

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

Inga DUŠENKOVA

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**LATVIJAS MĀLU SAGATAVOŠANAS
TEHNOLOĢIJAS IZSTRĀDE UN ĪPAŠĪBU
PĒTĪJUMI IZMANTOŠANAI
KOSMĒTISKAJOS PRODUKTOS**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
Docents, Dr. sc. ing.
J. MĀLERS

Rīga 2014

Dušenkova I. Latvijas mālu sagatavošanas tehnoloģijas izstrāde un īpašību pētījumi izmantošanai kosmētiskajos produktos. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2014.-32 lpp.

Iespiests saskaņā ar VĶT institūta 2014.gada 5. jūnija lēmumu, protokols Nr.16-13/14.



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

ISBN 978-9934-507-78-6

**PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS
INŽENIERZINĀTŅU
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ
UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 5. februārī Rīgas Tehniskajā Universitātē, Rīgā, 272. telpā plkst 15.00.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Asociētais profesors, Dr.habil.sc.ing. Visvaldis Švinka
Silikātu materiālu institūts, Rīgas Tehniskā universitāte

Asociētais profesors, Dr.ģeol. Ģirts Stinkulis
Pamatiežu ģeoloģijas katedra, Latvijas Universitātē

Profesors, Dr. César Viseras Iborra
Farmācijas tehnoloģijas departaments, Granadas Universitāte, Spānija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Inga Dušenkova

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, 3 nodaļas – literatūras apskatu, eksperimentālo daļu, rezultātus un izvērtējumu, secinājumus, literatūras sarakstu, 49 attēlus, 14 tabulas, 1 pielikumu, kopā 106 lappuses. Literatūras sarakstā ir 162 avoti.

PATEICĪBA

Vēlos pateikties promocijas darba vadītājam docentam Jurim Māleram par veltīto laiku, padomiem un uzticību promocijas darba izstrādē. Liels paldies Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta vadītājai profesorei Līgai Bērziņai-Cimdiņai un kolektīvam, īpaši Jānim Ločam, Aritai Dubņikai, Marinai Sokolovai, Dagnijai Ločai, Janai Vecstaudžai un Lāsmai Mālniecei par sapratni, atbalstu, idejām un palīdzību visā promocijas darba izstrādes laikā.

Paldies Neorganiskās ķīmijas institūta darbiniekiem par iespēju veikt XRF analīzes. Īpašs paldies Mārim Kodolam par motivāciju, idejām un palīdzību.

Paldies RTU Siltuma, Gāzes un Ūdens Tehnoloģijas institūta vadošajam pētniekam Jānim Rubulim par iespēju veikt zeta potenciāla mērījumus.

Paldies Rīgas Stradiņa Universitātes Bioloģijas un Mikrobioloģijas katedras asistentam Ingum Skadiņam par antibakteriālo eksperimentu veikšanu.

Sirsnīgs paldies manai ģimenei un draugiem par sapratni, ticību, motivēšanu un atbalstu.

SATURS

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS	6
Tēmas aktualitāte.....	6
Promocijas darba mērķis.....	6
Promocijas darbam izvirzītie uzdevumi.....	6
Darba zinātniskā nozīme un novitāte.....	7
Darba praktiskā nozīme	7
Darba aprobācija	7
LITERATŪRAS APSKATS	8
EKSPERIMENTU METODOLOĢIJA.....	10
Mālu apstrāde un parametru noteikšana.....	10
Neapstrādātu un apstrādātu mālu paraugu īpašību noteikšana	11
REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS	13
1. Neapstrādātu un apstrādātu mālu mineralogiskais un ķīmiskais sastāvs.....	13
2. Mīnerālo fāžu sastāvs mālu frakcijām zem 2 μm.....	15
3. Skvalēna un oleīnskābes adsorbēcija	16
4. Mālu/ūdens suspensiju viskozitāte.....	18
5. Mālu frakcijas/glicerīna suspensiju viskozitāte un stabilitāte.....	19
6. Emulsiju eļļa-ūdenī stabilizēšana.....	23
7. UV starojuma aizsardzības spēja	23
8. Antibakteriālās īpašības	25
9. Tehnoloģiskās shēmas mālu apstrādei to izmantošanai kosmētiskajos produktos	26
SECINĀJUMI	29
IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS	30
PUBLIKĀCIJU SARAKSTS	31
ZINĀTNISKĀS KONFERENCES.....	31
Dalība zinātniskajās konferencēs ar recenzētām konferenču tēzēm	31

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Pamatojoties uz jaunākajiem pētījumiem par dažādu kosmētisko produktos esošu ķīmisko savienojumu kaitīgo ietekmi uz cilvēku veselību un pieaugot kosmētisko produktu izraisītām alerģiskām reakcijām, aizvien aktuālāks kļūst pieprasījums pēc kosmētikas no dabīgām izejvielām. Viena no šādām izejvielām ir māli, kas tiek izmantoti dažādu kosmētisko un medicīnisko produktu ražošanā. Tos lieto kā aktīvās sastāvdaļas sejas un ķermeņa kopšanas produktos, kā krēmu, losjonu un pastu biezinātājus un stabilizatorus. Mālu izmantošana šajās nozarēs balstās uz to sorbcijas un reoloģiskajām īpašībām, ko nodrošina mālu sastāvā esošie mālu minerāli. Konkrētu mālu izmantošana ir atkarīga no to mineraloģiskā sastāva, jo dabā tīri mālu minerālu nogulumi ir ļoti reti sastopami. Mālus attīra ar dažādām fizikālām un ķīmiskām metodēm, kas ietekmē attīrīto mālu minerālu tālāku izmantošanu.

Latvijā māli ir ļoti plaši izplatīts derīgais izraktenis un to daudzums ir viens no lielākajiem Ziemeļeiropā. To izmantošana un pētījumi galvenokārt saistās ar būvmateriālu un dažādu keramikas materiālu ražošanu. Nesenā pētījumā [1] ir konstatēts, ka lielākā daļa Latvijā komerciāli pieejamo kosmētisko mālu masku satur illītu, kas ir izplatītākais mālu minerāls Latvijā, bet no pētījuma laikā analizētajiem 125 komerciāli pieejamiem mālus saturošiem produktiem tikai aptuveni 3% ir ražoti Latvijā. Līdz šim nav veikti pētījumi par Latvijas mālu izmantošanu kosmētiskajos produktos dažādu funkciju veikšanai. Piemērojot atbilstošas attīrīšanas metodes Latvijas māliem, būtu iespējams tos tālāk izmantot kosmētisko produktu izstrādē.

Promocijas darba mērķis ir izpētīt un novērtēt dažādu atradņu illītu saturošu Latvijas mālu īpašības to izmantošanai kosmētiskajos produktos un izstrādāt iespējamās mālu sagatavošanas tehnoloģijas pielietojumam kosmētiskajos produktos noteiktu funkciju veikšanai.

Promocijas darbam izvirzītie uzdevumi:

- veikt Latvijā iegūtu illītu saturošu mālu apstrādi ar ķīmiskām un fizikālām metodēm;
- izpētīt un novērtēt izmantoto apstrādes metožu ietekmi uz mālu suspensiju viskozitāti un stabilitāti, organisko savienojumu adsorbciju, UV starojuma caurlaidību un antibakteriālās īpašības;
- novērtēt illītu saturošu mālu minerālu pievienošanas ietekmi uz emulsiju eļļa-ūdenī stabilitāti;
- izstrādāt iespējamās tehnoloģiskās shēmas mālu apstrādei to izmantošanai kosmētiskajos produktos noteiktu funkciju veikšanai.

Darba zinātniskā nozīme un novitāte:

- pirmo reizi pēfītas Latvijas mālu fizikāli ķīmiskās īpašības ar mērķi to izmantošanai kosmētiskajos produktos;
- pirmo reizi pēfīta cilvēka sebumā esošu organisku savienojumu adsorbēcija uz māliem un illīta/glicerīna šķīdumu suspensiju viskozitāte.

Darba praktiskā nozīme:

Izstrādātas iespējamās tehnoloģiskās shēmas illītu saturošu Latvijas mālu apstrādei un sagatavošanai to tālākai izmantošanai kosmētiskajos produktos kā aktīvās sastāvdaļas un piedevas.

Darba aprobācija:

Par promocijas darba zinātniskiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots 6 starptautiskās zinātniskās konferencēs, 5 pilna teksta zinātniskās publikācijās un 8 recenzētās konferenču tēzēs.

LITERATŪRAS APSKATS

Mālus un mālu minerālus plaši izmanto dažādos kosmētiskos produktos, ārstnieciskās un SPA procedūrās. Mālu minerālu izmantošana kosmētikā galvenokārt balstās uz to reoloģiskajām īpašībām un spēju adsorbēt organiskus savienojumus un. Šīs īpašības mālu minerāliem nodrošina daļiņu kopējais negatīvais lādiņš, plākšņveida daļiņu forma un liela īpatnējā virsma. Visbiežāk tiek izmantoti smektīti (montmorilonīts), bentonīts, kaolinīts un sintētiski iegūtais hektorīts, bet nedaudz retāk paligorskīts, sepiolīts un Latvijā izplatītākais mālu minerāls – illīts. Mālus un mālu minerālus izmanto gan kā aktīvo sastāvdaļu – sorbentus un UV filtrus, gan kā piedevas – suspensiju biezinātājus un suspensiju un emulsiju stabilizatorus.

- *Sorbenti sejas maskās.* Mālu aplikāciju uz sejas izmanto dažādu ādas slimību un iekaisumu ārstēšanā un ādas attīrīšanā no toksīniem un liekā sebuma. Sebums ir eļļains tauku dziedzeru sekrēts, kas sastāv no vairākiem organiskiem savienojumiem. Pētījumi rāda, ka palielināts oleīnskābes daudzums sebumā izraisa ādas iekaisumu seborejisko dermatītu, bet ar akni slimojošiem cilvēkiem ir palielināts skvalēna daudzums sebumā. Līdz šim literatūrā nav zinātnisku pētījumu par mālu mineraloģiskā sastāva ietekmi uz cilvēka sebumā esošu organisku savienojumu sorbciju. Kosmētiskās mālu maskas galvenokārt sastāv no illīta, montmorilonīta un kaolinīta.

