

Zastosowanie wybranych surowców ilastych w przemyśle kosmetycznym

Anna Czarnecka-Skwarek¹, Agnieszka Rożek¹

Application of selected clay raw materials in the cosmetics industry. Prz. Geol., 74: 151–157; doi: 10.7306/2026.14

Redaktor prowadzący: Anna Pietranik

Abstract. The growing interest in natural and eco-friendly cosmetics contributes to the intensification of research on new applications of aluminosilicates in cosmetology. Clay raw materials, including kaolin, bentonite, and other various types of clays, play an important role in the cosmetic industry due to their physico-chemical properties, such as sorption capacity, detoxifying, soothing, and mineralizing effects. These properties result from the crystalline structure of the clay minerals. The clay minerals commonly used in the cosmetic industry primarily include kaolinite and minerals from the smectite group. The article characterizes the main types of clay raw materials used in cosmetics and their applications in various product formulations, including body care and dermocosmetic lines. It discusses the mechanisms of their action, including their ability to absorb sebum and support regenerative processes. The article also addresses safety issues relating to the use of clays and their significance in the context of the trend towards natural and eco-friendly cosmetics. In this regard, particular attention is paid to the origin and purity of clay raw materials, as well as the legal aspects regulating their possible applications in such products. Additionally, technological modifications that clay minerals can undergo to improve their functional properties are presented and characterized. It should also be noted that clay raw materials today serve not only as functional ingredients, but also as marketing tools that respond to the needs of the conscious consumer.

Keywords: clay raw materials, mineral cosmetics, modification of clays

Minerały ilaste już od tysięcy lat były wykorzystywane przez ludzi – zarówno w celach leczniczych, jak i kosmetycznych. W czasach prehistorycznych stosowano je jako naturalne środki do leczenia ran, oczyszczania i pielęgnacji skóry, nakładając naturalne glinki na zranioną skórę, by hamowały przebieg infekcji i przyspieszały gojenie (Carretero, 2002). W starożytnym Egipcie, Mezopotamii, Grecji i Rzymie glinki (szczególnie zieloną i białą) stosowano do mycia ciała i usuwania nadmiaru sebum, czyli wydzieliny gruczołów łojowych skóry. Służyły one także jako baza maseczek kosmetycznych (Rytwo, 2008). W starożytnych uzdrowiskach wykorzystywano je w peloterapii (kąpiele błotne), by łagodzić bóle reumatyczne, stany zapalne oraz poprawić kondycję skóry (Carretero, 2002).

Współcześnie minerały ilaste odgrywają istotną rolę w przemyśle kosmetycznym i stanowią przedmiot licznych badań ukierunkowanych na efektywność i bezpieczeństwo stosowania ich w produktach kosmetycznych (Gamoudi, Srasra, 2017; da Graças Silva-Valenzuela i in., 2018; da Silva Favero i in., 2019; Borrego-Sánchez i in., 2021; Garcia-Villen i in., 2025). Dzięki właściwościom sorpcyjnym, składowi mineralnemu i zdolnościom do wymiany jonowej są cennymi komponentami produktów oczyszczających, łagodzących i wspierających regenerację skóry. Zastosowaniom tym sprzyjają także łatwa dostępność, niski koszt pozyskiwania i naturalne pochodzenie minerałów ilastych. Współczesny przemysł kosmetyczny interesuje się nimi nie tylko ze względu na ich naturalne pochodzenie i bezpieczeństwo stosowania, lecz także ze względu na rosnące zainteresowanie konsumentów surowcami przyjaznymi środowisku i zgodnymi z trendem *clean beauty*.

Celem niniejszego artykułu jest zaprezentowanie możliwości zastosowania wybranych surowców ilastych w kosmetyce, biorąc pod uwagę ich właściwości użytkowe

oraz wymogi prawne i technologiczne stawiane produktom kosmetycznym.

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MINERAŁÓW ILASTYCH

Minerały ilaste powszechnie występują w glebie, skałach osadowych (szczególnie w iłach i mułowcach) oraz w produktach wietrzenia skał. Są bardzo drobnopokrojone, o wielkości cząstek zwykle poniżej 2 µm. Minerały te należą do grupy krzemianów warstwowych, które wyróżniają się warstwowymi strukturami złożonymi z polimerycznych warstw tetraedrów SiO₄ (warstwa *T*, ang. *tetrahedral*) połączonych z warstwami oktaedrów, najczęściej glinowych lub magnezowych (Al, Mg, Fe)(O, OH)₆, tworzących warstwę *O* (ang. *octahedral*; Bergaya, 2008; Bergaya, Lagaly, 2013). W zależności od stopnia obsadzenia warstwy oktaedrycznej kationami wyróżnia się minerały dioktaedryczne i trioktaedryczne. W minerałach dioktaedrycznych jest obsadzonych ok. 2/3 dostępnych pozycji oktaedrycznych, głównie przez kationy trójwartościowe, natomiast minerały trioktaedryczne charakteryzują się pełnym obsadzeniem pozycji oktaedrycznych, zazwyczaj przez kationy dwuwartościowe. Warstwy tetraedryczne i oktaedryczne mogą być połączone w różnych konfiguracjach, tworząc dwa typy struktur warstwowych (Bergaya, Lagaly, 2013):

- typ 1:1 (*TO*) – jedna warstwa tetraedryczna i jedna oktaedryczna (np. kaolinit);
- typ 2:1 (*TOT*) – dwie warstwy tetraedryczne z jedną oktaedryczną pomiędzy nimi (np. montmorillonit, illit) lub z dodatkową warstwą metalo-hydroksylową (np. chloryt) pomiędzy strukturą *TOT* (dawniej określane jako 2:1:1).

