

## **Από την κηρωτή του Γαληνού στο εργαστήριο του φαρμακείου του σήμερα.**

Στέλιος Κακαγιάννης

Φαρμακοποιός

Η τεχνολογία καλλυντικών δεν αναδύθηκε στον κόσμο μας πλήρως μορφοποιημένη όπως η Αθηνά από το κεφάλι του Δια. Ο Sagorin έγραψε το 1957 για πηγές ανάπτυξης στην αγορά καλλυντικών και σημείωσε: «Η επιστημονική πρόοδος στη βιομηχανία οδήγησε στη βελτίωση προϊόντων, στο να είναι πιο σταθερά από πριν, αισθητικά πιο κομψά και ικανά να παρέχουν λειτουργικά ανώτερες ιδιότητες.». Τα γαλακτώματα δεν συνοδεύονται πια από τον μύθο του να συμβουλεύουν την ανακίνηση του προϊόντος πριν από τη χρήση.

«Ανακινήστε πριν από τη χρήση», οι παλιές καλές ημέρες!!!! Περί το 1930, πριν τη δημιουργία της σύγχρονης καταναλωτικής κοινωνίας και με την μεγάλη ύφεση σε πλήρη “άνθηση”, λοσιόν ήταν τόσο ασταθείς, έτσι ώστε έπρεπε να ανακινήθούν πριν από την εφαρμογή τους. Οι κρέμες και οι λοσιόν, όσο και ακατέργαστες, έχουν μακρά ιστορία. Η αρχή της σύγχρονης καλλυντικής επιστήμης μπορεί να εντοπιστεί στο Γαληνό της Περγάμου, που δραστηριοποιήθηκε το 2<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ. Το Ceratum refrigerans του Γαληνού ήταν ένα πρωτόγονο, νερό-σε-λάδι, γαλάκτωμα αποτελούμενο από ροδόνερο σε μίγμα από 1 μέρος λιωμένο κερι μέλισσας και 3-4 μέρη ελαιόλαδο. Αυτό το προϊόν ήταν δύσκολο και χρονοβόρο για να παραχθεί, ασταθές και εύκολο στο να οξειδωθεί, ωστόσο ήταν πρωτοποριακή τεχνολογία για 1700 χρόνια. Δεν περιείχε γαλακτοποιητή, στην στενή του έννοια, αλλά η παρουσία υδροξυλομάδων στο κερι μέλισσας, ήταν αρκετές να επιτρέψουν την ενσωμάτωση σημαντικής ποσότητας νερού. Το Ceratum refrigerans, (cold cream) κρέμα του δέρματος, πήρε το όνομά του από την ψυκτική επίδραση του νερού πάνω στο δέρμα, όταν εξατμιζόταν. Μία μελέτη αυτού του φαινομένου και ένα πλήθος εναλλακτικών συνταγών από τους Schneider και Ritschell, συμπέρανε ότι δεν ήταν στην πραγματικότητα ιδιαίτερα ψυκτική η επίδραση. Ψυκτική δράση εμφανίζεται πιο έντονα όταν χρησιμοποιηθούν γαλακτώματα o/w. Στην αρχή του 1890, μία σειρά από βελτιώσεις αναμόρφωσαν την σύνθεση. Το ελαιόλαδο αντικαταστάθηκε από το παραφινέλαιο (το οποίο δεν οξειδώνεται) και προστέθηκε βόρακας για να δημιουργηθεί ένας in situ γαλακτοποιητής με συστατικά του κεριού της μέλισσας.

