



**UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE**

**Wydział Chemii
Instytut Nauk Chemicznych**

mgr Victoriia Paientko

**KOMPOZYTY Z IMMOBILIZOWANYMI
ZWIĄZKAMI BIOAKTYWNYMI NA OSNOWACH
NIEORGANICZNYCH (GLINKA,
HYDROKSYAPATYT, KRZEMIONKA)**

Rozprawa doktorska
wykonana w Katedrze Radiochemii i Chemii Środowiskowej
pod kierunkiem dr hab. Ewy Skwarek prof. UMCS

Lublin 2023

Składam serdeczne podziękowania Pani Promotor
dr hab. Ewie Skwarek, prof. UMCS
za opiekę merytoryczną, cenne wskazówki, zaangażowanie,
oraz ciągłą inspirację do zgłębiania zagadnień naukowych

Składam serdeczne podziękowania
Panu Profesorowi Władimirowi Guńko
za życzliwość i wyrozumiałość
oraz nieocenioną pomoc na każdym etapie powstawania pracy,
za możliwość naukowego i zawodowego rozwoju

Składam serdeczne podziękowania
Pracownikom i Doktorantom
Katedry Radiochemii
i Chemii Środowiskowej
za życzliwość i wsparcie

Składam serdeczne podziękowania
Pracownikom firm
za życzliwość i wsparcie

Składam serdeczne podziękowania
Stowarzyszeniu Perfumiarzy i Kosmetyków Ukrainy
za możliwość naukowego i zawodowego rozwoju



Ministerstwo
Edukacji i Nauki



NARODOWA AGENCJA
WYMIANY AKADEMICKIEJ

Część badań była finansowana przez

BPS/UKR/2022/1/00065/U/00001 (NAWA Солідарні з Україною)



NARODOWE
CENTRUM
NAUKI

Część badań była finansowana przez

Project UMO-2022/01/4/ST5/00025

Spis treści.....	4
Wykaz skrótów i akronimów.....	6
Streszczenie (w języku polskim)	7
Streszczenie (w języku angielskim).....	10
Wykaz publikacji wchodzących w skład cyklu.....	12
Dodatkowa aktywność naukowa związana z pracą doktorską.....	15
1. Wstęp.....	33
1.1. Sposoby tworzenia materiałów kompozytowych do celów kosmetycznych.....	34
1.2. Koncepcja kosmetycznych wypełniaczy.....	39
1.3. Nowoczesne wypełniacze funkcjonalne	44
1.4. Materiały kompozytowe na bazie glinokrzemianów do celów kosmetycznych....	46
2. Cele pracy.....	49
3. Materiały i metody.....	50
3.1. Materiały.....	50
3.2. Mechanochemiczna synteza materiałów kompozytowych.....	51
3.3. Transmisyjna (TEM) i skaningowa (SEM) mikroskopia elektronowa	51
3.4. Charakterystyka teksturalna	51
3.5. Analiza rentgenowska proszku	52
3.6. Spektroskopia ^1H MAS i ^{29}Si CP/MAS NMR	52
3.7. Spektroskopia FTIR	53
3.8. Kwantowe obliczenia chemiczne	53
3.9. Uwalnianie związków bioaktywnych i działanie bakteriobójcze	53
3.10. Struktura podwójnej warstwy elektrycznej	54
3.11. Rozmiar cząstek	56
3.12. Rana—Cancer, Developmental & Reproductive Toxicity, Allergies & Immunotoxicity.....	56
4. Omówienie i dyskusja wyników badań.....	57
5. Aspekty nowości w pracy.....	71
6. Podsumowanie i wnioski.....	72
7. Bibliografia.....	75
8. Tekst publikacji P1.....	84
8.1. Oświadczenie autorów.....	123
9. Tekst publikacji P2.....	136
10. Tekst publikacji P3.....	146
11. Tekst publikacji P4.....	163
12. Tekst publikacji P5.....	166
13. Tekst publikacji P6.....	175
14. Tekst publikacji P7.....	184

15. Tekst publikacji P8.....	187
16. Tekst publikacji P9.....	190
17. Tekst publikacji P10.....	194
18. Tekst publikacji P11.....	208
19. Tekst publikacji P12.....	215
20. Certyfikaty (Tajemnice handlowe, oprogramowanie i know-how)	219

Wykaz skrótów i akronimów

HA - hydroksyapatyt

SBC - substancje biologicznie czynne

EDX - spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (ang. Energy Dispersive X-Ray)

