dels protectors solars que es venen tenen un SPF que oscil·la entre 15 i 30. L'avobenzona, juntament amb octil triazona, és l'agent més comú per a la protecció UVA. I, l'octil metoxicinamat és l'agent més usat per a la protecció UVB.

El nombre de filtres solars ha anat augmentant, i els ingredients actius permesos i l'estatus legal dels productes de protecció solar difereixen d'un país a un altre. Actualment, hi ha autoritzats 16 filtres UV als EUA i 29 filtres UV a la UE. Hi ha pocs filtres UVA en comparació amb la gran diversitat de filtres UVB disponibles. Només hi ha dos filtres UVA aprovats per la FDA disponibles als EUA. A la UE el nombre de filtres UVA permesos és major. Des del 2022, els nous filtres triasorb i Meroxyl permeten cobrir la protecció a tot l'espectre UV. Ara bé, la majoria dels productes de protecció solar no mostren eficàcia per a la llum visible amb un rang de longitud d'ona entre 400 i 700 nm.

A mesura que la indústria cosmètica creixia, també ho feia la varietat de productes solars en el mercat. Les cremes solars químiques amb ingredients com la oxibenzona, avobenzona i octinoxat es van convertir en el producte estrella. En canvi, en les últimes dècades, hi ha hagut una preocupació creixent pels efectes d'aquests químics, tant per a la salut, com per al medi ambient.

Al 2018, Hawaii és el primer estat a prohibir la venda de protectors solars que contenen oxibenzona i octinoxat pel dany potencial que aquests ingredients suposen en el blanqueig de coralls i en els ecosistemes submarins.

Al 2019, Matta i els seus col·laboradors van estudiar concentracions plasmàtiques de quatre filtres solars disponibles habitualment (avobenzona, oxibenzona octocrylene i ecamsule) que van superar el nivell establert per la FDA.

En resposta a aquestes preocupacions, hi ha hagut un ressorgiment en l'ús dels filtres físics en les cremes solars. Aquests filtres, com l'òxid de zinc i el diòxid de titani, actuen reflectint i dispersant els raigs UV.

Des d'ingredients naturals utilitzats a l'antiguitat com el gessamí, l'arròs i l'oli d'oliva fins a les formulacions més actuals amb filtres químics i minerals, la protecció solar ha evolucionat amb la presa de consciència de la importància de prevenir cremades, càncer i el fotoenvelliment.

HISTÒRIA DELS FOTOPROTECTORS

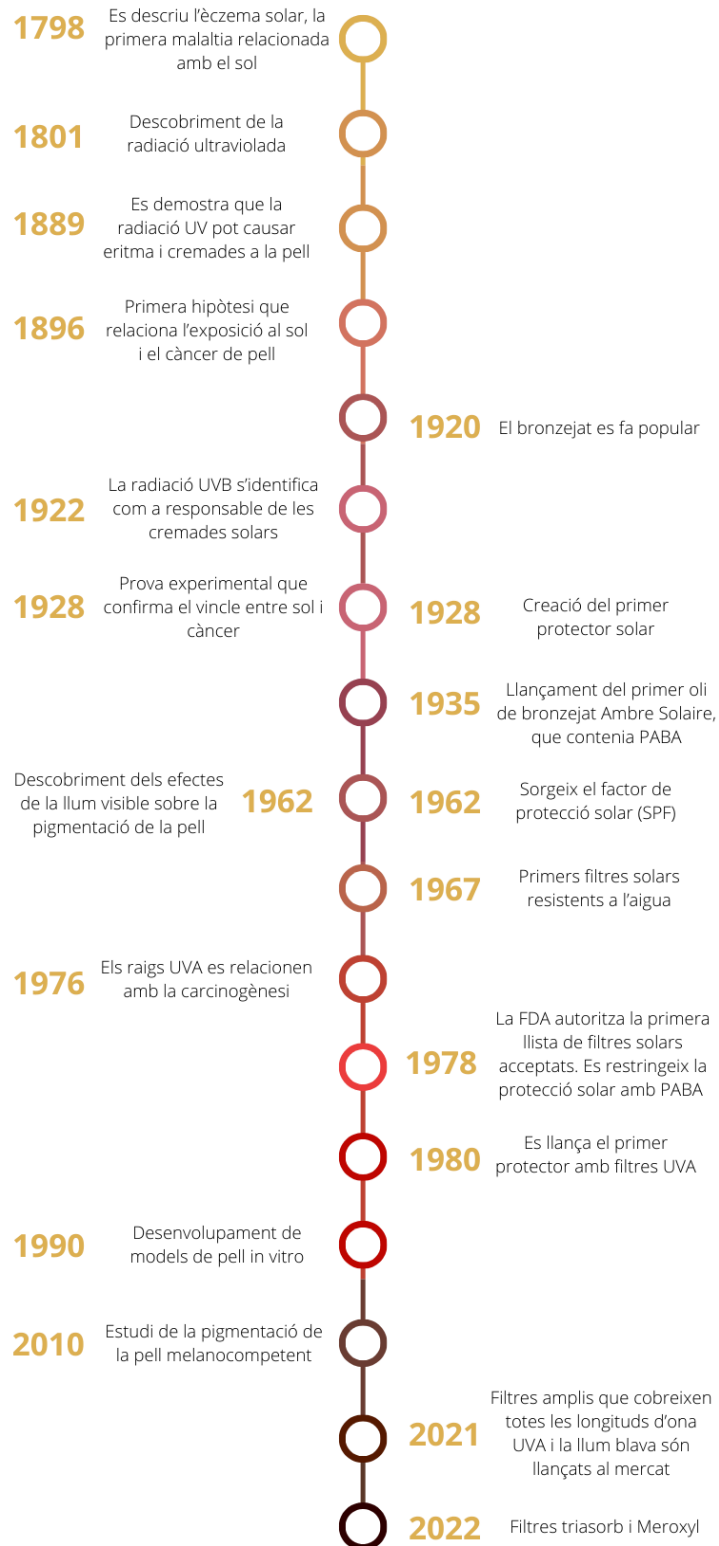


Fig. 9: Eix cronològic de la història dels fotoprotectors

3. LA PELL. PROTECCIÓ NATURAL

3.1 Histologia de la pell

La pell és l'òrgan més gran del cos que cobreix i protegeix a tota la superfície del cos. Constitueix del 8 al 20% de la massa corporal i té una àrea d'uns 1,8 m² aproximadament, que pot variar en funció de l'alçada i pes. Té moltes funcions:

- Protecció física del cos enfront agressions mecàniques, químiques i microorganismes.
- Regula la temperatura corporal.
- Manté l'equilibri hidroelèctric.
- Intervé en la síntesi de vitamina D.
- Conserva les substàncies químiques i nutrients del cos.
- Detecció d'estímuls sensitius que permeten la interacció amb el medi ambient, com són la pressió, la temperatura i el tacte.
- Protecció dels raigs ultraviolats emesos pel sol.

La pell consta de tres capes:

- Epidermis
- Dermis
- Hipodermis o capa subcutània

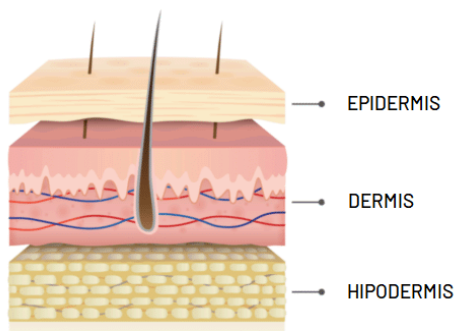


Fig. 10: Anatomia de la pell humana

Epidermis

L'epidermis és la capa més externa de la pell. És fina i resistent. La majoria de les cèl·lules que la formen són queratinòcits¹, els quals s'originen a la capa més profunda de l'epidermis, anomenada capa basal. Des d'ella, i experimentant canvis morfològics, migren a la superfície, on es desprenen diàriament i seran reemplaçades per cèl·lules més joves que van pujant des de baix.

¹ Queratinòcit: cèl·lula que sintetitza queratina, la principal proteïna estructural de l'epidermis, i que participa en la barrera contra l'aigua en l'epidermis.

La part externa de l'epidermis, s'anomena capa còrnia, és impermeable i si està íntegra evita que bacteris, virus o altres substàncies penetrin a l'organisme. A les palmes de la mà i a les plantes dels peus, la capa còrnia és més gruixuda.

Els melanòcits són cèl·lules que es distribueixen per tota la capa basal de l'epidermis. Sintetitzen melanina, un pigment que és responsable del color de la pell, i que té com a funció principal ser la primera línia de defensa enfront del dany produït per les radiacions UV, absorbint aquesta radiació i dissipant-la en forma de calor. Però, hi ha radiacions que escapen de la melanina i que tenen efectes nocius sobre l'ADN.

L'epidermis també conté les cèl·lules de Langerhans, que constitueixen part del sistema immunitari de la pell. Funcionen com a cèl·lules presentadores d'antígens. Estan dotades per a detectar substàncies estranyes i defensar el cos de les infeccions, i juguen un paper important en les al·lèrgies d'aparició a la pell.

Dermis

Per sota de l'epidermis trobem la dermis, una capa prima de teixit fibrós i elàstic, formada sobretot per col·lagen i un petit component d'elastina, que dona flexibilitat i consistència a la pell. En ella trobem terminacions nervioses, que detecten el dolor, el tacte i la temperatura; glàndules sudorípares, que produeixen suor en resposta a la calor i l'estrès; glàndules sebàcies, que produeixen el greix que manté humida i suau la pell; fol·licles pilosos, que produeixen el pèl que ajuda a regular la temperatura, accentua les sensacions i protegeix de possibles danys; i vasos sanguinis que nodreixen la pell i ajuden a regular la temperatura corporal.

Hipodermis o capa subcutània

La dermis es troba sobre una capa de teixit connectiu lax coneguda com a hipodermis. És una fàscia superficial de teixit adipós que redueix la fricció entre la dermis i la capa muscular situada per sota. Ajuda a aïllar el cos de la calor i del fred, i serveix per emmagatzemar energia. El greix s'emmagatzema a les anomenades cèl·lules grasses, que estan unides entre si per un teixit fibrós.

3.2 Sistema pigmentari cutani

La melanina cutània és el principal determinant del color de la pell i és el factor protector més important dels danys produïts per la radiació UV, ja que la melanina no només absorbeix els raigs UV sinó que també té activitats antioxidants i eliminadors de radicals.

La melanina se sintetitza als melanòcits (cèl·lules pigmentàries) que es troben a l'estrat basal de l'epidermis, en els orgànuls subcel·lulars coneguts com a melanosomes. En el procés de pigmentació de la pell, els melanosomes es transfereixen dels melanòcits de la capa basal de l'epidermis als queratinòcits superposats. La transferència implica un procés biològic únic que implica la donació d'orgànuls d'una cèl·lula a una altra i un pas

crucial en la pigmentació de la pell. Un sol melanòcit proporciona melanina a uns 30 queratinòcits a causa de la seva disposició dendrítica². Les persones amb defectes en la transferència de melanosomes poden tenir un contingut de melanina de la pell notablement reduït.

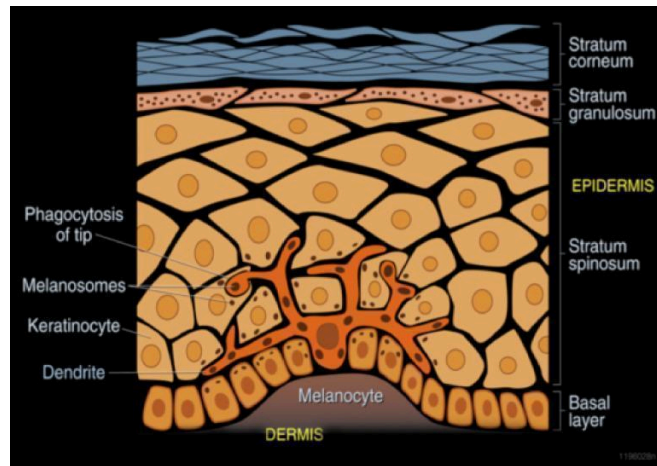


Fig. 11: Diferents estrats i components de l'epidermis

La melanina es produeix als melanòcits per acció d'una col·lecció de proteïnes especials, enzims que transformen successivament un reactiu inicial (l'aminoàcid L-tirosina) en una sèrie d'intermediaris entre els quals destaca la L-DOPA, que acaben convertint-la en el producte final que anomenem melanina. Aquest procés químic s'anomena melanogènesi. Donat que la melanina es produeix per l'acció de diversos enzims, i que la informació genètica d'aquests es troba codificada en els gens corresponents, si algun d'aquests gens presenta una anomalia llavors l'enzim no funcionarà o ho farà inadequadament, provocant una interrupció o disminució de la producció de melanina.

La melanogènesi dóna lloc a dos tipus melanina: l'eumelanina i la feomelanina. La diferència de pigmentació depèn de la quantitat de melanina que es produeix, però també del tipus de melanina.

- o Eumelanina: pigment de color marró o negre, que conté sofre i proporciona les coloracions més fosques. És la més abundant o comú entre els éssers humans.
- o Feomelanina: pigment groc o vermellós amb major quantitat de sofre que l'eumelanina. Produeix les coloracions més clares de pell.

² Disposició dendrítica: les dendrites són prolongacions dels melanòcits formades per filaments d'actina (en la perifèria) i microtúbuls (a la porció central de la dendrita) disposats paral·lels a l'eix llarg de la dendrita, que contacten amb els queratinòcits.

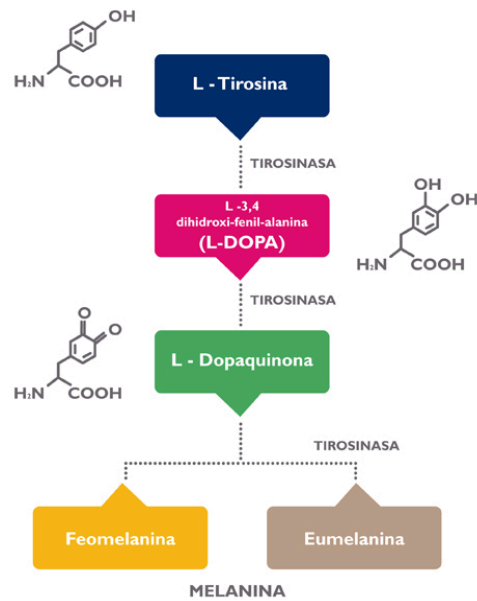


Fig. 12: Biosíntesi de la melanina

La raó per la qual les persones tenen un to o altre de pell, cabells i ulls, és a causa de la relació entre eumelanina i feomelanina. Les persones pèl-roges només produeixen feomelanina, mentre que la resta de persones combinen diferents quantitats d'ambdues melanines per a generar la gran varietat de colors de pell, cabells i ulls que observem a la població humana.

L'eumelanina pigmenta la pell, els ulls i el cabell. Les persones que viuen més a prop de l'equador tenen major proporció d'eumelanina que absorbeix llum UV, és antioxidant i elimina radicals lliures³. En canvi, aquelles persones més allunyades de l'equador produeixen més feomelanina, i aquesta indueix radicals lliures com a resposta a l'exposició UV.

La variació de pigmentació entre individus es creu que és una adaptació evolutiva al medi ambient. El color de pell es relaciona amb la quantitat i distribució de la melanina entre els queratinòcits. Les pells fosques presenten melanosomes grans molt pigmentats no agregats en totes les capes de la seva epidermis; les pells clares tenen melanosomes petits, agregats i poc pigmentats només a la capa basal. La densitat de melanina es correlaciona amb la pigmentació de la pell.

La pell humana està exposada repetidament a diverses influències ambientals perjudicials per a l'ADN i, per tant, requereix nombrosos mecanismes endògens per protegir, reduir i/o reparar aquests danys. Aquests mecanismes inclouen l'augment del gruix epidèrmic, mecanismes de reparació de l'ADN, apoptosi⁴, enzims antioxidants i, per últim, però no menys important, la pigmentació de la pell.

³ Radical lliure: molècula altament reactiva i inestable per tenir àtoms amb electrons no aparellats.

⁴ Apoptosi: mort de cèl·lules innecessàries o anormals.

La pell experimenta certs canvis quan s'exposa a la llum UV per a protegir-se contra el dany. A l'epidermis, l'estrat corni augmenta el seu gruix i bloqueja la llum UV, i la melanogènesi s'inicia. Els melanòcits fabriquen més quantitat de melanina, que enfosqueix la pell, donant el bronzejat característic. Aquest proporciona certa protecció natural contra qualsevol exposició posterior a la radiació UV.

Concretament, l'eumelanina, el pigment fosc, és l'encarregat de protegir-nos de la llum solar. És un eficaç absorbent de la llum, capaç de dissipar més del 99,9% de la radiació UV absorbida. És per això, que es creu que la eumelanina protegeix les cèl·lules de la pell dels danys causats per la radiació UVA i UVB, reduint el risc d'esgotament de folat⁵ i la degradació dèrmica.

Això explicaria també, que el fototipus de pell clara (I-III), que conté sobretot feomelanina i és deficitari en eumelanina, té la necessitat de complementar la seva protecció a les radiacions ultraviolades amb protectors solars durant l'estiu. Està ben establert que la incidència del càncer de pell és major en els individus de pell més blanca.

3.3 Fototipus de pell

La pell es classifica segons l'escala de Fitzpatrick en sis fototipus diferents. Aquesta classificació va ser proposada inicialment per Thomas B. Fitzpatrick (1919-2004), professor de dermatologia a la Universitat de Harvard, i ha experimentat diverses modificacions al llarg dels anys.

Actualment, l'escala atén criteris de color de pell i la seva resposta a l'exposició solar, referint-se a la possibilitat de patir cremades i al seu bronzejat. Aspectes íntimament lligats a la quantitat de melanina present a la pell.

La sensibilitat a la llum solar varia segons la quantitat de melanina present en la pell. Les persones de pell més fosca tenen més melanina que aquelles amb la pell més clara, per tant, disposen de major protecció incorporada contra els efectes nocius del sol. Tot i això, continuaran sent vulnerables a les lesions solars i als efectes a llarg termini de l'exposició a la llum UV.

La quantitat de melanina present a la pell depèn de factors hereditaris, així com de l'exposició recent al sol. Hi ha persones que fabriquen grans quantitats de melanina en resposta a la llum UV, mentre que d'altres en produeixen poca. Les persones rosses o pèl-roges són especialment sensibles a les radiacions UV a curt i llarg termini, ja que no fabriquen melanina suficient. Per altra banda, la distribució de la seva melanina no és homogènia, afavorint l'aparició de peques. Les persones que pateixen de vitiligo tenen àrees de pell sense pigmentació i els albins produeixen poca o cap melanina.

L'escala, que comprèn del fototipus I al fototipus VI, s'utilitza habitualment a la indústria farmacològica i cosmètica, per al suport en fotoprotecció, tractaments dermatològics i estètics.

⁵ Folat: vitamina B9.

Escala de Fitzpatrick

Tipus I: pell molt clara, es crema sempre, no es bronzeja.

Tipus II: pell clara, es crema amb facilitat i es bronzeja amb dificultat.

Tipus III: pell clara i intermèdia, es crema lleument, es bronzeja de forma gradual.

Tipus IV: pell marró, rara vegada es crema, es bronzeja amb facilitat.

Tipus V: pell marró fosc, molt rara vegada es crema, es bronzeja amb molta facilitat.

Tipus VI: pell molt fosca, mai es crema, es bronzeja amb molta facilitat.

4. RADIACIONS SOLARS

4.1 Espectre de radiacions solars

El sol és una font d'energia que fa possible la vida sobre el planeta. A la superfície terrestre no arriba tot l'espectre de les radiacions electromagnètiques procedents del sol.

A la pell arriben tres tipus de radiacions solars: ultraviolada, infraroja i visible. La majoria de la radiació que ens arriba des del sol és radiació infraroja. El 5% correspon a ultraviolades A i només un 0,5% són ultraviolades B. En últim lloc, la radiació visible, cada vegada amb més protagonisme, suposa el 40 % restant.

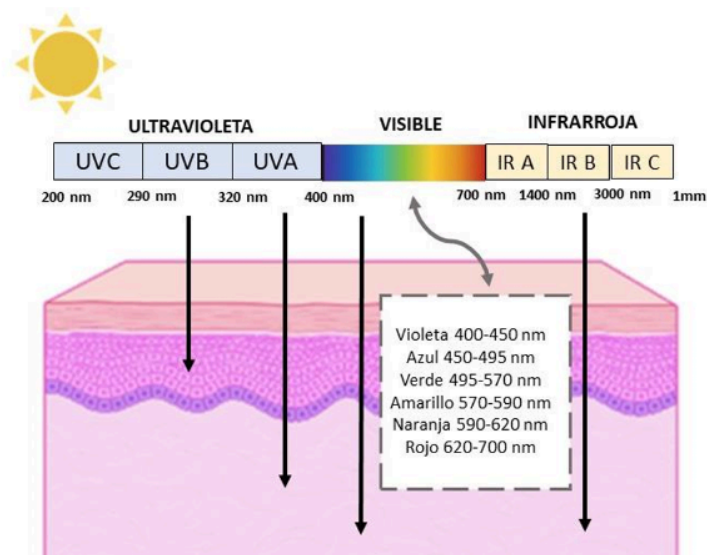


Fig. 13: Longituds d'ona de l'espectre solar i la seva penetració en les capes de la pell

A continuació, s'analitzen les diferents radiacions solars segons la seva longitud d'ona, la seva capacitat de travessar la pell i els seus efectes biològics.

4.1.1 Radiació ultraviolada

La radiació ultraviolada és emesa pel sol de manera que tots els éssers humans estem exposats a rebre-la. Des del punt de vista de la salut, és la radiació responsable de la majoria dels efectes biològics de la radiació solar. Es classifica segons la seva longitud d'ona en ultraviolada A (UVA), ultraviolada B (UVB) i ultraviolada C (UVC), existint una relació inversa entre la longitud d'ona i el potencial biològic.

Els raigs ultraviolats que arriben la Terra són una combinació de raigs UVA i UVB, tot i que els més energètics són els UVB, ja que a menor longitud d'ona, més energètica és la radiació.

RADIACIÓ ULTRAVIOLADA A (UVA)

La llum UVA, amb una longitud d'ona entre 320 i 400 nm, és el 90% del total de radiació solar ultraviolada que arriba a la superfície terrestre. És la més penetrant, travessa l'ozó, núvols, i, fins i tot el vidre. Dintre de la UVA, s'inclou la UVA 2 o d'ona curta (320-340 nm) i UVA 1 o d'ona llarga (340-400 nm).

A la pell, travessa l'epidermis i arriba fins a la dermis mitjana, provocant una cremada directa sense produir un eritema visible. La pigmentació a la pell és immediata, activa les cèl·lules de melanina de l'epidermis produint un bronzejat a curt termini que persisteix sobretot a les pells fosques. Pot alterar les fibres elàstiques de la pell i, com a conseqüència, induir un envelliment prematur. És la principal causant del fotoenvelliment. Encara que sembli contradictori, alguns UVA han estat utilitzats per a tractar les arrugues.

A més, intervé en el desenvolupament d'alguns càncers de pell. Com que interacciona amb les cèl·lules de la pell s'alliberen radicals lliures que poden arribar a causar mutacions en l'ADN i fomentar el desenvolupament de càncer.

L'exposició crònica provoca dany a la matriu dèrmica, elastosi solar (ruptura del teixit connectiu format per col·lagen i fibres d'elastina) i càncer de pell. Indueix estrès oxidatiu⁶, disminuint els antioxidants a la dermis. Degrada el col·lagen i propicia l'arribada de cèl·lules inflamatòries des dels vasos sanguinis. També pot disminuir la funció immunitària i afavorir l'aparició de cataractes.

⁶ Estrès oxidatiu: deteriorament cel·lular per un desequilibri entre l'excès de radicals lliures i antioxidants insuficients per neutralitzar-los.

RADIACIÓ ULTRAVIOLADA B (UVB)

La llum UVB, amb una longitud d'ona entre 290 i 320 nm, suposa el 4-5% del total de la radiació solar ultraviolada que assoleix la superfície terrestre. A l'estiu aquest percentatge es pot incrementar i també depenent del moment del dia.

Té menor penetració que la llum UVA, no travessa el vidre, i pel que fa a la pell, arriba fins a l'epidermis provocant en ella eritema i ocasionant una pigmentació indirecta per engruïment d'aquesta capa. És el que anomenem bronzejat tardà, ja que apareix 24 hores després d'haver pres el sol. Activa, per tant, la melanogènesi i obscureix tota mena de pell amb una duració prolongada. Són els principals causants de cremades solars i hiperpigmentació indirecta.

L'exposició crònica s'associa a carcinogènesi. Provoca dany de l'ADN epidèrmic, per la formació de dímers de pirimidina que són els causants d'errades en la replicació de l'ADN dels queratinòcits. Genera disminució d'antioxidants epidèrmics i activació de reaccions inflamatòries. Els raigs UVB indueixen una cascada de citocines⁷, mediadors vasoactius i neuroactius a la pell, que provoquen la resposta inflamatòria, eritema i cremada solar.

La llum UVB també té efectes beneficiosos. Afavoreix la síntesi de vitamina D i produeix diversos pèptids antimicrobians.

RADIACIÓ ULTRAVIOLADA C (UVC)

La llum UVC s'emet en una longitud d'ona entre 220 a 290 nm. No arriba pràcticament a la superfície de la terra gràcies al fet que la humitat i la capa d'ozó atmosfèrica l'absorbeix quasi completament.

Són pocs els efectes que té sobre la salut humana. No arriba a penetrar la pell, només en el cas d'una exposició accidental podria ocasionar úlceres corneals, i ser absorbida per la dermis de la pell i produir dolor que calma en pocs dies. S'utilitza com a germicida.

4.1.2 Radiació infraroja

La radiació infraroja (IR) és una ona electromagnètica de longitud major a 700 nm. Representa el 50% de l'energia solar que arriba a la terra. Penetra les tres capes de la pell i produeix efectes calorífics. Amb una exposició intensa produeix vasodilatació local i augmenta la fotosensibilitat a les radiacions ultraviolades. És la responsable de les insolacions i cops de calor.

⁷ Citocines: petites proteïnes que controlen el creixement i activitat d'altres cèl·lules immunitàries i cèl·lules sanguínies.

També pot produir dany sobre la pell, que consisteix en l'alteració de la normal homeòstasi (condicions) de la matriu extracel·lular⁸, amb un augment d'enzims que alteren la producció de col·lagen i degraden el teixit connectiu, en fototipus I a III. Això, juntament amb el dany oxidatiu contribuirà al fotoenvelliment. A més, les radiacions IR de 700 a 1400 nm incrementen la pigmentació immediata de la pell en fototipus foscos.

Hi ha constància de 600 gens responsables de la resposta dels fibroblasts de la dermis humana als infrarojos que estan involucrats en l'homeòstasi de la matriu extracel·lular, apoptosi, creixement cel·lular i resposta a l'estrès cel·lular.

4.1.3 Radiació visible

La radiació visible (VIS) té un rang electromagnètic de 400 a 700 nm. Suposa el 40% del total de radiació solar que arriba a la superfície terrestre. És la radiació electromagnètica responsable de la il·luminació i és visible per a l'ull humà.

La VIS penetra en les parts més profundes de la dermis. Diferents estudis informen que la llum visible indueix estrès oxidatiu i augment de la formació de radicals lliures en la pell, efectes similars a la radiació UVA i que són de caràcter crònic. Coopera en la pigmentació immediata i tardana. S'ha observat que la irradiació amb VIS produeix un augment de la pigmentació de la pell, sobretot en fototipus de pell fosca de IV a VI segons la classificació de Fitzpatrick, i eritema en individus de pell clara. A més hi ha evidències que la llum visible pot empitjorar el melasma (taca benigna de pigmentació).

En contrapartida, la llum blava o llum polsada té efectes beneficiosos sobre la pell, ja que estimula el col·lagen. És per això, que s'ha emprat per a tractar l'acne o la psoriasi.

L'exposició a la llum visible ha augmentat durant l'última dècada amb l'ús dels ordinadors, tauletes, telèfons mòbils o dispositius electrònics. L'exposició a la llum blava artificial indueix estrès oxidatiu, disminueix la producció de col·lagen i interromp la barrera de permeabilitat epidèrmica. Malgrat això, a curt termini no té cap efecte perjudicial significatiu en la pell.

4.2 Riscos per a la salut per sobreexposició a la radiació solar

Petites quantitats de radiació ultraviolada són beneficioses i necessàries per a la salut. La llum solar hem vist que estimula la síntesi de vitamina D, ajuda a controlar certs trastorns crònics de la pell com la psoriasi i ens aporta sensació de benestar. No obstant, la llum solar pot perjudicar seriosament la salut de la pell.

Aquest dany inclou no només les cremades solars doloroses, sinó també arrugues i altres alteracions associades a l'envelliment de la pell, queratosi actínica, càncers de pell o inclús reaccions al·lèrgiques i empitjorament d'algunes patologies cutànies.

⁸ Matriu extracel·lular: xarxa de proteïnes i molècules que envolten, sostenen i donen estructura a les cèl·lules i teixits del cos.

Bronzejat

L'exposició a la RUV causa pigmentació precoç i tardana. El bronzejat precoç es produeix a conseqüència de la radiació UVA i la VIS d'alta energia, per la fotooxidació de la melanina existent a l'epidermis. Apareix de manera immediata, amb una coloració grisosa, i als 10-20 minuts desapareix. Una dosi major de UVA pot mantenir l'enfosquiment de la pell fins a les 24 hores. El bronzejat tardà, s'inicia 24 hores després de prendre el sol i les radiacions UVB són majoritàriament les responsables. En aquest cas, augmenta el número i l'activitat dels melanòcits amb la síntesi de nova melanina.

En un primer moment es va considerar que el bronzejat era un factor de protecció solar equivalent a un 3 o 7. Equivocació, perquè el dany a l'ADN està desencadenat directament amb el bronzejat. No cal cremar-se per assegurar que el bronzejat és nociu. S'ha descobert que la melanina pot ser cancerígena en contribuir a la formació de dímers ciclobutànics de pirimidina mutagènics (CPD)⁹ formats a partir de les bases de l'ADN timina o citosina per reacció fotoquímica, hores després de l'exposició solar. A més es va demostrar que la feomelanina, més present als fototips rossos i pèl-rojos, era un generador més potent de formació de CPD que la eumelanina, que dona els fototips més morenos.

Cal recordar que el bronzejat produït per la radiació UVA no es precedeix d'un eritema i, per tant, la protecció a les cremades és molt inferior a la protecció que ofereix el bronzejat de la radiació UVB.

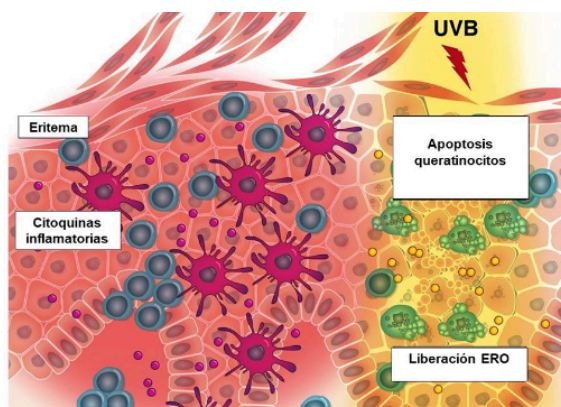


Fig. 14: Reacció eritematosa a l'epidermis després d'exposició a UVB

Cremada

La cremada solar és una reacció aguda de la pell a una exposició intensa. Es manifesta amb un eritema seguit habitualment d'una descamació. Si és severa, hi haurà edema i butllofes. La gravetat o grau de la cremada depèn de la intensitat de la radiació UV, el

⁹ Dímers ciclobutànics de pirimidina mutagènics (CPD): Enllaços covalents entre pirimidines (bases nitrogenades timina i citosina) adjacents en la mateixa cadena d'ADN.

temps d'exposició, el color de la pell (melanina constitucional), facilitat de bronzejar-se o generar nova melanina, gruix de l'epidermis i presència de pèl.

Les cremades solars produïdes durant la infància i adolescència per l'exposició intensa intermitent a les radiacions ultraviolades són un factor de risc conegut per al carcinoma basocel·lular i el melanoma maligne. Dades epidemiològiques indiquen que un historial de cinc episodis de cremades solars per dècada augmenta la probabilitat de desenvolupar un melanoma tres vegades.

Fotoenvelliment

L'exposició prolongada a la llum solar, especialment a la radiació UV, i en menor mida de la IR i llum VIS causa envelliment prematur de la pell.

S'estima que el 90% dels canvis cutanis associats a l'edat són conseqüència de la radiació ultraviolada rebuda al llarg de la vida, per la seva acció sobre l'ADN cel·lular. Els canvis més importants es produeixen a la dermis, considerant els fibroblastos les cèl·lules clau en aquest procés. La pèrdua de fibres elàstiques i de col·lagen, dóna lloc a l'aparició d'un material amorf (elastosi solar).

El mecanisme pel qual les RUV acceleren l'envelliment cutani està relacionat amb la creació d'espècies reactives d'oxigen (ERO), substàncies tòxiques que desequilibren la cèl·lula cap a un ambient oxidatiu, que portarà l'alteració de l'ADN.

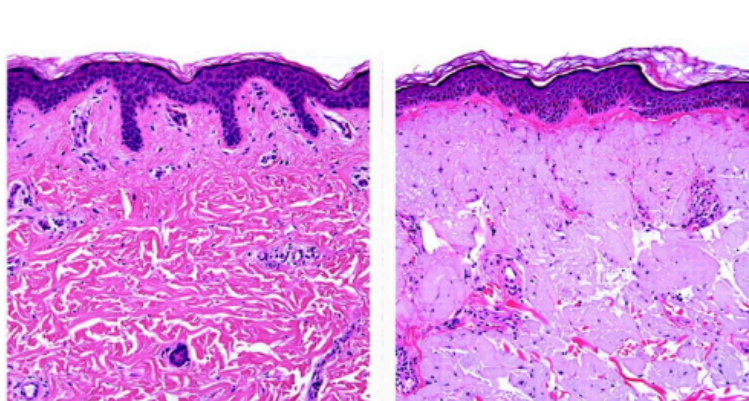


Fig. 15: Talls histològics de pell normal i envellida

Si bé l'envelliment de la pell per l'edat es caracteritza per arrugues primes i pèrdua moderada de laxitud, el fotoenvelliment per l'exposició solar es caracteritza per l'aparició d'arrugues gruixudes i profundes, sequedat, laxitud important, pèrdua d'elasticitat, pigmentació irregular, grans taques en forma de peques anomenades lentigen, pell groguenca i una textura aspre i coriàcia de la pell. Tot i que qualsevol persona experimentarà aquests canvis, les de pell més clara seran més vulnerables amb la mateixa exposició.