¹ Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; a.czarnecka6@uw.edu.pl; a.rozek@uw.edu.pl; ORCID ID: A. Czarnecka-Skwarek – 0000-0003-3393-5059; A. Rożek – 0000-0003-2969-0757

W minerałach ilastych, pomiędzy ich warstwami mogą się znajdować cząsteczki wody, zhydratyzowane jony (np. Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) lub cząsteczki organiczne (w glebach). W środowisku naturalnym występują również minerały mieszanopakietowe, składające się z pakietów dwóch lub więcej minerałów ilastych o zróżnicowanym rozmieszczeniu. W zależności od organizacji struktury warstwowej wyróżnia się minerały o uporządkowanym lub losowym układzie pakietów (Środoń, 1999). Taka budowa strukturalna minerałów ilastych powoduje ich silną reaktywność chemiczną i fizyczną. Właściwości sorpcyjne i zdolność do wymiany jonowej zależą od obecności ujemnego ładunku elektrycznego w strukturze krystalicznej, powstającego na skutek podstawień heterowalentnych w krystalicznych warstwach strukturalnych, które są właściwe dla danej grupy minerałów. W smektytach ujemny ładunek strukturalny jest kompensowany przez kationy międzypakietowe, które w obecności wody ulegają hydratacji, prowadząc do pęcznienia minerału. To właśnie dzięki unikalnym właściwościom fizyczno-chemicznym, takim jak: plastyczność, drobnoziarnistość, zmiany strukturalne pod wpływem temperatury, wysoka powierzchnia właściwa i pojemność jonowymienna, minerały te są szeroko stosowane w różnych aplikacjach przemysłowych, m.in. w budownictwie, przemyśle ceramicznym, gumowym, papierniczym, ochronie środowiska czy w kosmetyce (Bergaya i in., 2011).

ZASTOSOWANIE WYBRANYCH SUROWCÓW ILASTYCH W KOSMETYCE

Kaolin, zwany gliną białą, jest surowcem ilastym najlepiej poznanym i najczęściej stosowanym w przemyśle kosmetycznym. Jego głównym składnikiem mineralnym jest kaolinit. Wykorzystywany w przemyśle kosmetycznym kaolin najczęściej pochodzi z reziduum wietrzeniowego skał magmowych lub słabo zwięzłych piaskowców o spoiwie kaolinitowym czy iłów kaolinitowych (Nieć, Ratajczak, 2004). Po poddaniu przeróbce polegającej na szlamowaniu może być wykorzystywany w kosmetyce jako składnik aktywny lub stabilizator. O przydatności surowca kaolinowego w kosmetyce decydują właściwości fizyczno-chemiczne kaolinitu. Drobnoziarnista frakcja tego minerału, a przez to duża powierzchnia właściwa powodują, że kosmetyk wykazuje działanie oczyszczające, matujące i absorpcyjne, a także pomaga w regulacji wydzielania sebum. Plastyczność kaolinitu po dodaniu wody została wykorzystana do produkcji maseczek (Bernat i in., 2017; Moraes i in., 2017; Saruf i in., 2024). Właściwości wynikające ze struktury kaolinitu czynią go użytecznym składnikiem pudrów, szminek czy pigmentów, w których stanowi neutralny wypełniacz barwy kosmetyku. Jest to minerał ceniony również za właściwości łagodzące, przeciwzapalne i regenerujące, co sprawia, że może być stosowany w liniach dermokosmetycznych.

Surowcem ilastym równie często stosowanym w kosmetyce jest bentonit, który powstaje w wyniku montmorillonizacji szkliwa wulkanicznego obecnego w osadach piroklastycznych. Jego pokrewnymi surowcami są ily bentonitowe lub montmorillonitowe, które oprócz minerałów grupy smektytu zawierają kaolinit lub illit (Moraes i in., 2017).

Skład mineralny podobny do iłów bentonitowych mają popularne w kosmetyce glinki, np. zielona i czerwona. Barwa glinki czerwonej jest spowodowana wysoką zawartością tlenków żelaza(III), głównie Fe_2O_3 . Glinki te przeważnie zawierają illit i kaolinit, a niektóre też hematyt (Mattioli i in., 2016). Glinki zielone o podobnym składzie mineralnym zawdzięczają swoją barwę obecności tlenków żelaza Fe^{2+} i Fe^{3+} (Letofsky-Papst i in., 2015).

Obiektem zainteresowania branży kosmetycznej są również surowce ilaste zawierające minerały z grupy smektytu – ze względu na ich zdolność do pęcznienia, sorbowania, wymiany kationów i związków organicznych, a także parameków reologicznych dyspersji wodnych tworzących stabilne zawiesiny tiksotropowe (Lewicka, Szlugaj, 2004).

Skład mineralny surowców ilastych determinuje ich właściwości (tab. 1), a to przekłada się na ich wykorzystanie w różnych produktach kosmetycznych. Głównymi zastosowaniami minerałów ilastych w kosmetyce, zależnymi od ich właściwości fizycznych i chemicznych, są:

- ❑ oczyszczanie skóry i adsorpcja sebum – maski oczyszczające, peelingi. Zdolność do adsorpcji tłuszczów i toksyn wykazują np. kaolinit, montmorillonit i illit (Moraes i in., 2017; Carretero, 2002). Mechanizm działania jest związany z kompensacją ujemnego ładunku elektrycznego minerału o dużej powierzchni właściwej przez cząstki organiczne o ładunku dodatnim;
- ❑ działanie łagodzące i przeciwzapalne – preparaty stosowane w leczeniu trądziku i podrażnień skórnych. Właściwości przeciwbakteryjne i ściągające mają np. kaolinit i smektyt (Sarruf i in., 2024). Ich oddziaływanie polega na buforowaniu wartości pH dyspersji wodnej ily, np. przez smektyty, celem zwiększenia rozpuszczalności żelaza w formie Fe^{2+} , które po wnikięciu przez błonę do komórki bakteryjnej ulega utlenieniu z wytworzeniem rodników hydroksylowych (Williams i in., 2011);
- ❑ dostarczanie substancji aktywnych i stabilizowanie emulsji – minerały ilaste są wykorzystywane jako naturalne stabilizatory emulsji w kremach i mleczkach kosmetycznych ze względu na reologiczne właściwości ich zawiesin, a także jako nośniki leków i witamin w dermokosmetykach (Moraes i in., 2017). Montmorillonit i hektoryt są stosowane jako zagęszczacze i stabilizatory zawiesin w kosmetykach olejowych, np. bazach do makijażu (Garcia i in., 2022);
- ❑ ochrona przeciwsłoneczna SPF (*sun protection factor*) – zdolność do ochrony przed promieniowaniem UV wykazują niektóre naturalne glinki, np. czerwone i białe z RPA (Madikizela i in., 2017);
- ❑ działanie terapeutyczne (peloterapia, zabiegi SPA) – minerały ilaste są wykorzystywane w kąpielach błotnych i zabiegach leczniczych w uzdrowiskach, szczególnie w leczeniu stanów zapalnych i bólu mięśniowego (Sandri i in., 2016);
- ❑ złuszczenie i wygładzenie skóry – pasty, maseczki. Niewielki rozmiar i anizotropia cząstek w minerałach ilastych sprawiają, że zawierające je kosmetyki mają właściwości złuszczące i wygładzające (Viseras i in., 2021);
- ❑ działanie remineralizujące – glinki często zawierają w swoim składzie takie pierwiastki, jak: Si, Mg, Ca, Zn czy Cu, które odżywiają skórę (Nkosi, Themba-

ne, 2024). Jednak zawartość tych pierwiastków w kosmetykach nie może przekraczać limitów określonych w aktach prawnych (Giouri i in., 2017);

- funkcja ozdobna – minerały z grupy mik są wykorzystywane w kosmetykach kolorowych, takich jak pomadki, cienie do powiek i rozświetlacze, ze względu na wysoką refleksyjność i iryzację. Efekt połysku jest wykorzystywany także w kosmetyce białej w formułach kremów rozświetlających (Carretero, Pozo, 2010).