FTIR - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. scanning electron microscopy)

XRD - rentgenografia strukturalna (z ang. XRD- X-ray diffraction method)

T – temperatura

HR-TEM - wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. high resolution transmission electron microscopy)

NPs - nanocząstki (ang. nanoparticles)

TPD - temperaturowo programowalna desorpcja (ang. temperature-programmed desorption)

SS NMR – spektroskopia NMR w fazie (ciele) stałym (ang. solid state NMR)

PWE - podwójna warstwa elektryczna

Z-ave – średnia wielkość cząsteczek

ZP – potencjał dzeta (ang. zeta potential)

DLS – dynamiczne rozproszenie światła

EUXYL PE 9010 – fenoksyetanol

CAPB - Cocamidopropyl Betaine

INCI - system nazewnictwa składników kosmetyków funkcjonujący według prawa Unii Europejskiej (ang. International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)

Streszczenie (w języku polskim)

Tematem pracy doktorskiej było tworzenie i rozwój podstaw naukowych: metod syntezy, projektowania i kontroli właściwości materiałów nanostrukturalnych, które mogą być stosowane w medycynie, higienie i perfumach. Doktorat opiera się na zaprojektowaniu nowoczesnych materiałów z kontrolowaną morfologią nanocząstek, topologią i strukturą powierzchni, charakterystyką teksturalną i sorpcyjną oraz właściwościami hydrofilowo-hydrofobowymi powierzchni itp. Przedstawiono w nim szeroko zakrojone badania eksperymentalne i modelowanie teoretyczne zjawisk na granicach różnych faz w kompozytach oraz określenie ich mechanizmów dla tworzenia bardziej efektywnych kompozytów nanostrukturalnych. Podczas tworzenia efektywnych materiałów kompozytowych synergizm składników decyduje o lepszych właściwościach użytkowych i właściwościach końcowych takich układów w porównaniu do poszczególnych komponentów.

Przebadano szereg glin: czarną, szarą; zieloną, niebieską; kaolinową; białą; żółta różową, oraz niebiesko-białą. Wszystkie glinki zawierają nie tylko składniki krystaliczne, ale także różne składniki amorficzne. Na ich bazie otrzymano szereg materiałów kompozytowych metodą aktywacji mechanochemicznej. Dyspersja na młynach kulowo-nożowych materiałów kompozytowych na bazie kaolinu i pirogennej silnie zdyspergowanej krzemionki pozwala na prawie 2-krotne zmniejszenie średniej średnicy cząstek w porównaniu do wyjściowego kaolinu, natomiast próbka kaolinu/wysoko zdyspergowanej krzemionki (młyn nożowy) charakteryzuje się wysoką jednorodnością wielkości cząstek. Charakterystyki morfologiczne i strukturalne w kompozycjach ulegają nieznacznym zmianom, ze względu na fakt, że obróbkę prowadzono przy stosunkowo niewielkich obciążeniach mechanicznych.

Tak otrzymane kompozyty scharakteryzowano przy użyciu szeregu metod: transmisyjną (TEM) i skaningową (SEM) mikroskopię elektronową, ASAP, analizą rentgenowską proszku, spektroskopia ^1H MAS i ^{29}Si CP/MAS NMR, spektroskopią FTIR i elektrochemicznymi badającymi strukturą podwójnej warstwy elektrycznej (pwe) oraz wykonano kwantowe obliczenia chemiczne.

Uwalnianie chlorofilów, karotenoidów i antocyjanów jest bardziej wyraźne w przypadku materiałów kompozytowych niż w przypadku wyjściowych surowców roślinnych. W zależności od struktury kompozycji można wpływać na strukturę produktów uwalniania SBC (substancji biologicznie aktywnych) po mechano-aktywacji. Wpływ NaCl na ten proces jest dość specyficzny, co wiąże się z właściwościami jonowymiennymi nieorganicznych strukturalnych kompozytów.