Queratosi actínica

Són creixements precancerosos que amb freqüència es desenvolupen en zones exposades al sol, per exemple, als llavis, cara, coll, cuir cabellut calb o al dors de mans i avantbraços. Solen tenir un color rosaci, vermell o amb menor freqüència, gris o marró. A la palpació són aspres i escamosos. Poden evolucionar a carcinoma de cèl·lules escamoses, un tipus de càncer.

L'edat avançada, un sistema immunitari deprimat, un fototipus de pell I o II de l'escala Fitzpack, cabells rossos o pèl-roigs i ulls blaus, són factors que comunament acompanyen a l'exposició al sol durant molts anys i que predisposen a tenir queratosi actínica.

Càncer de pell

El càncer de pell és un dels càncers més freqüents a escala mundial. Segons dades de l'OMS s'estima que l'any 2022 es van diagnosticar 1,5 milions de nous casos en el món. L'Associació Espanyola de Dermatologia i Venereologia alerta que la incidència de càncer de pell al nostre país ha augmentat aproximadament un 40% en els últims quatre anys. Dades del 2023, registren 20.392 nous càncers de pell a Espanya.

El càncer de pell és el creixement descontrolat de cèl·lules anòmales de la pell. El dany provocat per les radiacions ultraviolades en l'ADN de les cèl·lules de la pell desencadena mutacions o defectes genètics que fan que les cèl·lules de la pell es multipliquin ràpidament donant lloc a un tumor maligne.

Afecta a persones de tots els fototipus de pell, però les persones de pell clara són més candidates a desenvolupar les diferents formes de càncer de pell perquè produeixen menys melanina. El càncer de pell també pot aparèixer en persones de pell fosca i en persones que no han tingut exposició solar significativa.

Però, generalment, a més exposició solar, més probabilitat de desenvolupar creixements precancerosos i més risc de patir càncer de pell. Els més destacats el carcinoma de cèl·lules escamoses (CCE), el carcinoma basocel·lular o de cèl·lules basals (CBC) i el melanoma maligne.

El CBC és el càncer més comú, ja que representa 8 de cada 10 càncers de pell diagnosticats. Com indica el seu nom, comença a les cèl·lules basals de l'epidermis. La cara i coll són les zones més afectades. El CCE comença a les cèl·lules més superficials de l'epidermis i es desenvolupa en les zones del cos exposades al sol. Pot iniciar-se com una queratosi actínica. El melanoma, el més greu de tots, però també el menys comú, es desenvolupa en els melanocits de l'epidermis. És molt invasiu, amb tendència a fer metàstasi i potencialment letal.

El càncer de pell es manifesta sobretot en aquelles persones que es van exposar intensament a la llum solar quan eren nens o adolescents i en les persones que habitualment per la seva professió o activitat recreativa (esportistes, agricultors, ramaders, mariners) passen moltes hores sota el sol.

Immunosupressió

La radiació solar provoca alteracions del sistema immunitari cel·lular i humoral. Ambdues radiacions, UVA i UVB estan implicades en la supressió de la resposta immunitària, que de manera indirecta promou la carcinogènesi. Hi ha una major tendència al desenvolupament d'infeccions oportunistes, com ara la infecció per herpes (VHS) o l'activació de virus del papil·loma humà (VPH), interferències en la vacunació, i alteració en la resposta a certs agents infecciosos.

4.3 Factors físics que afecten la intensitat dels raigs UV

La quantitat i la composició de la radiació solar en la superfície de la Terra depèn de diversos factors i es mesura amb l'Índex de radiació Ultraviolada (UVI).

La potència amb què els raigs UV arriben a la superfície terrestre depèn dels següents factors:

- **Gruix de la capa d'ozó.** A una distància entre 10 i 50 Km de la Terra, l'ozó forma una pel·lícula protectora a l'estratosfera que absorbeix totalment la radiació UVC, gran part de la UVB i una petita quantitat de la UVA. El seu gruix no és uniforme, sent més prima en la proximitat a l'equador i més gruixuda cap als casquets polars.
- **Hora del dia:** els raigs UV són de més intensitat a les hores centrals del dia, entre les 10:00 a.m. i les 4:00 p.m.
- **Estació de l'any:** els raigs UV són més forts durant els mesos de primavera, estiu i principis de la tardor, que durant l'hivern. La importància d'aquest factor disminueix a prop de l'equador.
- **Distància des de l'equador (latitud):** la intensitat i l'exposició als raigs UV disminueix amb la distància a la línia equatorial. Les persones que viuen en àrees on estan exposats a la llum solar intensa, és a dir, en les proximitats a l'equador tenen major risc de patir càncer de pell, ja que el sol incideix de manera perpendicular a la zona. L'increment d'un grau de latitud fa augmentar la intensitat de la UV un 3%. Als països tropicals, que estan a prop de l'equador, el sol és cinc vegades més fort que als països nòrdics.
- **Altitud:** a més altura sobre el nivell del mar més intensitat dels raigs UV.
- **Nuvolositat i contaminació:** aconsegueixen bloquejar l'arribada de radiació infraroja, però no la de la UV. L'efecte dels núvols pot variar, però és important saber que els raigs UV arriben a la Terra, inclús en un dia nuvolat o en un dia fred.
- **Reflex de les superfícies:** els raigs UV poden rebotar en superfícies com l'aigua, la sorra, la neu i el paviment, la qual cosa augmenta l'exposició als raigs UV. La neu reflecteix el 85% de la llum que li arriba, la sorra el 17%, l'escuma del mar un 20%, l'herba un 10% i l'asfalt només un 2%.

Índex UV

L'Índex ultraviolat permet conèixer la intensitat de la radiació ultraviolada (RUV) prevista en el dia en qualsevol punt del món. Creat per l'OMS té com a finalitat alertar sobre el risc de la RUV i incentivar a l'ús de protecció solar.

L'índex UV indica la intensitat mitjana dels raigs UV que arriben al migdia a la superfície terrestre en una escala d'1 a 11 o més. Un número major significa que hi ha un risc més alt de dany a la pell i que menor serà el temps que calgui per a produir-se. La protecció solar serà necessària amb un rang UV de 3 o superior. A partir d'un valor de 6 s'han d'extremar les precaucions.

Riesgo de daño por exposición	Rango UV
Bajo	0 a 2
Moderado	3 a 5
Alto	6 a 7
Muy alto	8 a 10
Extremo	11 o más

Fig. 16: Índex UV

L'Agència Estatal de Meteorologia (AEMET) elabora l'índex UV que s'espera per al dia, donant una idea de la força de llum ultraviolada. L'índex UV s'inclou en molts dels pronòstics de temps i es pot consultar en moltes aplicacions meteorològiques que es poden descarregar al mòbil com UVI Mate, que a més d'indicar l'índex de radiació al lloc d'interès, realitza un pronòstic per hores, adverteix de les conseqüències de possibles cremades i avisa de la necessitat d'una nova aplicació de protecció solar.

5. FOTOPROTECTORS

És important distingir el concepte de protector solar o fotoprotector del concepte filtre ultraviolat, tot i que es parla sense distincions de fotoprotectors per referir-se als filtres solars.

S'anomena protector solar al producte comercial que es ven als consumidors per a la protecció de la pell humana de les radiacions solars, bàsicament de les radiacions UV. Parlem de protectors solars d'ampli espectre per referir-nos a aquells que proporcionen protecció UVA i UVB.

En canvi, filtre ultraviolat, són aquelles substàncies que conté el fotoprotector, és a dir, els ingredients actius que impedeixen el pas de la llum UV. Un fotoprotector pot contenir un o més filtres solars que poden ser químics o orgànics (absorbeixen els raigs UV i els converteixen en energia tèrmica), físics o inorgànics (refleixen els raigs UV) o una combinació d'ambdós.

Actualment, la Unió Europea té aprovats 29 filtres UV per al seu ús en la formulació de protectors solars. Aquests es troben inclosos en l'annex VI del reglament de productes cosmètics 1223/2009 del Parlament Europeu.

Els protectors solars proporcionen protecció parcial. Recentment, existeix un gran interès pels fotoprotectors solars que contenen components naturals capaços d'absorbir les radiacions UV i amb propietats antioxidants que bloquegen la llum solar, protegint el material genètic de l'organisme, modulant els senyals que causen estrès i suprimint les respostes inflamatòries en cèl·lules i teixits.

5.1 Agents fotoprotectors.

Els agents fotoprotectors es classifiquen segons el seu mecanisme d'acció. Atenent criteris de com bloquegen les radiacions ultraviolades poden ser químics o físics en funció de si absorbeixen o reflecteixen la llum UV. En canvi, sense ser considerats filtres solars, els antioxidants i reparadors d'ADN també són considerats agents fotoprotectors per la seva capacitat de frenar o reparar els processos oxidatius produïts per la radiació UV.

5.1.1 Filtres ultraviolats químics o orgànics

Són els agents protectors més àmpliament utilitzats al mercat. L'ingredient actiu és un compost orgànic que absorbeix la radiació ultraviolada i dissipa l'energia en forma de calor. Segons l'espectre d'absorció poden dividir-se en filtres UVB, filtres UVA i filtres d'ampli espectre, capaços d'absorbir tant la radiació UVA com la UVB. La majoria absorbeixen el rang UVA 2 i només l'avobenzona, és l'únic filtre solar aprovat per la FDA que absorbeix en el rang UVA 1.

Formulats en múltiples combinacions, el més comunament emprats són: cinoxat, dioxibenzona, ensulizol, homosalat, meradimat, octinoxat, octisalat, octocrilè, padimat O, sulisobenzona, oxibenzona i avobenzona.

Tot i predominar al mercat, per la seva eficàcia en seguretat i estètica, l'evidència científica està demostrant que són nombrosos els efectes negatius associats a l'ús de fotoprotectors químics, tant per a la salut humana com per al medi ambient. Tenen la capacitat de travessar la membrana cel·lular amb facilitat i ser biològicament actius alterant processos fisiològics. Alguns estudis han suggerit que aquests ingredients poden ser disruptors endocrins, neurotòxics i causar al·lèrgies cutànies. Un exemple és el de les benzofenones, que el 2014 van ser nomenades al·lèrgens de l'any per la Societat Americana de Dermatitis de Contacte. De tots els filtres solars, són considerats els principals causants de fotoal·lèrgia i reaccions d'al·lèrgia de contacte.

Adicionalment, els fotoprotectors químics suposen un gran perill per al medi ambient, sobretot per als organismes marins amb repercussió indirecta als humans a través de la seva entrada en la cadena alimentària. Un exemple és que l'octinoxat i oxibenzona són una amenaça per als corals dels esculls, provocant el seu emblanquinament i inclús, la seva mort.

5.1.2 Filtres ultraviolats físics o inorgànics

L'ingredient actiu és un compost inorgànic que actua principalment reflectint o dispersant físicament la radiació ultraviolada al moment. Generalment, es combinen amb filtres orgànics a les cremes solars per a obtenir un alt factor de protecció. Els més utilitzats actualment són els filtres minerals òxid de zinc (ZnO) i diòxid de titani (TiO₂) que ofereixen protecció àmplia enfront dels raigs UVA i UVB i són menys propensos a provocar irritacions, per tant, són més adequats per a pells sensibles.

Originalment, els filtres minerals creaven una capa blanca en ser aplicats que els feia poc estètics i eficaços. Diversos estudis mostren que únicament s'aplicava un 65% del filtre solar necessari per aquest motiu.

Amb la innovació de nous materials de revestiment i la reducció de tamany de partícules a mides nanomètriques (diàmetre inferior a 100 nm) i una formulació més idònia que introdueix òxids de ferro, en l'actualitat és possible la fabricació de productes de fàcil aplicació, fotoestables, amb una estètica atractiva i amb els beneficis de la protecció mineral.

Sotmesos a la micronització d'aproximadament 10 a 50 nm, l'òxid de zinc i el diòxid de titani es combinen amb òxids de ferro, que són capaços de dispersar la llum visible i disminuir l'aparença de la capa blanca a la pell. L'òxid de ferro, aporta tonalitat groguenca, vermella o fins i tot negra. Aquesta nova tendència de protector solar amb tint d'òxid de ferro protegeix contra la RUV i la llum visible, i existeix en diferents tonalitats per atendre a tots els fototipus de pell. Per a persones de pell fosca, fototipus IV a VI, amb desordres d'hiperpigmentació com el melasma, hiperpigmentació postinflamatoriària o fotodermatitis induïda per la llum visible, es recomana l'ús d'un protector solar amb un mínim del 3% d'òxid de ferro.

Tot i el seu reduït tamany, sembla que les nanopartícules no penetren a través de la pell sana intacta i es limiten a l'estrat corni. A més estudis de toxicitat on s'han administrat subcutàniament i de manera intravenosa mostren una toxicitat baixa en general.

La concentració màxima permesa dels filtres TiO₂ i ZnO, tant en forma de partícules grans com en nanopartícules és del 25%.

Per tant, els filtres físics semblen oferir avantatges respecte als filtres químics:

- Protecció immediata: a diferència dels protectors químics que necessiten uns 20 minuts per activar-se, els filtres físics són efectius només aplicar-se.

- Protecció d'ampli espectre: Protegeixen tant contra els raigs UVA com els UVB. Tintats amb òxid de ferro són també eficaços contra la llum visible.
- Menor risc d'irritacions: indicats per a pells sensibles, són adequats per a nens i persones amb pell delicada.
- Minimitzen l'impacte ambiental. No tenen efectes negatius demostrats en els esculls de coral ni altres formes de vida marina.
- Sense efectes adversos demostrats a la salut: els protectors físics tradicionals contenen partícules considerablement grans que no són absorbides pel cos i que, per tant, són innòcues. Les noves formulacions amb nanopartícules que sí que són absorbides pel cos, encara estan en estudi. Aquelles persones preocupades pels possibles efectes de les nanopartícules poden utilitzar protectors solars lliures d'elles, identificats com a "no nano."

5.1.3 Altres agents tòpics protectors

Antioxidants

Els protectors solars que contenen antioxidants tòpics semblen ser una bona opció, que inclús podria ser de superior eficàcia a la utilització aïllada del protector solar. Diversos estudis demostren que els antioxidants tòpics redueixen la producció d'espècies reactives d'oxigen, citocines i disminueixen l'expressió de metal·loproteïnas¹⁰, després de l'exposició a la llum UV i visible.

Són naturals, però tenen el desavantatge de ser molècules molt reactives i, per tant, inestables. La seva formulació és difícil i s'han d'utilitzar en concentracions molt altes. Malgrat això, la incorporació d'antioxidants estabilitzadors als protectors solars va agafant pes i els més usats són: vitamina C, quercetina, aloe vera, silimarina, cromano, extracte de te verd, ginseng i extracte de Polypodium, entre altres.

Reparadors d'ADN

Les fotoliasas són enzims amb la propietat de poder reparar els dímers de pirimidina mutagènics. Són d'origen natural. Es troben a bacteris, plantes i animals amb alta exposició a les RUV. S'utilitzen encapsulades en liposomes en combinació amb antioxidants i filtres orgànics.

¹⁰ Metal·loproteïnas: Enzims que poden descompondre proteïnes, com el col·lagen, que es troben a la matriu extracel·lular.

5.2 Paràmetres d'efectivitat dels protectors solars

L'efectivitat dels protectors solars és determinat per cinc paràmetres: el factor de protecció solar (FPS), el grau de protecció UVA (PA), la fotoestabilitat, permanència i textura del producte. Els dos primers permeten mesurar de manera objectiva la capacitat de protecció contra la radiació ultraviolada, però no són dades absolutes i precises. L'eficàcia del producte també depèn de si la protecció es manté en el temps (fotoestabilitat) o en condicions adverses com la suor o l'aigua (permanència), i de la seva adherència (textura).

Factor de protecció solar (FPS)

El món industrial utilitza de manera protocol·litzada el FPS o SPF, per les seves sigles en anglès, referint-se a l'energia UV necessària per a produir una dosi mínima d'eritema (DEM) en la pell després de l'aplicació de 2mg/cm² de producte de protecció solar. La DEM en la pell humana es defineix com la dosi UV més baixa que produeix eritema perceptible en la zona exposada a UV, entre 16 i 24 hores després de l'exposició. En Europa el SPF s'etiqueta en xifres fins a 50 i en valors superiors com a SPF50+. Cal remarcar, que es refereix a la protecció contra la radiació ultraviolada tipus B, no contra la UVA.

Les persones amb un fototipus de pell I, així com aquelles amb una producció deficitària de melanina, com és l'albinisme o vitiligo, necessiten un FPS 50, una protecció alta. En canvi, Fototipus IV a VI podran fer ús d'un FPS 20 de baixa protecció. En termes generals, a excepció dels menors de sis mesos, es recomana un protector solar d'ampli espectre amb un FPS de 30 com a mínim.

Grau de protecció UVA (PA)

Per a mesurar l'eficàcia dels fotoprotectors a la radiació ultraviolada A, l'any 1996, l'Associació de la Indústria Cosmètica del Japó (JCIA) va introduir un mètode alternatiu basat en la persistència *in vivo* de l'anomenat pigment fosc sobre la pell tractada amb productes fotoprotectors (persistent pigment darkening o PPD, per les seves sigles en anglès). El mètode consisteix a avaluar l'enfosquiment immediat del pigment com a resultat de la fotooxidació de la melanina preexistent i dels seus precursors, entre 2 i 24 hores després de l'exposició a UVA artificial en voluntaris amb fototipus de pell III i IV. Així, tot producte, a més de fer constar el seu FPS ha de portar en l'etiqueta la identificació de protecció UVA, indicat amb les sigles PA+. S'afegiran fins a tres símbols positius segons el grau de protecció pel test PPD, de manera que més positius, es tradueix en més protecció.

Fotoestabilitat

És la manca de degradació molecular durant l'exposició solar. Assegura que la protecció solar es manté al llarg del temps inalterable. L'estabilitat fotoquímica és la característica més important. La descomposició induïda per la llum redueix el poder fotoprotector i

pot alhora provocar fenòmens de fotoal·lèrgia i fototoxicitat, a causa de la interacció de productes fotodegradables amb excipients¹¹ del fotoprotector.

La fotoinestabilitat d'un fotoprotector pot produir la formació de radicals lliures amb propietats toxicològiques o efectes mutagènics sobre les cèl·lules components de la pell.

Substantivitat o permanència

Fa referència a la capacitat de conservar l'efecte protector davant de dues condicions adverses, l'aigua i la suor. L'etiqueta resistent a l'aigua (40 min) o molt intens a l'aigua (80 min) es fa constar per a reflectir les proves reals de resistència a l'aigua realitzades. La resistència a la suor és mesurada també abans i després de 30 minuts d'hipersudoració en una sauna.

Textures

L'adherència del protector solar per evitar repetides aplicacions o la seva hidratació són altres aspectes a considerar si volem ser crítics amb la seva eficàcia i absorció.

La formulació d'un protector solar està determinat bàsicament pel sistema emulsionant. Els productes d'emulsió com locions, cremes i cremes de gel són les més popularment utilitzades. El tipus d'emulsió pot ser oli en aigua (O/W oil/water) (fase externa en aigua) o aigua en oli (W/O water/oil) (fase externa oliosa). Hi ha una preferència del consumidor pels sistemes O/W, ja que tenen una sensació més lleugera o agradable en la pell i no són comedogènics¹². En canvi, l'emulsió W/O és més apropiada si el que es vol és obtenir una major resistència a l'aigua.

Menys populars són els esprais d'ús ràpid i uniforme, que requereixen reaplicacions, els aerosols pel seu risc d'inhalació i inflamació, i els olis, que tot i aportar una hidratació intensa poden no ser adequats per a pells grasses.

Existeixen també protectors solars en pols compacte i en pols. Aquests productes guanyen popularitat els últims anys per la seva capacitat de proporcionar protecció solar amb una cobertura lleugera que els fa ideals per a retocs durant el dia aplicats sobre el maquillatge o sobre la pell directament. Formulats amb filtres solars minerals, són especialment beneficiosos per a pells greixoses amb tendència a acne, oferint un acabat mate i suau. La seva protecció pot ser inferior per una menor capacitat d'adherència a la pell, i per això es recomana aplicar un protector d'emulsió previ.

La fundació contra el càncer de pell introdueix l'any 2020 entre els productes recomanats, protectors solars en pols compacte i en pols, com el protector de pinzell Colorescience, d'ús actiu.

Finalment, també són considerats dintre de la categoria de protectors solars, bases de maquillatge en diferents formes de textura i barres de llavis que contenen filtres solars.

¹¹ Excipient: substància inactiva que es barreja amb el principi(s) actiu(s) amb diferents funcions.

¹² Comedogènics: produeixen imperfeccions, obstrucció de porus i punts negres.

6. NORMATIVA DELS PROTECTORS SOLARS

Els protectors solars a la Unió Europea es consideren productes cosmètics i estan regulats pel Reglament (CE) Núm. 1223/2009, del Parlament Europeu i del Consell, del 30 de novembre de 2009, sobre productes cosmètics. En canvi, als EUA, Canadà i Austràlia, els protectors solars es consideren medicaments de venda lliure i és la Food and Drug Administration (FDA) qui regula els ingredients actius, determina els mètodes de prova i dicta els requisits de l'etiquetatge.

La Comissió Europea és la responsable d'elaborar i actualitzar la normativa dels productes comercialitzats a Europa, però són les autoritats competents nacionals les encarregades de supervisar l'aplicació de la normativa comunitària a l'estat membre. L'Agència Espanyola de Medicaments i productes Sanitaris (AEMPS) és l'entitat encarregada de regular i controlar els productes cosmètics a Espanya. Les autoritats competents de cada estat seran les encarregades de realitzar inspeccions, anàlisi de productes i, si fos necessari prendre mesures correctives.

El gener del 2012, la Comissió Europea va posar en marxa el Portal per a la Notificació dels productes Cosmètics (CPNP), un sistema que facilita a la indústria cosmètica la presentació davant la Comissió Europea de la informació sobre els productes cosmètics que posa al mercat. Una estructura que garanteix que els productes venuts a Europa són segurs per al consumidor i que compleixen estàndards de qualitat i etiquetatge.

6.1 Normativa europea. Reglament de la Comissió Europea 1223/2009

El present Reglament estableix les normes que han de complir tots els productes cosmètics comercialitzats, amb l'objectiu d'assegurar el bon funcionament del mercat interior i garantir un elevat nivell de protecció de la salut pública.

L'àmbit d'aplicació de la normativa és per a tots els productes cosmètics, inclosos els protectors solars. S'entén per a cosmètic tota substància o barreja destinada a ser posada en contacte amb les parts superficials del cos humà (epidermis, sistema pilós i capil·lar, ungles, llavis i òrgans genitals externs) o amb les dents i mucoses bucals, amb la finalitat exclusiva o principal, de netejar-les, perfumar-les, modificar el seu aspecte, protegir-les, mantenir-les en bon estat o corregir les olors corporals.

El primer aspecte que tracta aquesta normativa és el de la seguretat del producte. Els cosmètics no estan sotmesos a un procediment d'autorització prèvia per part de les autoritats abans de la seva introducció al mercat. És l'empresa responsable del producte, qui ha de garantir que el producte és segur, eficaç i que compleix amb tots els requisits exigits en la normativa aplicable. Tot producte introduït al mercat ha de tenir designat una persona física o jurídica com a "persona responsable" en la Comunitat. Aquesta persona responsable, fabricant, importador o distribuïdor, tindrà l'obligació de disposar d'un expedient d'informació de cada producte cosmètic previ a la seva comercialització. Aquest expedient ha de contenir entre altres dades, descripció del producte, informe de seguretat, mètode i declaració de bones pràctiques de fabricació, i les proves que demostrin l'efecte reivindicat per al producte cosmètic, en el

cas dels solars, per exemple, els assajos de protecció contra la radiació ultraviolada. La persona responsable presentarà a la Comissió, via electrònica, la informació del producte que posa en el mercat.

Al capítol IV s'estableixen les restriccions per a determinades substàncies en la formulació dels cosmètics. En el cas dels productes solars, per exemple, estan prohibits els filtres ultraviolats diferents dels enumerats a l'annex VI del Reglament, i els enumerats que no estiguin destinats a usar-se com a filtres ultraviolats i que no s'usin en les condicions establertes a l'annex. També es dicten prohibicions i condicions d'ús de substàncies classificades com a cancerígenes, mutagèniques i tòxiques per a la reproducció (substàncies CMR), i per a les nanopartícules. Les traces de substàncies procedents d'impureses d'ingredients naturals o sintètics, estan permeses sempre que respectin la seguretat del producte.

El capítol VI dedicat a la informació al consumidor, dedica els seus tres articles a l'etiquetatge, mencions que han de constar al recipient o embalatge; reivindicacions del producte en l'etiquetatge, comercialització i publicitat; i a l'accés del públic a la informació.

Hi ha tot un capítol dedicat a la vigilància del mercat. Els estats membres supervisaran el compliment del present Reglament mitjançant el control en el mercat dels productes cosmètics a través de l'expedient d'informació, i si cal amb proves físiques i de laboratori. La persona responsable i els distribuïdors comunicaran efectes greus no desitjats a l'autoritat competent de l'estat membre. I, si es plantegen dubtes respecte a seguretat d'una substància continguda en productes cosmètics, l'autoritat competent de l'estat membre podrà demanar a la persona responsable que presenti una llista de tots els productes cosmètics que la contenen, indicant la seva concentració.

Els últims capítols es dediquen a l'incompliment d'aquest Reglament per part de la persona responsable i distribuïdors, a la cooperació de l'administració entre autoritats competents, i a les mesures d'aplicació.

Per a facilitar l'aplicació de determinats articles del Reglament que per la seva naturalesa o novetat requerien una especial atenció, la Comissió, en estreta cooperació amb els estats membres i altres parts interessades, elabora i adopta decisions, Reglaments i directrius específiques posteriors.

6.2 Normativa espanyola

6.2.1 Ordres ministerials de mètodes d'anàlisi

Ordre de 28 de setembre de 1989 per la qual s'estableixen els mètodes d'anàlisi necessaris per al control de la composició dels productes cosmètics.

Posteriorment, aquesta ordre ha sofert modificacions al seu únic annex, sent l'última modificació, l'ordre del 23 de juliol de 1997.

6.2.2 Reial Decret 85/2018

Aquest decret té com a objectiu regular a escala nacional les normes complementàries per a l'aplicació del Reglament (CE) 1223/2009 sobre productes cosmètics.

S'aplica en l'àmbit dels productes cosmètics, i persones físiques i jurídiques que fabriquen, importen, comercialitzen, distribueixen, venen o utilitzen professionalment productes cosmètics.

En aquest reial decret es reconeixen les autoritats competents espanyoles en matèria de productes cosmètics: l'AMPS, la inspecció farmacèutica de les Àrees de Sanitat i Política Social de les Delegacions i Subdelegacions del Govern en les comunitats autònomes i en les ciutats de Ceuta i Melilla, i autoritats sanitàries de la comunitat autònoma i de l'administració local.

Les autoritats de l'Administració General de l'Estat i de les comunitats autònomes s'auxiliaran entre elles per a la inspecció i control del mercat. L'AEMPS és l'autoritat competent a efectes de notificacions de productes cosmètics i el centre toxicològic és l'Institut Nacional de Toxicologia i Ciències Forenses.

Es descriuen els procediments de comunicació de riscos per a la salut i efectes greus no desitjats per part de les persones responsables, distribuïdors i professionals sanitaris, així com la transmissió d'aquesta informació entre les autoritats competents.

Es regula també, el control del mercat, l'adopció de mesures de protecció de la salut i la xarxa d'alerta o sistema d'informació en xarxa per a l'intercanvi d'informació en matèria de seguretat de productes cosmètics, així com la supervisió del compliment dels principis de bones pràctiques de fabricació exigides al Reglament europeu.

També es precisen qüestions relatives a la llengua de l'etiquetatge i de l'expedient d'informació.

Aquest reial decret dicta normes per al funcionament del Sistema Espanyol de Cosmetovigilància, estructura en la qual participen l'AEMPS, autoritats sanitàries de les comunitats autònomes, professionals sanitaris i consumidors, i que té com a funció la recollida, avaluació i seguiment de la informació sobre els efectes no desitjats observats a conseqüència de l'ús normal o raonablement previsible dels productes cosmètics.

Aquest reial decret també estableix el règim aplicable a les empreses que executin activitats de fabricació i importació de productes cosmètics. Regula els requisits i condicions que han de reunir i la presentació de la declaració responsable d'activitats que han de presentar a la AMPS.

L'últim capítol d'aquest decret es dedica al control sanitari en frontera de productes cosmètics importats. L'annex inclou els requisits per a dur a terme activitats de fabricació i importació de productes cosmètics.

6.3 Etiquetatge. Recomanació de la Comissió Europea de 22 de setembre de 2006

L'eficàcia dels productes de protecció solar i la base sobre la qual s'afirma aquesta eficàcia són importants problemes de salut pública. Segons la Recomanació de la Comissió de 22 de setembre de 2006, relativa a l'eficàcia dels productes de protecció solar i a les declaracions sobre els mateixos [notificada amb el número C (2006) 4089], s'estableix que:

- Els productes de protecció solar han de protegir contra les radiacions UVB i UVA. Han d'oferir un mínim garantit de protecció. Els dermatòlegs aconsellen una longitud d'ona crítica d'almenys 370 nm, un SPF mínim de 6 i pel que fa a la protecció contra la radiació UVA, s'ha de mantenir una relació de proporció d'1:3 de factor protecció UVA: SPF per a poder prevenir i reduir els danys biològics a la pell.

L'eficàcia dels productes ha de figurar en l'etiqueta sota la categoria de baixa, mitja, alta o molt alta i ha d'equivaldre al grau de protecció UVB i UVA.

Categoría que se indica en la etiqueta	Factor de protección solar que se indica en la etiqueta	Factor de protección solar medido [de conformidad con lo recomendado en el punto 10, letra a)]	Factor mínimo de protección UVA recomendado [medido de conformidad con lo recomendado en el punto 10, letra b)]	Longitud de onda crítica mínima recomendada [medida de conformidad con lo recomendado en el punto 10, letra c)]
«Protección baja»	«6»	6-9,9	1/3 del factor de protección solar que se indica en la etiqueta	370 nm
	«10»	10-14,9		
«Protección media»	«15»	15-19,9		
	«20»	20-24,9		
	«25»	25-29,9		
«Protección alta»	«30»	30-49,9		
	«50»	50-59,9		
«Protección muy alta»	«50 +»	60 ≤		

Fig. 17: Eficàcia contra les radiacions UV

- Les etiquetes i declaracions han de proporcionar informació suficient, senzilla i comprensible de manera que el consumidor pugui elegir el producte que més li convingui i aplicar-lo correctament.
- Etiquetes, presentació i publicitat no han d'utilitzar textos, denominacions, imatges o qualsevol altre símbol amb la finalitat d'atribuir característiques o al·legacions que no han de realitzar-se en relació amb els productes de protecció solar.
- Les instruccions d'aplicació i precaucions han de constar o observar-se. Per exemple "apliqui's abans de l'exposició al sol" o "repetiu amb freqüència l'aplicació del producte, després de banyar-se o transpirar", "l'exposició excessiva al sol és un perill important per a la salut".
- La indicació de l'eficàcia dels productes de protecció solar ha de ser simple, inequívoca i significativa; i ha de basar-se en criteris normalitzats i reproduïbles.
- Els productes de protecció solar no poden garantir o donar a entendre una protecció total a les radiacions UV. Cap producte pot filtrar tota la radiació UV, ni es pot afirmar que els productes solars prevenen el melanoma. Han de portar advertències en què s'indiqui que no protegeixen al 100% i que no s'ha d'estar exposat al sol durant molt de temps, tot i utilitzar producte de protecció solar. Això és especialment cert per a l'exposició solar de nadons i nens petits.
- L'Organització Mundial de la Salut, dona importància a l'aplicació correcta dels productes de protecció solar per a què siguin eficaços. Recomana repetir amb freqüència l'aplicació de productes de protecció solar, i fer-ho en quantitats de 2 mg/cm², és a dir, uns 36 g per a tot el cos d'un adult de talla mitjana. Una aplicació inferior suposa una reducció desproporcionada de la protecció. En els productes ha de figurar la quantitat suficient a aplicar per obtenir l'eficàcia del producte declarada i una explicació dels riscos que comporta aplicar una quantitat reduïda.
- Per a contribuir a un alt nivell de protecció de la salut, els productes de protecció solar han de tenir una eficàcia provada. El grau de protecció dels productes solars contra la radiació UV ha de mesurar-se per mètodes d'assaig estandarditzats i reproduïbles.

Per a avaluar la protecció mínima recomanada a la radiació UVB s'utilitza l'International Sun Protection Factor Test Method (SPF) i per avaluar la protecció contra la UVA s'utilitza l'assaig d'enfosquiment pigmentari persistent aplicat per la indústria japonesa i modificat per l'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé, així com el de longitud d'ona crítica.

Actualment, els mètodes d'assaig de referència per als productes de protecció solar són els següents:

- UNE EN ISO 24444: Determinació in vivo¹³ del factor de protecció solar (SPF).
- UNE EN ISO 24443: Determinació in vitro¹⁴ de la protecció UVA.
- UNE EN ISO 24442: Determinació in vivo de la protecció UVA.

En els últims anys, s'ha observat una certa variabilitat en l'aplicació de la norma tècnica UNE EN ISO 24444, la qual cosa dificulta la reproductibilitat desitjable per a precisar el SPF dels protectors solars. Això ha estat notificat per l'AEMPS a escala europea i internacional, obrint un debat sobre la necessitat de reforçar els mètodes d'assaig. D'altra banda, l'Agència promou una revisió de la informació que apareix en l'etiquetatge per a indicar el factor de protecció solar.

Conforme l'article 19 del Reglament 1223/2009 sobre productes cosmètics, els productes cosmètics únicament es comercialitzaran si en el seu recipient i embalatge figuren:

- El nom i direcció física de la persona o empresa responsable de la seva introducció al mercat. El país d'origen per a cosmètics importats.
- Contingut nominal.
- El número de lot.
- Protecció contra les radiacions.
- La data de caducitat en cas que el producte tingui una duració inferior als trenta mesos, i el període d'utilització recomanat després de l'obertura durant el qual el producte és segur (PAO). El valor PAO pot oscil·lar entre 6-12 mesos. El número que s'indica en l'interior de la imatge d'un pot obert fa referència als mesos que conserva les característiques un cop obert.
- Instruccions d'ús, advertències i precaucions.
- Denominació (marca i funció específica del producte).

¹³ Determinació in vivo: assaig realitzat de forma segura en laboratoris autoritzats. El producte s'aplica sobre la pell d'un ésser humà i s'irradien petites dosis graduals de llum amb un simulador solar.

¹⁴ Determinació in vitro: assaig realitzat amb instruments de laboratori sense participació de voluntaris humans ni animals.

- La llista d'ingredients. S'utilitza la International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI). Llista d'ingredients que apareix en ordre decreixent de concentració. L'AEMPS publica la llista dels noms INCI per a comprovar la qualitat del producte.
- La resistència a l'aigua. Water resistant, indicarà que el producte no perd eficàcia protectora després de 40 minuts d'immersió a l'aigua. Waterproof, indica que la seva eficàcia es manté després de 80 minuts d'immersió a l'aigua.