- *UV filtri saules aizsargkrēmos.* Mālu minerālus var izmantot kā alternatīvu sintētiskajiem un organiskajiem UV filtriem, kas var radīt fotokatalītiskā efekta izraisītus ādas bojājumus, kā arī iesūkties ādā un izraisīt alergisku reakciju. Ir izpētīts, ka Fe(III) savienojumu klātbūtne uzlabo mālu minerālu UV starojuma aizsardzību. Pašlaik komerciālos saules aizsargkrēmos izmanto bentonīta mālus un kaolinītu, bet pētījumi rāda, ka arī illītu saturošiem māliem ir potenciāls tikt izmantotiem kā UV filtri.

- *Biezinātāji.* Mālu un mālu minerālu pievienošana ūdeni saturošām suspensijām un emulsijām uzlabo to konsistenci un viskozitāti, kas ir svarīgi dažādu krēmu, pastu, gēlu un masku aplikācijai uz ādas. Pārsvarā izmanto augstas tīrības montmorilonītu, pamatojoties uz tā lielo uzbriešanas spēju. Tā kā Latvijā izplatītākais mālu minerāls ir illīts, ir svarīgi novērtēt to izmantošanas iespējas kosmētikā kā biezinātāju.

- *Suspensiju un emulsiju stabilizatori.* Mālu minerālu pievienošana suspensijām un emulsijām uzlabo to stabilitāti -

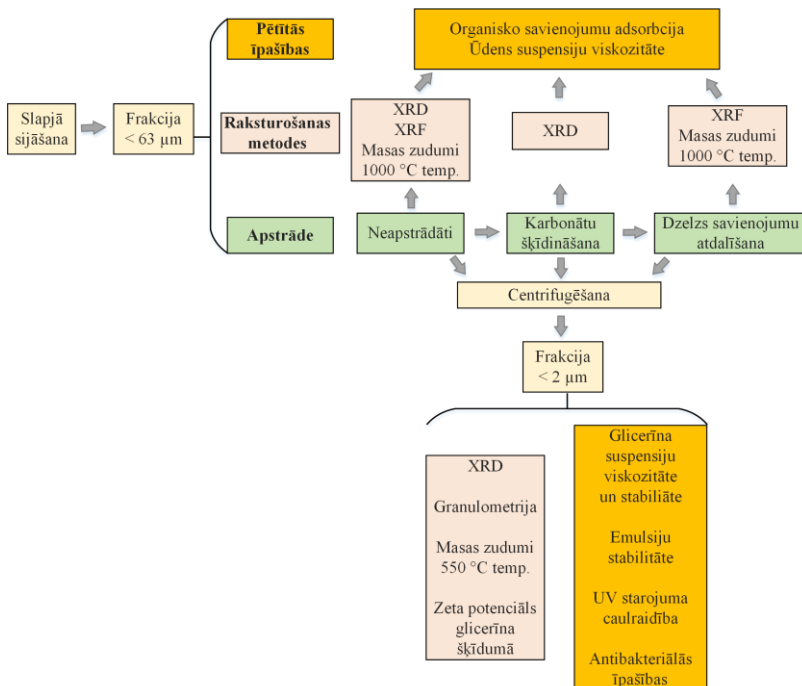
suspensijās aizkavē cieto daļiņu sedimentēšanos un atvieglo to atkārtotu suspendēšanu šķīdumā, bet emulsijās aizkavē sadalīšanos pa fāzēm un nodrošina homogenitāti. Mālu minerālus kā emulgatorus efektīvāk ir izmantot eļļa-ūdenī emulsijās. Kā stabilizatorus izmanto kaolinītu, bentonītu un paligorskītu, bet pētījumi liecina, ka arī illītu saturoši mālu minerāli spēj stabilizēt emulsijas eļļa-ūdenī.

Mālu izmantošana kosmētikā noteiktu funkciju veikšanai ir atkarīga ne tikai no mālu minerālu veida, bet arī no citu minerālu un savienojumu klātbūtnes. Bez mālu minerāliem māli visbiežāk satur kvarcu, laukšpatu, karbonātu (kalcītu un dolomītu), dzelzs savienojumus (hematītu, gētītu, magnetīts, u.c.) un organiskos savienojumus – humusvielas. Šo savienojumu klātbūtne ietekmē mālu fizikāli ķīmiskās īpašības. Karbonātu, dzelzs un organisko savienojumu klātbūtne galvenokārt ietekmē mālu minerālu daļiņu stabilitāti – tie var veicināt mālu minerālu daļiņu aglomerēšanos, tādējādi samazinot tīru mālu minerālu iegūšanas efektivitāti. Karbonātu klātbūtne rada arī bāzisku vidi, kas var samazināt mālu un mālu minerālu suspensiju viskozitāti. Literatūrā ir veikti vairāki pētījumi par dzelzs un organisko savienojumu atdalīšanas un pievienošanas ietekmi uz mālu minerālu daļiņu savstarpējo mijiedarbību – stabilitāti un viskozitāti. Šie pētījumi liecina, ka pozitīvi lādēto dzelzs savienojumu daļiņu atdalīšana samazina suspensiju viskozitāti, jo palielinās mālu minerālu daļiņu kopējais negatīvais lādiņš. Tajā pašā laikā uzlabojas daļiņu stabilitāte un palielinās sorbcijas spējas. Līdz ar to būtu svarīgi izpētīt dzelzs savienojumu atdalīšanas ietekmi uz mālu izmantošanu kosmētikā noteiktu funkciju veikšanai. Arī organisko savienojumu atdalīšana samazina suspensiju viskozitāti, bet tajā pašā laikā samazinās arī mālu sorbcijas īpašības un kopējais negatīvais lādiņš, līdz ar darbā netika veikta organisko savienojumu oksidēšana. Mālu attīrīšanu no kvarca un laukšpata apvieno ar mālu frakcijas iegūšanu izmantojot centrifugēšanu.

Mālu krājumi Latvijā ir vieni no lielākajiem Ziemeļeiropā un tos galvenokārt izmanto būvmateriālu un keramikas ražošanā. Pēdējos gados veiktie pētījumi par Latvijas mālu izmantošanas iespēju paplašināšanu un inovatīvu produktu izveidi pamatā ir par jaunu un uzlabotu keramisko materiālu izmantošanu vides tehnoloģijās. Līdz ar to disertācijas ietvaros veiktie pētījumi paver iespējas novērtēt Latvijas mālu izmantošanu kā aktīvā sastāvdaļa un piedeva kosmētiskajos produktos.

EKSPERIMENTU METODOLOĢIJA

Promocijas darba izstrādes shēma un noteikto parametru un īpašību apkopojums parādīts 1. attēlā.



1.att. Mālu apstrāde un pētītās īpašības

Darbā izmantoti māli no 4 vietām Latvijā – karbonātiskie Lažas un Prometeja māli ir no kvartāra perioda iegulām, nekarbonātiskie Pavāru māli no devona perioda iegulas, bet Iecavas māli ir no dolomīta iegulas, kur māls paliek pāri dolomīta attīrīšanas procesā.

Mālu apstrāde un parametru noteikšana

Izmantojot slapjo sijāšanu, visiem neapstrādātiem mālu paraugiem iegūta frakcija zem 63 μm. Pēc tam no šīs frakcijas iegūta mālu frakcija zem 2 μm, izmantojot centrifugēšanu. Mālu tālāka attīrīšana veikta māliem ar frakciju zem 63 μm. Karbonātu šķīdināšana veikta ar 1 M sālskābes un citronskābes šķīdumiem, uzturot suspensijas pH lielāku par 4,5, līdz vides pH sasniedza apmēram 5 un nemainījās 24 stundas. Lai atbrīvotos no liekās skābes, Ca^{2+} , Mg^{2+} un attiecīgās skābes joniem, suspensijas centrifugētas un

iegūtās nogulsnes skalotas ar destilētu ūdeni vairākas reizes, kamēr centrifugāta elektrovadītspēja ir mazāka par 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Viena daļa no izskalotajām nogulsnēm tika izmantota mālu frakcijas zem 2 μm iegūšanai, bet otra daļa tika žāvēta 105°C temperatūrā un izmantota dzelzs savienojumu atdalīšanai. Dzelzs savienojumu atdalīšana veikta neapstrādātiem Pavāru māliem un Lažas, Prometeja un Iecavas māliem pēc karbonātu izšķīdināšanas. Izmantota ditionīta-citrāta metode, kas ir balstīta uz nešķīstošo Fe(III) savienojumu reducēšanu un stabilu Fe(II) citrāta kompleksu veidošanos 75-80°C temperatūrā, kā rezultātā suspensijas krāsa paliek zila. Neizreaģējušo un radušos jonu aizvadīšanai, nogulsnes tika skalotas ar 1 M NaCl šķīdumu un destilētu ūdeni vairākas reizes, kamēr centrifugāta elektrovadītspēja ir mazāka par 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Viena daļa no izskalojamām nogulsnēm žāvētas 105°C temperatūrā, bet no otras daļas iegūta mālu frakcija zem 2 μm izmantojot centrifugēšanu.

Sausiem pulverveida paraugiem noteikts fāžu un ķīmiskais sastāvs, izmantojot rentgenifraktometriju (XRD, PANalytical X-Pert Pro) un rentgenfluorescences (XRF, Bruker Pioneer S4) analīzes, attiecīgi. Organisko savienojumu klātbūtne novērtēta mālu paraugu frakcijām zem 2 μm pēc masas zudumiem karsējot 550°C temperatūrā. Zeta potenciāls mērīts mālu frakcijām zem 2 μm 50% glicerīna/ūdens šķīduma vidē. Daļiņu izmēru sadalījums noteikts ar lāzerdifrakcijas granulometru Analysette 22.

Neapstrādātu un apstrādātu mālu paraugu īpašību noteikšana

Oleīnskābes un skvalēna adsorbcijas pētījumi veikti uz neapstrādātiem un apstrādātiem māliem ar frakciju zem 63 μm . Izmantoti oleīnskābes un skvalēna šķīdumi skvalānā ar koncentrāciju 25 mg/ml. Slēgtā traukā sajauc 0,2 g sausa parauga ar 1,5 ml oleīnskābes vai skvalēna šķīdumu, sakratīja, novietoja miera stāvoklī uz 20 minūtēm un nogulsnes atdalīja centrifugējot. Pāri palikušo savienojumu koncentrāciju šķīdumā noteica ar UV-VIS spektrofotometru oleīnskābei pie 247 un skvalēnam pie 288 nm. Adsorbcija salīdzināta ar diviem komerciāliem kosmētiskiem māliem, kas paredzēti kā sejas maskas.