ASPEKTY PRAWNE I RYZYKO ZWIĄZANE Z ZASTOSOWANIEM SUROWCÓW ILASTYCH W KOSMETYCE

Kluczowym czynnikiem determinującym możliwość wykorzystania surowców ilastych w przemyśle kosmetycznym jest zgodność produktu kosmetycznego wyprodukowanego z użyciem tych surowców z wymaganiami określonymi w obowiązujących aktach prawnych. W Polsce obowiązuje obecnie jeden akt prawny w tej dziedzinie, którego zapisy odnoszą się do składników kosmetycznych i warunków ich zastosowania. Jest to Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia

30 listopada 2009 r. Akt ten jest corocznie nowelizowany, ponieważ są aktualizowane jego załączniki stanowiące wykaz substancji: zakazanych do stosowania w kosmetykach (załącznik II), możliwych do zastosowania wyłącznie w ograniczonym zakresie (załącznik III), dopuszczonych barwników (IV), dopuszczonych substancji konserwujących (załącznik V) i dopuszczonych substancji promieniochronnych (załącznik VI). Ponadto w rozporządzeniu wskazano sposób przeprowadzania badań wymienionych w Raporcie Bezpieczeństwa Produktu Kosmetycznego (załącznik I), który jest jednym z dokumentów określających warunki wprowadzenia kosmetyku do obrotu przez podmiot odpowiedzialny. Funkcją raportu jest zebranie informacji o bezpieczeństwie produktu kosmetycznego (część A) oraz przedstawienie oceny bezpieczeństwa kosmetyku (część B). W części A należy opisać ilościowy i jakościowy skład produktu, skład surowców ilastych, zwanych dalej składnikami (z nadanymi numerami CAS), a także parametry fizyczne, chemiczne i stabilność składników i samego kosmetyku oraz dopuszczalny poziom zanieczyszczeń, narażenie na działanie składników kosmetyku w odniesieniu do racjonalnego sposobu ich zastosowania,

Tab. 1. Zastosowanie wybranych minerałów ilastych w kosmetyce
Table 1. The application of selected clay minerals in cosmetics

Minerał ilasty / (Surowiec) <i>Clay mineral / (Raw material)</i>	Główne właściwości <i>Main properties</i>	Typowe zastosowania kosmetyczne <i>Typical cosmetic applications</i>	Źródło <i>Source</i>
Kaolinit / (Biała glina) <i>Kaolinite / (White clay)</i>	słaba zdolność adsorpcji, lekko kwaśne pH <i>low adsorption capacity, slightly acidic pH</i>	maseczki do skóry wrażliwej, kremy oczyszczające <i>masks for sensitive skin, cleansing creams</i>	Sarruf i in., 2024 <i>Sarruf et al., 2024</i>
Smektyt / (np. Bentonit) <i>Smectite / (e.g., Bentonite)</i>	duża powierzchnia właściwa, silna zdolność pęcznienia i adsorpcji <i>high specific surface area, strong swelling, and adsorption capacity</i>	maseczki do skóry tłustej i trądzikowej, peelingi, żele przeciwzapalne <i>masks for oily and acne-prone skin, scrubs, and anti-inflammatory gels</i>	Moraes i in., 2017 <i>Moraes et al., 2017</i>
Wermikulit <i>Vermiculite</i>	działanie sorpcyjne i oczyszczające, właściwości stabilizujące <i>sorption and cleansing action, stabilizing properties</i>	peelingi do skóry wrażliwej, pełni funkcję scrubu i usuwa zanieczyszczenia z powierzchni skóry, wypełniacze <i>scrubs for sensitive skin, acts as an exfoliating agent and removes impurities from the skin surface, fillers</i>	Atamaniuk, 2006
Illit / (np. Zielona glina) <i>Illite / (e.g., Green clay)</i>	działanie ściągające, mineralizujące, umiarkowana adsorpcja <i>astringent and remineralizing effect, moderate adsorption</i>	maseczki antycellulitowe, kosmetyki detoksykujące, preparaty do cery mieszanej <i>anti-cellulite masks, detoxifying cosmetics, products for combination skin</i>	Mattioli i in., 2016 <i>Mattioli et al., 2016</i>
Hektoryt <i>Hectorite</i>	stabilność koloidalna, właściwości żelujące, zawiesinotwórcze <i>colloidal stability, gelling, and suspending properties</i>	kremy BB/CC, bazy pod makijaż, stabilizatory emulsji <i>BB/CC creams, makeup primers, emulsion stabilizers</i>	Garcia i in., 2022 <i>Garcia et al., 2022</i>
Pałygorskit, sepiolit <i>Palygorskite, sepiolite</i>	duża porowatość, neutralne pH, właściwości chłonne <i>high porosity, neutral pH, absorbent properties</i>	zasyпки, pudry, maseczki oczyszczające <i>body powders, face powders, cleansing masks</i>	López-Galindo, Viseras, 2004
(Glinki czerwone i zielone) <i>(Red and green clays)</i>	obecność tlenków żelaza, tonizujące, poprawiają koloryt skóry <i>presence of iron oxides, toning effect, improve skin complexion</i>	kremy rewitalizujące, zabiegi SPA <i>revitalizing creams, SPA treatments</i>	Nkosi, Thembane, 2024
Muskowit <i>Muscovite</i>	wysoka refleksyjność, połysk <i>high reflectivity, sheen</i>	kosmetyki kolorowe, pomadki, kremy emulsje, cienie do powiek <i>colour cosmetics, lipsticks, creams, emulsions, eyeshadows</i>	Carretero, Pozo, 2010

profil toksykologiczny i wyniki badań mikrobiologicznych gotowego kosmetyku.