No és necessari que figurin ni el fabricant material del producte ni el distribuïdor. A més, com a mínim, el contingut nominal, la data de caducitat, les precaucions particulars d'ús i la funció del producte hauran d'aparèixer escrits en espanyol.

¿Sabes en qué fijarte al comprar crema solar?



MINISTERIO DE CONSUMO

FPS

Hace referencia al Factor de Protección Solar de la crema ante los rayos UVB.

PROTECCIÓN MUY ALTA:	50+
PROTECCIÓN ALTA:	30 - 50
PROTECCIÓN MEDIA:	15 - 25
PROTECCIÓN BAJA:	6 - 10



WATER RESISTANT

Indica que la crema solar nos sigue protegiendo tras un baño o inmersión.

El producto está especialmente diseñado para que mantenga al menos 50% de su eficacia tras dos baños de 20 minutos (water resistant) o 4 baños de 20 minutos (very water resistant).

UVA

Estas siglas significan que el producto cumple con las condiciones de la CE de protección frente a la radiación UVA.

FECHA DE CADUCIDAD

Indica el tiempo en el que se garantiza que el fotoprotector mantiene sus propiedades **una vez abierto o no el recipiente**.

IR

Indica que el fotoprotector reduce el riesgo asociado a la Radiación Infrarroja.

PLAZO DEPUÉS DE LA APERTURA

Indica el tiempo en el que se garantiza que el fotoprotector mantiene sus propiedades **una vez abierto el recipiente**.

Fig. 18: Exemple d'etiquetatge dels protectors solars

7. MINERALS

Un mineral és una substància sòlida inorgànica i d'origen natural que presenta una composició química específica i una estructura cristal·lina ordenada. Els minerals constitueixen els elements essencials de les roques, que estan formades per un o més minerals. Normalment, es formen mitjançant diversos processos geològics, com ara la cristallització a partir d'un magma (roques ígnies), la precipitació d'una solució (roques sedimentàries) o les transformacions causades pel metamorfisme (roques metamòrfiques).

7.1 Composició dels minerals

Els minerals posseeixen una composició química definida, que pot expressar-se mitjançant una fórmula específica. Aquesta composició està formada per elements determinats en proporcions fixes i determina les propietats i el comportament del mineral. Els minerals poden estar formats per un sol element (coure natiu), mentre que d'altres poden contenir dos o més elements disposats en una estructura de xarxa cristal·lina específica (quars).

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

The periodic table includes the following groups and elements:

- Group 1:** H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
- Group 2:** Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
- Group 3:** Sc, Y, Lu
- Group 4:** Ti, Zr, Hf, Rf
- Group 5:** V, Nb, Ta, Db
- Group 6:** Cr, Mo, W, Sg
- Group 7:** Mn, Tc, Re, Bh
- Group 8:** Fe, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Xe, Rn, Og
- Group 9:** Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Xe, Rn, Og
- Group 10:** Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Xe, Rn, Og
- Group 11:** Cu, Ag, Au
- Group 12:** Zn, Cd, Hg
- Group 13:** B, Al, Ga, In, Tl
- Group 14:** C, Si, Ge, Sn, Pb
- Group 15:** N, P, As, Sb, Bi
- Group 16:** O, S, Se, Te, Po
- Group 17:** F, Cl, Br, I, At
- Group 18:** He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og
- Lanthanides (Group 3):** La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
- Actinides (Group 7):** Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No

Fig. 19: Taula periòdica del elements

7.2 Estructures cristal·lines dels minerals

La matèria està formada per àtoms i/o ions, que s'agrupen per a formar molècules. Aquests agregats (atòmics, iònics o moleculars) es classifiquen en tres estats: gas, líquid o sòlid. L'estructura cristal·lina és la forma sòlida de com s'ordenen i distribueixen els àtoms, molècules o ions, en les tres direccions de l'espai de manera regular i repetitiva,

formant una xarxa cristal·lina tridimensional. Aquesta forma de matèria es denomina cristall. Els cristalls deixen veure el seu ordre intern amb la seva morfologia externa en cares i arestes reconegudes.

La matèria no sempre està perfectament ordenada (cristal·lina) o totalment desordenada (no cristal·lina o amorfa). Existeixen diferents graus de cristal·linitat en els materials.

Els minerals són gairebé sempre substàncies cristal·lines i per tant, es poden classificar segons la seva estructura cristal·lina, és a dir, la manera com es disposen els àtoms o ions en el seu interior a escala microscòpica. Algunes de les estructures cristal·lines més habituals són la cúbica, tetragonal, ortorròmbica, hexagonal, romboèdrica, monoclínic i triclínica.

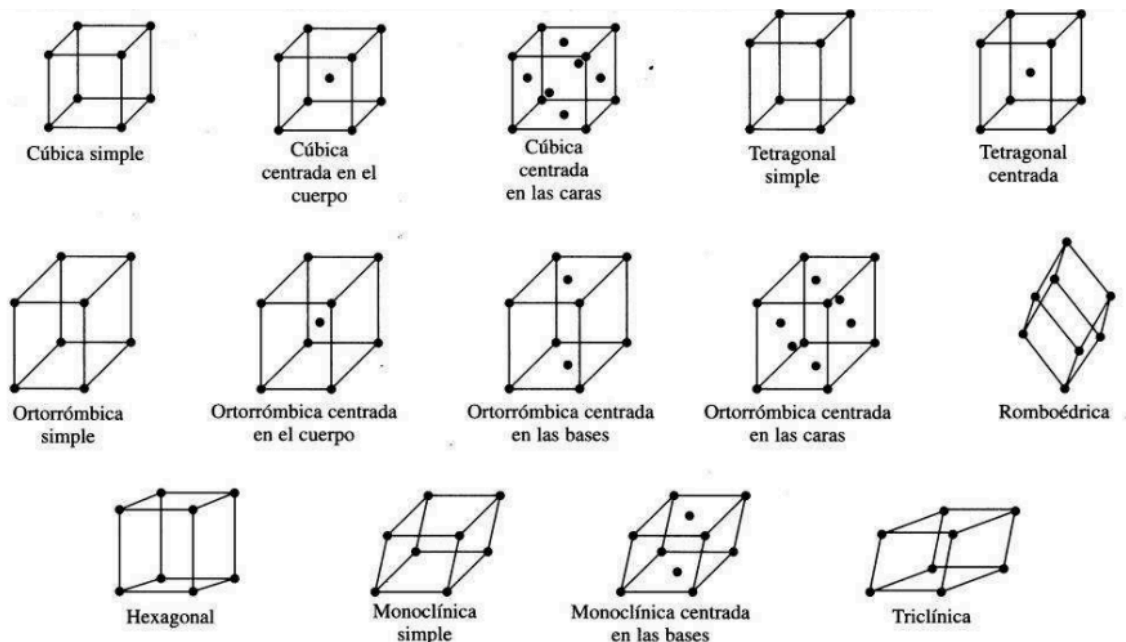


Fig. 20: Estructures cristal·lines

La forma i la simetria d'aquestes estructures influeixen directament en les propietats físiques del mineral, fins i tot en la manera com el mineral es trenca (fractura o exfoliació). Per exemple, la calcita presenta una estructura romboèdrica i es caracteritza per una exfoliació perfecta, mentre que el diamant, amb una estructura cúbica extremadament compacta, és un dels materials més durs coneguts.

L'arranjament atòmic de cada mineral no és només conseqüència de la configuració dels àtoms que el componen, sinó també, de les condicions ambientals (pressió i temperatura) de formació del mineral. Això explica l'existència dels polimorfs, que

corresponen a minerals que tenen la mateixa composició química, però diferent estructura cristal·lina. Per altra banda, també existeixen minerals de composició diferent que tenen la mateixa estructura cristal·lina, són els anomenats isomorfs.

Conèixer l'estructura cristal·lina d'un mineral és fonamental tant per a la mineralogia com per a altres camps com la geologia, la cristal·lografia o fins i tot la indústria, ja que influeix en com poden ser utilitzats o processats aquests materials.

7.3 Propietats dels minerals

Les propietats dels minerals estan condicionades per la seva composició química i per la seva estructura cristal·lina.

Es classifiquen en propietats químiques i físiques. Les químiques són propietats relacionades amb el comportament químic dels minerals. Les físiques són atributs que es poden percebre o avaluar sense alterar l'estructura química del mineral. Dintre de les físiques hi ha les propietats mecàniques, tèrmiques, òptiques, magnètiques i electròniques.

En aquest apartat es fa menció de les propietats químiques i físiques més rellevants, i les propietats òptiques reben especial dedicació per la seva relació amb la llum.

•Propietats químiques

SOLUBILITAT

La solubilitat és la capacitat d'un mineral per dissoldre's en un dissolvent específic. Alguns minerals són molt solubles en aigua o altres dissolvents, mentre que altres són insolubles o tenen una solubilitat parcial. Els minerals més solubles són els nitrats, borats i alguns carbonats, sulfats i fosfats.

REACCIÓ ALS ÀCIDS

Alguns minerals reaccionen amb àcids. Per exemple, la calcita reacciona amb l'àcid clorhídric i produeix bombolles de diòxid de carboni. Aquesta propietat es pot utilitzar com a prova diagnòstica per identificar minerals carbonatats o aquells que contenen impureses carbonatades.

INERCIA QUÍMICA

És la capacitat d'un material per a resistir la interacció o reacció amb altres substàncies o compostos. Atorga estabilitat al material. Per aquest motiu són estables a l'oxidació, ofereixen resistència a canviar químicament en presència d'oxigen o radicals lliures.

•Propietats físiques

DURESA

És la capacitat d'un mineral per resistir ser ratllat. Per mesurar-la, s'utilitza l'escala de Mohs, que va del 1 (el mineral més tou) fins al 10 (el mineral més dur). Per exemple, el talc té una duresa de 1, mentre que el diamant té una duresa de 10.



Fig. 21: Escala de Mohs

EXFOLIACIÓ I FRACTURA

L'exfoliació és la tendència d'un mineral a trencar-se al llarg de plans específics de debilitat, cosa que produeix superfícies planes i suaus. En canvi, la fractura descriu com es trenca un mineral quan no té plans de ruptura ben definits. Tant l'escissió com la fractura poden variar en direcció, qualitat i tipus (per exemple, concoidea, fibrosa, etc.).

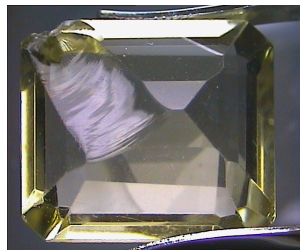


Fig. 22: Fractura concoidea d'un mineral

DENSITAT

La densitat és la quantitat de massa que té un mineral per cada unitat de volum, i pot oferir informació sobre la seva composició i estructura. Es pot mesurar mitjançant diverses tècniques, com pesar el mineral i calcular el seu volum, o utilitzant instruments especialitzats. Normalment s'expressa en grams per centímetre cúbic.

GRAVETAT ESPECÍFICA

La gravetat específica és la relació entre el pes d'un mineral i el pes d'un volum igual d'aigua, expressada sense unitat. Aquesta propietat pot oferir informació sobre la

densitat i la composició del mineral. Es pot mesurar utilitzant una balança de gravetat específica o calcular-se en funció del pes i el volum del mineral.

MAGNETISME

El magnetisme és la capacitat d'alguns minerals per atreure o repel·lir materials magnètics. Es pot utilitzar com a propietat diagnòstica per identificar minerals. La magnetita és un exemple de mineral altament magnètic.

TENACITAT

Fa referència a la resistència que un mineral oposa a ser trencat, mòlt, doblegat o estripat. Segons com reacciona un mineral davant d'aquestes accions, es poden utilitzar diferents termes per descriure el comportament:

- Fràgil: un mineral que es trenca o es redueix a pols amb facilitat.
- Mal·leable: mineral que es pot transformar en làmines fines quan se sotmet a cops.
- Sèctil: un mineral que pot tallar-se en encenalls prims amb un ganivet.
- Dúctil: mineral que es pot estirar per formar fils prims sense trencar-se.
- Flexible: es pot doblegar, però no torna a la seva forma original quan es deixa d'aplicar la força; la deformació és permanent.
- Elàstic: es deforma però recupera la seva forma inicial un cop cessada la força que l'ha alterat.

FORMA O HÀBIT CRISTAL·LÍ

L'hàbit cristal·lí fa referència a la forma característica que adopta un mineral quan creix sense cap interferència. Alguns dels hàbits cristal·lins més comuns inclouen prismàtics (allargats i en forma de columna), tabulars (plans i amb forma de placa), aciculars (en forma d'agulla), en forma de creu (prim i aplanat) i equants (amb dimensions gairebé iguals en totes les direccions).



Fig. 23: L'hàbit cristal·lí dels minerals

PROPIETATS ELÈCTRIQUES

Alguns minerals tenen propietats elèctriques, com la conductivitat, la piezoelectricitat (capacitat de generar una càrrega elèctrica quan se sotmeten a pressió) i la piroelectricitat (capacitat de generar una càrrega elèctrica quan es veuen afectats per canvis de temperatura).

•Propietats òptiques

COLOR

El color és una de les propietats més evidents i fàcils d'observar en els minerals, ja que és el primer que es percep a simple vista. En molts casos, el color pot ser una característica distintiva i útil per a la seva identificació, com passa amb la malaquita (de color verdós), la hematita (marró-vermellós) o l'azurita (blau), considerats minerals idiocromàtics, és a dir, de color invariable. No obstant això, cal tenir en compte que no sempre és una propietat fiable, ja que molts minerals poden presentar una gran varietat de colors (minerals al·locromàtics). Això passa, per exemple, amb el quarz, el beril, la fluorita, la calcita o l'aragonita. A més, el color d'un mineral pot canviar a causa d'alteracions, oxidacions o processos meteorològics, fet que pot modificar notablement el seu aspecte natural.



Fig. 24: Malaquita



Fig. 25: Hematita



Fig. 26: Azurita

BRILLANTOR

La brillantor és l'aspecte de la superfície d'un mineral quan reflecteix la llum. Es pot classificar en dos grups: metàl·lica i no metàl·lica.

Els minerals amb brillantor metàl·lica tenen un aspecte brillant similar al d'un metall i són generalment opacs, com ara la pirita, la calcopirita, la galena, l'or i la plata. Aquests minerals no deixen passar la llum i solen deixar una petjada negra o molt fosca.



Fig. 27: Pirita. Brillantor metàl·lica

D'altra banda, els minerals amb brillantor no metàl·lica solen tenir colors clars i poden transmetre la llum. Deixen una petjada incolora o de color molt suau.

La brillantor no metàl·lica inclou els següents subtipus:

- **Brillantor vítria:** similar al vidre; és la més comuna i es troba en minerals com el quars, la turmalina, la calcita o la fluorita.
- **Brillantor adamantina:** molt brillant i centellejant, com el diamant, la cerussita, l'anglesita o el zircó.
- **Brillantor resinosa:** recorda a la resina; es troba en minerals com la blenda i el sofre.
- **Brillantor nacrada:** amb iridescència similar a la de les perles, present en superfícies d'exfoliació de minerals com l'apofil·lita o el talc.
- **Brillantor greixosa:** sembla coberta amb una fina capa d'oli; es pot observar en l'apatita, la nefelina i alguns tipus de quars massiu o esfalerita.
- **Brillantor sedosa:** recorda a la seda, deguda a l'estructura de fibres fines paral·leles, com en l'algeps fibrós, la malaquita o la serpentina.



Fig. 28: Turmalina. Brillantor no metàl·lica: vítria

A més, entre la brillantor metàl·lica i no metàl·lica, hi ha casos intermedis coneguts com a submetàl·lics, que comparteixen característiques d'ambdós tipus.



Fig. 29: Cinabri. Brillantor submetàl·lica

RATLLA

La ratlla és el color del pols fi que deixa un mineral quan es frega sobre una placa de porcellana. Aquest color pot ser diferent al del mineral mateix. Un mineral pot presentar diferents colors, però el color de la seva ratlla és invariable, i per això és una propietat útil i fiable per identificar minerals.

La ratlla també ajuda a diferenciar un mineral amb brillantor metàl·lica d'un de brillantor no metàl·lica. Els minerals de brillantor metàl·lica tenen ratlles denses de color fosc, i els minerals de brillantor no metàl·lica tenen ratlles clares.

TRANSPARÈNCIA/OPACITAT

La transparència és la capacitat d'un mineral per deixar passar la llum, mentre que l'opacitat indica la incapacitat d'un mineral per transmetre llum. Els minerals poden ser transparents (permetent el pas de la llum amb poca o cap dispersió), translúcids (permetent el pas de la llum però dispersant-la) o opacs (no permetent el pas de la llum).



OPACO
(ej.: dolomita)

TRANSLÚCIDO
(ej.: yeso)

TRANSPARENTE
(ej.: halita)

Fig. 30: Transparència dels minerals

FLUORESCÈNCIA I FOSFORESCÈNCIA

La fluorescència és la capacitat d'alguns minerals per emetre llum visible quan es veuen exposats a la llum ultraviolada (UV). Aquesta propietat pot ser útil per identificar minerals, ja que diferents minerals poden mostrar diferents colors o intensitats de fluorescència. D'altra banda, la fosforescència és un fenomen molt similar a l'anterior, però amb una emissió de llum retardada que persisteix després de retirar la font de llum ultraviolada.

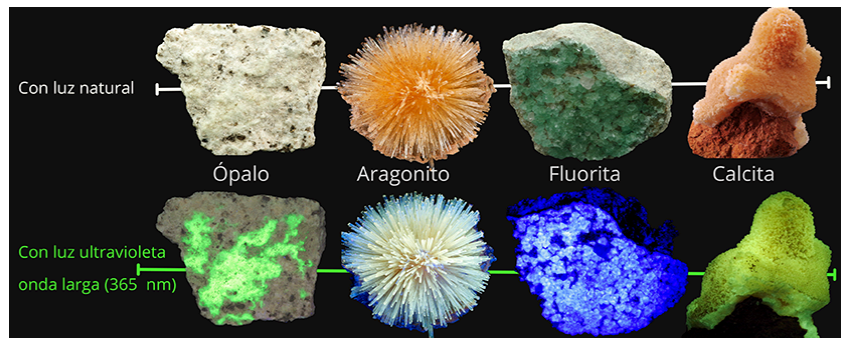


Fig. 31: Fluorescència en minerals

DISPERSIÓ

La dispersió és la capacitat d'un mineral per separar la llum en els diferents colors que la componen, de manera similar a com un prisma descompon la llum en un arc de Sant Martí. Aquest fenomen es pot observar com variacions en el grau de curvatura dels diferents colors de llum quan passen a través del mineral. Minerals com el diamant tenen una alta dispersió.

OPAlescència

L'opalescència és un fenomen en què un mineral sembla canviar de color o mostrar un joc de colors quan es veu des de diferents angles o sota diferents condicions d'il·luminació. Aquest efecte es deu a la interferència i dispersió de la llum dins l'estructura del mineral, i es pot observar en minerals com l'òpal.

7.4 Classificació dels minerals

Els minerals es classifiquen en funció de la seva composició química, que com ja he mencionat abans, fa referència als elements i les seves proporcions presents al mineral. D'acord amb això, els minerals es divideixen en diferents grups minerals.

•Silicats

Els silicats formen el grup de minerals més abundants de l'escorça terrestre, constituent el 90% d'aquesta. La seva estructura es basa principalment en silici (Si) i oxigen (O), tot i que també poden contenir altres elements com alumini (Al), calci (Ca),

potassi (K), sodi (Na), entre d'altres. Alguns exemples destacats de minerals silicats són el quarz, els feldespatos, les miques i els amfibols.

La base estructural dels silicats consta d'un grup format per un àtom de silici envoltat per quatre àtoms d'oxigen situats als vèrtexs d'un tetraedre regular. Aquests tetraedres poden aparèixer de manera independent (com en els nesosilicats), o bé unir-se entre ells compartint oxígens. Aquesta unió pot donar lloc a diferents estructures: parelles de tetraedres (sorosilicats), anells (ciclosilicats), cadenes simples o dobles (inosilicats), làmines planes (fil·losilicats), o bé xarxes tridimensionals complexes (tectosilicats).

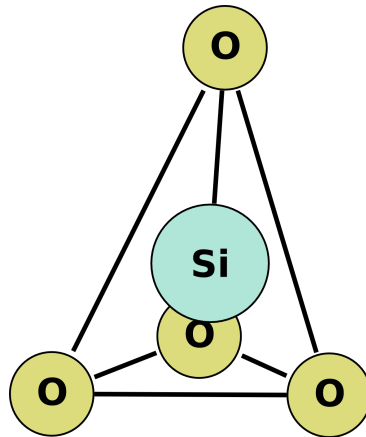


Fig. 32: Estructura del silicat

-Nesosilicats: es caracteritzen per tenir els tetraedres de silici i oxigen separats, és a dir, no comparteixen cap vèrtex entre ells. Tot i això, es mantenen units dins del cristall gràcies a la presència de cations situats entre els tetraedres, que els enllacen mitjançant enllaços iònics. En general, aquests minerals tenen una forma externa que tendeix a ser equidimensional o isomètrica.

-Sorosilicats: es distingeixen perquè tenen grups formats per dos tetraedres units entre si. Aquests dos tetraedres comparteixen un àtom d'oxigen en un dels seus vèrtexs, formant així una parella independent dins de l'estructura del mineral.

-Ciclosilicats: estan formats per grups de tetraedres de silici i oxigen que s'uneixen entre ells formant estructures en forma d'anell tancat. Aquests anells poden tenir tres, quatre o sis tetraedres, i presenten una proporció entre silici i oxigen de 1:3. D'entre totes les variants, els anells de sis membres (hexagonals) són els més comuns.

-Inosilicats: es divideixen en dos tipus segons la seva estructura: els de cadena simple, que corresponen al grup dels piroxens, i els de cadena doble, que formen part del grup dels amfibols. Els piroxens solen aparèixer com a prismes gruixuts i curts, mentre que els amfibols es presenten amb formes més allargades, com prismes estrets o fins i tot amb aspecte d'agulles o fibres. A més, els amfibols es diferencien per incloure grups aniònics addicionals, com ara el grup hidròxid (OH⁻).

-**Fil·losilicats:** es caracteritzen per tenir una estructura en capes, on els tetraedres de silici i oxigen comparteixen tres dels seus vèrtexs entre si. Aquestes capes de tetraedres es veuen alternades amb capes octaèdriques on es localitzen cations com alumini (Al), magnesi (Mg) i ferro (Fe). El seu hàbit general és fullós, i presenten una exfoliació basal ben definida, és a dir, es poden desprendre en làmines planes. En general, són minerals tous amb un pes específic relativament baix.

Dintre d'aquests minerals fil·losilicats podem classificar les argiles, minerals amb una estructura en làmines molt fines, característica que els fa ideals per a aplicacions cosmètiques.

-**Tectosilicats:** es caracteritzen per una estructura tridimensional on tots els tetraedres de silici i oxigen estan enllaçats, de manera que tots els vèrtexs es comparteixen entre els tetraedres. Això resulta en una proporció de coordinació entre silici i oxigen de 1:2. En molts tectosilicats, el silici (Si) es veu parcialment substituït per alumini (Al), fet que genera un excés de càrrega negativa, el qual és compensat amb la incorporació de cations.


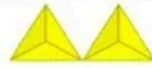



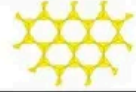

Clasificación estructural de los silicatos				
Subclase	Unidad básica	Oxígenos compartidos	Estructura	Imagen
Nesosilicatos	SiO_4^{4-}	Ninguno	Tetraedros aislados separados por cationes metálicos	
Sorosilicatos	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	1	Moléculas de dos tetraedros	
Ciclosilicatos	$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	2	Anillos de 3, 4 ó 6 tetraedros	
Inosilicatos	Simples $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$	2	Cadenas	
	Dobles $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$	3	Cadenas	
Filosilicatos	$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$	3	Láminas de tetraedros	
Tectosilicatos	SiO_2	Todos	Armazón tridimensional (polimerización)	

Fig. 33: Classificació dels silicats

·Carbonats

Els carbonats són un tipus de minerals que contenen l'ió carbonat (CO_3) unit a ions metàl·lics com el calci (Ca), el magnesi (Mg) o el ferro (Fe). Entre els exemples més coneguts de minerals carbonatats hi ha la calcita, la dolomita i la siderita.

•Sulfurs

Els sulfurs són minerals formats per sofre (S) combinat amb ions metàl·lics com el ferro (Fe), el plom (Pb), el coure (Cu) o el zinc (Zn). Alguns exemples de minerals d'aquest grup són la pirita, la galena, la calcopirita i l'esfalerita.

•Òxids

Els òxids són minerals que es formen mitjançant la combinació d'oxigen (O) amb ions metàl·lics com el ferro (Fe), l'alumini (Al) o el titani (Ti). Alguns dels exemples més representatius de minerals òxids són l'hematita, la magnetita i el corindó.

•Halurs

Els halurs són minerals formats per ions d'elements halògens, com el clor (Cl) o el fluor (F), combinats amb ions metàl·lics com el sodi (Na), el calci (Ca) o el potassi (K). Alguns dels minerals halurs més coneguts són l'halita, la fluorita i la silvita.

•Sulfats

Els sulfats són minerals que contenen l'ió sulfat (SO_4^{2-}) combinat amb ions metàl·lics com el calci (Ca), el bari (Ba) o l'estronci (Sr). Alguns exemples comuns de minerals de sulfat són el guix, la barita i l'anhidrita.

•Fosfats

Els fosfats són minerals que contenen l'ió fosfat (PO_4^{3-}) combinat amb ions metàl·lics com el calci (Ca), el magnesi (Mg) o el ferro (Fe). Alguns exemples representatius de minerals fosfatats són l'apatita, la turquesa i la wavellita.

•Elements natius

Els elements natius són minerals formats per un sol element en el seu estat natural, com l'or (Au), la plata (Ag), el coure (Cu) i el sofre (S). Alguns exemples d'aquests minerals són les pepites d'or, els fils de plata i els cristalls de coure.

8. MINERALS EMPRATS EN PROTECTORS SOLARS I ELS SEUS EFECTES ADVERSOS

Els cosmètics amb minerals són part de la nova tendència en cosmètica natural. El mercat mundial de cosmètics minerals va moure xifres del valor de 2.05 mil milions en 2021 i per al 2026 s'espera que la xifra s'incrementi fins als 2.94 mil milions.

En la producció de cosmètics, s'utilitzen moltes matèries primeres minerals, com bentonita, caolín, illita, mica, talc i altres. Només 30 minerals dels 4500 que es coneixen són utilitzats en farmàcia i cosmètica a causa dels requisits de seguretat químics (estabilitat, puresa, inèrcia química), físics (textura, contingut d'aigua, mida de partícula, pH compatible amb la regió d'aplicació) i toxicològics (puresa microbiològica,

lliures d'oligoelements¹⁵ tòxics) que han de complir. El caolí és el més usat en cosmètica, seguit de la bentonita.

Els minerals utilitzats amb finalitat cosmètica són minerals d'argila natural. Les argiles es classifiquen com a material de roca o sòl inorgànic, formades per un mineral o una barreja de minerals d'argila. L'aplicació d'argiles en cosmètics està relacionada amb la seva composició mineralògica. Els minerals d'argila tenen qualitats excepcionals, entre altres, alta biocompatibilitat i mínima o cap toxicitat.

Les argiles s'han incorporat a les formulacions de cremes per a la pell, per tal de millorar la protecció contra la radiació ultraviolada, l'adherència i la resistència a l'aigua, la qualitat del color, l'acabat i efectes de llarga durada, així com el control microbià. No són filtres solars actius, són minerals que actuen principalment com a coadjuvants cosmètics.

Les argiles actuen com a barrera física contra la radiació UV augmentant el factor de protecció SPF per la seva gran superfície, que permet una cobertura efectiva de la pell. Tot i això, la seva eficàcia de protecció UV depèn de la seva composició mineralògica. Estudis van demostrar que argiles d'esmetita i caolinita incorporades als protectors solars eren efectives contra la radiació UV per la seva concentració en òxids de ferro. També s'ha demostrat que les argiles que contenen protectors físics, com ara diòxid de titani, òxid de zinc i òxid de silici, presentaven més eficàcia fotoprotectora amb majors concentracions d'aquests components a l'argila.

D'una naturalesa molt diferent de les argiles, els components inorgànics amb una alta capacitat de refracció i dispersió de la llum, utilitzats en fotoprotectors, són els òxids metàl·lics (ZnO, TiO₂). El rútil i la zincita són minerals adequats com a filtres solars per la seva estabilitat davant la degradació per radiació UV. El rútil i la zincita natural no es fan servir, però sí el seus anàlegs sintètics, el diòxid de titani i l'òxid de zinc. Els òxids de ferro responsables del color vermellós i groguenc també s'inclouen en les formulacions de protectors solars.

Les argiles no s'usen únicament com a ingredients actius. Sovint funcionen com a materials de partida, és a dir, incorporats a les formulacions per a millorar les característiques fisicoquímiques de les substàncies actives, com a espessidors o suspensius, o utilitzades com a sistemes d'alliberament dels actius. Un exemple d'aquesta última utilitat, és l'ús de les argiles per a l'alentiment de l'alliberament dels filtres solars, evitant el contacte amb la pell, les reaccions cutànies, al·lèrgies i millorant la resistència a l'aigua.

A la taula 1 es mostren els principals components dels cosmètics (principis actius, excipients i additius) i es detallen les funcions específiques dels minerals més emprats dintre d'aquestes categories.

¹⁵ Oligoelement: element químic que en molt poca quantitat és indispensable per a funcions fisiològiques

	COMPONENTS DELS COSMÈTICS	MINERALS	FUNCIONS
	<u>Principi actiu:</u> Responsable de l'acció principal del cosmètic	·Argiles (bentonita, caolí, illita) ·ZnO, TiO ₂ i argiles	·Absorció de greix, detoxificació i seboregulació ·Filtres solars físics, calmants i protectors de la pell
	<u>Excipients:</u> Substància inert, vehicle per als principis actius	·Talc, caolí, sericita, mica i sílice	·Millorar la textura, sensació de tacte, absorció de greix i dispersió del producte
Additius	<u>Colorants/Pigments:</u> Aporta color al producte	·Òxids de ferro (vermell, groc i negre) ·TiO ₂	·Donar color en bases de maquillatges, labials, correctors i ombres ·Opacificant i blanquejador
	<u>Substàncies correctores:</u> Ajusten les característiques sensorials o físico-químiques	·Sílice, talc i sericita ·Aluminosilicats, carbonat càlcic i sulfats	·Millora l'acabat (mat, sedós), l'adherència o la dispersió d'altres ingredients ·Reguladors del PH, control de la viscositat o agents de suspensió
	<u>Conservants:</u> Prevenen i impedeixen l'alteració del cosmètic, fins a la data de caducitat	·ZnO, argiles (bentonita, caolí, illita) i sílice col·loïdal	·Limiten el creixement microbià, però no substitueixen els conservants convencionals

Taula 1: Funcions dels principals minerals utilitzats com a components cosmètics. Taula d'elaboració pròpia

A continuació es fa una revisió de les argiles i minerals d'argila més emprats en cosmètica fotoprotectora, com a ingredients actius o materials de partida; i es consideren també els òxids metàl·lics que de manera natural es poden trobar als minerals, però que en cosmètica s'usen de forma sintètica.

Bentonita

La bentonita és un tipus d'argila d'origen natural, volcànic, composta principalment per minerals del grup de les esmectites¹⁶. Es caracteritza per la seva capacitat d'absorbir aigua en els espais interlaminars de la pell. Als cosmètics, es classifica com un agent absorbent i desintoxicant d'impureses, agent espessidor que proporciona una textura cremosa, estabilitzador d'emulsions i controlador de la viscositat del producte. En concentracions del 0,5 al 5% és un agent suspensor en la formulació de productes tòpics. S'utilitza en cremes, emulsions i pols.

La montmoril·lonita, un silicat en capes, és el component bàsic de la bentonita. Amb una gran capacitat d'intercanvi catiònic i una gran superfície específica associada a petites mides de partícules, aporta les propietats adequades per a l'aplicació tòpica, com ara estabilitat, extensibilitat i viscositat. A més, la montmoril·lonita és antiacneic i antiinflamatòria. Es considera segura pel seu ús en cosmètics pel Panell d'Experts del Cosmetic Ingredient Review (CIR).

Les bentonites han de satisfer una sèrie de requisits físics, químics i toxicològics per a ser emprades en cosmètica. S'ha d'evitar la presència de minerals no argilosos (cristobalita i quars) a concentracions superiors al 2% i d'alguns oligoelements, com per exemple plom (Pb) i arsènic (As), per sobre dels límits màxims requerits. Considerades segures i no carcinògens, algunes bentonites poden contenir variables de sílice cristal·lina respirable que és reconegut com a carcinògen.



Fig. 34: Montmoril·lonita

Caolí

El caolí (nom comercial) és un mineral d'argila que s'utilitza com a pigment cosmètic blanc. Té una estructura en capes, una fulla tetraèdrica i una fulla octaèdrica. L'argila de caolí és una barreja d'aluminosilcats, principalment caolinita i illita, i una petita quantitat de feldespat i quars.

¹⁶ Esmectites: grup de minerals argilosos d'estructura monocònica.



Fig. 35: Caolinita

El seu ús és molt ampli. En cosmètica s'utilitza com a ingredient actiu en formulacions de cremes, pols i emulsions d'administració tòpica, com protectors solars i desodorants. El seu interès com ingredient actiu és perquè produeix un efecte opac, és fàcilment absorbit per la pell, té una gran capacitat d'adsorció, ajuda a absorbir el greix de pells mixtes o greixoses, aporta una textura suau i actua com a filtre UV protegint les cèl·lules de la pell. A més té propietats de neteja, remineralització, antienvelliment i d'estimulació de la circulació sanguínia.

Tot i que hi han dades toxicològiques per al caolí per inhalació, els estudis sobre la genotoxicitat transdèrmica de les partícules de caolí com a pigment cosmètic blanc són escassos. Els pocs que hi ha, conclouen que les partícules de caolí causen genotoxicitat en queratinòcits epidèrmics diploides humans primaris i fibroblasts. Les partícules fines de caolí tendeixen a tenir una potència genotòxica més alta que les partícules gruixudes.

La capacitat de l'alumini, present a l'argila, de penetrar la pell pot tenir efectes nocius sobre la salut humana, ja que pot arribar al torrent sanguini i acumular-se a diferents teixits o òrgans i exercir efectes tòxics en ells. Un exemple, és que aquest metall pot ser la causa d'osteomalàcia¹⁷ per una exposició intensa a l'alumini i la seva acumulació als ossos.