### ΠΙΝΑΚΑΣ 1

#### Cold Cream USP XVIII

Beeswax	12.0
Mineral oil	56.0
Sodium Borate	0.5
Sorbitol Solution (70s)	12.5
Distilled water	19.0

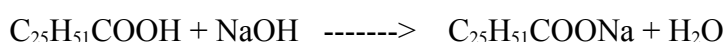
Το κερι μέλισσας είναι ένα υπέροχα σύνθετο μίγμα από πάνω από 300 συστατικά τα πιο πολλά εξ αυτών σε ίχνη. Μία περίληψη των κυριότερων χημικών τύπων εμφανίζεται στον πίνακα 2. Η σύνθεση του κεριού διαφοροποιείται ανάλογα το είδος και μόνο το κερι από την *Apis mellifera* αναγνωρίζεται από την USP (U.S. Pharmacopoeia).

## ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Βασική σύνθεση του κηρού μελισσών

Esters of wax acids	71%
Hydrocarbons	10.5-13.5%
Free wax acids	13.5-14.5%
Free higher alcohol	1.0-1.3%
Cholesteryl esters of fatty acids	1%
Moisture, impurities,color	1.0-2.5%

Το πιο σημαντικό συστατικό από τα ελεύθερα οξέα του κεριού και το μόνο απλό οξύ του κεριού στη δημιουργία ενός γαλακτώματος **κεριού μέλισσας-βόρακα** , είναι το κηρωτικό οξύ ( $C_{25}H_{51}COOH$ ). Αποτελεί περίπου το 13% του συνολικού βάρους του κεριού μέλισσας. Όταν ο βόρακας διαλύεται στην υδατική φάση, παράγει βορικό οξύ και υδροξείδιο του νατρίου. Το *in situ* προϊόν αντίδρασης του κηρωτικού οξέος και του υδροξειδίου του νατρίου , είναι το κηρωτικό νάτριο.



Η θεωρητικά απαιτούμενη ποσότητα βόρακα στο γαλάκτωμα, είναι η ποσότητα που απαιτείται για να εξουδετερωθούν τα ελεύθερα οξέα στο κερι μέλισσας. Ο αριθμός οξύτητας (acid value) του κεριού μέλισσας διαφοροποιείται από 17-24, έτσι μεταξύ 57,9-81,5 mg βόρακα απαιτούνται για 1 gr του βάρους του κεριού.

Το NaOH ή άλλες βάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξουδετέρωση των οξέων, αλλά το βορικό οξύ από το βόρακα δρα ρυθμιστικά στο σύστημα, μειώνοντας την επίδραση της υδρόλυση

## Πίνακας 3

$$\frac{Acid\ value \times Equivalent\ Weight}{56.1} = \frac{mg\ Base}{mg\ Acid}$$

Το ισοδύναμο βάρος του βόρακα είναι περίπου 191. Το 56,1 στην εξίσωση είναι το μοριακό βάρος του ΚΟΗ, αφού ο αριθμός οξύτητας (acid value) εξ ορισμού είναι τα απαιτούμενα mg του ΚΟΗ για να εξουδετερωθεί 1 gr οξέος. Ο αριθμός οξύτητας (acid value) του κεριού μέλισσας διαφοροποιείται από 17-24, έτσι η απαιτούμενη ποσότητα βόρακα είναι:

$$\frac{17 \times 191}{56.1} = \frac{57.88 \text{ mg Borax}}{1.00 \text{ gr Beeswax}}$$

$$\frac{24 \times 191}{56.1} = \frac{81.71 \text{ mg Borax}}{1.00 \text{ gr Beeswax}}$$

Η διαλυτότητα του βόρακα στο νερό διαφοροποιείται με τη θερμοκρασία, από 201gr ανά 100ml στους 100°C, σε μόνο 1,3 gr στους 0°C. Υπερβολική ποσότητα βόρακα στην σύνθεση μπορεί να κρυσταλλώσει το διάλυμα και να αυξήσει την αλκαλικότητα ενός ήδη υψηλού pH συστήματος.

Το 45% της υδατικής φάσης είναι το κρίσιμο σημείο για τον τύπο του γαλακτώματος. Λιγότερο από 45% νερό μας δίνει γαλάκτωμα τύπου νερό-σε-λάδι (W/O) και ενώ περισσότερο από 45% νερό μας δίνει γαλάκτωμα τύπου λάδι-σε-νερό (O/W). Ο πίνακας 4 δείχνει την κατάσταση της επιστήμης των γαλακτωμάτων πριν την τεχνολογική επανάσταση μετά τον II Παγκόσμιο πόλεμο.