Gliny i materiały kompozytowe wykazują działanie antybakteryjne. Badając wpływ glinek i opartych na nich kompozytów na rozwój drobnoustrojów oportunistycznych wykazano, że glinki działają bakteriobójczo na mikroflorę gram ujemną. Tak, więc wzrost *P. aeruginosa* został całkowicie stłumiony przez niebieską i białą glinkę. Ponadto czarna glina, kaolin i biało-niebieska glina oraz materiały kompozytowe biała glina/A300/neem i biało-niebieska/neem/A300 zmniejszyły liczbę komórek o połowę. Wzrost *E. coli* był w największym stopniu hamowany przez

czarną glinę i kompozyt kaolin/neem/A300 - zahamowanie wzrostu było prawie 2-krotnie, a *K. pneumoniae* przez białą glinę, biało-niebieską glinę, szarą glinę, czarną glinę oraz kaolin/neem/kompozyty A300, czarna glina/neem/A300. W przypadku *S. aureus* w badanych próbkach glin i kompozytów nie stwierdzono zahamowania wzrostu. Tak, więc kaolin, biało-niebieska glina kaolinowa i kompozyt biało-niebieska glina/neem/A300 mogą być najbardziej obiecujące do zastosowań medycznych i kosmetycznych.

Sposób przygotowania próbki wpływa na wielkość cząstek, gęstość ładunku powierzchniowego, potencjał dzeta oraz wartość pH wodnych zawiesin. Wraz ze wzrostem temperatury wstępnego podgrzewania glinki różowej wielkość cząstek (agregatów) może się zmniejszać, zmienia się gęstość ładunku powierzchniowego, a także zmienia się potencjał dzeta. Wpływa to na uwalnianie związków bioaktywnych z kompozytów z acai.

Nanostrukturalne mieszanki kompozytowe na bazie glinki różanej z głównymi fazami krystalicznymi α -kwarc i kaolinitu z dodatkiem hydroksyapatytu, nanokrzemionki i proszku akailowego (30% mas.) pozostają porowate, w stopniu podobnym (lub wyższym) do wyjściowej glinki różowej po obróbce mechanicznej. Mieszanki zachowują głównie cechy morfologiczne i teksturalne składników dzięki obróbce mechanicznej w temperaturze pokojowej dla suchych proszków.

Ilości wody (adsorbowanej z powietrza) zawartej w składnikach hydrofilowych mogą sprzyjać efektowi reorganizacji nanostrukturalnych agregatów i aglomeratów agregatów. W przypadku większości mieszanek właściwości teksturalne są lepsze niż w przypadku samej glinki różowej. Badania potwierdzają pozytywne efekty niewielkich dodatków nanokrzemionki i nanostrukturalnego hydroksyapatytu (5–10% mas.) w kilku aspektach, w tym w bioaktywności kompozytów. Dla zaproponowanych materiałów kompozytowych glina/nanokrzemionka/surowce roślinne/hydroksyapatyt zbadano wskaźniki bezpieczeństwa komponentów i materiałów kompozytowych. Możliwość ich zastosowania w kosmetyce jest uzasadniona. Hipoalergicznosc wszystkich badanych systemów została potwierdzona. Badania kinetyczne uwalniania substancji biologicznie aktywnych (z acai w kompozytach) mogą być wykorzystane, jako czynnik regulujący kierunek działania prewencyjnego kosmetyków. Uwalnianie cyjanidyno-3,5-diglikozydu (antocyjanów), jako związku bioaktywnego jest większe w przypadku kompozytów niż w przypadku acai z samą gliną różową. Kompozyty z gliną/nanokrzemionką/surowcami roślinnymi/hydroksyapatytem można uznać za lepsze układy kosmetyków i preparatów leczniczych niż sama glina różowa, ponieważ kontrola cech morfologicznych, elektrochemicznych i teksturalnych kompozytów pozwala na zapewnienie odpowiedniej aktywności układów.

Do oceny toksyczności otrzymanych produktów opracowano i zastosowano program „Rana”. Ocena produktów odbywa się według trzech wskaźników: rakotwórczości, toksyczności dla rozwoju i układu rozrodczego, alergii i immunotoksyczności (zielony - od 1 do 33, żółty - od 34 do 77, czarny - od 78 do 100).

Otrzymane materiały mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w medycynie i kosmetyce. Opracowano receptury kremów i past do zębów. Badano właściwości organoleptyczne

i użytkowe kremów i past do zębów. Okres trwałości pasty został wydłużony z 12 do 36 miesięcy dzięki zoptymalizowanemu składowi oraz wprowadzeniu materiałów kompozytowych o właściwościach antybakteryjnych.