Hi ha límits establerts de seguretat pel que fa a la concentració d'alumini, xifrant un màxim del 10.60% en desodorants i antitranspirants en aerosol, 6.25% en desodorants i antitranspirants no polvoritzats, 2.65% a dentífrics i un 0.77 % en pintallavis.

Malgrat tot, el Panell d'experts del CIR conclou que el caolí és segur per al seu ús en productes cosmètics.

Illita

L'illita és un mineral argilós que pertany al grup dels fil·losilicats no expansius, és a dir, no s'infla quan s'exposa a l'aigua. La seva composició és similar a la d'altres minerals argilosos. Conté alumina, sílice i aigua, i petites quantitats d'altres elements com

¹⁷ Osteomalàcia: malaltia del metabolisme ossi que es caracteritza per la disminució de la mineralització de l'os.

potassi, magnesi i ferro. Té una estructura en capes similar a la montmoril·lonita, dues làmines tetraèdriques i una làmina octaèdrica.



Fig. 36: Illita

S'utilitza en la producció de cosmètics, com mascaretes facials i cremes per a la pell. Ajuda a eliminar l'excés de greix a la pell, les impureses i substàncies tòxiques. Millora l'aparença general, és exfoliant, i es considerada segura, no tòxica.

Sílice

La sílice (SiO_2) és un òxid inorgànic comú a la terra que es troba principalment en forma de sorra. Ordenat espacialment en una xarxa cristal·lina forma el quars (sílice natural o sorra de quars). En els cosmètics es troba principalment la sílice produïda sintèticament, amorfa, és a dir, no cristal·lina.

La sílice té molts usos. S'utilitza principalment en preparacions de maquillatge de llarga durada (bases, pols facials, pintallavis i maquillatge d'ulls). El contingut de sílice als productes per al coll i la cara és de fins a un 82%, mentre que en els llavis de llavis i les màscares arriba al 50%.

Les nanopartícules de sílice es poden trobar en productes cosmètics per als cabells, la pell, els llavis, la cara i les ungles. S'utilitzen per millorar l'eficàcia, la textura i la vida útil dels productes cosmètics. Aporta absorbència i és un bon agent antiaglomerant.

En fotoprotecció, per reduir la toxicitat dels filtres solars, molts estudis es centren en mètodes d'encapsulació amb sílice, que podrien exercir una protecció sinèrgica contra l'impacte de la radiació ultraviolada i l'estrès oxidatiu, reduint la producció de radicals lliures. Un exemple és l'ús de nanopartícules de zinc amb recobriment de sílice, que sembla tenir un efecte significatiu per disminuir el nivell de melanina, l'índex de rugositat i la profunditat de les arrugues.

La sílice mesoporosa, caracteritzada per una gran superfície i alt volum de porus, té la capacitat de contenir, transportar i alliberar substàncies. Incorporada a filtres solars, com el diòxid de titani, en pintallavis i productes per a la pell, va mostrar una gran fotoestabilitat i un bon rendiment fotoprotector.

La sílice hidratada amb més de 460 usos té funcions abrasives, absorbents, antiaglutinants, opacificants i de control de la viscositat. El seu contingut en productes per a la pell de llarga durada és el 10%.

El tipus de sílice i la seva forma d'aplicació determinen la seguretat del seu ús. L'exposició respiratòria a la sílice cristal·lina o natural pot causar greus perills per a la salut, com ara al·lèrgies, càncer o toxicitat. Hi ha evidència que els productes en format aerosol que contenen sílice cristal·lina podrien causar càncer. A la pràctica, en formulacions de productes cosmètics en aerosol, del 95% de les gotes o partícules alliberades i inhalades, una quantitat inapreciable arribaria als pulmons per deposició a les regions nasofaríniques i bronquials. Les partícules no són respirables pel seu diàmetre ($>10\ \mu\text{m}$). La sílice també s'utilitza en pols (per exemple, fins a un 66% en pols facials), que possiblement es podrien inhalar; tanmateix, l'aplicació tòpica no té perills coneguts i La Comissió Europea no restringeix l'ús de sílice. La sílice amorfa sintètica, en canvi, no té efectes negatius per a la salut, d'aquí la seva àmplia gamma d'aplicacions en cosmètica.



Fig. 37: Quars, una de les principals varietats cristal·lines de sílice

Mica

Les miques són minerals que pertanyen al grup dels silicats, subgrup dels fil·losilicats. Són dels minerals més abundants a la naturalesa. Es troben a les roques formant vetes junt amb altres minerals, quars i feldspat. El seu sistema cristal·lí és monoclínic, amb tendència a cristalls pseudo-hexagonals. Poden ser translúcides o opaques i presentar diferents colors, que van del blanc al verd, o del vermell al negre.



Fig. 38: Diferents tipus de mica. Moscovita, biotita i flogopita (d'esquerra a dreta)

La mica, encara que no bloqueja els raigs UV tan efectivament com el diòxid de titani o l'òxid de zinc, ajuda a dispersar la llum, contribuint en grau més baix a la protecció solar. No s'utilitza com a principal filtre solar, però es combina amb altres ingredients per a millorar l'estètica i la textura del producte. S'utilitza principalment com a aglutinant i per a proporcionar un acabat brillant o nacrat.

La mica, tant natural com sintètica, s'utilitza en empreses de cosmètica per donar un aspecte metàl·lic i brillant al producte de color. S'usa en delineadors d'ulls, rimels, pintallavis, brillantors de llavis i ombres d'ulls, a causa de la seva gran reflectància i iridescència¹⁸. A les cremes hidratants proporciona un efecte lluminós a la pell. Les concentracions varien segons el producte, des de l'1% en sabó líquid fins a un 60% en pols compactes.

L'ús diari de mica en productes per a la cura de la pell no registra efectes secundaris nocius. No obstant això, en persones sensibles, la mica pot de manera immediata irritar la pell i els ulls, provocant picor i enrogiment. A més, la mica irrita les mucoses que revesteixen els pulmons i, per tant, la inhalació de mica pot produir tos, dificultat per respirar i sibilàncies.

La mica natural, com altres minerals, pot contenir traces de metalls pesants, Pb, As i Hg. Per evitar oligominerals¹⁹ perillosos, la indústria cosmètica ha començat a utilitzar mica sintètica, que es compon de làmines de silicat d'alumini i magnesi lligades amb potassi. Sembla que la mica sintètica no té repercussions negatives a la pell; no obstant això, alguns pigments que es fan servir per acolorir el producte poden ser un perill per a la salut.

Sericita

Semblant a la mica, la sericita és un tipus de mica fina utilitzada en productes de protecció solar. Encara que la seva capacitat com a filtre solar és baix, contribueix a dispersar la llum, però principalment proporciona un acabat nacrat i suau a la pell. Aporta també un efecte brillant i afavoreix l'adherència del producte.



Fig. 39: Sericita

¹⁸ Iridescència: fenomen òptic pel qual el color d'una superfície canvia en funció de l'angle de l'observador.

¹⁹ Oligomineral: substància mineral present en quantitats molt petites al cos humà.

Talc

És un mineral argilós amb opacitat i alta capacitat d'absorció, que en cosmètics s'utilitza com a opacificant, matificant, i per a la cobertura d'imperficcions. També forma una pel·lícula protectora a la pell, absorbeix l'excés de greix i facilita l'adherència a la preparació, per això s'inclou en bases de maquillatge facial o pols facials. S'utilitza en cosmètica infantil per la seva propietat d'absorbir la humitat i suor. A més neteja, desodoritza, lubrica la pell i és antisèptic.



Fig. 40: Talc

En cosmètica, s'usa com a silicat de magnesi i està present en la majoria dels cosmètics, tant en aerosols com en pols cosmètics. A la natura, es presenta en forma de mineral esteatita.

És inodor i es pot micronitzar en una pols blanca molt suau de diàmetre inferior als 30 μm , mida de partícula ideal que facilita que estigui present en tota mena de cosmètics. El talc està present en desodorants en aerosol, bases de maquillatge, pols per a nadons i en pols facials.

L'ús de talc en productes cosmètics està restringit a la Unió Europea. Diversos estudis van demostrar que els nadons que inhalaven pols que contenia talc mostraven dificultats respiratòries i que per a les dones que feien ús de cosmètics d'higiene íntima que contenien talc era un factor de risc per al càncer d'endometri. Es posa en dubte la seva seguretat, s'adverteix no aplicar-lo sobre la pell en mal estat i no pot contenir mineral d'asbest detectable.

Òxids de ferro

Els òxids de ferro són pigments minerals naturals, que poden ser vermells, groguencs o negres i que s'utilitzen habitualment en els productes cosmètics. Aporten color al protector solar, disminuint l'efecte blanquinós típic dels filtres minerals òxid de zinc i diòxid de titani, de manera que el producte s'adapta millor al to de la pell.

Els òxids de ferro protegeixen contra la llum visible, especialment de la llum blava, sent això de gran importància per aquelles persones amb melasma, hiperpigmentació postinflamatòria o fotoenvelliment. A més, aporten un acabat més estètic i una aparença més uniforme i natural.

Els òxids de ferro utilitzats en cosmètica deriven dels minerals hematita (Fe_2O_3), que origina l'òxid de ferro que aporta un to càlid vermell; de la limonita i goethita del qual s'obté l'òxid de ferro que produeix tons groguencs i dorats; i de la magnetita, mineral negre que proporciona l'òxid de ferro negre, utilitzat per a neutralitzar els tons vermells.

Encara que tenen origen mineral, en cosmètica s'usen versions sintètiques per a evitar impureses (arsènic, plom, metalls pesants).

Per a crear diferents tons de protectors solars amb color, adaptats als diferents fototipus de pell, les formulacions acostumen a combinar els tres òxids ajustant les proporcions de cada un d'ells. Per a un fototipus de pell I-II, l'òxid groc serà el predominant, l'òxid vermell es trobarà en menor proporció i l'òxid negre no s'inclourà en la formulació o serà mínima la seva presència. En fototipus III, els òxids grocs i vermell tindran la mateixa proporció i hi haurà un mínim component d'òxid negre. Per a fototipus de pell més fosca, en canvi, s'augmenta la proporció d'òxid negre.



Fig. 41: D'esquerra a dreta hematita, limonita, goethita i magnetita

Òxid de zinc i diòxid de titani

Actualment, el diòxid de titani (TiO_2) i l'òxid de zinc (ZnO) són els únics filtres inorgànics permesos a tot el món. No penetren profundament a la pell, per tant, es consideren segurs, i són altament compatibles amb la pell, cosa que els fa adequats per a pells sensibles, nadons, individus amb acne o amb al·lèrgies solars. Están disponibles en formes micronitzades i nanomètrica (nanopartícules) oferint propietats òptimes per a la protecció solar sense mostrar opacitat en ser aplicats sobre la pell, i són fotoestables, no es descomponen ni perden efectivitat quan s'exposen a la llum solar, proporcionant una protecció duradera.

El TiO_2 bloqueja principalment els raigs UVB i els UVA 2, però no els raigs UVA 1, mentre que el ZnO bloqueja sobretot els raigs UVA, inclosos els raigs UVA 1, però és

menys eficaç contra els raigs UVB. Per la qual cosa, la combinació de nanopartícules d'ambdós proporciona una àmplia protecció contra les radiacions UVB i UVA.

L'ús del diòxid de titani en cosmètica deriva de la seva doble característica d'actuar com a semiconductor²⁰ i dispersor de la llum. Aquest òxid metàl·lic és un pols blanc, que existeix en tres fases cristal·lines (polimorfs): rútil (estructura ortoròmbica), anatasa (estructura tetragonal) i brookita (estructura ortoròmbica). Aquestes fases cristal·lines tenen estructura d'octaedres, on sis anions d'oxigen són compartits per tres cations de titani, que en expandir-se a l'espai s'organitzaran per a cada polimorf amb diferent patró pel que fa a forma, estructura, densitat i índex de refracció o capacitat de dispersar fotons.

El rútil, tot i que té un índex de refracció més baix que l'anatasa, és valorat per la seva major estabilitat; i la brookita és la més inestable i menys utilitzada. El diòxid de titani es presenta en la naturalesa en els minerals rútil i anatasa. Els minerals d'origen del TiO₂ sintètic són el rútil, ilmenita i leucoxeno. Però, es produeix principalment a partir d'ilmenita, que és el mineral amb diòxid de titani més abundant a tot el món.



Fig. 42: Rútil



Fig. 43: Anatasa



Fig. 44: Brookita

L'òxid de zinc és un pols blanc que de manera natural es troba en el mineral zincita, però la major part de l'òxid de zinc utilitzat és sintètic i prové dels minerals esfalerita, smithsonita i hemimorfita. Cristal·litza en dues formes principalment, wurtzita hexagonal i blenda de Zinc cúbica. La primera és més estable i, per tant, més comú. L'estructura wurtzita és més eficient per al bloqueig de la radiació UV que la blenda de Zinc. A vegades l'òxid de zinc pot presentar-se sense una estructura cristal·lina ben definida, amorfa amb menor estabilitat fotònica, que es degrada fàcilment sota els efectes de la llum UV.

²⁰ Semiconductor: element que pot funcionar com a conductor o aïllant depenent de factors com la llum o la temperatura.

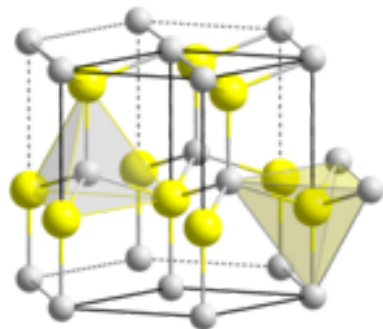


Fig. 45: Estructura Wurtzita

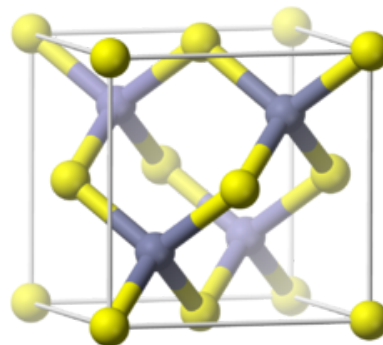


Fig. 46: Blenda de zinc cúbica

Diversos estudis asseguren que els filtres inorgànics tenen pocs efectes en la salut humana. Estudis realitzats *in vitro* i *in vivo* demostren que tant el TiO_2 com el ZnO tenen limitacions per penetrar la pell si està íntegra i, per tant, el seu ús és segur. Tanmateix, existeixen certes controvèrsies.

Les nanopartícules d'òxid de metall dispersen la llum de manera més eficient que les micropartícules. Milloren el factor de protecció solar (SPF) i a més, no deixen una pel·lícula blanca visible sobre la pell en aplicar-se, són transparents a la pell. No obstant, les nanopartícules poden ser més biorreactives i amb major capacitat de penetrar en la pell, poden acumular-se en altres teixits. Els seus efectes tòxics seran en funció de la dosi, mida o fase en què es troben. Per exemple, el TiO_2 en fase anatasa presenta més toxicitat que en fase rútil.

Un altre inconvenient és que en medis aquosos absorbeixen RUV i generen radicals lliures (ROS) en la superfície de la partícula. Per aquest motiu, les partícules de TiO_2 a nanoescala s'han associat a citotoxicitat i genotoxicitat.

Poden sofrir modificacions en contacte amb l'aigua, amb tendència a dispersar-se, agregar-se, dissoldre ions metàl·lics, absorbir-se per organismes o acumular-se al voltant de la superfície del fitoplàncton. Per altra banda, els organismes marins poden filtrar o deglutir aquests filtres directament. Organismes de nivells tròfics superiors poden consumir directament aigua o algues que contenen aquests filtres UV inorgànics, mentre que altres organismes de nivell tròfic més baix acumulen aquests filtres al llarg de la cadena alimentària. Per a solucionar això, els filtres inorgànics habitualment es recobreixen amb estabilitzadors complexos de magnesi, sílice, alumina o zirconi.

A més, s'ha prohibit el seu ús en esprais, ja que la mida de les partícules fa possible la seva inhalació i conseqüent afectació en la salut humana. L'Agència Internacional per a la investigació del càncer va classificar al TiO_2 com a carcinogen per l'augment de casos de càncer de pulmó en animals exposats a la seva inhalació. Hi ha advertències del

perill toxicològic que suposen en ser inhalats per les persones que els manipulen. Les nanopartícules arriben a la unitat més petita del sistema respiratori, l'alveol, i com que no poden ser eliminats pels pulmons, augmentaran la seva concentració i passaran a incorporar-se al torrent sanguini. Un cop aquí, la seva distribució als diferents òrgans interns podrà causar danys en aquests.

Les agències de salut pública i organismes reguladors com la FDA (Administració d'aliments i medicaments dels EUA) i la Comissió Europea han avaluat la seva seguretat i han determinat que emprats en concentracions adequades no representen un perill significatiu per a la salut humana.

Mineral	Composició/grup	Funcions cosmètiques	Propietats	Riscos o precaucions	Forma natural vs sintètica
Bentonita	Argila composta per minerals del grup esmectites, rica en montmoril·lonita	Agent absorbent, desintoxicant, espessidor, estabilitzador, i controlador de la viscositat	Gran capacitat d'intercanvi catiònic i d'absorció d'aigua. La montmoril·lonita és antiinflamatòria i antiacneica	Pot contenir sílice cristal·lina respirable (carcinògena), Pb i As en excés. Considerada segura pel Cosmetic Ingredient Review (CIR)	Natural (amb control d'impureses)
Caolí	Argila blanca rica en aluminosilicats (caolinita, illita)	Pigment blanc, protector solar, netejador, matificant, anti-edat i calmant	Alta capacitat d'adsorció, textura suau, opacificant, remineralitzant. Fàcil absorció per la pell	Possible genotoxicitat en partícules fines, risc per penetració de l'alumini. Considerada segura per CIR	Natural (ús controlat pel CIR)
Illita	Fil·losilicat no expansiu. Conté alumina, sílice, magnesi i ferro	Exfoliant, eliminador d'impureses i greix, detoxificant	Bona capacitat d'absorció, però no s'infla en contacte amb l'aigua	No tòxica, considerada segura	Natural

Mineral	Composició/grup	Funcions cosmètiques	Propietats	Riscos o precaucions	Forma natural vs sintètica
Sílice	Òxid de silici (SiO ₂). Pols fi amorf o cristal·lí	Antiaglomerant, absorbent, portador, texturitzant, fotoprotecció	Gran capacitat d'absorció	Risc per inhalació en format pols o aerosol si és cristal·lina (cancerígena), però tòpicament segura	Preferència per la sintètica
Mica	Fil·losilicat (natural o sintètic)	Aglutinant, efecte brillant/nacrat, millora l'estètica i textura del producte	Alta reflectància i iridescència, estètica (efecte lluminós), dispersa la llum	Pot irritar pell i mucoses, risc d'inhalació, i pot contenir metalls pesants	Natural i sintètica (preferència per la sintètica)
Sericita	Tipus de mica fina	Efecte suau i brillant, ajuda en l'adherència	Acabat nacrat, dispersa la llum	No s'han descrit efectes negatius importants	Natural, però pot estar tractada o modificada
Talc	Silicat de magnesi	Opacificant, absorbent, cobertura, antisèptic, facilita l'adherència del producte	Molt suau, absorció d'humitat, textura fina	Risc per inhalació en nadons i en dones, relació amb càncer No ha de contenir asbest	Natural (tractat, micronitzat, regulat a la UE)
Òxids de ferro	Deriven dels minerals hematita, goethita, limonita, magnetita	Pigments (vermell, groc, negre), protecció llum visible, millora estètica	Alta estabilitat, protecció contra llum blava, acabat natural, adaptació a fototipus	Evitar impureses com Pb i As	Sintètics preferits

Mineral	Composició/grup	Funcions cosmètiques	Propietats	Riscos o precaucions	Forma natural vs sintètica
Òxid de zinc	ZnO	Filtre solar inorgànic, protector cel·lular	UVA blocker, segur, no penetra profundament, compatible amb pells sensibles	Risc potencial inhalat com nanopartícula; pot acumular-se a teixits; ús prohibit en aerosols	Principalment sintètic, estructura més eficient wurtzita Revestit de sílice o alumini
Diòxid de titani	TiO ₂	Filtre solar inorgànic, pigment, semiconductor	Protecció UVB i UVA2, bon dispersor de llum. Segur per a pell sensible, no penetra profundament	Carcinògen per inhalació, genera ROS en presència d'aigua i llum UV. Més citotòxic i genotòxic que ZnO	Sintètic a partir d'ilmenita Fase rútil molt estable Revestit per reduir toxicitat

Taula 2: Resum dels minerals emprats en els fotoprotectors. Taula d'elaboració pròpia

9. DIFRACCIÓ DE RAIGS X

9.1 Teoria de la difracció de raigs X

La difracció de raigs X (DRX) és una tècnica que proporciona informació detallada sobre l'estructura cristal·lina de qualsevol sòlid cristal·lí, inclosos els minerals en terres i roques. Implica l'ús dels raigs X per a elaborar l'espai interatòmic dintre del cristall.

De manera resumida, la difracció és un fenomen que té lloc quan un feix de fotons de raigs X interacciona amb la matèria cristal·lina i genera feixos difractats per les diverses capes atòmiques o moleculars del cristall. Aquests raigs difractats pateixen interferències constructives²¹ o destructives²². Les interferències són constructives quan se sumen els efectes de dues ones en fase²³ i es compleix la Llei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \Theta$$

²¹ Interferència constructiva: superposició de dues ones que coexisteixen en el medi i temps, que sumen les seves amplituds (desplaçament màxim d'un punt respecte a la posició d'equilibri.)

²² Interferència destructiva: superposició de dues ones que resten les seves amplituds.

²³ Ones en fase: ones en el mateix cicle que es superposen.

on n és un nombre sencer, λ és la longitud d'ona dels raigs X, Θ l'angle d'incidència i d és la distància entre els plans de la xarxa cristal·lina.

Després de la difracció constructiva, els feixos difractats són captats amb un detector de raigs X, i es genera un patró de difracció en forma de gràfic que registra la intensitat en forma de pics i que és determinat per l'angle en què els feixos són desviats de la mostra.

En el cas de difracció destructiva, la Llei de Bragg no es compleix i, per tant, la intensitat del feix de raigs X és baixa per a generar un pic.

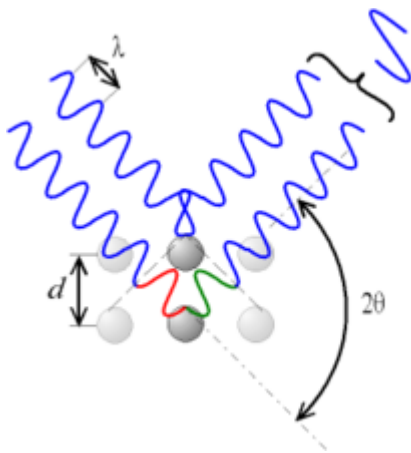


Fig. 47: Interferència constructiva

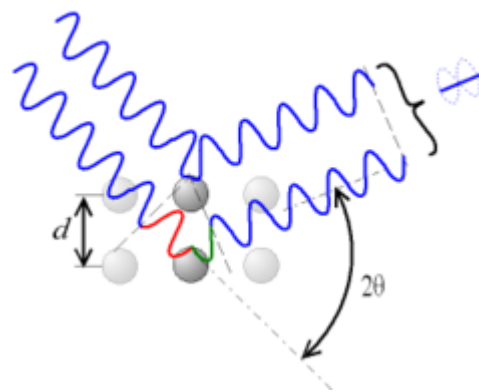


Fig. 48: Interferència destructiva

La interacció dels raigs X amb els àtoms d'un mineral aporta informació sobre l'espaiat entre plans del material, és a dir, produeix un diagrama de difracció característicament específic per a cada element cristal·lí o mineral. La difracció és com l'empremta de la fase cristal·lina que l'ha produït, sent una eina per a la seva identificació. Permet conèixer la microestructura, la mida i orientació dels cristalls.

És una potent tècnica per a identificar sòlids cristal·lins, fases cristal·lines pures o barreges. L'anàlisi de la posició, forma i intensitat de les reflexions aporta informació sobre la simetria del material, quantitat de defectes i mida dels dominis cristal·lins i percentatge de cada un d'ells a la mostra.

Quan s'analitza una mostra que conté diferents minerals, policristal·lina, la posició dels pics de cada mineral no varia en la barreja, però sí la seva intensitat (altura o àrea de pic). La intensitat d'un pic de difracció depèn de diferents factors, encara que el més important és la concentració del mineral en la barreja (major concentració, major

alçada del pic). Un altre factor a considerar és la seva capacitat reflectant (per a una mateixa concentració, a major poder reflectant, menor intensitat).

La difracció de raigs X pot generar problemes de resolució quan un mineral té una concentració menor al 3-5%, per la qual cosa no pot ser quantificat amb exactitud. La tècnica és limitada i a vegades, cal complementar l'estudi amb altres tècniques com la fluorescència de raigs X per a detectar elements minoritaris o Microscopi electrònic per a identificar minerals accessoris.

La informació en forma de gràfica que proporciona la difracció és àmplia. L'anàlisi del perfil i intensitat dels pics, la posició de cada un d'ells en el diagrama de difracció i la presència de fases amorfes, s'esquematitzen en la figura següent:

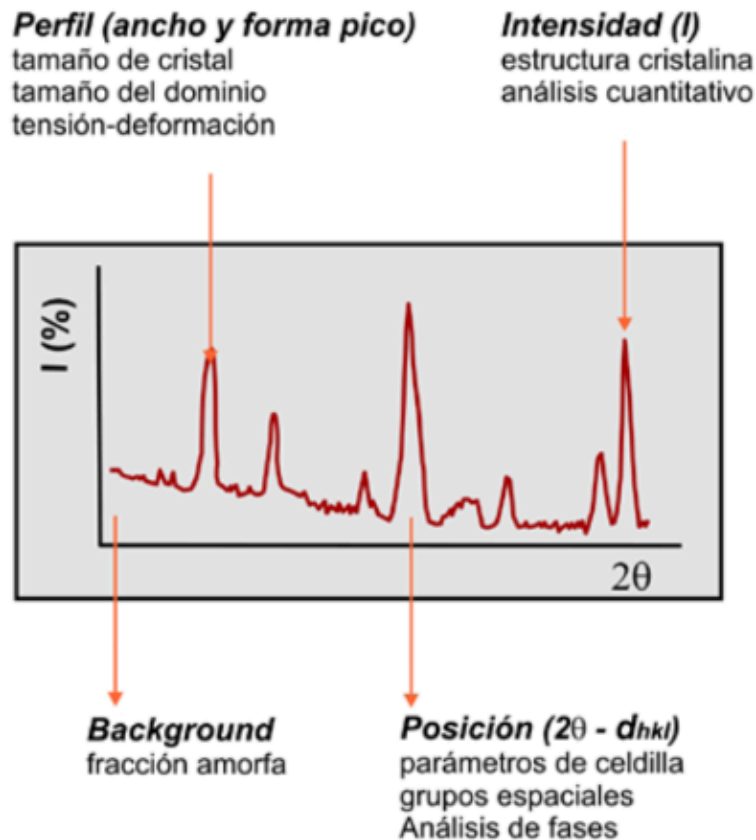


Fig. 49: Gràfica de difracció de raigs X

Hi ha diferents mètodes d'identificació basats en la difracció de raigs X, així com de software específic i comercial.

Entre els mètodes més estesos de difracció estan:

- o Mètode de fitxes PDF (Powder Diffraction File), que requereix el coneixement aproximat dels possibles minerals que es trobaran a la mostra.
- o Mètode Hanawalt, que es basa en contrastar els valors dels espaiats i de les intensitats dels pics més alts de diagrama de la fase cristal·lina que es vol identificar, amb els recollits en la base de dades PDF.

Recentment, s'han desenvolupat bases de dades online gratuïtes com:

- o Webmineral: conté informació general de cada mineral, les taules cristal·logràfiques, estructures cristal·lines de difracció de raigs X amb el mètode de pols cristal·lí, composició química, propietats òptiques i físiques, classificació mineral i imatges dels minerals en mostra de mà.
- o Web de l'Associació Mineralògica Americana (AMS): és una base molt completa però no tan intuïtiva com la webmineral.

9.2 Aplicació de la difracció de raigs X per a l'estudi de minerals en cosmètics

La difracció de raigs X pot ser utilitzada per analitzar la composició de certs cosmètics. No identifica tots els components de la fórmula cosmètica (compostos orgànics no cristal·lins com olis, emulsionants o colorants) però és útil especialment per als ingredients que presenten una estructura cristal·lina. Permet estudiar els següents aspectes:

1. Estructura cristal·lina dels ingredients minerals. La DRX permet identificar els components minerals en pols, com el talc, mica, sílice, òxids metàl·lics com l'òxid de zinc o el diòxid de titani presents als protectors solars com hem vist, ja que tenen estructures cristal·lines.

Aquells cosmètics en forma de pols, com els pols compactes, ombra d'ulls, bases en pols o fotoprotectors en pols, poden ser estudiats amb DXR per a identificar l'estructura dels cristalls presents i com interactuen entre si, si formen fases mixtes o hi ha alteracions en l'estructura cristal·lina. Informació que pot ser rellevant per exemple, per a conèixer la estabilitat d'un fotoprotector al llarg del temps.

2. Forma o fase cristal·lina. Permet verificar que els components minerals estan en les fases cristal·lines desitjades per a garantir les propietats buscades en el producte. Per exemple, el diòxid de titani es pot presentar en diferents formes cristal·lines, anatasa, rútil o brookita que tenen propietats físiques i òptiques diferents. Identificar la fase cristal·lina predominant aportarà informació de les característiques del producte.

Ajuda a analitzar com els ingredients actius o excipients s'organitzen a escala molecular en una fórmula cosmètica. Això és d'especial importància en productes que contenen polímers²⁴ cristal·lins o nanomaterials.

²⁴ Polímer: macromolècula constituïda per cadenes d'unitats més simples anomenades monòmers, unides per enllaços covalents.

Alguns ingredients dels cosmètics poden ser amorfs, és a dir sense una estructura ordenada, com és el cas dels polímers. La DRX permet identificar la proporció de materials cristal·lins versus amorfs, cosa que pot influir en la textura o consistència del producte, en la capacitat de dispersar els raigs UV i en la seva durabilitat.

3. Mida de les partícules. Per altra banda, encara que la DRX no és la tècnica més apropiada per a mesurar la mida de les partícules, indirectament pot donar una idea de la granulometria dels compostos cristal·lins. Per a partícules molt petites, nanopartícules, pot presentar limitacions.
4. Qualitat i puresa dels ingredients. La DRX pot utilitzar-se per valorar la puresa dels ingredients i detectar contaminants que puguin afectar a la qualitat final del producte.
5. Dispersió dels minerals en la fórmula. Això és important per assegurar que els ingredients estan distribuïts de manera uniforme i que el producte final tingui un bon rendiment constant.

En definitiva, la DRX és una eina que permet l'anàlisi dels minerals en productes cosmètics. Pot determinar l'estructura cristal·lina i les fases presents, la mida dels cristalls, la puresa dels ingredients i la dispersió dels minerals en la fórmula. Aquest tipus d'anàlisi és clau per a comprendre el comportament dels protectors solars en termes de seguretat, eficàcia, estabilitat, interacció entre ingredients i el resultat estètic del producte.

10. PRÀCTICA DE DIFRACCIÓ PER RAIGS X

La part experimental d'aquest treball s'ha fet als laboratoris de la Facultat de Biociències de la Universitat Autònoma de Barcelona gràcies al programa Argó. Una sessió pràctica conjunta amb dos alumnes més de batxillerat, que també feien el seu treball de recerca sobre els minerals en els cosmètics, va possibilitar analitzar amb un aparell de difracció de raigs X diferents productes cosmètics, amb la finalitat d'identificar i quantificar la seva composició mineral.

Prèviament a aquesta sessió pràctica es va dur a terme una reunió conjunta per tal de decidir quins productes s'analitzarien. Es va acordar que cada alumne aportaria 3 o 4 productes el dia de la pràctica i que els resultats de l'anàlisi es podrien compartir. Finalment, es va optar per onze mostres: tres fotoprotectors, dues bases de maquillatge (una amb factor de protecció i l'altre sense) i sis ombres d'ull de tres colors diferents (verd, lila i carabassa), una de gamma alta i una de baixa per cada color.

Aquest estudi se centrarà en l'anàlisi mineral dels fotoprotectors i en la base de maquillatge amb protecció solar. Però, com que és probable trobar minerals comuns amb altres cosmètics, com ara ombres d'ulls o bases de maquillatge convencionals, també serà objecte d'estudi identificar els minerals que donen volum, textura, o color a

aquests productes, i determinar si coincideixen o no amb els emprats en els fotoprotectors, així com les quantitats en què es presenten.

D'altra banda, s'observarà si els filtres solars físics, principi actiu dels fotoprotectors, també s'inclouen com a ingredient en maquillatges, encara que probablement amb una funció diferent de la de protegir del sol, i per això, amb una presència menor.

Compartir els resultats dels onze productes dona una major representativitat dels minerals en la cosmètica, tot i que aquest treball s'enfoca en els fotoprotectors.

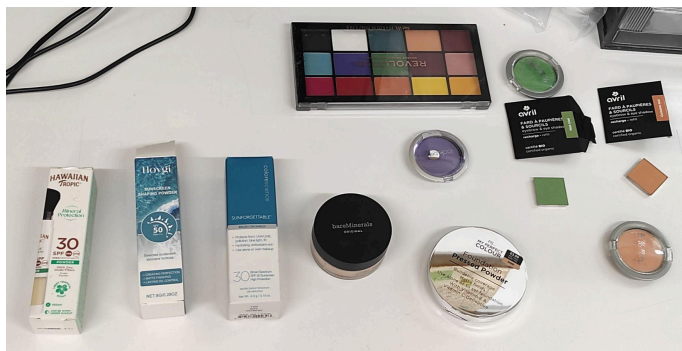


Fig. 50: Productes analitzats

10.1 Selecció de mostres

Criteris de selecció

A l'hora de decidir quins fotoprotectors seleccionar per a l'anàlisi, es van establir una sèrie de criteris. Es va tenir en compte que el producte complís les característiques per ser analitzat amb DRX i que les mostres fossin representatives de les diferents variables o aspectes que valorem en comprar aquest tipus de producte.

Els criteris de selecció han estat els següents:

1. Productes comercialitzats com a minerals.

Aquest enfocament es basa en la necessitat d'analitzar formulacions que facin servir filtres físics, com l'òxid de zinc o el diòxid de titani, en lloc de filtres químics.

Encara que moltes vegades el mateix nom del producte indica si porta filtres minerals, s'ha revisat la llista d'ingredients que apareix a l'embalatge o a la pàgina web del fabricant, per obtenir la seva composició mineral declarada segons la nomenclatura estàndard INCI. Els productes genèrics que no especifiquen els seus ingredients, tot i anunciar-se com a minerals, han estat descartats.

A més, a part dels filtres físics, també s'ha valorat la presència d'altres minerals que se solen utilitzar en cosmètics, com és el talc o mica.