Viskozitāte mērīta mālu suspensijām, kas pagatavotas ūdens vidē un ūdens/glicerīna šķīdumos (turpmāk tekstā - glicerīna šķīdumos). Mālu/ūdens suspensijas pagatavotas no frakcijas zem 63 μm ar masas koncentrāciju 50 masas% (m%). Mālu/glicerīna suspensijas pagatavotas no mālu frakcijas zem 2 μm un 50% un 90% ūdens/glicerīna (masa/masa) šķīdumiem. No 50% glicerīna šķīduma pagatavotas suspensijas ar frakcijas koncentrāciju 20 m%, bet no 90% glicerīna šķīduma - ar koncentrāciju 5 m%. Iecavas un Lažas paraugiem pēc karbonātu izšķīdināšanas ar sālskābi tika papildus pagatavotas suspensijas 50% glicerīna šķīdumā ar koncentrācijām 10 un 15 m%. Mērījumi veikti istabas temperatūrā 20 \pm 1°C, nepārtraukti palielinot

bīdes ātrumu šādā secībā - 1; 2; 3; 4; 5; 8; 10; 20 un 50 apgr./min. Pie katra bīdes ātruma viskozitāte mērīta vienu minūti, izņemot trīs minūtes pie ātruma 1 apgr./min.

Visām glicerīna suspensijām noteikta stabilitāte vizuāli novērojot un izmērot mālu nogulšņu tilpuma samazināšanos 3 nedēļu garumā.

Mālu frakcijas zem 2 μm pievienošanas ietekme uz emulsijas stabilitāti noteikta sistēmā safloras eļļa-ūdenī. 20 g suspensijas ar mālu frakcijas koncentrāciju 5 un 10 m%, kas homogenizētas 24 stundas, pievieno 10 g safloras eļļu un homogenizē 24 stundas. Stabilitāte noteikta vizuāli novērojot eļļas un ūdens fāzes atdalīšanos miera stāvoklī.

UV starojuma caurlaidība 290 – 400 nm diapazonā noteikta visām 50% glicerīna šķīduma suspensijām, suspensijām ar 30 m% neapstrādātu mālu frakciju zem 2 μm 50% glicerīna šķīdumā un komerciāliem saules aizsargkrēmiem ar SFP vērtībām 15, 30 un 50. Nelielu suspensijas pilienu uzklāj uz 2 mm bieza kvarca stikliņa un ar rādītājpirkstu vienmērīgi izspaida pa visu stikliņa virsmu (3,14 cm²), kamēr masa paliek 0,45 mg. Pēc 20 minūtēm tiek mērīta UV caurlaidība 5 dažādās vietās. Katram paraugam veikti 3 paralēlie mērījumi. No iegūtajiem datiem aprēķinātas SFP vērtības.

Antibakteriālās īpašības noteiktas pret trīs baktēriju tīrkultūrām: *gram* negatīvās *Ps.aeruginosa* un *C.alibacans* un *gram* pozitīvās *S.aureus* ar koncentrāciju 0,5·10⁸ KVV/mL. Pagatavotas 6 mālu pastas ar atšķirīgiem sastāviem (skatīt 1. tabulu). Izmantotas neapstrādātas Iecavas un Lažas mālu frakcijas zem 2 μm un sudrabu saturošs hidroksilapatīts (HAp/Ag), kam piemīt antibakteriālas īpašības. Pirms eksperimentiem pastas sterilizētas autoklāvā 121 °C temperatūrā pie spiediena 1,5 atm 15-20 minūtes. 0,50 ± 0,05 g mālu pastas tika sajauktas ar 1 ml baktēriju kultūrām un inkubētas 37°C temperatūrā 30 minūtes, 1, 2, un 24 stundas.

1. tabula

Pagatavoto pastu sastāvs

Māli	Parauga nr.	Mālu konc., m%	HAp/Ag konc., m%	Tīra glicerīna konc., m%	Ūdens konc., m%
Iecava	1.	30	0	10	60
	2.	30	5	10	55
	3.	30	15	10	45
Laža	4.	30	0	10	60
	5.	30	5	10	55
	6.	30	15	10	45

REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

1. Neapstrādātu un apstrādātu mālu mineraloģiskais un ķīmiskais sastāvs

2. tabulā redzams, ka mālu minerālu īpatsvars neapstrādātos mālos ir 50-60 m% un vislielākais daudzums ir Prometeja mālos. Visi māli, izņemot Pavāra mālus, satur arī karbonātus - Prometejs un Laža 15-16 m%, bet Iecava tikai 4 m%.

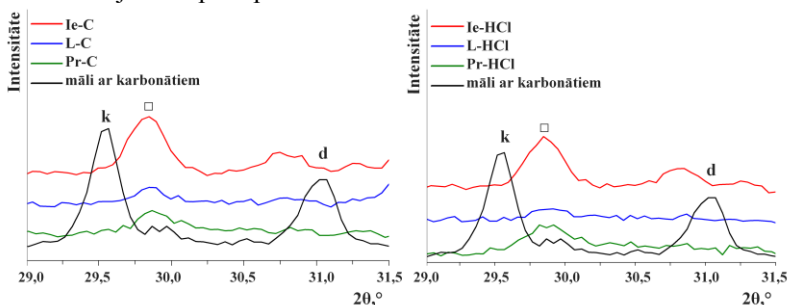
2. tabula

Neapstrādātu mālu mineraloģiskais sastāvs frakcijai zem 63 μm, m%

Māli	Illīts	Kaolinīts	Hlorīts	Kvarcs	Laukšpats	Dolomīts	Kalcīts	Muskovīts
Iecava	51 ± 3	-	-	11 ± 1	26 ± 2	4 ± 1	-	8 ± 2
Prometejs	51 ± 2	9 ± 1	-	14 ± 1	10 ± 1	9 ± 1	7 ± 1	-
Laža	34 ± 2	11 ± 1	8 ± 2	13 ± 1	16 ± 1	5 ± 1	8 ± 1	5 ± 2
Pavāri	35 ± 3	4 ± 2	-	54 ± 2	7 ± 2	-	-	-

Par pilnīgu karbonātu izšķīdināšanu liecina 2. attēlā redzamās rentgenifraktogrammas, kurās kalcīta un dolomīta intensīvākās smailes attiecīgi pie 2θ 29,55° un 31,05° nav redzamas. Turpmāk rezultātos mālu paraugi pēc karbonātu šķīdināšanas ir apzīmēti šādi:

- Iecavas māli pēc apstrādes ar sālsskābi - Ie-HCl;
- Iecavas māli pēc apstrādes ar citronskābi - Ie-C;
- Lažas māli pēc apstrādes ar sālsskābi - L-HCl;
- Lažas māli pēc apstrādes ar citronskābi - L-C;
- Prometeja māli pēc apstrādes ar sālsskābi - Pr-HCl;
- Prometeja māli pēc apstrādes ar citronskābi - Pr-C.



2. att. Mālu paraugu rentgenifraktogrammas pirms un pēc karbonātu izšķīdināšanas k – kalcīts; d – dolomīts; □ – laukšpats

Par dzelzs savienojumu atdalīšanu liecina mālu krāsu izmaiņas, kas apkopotas 3. tabulā. Neapstrādātu Lažas un Prometeja mālu gaiši brūnā krāsā norāda uz gētīta vai hematīta klātbūtni [2], Iecavas mālu gaiši pelēkā krāsa - par nelielu daudzumu pirīta [3], bet Pavāru mālu sārti baltā krāsa -

par zemu dzelzs un organisko savienojumu saturu [4]. Pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas Lažas un Prometeja kļuva gaiši pelēki, Iecavas māli - zaļganpelēki, Pavāru māli– pelēkbalti (balti pēc Munsela skalas). Tā kā Iecavas un Pavāru māli nav brūni, par dzelzs savienojumu atdalīšanu var apgalvot tikai pēc ķīmiskā sastāva, kas redzams 4. tabulā. Turpmāk tekstā paraugi pēc apstrādes ar ditionītu ir apzīmēti kā norādīts 3. tabulā.

3. tabula

Krāsa pēc Munsela skalas paraugiem pirms un pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas

Paraugs	Krāsa	Krāsas kods
Pavāri	Sārti balta	7,5YR 8/2
Pa-D ¹	Balta	7,5YR 8/1
Iecava	Gaiši pelēka	5Y 7/1
Ie-D ¹	Gaiši zaļganpelēka	10BG 7/1
Laža	Gaiši brūna	7,5YR 6/4
L-D ¹	Gaiši pelēka	2,5Y 7/1
Prometejs	Gaiši sarkanbrūna	5YR 6/4
Pr-D ¹	Gaiši pelēka	2,5Y 7/1

¹Mālu paraugi pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas

Pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas Iecavas māliem dzelzs daudzums samazinās par 20%, Lažas māliem par 27%, Prometeja māliem par 25% un Pavāru māliem par 1% (skatīt 3. tabulu). Tā kā Fe(II) un Fe(III) joni var atrasties arī mālu minerālu oktaedra slānī [5], pārējais dzelzs varētu ietilpt mālu minerālu struktūrā. Dzelzs savienojumu atdalīšana tika veikta pēc karbonātu izšķīdināšanas, līdz ar to ievērojami samazinās arī kalcija jonu daudzums.