Przepisy prawne ograniczają możliwości stosowania surowców ilastych do produkcji kosmetyków ze względu na ich skład chemiczny. Wprowadzono np. zakaz stosowania tych surowców ilastych, które zawierają ponadnormatywną ilość pierwiastków o działaniu toksycznym (np. Pb, Zn, Cd, As, Ba) i promieniotwórczym (np. U, Th) lub które mogą się akumulować w żywych organizmach (Gomes i in., 2021). W ostatnich latach pojawiają się jednak wyniki badań kwestionujące możliwość przenikania przez barierę skóry metali zawartych w pastach przygotowanych z surowców ilastych (Burnett, 2023).

W profilu toksykologicznym surowca ilastego należy uwzględnić zagrożenia związane z rozmiarami cząstek jego składników i interakcje pomiędzy poszczególnymi składnikami. Wykorzystanie surowców ilastych do wyrobu kosmetyków zwiększa ryzyko wystąpienia aktywności mikrobiologicznej produktów (Carretero, Pozo, 2010; Gomes, 2018), nawet po dekontaminacji z użyciem etanolu (da Silva Favero i in., 2016). Jednak pozytywny wpływ surowców ilastych na właściwości kosmetyków sprawia, że pomimo opisanych zagrożeń nadal są one stosowane w kosmetyce. Natomiast w celu wyeliminowania czynników ryzyka są wdrażane metody modyfikacji surowców. Stosuje się na przykład szlamowanie surowca ilastego (w celu usunięcia frakcji ziarnowej powyżej 0,063 mm, która może powodować podrażnienia), modyfikację termiczną i aktywację kwasową (López-Galindo i in., 2007). Inną grupą metod modyfikowania składu surowców ilastych jest wytwarzanie z nich aktywnych kompozytów mineralno-organicznych.

MODYFIKACJE MINERAŁÓW ILASTYCH

Minerały ilaste, w celu poprawienia ich właściwości użytkowych, m.in. zdolności sorpcyjnych, właściwości powierzchniowych, selektywności, reaktywności i stabilności w różnych środowiskach, są poddawane specjalnym procesom, pod wpływem których zmienia się ich struktura i powierzchnia (Yuan i in., 2013; Biswas i in., 2020; Singh, 2022). W efekcie tych zabiegów powstają nowe, zmodyfikowane materiały o zwiększonej użyteczności w zastosowaniach przemysłowych, od ochrony środowiska po przemysł farmaceutyczny i budownictwo. W zależności od docelowego zastosowania i wymaganych właściwości materiału minerały ilaste są poddawane różnym metodom modyfikacji, np. chemicznym (w tym interkalacji), fizycznym, mechanicznym lub organicznym.

Modyfikacje chemiczne

Modyfikacje chemiczne minerałów ilastych polegają na poddawaniu ich działaniu roztworów kwasów nieorganicznych (np. HCl, H₂SO₄) i zasad (np. NaOH) – aktywacja kwasowa i zasadowa – celem zwiększenia ich powierzchni właściwej oraz poprawy zdolności adsorpcji (Brückman i in., 1976; Christidis i in., 1997; Espantaleon i in., 2003; Nguetnkam, 2004; Liao i in., 2022). Chemiczna aktywacja minerałów ilastych od dziesięcioleci jest wykorzystywana zarówno w badaniach podstawowych, jak i na potrzeby produkcji przemysłowej. Proces ten powoduje zniszczenie struktury minerałów ilastych (głównie kaolinitu i mine-

rałów z grupy smektytu) i selektywnie usuwa domieszki innych minerałów (Komadel, Madejová, 2006). Działanie kwasu sprawia, że jony Ca²⁺, Mg²⁺ i Na⁺ są wypłukiwane z przestrzeni międzywarstwowych, co powoduje zmniejszenie liczby miejsc wymiany kationowej (Ismadji i in., 2015). Silne kwasy (np. HCl, H₂SO₄) mogą rozkładać warstwy oktaedryczne w strukturze minerału, usuwając kationy glinu lub też żelaza, co częściowo niszczy strukturę warstwową. W efekcie powstają centra kwasowe typu Lewisa i Bronsteda (Christidis i in., 1997). Po usunięciu jonów Al³⁺ z oktaedrów mogą powstać dodatkowe wiązania Al–OH i Si–OH (Suraj i in., 1998). Kationy wymienne często są zastępowane jonami H⁺, podczas gdy grupy SiO₄ pozostają w dużej mierze nienaruszone (Theocharis i in., 1988). W wyniku takich procesów struktura kaolinitu ulega amorfizacji. Montmorillonit podlega w różnym stopniu rozkładowi strukturalnemu (Breen i in., 1995). Końcowym produktem reakcji minerałów ilastych z kwasami nieorganicznymi jest amorficzna, porowata, „sprotonowana” i uwodniona krzemionka o trójwymiarowej, usieciowanej strukturze (Tkac i in., 1994; Christidis i in., 1997; Falaras i in., 1999).

Efektywność procesu aktywacji kwasowej zależy od strukturalnej kompozycji glinokrzemianu, mocy kwasu oraz warunków reakcji, takich jak: stosunek kwasu do surowca ilastego, czas i temperatura prowadzenia reakcji czy właściwości jonów występujących w przestrzeni międzywarstwowej (Rhodes, Brown, 1992; Srinivasan, 2011). Smektyty są bardziej wrażliwe na ługowanie kwasem niż kaolinit (Bhattacharyya, Gupta, 2011; Nguetnkam i in., 2011). Należące do smektytów montmorillonity bogate w Mg²⁺ są łatwiej aktywowane niż inne formy, ponieważ magnez jest najłatwiej usuwalny.

Minerały ilaste poddane aktywacji kwasowej charakteryzują się licznymi zmianami fizyczno-chemicznymi. Zazwyczaj obserwuje się stopniowe zmniejszanie pojemności wymiany jonowej (CEC), podczas gdy powierzchnia właściwa (SSA) i mezoporowatość badanych minerałów (poprzez zwiększenie objętości porów) wzrastają (Srasra i in., 1989; Rhodes, Brown, 1992; Nguetnkam i in., 2011; Biswas i in., 2020). W rezultacie powstaje materiał o rozwiniętej powierzchni właściwej, a przez to o ulepszonych właściwościach sorpcyjnych.