#### ΠΙΝΑΚΑΣ 4

Βασικό γαλάκτωμα Beeswax-borax

Beeswax	16.67%
Mineral oil 65/75	50.00%
Sodium Borate	0.83%
Distilled water	32.50%

Η ανάπτυξη νέων επιφανειοδραστικών ουσιών στο τέλος του 1940, ιδιαίτερα μη ιονικών γαλακτοποιητών, έκαναν πιο εφικτές τις πιο σταθερές και ευέλικτες τις καθαριστικές κρέμες. Τα μη ιονικά είτε συμπλήρωσαν είτε αντικατέστησαν το σύστημα **κεριού μέλισσας-βόρακα**. Τα γαλακτώματα με βάση τους σάπωνες έχουν υψηλό pH, ενώ το δέρμα είναι όξινο. Τα μη ιονικά ήταν καλύτερα και δεν επηρέαζαν τον όξινο μανδύα του δέρματος. Άλλη βελτίωση ήρθε από την αντικατάσταση όλου ή μέρους του παραφινέλαιου με άλλους μαλακτικούς παράγοντες. Το κεριό μέλισσας είναι σχετικά ακριβό και έτσι γνωστά υποκατάστατα και απομιμήσεις ήταν διαθέσιμα για πολλά χρόνια. Για μερικές εφαρμογές, η υποκατάστατα παραφινών έδωσαν επαρκή αποτελέσματα. Για τα περισσότερα καλλυντικά γαλακτώματα, περισσότερες παράμετροι πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Μία ματιά στην παρακάτω ανάλυση INCI για ένα από αυτά τα υποκατάστατα, δίνει φως στη διαδικασία απομίμησης, περιέχει

κερί μέλισσας,  
candellila wax,  
hydrogenated soy glyceride,  
paraffin,  
carnauba wax,  
stearic acid.

Η παρουσία αληθινού κεριού μέλισσας δείχνει ότι μάλλον αυτό είναι μια παλιά προσπάθεια υποκατάστασης του κεριού μέλισσας. Το candellila wax συμβάλει στην περιεκτικότητα ρητίνης, η hydrogenated soy glyceride αυξάνει τον αριθμό εστέρων (ester value). Η παραφίνη είναι πηγή υδρογονανθράκων, το κεριό carnauba προσδίδει σκληρότητα και αυξάνει τον αριθμό σαπωνοποίησης (είναι κεριό εύκολο να γαλακτοποιηθεί) και το στεαρικό οξύ συμπληρώνει τον αριθμό οξύτητας (acid value) στο μίγμα.

Μία τελευταία σκέψη: «ανακινείστε καλά πριν από τη χρήση» δεν ίσχυε πάντα επειδή τα γαλακτώματα ήταν ασταθή. Μερικά πηκτοματοποιήθηκαν ενώ έμεναν προς κατανάλωση και χρειαζόντουσαν μία ανακίνηση για να κινητοποιηθούν. Παλιές φόρμουλες λοσιόν περιείχαν λίγο sodium laurel sulfate για να μειωθεί αυτή η δράση. Τα γαλακτώματα που βασίζονται σε **κερί μέλισσας-βόρακα** δεν είναι μελλοντική τάση ή μήπως είναι! Τα φυσικά προϊόντα είναι επίκαιρα. Μικρά συστατικά κεριού μέλισσας έχουν εκχυλιστεί για τις μοναδικές τους ιδιότητες και παράγωγά του έχουν επινοηθεί με χιλιάδες τρόπους. Ενώ η βασική φόρμουλα cold cream είναι πρωτόγονη, κρατά μάλλον τα κλειδιά για την ανάπτυξη νέων προϊόντων.