4. tabula

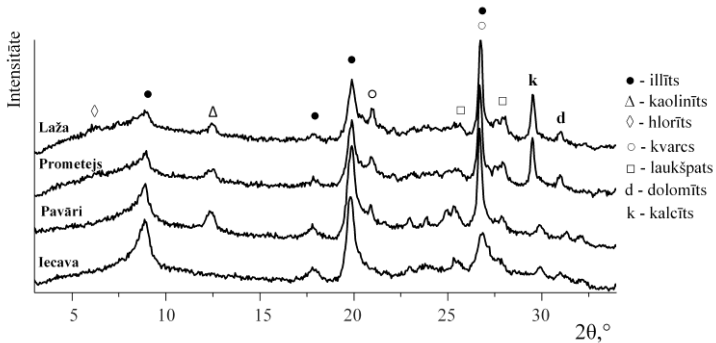
Ķīmiskais sastāvs paraugu frakcijai zem 63 μm neapstrādātiem māliem un pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas, m%

Oksīds ± nenoteiktība	Iecava	Ie-D	Laža	L-D	Prometejs	Pr-D	Pavāri	Pa-D
SiO ₂ ± 0,6	50,2	54,2	43,8	51,9	38,8	46,9	64,6	66,4
Al ₂ O ₃ ± 0,7	19,9	21,2	16,8	18,8	14,7	19,1	13,2	13,6
Fe ₂ O ₃ ± 0,2	7,2	5,8	8,6	6,3	8,2	6,1	7,6	7,4
CaO ± 0,2	1,4	0,5	7,3	1,1	8,3	0,9	0,7	0,4
MgO ± 0,2	3,5	2,4	3,2	2,8	6,2	3,9	1,5	1,3
K ₂ O ± 0,2	8,7	9,7	4,7	5,3	7,2	8,1	5,6	5,5
TiO ₂ ± 0,1	1,0	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0	1,2	1,4
Na ₂ O ± 0,1	0,5	0,5	0,7	0,6	0,3	0,3	0,3	0,2
P ₂ O ₅ ± 0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,2	0
LOI ¹ ± 0,1	7,0	4,0	13,8	11,6	15,1	13,4	3,1	2,8

¹Masas zudumi pēc karsēšanas 1000 °C temperatūrā

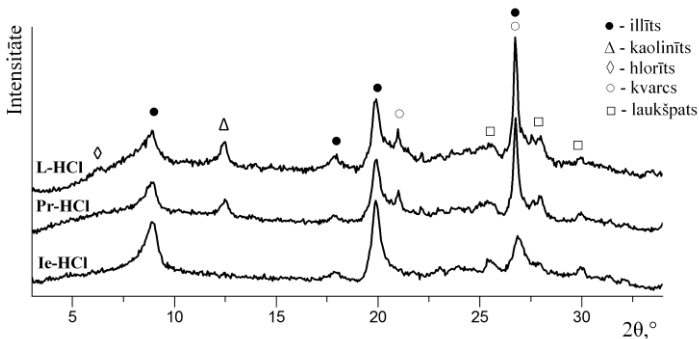
2. Minerālo fāžu sastāvs mālu frakcijām zem 2 μm

Iecavas mālu frakcijā pārsvarā konstatēts tikai illīts un nelieli dolomīta un laukšpata piemaisījumi (skatīt 3. attēlu). Kvarca klātbūtni ir grūti novērtēt, jo illīta smaile pie 2θ 26,67° pārklājas ar kvarca lielāko smaili pie 2θ 26,65°. Bez illīta un kaolinīta, Lažas un Prometeja mālu frakciju sastāvā uzrādās arī kvarca, laukšpata, kalcīta un dolomīta piemaisījumi. Pavāru mālu frakcijas fāžu sastāvs ir līdzīgs Lažas un Prometeja māliem, izņemot tajā nav kalcīta un dolomīta fāzes.



3. att. Neapstrādātu mālu frakcijas rentgendifraktogrammas

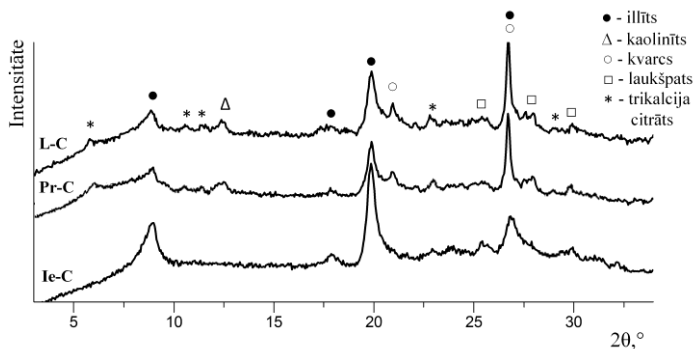
4. attēlā redzams, ka pēc karbonātu izšķīdināšanas ar sālsskābi kalcīta un dolomīta raksturīgās smailes pie 2θ 29,55° un 31,05° attiecīgi nav novērojamas. Pārējo fāžu sastāvs ir tāds pats kā neapstrādātu mālu frakcijām.



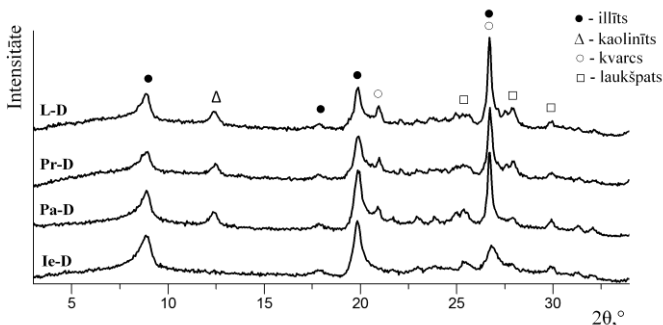
4. att. Rentgendifraktogrammas māliem pēc karbonātu izšķīdināšanas ar sālsskābi

L-C un Pr-C paraugiem ir novērojams neliels trikalcija citrāta daudzums (skatīt 5. attēlu), kas radies karbonātu šķīdināšanas procesā. Tā kā trikalcija

citrātu izmanto arī kā pārtikas piedevu, tā klātbūtne kosmētiskajos produktos nav kaitīga.



5. att. Rentgenfraktogrammas māliem pēc karbonātu izšķīdināšanas ar citronskābi



6. att. Rentgenfraktogrammas mālu frakcijai pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas

6. attēlā redzams, ka pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas papildus fāzes nav izveidojušās. Ie-D, L-D un Pr-D paraugu minerālo fāžu sastāvs ir tāds pats kā pēc karbonātu izšķīdināšanas ar sālsskābi, izņemot L-D paraugā vairs nav novērojama hlorītam raksturīgā smaile pie 2θ 6,30°. Pa-D parauga minerālo fāžu sastāvs ir tāds pats kā neapstrādātiem Pavāru māliem.

3. Skvalēna un oleīnskābes adsorbcija

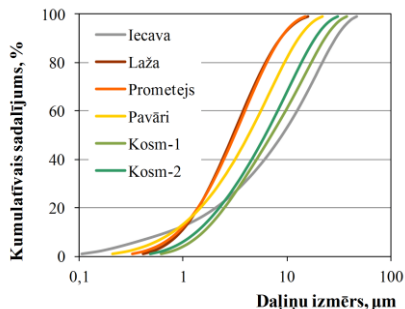
Lai novērtētu mālu paraugu adsorbcijas īpašības, salīdzināšanai izmantoti divi komerciāli māli Kosm-1 un Kosm-2 ar atšķirīgu mineraloģisko sastāvu (skatīt 5. tabulu), kas paredzēti kā sejas maskas.

5. tabula

Komerčiālo mālu mineraloģiskais sastāvs, m%

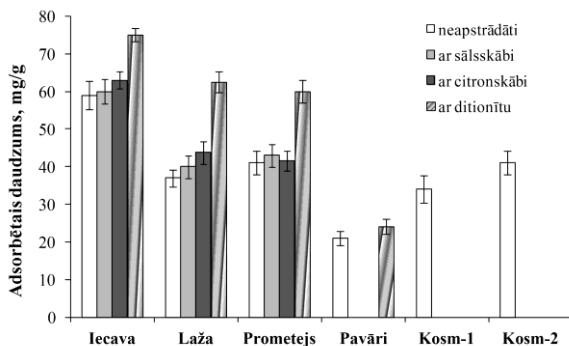
Paraugs	Illīts	Kaolinīts	Hlorīts	Kvarcs	Laukšpats	Muskovīts
Kosm-1	13 ± 2	-	48 ± 3	21 ± 1	9 ± 1	9 ± 2
Kosm-2	63 ± 3	3 ± 1	-	18 ± 1	10 ± 2	6 ± 2

Daļiņu izmēru sadalījums nosaka adsorbējamās vielas un parauga saskarsmes virsmu. Prometeja un Lažas mālu daļiņu izmēri ir vienādi un kopumā tās ir smalkākas nekā pārējiem paraugiem. Kosmētiskajiem māliem daļiņu sadalījums ir ļoti līdzīgs – aptuveni 62-68% daļiņas ir mazākas par 10 μm , bet Iecavas māliem tikai 53%. Tajā pašā laikā Iecavas māliem ir daudz smalkākas daļiņas, kas ir mazākas par 1 μm , nekā pārējiem mālu paraugiem.



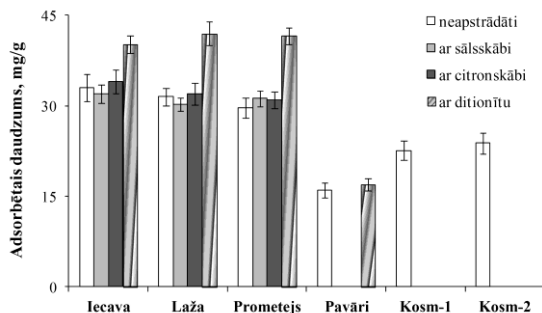
7. att. Daļiņu izmēru sadalījums neapstrādātiem un kosmētiskajiem māliem

8. un 9. attēlā redzams, ka pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas adsorbētais skvalēna un oleīnskābes daudzums ievērojami palielinājās. Tas varētu būt izskaidrojams ar kopējā negatīvā lādiņa palielināšanos uz mālu minerālu virsmas dzelzs savienojumu atdalīšanas rezultātā, jo organisko savienojumu sorbcija balstās uz mālu minerālu negatīvo lādiņu. Skvalēna adsorbēcija uz Ie-D paraugiem palielinājās par aptuveni 27%, uz L-D - par 69% un uz Pr-D - par 46%. Adsorbētais skvalēna daudzums uz Pa-D palielinājās tikai par 14%, jo dzelzs oksīda daudzums pēc apstrādes ar ditionītu ir samazinājās tikai par 0,3 m% (skatīt 4. tabulu). Adsorbētais oleīnskābes daudzums uz Pa-D palielinājās par aptuveni 6%, bet uz pārējiem paraugiem pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas - par 22-27%.