Modyfikacje fizyczne

Podstawową metodą poprawy reaktywności chemicznej surowców ilastych jest modyfikacja termiczna. Na skutek ogrzewania minerałów ilastych z ich warstwowej struktury są usuwane grupy hydroksylowe (Michot i in., 2011). Na pierwszym etapie termicznej modyfikacji minerałów ilastych (<150°C) następuje dehydratacja, usunięcie wody zaadsorbowanej na powierzchni minerału przez siły van der Waalsa (Cheng i in., 2012). W wyższych temperaturach wygrzewania rozpoczyna się dehydroksylacja (Gasparini i in., 2013). Proces ten zachodzi zazwyczaj w temperaturze 400–900°C, zależnie od rodzaju surowca ilastego (tab. 2). Następuje wówczas rozerwanie wiązań z grupami OH⁻, co prowadzi do kolapsu struktury warstwowej i skutkuje utratą krystaliczności (Kumari i in., 1986; Heller-Kallai, 2006; Pandey i in., 2014; Cheng i in., 2019). Dehydroksylacja jest procesem nieodwracalnym w warunkach suchych, ale w obecności wilgoci może dojść do

Tab. 2. Zakresy i efekty procesu dehydroksylacji wybranych minerałów ilastych
Table 2. Scopes and effects of the dehydroxylation process of selected clay minerals

Minerał ilasty <i>Clay mineral</i>	Typ struktury <i>Structural type</i>	Zakres dehydroksylacji [°C] <i>Dehydroxylation range [°C]</i>	Efekt dehydroksylacji <i>Effect of dehydroxylation</i>	Źródło <i>Source</i>
Kaolinit <i>Kaolinite</i>	1:1 dioktaedryczny <i>1:1 dioctahedral</i>	450–600	powstaje amorficzny metakaolinit <i>formation of amorphous metakaolinite</i>	Kumari i in., 1986 <i>Kumari et al., 1986</i>
Montmorillonit <i>Montmorillonite</i>	2:1 dioktaedryczny <i>2:1 dioctahedral</i>	550–750	utrata zdolności pęcznienia, częściowa amorfizacja <i>loss of swelling capacity, partial amorphization</i>	Pandey i in., 2014 <i>Pandey et al., 2014</i>
Illit <i>Illite</i>	2:1 dioktaedryczny <i>2:1 dioctahedral</i>	600–800	stabilna struktura warstwowa częściowo zachowana <i>layered structure partially preserved</i>	Heller-Kallai, 2006
Wermikulit <i>Vermiculite</i>	2:1 trioktaedryczny <i>2:1 trioctahedral</i>	700–850	redukcja CEC <i>reduction of CEC</i>	Adhikari i in., 1983 <i>Adhikari et al., 1983</i>
Pirofyllit <i>Pyrophyllite</i>	2:1 trioktaedryczny <i>2:1 trioctahedral</i>	650–900	zanik warstw krystalicznych <i>disappearance of crystalline layers</i>	Jelić i in., 2022 <i>Jelić et al., 2022</i>

częściowej rehydroksylacji. Na przykład udowodniono, że w warunkach wysokiej wilgotności i umiarkowanej temperatury (22–60°C) możliwe jest przywrócenie do 37% grup OH⁻ w uprzednio wygrzonym smektycie magnezowym (Werling i in., 2024).

Wytwarzanie nanokompozytów organiczno-ilastych

Minerały ilaste są dodawane do kosmetyków nie tylko po uprzednim oczyszczeniu i modyfikacji fizycznej lub chemicznej, ale także w postaci składników kompozytów, które stanowią nowe substancje aktywne (Goyal, Jerold, 2023). W tych hybrydowych nanomateriałach matrycą kompozytu są naturalne surowce ilaste, które są domieszkowane organicznymi związkami powierzchniowo czynnymi lub i molekułami organicznymi. Jako składnik matrycy stosuje się pozbawione domieszek ilaste próbki monomineralne o wysokim stopniu uporządkowania struktury. Mineralem najczęściej wybieranym do tworzenia matrycy kompozytów jest montmorillonit, z uwagi na najłatwiejszy proces modyfikacji jego struktury (Ray i in., 2025). Molekuły organiczne są wprowadzane do struktury mineralnej po to, aby można było zmodyfikować parametry kompozytu, m.in. zwiększyć jego hydrofobowość lub powierzchnię właściwą, co pozytywnie wpływa na możliwości tworzenia stabilnych układów w formułach kosmetycznych, np. zawierających kwasy tłuszczowe (Perelomov i in., 2021).

W zależności od typu minerału ilastego (1:1 lub 2:1) i właściwości wprowadzonych związków organicznych, ich oddziaływanie z matrycą mineralną może się odbywać na zasadzie sił elektrostatycznych, oddziaływań typu jon–dipol, donorowo–akceptorowych, reakcji kwas–zasada, wiązań wodorowych czy sił van der Waalsa (De Paiva i in., 2008). Nanokompozyty mogą być wytwarzane w procesach syntezy w fazie stałej, np. poprzez mielenie w młynie kulowym, lub w roztworze z wykorzystaniem rozpuszczalników stanowiących medium dla związków organicznych (Martynková i in., 2024). W drugim typie procesu syntezy istotną rolę może odgrywać wzrost temperatury (Dean i in., 2007) lub wykorzystanie metod mikrofal-

wych (Varma, 2002) i sonikacji (He i in., 2014). Związki organiczne odgrywają również ważną rolę w procesach prowadzących do powstawania struktur podpieranych czy polimeryzacji w strukturze mineralnej (Gil i in., 2000). Są także wykorzystywane do delaminacji za pomocą ultradźwięków (Chatel i in., 2016). Otrzymywanie stabilnych nanokompozytów opisanymi metodami wiąże się jednak z koniecznością użycia licznych prekursorów oraz powtarzalnością procesów odmywania materiału z wykorzystaniem rozpuszczalników.