Zsyntetyzowano nowe porowate nanokompozyty na bazie różnego typu materiałów syntetycznych i naturalnych, zoptymalizowano skład materiałów, warunki syntezy. Otrzymano w ten sposób nowe układy nanotlenkowe i nanostrukturalne oraz nanokompozyty będące nośnikami substancji leczniczych i innych substancji bioaktywnych, które są nanostrukturalne w kompozytach, co prowadzi do zwiększenia skuteczności ich działania i regulacji uwalniania substancji aktywnych. Różne rodzaje oddziaływań w złożonych układach umożliwiły regulację charakteru oddziaływań nie tylko nanocząstka-substancja organiczna, ale także kompozyt-adsorbat w celu kontrolowania uwalniania substancji biologicznie czynnych (np. w przypadku szamponów i past do zębów). Opracowano i ulepszono oprogramowanie do analizy poziomu bezpieczeństwa uzyskanych materiałów. Know-how, tajemnice handlowe, publikacje, monografie i liczne wystąpienia ustne i posterowe na konferencjach krajowych i międzynarodowych zostały sformalizowane na podstawie otrzymanych materiałów

Streszczenie (w języku angielskim)

The subject of the doctoral thesis was the creation and development of scientific foundations: methods of synthesis, design and control of the properties of nanostructured materials that can be used in medicine, hygiene and perfumery. Design of modern materials with controlled nanoparticle morphology, surface topology and structure, textural characteristics and sorption properties, hydrophilic-hydrophobic properties of surfaces, etc. Extensive experimental research and theoretical modeling of phenomena at the interfaces of various phases in composites and determination of their mechanisms for the creation of more effective nanostructured composites. When creating effective composite materials, the synergy of components determines better performance and final properties of systems than individual components.

A number of clays were tested: black, gray; green, blue; kaolin; White; yellow and blue and white. All clays contain not only crystalline components, but also various amorphous components. On their basis, a number of composite materials were obtained by mechanochemical activation. The ball-knife dispersion of composite materials based on kaolin and highly dispersed pyrogenic silica allows for an almost 2-fold reduction in the average particle diameter compared to the original kaolin, while the sample of kaolin/highly dispersed silica (knife mill) is characterized by high particle size uniformity. Morphological and structural characteristics in the compositions are slightly changed due to the fact that the treatment was carried out with relatively low mechanical loads.

The composites obtained in this way were characterized by a number of methods: transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy, ASAP, X-ray powder analysis, ^1H MAS and ^{29}Si CP/MAS NMR spectroscopy, FTIR spectroscopy and electrochemical double layer (pwe) spectroscopy, and quantum chemical calculations were performed.

The release of chlorophyll, carotenoids and anthocyanins is more pronounced in the case of composite materials than in the case of vegetable raw materials. Depending on the structure of the composition, the structure of the release products of SBC (biologically active substances) after machano-activation can be influenced. The influence of NaCl on this process is quite specific, which is related to the ion-exchange properties of inorganic structural composites.

Clays and composite materials have an antibacterial effect. By examining the effect of clays and composites based on them on the development of opportunistic microorganisms, it was shown that clays have a bactericidal effect on gram-negative microflora. Thus, the growth of *P. aeruginosa* was completely suppressed by blue and white clay. In addition, black clay, kaolin and blue-white clay, and the white clay/A300/neem and white-blue/neem/A300 composite materials halved the number of cells. The growth of *E. coli* was inhibited to the greatest extent by black clay and kaolin/neem/A300 composite - growth inhibition was almost 2-fold, and *K. pneumoniae* by white clay, blue and white clay, gray clay, black clay and kaolin/neem/A300, black clay/neem/A300 composites. In the case of *S. aureus*, no growth inhibition was found in the tested samples of clays and composites. Thus, kaolin, blue white kaolin clay and blue white clay/neem/A300 composite may be the most promising for medical and cosmetic applications.

The method of sample preparation affects the particle size, surface charge density, zeta potential and pH value of aqueous suspensions. As the rose clay preheating temperature increases, the size of the particles (aggregates) may decrease, the surface charge density changes, and the zeta potential also changes. This affects the release of bioactive compounds from acai composites.

Nanostructured composite mixtures based on rose clay with the main crystalline phases of α -quartz and kaolinite with the addition of hydroxyapatite, nanosilica and alkyd powder (30% by

weight) remain porous, similar (or stronger) to the original rose clay after mechanical treatment. The mixtures retain mainly morphological features and textural components by mechanical treatment at room temperature for dry powders.