8. att. Adsorbētais skvalēna daudzums (mg/g)

Karbonātu izšķīdināšana ļoti minimāli palielināja abu organisko savienojumu adsorbēto daudzumu, kas ietilpst kļūdu robežās. Neapstrādāti Iecavas, Lažas un Prometeja māli uzrādīja labāku skvalēna un oleīnskābes adsorbēciju nekā abi kosmētiskie māli, kaut arī tie satur līdzīgu mālu minerālu daudzumu. Kosmētisko mālu salīdzinoši zemā adsorbēcija varētu būt saistīta ar daļiņu izmēriem, kuras kopumā ir lielākas nekā pārējiem paraugiem. Pavāru māliem adsorbēcijas spēja bija zemāka nekā pārējiem paraugiem, kas izskaidrojams ar to mineralogisko sastāvu – satur vismazāk mālu minerālus.



9. att. Adsorbētais oleīnskābes daudzums, mg/g

4. Mālu/ūdens suspensiju viskozitāte

Mālu/ūdens suspensijas tika pagatavotas no frakcijas zem 63 μm . 10. attēlā redzams, ka, salīdzinot neapstrādātus mālus, Iecavas mālu viskozitāte bija aptuveni par 30-40% mazāka nekā Lažas māliem un par 40-50% mazāka nekā Prometeja māliem. Neapstrādātu Pavāru mālu viskozitāte bija daudzkārt zemāka, jo satur vismazāk mālu minerālus un visvairāk kvarcu.

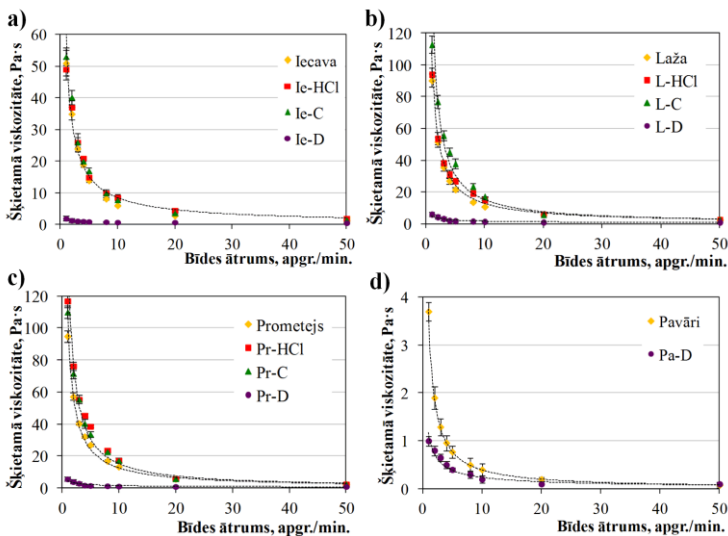
Pēc karbonātu izšķīdināšanas Lažas un Prometeja māliem viskozitāte nedaudz palielinājās, bet Iecavas māliem principā nemainījās. Tas izskaidrojams gan ar suspensiju pH samazināšanos (skatīt 6. tabulu), kas palielina suspensijas viskozitāti, gan mālu minerālu daudzuma palielināšanos paraugos pēc karbonātu izšķīdināšanas. Iecavas māliem pH samazinājās vismazāk, līdz ar to arī izmaiņas viskozitātē ir niecīgas.

6. tabula

Neapstrādātu un apstrādātu mālu/ūdens suspensiju pH vērtības, $\text{stdev} \pm 0,1$

Māli	Apstrādes veids			
	neapstrādāti	-HCl	-C	-D
Iecava (Ie)	7,3	6,8	6,7	6,8
Laža (L)	7,7	6,4	6,4	7,1
Prometejs (Pr)	7,8	6,5	6,6	7,0
Pavāri (Pa)	6,7	-	-	6,9

Pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas visām suspensijām viskozitāte strauji samazinājās. Dzelzs saturošu minerālu atdalīšana no mālu minerālu virsmas palielina daļiņu kopējo negatīvo lādiņu, kas izjauc „kāršu namiņa” trīsdimensionālo struktūru. Tas notiek, jo samazinās pozitīvo lādiņu daudzums uz mālu minerālu daļiņu sāniem un samazinās virsma pret sāniem mijiedarbība, kas ir „kāršu namiņa” struktūras pamatā [6].



10. att. Šķietamā viskozitāte 50 m% mālu/ūdens suspensijām a) Iecavas, b) Lažas, c) Prometeja un d) Pavāru māliem atkarībā no apstrādes veida

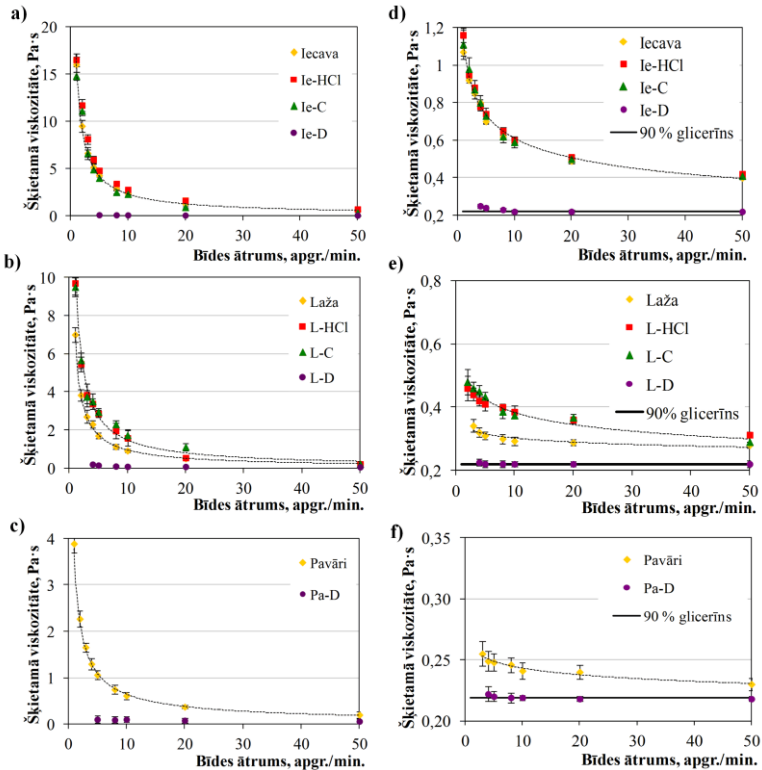
Tā kā Lažas un Prometeja mālu viskozitātes minimāli atšķirās, viskozitātes pētījumos ar glicerīna suspensijām Prometeja mālus neizmanto.

5. Mālu frakcijas/glicerīna suspensiju viskozitāte un stabilitāte

Lielākā daļa mālu minerālu viskozitātes pētījumi ir veikti ūdens vidē, bet kosmētisko produktu izveidē pārsvarā izmanto savienojumus ar lielāku viskozitāti. Līdz ar to ir svarīgi noskaidrot, kā mālu minerālu pievienošana izmaina par ūdeni viskozāku šķīdumu viskozitāti un cik koloidāli stabils ir iegūtās suspensijas. Viens no šādiem savienojumiem ir glicerīns, kas tiek plaši izmantots kosmētiskajos produktos kā mitrinoša komponente [7].

Viskozitātes pētījumi veikti 50 un 90% glicerīna šķīdumos, kuri ir Ņūtona šķīdumi un to viskozitāte attiecīgi ir 0,006 un 0,219 Pa·s 20 °C temperatūrā. 11. attēlā redzams, ka mālu frakciju pievienošana abiem glicerīna šķīdumiem palielināja to viskozitāti vairākas reizes. Iegūtās

suspensijas bija Neņūtona šķīdumi, konkrēti, pseidoplastiski – palielinot bīdes ātrumu viskozitāte samazinās.



11. att. Šķietamā viskozitāte suspensijām 50% glicerīnā ar mālu frakcijas koncentrāciju 20 m% (a, b, c) un 90% glicerīnā ar mālu frakcijas koncentrāciju 5 m% (d, e, f) atkarībā no apstrādes veida

Tāpat kā ūdens suspensiju gadījumā, suspensiju viskozitāte strauji samazinājās pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas, jo palielinājās kopējais negatīvais lādiņš uz mālu minerālu daļiņām, ko pierādīja 12. attēlā redzamie zeta potenciāla rezultāti.

7. tabula

Daļiņu izmēru sadalījuma d_{10} , d_{50} un d_{90} vērtības 50% glicerīna šķīduma suspensijās, μm

	Iecava			Laža			Pavāri
	neapstrādāti	-HCl	-C	neapstrādāti	-HCl	-C	neapstrādāti
d_{10}	0,09±0,01	0,02±0,01	0,02±0,01	0,40±0,03	0,20±0,04	0,22±0,06	0,24±0,03
d_{50}	0,46±0,04	0,28±0,03	0,27±0,05	1,09±0,05	0,64±0,08	0,70±0,07	0,91±0,10
d_{90}	1,97±0,30	0,94±0,09	0,87±0,10	2,68±0,20	1,88±0,20	1,95±0,20	2,72±0,40

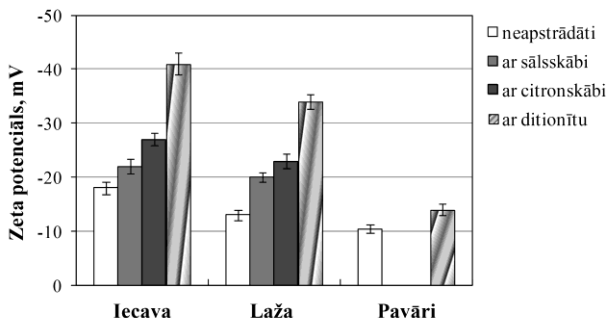
50% glicerīnā neapstrādātiem Iecavas māliem bija aptuveni 2 reizes lielāka viskozitāte nekā neapstrādātiem Lažas māliem un aptuveni 4 reizes lielāka nekā Pavāru māliem. Tā pamatā ir atšķirības mineralogiskajā sastāvā un daļiņu izmēru sadalījumā, jo Iecavas mālu frakcija sastāv no lielāka daudzuma illīta un vairāk daļiņām zem 0,1 μm (skatīt 7. tabulu). Pēc karbonātu izšķīdināšanas Iecavas māliem viskozitāte principā nemainījās, bet Lažas māliem palielinājās abiem paraugiem aptuveni 1,4-1,7 reizes (atkarībā no bīdes ātruma), kas ir saistīts ar suspensiju pH vērtību samazināšanos (skatīt 8. tabulu). Iecavas, Ie-HCl un Ie-C mālu paraugu pievienošana palielināja glicerīna šķīduma viskozitāti 700-2700 reizes bīdes ātruma robežās 1-5 apgr./min, L-HCl un L-C paraugu pievienošana – aptuveni 500-1600 reizes, bet neapstrādātu Pavāru mālu – tikai 200-650 reizes.