2. Productes en format de pols solta.

Com que la difracció de raigs X és una tècnica que només permet analitzar materials sòlids cristal·lins, es van descartar des del principi fotoprotectors en format loció, crema, gel o esprai. Per aquest motiu, es va optar pels fotoprotectors en pols, i dins d'aquest grup, específicament pels fotoprotectors en pols solta i no en pols compacta per una simple raó: els productes en pols compacta sovint contenen olis, ceres, silicones i altres agents aglutinants que permeten mantenir la consistència del producte compacte. Aquests components orgànics poden interferir en la difracció de raigs X, ja que no són cristal·lins i poden dificultar o fins i tot impedir una correcta identificació de les fases minerals presents. En canvi, els fotoprotectors en pols solta presenten una composició més rica en ingredients inorgànics. Aquesta característica els fa molt més adequats per a l'anàlisi mitjançant DRX, pel fet que permet obtenir difractogrames més nets i amb pics ben definits.

3. Diversitat de gammes.

Un altre dels aspectes a tenir en compte va ser el preu en relació amb les característiques o prestacions del producte, és a dir, la qualitat del producte. Encara que no necessàriament un producte de cost elevat correspon a una qualitat bona, es va procurar escollir productes de diferents gammes en funció del seu preu i la informació disponible sobre el producte. Així, es va optar per un de preu més elevat que s'associa a gamma alta i a bona qualitat, un altre de gamma mitjana i un altre molt més assequible que posa en dubte una qualitat òptima. D'aquesta manera, es podria observar si les diferències de cost es reflecteixen en la qualitat i seguretat del producte des del punt de vista dels seus ingredients minerals.

4. Diferents factors de protecció.

També es va considerar el factor de protecció solar, seleccionant productes amb diferents nivells de protecció, per tal d'estudiar si existeix una relació entre el valor d'SPF i la concentració de filtres minerals utilitzats, com el diòxid de titani o l'òxid de zinc.

5. Productes amb color.

El darrer criteri que es va considerar va ser la presència o absència de pigment, ja que alguns productes actuen com a fotoprotectors amb color, mentre que d'altres no aporten color. Això permet analitzar els possibles pigments que poden tenir, com òxids de ferro.

Fotoprotectors minerals seleccionats

La universitat va oferir la possibilitat d'analitzar un màxim de quatre productes, fet que va portar a triar-los de manera estratègica.

Valorats els productes que hi ha al mercat, es van escollir tres fotoprotectors minerals en pols solta (un de gamma alta, un de gamma mitjana i un de gamma baixa) i una base de maquillatge mineral en pols solta amb factor de protecció solar.

De manera resumida, dos dels fotoprotectors tenen un SPF de 30, però un té un preu elevat comparat a l'altre, cosa que permetrà comparar entre gamma alta i mitja per a una mateixa protecció solar. El tercer fotoprotector, amb un valor SPF alt de 50, sorprenentment i contràriament, té el preu més baix dels tres i es ven en plataformes com Amazon de poc reconeixement dels seus productes i, per tant, es considera de gamma baixa. I, la base de maquillatge amb un SPF de només 15, servirà per esbrinar si un producte de maquillatge amb funció protectora presenta similituds o diferències respecte als fotoprotectors específics. Dels quatre productes, tres aporten color. El fotoprotector de gamma baixa és l'únic que s'adapta a tots els colors de pell.

Aquesta tria de productes de tres valors diferents de SPF, distintes gammes i amb color o sense, ha estat pensada per dur a terme una comparació centrada en la formulació dels productes, analitzant les diferències en els components minerals i valorant quin impacte poden tenir en l'eficàcia fotoprotectora, en la seguretat i la qualitat del producte.

A continuació es presenten els quatre productes escollits, amb la informació que aporta el fabricant, distribuïdor o venedor final sobre el producte.

- **Base de maquillatge Bare Minerals, Original Loose Powder Foundation SPF 15.**

Aquesta base amb color lliure de filtres químics, és una icona del maquillatge mineral, premiada diverses vegades com a millor base en pols solta. De fet, Bare Minerals és la marca pionera en maquillatge mineral, i els seus productes són venuts internacionalment en les més conegudes cadenes de cosmètics i botigues online.

El seu fabricant assegura estar formulada amb només 5 ingredients minerals: 25% de diòxid de titani, òxid de zinc, oxiclorur de bismut²⁵, mica i òxids de ferro (CI 77491, CI 77492, CI 77499). La marca presumeix d'utilitzar minerals purs i no fer ús d'additius innecessaris, aglutinants o talc.

Protegeix dels nocius raigs UVA/UVB i bloqueja immediatament l'absorció d'aquests a la pell.

Bare Minerals té gammes de productes molt àmplies que van des de preus baixos a molts alts. Aquest producte és considerat gamma mitjana.

²⁵ Oxiclorur de bismut: compost inorgànic d'origen mineral utilitzat com a pigment blanc. Mineral bismoclit a la naturalesa.



Fig. 51: Base Bare Minerals

- **Colorescience Sunforgettable-pols en brotxa amb protecció solar SPF 30 en to Tan.**

És l'únic protector solar en pols recomanat per The Skin Cancer Foundation, i és venut com totalment mineral. Segons el fabricant protegeix dels raigs UVA/UVB, de la contaminació, de la llum blava i de la llum infraroja, i a més aporta color. Inclou antioxidants que el fan considerar un bon producte.

El producte està compost pels següents ingredients: Mica, Zinc Oxide, Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer, Dimethiconol /Propylsilsequioxane/Silicate Crosspolymer, Methicone, Maltodextrin, Silica, Glycerin, Lycopodium Clavatum Extract, Sodium Hyaluronate, Vitis Vinifera Seed Extract, Camellia Sinensis Leaf Extract, Quercus Robur Wood Extract, Imperata Cyclindrica Root Extract, Aqua, Caesalpinia Spinosa Fruit Pod Extract, Helianthus Annuus Sprout Extract, Triethoxycaprylylsilane, Iron Oxides (CI77491, CI 77492, CI 77499).

Els components d'origen mineral presents al fotoprotector són: mica, 22,5% d'òxid de zinc, sílice i òxids de ferro (CI77491, CI 77492, CI 77499).

Amb un preu elevat, ha estat comprat directament a través de la distribuïdora oficial que la marca Colorescience té a Espanya, per assegurar l'autenticitat del producte, ja que procedeix dels Estats Units, i únicament està en venda en clíniques dermatològiques.

Valorada tota la informació és considerat un fotoprotector de gamma alta en aquest estudi.



Fig. 52: Fotoprotector Colorescience

- **Hawaiian Tropic Mineral Brush, de SPF 30.**

La seva publicitat informa que proporciona protecció mineral UVA/UVB alhora que dona color a la pell. Té un 100% de filtres d'òxid de zinc, i no conté filtres químics ni parabens. A més, conté antioxidants.

És un dels fotoprotectors en pols més comercialitzats i populars del mercat, recomanat com a opció assequible en diverses llistes de dermatòlegs i publicacions de bellesa. Es ven a botigues de cosmètics com Druni, Primor, o Sephora, que responen de la qualitat dels seus productes i es troba també a plataformes de venda online com Amazon de qüestionable reputació dels seus productes.

Els seus ingredients són els següents: Calcium Aluminum Borosilicate, Silica, Zinc Oxide (nano), Ethylhexylglycerin, Sodium Dehydroacetate, Parfum, Maris Sal, Ceramide NP, Ascorbyl Palmitate, Caprylic/Capric Triglyceride, Triethoxycaprylylsilane, Passiflora Incarnata Fruit Extract, Plumeria Acutifolia Flower Extract, Psidium Guajava Fruit Extract, Mangifera Indica Fruit Extract, Carica Papaya Fruit Extract, CI 77492, CI 77499, CI 77491.

Conté els components d'origen mineral: calcium aluminum borosilicate²⁶, silica, un 24,5% d'òxid de zinc (nano) i òxids de ferro (CI77492, CI 77499, CI 77491).

Per totes aquestes consideracions i perquè té un preu molt raonable, és considerat en aquest estudi un producte de gamma mitjana.

²⁶ Calcium aluminium borosilicate: espessidor d'origen mineral. Es presenta en forma de pols brillant, compost per minúscules partícules de vidre brillant.



Fig. 53: Fotoprotector Hawaiian Tropic

- **Hoygi Sunscreen Shaping Powder, de SPF 50.**

Aquest producte, de pols mineral lleuger i translúcid, ofereix en la seva publicitat protecció pels raigs UV, amb un PA+++ . Resistent a l'aigua i a la suor, s'adapta a tots els tons de pell. No aporta color.

A part dels ingredients d'origen mineral talc, diòxid de titani, òxid de zinc i mica, també conté glicerina.

Es ven únicament en plataformes online i té un preu molt baix tenint en compte les seves característiques. Això qüestiona el producte, i serà considerat un producte de gamma baixa.



Fig. 54: Fotoprotector Hoygi

10.2 Material

Per poder dur a terme la difracció de raigs X, primer de tot, s'han de preparar les mostres per a cada producte, i per això es fan servir els següents materials:

1. Porta mostres. Suport on es col·loca la pols per poder-la analitzar amb l'equip de difracció de raigs X. Consta de dues parts, un disc petit amb una cavitat al mig on es posa la mostra i una coberta o tapa que serveix per tancar la mostra.
2. Muntador. Base on es col·loca el porta mostres. És una mena de dispositiu que permet treballar amb comoditat i precisió. Ajuda a estabilitzar el porta mostres perquè no es mogui mentre s'afegeix la pols i a més, té una forma específica que encaixa perfectament amb el porta mostres, garantint així que el pols quedi correctament compactat.
3. Espàtula. Utensili per manipular petites quantitats de mostra.
4. Bloc de pressió. Eina que s'utilitza per adherir la mostra un cop col·locada al porta mostres.
5. Alcohol i paper de neteja. Es fa servir per a netejar el material després de la preparació de cada mostra.
6. Retolador. Serveix per anomenar cada mostra.



Fig. 55: Porta mostres



Fig. 56: Muntador



Fig. 57: Espàtula i bloc de pressió

Un cop preparades les mostres, l'anàlisi mineral es fa amb un difractòmetre de RX i el programa informàtic High Score Plus.

10.3 Metodologia

Preparació de la mostra

Per a l'anàlisi d'un producte amb el difractòmetre de raigs X es requereix la preparació de la mostra seguint un procediment establert. L'objectiu és presentar el pols de forma plana, homogènia i sense orientació preferencial, és a dir, sense presentar preferència per certes direccions, posicions o relacions espacials. A continuació es descriu l'ordre dels passos a seguir:

1. El primer de tot, abans de començar, és tenir la seguretat que tot el material està net, en condicions per a ser utilitzat.
2. Revisat el material, el disc del porta mostres que té la cavitat circular es col·loca sobre el muntador. Amb l'ajuda de l'espàtula s'agafa una petita quantitat de la mostra en pols i es disposa dins de la cavitat del disc (normalment es necessiten entre 0,5 i 1 gram de mostra).
3. La pols es distribueix de manera uniforme dins la cavitat i, un cop aquesta és plena, s'utilitza un bloc de pressió per adherir la mostra, amb l'objectiu d'obtenir una superfície llisa, ferma i uniforme, essencial per a una bona difracció.



Fig. 58: Preparació de la mostra Bare Minerals

4. Verificat que la mostra està ben adherida, però no compactada i que no hagi quedat massa producte sobrant al voltant, es col·loca el tap o coberta del porta mostres per mantenir la mostra protegida durant l'anàlisi.
5. Es retira la mostra del muntador i amb un retolador s'anomena amb unes sigles per a identificar-la.

Obtinguda la primera mostra, es procedeix a netejar acuradament tot l'espai i material emprat fent servir paper i alcohol per eliminar qualsevol resta de pols i evitar la

contaminació creuada entre mostres. Tot seguit, es repeteix metòdicament el mateix procediment de preparació per cadascuna de les deu mostres restants.



Fig. 59: Les onze mostres preparades

Una vegada totes les mostres que volem analitzar estan preparades, es col·loquen en un suport seguint un ordre establert que es registra en una taula de dades (Taula 3). El suport està numerat de dalt a baix, de manera que la mostra número u és la que es col·loca primer, a dalt de tot i la mostra número onze queda a baix de tot.

		Producte	Nom de la mostra	Ordre
<u>Ombres d'ull</u>	Gamma alta	Avril mint irisé (verd)	CV-A	1
	Gamma baixa	Julia, color verd	CV-B	2
	Gamma alta	Avril curcuma mat (taronja)	CC-A	3
	Gamma baixa	Julia, color taronja	CC-B	4
	Gamma alta	Revolution, color lila	CL-A	5
	Gamma baixa	Lookbel, color lila	CL-B	6
<u>Bases</u>	Base sense SPF	Foundation pressed powder	B	7
	Base amb SPF	Base Bare Minerals	BF	8
<u>Fotoprotectors</u>	Gamma alta	Colorescience	F-A	9
	Gamma mitjana	Hawaiian Tropic	F-M	10
	Gamma baixa	Hoygi	F-B	11

Taula 3: Ordre de les mostres a analitzar. Taula d'elaboració pròpia



Fig. 60: Suport amb les onze mostres

Finalment, el suport s'introdueix a l'aparell de difracció de raigs X (model X'PERT PRO), i un cop es té la seguretat que la porta està ben tancada, es posa en marxa. El difractòmetre comença agafant la mostra de dalt del suport, la número u. Triga una mitja hora aproximadament en analitzar cada mostra i els resultats van apareixent a la pantalla d'un ordinador en forma de gràfica, coneguda com a difractograma. Aquesta gràfica, posteriorment serà interpretada mitjançant el programa informàtic anomenat High Score Plus amb una base de dades que conté patrons de referència d'un gran nombre de fases cristal·lines.

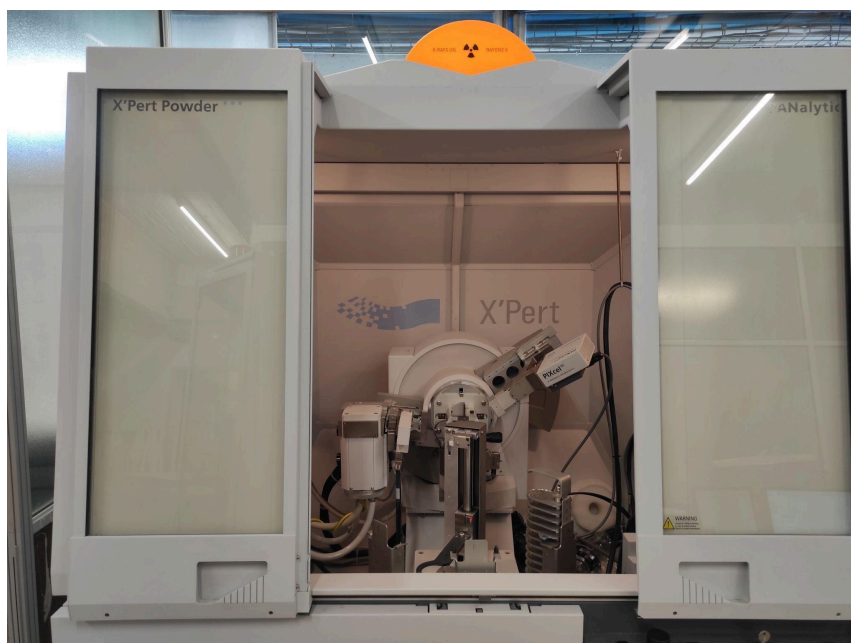


Fig. 61: Difractòmetre de la UAB



Fig. 62: Mostres introduïdes al difractòmetre

Anàlisi de la mostra

La difracció de raigs X és una tècnica experimental que consisteix en l'emissió d'un feix de raigs X i la recepció dels raigs difractats per un detector a la vegada que es va variant l'angle d'incidència per a calcular la simetria del cristall i posteriorment assignar les distàncies entre els àtoms de les xarxes cristal·lines, obtenint les fases cristal·lines.

La gràfica obtinguda amb la difracció amb raigs X, el difractograma, consisteix en una sèrie de pics distribuïts al llarg de l'eix horitzontal (abscisses) que representa l'angle 2θ ²⁷ (theta). Els pics corresponen als plans cristal·lins de les substàncies presents, i cada substància cristal·lina té un patró únic de pics. La posició angular de cada pic o angle 2θ , està directament relacionada amb les distàncies interplanars²⁸ del material analitzat. L'eix vertical indica la intensitat del senyal difractat o "counts" i està relacionada amb la quantitat d'àtoms que contribueixen al pla cristal·lí. També reflecteix l'orientació preferent dels cristalls.

L'amplada del pic a mitjana altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) proporciona informació sobre la mida dels cristalls i possibles deformacions en la xarxa. Un pic estret indica cristalls ben formats i amb baix estrès intern, un pic ample pot indicar cristalls molt petits o material parcialment amorf.

A partir d'aquest diagrama podem identificar la composició mineralògica d'una determinada mostra cristal·lina i realitzar una estimació quantitativa obtenint una proporció dels materials.

²⁷ Angle 2θ : angle entre els feixos incidents i difractats. És la meitat de l'angle de difracció θ , angle entre el feix incident i el pla cristal·lí que produeix la difracció.

²⁸ Distàncies interplanars: distància entre els plans de la xarxa cristal·lina de la mostra. Paràmetre estructural o valor (d) a la llei de Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta$.

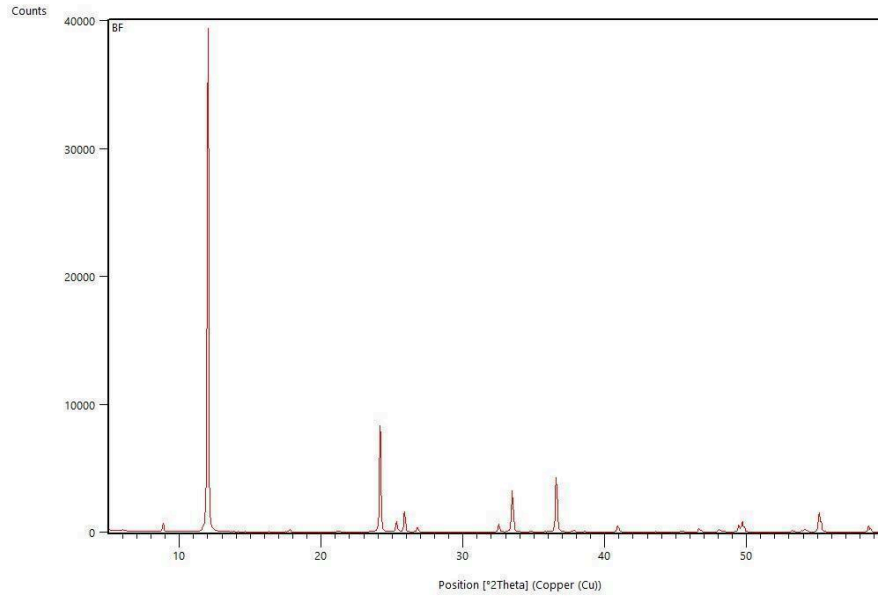


Fig. 63: Captura de pantalla d'una gràfica obtinguda amb la DRX

Per poder començar a realitzar la interpretació dels difractograms primer cal fer algunes correccions, com eliminar o ajustar el fons, per evitar errors en la interpretació. El fons és una línia base contínua, que pot ser recta o corba i, que s'estén al llarg de la part inferior del gràfic, just per dalt de l'eix horitzontal, sobre la qual se situen els pics. La línia base baixa indica que la mostra és principalment cristal·lina (poc senyal amorf). Una vegada el fons ha sigut corregit, ja es poden analitzar els pics.

Les línies verticals grogues situades a la part superior de la gràfica indiquen les posicions teòriques dels pics més rellevants. Pics extremadament intensos indiquen plans cristal·lins dominants a la mostra.

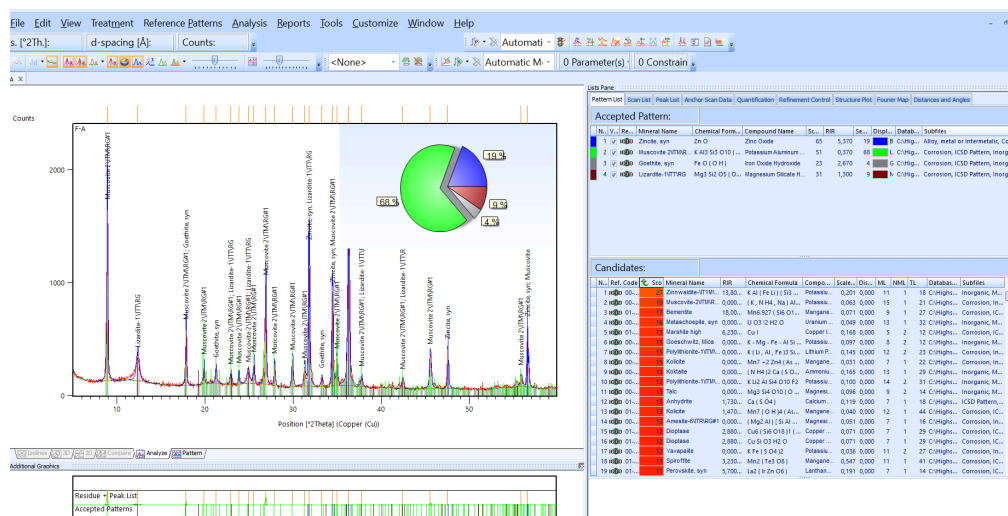


Fig. 64: Captura de pantalla del Programa High Score Plus

El programa compara els diversos pics amb les bases de dades cristal·logràfiques que té integrades i, a partir d'aquesta comparació, suggereix possibles fases candidates que coincideixen amb els pics.

Si sobre les línies verticals grogues hi ha unes petites fletxes negres, aquestes indiquen que el pic sobre el qual se situen encara no ha sigut identificat. Si la fletxa desapareix, aquell pic ja ha sigut identificat i ja se sap de quin mineral es tracta.

10.4 Resultats

Difractogrames dels quatre productes de protecció solar

A continuació es mostren els resultats de l'anàlisi amb difracció de raigs X dels quatre productes de protecció solar.

Per a cada producte es presenten dues imatges. La primera correspon al difractograma que elabora l'aparell de manera immediata. La segona imatge és la interpretació del difractograma amb el software High Score Plus on s'identifiquen els minerals i fases cristal·lines presents al producte. Un diagrama de sectors al marge superior dret representa el percentatge aproximat amb què cada mineral està present a la mostra.

Base Bare Minerals

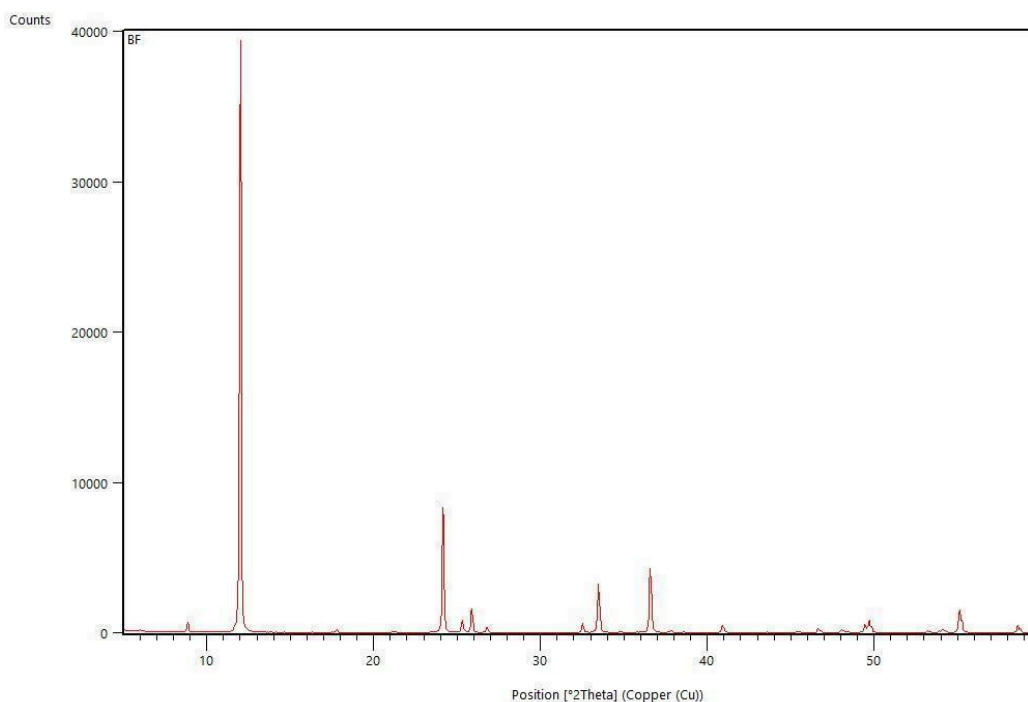


Fig. 65: Difractograma immediat de la Base Bare Minerals

Una anàlisi preliminar del difractograma d'aquest producte permet apreciar la posició baixa de la línia base, indicatiu de què la mostra és principalment cristal·lina (poc senyal amorf).

S'observa també que hi ha un pic extremadament intens a prop dels 10 graus, que es pot atribuir a un pla cristal·lí dominant en l'estructura de la mostra.

Altres pics secundaris entre 20 i 60 són reflexions addicionals d'altres plans de la mateixa fase o de fases en menor quantitat.

Composició percentual resultant d'una primera interpretació: 59'6% moscovita, 12'1% bismoclitita, 10'1% goethita, 10'1% hematites, 3% quars, 3% zincita, 2% anatasa, <2% vermiculita.

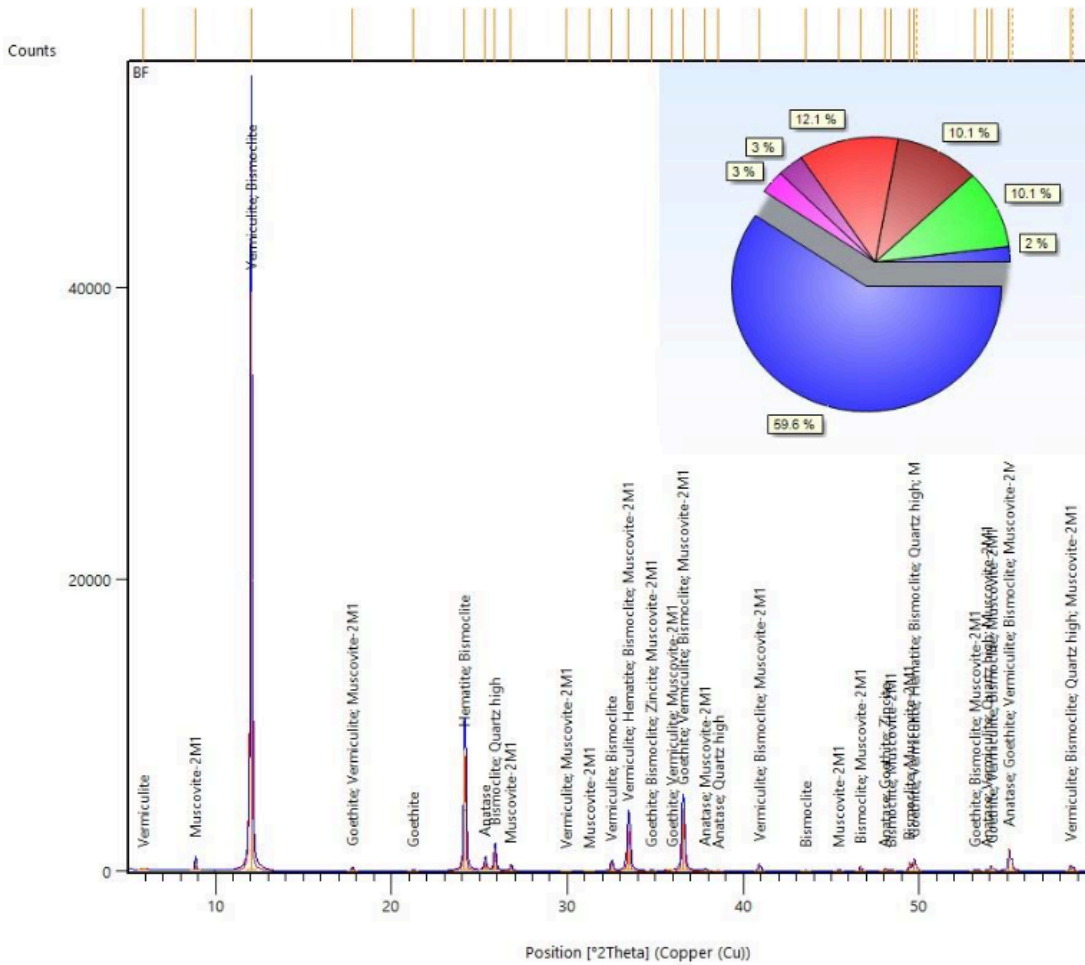


Fig. 66: Primera interpretació del difractograma de la Base BareMinerals

Composició percentual d'una segona interpretació: 70'3% moscovites (dues de lleugerament diferents), 12'9% zincita, 7'9% goethita, 3% hematites, 3% quars, 3% anatasa, <2% vermiculita.

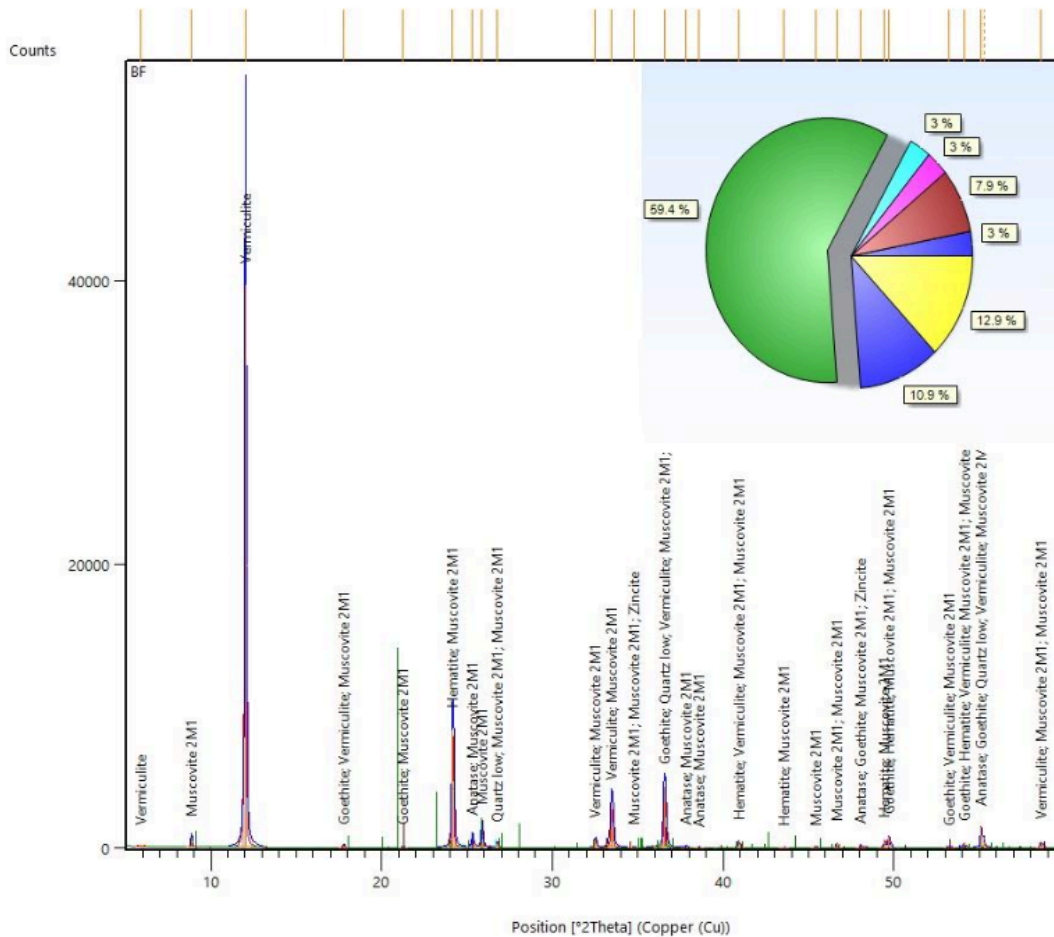


Fig. 67: Segona interpretació del difractograma de la Base Bare Minerals

Aquest difractograma ha portat a dos interpretacions quantitatives diferents. No semblen ser contradictòries en allò essencial, totes dues reconeixen la moscovita²⁹, un tipus de mica, com a fase dominant (60-70,3 % ,) i la majoria dels minerals coincideixen amb percentatges força similars, 3% de quars³⁰, 2-3% d'anatasa (TiO₂) i <2% de vermiculita³¹. Els òxids de ferro, goethita i hematites també s'identifiquen en totes dues interpretacions de manera consistent. En la primera interpretació, la

²⁹ Moscovita: és un mineral de la classe dels silicats que pertany a la vegada al grup de les miques aluminoses. És també coneguda com a mica blanca o mica potàssica pel color argentat i la seva brillantor nacrada.

³⁰ Quars: mineral molt comú compost de sílice (SiO₂) que pertany a la categoria dels òxids segons la classificació de Nickel Strunz. Per la classificació de Dana és considerat un tectosilicat.

³¹ Vermiculita: és un mineral que pertany als silicats. Està compost per minerals filosilicats hidratats que pertanyen al grup de les miques.

proporció relativa estimada es d'un 10% de goethita i un 10% de hematita, mentre que en la segona s'ha obtingut aproximadament un 8% de goethita i un 3% de hematita.

Les diferències més notables, són el percentatges assignats a la fase zincita (òxid de zinc) i bismoclitita. La primera interpretació identifica un 12% de bismoclitita i tan sols un 3% de zincita. La segona interpretació augmenta la fracció de zincita a un 13% i no detecta la bismoclitita³².

Totes dues interpretacions poden ser vàlides perquè tots els pics queden identificats, però els difractogrames no són concloents, caldria contrastar els resultats amb anàlisis químiques. Les interpretacions dels difractogrames poden diferir per diversos motius: fases cristal·lines que tenen pics solapats, el software pot subestimar o sobreestimar fases menors quan hi ha pics molt intensos com el situat als 12°, la correcció de l'orientació preferencial, la preparació de la mostra, o la presència de material amorf <2-3%. Tots són motius que poden variar la quantificació automàtica.

Malgrat que hi ha diferències entre les interpretacions possibles, la majoria de minerals són els mateixos i amb un percentatge força similar. Amb seguretat, es pot afirmar que la mostra està formada per moscovita, anatasa, goethita i hematites. Hi ha també vermiculita (o alguna altra argila similar), en una proporció molt petita. Probablement també hi ha quars i zincita, però aquests dos minerals no expliquen cap pic per ells sols en la majoria de models que s'han provat; per tant, segurament hi són, però no es pot saber del cert amb les dades obtingudes. L'anatasa i la zincita, els filtres físics, potser hi són tots dos o potser només està present l'anatasa. Pel que fa a la bismoclitita, no es pot dir amb total seguretat que hi sigui, perquè es poden assignar tots els pics a altres minerals sense necessitar-lo, igual que passa amb la zincita, però la interpretació més automatitzada amb el programa de software és amb bismoclitita.