Pierwotnie kompozyty mineralno-organiczne były wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym jako substancje modyfikujące lepkość i parametry reologiczne produktów, aby zapobiec rozwarstwieniu formuły i jej sedimentacji (Grigale-Sorocina, Birks, 2019). Przykładem takiego zastosowania są patenty uzyskane na smektyty modyfikowane organicznie (Bar-Shalom, 1992). W formułach kosmetycznych szerokie zastosowanie znajdują kompozyty typu *master gel*, które bazują na modyfikowanym molekułami organicznymi smektycie trioctaedrycznym z węglanem propylenu jako aktywatorem. Rolą tych kompozytów jest zwiększanie lepkości i stabilizowanie mieszanin w kosmetykach pozbawionych wody, np. pomadkach, emulsjach wodno-olejowych (Barel i in., 2014) lub lakierach do paznokci, w których pełnią rolę stabilizatora za sprawą właściwości tiksotropowych (Jimenez i in., 2021).

Wykorzystanie do modyfikacji montmorillonitu amonowych soli czwartorzędowych, znanych z właściwości antybakteryjnych, doprowadziło do uzyskania kompozytu o działaniu bakteriobójczym i bakteriostatycznym w odniesieniu do Gram-dodatniej bakterii *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnej *Escherichia coli* (Hong, Rim, 2008). Badano także możliwości zastosowania kompozytów montmorillonitu z chlorheksydryną do produkcji dermokosmetyków przeciwwrządkowych (He i in., 2006), uwzględniając przeciwdrobnoustrojowe oddziaływanie substancji czynnej. Savas i Hancer (2015) wykazali, że przeciwdrobnoustrojowe właściwości kompozytów montmorillonitowych modyfikowanych dodatkiem bromku cetyltrimetloamoniowego (CTAB) i jonów srebra są intensywniejsze od właściwości

kompozytów nie zawierających związku organicznego. Nanokompozyty o matrycy mineralnej z napełniaczem organicznym znajdują zastosowanie w kremach do pielęgnacji skóry problematycznej zarówno jako składniki aktywne, jak i stabilizatory zapewniające optymalną konsystencję. Natomiast kompozyty na bazie minerałów ilastych ze spolimeryzowanymi w ich strukturze monomerami służą jako stabilizatory kosmetyków pielęgnacyjnych (Jimura, Furukawa, 2010).

PODSUMOWANIE

Surowce ilaste są obiektem zainteresowania podmiotów działających w sektorze kosmetycznym i medycznym. W ostatnich latach obserwuje się zwiększenie ich popularności, wynikające z rosnącej świadomości konsumentów i zbieżności z aktualnymi trendami ukierunkowanymi na rozwiązania niskoemisyjne, lokalne i proekologiczne. Konieczne jest przeprowadzenie szczegółowych badań chemicznych i petrograficznych surowców ilastych, aby produkty wytwarzane na ich bazie mogły spełniać wymagania prawne. Procesy fizycznego i chemicznego uszlachetniania minerałów ilastych umożliwiają uzyskanie materiału o lepszych właściwościach użytkowych. Minerale ilaste pełnią podwójną funkcję w produktach kosmetycznych – stanowią zarówno składnik aktywny, jak i stabilizator emulsji w produktach kosmetyki białej i kolorowej. Ponadto nanokompozyty wytworzone z minerałów ilastych wykazują właściwości bakteriobójcze i bakteriostatyczne, co czyni je cennymi dodatkami w zaawansowanych technologicznie preparatach kosmetycznych. Zasadne jest prowadzenie dalszych badań dotyczących biodostępności wybranych substancji organicznych tworzących nanokompozyty z matrycą mineralną, a także w celu lepszego określenia ich potencjału aplikacyjnego i bezpieczeństwa stosowania.

Autorki pragną podziękować Recenzentowi artykułu – Prof. dr. hab. Januszowi Janeczkowi (UŚ) za cenne uwagi.