8. tabula

pH vērtības mālu frakcijas suspensijām 50% glicerīnā, stdev ± 0,1

Māli	Apstrādes veids			
	neapstrādāti	-HCl	-C	-D
Iecava (Ie)	7,4	6,9	6,7	7,1
Laža (L)	7,8	6,9	7,1	7,2
Pavāri (Pa)	6,9	-	-	7,0

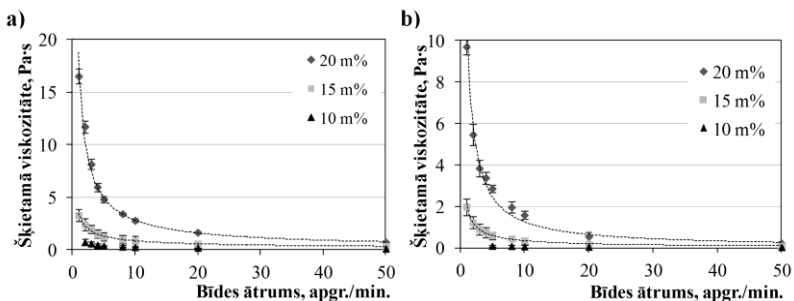
Salīdzinot ar 90% glicerīnu, neapstrādātu Iecavas, Ie-HCl un Ie-C paraugu pievienošana palielināja viskozitāti aptuveni 3-5 reizes bīdes ātruma robežās 1-5 apgr./min., L-HCl un L-C paraugu pievienošana palielināja aptuveni 2 reizes, bet Pavāru mālu – tikai aptuveni 1,2 reizes bīdes ātruma robežās 2-5 apgr./min.



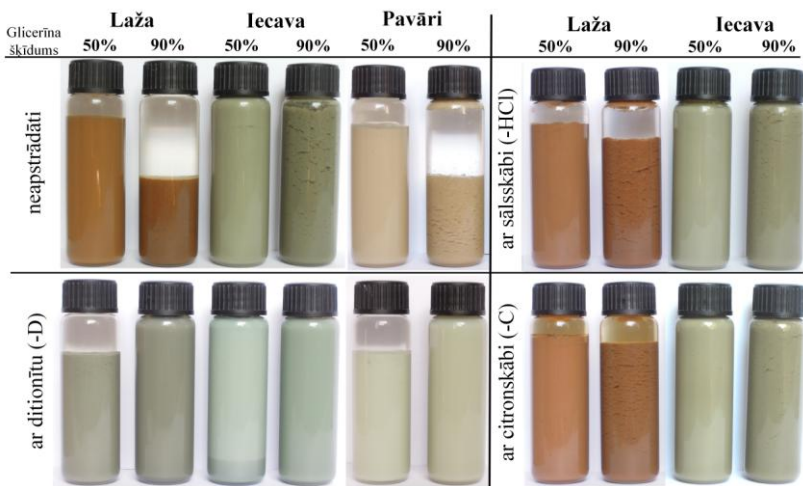
12. att. Mālu frakcijas daļiņu zeta potenciāls 50% glicerīnā

Atšķaidot mālu koncentrāciju suspensijā no 20 m% uz 15 m%, viskozitāte strauji samazinājās aptuveni 3-5 reizes atkarībā no bīdes ātruma (skatīt 13. attēlu). Salīdzinot suspensijas 15 m% un 10 m%, Ie-HCl

paraugiem viskozitāte samazinājās 3-4 reizes, bet L-HCl paraugiem ~ 3-5 reizes.



13. att. Šķietamā viskozitāte 50% glicerīna/mālu frakcijas suspensijām a) le-HCl un b) L-HCl paraugiem atkarībā no mālu koncentrācijas



14. att. Mālu frakcijas/glicerīna šķīduma suspensiju stabilitāte pēc 21 dienas

14. attēlā redzams, ka Iecavas paraugu suspensijas bija daudz stabilākas nekā Lažas un Pavāru paraugu. Visas Iecavas mālu frakcijas suspensijas 50% glicerīnā principā nebija atslāņojušās, izņemot paraugu Ie-D, kur bija novērojamas nogulsnes. Neapstrādātu Iecavas mālu frakcijas suspensija 90% glicerīnā bija nedaudz aglomerējusies un neviendabīgi atslāņojusies, bet pārējās suspensijas 90% glicerīnā vizuāli nemainījās.

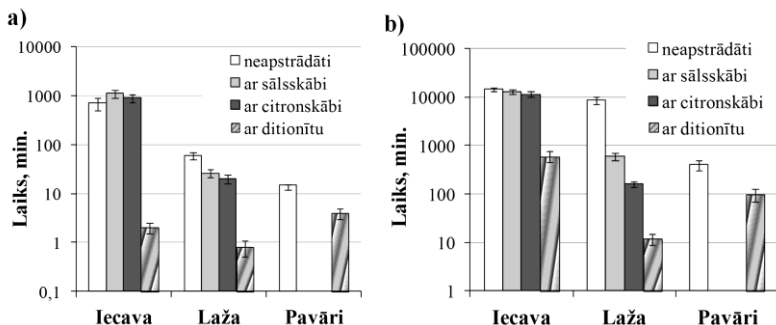
Lažas un Pavāru mālu frakciju suspensijas bija nestabilākas par Iecavas mālu frakciju suspensijām. Visas suspensijas 50% glicerīnā bija strukturāli sedimentējušās, bet to stabilitāte nebija atbilstoša zeta potenciāla

rezultātiem, kur teorētiski visstabilākajiem jābūt paraugiem L-D un Pa-D. Turpretī 90% glicerīna suspensiju stabilitāte sakrita ar mālu daļiņu zeta potenciāla rezultātiem, kur zeta potenciāls palielinājās šādā secībā: Laža vai Pavāri < L-HCl < L-C < L-D vai Pa-D.

6. Emulsiju eļļa-ūdenī stabilizēšana

Noskaidrots, ka mālu frakcijas pievienošanas ietekme uz emulsijas safloras eļļa-ūdenī stabilitāti ir atkarīga no mālu frakcijas fāžu sastāva, apstrādes veida un pievienotās mālu frakcijas koncentrācijas (skatīt 15. attēlu). Visstabilākās bija emulsijas ar pievienotiem Iecavas, Ie-HCl un Ie-C paraugiem. Tas ir izskaidrojams ar šo mālu frakciju salīdzinoši lielo viskozitāti, jo svarīgs faktors eļļas pilienu stabilizēšanā ir mālu minerālu daļiņu 3D struktūras veidošanās, kur eļļas pilieni tiek „iesprostoti” šajā struktūrā, nespēj pārvietoties un saplūst kopā [8].

Traucējošais faktors emulsiju stabilitātes nodrošināšanai ir liels daļiņu kopējais negatīvais lādiņš, kā rezultātā daļiņas atgrūžas viena no otras un nespēj veidot blīvu slāni ap eļļas pilienu, tādējādi novēršot to saplūšanu [8]. Gan zemā viskozitāte, gan lielais negatīvais lādiņš izskaidro to, ka viszemāko stabilitāti uzrādīja emulsijas, kas saturēja mālu frakciju pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas.

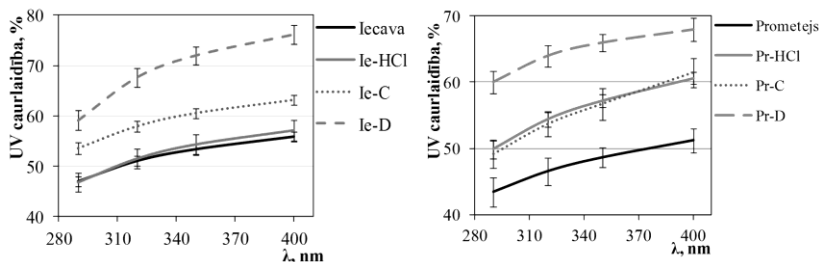


15. att. Emulsijas stabilitāte atkarībā no pievienotās mālu frakcijas koncentrācijas a) 5 m% un b) 10 m%

7. UV starojuma aizsardzības spēja

UV starojuma caurlaidību noteica 290-400 nm diapazonā, kas tika izvēlēts balstoties uz UV starojuma iedalījumu: UV-C (200 – 280 nm), UV-B (280 – 320 nm) un UV-A (320 – 400 nm). UV-A izraisa ādas apdegumu, UV-B var veicināt ādas vēzi, UV-C ir viskaitīgākais, bet to pārsvarā aiztur ozona slānis [9]. 16. attēlā redzams, ka vismazāko UV starojuma caurlaidību uzrādīja neapstrādāt paraugi, līdz ar to karbonātu un dzelzs savienojumu atdalīšana samazina saules aizsardzības faktoru (SPF) (skatīt 9. tabulu). Līdzīgi rezultāti iegūti arī Hoang-Minh et al. pētījumos [9], kur, pēc dzelzs

savienojumu atdalīšanas ar nātrija ditionītu, UV starojuma caurlaidība samazinājās. No tā var secināt, ka UV starojuma aizsargkrēmos ir lietderīgi izmantot dzelzs savienojumus saturošus mālu minerālus.



16. att. Apstrādes ietekme uz UV caurlaidību Iecavas un Prometeja māliem (konc. 20 m%) 50% glicerīnā

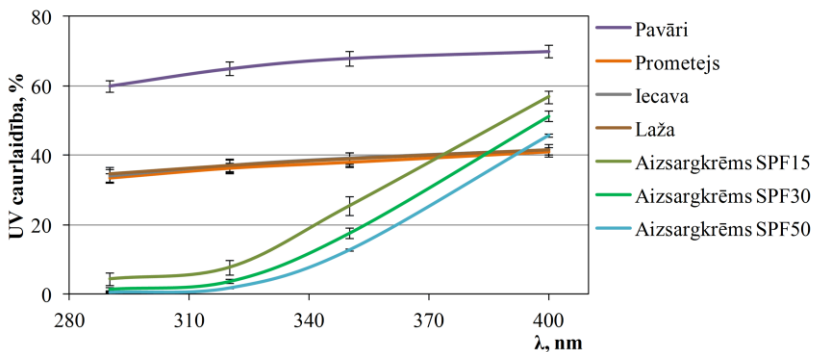
Palielinot mālu koncentrāciju par 10 m% (no 20 uz 30 m%), UV caurlaidība samazinājās – Iecavas māliem par 26-27%, Lažas māliem par 21-23%, Prometeja māliem par 24-26% un Pavāru māliem par 18-21%. Līdz ar to attiecīgi arī palielinājās SPF vērtības: Iecavas māliem - $2,6 \pm 0,1$, Lažas māliem - $2,7 \pm 0,1$, Prometeja māliem – $2,8 \pm 0,1$ un Pavāru māliem – $1,9 \pm 0,1$. Pavāru māli uzrādīja vislielāko UV caurlaidību, jo satur vismazāk dzelzs savienojumus.