³² Bismoclitita: La bismoclitita és un mineral oxohaluro de bismut amb la fórmula BiOCl. És la forma natural oxiclorur de bismut.

Fotoprotector Colorescience

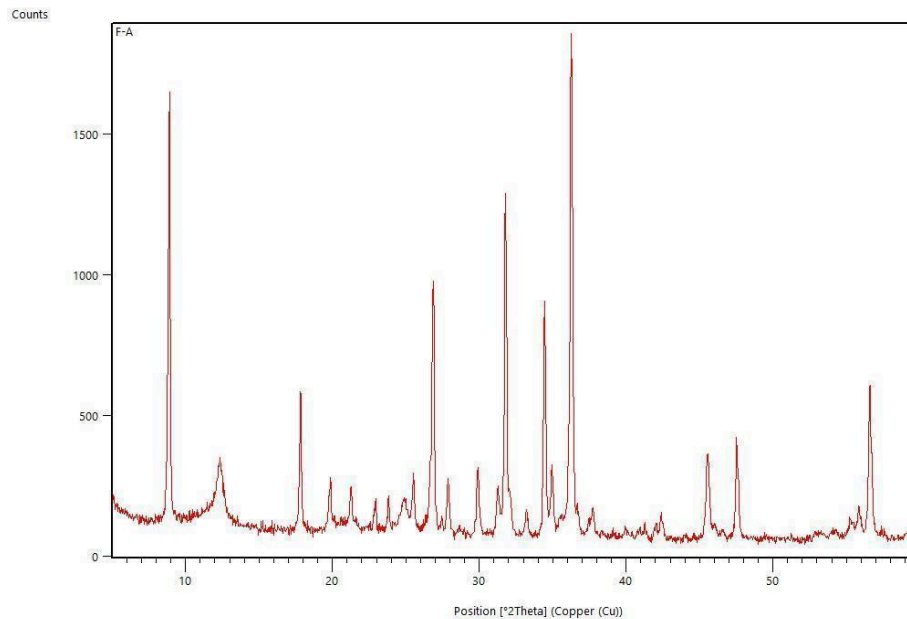


Fig. 68: Difractograma immediat del fotoprotector Colorescience

El difractograma obtingut mostra múltiples pics estrets ben definits. La presència de pics aguts, suggereixen que el material no és amorf, ni nanocristal·lí o de mida extremadament petita. El número i distribució de pics fa pensar en una diversitat de fases, ja que hi ha més pics dels que s'esperarien per a una sola fase simple.

Els pics més intensos es troben als 8°, 32° i 36°, cosa que podria correspondre a plans cristal·logràfics molt afavorits segons l'estructura.

Composició percentual resultant: 68% moscovita, 19% zincita, 9% lizardita, 4% goethita.

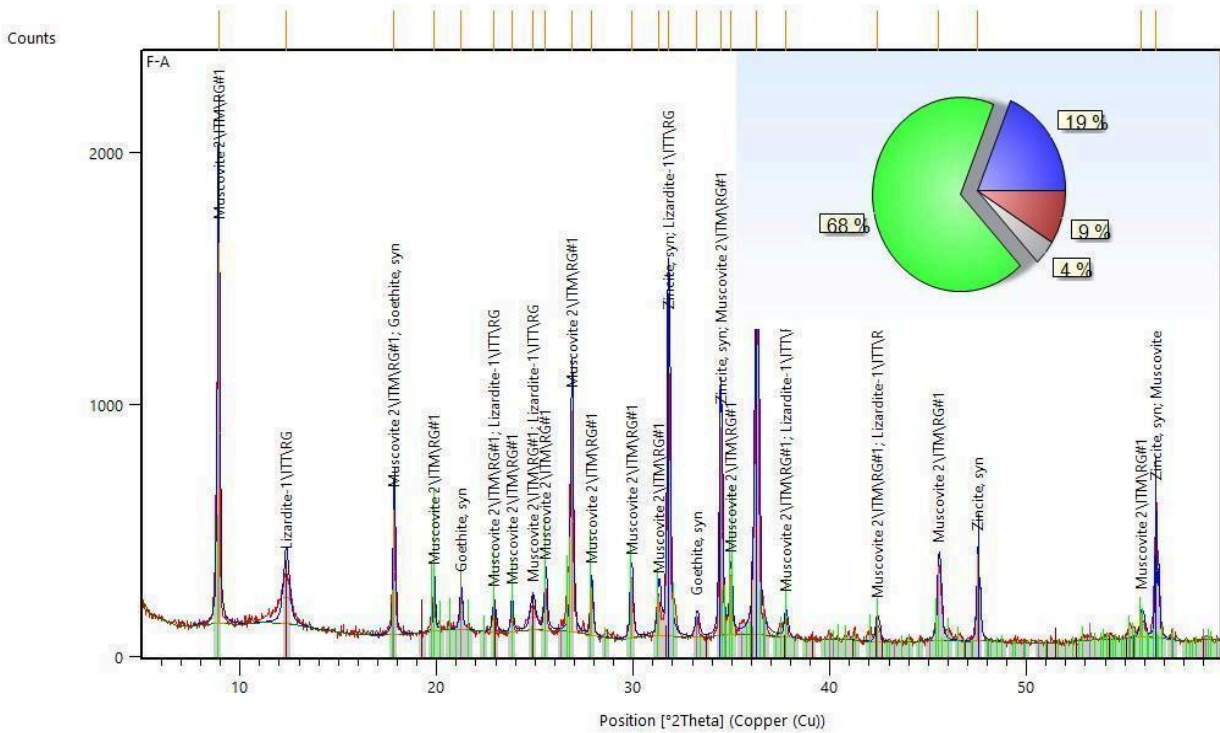


Fig. 69: Difractograma interpretat del fotoprotector Colorescience

Interpretada la gràfica i amb tots els pics corresponents a les vint-i-quatre línies grogues identificats, es pot afirmar que la mostra està composta majoritàriament per minerals fil·losilicats (moscovita i lizardita) amb una proporció del 68% i 9% respectivament.

Diversos pics importants, corresponen a la zincita, que amb un percentatge del 19% és el segon component més abundant. Aquesta fase cristal·lina apunta a la presència d'òxid de zinc sintètic, principi actiu clau del protector solar.

El 4% restant correspon a goethita, que suggereix condicions d'oxidació (òxid de ferro), possiblement inclòs com a pigment per ajustar el to o brindar cobertura addicional i com a protector enfront de la llum blava i visible.

Fotoprotector Hawaiian

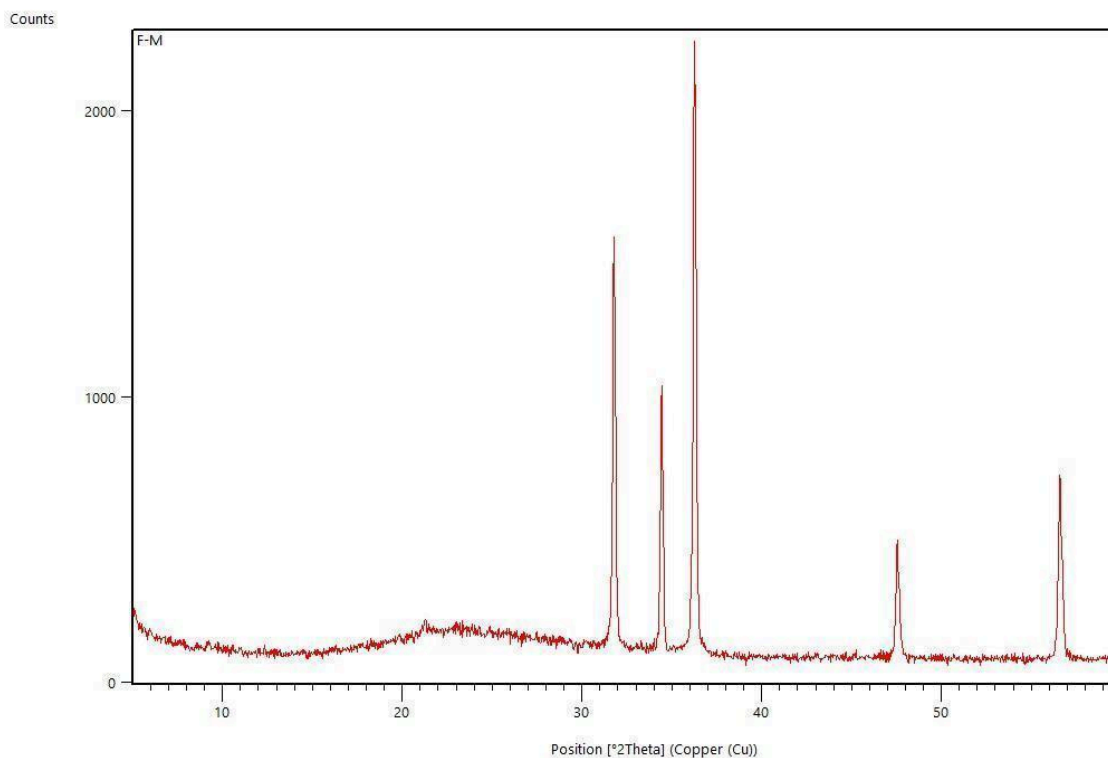


Fig. 70: Difractograma immediat del fotoprotector Hawaiian

Aquest difractograma amb menys pics que l'anterior, però intensos i definits, indica aparentment una major cristal·linitat, és a dir, els àtoms estan ordenats de manera periòdica i regular dins de la xarxa cristal·lina (estructura interna ben ordenada i estable).

Hi ha pocs pics dominants, i aquests es troben distribuïts a prop dels 32°, 34°, 36°, 47° i 56°. Aquest patró suggereix que podria tractar-se d'una única fase cristal·lina dominant o d'un material amb estructura molt simple.

El fons es troba una mica elevat i corbat als angles per sota dels 20°, el que fa pensar en la presència d'una matriu amorfa on es troba dispers el mineral inorgànic.

Composició percentual resultant: 100% zincita

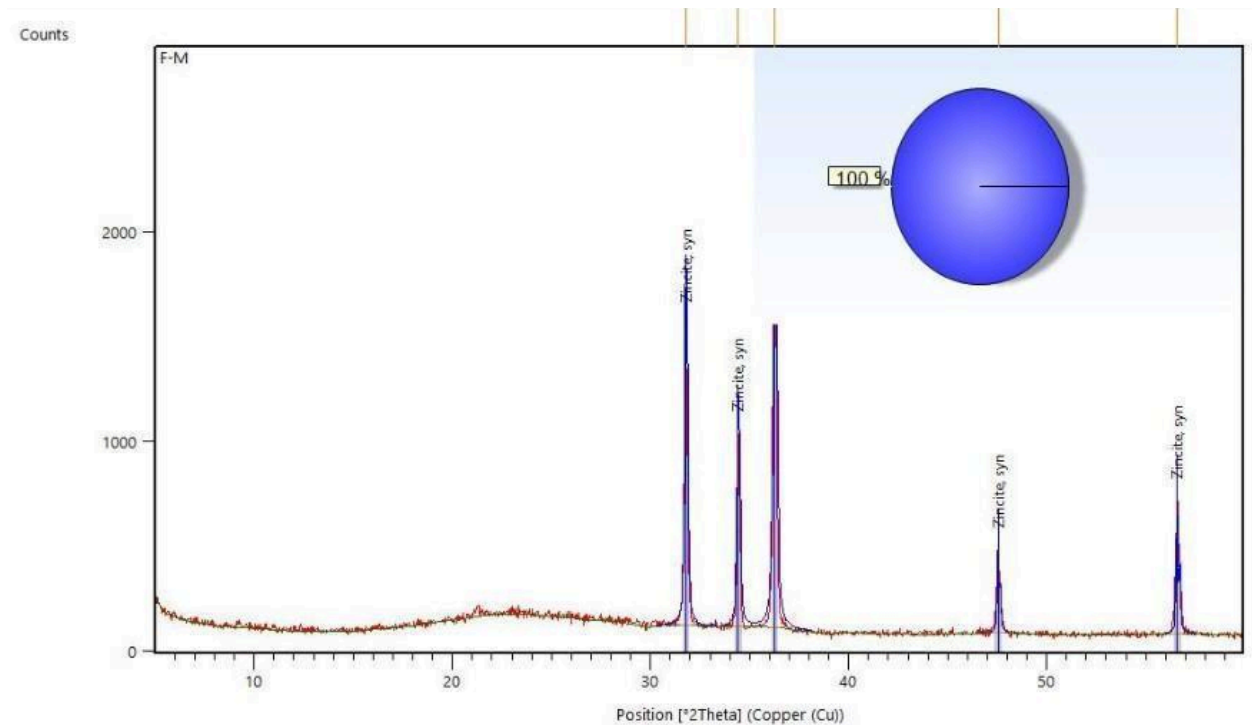


Fig. 71: Difractograma interpretat del fotoprotector Hawaiian

El difractograma interpretat pel software, amb un patró molt simple identifica una única fase per als cinc pics: zincita. Les posicions angulars dels pics més rellevants, són tots característics de l'estructura hexagonal de la zincita sintètica (ZnO), el principi actiu.

El gràfic de sectors indica que el 100% de les fases cristal·lines detectades són zincita, sense presència d'altres minerals. Cal remarcar que aquest 100% fa referència a les fases cristal·lines identificades en volum relatiu del producte i no al pes total del producte.

Fotoprotector Hoygi

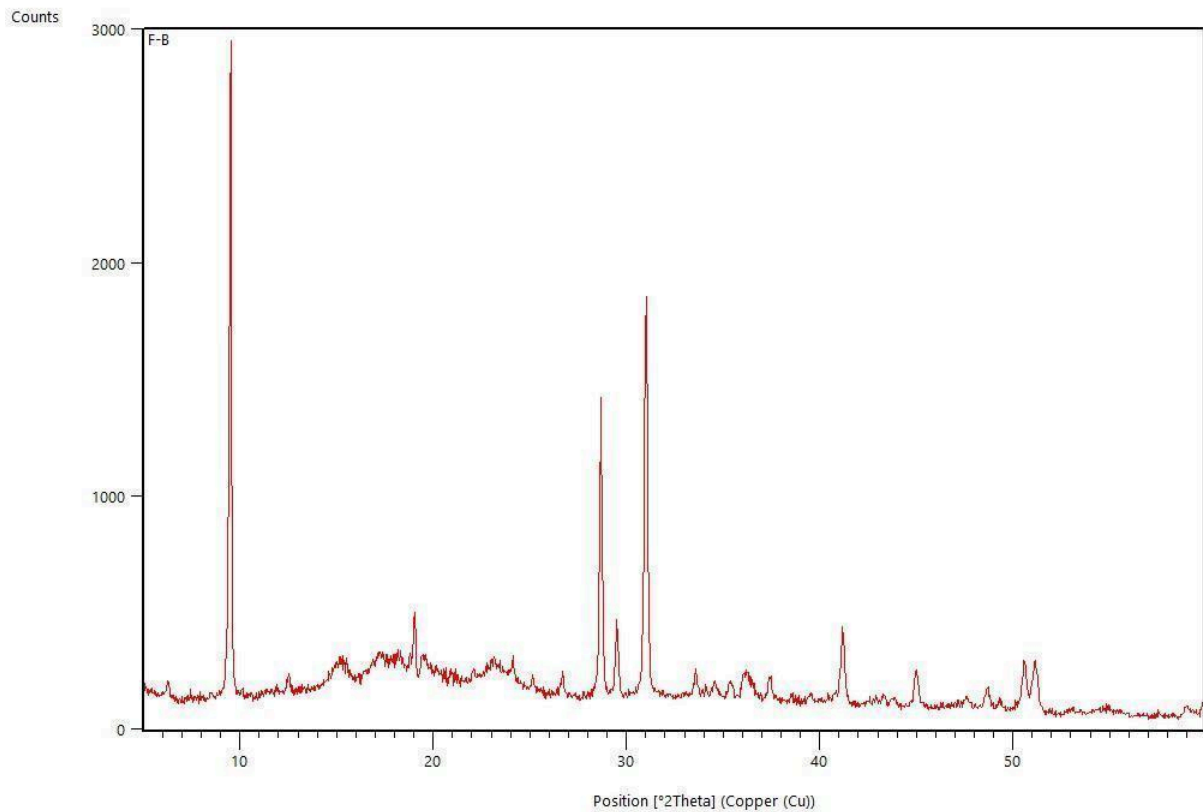


Fig. 72: Difractograma immediat del fotoprotector Hoygi

Aquest difractograma té un pic molt alt a baix angle de difracció, al voltant dels 9-10°. Amb una intensitat molt menor, entre els 15° i 35°, hi han diversos pics secundaris ben definits que indiquen múltiples plans cristal·logràfics.

El fons lleugerament elevat en la zona de 15° a 25° indica que el material cristal·lí es troba acompanyat de matriu amorfa.

Composició percentual resultant: 42% moscovita, 33% talc, 20% dolomita, 4% anatasa, 1% zincita.

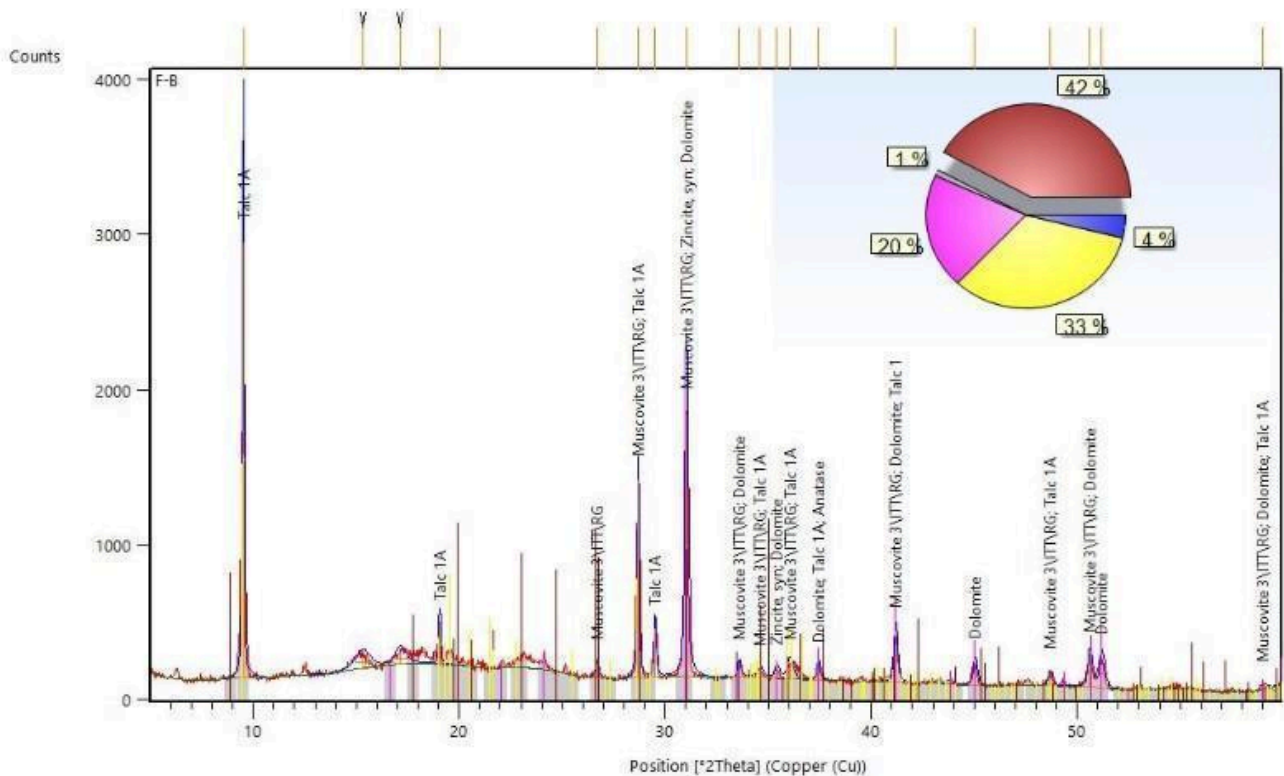


Fig. 73: Difractograma interpretat del fotoprotector Hoygi

Analitzat el difractograma, el resultat mostra que el material està compost principalment per moscovita, amb un 42%, seguida de talc amb un 33%, dolomita amb un 20%, anatasa amb un 4% i zincita amb un 1%.

Dels dinou pics senyalitzats amb una línia groga a la part de dalt de la gràfica, dos no s'han pogut identificar. En el difractograma, els pics més intensos, observats al voltant de 9-10° i 28-32°, s'associen principalment a la presència de moscovita i talc, la qual cosa coincideix amb la seva alta proporció en la barreja. Anatasa i zincita apareixen amb pics menys marcats a causa de la seva baixa concentració relativa. L'anatasa correspon a la forma cristal·lina del diòxid de titani i la zincita a l'òxid de zinc.

Composició mineral percentual de la totalitat dels productes cosmètics analitzats.

Aquest apartat pretén donar una visió global dels resultats de l'anàlisi amb el difractòmetre de tots els productes cosmètics analitzats a la sessió experimental, per tal d'observar si els minerals trobats als fotoprotectors coincideixen o no amb els trobats a les ombres d'ull o base de maquillatge sense SPF i, en el cas que coincideixin, si ho fan en la mateixa proporció.

Les gràfiques de les ombres d'ull i de la base de maquillatge no són motiu d'estudi en aquest treball i, per això no s'analitzen en detall com s'ha fet amb els protectors solars, però es poden consultar a l'apartat annexos d'aquest treball.

En el marc d'aquesta recerca, centrada principalment en l'estudi de fotoprotectors, la inclusió dels resultats de tots els productes analitzats durant la pràctica de laboratori proporciona una visió més àmplia i comparativa. Aquesta aproximació no només permet contextualitzar millor les dades obtingudes per als fotoprotectors, sinó que també enriqueix l'estudi mostrant diferències i similituds amb les altres mostres, aportant així un coneixement més complet sobre les propietats dels minerals d'ús cosmètic.

A continuació es mostra el recull de resultats en una taula (Taula 4) on figuren els minerals trobats a cada mostra i el seu percentatge.

Taula 4: Minerals trobats a les mostres i el seu percentatge. Taula d'elaboració pròpia

Productes	Talc	Moscovita	Quars	Lizardita	Anatasa	Clinoclor	Calcita	Rútil	Goethita	Hematites	Vermiculita	Lazurita	Zincita	Dolomita	Bismoclitita
Ombra d'ull verd de gamma alta	63%	27%	5%	3%	2%										
Ombra d'ull verd de gamma baixa	58%	36%				4%	1%	1%							
Ombra d'ull taronja de gamma alta	94%			3%					2%	1%					
Ombra d'ull taronja de gamma baixa	52%	22%					1%		3%	23%	<1%				
Ombra d'ull lila de gamma alta	59%	26%		3%								12%			
Ombra d'ull lila de gamma baixa	20%	29%				5%		2%				44%			
Base sense SPF	79%	20%			1%	1%			<1%						
1a interp. Base amb SPF		59,6%	3%		2%				10,1%	10,1%	<2%		3%		12,1%
2a interp.		70,3%	3%		3%				7,9%	3%	<2%		12,9%		
Fotoprotector gamma alta		68%		9%					4%				19%		
Fotoprotector gamma mitja													100%		
Fotoprotector gamma baixa	33%	42%			4%								1%	20%	

10.5 Discussió

Relació entre minerals identificats i minerals declarats

El primer motiu de discussió és la comparació entre les dades experimentals obtingudes amb la difracció de raigs X i la informació declarada a l'etiqueta dels ingredients dels fotoprotectors.

Els resultats mostren en general una bona correlació entre el contingut real de minerals i el declarat pel fabricant, amb algunes puntualitzacions.

A la base de maquillatge Bare Minerals s'han trobat tots els minerals declarats. El Bismuth oxychloride esmentat a l'etiqueta, s'ha identificat en una de les interpretacions del difractograma com a bismocrita (forma mineral del bismut a la naturalesa), ja que comparteixen la mateixa estructura cristal·lina tetragonal; a l'altra interpretació no ha estat identificat. El bismut actua com a texturitzant, millorant l'aplicació i fixació del producte. Cal pensar que, si el fabricant l'ha declarat i s'ha trobat bismocrita, és que certament el bismut està present a la mostra. D'altra banda, la moscovita (mica aluminosa) i la vermiculita (mica hidratada) no declarades específicament pel fabricant amb aquests noms pertanyen a subgrups de la mica, que és el terme genèric que el fabricant utilitza per englobar aquestes varietats a l'etiqueta del producte. La moscovita és una mica que aporta un efecte nacarat, millora l'adherència i la textura sedosa del cosmètic. La vermiculita és un mineral abundant que en un fotoprotector en pols funciona com a absorbent de greix i suor, aportant estabilitat a la fórmula i millorant la textura. Finalment, no declarat i trobat en una proporció molt baixa, es detecta quars.

En el fotoprotector de gamma alta s'han trobat tots els minerals declarats, excepte la sílice o silica. La proporció real d'òxid de zinc, del 19% (en volum relatiu) podria correspondre al 22,5% en pes indicat pel fabricant. Crida l'atenció la troballa no declarada de lizardita a la mostra (mineral del grup de les serpentes, un fil·losilicat de magnesi). No és habitual en formulacions cosmètiques, però es pot trobar per dues raons, com a impuresa natural o com a component funcional secundari, aportant absorció de greix o textura suau. Tot i això, la seva associació amb asbest obliga a establir un control estricte de la seva puresa i origen. La bibliografia sobre la seva innocuïtat dermatològica és escassa.

L'anàlisi del fotoprotector Hawaiian, de gamma mitjana, confirma el 100% d'òxid de zinc declarat, però no detecta la resta d'ingredients especificats (sílice i òxids de ferro).

Finalment, el fotoprotector Hoygi, de gamma baixa, conté tots els ingredients declarats i, a més, presenta un component no indicat en l'etiqueta, la dolomita, amb una proporció destacable del 20%. La dolomita, un carbonat doble de calci i magnesi, compleix funcions com a opacificant i farciment, aportant estabilitat i, en alguns casos, ajudant a controlar el pH de la formulació. Té propietats calmants i refrigera la pell, ajudant a reduir l'envermelliment i la irritació. No és un ingredient habitual ni recomanat en cosmètica i la seva presència pot considerar-se problemàtica perquè pot contenir traces de metalls pesants (plom, arsènic, cadmi), cosa que podria implicar sancions o retirada del mercat. Si no està prou micronitzat o tractat per a ús cosmètic pot irritar les pells sensibles.

En resum, s'han identificat tres minerals no declarats i poc habituals en aquests productes: lizardita, dolomita i quars. La lizardita i dolomita són minerals poc coneguts, no estandarditzats a la llista INCI i associats a riscos, que encara que tinguin una bona puresa no tindran una bona percepció pel consumidor, i potser per això no es declaren. El quars és molt probable que sigui una impuresa.

Per altra banda, la sílica o sílice, que apareix en els ingredients dels fotoprotectors de gamma alta i mitjana no s'ha trobat a les mostres analitzades. El més probable és que la sílice sigui amorfa i no presenti pics definits, que el seu contingut sigui molt baix o que la mida de partícula sigui molt petita (nanoescala).

Productes	Minerals de l'embalatge	Minerals detectats a l'anàlisi
Base Bare Minerals	Diòxid de titani Mica Òxid de zinc Bismuth oxychloride Òxids de ferro -----	Anatasa (diòxid de titani) Moscovita (mica) Vermiculita (mica hidratada) Zincita (òxid de zinc) Bismoclitita (oxiclorur de bismut) Hematites (òxid de ferro) Goethita (hidròxid de ferro) Quars
Fotoprotector Colorescience	Mica Òxid de zinc 22,5% Sílica Òxids de ferro -----	Moscovita (mica) Zincita (òxid de zinc) 19% ----- Goethita (hidròxid de ferro) Lizardita (serpentina)
Fotoprotector Hawaiian	Sílica Òxid de zinc (nano) Òxids de ferro	----- Zincita (òxid de zinc) 100% -----
Fotoprotector Hoygi	Talc Diòxid de titani Òxid de zinc Mica -----	Talc Anatasa (diòxid de titani) Zincita (òxid de zinc) Moscovita (mica) Dolomita 20%

Taula 5: Comparació entre minerals declarats i identificats. Taula d'elaboració pròpia

Avaluació dels minerals segons el seu contingut, paper fotoprotector o cosmètic.

L'anàlisi mineralògica dels fotoprotectors permet establir una relació directa entre la composició i les funcions que cada ingredient exerceix dins la formulació. Hem vist a la part teòrica que els minerals poden exercir de principi actiu amb funció fotoprotectora, com a excipients, substàncies correctores, pigments o conservants. L'avaluació de la seva proporció a la mostra ofereix informació sobre l'orientació de la formulació, és a dir, si està més centrada en la protecció solar efectiva o en aspectes cosmètics com la textura, l'acabat o la tonalitat.

Base Bare Minerals

Una base de maquillatge té la funció principal de maquillar, cobrir i uniformitzar el to, i donar un bon acabat estètic. Per això, en aquest producte el percentatge d'excipients i correctors és d'un 70-72%. La moscovita, bismocllita i vermiculita ajuden a fer que el producte s'estengui bé, absorbeixi greix i aporti textura sedosa, efecte mate i cobertura. Els pigments a més de donar el color, contribueixen a millorar l'aparença cutània en oferir un to natural i homogeni.

Però aquesta base de maquillatge amb SPF compleix una doble funció. Incorpora filtres minerals com la zincita i l'anatasa responsables de la fotoprotecció SPF 15.

A això se suma l'acció dels òxids de ferro, que aporten una defensa addicional enfront la llum visible. D'aquesta manera, el producte actua com a cosmètic que combina beneficis estètics amb una protecció moderada, oferint un equilibri entre maquillatge i cura de la pell.

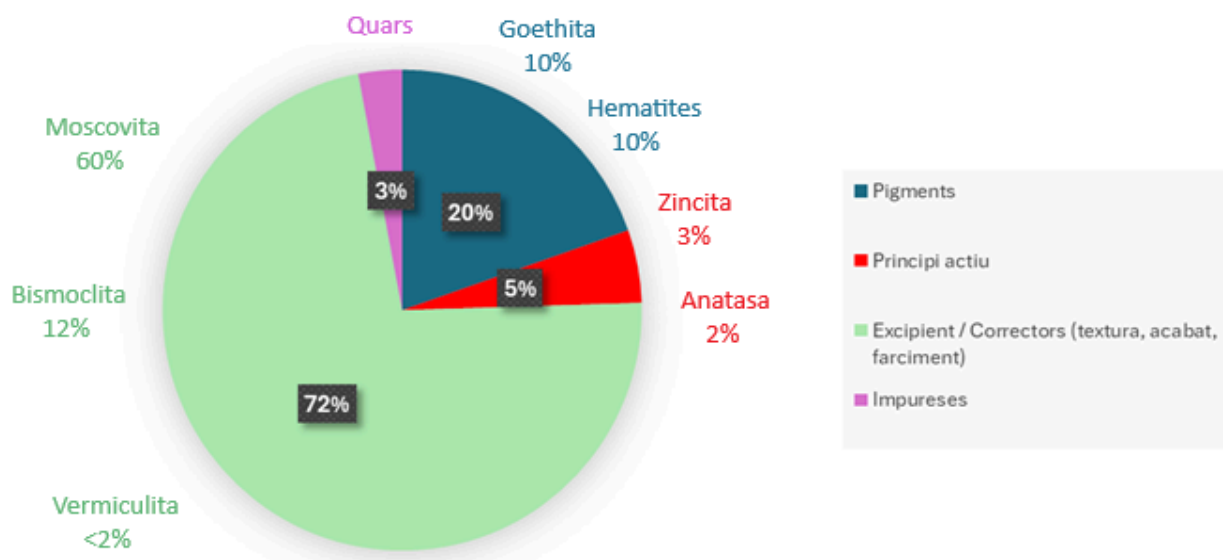


Fig. 74: Percentatge per funcions dels minerals identificats a la primera interpretació de la base Bare Minerals

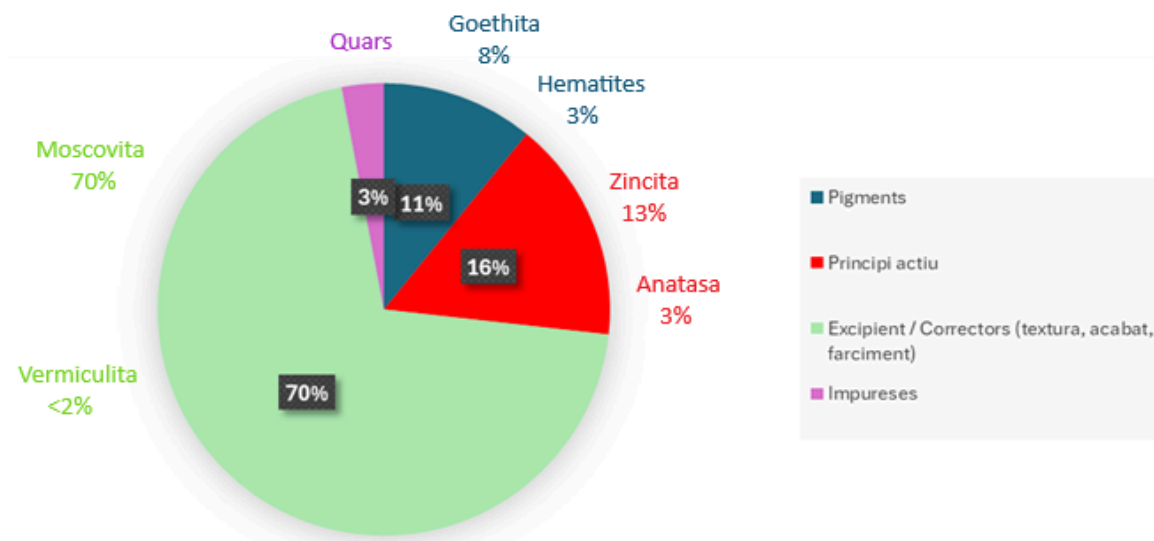


Fig. 75: Percentatge per funcions dels minerals identificats a la segona interpretació de la base Bare Minerals

Fotoprotector Colorescience

La formulació d'aquest fotoprotector combina una elevada proporció de moscovita (68%) i lizardita (9%), minerals que actuen com a excipients i correctors, per a millorar l'acabat, l'adherència i la textura del producte. La goethita (4%) presenta la proporció aconsellada per a protegir de la llum visible, aporta color i pot contribuir a la uniformitat del to de la pell. L'òxid de zinc amb un 19% és l'únic principi actiu responsable de la protecció enfront de la radiació UV. En general, la composició mostra un equilibri entre la funció fotoprotectora i cosmètica, amb una bona correlació entre els ingredients declarats i els identificats a l'anàlisi, cosa que reforça la fiabilitat i idoneïtat del producte per a la seva funció.