LITERATURA

- ADHIKARI M., MAJUMDAR M., PATI A. 1983 – Thermal Decomposition of Vermiculites: Kinetics of Dehydration and Dehydroxylation Processes. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 42: 124–127.
- ATAMANIUK Y.V. 2006 – Use of natural sorbent vermiculite as cosmetic means. *UA Patent No. 15491U*.
- BAREL A.O., PAYE M., MAIBACH H.I. 2014 – Handbook of cosmetic science and technology. CRC Press.
- BAR-SHALOM D. 1992 – U.S. Patent No. 5,143,718. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- BERGAYA F. 2008 – Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107: 141–148.
- BERGAYA F., LAGALY G. 2013 – Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. [W:] Bergaya F., Lagaly G. (red.), *Developments in Clay Science*, Volume 5. Elsevier: 1–19.
- BERGAYA F., JABER M., LAMBERT J. 2011 – Clays and Clay Minerals. [W:] Galimberti M. (red.), *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*. Wiley: 1–44.
- BERNAT M., MATYSEK-NAWROCKA M., DOMANIUK M., ŚLUSARCZYK I. 2017 – Kosmetologiczne zastosowanie glinu i jego pochodnych. *Kosmetologia Estetyczna*, 6: 603–612.
- BHATTACHARYA K.G., GUPTA S.S. 2011 – Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and Thermodynamics. *Desalination*, 272: 66–75.
- BISWAS B., LABILLE J., PRELOT B. 2020 – Clays and modified clays in remediating environmental pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 27: 38381–38383.
- BORREGO-SÁNCHEZ A., SAINZ-DÍAZ C.I., PERIOLI L., VISERAS C. 2021 – Theoretical study of retinol, niacinamide and glycolic acid with halloysite clay mineral as active ingredients for topical skin care formulations. *Molecules*, 26 (15), 4392.
- BREEN C., MADEJOVA J., KOMADEL P. 1995 – Correlation of catalytic activity with infra-red, ²⁹Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites. *Applied Clay Science*, 10: 219–230.
- BRÜCKMAN K., FIJAL J., KLAPYTA Z., WILTOWSKI T., ZABINSKI W. 1976 – Influence of different activation methods on the catalytic properties of montmorillonite. *Mineralogia Polonica*, 7: 5–17.
- BURNETT C.L. 2023 – Amended Safety Assessment of Naturally-Sourced Clays as Used in Cosmetics, *Cosmetic Ingredient Review*, Washington, DC, ph 202.331.0651 cirinfo@cir-safety.org
- CARRETERO M. 2002 – Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*, 21: 155–163.
- CARRETERO M.I., POZO M. 2010 – Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. *Applied Clay Science*, 47 (3–4): 171–181.
- CHATEL G., NOVIKOVA L., PETIT S. 2016 – How efficiently combine sonochemistry and clay science? *Applied Clay Science*, 119: 193–201.
- CHENG H., LIU Q., YANG J., MA S., FROST R.L. 2012 – The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes – a review. *Thermochimica Acta*, 545: 1–13.
- CHENG Y., XING J., BU C., ZHANG J., PIAO G., HUANG Y., XIE H., WANG X. 2019 – Dehydroxylation and structural distortion of kaolinite as a high-temperature sorbent in the furnace. *Minerals*, 9: 587.
- CHRISTIDIS G.E., SCOTT P.W., DUHMAN A.C. 1997 – Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegan. *Applied Clay Science*, 12: 329–347.
- DA SILVA FAVERO J., PARISOTTO-PETERLE J., WEISS-ANGELI V., BRANDALISE R.N., GOMES L.B., BERGMANN C.P., DOS SANTOS V. 2016 – Physical and chemical characterization and method for the decontamination of clays for application in cosmetics. *Applied Clay Science*, 124: 252–259.
- DA SILVA FAVERO J., DOS SANTOS V., WEISS-ANGELI V., GOMES L.B., VERAS D.G., DANI N., BERGMANN C.P. 2019 – Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications. *Applied Clay Science*, 175: 40–46.
- DAS GRAÇAS SILVA-VALENZUELA M., CHAMBI-PERALTA M.M., SAYEG I.J., DE SOUZA CARVALHO F.M., WANG S.H., VALENZUELA-DIAZ F.R. 201 – Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics. *Applied Clay Science*, 155: 111–119.
- DEAN K., KRSTINA J., TIAN W., VARLEY R.J. 2007 – Effect of ultrasonic dispersion methods on thermal and mechanical properties of organoclay epoxy nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292 (4): 415–427.
- DE PAIVA L.B., MORALES A.R., DÍAZ F.R.V. 2008 – Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42 (1–2): 8–24.
- ESPANTALEON A.G., NIETO J.A., FERNANDEZ M., MARSAL A. 2003 – Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, 24: 105–110.
- FALARAS P., KOVANIS I., LEZOU F., SEIRAGAKIS G. 1999 – Cottonseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite. *Clay Minerals*, 34: 221–232.
- GAMOUDI S., SRASRA E. 2017 – Characterization of Tunisian clay suitable for pharmaceutical and cosmetic applications. *Applied Clay Science*, 146: 162–166.
- GARCIA J., ORTEGA A., PEREZ J., MARTINEZ D., GUEVARA M., BULLON J., FORGIARINI A. 2022 – Characterization of Organophilic Clays for Their Application in Cosmetic Formulations (hectorite). *Proceedings of 2022 AOCs Annual Meeting & Expo*.
- GARCIA-VILLEN F., VISERAS C., SANCHEZ-ESPEJO R., RIELA S., MASSARO M., DE MELO BARBOSA R. 2025 – Harnessing organoclays: Advancements and perspectives in cosmetics and personal care products. *Applied Clay Science*, 265, 107648.
- GASPARINI E., TARANTINO S.C., GHIGNA P., RICCARD M.P., CEDILLO-GONZALES E.I., SILIGARDI C., ZEMA M. 2013 – Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. *Applied Clay Science*, 80–81: 417–425.
- GIL A., GANDIA L.M., VICENTE M.A. 2000 – Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews*, 42 (1–2): 145–212.
- GIOURI K., PAPADOPOULOS A., BOURLIVA A., TZAMOS E., PAPADOPOULOU L., FILPPIDIS A. 2017 – Trace element content and morphological characteristics in microscale of commercially available clays used as cosmetic products. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 47: 812.