9. tabula

Neapstrādātu un apstrādātu mālu (konc. suspensijā 20 m%) SPF vērtības

Māli	Apstrādes veids			
	neapstrādāti	-HCl	-C	-D
Iecava (Ie)	$2,03 \pm 0,06$	$1,97 \pm 0,08$	$1,67 \pm 0,04$	$1,53 \pm 0,04$
Laža (L)	$2,15 \pm 0,09$	$1,84 \pm 0,10$	$1,88 \pm 0,06$	$1,40 \pm 0,08$
Prometejs (Pr)	$2,18 \pm 0,07$	$1,82 \pm 0,06$	$1,80 \pm 0,07$	$1,51 \pm 0,06$
Pavāri (Pa)	$1,64 \pm 0,08$	-	-	$0,60 \pm 0,06$

Komerčiālie saules aizsargkrēmi daudz intensīvāk aizturēja UV starojumu visā UV-B un UV-A sākuma diapazonā (skatīt 17. attēlu), līdz ar to tiem ir attiecīgi lielākas SPF vērtības. Neskatoties uz salīdzinoši zemajām mālu SPF vērtībām, illītu saturošus mālu minerālus var izmantot UV aizsargkrēmos ar zemām SPF vērtībām kā vienu no UV filtriem, vienlaikus uzlabojot produkta viskozitāti un piešķirot brūnu toni.



17. att. UV caurlaidība neapstrādātiem māliem ar koncentrāciju 30 m% un komerciāliem saules aizsargkrēmiem

8. Antibakteriālās īpašības

Antibakteriālās īpašības noteiktas mālu pastām ar atšķirīgām HAp/Ag koncentrācijām (skatīt 10. tabulu). Iegūtie rezultāti rāda, ka pēc 30 minūtēm, 1 un 2 stundām netika novērotas atšķirības visu baktēriju augšanas raksturā un intensitātē starp kontroles plati un visiem paraugiem, izņemot 3. paraugu, kur *S.aureus* baktēriju skaits bija aptuveni par 33% mazāks nekā kontroles platē.

10. tabula

HAp/Ag koncentrācija mālu pastās, m%						
Māli	Iecava			Laža		
Parauga nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
HAp/Ag konc., m%	0	5	15	0	5	15

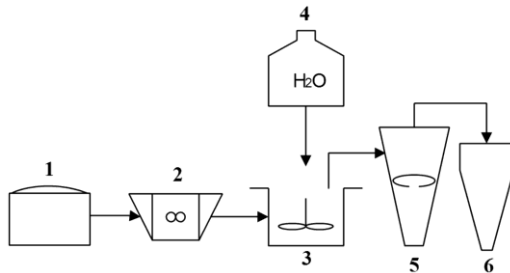
Pēc 24 stundām atšķirības *Ps.aeruginosa* augšanas raksturā un intensitātē starp kontroles plati un paraugu plati netika novērotas 1., 2. un 4. paraugam. Dažas kolonijas tika novērotas 3. paraugam, bet 5. un 6. paraugam baktēriju augšana netika novērota. Atšķirības *C.albicans* augšanas raksturā un intensitātē starp kontroles plati un paraugu plati nebija 1. un 2. paraugam, bet reta kolonija augšana tika novērota uz 3., 4., 5. un 6. paraugu platēm. Atšķirības *S.aureus* augšanas raksturā un intensitātē starp kontroles plati un paraugu plati nebija novērojamas 1., 4., un 5. paraugam. Reta augšana novērtā uz 2. un 3. parauga, bet uz 6. parauga augšana bija nomākta aptuveni par 50%.

Ņemot vērā iegūtos rezultātus var secināt, ka Lažas un Iecavas māliem nepiemīt antibakteriālās īpašības.

9. Tehnoloģiskās shēmas mālu apstrādei to izmantošanai kosmētiskajos produktos

Ņemot vērā iegūtos rezultātus, ir izstrādātas iespējamās mālu sagatavošanas tehnoloģijas atkarībā no to pielietojuma mērķa kosmētiskajos produktos. Tā kā mālu īpašības ir atkarīgas no to mineraloģiskā sastāva, izstrādātās shēmas ir attiecināmas tikai uz māliem ar līdzīgu mineraloģisko sastāvu kā darbā pētītajiem māliem.

18. attēlā redzama tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei ar mērķi tos tālāk izmantot kā UV filtrus dažādos kosmētiskajos produktos ar mazām SPF vērtībām.



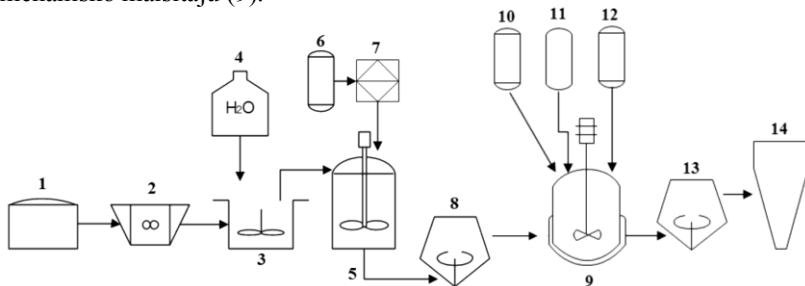
1 - neapstrādāti māli, 2 - drupināšana, 3 - maisīšanas un nostādīšanas tilpne, 4 - destilēts ūdens, 5 - hidrociklons vai centrifūga, 6 – izsmidzināšanas vai suspendētā slāņa žāvētava

18. att. Tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei to izmantošanai kā UV filtri

Pēc mālu iegūšanas tos uzglabā angārā (1) un ļauj nedaudz izžūt. Tas ir vajadzīgs, lai būtu vieglāk veikt to drupināšanu (2). Pēc drupināšanas mālus pārvieto tilpnē (3), pievieno ūdeni (4) un maisa ar mehānisko maisītāju, lai mālu minerālu daļiņas ātrāk disperģētos ūdenī. Pēc tam smagākajām daļiņām ļauj sedimentēties, kur sedimentēšanās laiku aprēķina pēc Stoksa vienādojuma atkarībā no vēlamā daļiņu izmēra suspensijā. Tālāk suspensiju aizvada uz centrifūgu vai hidrociklonu (6), kur iegūst mālu frakciju zem 2 μm. Iegūto mālu frakciju tālāk pārvieto uz izsmidzināšanas vai suspendētā slāņa žāvētavu (7).

Vislabākās adsorbcijas īpašības uzrādīja Iecavas, Lažas un Prometeja mālu paraugi pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas. 19. attēlā ir redzama mālu apstrādes tehnoloģiskā shēma izmantošanai attīrošās maskās kā sorbenti. Tehnoloģiskās shēmas sākuma posms līdz maisīšanai (ieskaitot) ir tāds pats kā 18. attēlam. Pēc tam suspensiju nostādina, lai noteiktā suspensijas slānī būtu daļiņas ar izmēru zem 63 μm. Nepieciešamo sedimentēšanās laiku var aprēķināt pēc Stoksa vienādojuma. Tad noteikto suspensijas slāni pārvieto uz trauku ar maisītāju un gāzu novadcauruli (5) karbonātu izšķīdināšanai. 1 M sālsskābi (6) pievieno ar dozatoru (7) kontrolējot, lai pH nebūtu zemāks

par 4,5. Kad suspensijas pH ir aptuveni 5 un nemainās vairākas stundas, to pārvieto uz čaulišu filtru vai rotācijas vakuumfiltru (8), kur vairākas reizes tiek veikta mālu filtrēšana un skalošana, kamēr filtrāta vides pH ir aptuveni 7. Pēc tam mālu nogulsnes pārvieto uz termostatējamo reaktoru ar mehānisko maisītāju (9).



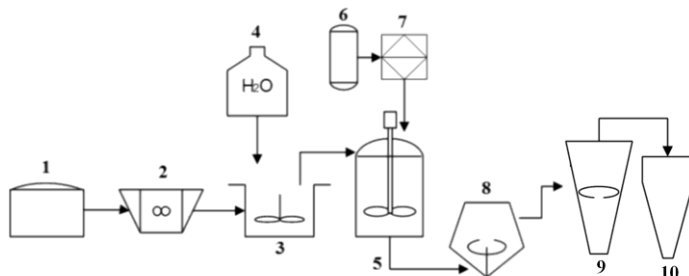
1 - neapstrādāti māli, 2 - drupināšana, 3 - maisīšanas un nostādināšanas tilpne, 4 - destilēts ūdens, 5 - trauks ar mehānisko maisītāju, gāzu novadcauruli un pH sensoru, 6 - 1 M sāļsskābe, 7 - dozators, 8, 13 - čaulišu filtrs vai cilindriskais vakuumfiltrs, 9 - termostatējams reaktors ar mehānisko maisītāju, 10 - 3 M nātrija citrāts, 11 - 1 M NaHCO₃, 12 - nātrija ditionīts, 14 - suspendētā slāņa žāvētava

19. att. Tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei to izmantošanai atfīrošās maskās kā sorbentu

Sākumā pievieno 3 M nātrija citrātu un 1 M nātrija hidroģēnkarbonātu, suspensiju uzsilda līdz 75-80°C temperatūrai un pēc tam pievieno nātrija ditionītu. Ja pēc aptuveni 15 minūtēm suspensija nepaliek zilā krāsā, pievieno vēl nedaudz ditionīta. Suspensiju filtrē ar čaulišu filtru vai rotācijas vakuumfiltru (13) un sākumā skalo dažas reizes ar NaCl šķīdumu un pēc tam vairākas reizes ar ūdeni, kamēr filtrāta elektrovadītspēja ir mazāka par 100 μS/cm. Pēc tam mālu nogulsnes žāvē suspendētā slāņa žāvētavā (14).