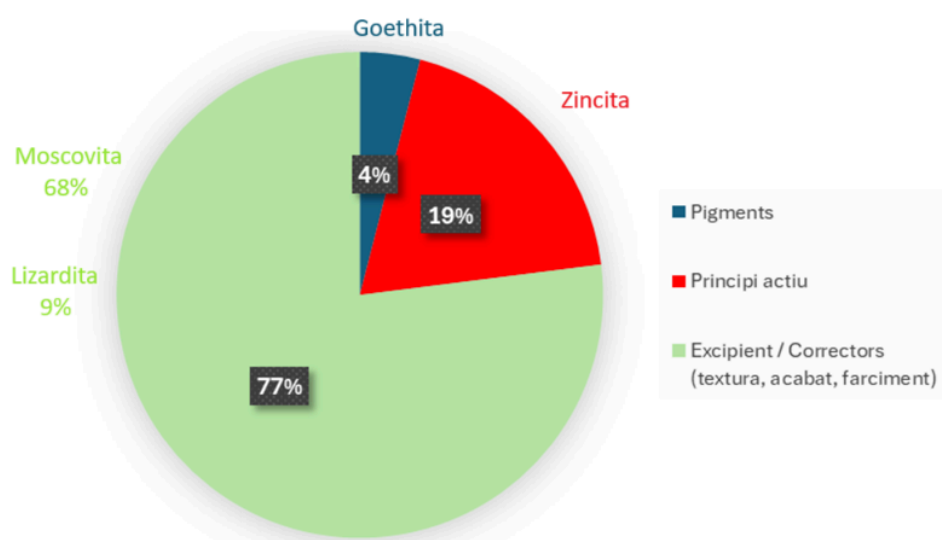


Fig. 76: Percentatge per funcions dels minerals identificats al fotoprotector Colorescience

Fotoprotector Hawaiian

Un fotoprotector 100% zincita, compost únicament pel principi actiu, sense altres minerals com a excipients, correctors ni pigments afegits, indica que la resta de components amorfs hauran de fer aquestes funcions. Un exclusiu òxid de zinc en aquesta proporció pot indicar una alta eficàcia protectora, però no pot assegurar una bona adherència a la pell i extensibilitat, i, pot deixar un acabat blanquinós marcat. Recordem que l'eficàcia d'un producte depèn també de factors com la seva textura, adherència, fotoestabilitat o permanència.

No s'han detectat els òxids de ferro declarats als ingredients. Potser no arriben al 3% aconsellable per a bloquejar la llum visible i necessari per a ser identificat per la DRX.

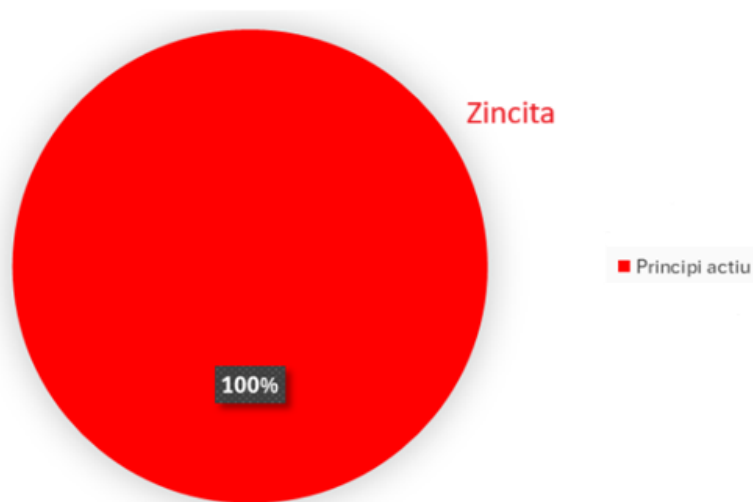


Fig. 77: Percentatge per funcions dels minerals identificats al fotoprotector Hawaiian

Fotoprotector Hoygi

La composició mineral d'aquest fotoprotector està dominada per minerals que donen massa i volum, i per substàncies correctores (talc, moscovita i dolomita), representant el 95% del total. En canvi, els principis actius fotoprotectors (anatasa i zincita) només sumen el 5%, un percentatge molt baix que podria limitar l'eficàcia real del producte a la radiació UV si no es complementa amb altres filtres químics no declarats.

En general, es tracta d'una formulació mineral més orientada a propietats cosmètiques que a un producte de protecció solar mineral amb un SPF 50.

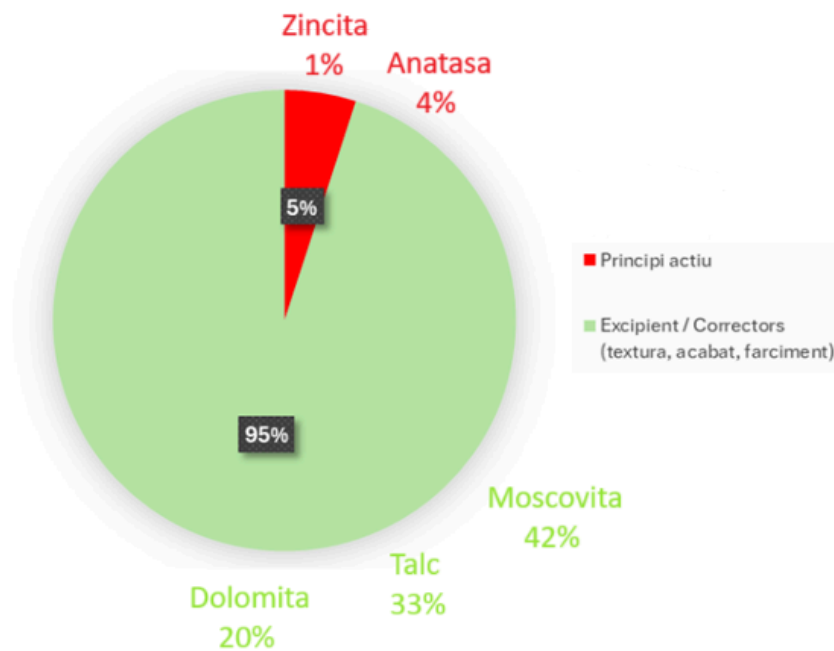


Fig. 78: Percentatge per funcions dels minerals identificats al fotoprotector Hoygi

Resumint, amb aquesta anàlisi realitzada es pot dir que s'ha trobat una major presència del filtre solar òxid de zinc que de diòxid de titani. Això és perquè el ZnO ofereix una protecció d'ampli espectre (UVA i UVB) mentre que el TiO₂ protegeix enfront de la UVB i UVA curta, resultant menys eficaç en el rang complet de radiació ultraviolada. A més, el TiO₂ ha estat objecte de controvèrsies per la seva possible toxicitat per inhalació en forma de nanopartícula, i les marques o fabricants poden haver prioritzat l'ús del ZnO en els seus productes com a estratègia de mercat, ja que és percebut com a més segur i eficaç.

Altres fabricants, com el del protector solar Hoygi o Bare Minerals, utilitzen els dos filtres solars, per tal de reflectir una formulació combinada que intenta reforçar la cobertura UVB o millorar les propietats òptiques.

Un altre aspecte a tenir en compte, és que la zincita identificada probablement és òxid de zinc sintètic amb estructura hexagonal wurtzita, ja que la zincita natural és escassa. L'òxid de zinc sintètic, igual que el natural (zincita) cristal·litza quasi sempre en l'estructura wurtzita hexagonal, perquè aquesta és la que la bibliografia recull com a més estable i eficient per al bloqueig de les radiacions UV i, per tant, més utilitzada als fotoprotectors. L'anatasa identificada podria també ser TiO₂ sintètic en fase anatasa. El TiO₂ no apareix en la fase cristal·lina rútil, la més comuna als fotoprotectors per la seva estabilitat; ho fa en fase anatasa, caracteritzada per tenir l'Índex de refracció més alt.

Pel que fa als minerals utilitzats com a pigments, la goethita i hematites, són els responsables d'ajustar la tonalitat i oferir un acabat natural en els productes amb color. Són els pigments més indicats per a les pells clares. En cosmètica moderna, els òxids de ferro que es fan servir són principalment d'origen sintètic. Químicament, són idèntics als trobats a la naturalesa.

El talc, moscovita, lizardita, dolomita i vermiculita milloren l'acabat, adherència i textura del producte. La seva presència en una proporció alta fa que també es facin servir com a farciment, o aglutinant. Per la seva abundància i cost baix probablement són naturals.

Aquest tipus de cosmètic que garanteix protegir la pell inclou minerals calmants i amb propietats antiinflamatòries, que ajuden a prevenir irritacions, com és la lizardita o dolomita, tot i no ser aprovats en la llista INCI d'ingredients i poder tenir implicacions de seguretat.

Semblança amb altres cosmètics. Ingredients minerals comuns.

Si comparem ara les anàlisis dels fotoprotectors amb les de les ombres d'ull i la base de maquillatge sense SPF, minerals utilitzats en els fotoprotectors els trobem també en les formulacions d'aquests productes. Per exemple, coincideix que el talc i, sobretot la moscovita, són minerals comuns que aporten textura, acabat i farciment. Les ombres d'ull de color taronja, igual que els fotoprotectors tenen com a pigment la goethita i hematites. I la lizardita, apareix com a ingredient a les ombres d'ull d'alta gamma, igual que ho fa en el protector d'alta gamma, però amb una funció diferent de les ombres, probablement com a pigment (dona tons verdosos o terrossos) i texturitzant. I finalment, el diòxid de titani el trobem en forma anatasa a l'ombra d'ull verd d'alta gamma i en forma rútil a l'ombra verda i lila de baixa gamma. En les ombres d'ull, no té funció de filtre solar, s'usa principalment com a modulador del to, potenciador del color i per a aportar brillantor.

Igual que en els fotoprotectors, els fabricants d'ombres d'ull i bases de maquillatge utilitzen minerals com la lizardita, clinoclor (fil·losilicat del grup de les clorites), no regulats com a ingredients segurs, per a millorar les propietats del producte.

Pel que fa a les bases de maquillatge, totes dues contenen sobretot excipients i correctors, però en proporcions diferents: a la base sense SPF superen el 95%, mentre que a Bare Minerals SPF 15 representen el 70 -72%. A més de la zincita i anatasa, Bare Minerals inclou una proporció alta d'òxids de ferro que li donen un valor afegit, bloquejant la llum visible que molts protectors solars sense pigment no cobreixen.

Seguretat dels productes. Puresa dels ingredients i mida de les partícules.

No s'han detectat impureses en una quantitat important perquè puguin afectar a la qualitat dels productes fotoprotectors. Cal dir que la difracció de raigs X no sempre és sensible a detectar-les. Les fases cristal·lines han de trobar-se en quantitats per sobre

del 2%, amb una estructura ben definida i amb una mida de partícula prou gran. Només el 5% de quars aparegut a l'ombra de color verd d'alta gamma i el 3% de quars a la Base Bare Minerals podrien ser una impuresa natural de la mica utilitzada a la fórmula. A la resta de productes no s'ha trobat cap impuresa.

Per altra banda, no tenim dades que determinin la mida de les partícules, però l'amplada dels pics a mitjana altura proporciona informació de la mida de les estructures cristal·lines. No s'han trobat pics amples, cosa que fa pensar en l'ús de micropartícules o nanopartícules més aviat grans.

El fotoprotector Hawaiian de gamma mitjana declara l'ús de partícules nano d'òxid de zinc, però no es determina mitjançant la difracció si el diàmetre de partícula està molt per sota dels 100 nm com per ser considerada perillosa la seva inhalació.

11. CONCLUSIONS

La part teòrica d'aquest treball ha permès comprendre amb profunditat les propietats físiques i químiques dels minerals i la seva aplicació en l'àmbit de la cosmètica. Així mateix, ha proporcionat la base necessària per poder desenvolupar amb èxit la part pràctica.

Pel que fa a la part experimental, s'ha assolit l'objectiu principal d'aquest treball: avaluar l'eficàcia i la seguretat dels fotoprotectors minerals. La difracció de raigs X ha permès identificar i quantificar les estructures cristal·lines d'aquests cosmètics, així com determinar-ne la puresa i mida aproximada de les partícules, aportant informació rellevant sobre les propietats del producte.

A continuació es detallen les conclusions a les quals s'ha arribat:

1. Els productes fotoprotectors minerals són aparentment segurs.
 - Amb relació a la seguretat del producte, es confirma que els fabricants tendeixen a prioritzar l'ús de versions sintètiques en lloc de minerals en estat pur. Tant els pigments (òxids de ferro), com els filtres UV (ZnO i TiO₂), es fan servir habitualment en les seves formes sintètiques, ja que ofereixen una major seguretat i estabilitat en el producte final.
 - En termes de seguretat, es conclou també que la majoria dels fabricants declaren els ingredients dels seus fotoprotectors amb transparència. Tanmateix, s'ha observat que alguns components minerals que podrien contribuir a millorar les propietats del producte sovint no s'inclouen en la formulació, ja que no es troben regularitzats a escala internacional i poden associar-se a possibles riscos per a la salut. Suposadament, els fabricants garanteixen la puresa del mineral abans de comercialitzar-lo, com es fa amb el talc declarat. A les mostres dels fotoprotectors analitzats no s'ha trobat cap impuresa en una proporció perillosa.

- La difracció no és la millor tècnica per aportar informació precisa de la mida de les partícules. No es disposa d'informació de si se supera la concentració de les tan qüestionades nanopartícules, com per a ser considerades perilloses o nocives per a la salut.

Per totes aquestes consideracions, no es pot afirmar que els fotoprotectors minerals analitzats, productes aparentment naturals siguin segurs cent per cent, però no s'ha trobat cap indici que faci pensar el contrari.

2. No tots els fotoprotectors són eficaços.

- Si parlem de l'eficàcia del cosmètic com a protector solar, es constata que els productes de gamma alta i mitjana aposten per garantir el bloqueig de les radiacions ultraviolades incloent una proporció òptima dels filtres solars ZnO i TiO₂. La diferència, per tant, entre les dues gammes per a un mateix SPF és que l'alta aporta més components minerals que donen millor textura, acabat, adherència i color, i a més protegeix de la llum visible. En el fotoprotector de gamma baixa, en canvi, no s'assegura l'eficàcia del producte enfront de les radiacions. La concentració dels filtres solars és baixa, i es compensa la manca de protecció de la pell amb la funció més cosmètica del producte. Els resultats de la pràctica realitzada han objectivat que és més eficaç com a protector solar un producte de gamma alta o mitja amb un SPF 30, que un producte de gamma baixa amb un SPF de 50.

Els cosmètics no estan sotmesos a un procés d'autorització prèvia per les autoritats abans de ser introduïts al mercat. La Comissió Europea estableix la recomanació en matèria d'eficàcia i etiquetatge, però fa responsable al fabricant, importador o distribuïdor de la seguretat i eficàcia del producte. Per això, existeix un cert buit en l'acompliment de la normativa dels cosmètics i, productes com Colorescience importats dels Estats Units inclouen minerals com la lizardita no permesos a Espanya, o el fotoprotector Hoygi fabricat a la Xina podria no proporcionar un valor SPF 50 si no conté filtres químics no declarats.

Amb la discussió dels resultats feta, i les conclusions realitzades, resta confirmar o invalidar les hipòtesis plantejades al començament d'aquest treball.

- La primera hipòtesi es confirma: la difracció dels raigs X té limitacions per trobar la naturalesa mineral dels productes.

El primer inconvenient que em vaig trobar a l'inici del meu treball és que la difracció no podia analitzar els fotoprotectors en format crema o loció, que són els més comercialitzats. Per això, vaig optar per fer la difracció de fotoprotectors en pols solta, el format sòlid on la difracció és veritablement molt útil per identificar i caracteritzar les estructures cristal·lines.

Per altra banda, l'eficàcia de la difracció disminueix en presència de fases minoritàries, amorfes o de minerals amb patrons de difracció similars, així com amb partícules de mida petites.

- La segona hipòtesi, que afirma que no tots els fotoprotectors tenen els mateixos ingredients minerals, i si els tenen, no en la mateixa proporció, també es confirma finalitzat el treball.

És cert que és habitual trobar ingredients minerals comuns en diferents cosmètics, fins i tot amb les ombres d'ull, però existeixen variables com el color del producte o el SPF, que poden condicionar la formulació.

Els filtres minerals, ZnO i TiO₂, poden variar en concentració per aconseguir un nivell de protecció adequat. Un producte amb SPF alt requereix una major quantitat d'aquests filtres, mentre que en un SPF baix la concentració pot ser menor. Així mateix, pot haver-hi un sol dels filtres o es poden combinar tots dos per a bloquejar l'espectre de radiacions.

Els pigments minerals també s'incorporen en diferents proporcions per adaptar-se als tons de pell o necessitat del consumidor.

Amb els minerals que aporten textura, milloren l'acabat o l'adherència passa el mateix. La seva proporció depèn de l'interès estètic i sensorial afegit del producte.

Cada fotoprotector presenta una composició específica, tot i utilitzar una base comuna de filtres, pigments minerals o coadjuvants.

- La tercera hipòtesi, ja comentada a les conclusions, es confirma. Tot i que els minerals són naturals, les versions sintètiques els poden substituir a les formulacions.

Finalment, cal mencionar que la principal limitació d'aquest treball ha estat trobar fotoprotectors minerals en pols de diferent SPF, de distinta gamma, amb color i sense, ja que no és un producte molt comercialitzat. I, com a suggeriment per a futures investigacions considero important contrastar un major nombre de mostres, i a poder ser analitzar fotoprotectors en crema o loció. Seria ideal per a cada factor de protecció comparar productes de gamma alta, mitjana i baixa del mateix fabricant, amb els d'altres marques i, ampliar l'estudi amb productes de diferents tonalitats.

12. BIBLIOGRAFIA /WEBGRAFIA

Libres

Gomes, Celso; Rautureau Michel. *Minerals latu sensu and Human Health*. Switzerland: Springer, 2021. ISBN 978-3-030-65705-5, ISBN 978-3-030-65706-2 (eBook).

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-65706-2>

Johnsen, Ole. *Minerales del mundo*. Barcelona: Ediciones Omega, 2002. ISBN 84-282-1300-3.

Martul Hernández, Carmen. *Enciclopedia ilustrada de minerales, rocas y fósiles*. Madrid: Editorial Libsa, 2020. ISBN 978-84-662-3899-1.

Mollfulleda Borrell, Joaquim. *Minerales. Descripción y clasificación. Manuales del coleccionista*. Barcelona: Ediciones Omega, 1996. ISBN 84-282-0974-X.

Pellant, Chris. *Rocas y minerales. Manuales de identificación*. Barcelona: Ediciones Omega, 1993. ISBN 84-282-0937-5.

Zorzin, Roberto. *Conocer los minerales. Teoría y práctica para comprender y descubrir los secretos del suelo*. Madrid: Susaeta Ediciones, 2002.

Artículos de revista

Addor, F. A. S., Barcaui, C. B., Gomes, E. E., Lupi, O., Marçon, C. R., & Miot, H. A. (2022). Sunscreen lotions in the dermatological prescription: review of concepts and controversies. *Anais brasileiros de dermatologia*, 97(2), 204–222.

<https://doi.org/10.1016/j.abd.2021.05.012>

Alalaiwe, A., Lin, Y. C., Lin, C. F., Huang, C. C., Wang, P. W., & Fang, J. Y. (2023). TiO₂-embedded mesoporous silica with lower porosity is beneficial to adsorb the pollutants and retard UV filter absorption: A possible application for outdoor skin protection. *European journal of pharmaceutical sciences : official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*, 180, 106344.

<https://doi.org/10.1016/j.ejps.2022.106344>

Babahoum, N., Ould Hamou, M. (2021). Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications. *BMC Chemistry*, 15(1):50 . <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00776-9>

Bartoszewska, M., Adamska, E., Kowalska, A., & Grobelna, B. (2023). Novelty Cosmetic Filters Based on Nanomaterials Composed of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 28(2), 645.

<https://doi.org/10.3390/molecules28020645>

Bekaroğlu, G. M., & İşçi, S. (2022). Raw and Purified Clay Minerals for Drug Delivery Applications. *ACS omega*, 7(43), 38825–38831.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04510>

Bernerd, F., Passeron, T., Castiel, I., & Marionnet, C. (2022). The Damaging Effects of Long UVA (UVA1) Rays: A Major Challenge to Preserve Skin Health and Integrity. *International journal of molecular sciences*, 23(15), 8243.

<https://doi.org/10.3390/ijms23158243>

Bernstein, E. F., Sarkas, H. W., & Boland, P. (2021). Iron oxides in novel skin care formulations attenuate blue light for enhanced protection against skin damage. *Journal of cosmetic dermatology*, 20(2), 532–537. <https://doi.org/10.1111/jocd.13803>

Bernstein, E. F., Sarkas, H. W., Boland, P., & Bouche, D. (2020). Beyond sun protection factor: An approach to environmental protection with novel mineral coatings in a vehicle containing a blend of skincare ingredients. *Journal of cosmetic dermatology*, 19(2), 407–415. <https://doi.org/10.1111/jocd.13007>

Boon, D., Goodman, J. E., Colonna, K. J., Espira, L. M., & Prueitt, R. L. (2024). Una revisión sistemática de la evidencia epidemiológica sobre el talco y el cáncer. *Revisiones críticas en toxicología*, 54(6), 394–417.

<https://doi.org/10.1080/10408444.2024.2351081>

Burg M., Verschoore M. (2024). Historical perspective on sunscreens: shift towards worldwide individualized photoprotection. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vol 19, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2023.100219>

Collins, J., Chen, K., Ierardi, A. M., Urban, A. M., Cappello, M. A., Boffetta, P., & Mundt, K. A. (2022). Revisión sistemática de la evidencia científica de la carcinogenicidad pulmonar del talco. *Fronteras de la salud pública*, 10, 989111.

<https://doi.org/10.3389/fpubh.2022.989111>

da Silva Marcelino, P., Martinez, R. M., Daneluti, A. L. M., Morocho-Jácome, A. L., Pessoa, F. V. L. S., Rijo, P., Rosado, C., Velasco, M. V. R., & Baby, A. R. (2023). In Vitro Photoprotection and Functional Photostability of Sunscreen Lipsticks Containing Inorganic Active Compounds. *Cosmetics*, 10(2), 46.

<https://doi.org/10.3390/cosmetics10020046>

Diehl C. (2022). Photoprotection: new concepts, controversies and trends in 2022. *Ukrainian Journal of Dermatology Venerology Cosmetology*, núm 1-2, p. 47-54.

<http://dx.doi.org/10.30978/UJDVK2022-1-2-47>

Drissi, M., Carr, E., & Housewright, C. (2021). Sunscreen: a brief walk through history. *Proceedings (Baylor University. Medical Center)*, 35(1), 121–123.

<https://doi.org/10.1080/08998280.2021.1966>

Gabros, S., Patel, P., & Zito, P. M. (2025). Sunscreens and Photoprotection. In *StatPearls*. StatPearls Publishing. <https://doi.org/10.1080/08998280.2021.1966602>

Gackowski, M., Osmałek, T., Froelich, A., Otto, F., Schneider, R., & Lulek, J. (2023). Phototoxic or Photoprotective?—Advances and Limitations of Titanium (IV) Oxide in

- Dermal Formulations-A Review. *International journal of molecular sciences*, 24(9), 8159. <https://doi.org/10.3390/ijms24098159>
- Garbe, C., Forsea, A. M., Amaral, T., Arenberger, P., Autier, P., Berwick, M., Boonen, B., Bylaite, M., Del Marmol, V., Dreno, B., Fargnoli, M. C., Geller, A. C., Green, A. C., Greinert, R., Hauschild, A., Harwood, C. A., Hoorens, I., Kandolf, L., Kaufmann, R., Kelleners-Smeets, N., ... Brochez, L. (2024). Skin cancers are the most frequent cancers in fair-skinned populations, but we can prevent them. *European journal of cancer (Oxford, England : 1990)*, 204, 114074. <https://doi.org/10.1016/j.ejca.2024.114074>
- Garcia-Mouronte, E., Pérez-González, L. A., Naharro-Rodríguez, J., & Fernández Guarino, M. (2024). Understanding Active Photoprotection: DNA-Repair Enzymes and Antioxidants. *Life (Basel, Switzerland)*, 14(7), 822. <https://doi.org/10.3390/life14070822>
- Garnacho Saucedo G., Salido Vallejo R., Moreno Gimenez J. C. (2020). Efectos de la radiación solar y actualización en fotoprotección. *Anales de pediatria*, 92 (6), p. 377.e1-377e9. <https://doi.org/10.1016/j.anpedi.2020.04.014>
- Jesus, A., Sousa, E., Cruz, M. T., Cidade, H., Lobo, J. M. S., & Almeida, I. F. (2022). UV Filters: Challenges and Prospects. *Pharmaceuticals (Basel, Switzerland)*, 15(3), 263. <https://doi.org/10.3390/ph15030263>
- Kandil, S. M., Diab, H. M., Mahfoz, A. M., Elhawaty, A., & Abdou, E. M. (2024). Duo photoprotective effect via silica-coated zinc oxide nanoparticles and Vitamin C nanovesicles composites. *Pharmaceutical research*, 41(7), 1475–1491. <https://doi.org/10.1007/s11095-024-03733-y>
- Kawanishi, M., Yoneda, R., Totsuka, Y. *et al.* (2020). Genotoxicity of micro- and nano-particles of kaolin in human primary dermal keratinocytes and fibroblasts. *Genes and Environ*, 42, 16. <https://doi.org/10.1186/s41021-020-00155-1>
- LaBerge, G. S., Duvall, E., Grasmick, Z., Haedicke, K., Galan, A., Leverett, J., Baswan, S., Yim, S., & Pawelek, J. (2020). Recent Advances in Studies of Skin Color and Skin Cancer. *The Yale journal of biology and medicine*, 93(1), 69–80. [PubMed]
- Martsouka, F., Papagiannopoulos, K., Hatziantoniou, S., Barlog, M., Lagiopoulos, G., Tekerlekopoulou, A. G., & Papoulis, D. (2021). Evaluation of the Antimicrobial Protection of Pharmaceutical Kaolin and Talc Modified with Copper and Zinc. *Materials (Basel, Switzerland)*, 14(5), 1173. <https://doi.org/10.3390/ma14051173>
- McMullen, R. L., & Dell'Acqua, G. (2023). History of Natural Ingredients in Cosmetics. *Cosmetics*, 10(3), 71. <https://doi.org/10.3390/cosmetics10030071>
- Milutinov, J., Pavlović, N., Ćirin, D., Atanacković Krstonošić, M., & Krstonošić, V. (2024). The Potential of Natural Compounds in UV Protection Products. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 29(22), 5409. <https://doi.org/10.3390/molecules29225409>

- Moline, J., Patel, K., & Frank, A. L. (2023). Exposición al talco cosmético y al mesotelioma. *Revista de medicina ocupacional y toxicología (Londres, Inglaterra)*, 18(1), 1. <https://doi.org/10.1186/s12995-023-00367-5>
- Morais, R. P., Hochheim, S., de Oliveira, C. C., Riegel-Vidotti, I. C., & Marino, C. E. B. (2022). Skin interaction, permeation, and toxicity of silica nanoparticles: Challenges and recent therapeutic and cosmetic advances. *International journal of pharmaceutics*, 614, 121439. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.121439>
- Morgado-Carrasco, D., Piquero-Casals, J., Granger, C., Trullàs, C., & Passeron, T. (2022). Melasma: The need for tailored photoprotection to improve clinical outcomes. *Photodermatology, photoimmunology & photomedicine*, 38(6), 515–521. <https://doi.org/10.1111/phpp.12783>
- Nkosi, S. M., & Thembane, N. (2024). Physical, chemical and biological characteristics of clays from Durban (South Africa) for applications in cosmetics. *Analytical science advances*, 5(3-4), 2300062. <https://doi.org/10.1002/ansa.202300062>
- Racovita A. D. (2022). Titanium Dioxide: Structure, Impact, and Toxicity. *International journal of environmental research and public health*, 19(9), 5681. <https://doi.org/10.3390/ijerph19095681>
- Rana, M. S., & Kim, S. (2024). Bentonite in Korea: A Resource and Research Focus for Biomedical and Cosmetic Industries. *Materials (Basel, Switzerland)*, 17(9), 1982. <https://doi.org/10.3390/ma17091982>
- Sakkaravarthi V. (2022). History of sunscreen. *Cosmoderma*, 2(16). <https://cosmoderma.org/history-of-sunscreen/>
- Sanches, P. L., Geaquinto, L. R. O., Cruz, R., Schuck, D. C., Lorencini, M., Granjeiro, J. M., & Ribeiro, A. R. L. (2020). Toxicity Evaluation of TiO₂ Nanoparticles on the 3D Skin Model: A Systematic Review. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 8, 575. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00575>
- Sarruf, F. D., Contreras, V. J. P., Martinez, R. M., Velasco, M. V. R., & Baby, A. R. (2024). The Scenario of Clays and Clay Minerals Use in Cosmetics/Dermocosmetics. *Cosmetics*, 11(1), 7. <https://doi.org/10.3390/cosmetics11010007>
- Slomberg, D. L., Catalano, R., Bartolomei, V., & Labille, J. (2021). Release and fate of nanoparticulate TiO₂ UV filters from sunscreen: Effects of particle coating and formulation type. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 271, 116263. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116263>
- Suitthimeathegorn, O., Yang, C., Ma, Y., & Liu, W. (2022). Direct and Indirect Effects of Blue Light Exposure on Skin: A Review of Published Literature. *Skin pharmacology and physiology*, 35(6), 305–318. <https://doi.org/10.1159/000526720>

Wang, M., & Phillips, T. D. (2023). Lecithin-amended montmorillonite clays enhance the antibacterial effect of barrier creams. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 229, 113450. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2023.113450>

Wargala, E., Sławska, M., Zalewska, A., & Toporowska, M. (2021). Health Effects of Dyes, Minerals, and Vitamins Used in Cosmetics. *Women*, 1(4), 223-237. <https://doi.org/10.3390/women1040020>

Yuan, S., Huang, J., Jiang, X., Huang, Y., Zhu, X., & Cai, Z. (2022). Environmental Fate and Toxicity of Sunscreen-Derived Inorganic Ultraviolet Filters in Aquatic Environments: A Review. *Nanomaterials*, 12(4), 699. <https://doi.org/10.3390/nano12040699>

Revistes electròniques

Benavente, David et al. (2012). Identificación de minerales mediante difracción de rayos X utilizando bases de datos online de libre acceso. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 20 (3), 280. Recuperado a partir de <https://raco.cat/index.php/ECT/article/view/261179>.

Larrañaga Varga, A. (2020). Textura y Estrés: las aplicaciones olvidadas de la Difracción de Rayos X en materiales. *Revista De Química*, 34(1-2), 15-21. Recuperado a partir de <https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/22686>

Ordoñez Conejo N., Muschler Baker N. (2024). La radiación solar : fotoprotección y prevención-revisión bibliogràfica. *Revista Electrònica de Portales Medicos*, Vol XIX, núm 1;7. Recuperado a partir de <https://www.revista-portalesmedicos.com/revista-medica/la-radiacion-solar-fotoproteccion-y-prevencion-revision-bibliografica/>

Sanz García C., Pérez Leal M., Cortijo Gimeno J. (2021). La radiación solar y la fotoprotección. *Actualidad en farmacología y terapéutica*, 19 (2), 88-108. Recuperado a partir de https://www.iftth.es/wp-content/uploads/2021/07/AFTV19N2-WEB_DEF.pdf

Textos electrònics

Benedetti J. *Introducción a la radiación solar y las lesiones de la piel*. Harvard Medical School. [en línea]. Revisado/ modificado jun 2024 [Consulta: 9 de març 2025].

Disponible a:

<https://www.msmanuals.com/es/hogar/trastornos-de-la-piel/radiaci%C3%B3n-solar-y-lesiones-de-la-piel/introducci%C3%B3n-a-la-radiaci%C3%B3n-solar-y-las-lesiones-de-la-piel?ruleredirectid=756>

Real Decreto 85/2018, de 23 de febrero , por el que se regulan los productos cosméticos [en línea].« BOE» núm. 51, de 27 de febrero de 2018, páginas 23055 a 23075. [Consulta: 12 d'abril 2025]. Disponible a:

<https://www.boe.es/eli/es/rd/2018/02/23/85>

Recomendacion de la comisión de 22 de septiembre de 2006 relativa a la eficacia de los productos de protección solar y a las declaraciones sobre los mismos [en línea].

«DOUE» núm.C (2006) 4089. [Consulta: 20 d'abril 2025]. Disponible a:
https://www.aemps.gob.es/cosmeticos-cuidado-personal/docs/recomendacion_pSolar_es_sept06.pdf

Reglamento (CE) nº1223/2009 del Parlamento europeo y del Consejo de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos [en línea]. « DOUE» núm. 342, de 22 de diciembre de 2009, páginas 59 a 209. [Consulta: 19 d'abril 2025]. Disponible a:
<https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2009-82517>

Orden de 28 de septiembre de 1989 por la que se establecen los métodos de análisis necesarios para el control de la composición de los productos cosméticos [en línea]. «BOE» núm. 243, de 10 de octubre de 1989, páginas 31816 a 31817 . [Consulta: 11 d'abril 2025]. Disponible a: [https://www.boe.es/eli/es/o/1989/09/28/\(3\)](https://www.boe.es/eli/es/o/1989/09/28/(3))

Pàgines web

Geology Science. (s. f.). *Minerals*. Recuperat el 23 d'abril de 2025, de
<https://geologyscience.com/minerals/>

Universidad de Huelva. (s. f.). *Museo virtual de mineralogía*. Recuperat el 23 d'abril de 2025, de <https://www.uhu.es/museovirtualdemineralogia/proyecto.html>

Universidad de Alicante. (2023, 1 de febrer). *Minerales "De Visu" - UA*. Recuperat el 23 d'abril de 2025, de <https://web.ua.es/lpa/minerales-visu/>

Mindat. (s. f.). *What is a mineral?* Recuperat el 23 d'abril de 2025, de
https://www.mindat.org/a/what_is_a_mineral

Instituto de Química-Física Rocasolano. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). (s.f.). *Cristalografía. Estructura de los cristales*. Recuperat el 23 d'abril de 2025, de
https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01.html

Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC). (s. f.). *El concepte mineral*. Recuperat el 23 d'abril de 2025, de
<https://www.icgc.cat/ca/Ambits-tematics/Geologia/Minerals/El-concepte-mineral>

[Autor desconegut]. (s. f.). *Técnicas analíticas en la investigación de minerales*. Recuperat el 23 d'abril de 2025, de
<hrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.geocities.ws/smex/mineralogia/FM9Tecnicasanaliticas.pdf>

American cancer society. (2024, juny). *Prótebase del sol*. Recuperat el 16 de març de 2025, de
<https://www.cancer.org/es/cancer/prevencion-del-riesgo/sol-y-uv/proteccion-contra-ayos-ultravioleta.html>

Skin Cancer Foundation. (2025, agost). *Radiación UV. Cómo proteger la piel de los rayos UV*. Recuperat el 16 de març de 2025, de <https://www.skincancer.org/es/risk-factors/uv-radiation/>

13. FIGURES

Fig. 1: Adaptado de: History of Natural Ingredients in Cosmetics, por McMullen, R. L., & Dell'Acqua, G. (2023). *Cosmetics*, 10(3), 71.