- GOMES C.D.S.F. 2018 – Healing and edible clays: a review of basic concepts, benefits and risks. *Environmental Geochemistry and Health*, 40 (5): 1739–1765.
- GOMES C.S., SILVA E.A. 2021 – Health benefits and risks of minerals: bioavailability, bio-essentiality, toxicity, and pathologies. [W:] *Minerals Latu Sensu and Human Health: Benefits, Toxicity and Pathologies*. Cham: Springer International Publishing: 81–179.
- GOYAL N., JEROLD F. 2023 – Biocosmetics: technological advances and future outlook. *Environmental Science and Pollution Research*, 30: 25148–25169.
- GRIGALE-SOROCINA Z., BIRKS I. 2019 – Hectorite and bentonite effect on water-based polymer coating rheology. *Comptes Rendus Chimie*, 22 (2–3): 169–174.
- HE H., YANG D., YUAN P., SHEN W., FROST R.L. 2006 – A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. *Journal of colloid and interface science*, 297 (1): 235–243.
- HE H., MA L., ZHU J., FROST R.L., THENG B.K., BERGAYA F. 2014 – Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, 100: 22–28.
- HELLER-KALLAI L. 2006 – Chapter 7.2 Thermally Modified Clay Minerals. [W:] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (red.), *Developments in Clay Science*, Volume 1. Elsevier: 289–308.
- HONG S.I., RHIM J.W. 2008 – Antimicrobial activity of organically modified nano-clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 (11): 5818–5824.
- ISMADJI S., SOETAREDJO F.E., AYUCITRA A., ISMADJI S., SOETAREDJO F.E., AYUCITRA A. 2015 – Modification of clay minerals for adsorption purpose. *Clay Materials for Environmental Remediation*: 39–56.
- JELIĆ D., TODOROVIĆ J., SALETOVIĆ M., ŠMITRAN A., MENTUS S. 2022 – Thermal stability and antimicrobial properties of pure and modified pyrophyllite (PYRO/Ag) clay. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148: 1669–1678.
- JIMENEZ L.N., NARVÁEZ C.D.M., XU C., BACCHI S., SHARMA V. 2021 – The rheologically-complex fluid beauty of nail lacquer formulations. *Soft Matter*, 17 (20): 5197–5213.
- JIMURA T., FURUKAWA H. 2018 – U.S. Patent No. 10,047,199. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- KOMADEL P., MADEJOVÁ J. 2006 – Chapter 7.1 Acid activation of clay minerals. [W:] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (red.), *Developments in Clay Science*, Volume 1. Elsevier: 263–287.
- KUMARI B., PILLAI P., WARRIER K., SATYANARAYANA K. 1986 – Surface modification of kaolinite by controlled thermal treatment. *Journal of Materials Science Letters*, 5: 865–868.
- LETOFSKY-PAPST I., WARR L., BALDERMANN A., MAVROMATIS V. 2015 – Substantial iron sequestration during green-clay authigenesis in modern deep-sea sediments. *Nature Geoscience*, 8: 885–889.
- LEWICKA E.D., SZLUGAJ J. 2004 – *Gospodarka Surowcami Bentoniowymi*. [W:] *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce ilaste*, 372–382.
- LIAO C., WU X., ZOU L., LIU Y., CHEN Z. 2022 – Research Progress on the Modification Methods of Clay Minerals. *Applied Science and Innovative Research*, 6: 35–44.
- LÓPEZ-GALINDO A., VISERAS C. 2004 – Pharmaceutical and Cosmetic Applications of Clays. *Interface Science and Technology*, 1: 267–289.
- MADIKIZELA L., NKWENTSHA N., MLUNGUZA N., MDLULI P. 2017 – Physicochemical characterization and *In vitro* evaluation of the sun protection factor of cosmetic products made from natural clay material. *South African Journal of Chemistry*, 70: 113–119.
- MARTYNKOVÁ G.S., BARBASZOVÁ K.Č., HUNDÁKOVÁ M., PAZOURKOVÁ L., HOLEŠOVÁ S., KUPKOVÁ J., KRATOŠOVÁ G. 2024 – Decorated Clays for Polymer Nanocomposites. *Chemical Physics of Polymer Nanocomposites: Processing, Morphology, Structure, Thermodynamics, Rheology*, 2: 679–710.
- MATTIOLI M., GIARDINI L., ROSELLI C., DESIDERI D. 2016 – Mineralogical characterization of commercial clays used in cosmetics and possible risk for health. *Applied Clay Science*, 119: 449–454.
- MICHOT A., SMITH D.S., DEGOT S., LECOMTE G.L. 2011 – Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 31: 1377–1382.
- MORAES J., BERTOLINO S., CUFFINI S., DUCART D., BRETZKE P., LEONARDI G. 2017 – Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes – a review. *International Journal of Pharmaceutics*, 534: 213–219.
- NGUETNKAM J.P. 2004 – Les argiles des vertisols et des sols fersiallitiques de l'extreme Nord Cameroun: Genese, propriétés cristalochimiques et texturales, typologie et applications a la décoloration des huiles végétales. *Rozprawa doktorska, Uniwersytet w Jaunde*: 216.
- NGUETNKAM J.P., KAMGA R., VILLIERAS F., EKODECK G.E., RAZAFITIANAMAHARAVO A., YVON J. 2011 – Alteration of cationic clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents. *Applied Clay Science*, 52: 122–132.
- NIEĆ M., RATAJCZAK T. 2004 – Złoza kopalni kaolinowych, ilów biało wypalających się i kopalni haloizytowych. [W:] *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce ilaste*, 31–66.
- NKOSI S.B.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.
- PANDEY P., MOHANTY S., NAYAK S. 2014 – Thermal dehydroxylation of clay as alternative to organic modification: effects on properties of nanocomposites. *Plastics, Rubber and Composites*, 43: 166–176.
- PERELOMOV L., MANDZHIEVA S., MINKINA T., ATROSHCHENKO Y., PERELOMOVA I., BAUER T., BARAKHOV A. 2021 – The synthesis of organoclays based on clay minerals with different structural expansion capacities. *Minerals*, 11 (7), 707.
- RAY S.S., TERSUR ORASUGH J., TEMANE L.T. 2025 – Application of Nanoclays in Cosmetics. [W:] *Nanoclays: Materials Properties and Advanced Applications*. Cham: Springer Nature Switzerland: 389–408.
- RHODES C.N., BROWN D.R. 1992 – Structural characterization and optimization of acid-treated montmorillonite and high-porosity silica supports for ZnCl₂ alkylation catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 88: 2269–2274.
- ROZPORZĄDZENIE Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r.
- RYTWO G. 2008 – Clay minerals as an ancient nanotechnology: historical uses of clay organic interactions, and future possible perspectives. *Macla*, 9: 15–17.
- SANDRI G., BONFERONI M.C., ROSSI S., FERRARI F., AGUZZI C., VISERAS C., CAMELLA C.A.R.L.A. 2016: Clay minerals for tissue regeneration, repair, and engineering. [W:] *Wound healing biomaterials*. Woodhead Publishing: 385–402.
- 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: 7.
- SAVAS L.A., HANCER M. 2015 – Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film. *Applied Clay Science*, 108: 40–44.
- SINGH N.B. 2022 – Clays and clay minerals in the construction industry. *Minerals*, 3: 301.
- SRASRA E., BERGAYA F., VAN DAMME H., ARGUIB N.K. 1989 – Surface properties of an activated bentonite. *Decoloration of grape-seed oil*. *Applied Clay Science*, 4: 411–421.
- SRINIVASAN R. 2011 – Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1, 872531.
- SURAJ G., IYER C.S.P., LALITHAMBIKA M. 1998 – Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinite. *Applied Clay Science*, 13: 293–306.
- ŠRODOŇ J. 1999 – Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 27 (1): 19–53.
- THEOCHARIS C.R., JACOB K.J., GRAY A.C. 1988 – Enhancement of Lewis acidity in layer aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 84: 1509–1516.
- TKAC I., KOMADEL P., MULLER D. 1994 – Acid-treated montmorillonites – a study by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR. *Clay Minerals*, 29: 11–19.
- VARMA R.S. 2002 – Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*, 58 (7): 1235–1255.
- VISERAS C., SÁNCHEZ-ESPEJO R., PALUMBO R., LICCARDI N., GARCÍA-VILLÉN F., BORREGO-SÁNCHEZ A., MASSARO M., RIELA S., LÓPEZ-GALINDO A. 2021 – Clays in cosmetics and personal-care products. *Clays and Clay Minerals*, 69 (5): 561–575.
- WERLING N., KULIGIEWICZ A., STEUDEL A., SCHUHMAN R., DEHN F., EMMERICH K. 2024 – Rehydroxylation of calcined swellable clay minerals at ambient conditions. *Applied Clay Science*, 247, 107113.
- WILLIAMS L.B., METGE D.W., EBERL D.D., HARVEY R.W., TURNER A.G., PRAPAIPONG P., PORET-PETERSON A.T. 2011 – What makes a natural clay antibacterial? *Environmental science and technology*, 45 (8): 3768–3773.
- YUAN G.D., THENG B.K.G., CHURCHMAN G.J., GATES W.P. 2013 – Chapter 5.1 Clays and clay minerals for pollution control. [W:] Bergaya F., Lagaly G. (red.), *Developments in Clay Science*, Volume 5. Elsevier: 587–644.