No pētītajiem māliem, glicerīna šķīdumu viskozitāti visvairāk palielināja neapstrādātu Iecavas, Ie-HCl un Ie-C mālu paraugu pievienošana, bet, pievienojot Lažas mālus pēc karbonātu izšķīdināšanas un neapstrādātus Pavāru mālus, viskozitāte palielinājās aptuveni 1,5-2 un 3-4 reizes mazāk, attiecīgi. No šī viedokļa skatoties, visizdevīgāk ir izmantot Iecavas mālus, bet tajā pašā laikā kosmētiskie produkti ir ar dažādām viskozitātēm (biezāki un šķidrāki) un svarīgs faktors arī ir mālu krāsa. Baltos Pavāru mālus varētu izmantot zemas viskozitātes produktos kā vienu no biezinātājiem, piemēram, šampūnos. Brūnie Lažas un Prometeja māli būtu piemēroti izmantošanai dekoratīvajā kosmētikā (krēmveida acu ēnas, tonālie krēmi), kā arī saules aizsargkrēmos, vienlaicīgi pildot arī UV starojuma aizsardzības funkciju. Pelēkos Iecavas mālus varētu izmantot krēmveida acu ēnās, šampūnos un ziepēs.

Iespējamā Pavāru mālu (nekarbonātisko) apstrādes tehnoloģiskā shēma to tālākai izmantošanai kā biezinātāji ir tāda pati kā 18. attēlā redzamā. Karbonātus saturošo mālu apstrādes shēma redzama 20. attēlā. Apraksts no mālu iegūšanas līdz filtrēšanai un skalošanai (ieskaitot) ir tāds pats kā 18. attēlam. Tālāk, izmantojot hidrociklonu vai centrifūgu (9), iegūst mālu frakciju zem 2 μm un žāvē to suspendētā slāņa žāvētavā (10).



- 1 - neapstrādāti māli, 2 - drupināšana, 3 - maisīšanas un nostādināšanas tīpne,
 4 - destilēts ūdens, 5 - trauks ar mehānisko maisītāju, gāzu novadcauruli un pH sensoru, 6 - 1 M sāļsskābe, 7 - dozators, 8 - čaulīšu filtrs vai cilindriskais vakuumfiltrs, 9 - centrifūga vai hidrociklons, 10 - suspendētā slāņa žāvētava

20. att. Tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei to izmantošanai kā biezinātāji

Ņemot vērā emulsiju eļļa-ūdenī stabilizēšanas rezultātus, kā emulgatorus var izmantot mālu frakcijas, kuri veido viskozas suspensijas. Palielinoties suspensiju viskozitātei, palielinās arī emulsiju stabilizējošais efekts. No pētītajiem māliem kā emulgatorus visefektīvāk varētu izmantot neapstrādātu Iecavas mālu frakciju, kuru iegūst pēc 17. attēlā redzamās shēmas.

SECINĀJUMI

1. Latvijas illītu mālu īpašības to izmantošanai kosmētikā ir atkarīgas no mālu minerālu daudzuma, citu minerālu klātbūtnes un daļiņu izmēru sadalījuma.
2. Illītu saturošu mālu frakcijas, kas iegūtas no neapstrādātiem māliem un pēc karbonātu izšķīdināšanas, var izmantot kā biezinātājus glicerīnu saturošos produktos, jo to pievienošana uzlabo glicerīna/ūdens šķīdumu reoloģiskās īpašības – vairākas reizes palielina viskozitāti un nodrošina pseidoplastisku šķīduma plūsmu.
3. Neapstrādātus un apstrādātus Latvijas illītu mālus ar frakciju zem 63 μm var izmantot kā attīrošas sejas maskas, jo to oleīnskābes un skvalēna adsorbēcija ir pielīdzināma komerciālajām illītu un hlorītu saturošām sejas maskām. Mālu adsorbēcijas spējas nosaka mālu minerālu daudzums un granulometriskais sastāvs. Adsorbēcija visvairāk palielinās pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas.
4. Illītu saturošu mālu frakciju, kas iegūta no neapstrādātiem māliem, var izmantot kā vienu no UV filtriem saules aizsargkrēmos un citos produktos ar mazām SPF vērtībām, vienlaicīgi arī piešķirot gaiši brūnu krāsu. Dzelzs savienojumu klātbūtne uzlabo aizsardzību pret UV starojumu.
5. Illītu saturošu mālu frakciju pievienošanas ietekme uz emulsiju eļļa-ūdenī stabilitāti ir atkarīga no mālu minerālu daļiņu kopējā negatīvā lādiņa un mālu frakcijas suspensiju viskozitātes. Palielinoties kopējam negatīvajam lādiņam uz mālu minerālu daļiņu virsmas, emulsiju stabilitāte samazinās, bet, palielinoties mālu frakcijas veidojošo suspensiju viskozitātei, palielinās arī emulsiju stabilitāte.
6. Iecavas un Lažas māliem nepiemīt antibakteriālas īpašības, bet, pievienojot sudrabu saturošu hidroksilapatītu, ir iespējams uzlabot mālus saturošu produktu antibakteriālās īpašības.

IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Vecstaudža J., Stunda-Zujeva A., Irbe Z., et al. Komerčiālo kosmētisko mālu sastāvs un Latvijas mālu piemērotība lietojumam kosmētikā// RTU zinātniskie raksti: Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 2012. – Nr.26. – 42.-49. lpp.
2. Reeves G.M., Sims I., Cripps J.C. Clay Materials Used in Construction.– London: The Geological Society, 2006. – 580. p.
3. Merriman R.J., Highley D.E., Cameron D.G. Definition and characteristics of very-fined grained sedimentary rocks: clay, mudstone, shale and slate. – Nottingham: British Geology Survey, 2003. – 22. p.
4. The Cooperative Soil Survey: Soils Tutorial/ Internets. - <http://soils.missouri.edu/tutorial/#>
5. Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. Structures and mineralogy of clay minerals// Handbook of Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 19.-86. p.
6. Lagaly G. Colloid clay science// Handbook of Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 141.-245. p.
7. Mitsui T. New Cosmetic Science. – Amsterdam: Elsevier Science, 1997. – 499. p.
8. Lagaly G., Reese M., Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants// Appl. Clay Sci. – 1999. – Vol.14. – 83.–103. p.
9. Hoang-Minh T., Le T.L., Kasbohm J., et al. UV-protection characteristics of some clays// Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol.48. – 349.– 357. p.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

1. I.Dusenkova, V.Stepanova, J.Vecstaudza, V.Lakevics, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Viscosity and plasticity of Latvian illite clays// Acta Geodynamica et Geomaterialia. – 2013. - Vol.10. - No.4. – 449. – 454. p. (datu bāzē SCOPUS)
2. V.Lakevics, V.Stepanova, S.Niedra, I.Dusenkova, A.Ruplis. Thixotropic properties of Latvian illite containing clays// Proceedings of the 9th International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources." – 2013. – Nr.1. – 133.-137. p.
3. V.Lakevičs, V.Stepanova, I.Skuja, I.Dušenkova, A.Ruplis. Influence of alkali and acidic treatment on sorption properties of Latvian illite clays// Key Engineering Materials. – 2014. - Vol.604 – 71.-74. p. (datu bāzē SCOPUS)
4. A.Pura, I.Dusenkova, J.Malers. Adsorption of organic compounds found in human sebum on Latvian illitic, kaolinitic and chloritic clays// Clays and Clay Minerals. – 2014. - pieņemta.
5. I.Dusenkova, J.Malers, L.Bērzina-Cimdina. Effect of impurities on the viscosity and stability of illite/glycerol solution dispersions// Clays and Clay Minerals. – 2014. - pieņemta.

ZINĀTNISKĀS KONFERENCES

Dalība zinātniskajās konferencēs ar recenzētām konferenču tēzēm:

1. I.Dušenkova, A.Stunda-Zujeva, V.Stepanova, J.Mālers. Latvijas illīta mālu viskozitātes pētījumi. *Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference: Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne*, **2012**, 3. februāris, Rīga, Latvija. Tēžu krājums, 162. – 163. lpp. Mutisks referāts.
2. I.Dusenkova, J.Vecstaudža, V.Stepanova, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Viscosity and plasticity of Latvian illite clays. *14th International Meeting on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, **2012**, March 4 -7, Kiel, Germany. Book of Abstracts, p. 56. Mutisks referāts.
3. I.Dusenkova, J.Vecstaudža, V.Lakevics, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Treatment of illitic clays with organic acids. *6th Mid-European Clay Conference*, **2012**, September 4 -9, Pruhonice, Czech Republic. Book of Abstracts, p. 53. Mutisks referāts.
4. I.Dusenkova, J.Vecstaudža, V.Lakevics, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Influence of complete dissolution of carbonates on the aggregation of clay particles. *Rīgas RTU 53rd International Scientific Conference*, **2012**, October 11 -12, Rīga, Latvia. Book of Abstracts, p. 87. Mutisks referāts.

5. I.Dusenкова, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Rheological properties and stability of Latvian illite clay-glycerol suspensions. *1st International Conference on Rheology and Modeling of Materials*, **2013**, October 7 - 11, Miskolc, Hungary. Book of Abstracts, p. 26. Mutisks referāts.
6. I.Dušenkova, J.Mālers, V.Lakevičs, L.Bērziņa-Cimdiņa. Changes of Fatty Acid and Squalene Sorption on Latvian Clays after Removal of Calcium and Magnesium Carbonates. *RTU 54th International Scientific Conference*, **2013**, October 14 -16, Riga, Latvia. Book of Abstracts, p. 40. Mutisks referāts.
7. I.Dusenкова, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Adsorption of squalene and oleic acid on Latvian clays before and after dissolution of carbonates. *22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology - BALTMATTRIB 2013*, **2013**, November 14 -15, Riga, Latvia. Book of Abstracts, p. 44. Mutisks un stenda referāts.
8. V.Lakevičs, V.Stepanova, I.Skuja, I.Dušenkova, A.Ruplis. Influence of Alkali and Acidic Treatment on Sorption Properties of Latvian Illite Clays. *22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology - BALTMATTRIB 2013*, **2013**, November 14 -15, Riga, Latvia. Book of Abstracts, p. 92. Stenda referāts.