<https://doi.org/10.3390/cosmetics10030071>

Fig. 2: <https://ca.wikipedia.org/wiki/Galena>

Fig. 3: <https://es.wikipedia.org/wiki/Thanaka>

Fig. 4: https://es.wikipedia.org/wiki/Johann_Wilhelm_Ritter

Fig. 5: <https://genteyold.com/la-historia-familiar-del-imperio-loreal/>

Fig. 6: <https://genteyold.com/la-historia-familiar-del-imperio-loreal/>

Fig. 7:

<https://ajedrea.com/blog/las-cremas-solares-historia-contra-la-radiacion-ultravioleta/>

Fig. 8:

<https://ajedrea.com/blog/las-cremas-solares-historia-contra-la-radiacion-ultravioleta/>

Fig. 9: Imatge pròpia

Fig. 10: <https://laboratoriosorel.com/composicion-de-la-epidermis/>

Fig. 11: Adaptado de: Recent Advances in Studies of Skin Color and Skin Cancer. 2020. *The Yale journal of biology and medicine*, 93(1), 69–80.

https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32226338/#&gid=article-figures_pid=figure-1-uid-0

Fig. 12:

<http://wwwuser.cnb.csic.es/~albino/queeselalbinismo/melanina.html#:~:text=La%20melanina%20se%20sintetiza%20en,producto%20final%20que%20llamamos%20melanina>

Fig. 13:

<https://webges.uv.es/public/uvEntreuWeb/tesis/tesis-2094604-FCPICSC5DMMLVUP2.pdf>

Fig. 14:

<https://webges.uv.es/public/uvEntreuWeb/tesis/tesis-2094604-FCPICSC5DMMLVUP2.pdf>

Fig. 15:

<https://webges.uv.es/public/uvEntreuWeb/tesis/tesis-2094604-FCPICSC5DMMLVUP2.pdf>

- Fig. 16:**
<https://www.cancer.org/es/cancer/prevencion-del-riesgo/sol-y-uv/danos-ocasionados-por-el-sol.html>
- Fig. 17:** [recomendación Solares sept06.pdf](#)
- Fig. 18:** [CREMAS SOLARES: Recomendaciones y etiquetado - MI Ayuntamiento de Caudete](#)
- Fig. 19:**
<https://capasdelatierra.win/cuantos-grupos-y-periodos-tiene-la-tabla-periodica/>
- Fig. 20:**
https://jmcacer.webs.ull.es/CTMat/Transparencias%20de%20clase_archivos/T3estcristA.pdf
- Fig. 21:** <https://sptab.com/es/escala-de-mohs-dureza-minerales/>
- Fig. 22:** <https://gemologiamllopis.com/fracturas-concoideas/>
- Fig. 23:** <https://www.geovirtual2.cl/geologiageneral/ggcap02a.htm>
- Fig. 24:** <https://mineralesdelmundo.com/>
- Fig. 25:** <https://www.istockphoto.com/es/fotos/hematita>
- Fig. 26:** <https://mineralesdelmundo.com/>
- Fig. 27:** <https://mineralesdelmundo.com/>
- Fig. 28:** <https://mineralesdelmundo.com/>
- Fig. 29:** <https://mineralesdelmundo.com/>
- Fig. 30:** <https://web.ua.es/es/lpa/minerales-visu/propiedades/propiedades.html>
- Fig. 31:**
<https://www.uv.es/uvweb/museo-historia-natural/es/novedades/coleccion-minerales-fluorescentes-del-muvhn-octubre-1285943428347/Novetat.html?id=1286402471081>
- Fig. 32:** https://es.wikipedia.org/wiki/Silicato_%28mineral%29
- Fig. 33:**
<https://es.scribd.com/document/623447675/Clasificacion-estructural-de-los-silicatos>
- Fig. 34:** <https://es.wikipedia.org/wiki/Montmorillonita>
- Fig. 35:** <https://es.geologyscience.com/minerals/kaolinite/>
- Fig. 36:** <https://geologyscience.com/minerals/silicates-minerals/illite/>
- Fig. 37:** <https://www.britannica.com/science/silica>

Fig. 38:

<https://www.zmescience.com/feature-post/natural-sciences/geology-and-paleontology/rocks-and-minerals/mica/>

Fig. 39: <https://es.geologyscience.com/minerals/sericite/>

Fig. 40: <https://es.geologyscience.com/minerales/talco/>

Fig. 41: <https://geologyscience.com/>

Fig. 42: <https://es.geologyscience.com/minerals/oxides-minerals/anatase/>

Fig. 43: <https://es.geologyscience.com/minerals/oxides-minerals/anatase/>

Fig. 44: <https://es.geologyscience.com/minerals/oxides-minerals/anatase/>

Fig. 45: https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_zinc

Fig. 46: https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_zinc

Fig. 47:

<https://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/la-espectroscopia-de-rayos-x.html>

Fig. 48:

<https://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/la-espectroscopia-de-rayos-x.html>

Fig. 49: <https://raco.cat/index.php/ECT/article/view/261179/356448>

Fig. 50: Imatge pròpia

Fig. 51:

<https://www.bareminerals.com/products/original-loose-powder-foundation-spf-15?variant=40494143995989>

Fig. 52:

https://www.colorescience.com/products/face-shield-spf-50-brush-custom-duo?_pos=5&_sid=5ed3afc8e&_ss=r&variant=43998766137526

Fig. 53:

https://www.hawaiiantropic.es/products/mineral-brush-brocha-de-maquillaje-con-proteccion-solar-spf-30?_pos=14&_sid=50433cf88&_ss=r

Fig. 54:

https://www.amazon.es/Sunscreen-duradero-resistente-maquillaje-transpirable/dp/B0DYDXQX2K/ref=sr_1_12?dib=eyJ2IjoiMSJ9.pLJBcFdr2Wma22UKhAmztvEZ-V2xX9N7nuOp_vlxqulZ5nHCjJspuHIXuDH37s4oDKJYYuO_mbu8zTgaTpJdqc3MviLJoUDMJEA-M-8vKN_DHkCRYyS528PqOc3jD3oxRhQnHxkihrBkOb9uWWGRdntdLXnfN1P_vYSIsvFd1DMUO4k_kRGDpIJswwuo1UH1mwoHZ1-ZGSDq9xnNBsg-i1cCFwgzVNFuk4P4K7pNT1-obw_voFNS_LLFbBMOHE0vB7wA0Ka7yqeUwDR58e8Kq599UORCkKPqW3N5f9eXg3N5v4.ZMAqnrFv_rNoZ_6nHwQlkyDQSaNUmaUFxG-C6QtZwuZk&dib_tag=se&keywords=protector+solar+polvo&qid=1757785606&sr=8-12

Fig. 55: Imatge pròpia

Fig. 56: Imatge pròpia

Fig. 57: Imatge pròpia

Fig. 58: Imatge pròpia

Fig. 59: Imatge pròpia

Fig. 60: Imatge pròpia

Fig. 61: Imatge pròpia

Fig. 62: Imatge pròpia

Fig. 63: Imatge pròpia

Fig. 64: Imatge pròpia

Fig. 65: Imatge pròpia

Fig. 66: Imatge pròpia

Fig. 67: Imatge pròpia

Fig. 68: Imatge pròpia

Fig. 69: Imatge pròpia

Fig. 70: Imatge pròpia

Fig. 71: Imatge pròpia

Fig. 72: Imatge pròpia

Fig. 73: Imatge pròpia

Fig. 74: Imatge pròpia

Fig. 75: Imatge pròpia

Fig. 76: Imatge pròpia

Fig. 77: Imatge pròpia

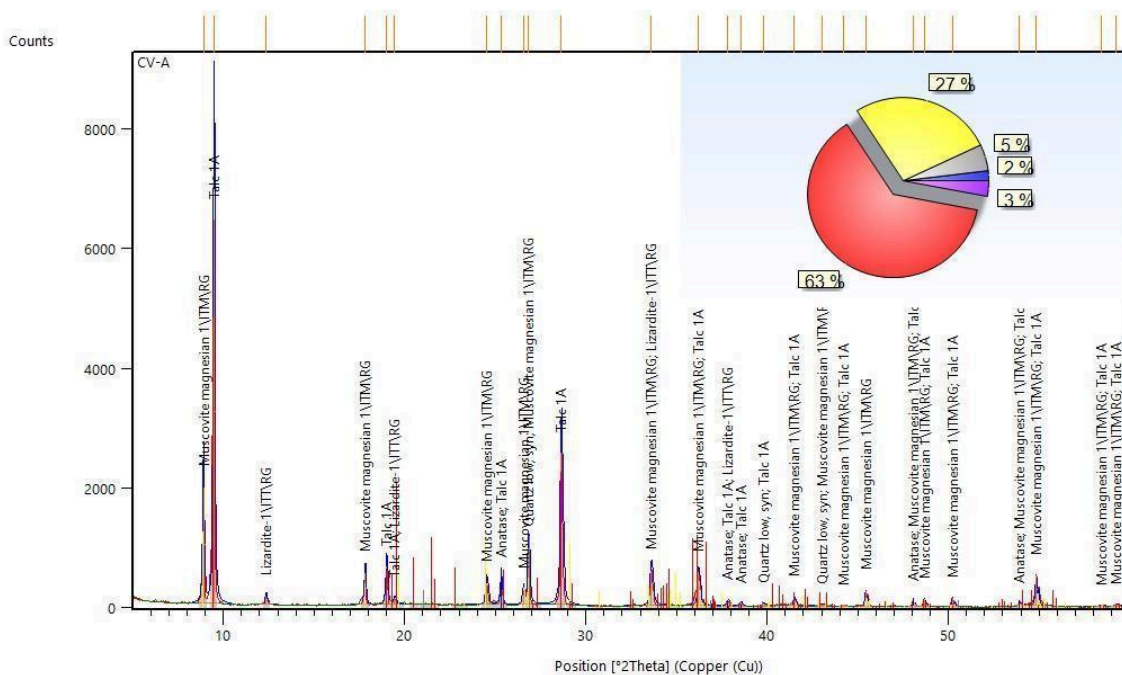
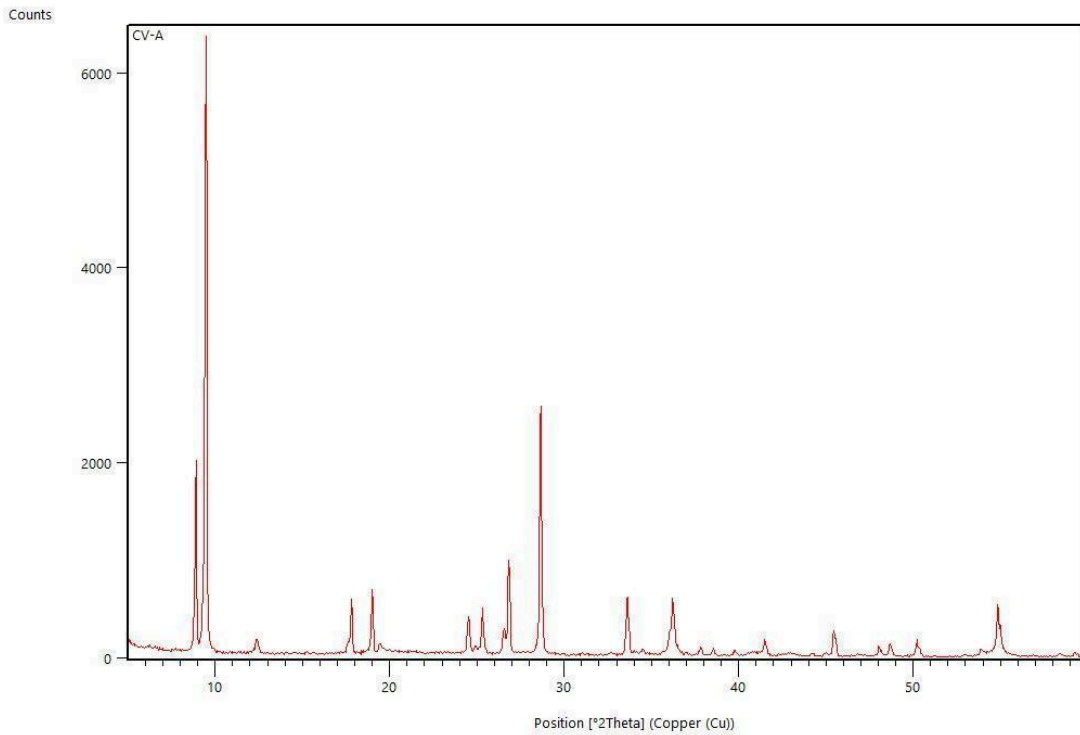
Fig. 78: Imatge pròpia

14. ANNEXOS

Difractogrames de les ombres d'ull i la base de maquillatge sense protecció solar:

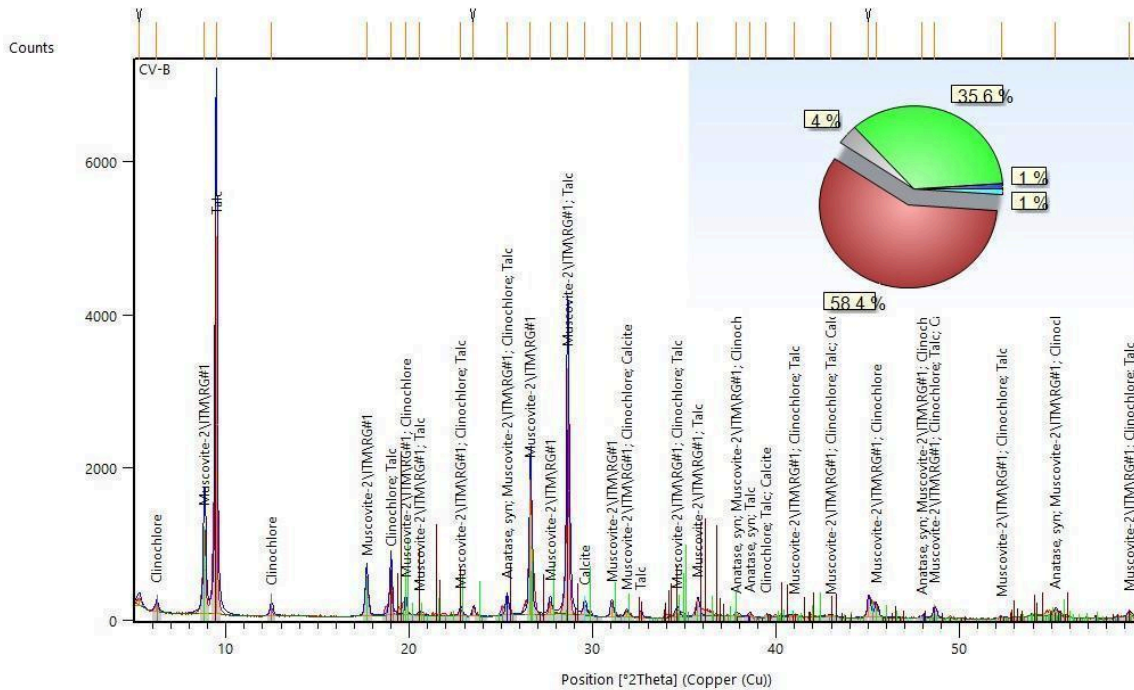
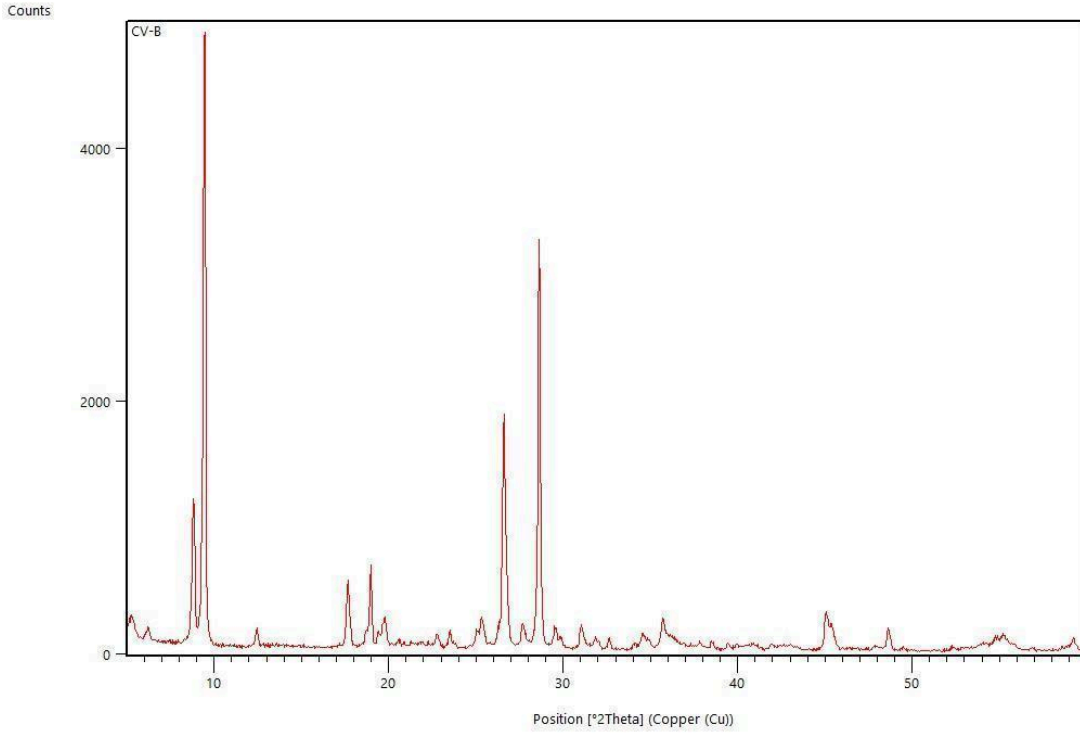
Ombra d'ull verd gamma alta

Composició percentual resultant: 63% talc, 27% moscovita, 5% quars, 3% lizardita (serpentina), 2% anatasa (òxid de Ti).



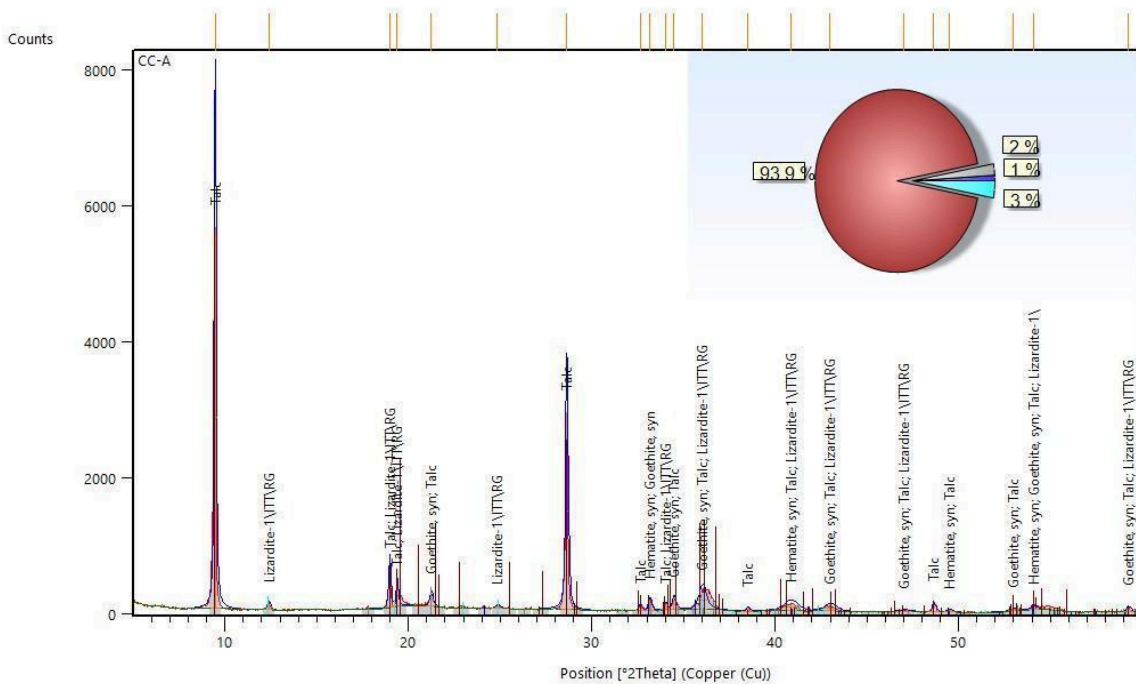
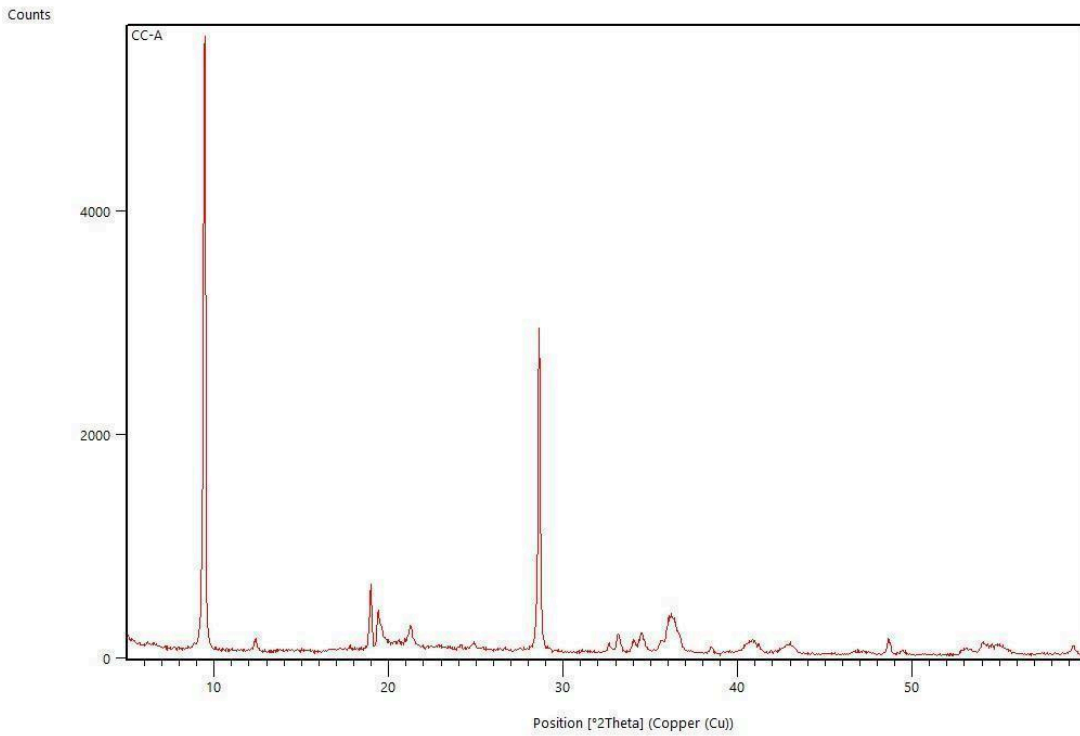
Ombra d'ull verd gamma baixa

Composició percentual resultant: 58% talc, 36% moscovita, 4% clinoclor (clorita), 1% calcita, 1% rútil (òxid de Ti).



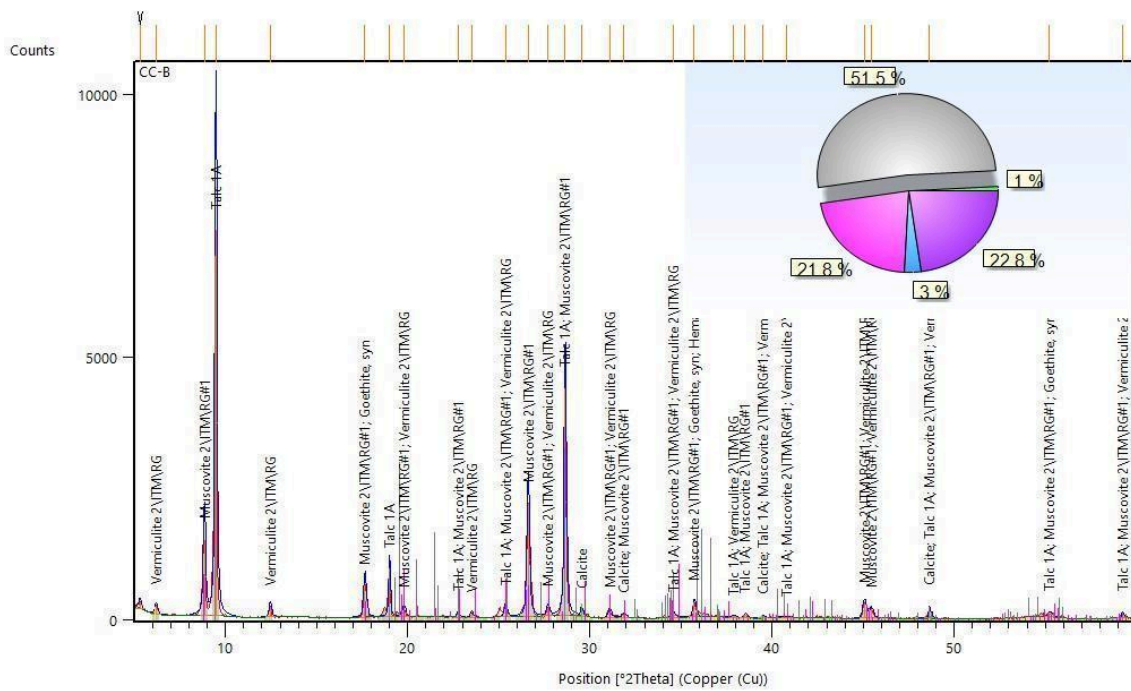
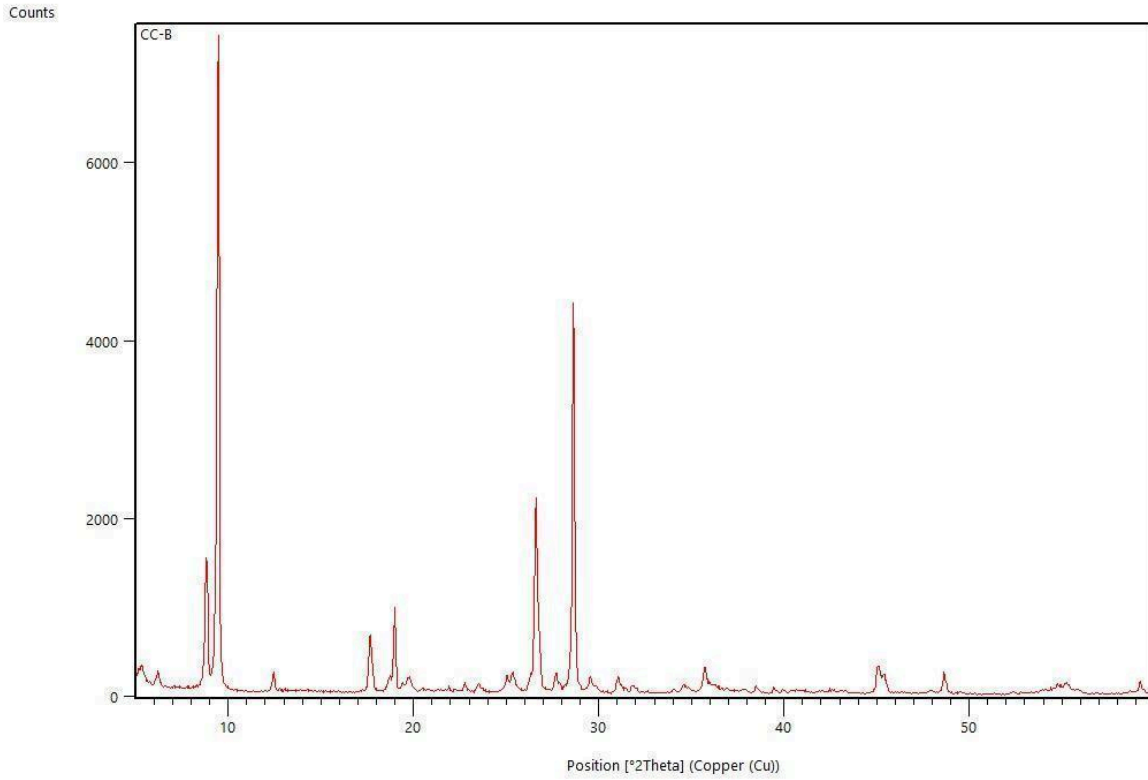
Ombra d'ull taronja gamma alta

Composició percentual resultant: 94% talc, 3% lizardita, 2% goethita (hidròxid de Fe), 1% hematies (òxid de Fe).



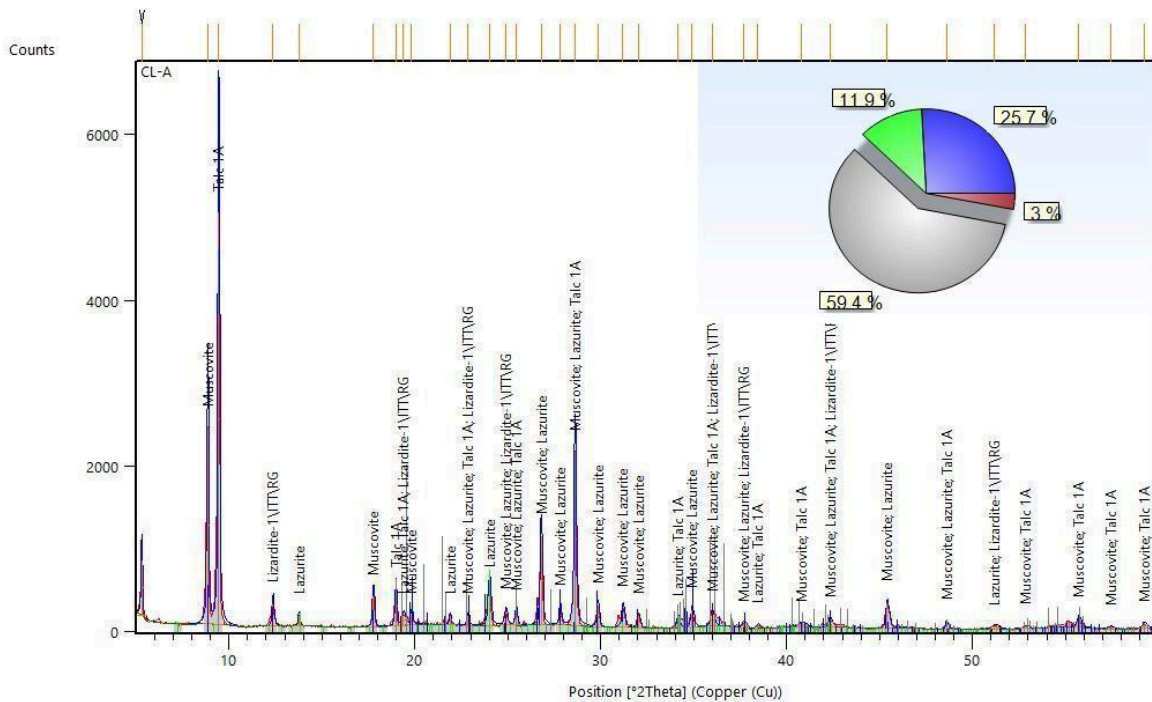
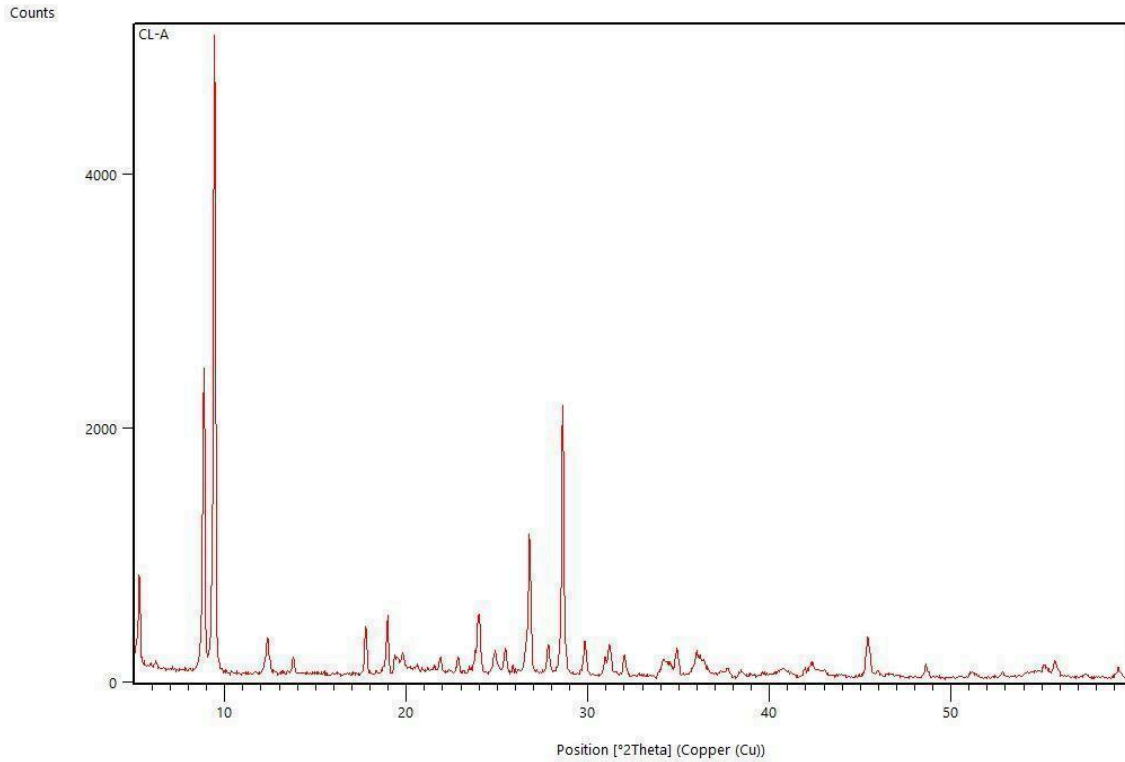
Ombra d'ull taronja gamma baixa

Composició percentual resultant: 52% talc, 23% hematites, 22% moscovita, 3% goethita, 1% calcita, <1% vermiculita (argila).



Ombra d'ull lila gamma alta

Composició percentual resultant: 59% talc, 26% moscovita, 12% lazurita, 3% lizardita.



Base de maquillatge sense SPF

Composició percentual resultant: 79% talc, 20% moscovita, 1% anatasa, 1% clinoclor, <1% goethita.