The amount of water (adsorbed from the air) contained in the hydrophilic components may favor the effect of reorganization of nanostructured aggregates and agglomerates of aggregates. With most mixes, the textural properties are better than with rose pink clay alone. Studies confirm the positive effects of small additions of nanosilica and nanostructured hydroxyapatite (5-10 wt%) in several aspects, including in the bioactivity of composites. For the proposed composite materials clay/nanosilica/plant raw materials/hydroxyapatite, the safety indicators of components and composite materials were tested. The possibility of their use in cosmetics is justified. The hypoallergenicity of all tested systems has been confirmed. Kinetic studies of the release of biologically active substances (with acai in composites) can be used as a factor regulating the direction of preventive action of cosmetics. The release of cyanidin-3,5-diglycoside (anthocyanins), as a bioactive compound, is greater in the case of composites than in the case of acai with rose clay alone. Composites with clay / nanosilica / plant raw materials / hydroxyapatite can be considered better systems for cosmetics and medicinal preparations than rose clay alone, because the control of morphological, electrochemical and textural features of the composites allows to ensure the appropriate activity of the systems.

The "Rana" program was developed and used to assess the toxicity of the obtained products. Products are evaluated according to three indicators: carcinogenicity, developmental and reproductive toxicity, allergy and immunotoxicity. Green - from 1 to 33, yellow - from 34 to 77, black - from 78 to 100. The obtained materials can find practical application in medicine and cosmetics. Formulas for creams and toothpastes have been developed. Organoleptic properties were tested and utilitarian creams and toothpastes. The shelf life of the paste has been extended from 12 to 36 months thanks to the optimized composition and the introduction of composite materials with antibacterial properties.

New porous nanocomposites based on various types of synthetic and natural materials were synthesized, the composition of materials and conditions of synthesis were optimized. in composites, which leads to an increase in their effectiveness and regulation of release. Different types of interactions in complex systems enabled the regulation of the nature of interactions not only nanoparticle-organic substance, but also composite-adsorbate in order to control the release of biologically active substances (e.g. in the case of shampoos and toothpaste). The software for analyzing the security level of the received materials was developed and improved. Know-how, trade secrets, publications, monographs and numerous oral and poster presentations at national and international conferences have been formalized on the basis of received materials.

Wykaz publikacji wchodzących w skład cyklu

Niniejsza rozprawa oparta jest na spójnym tematycznie zbiorze artykułów w recenzowanych czasopismach naukowych i monografiach.

Prace oryginalne:

P1. I. Protsak, **V.V. Paientko**, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, **Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects** 586 (2020) 124238
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124238> **IF₂₀₂₃ =5,518, MEiN₂₀₂₃=70pkt.**

P2. V.M. Gun'ko, O.I. Oranska, **V.V. Paientko**, I.Ya. Sulym, Particulate morphology of nanostructured materials, **Chem. Phys. Technol. Surf.** 11(3) (2020) 368-378, **IF₂₀₂₃=0, MEiN₂₀₂₃= 5pkt** Dostępny w internecie: doi: 10.15407/hftp11.03.368

P3. **V.V. Paientko**, O.I. Oranska, V.M. Gun'ko, E. Skwarek, Selected textural and electrochemical properties of nanocomposite fillers based on a mixture of rose clay/hydroxyapatite/nanosilica for cosmetic applications, **Molecules**, 28 (2023) 4820.
<https://doi.org/10.3390/molecules28124820> **IF₂₀₂₃=4,927; MEiN₂₀₂₃=140pkt**

P4. **V. Payentko**, A. Matkovsky, Y. Matrunchik Composites of silica with immobilized cholinesterase incorporated into polymeric shell, **Nanoscale Research Letters** 10 (2015) 82
doi. 10.1186/s11671-015-0808-4 **IF₂₀₂₃=4,927; MEiN₂₀₂₃=100pkt**

Monografie:

P5. **Паентко V.V.**, Матковский А.К., Глинистые минералы как компоненты косметических средств, // Научное окружение современного человека: Экономика, Менеджмент, Медицина и фармацевтика, Химия, Биология, Сельское хозяйство, География и Геология : монография / [авт, кол.: Львович И.Я., Н.М. Орлов, Преображенский А.П., Толбатов А.В., Чопоров О.Н. и др.], – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2018 – С.98-104 Научное окружение современного человека ISBN 978-617-7414-30-7 **MEiN₂₀₂₃=5pkt**

Paentko V.V., Matkovsky A.K, Minerality ilaste jako składniki produktów kosmetycznych, // Środowisko naukowe współczesnego człowieka: ekonomia, zarządzanie, medycyna i farmacja, chemia, biologia, rolnictwo, geografia i geologia: monografia / [autor kol.: Lvovich I.Ya., N.M.Orlov, Preobrazhenskyi A.P., Tolbatov A.V., Choporov O.N, i inni], – Odessa: KUPRIENKO SV, 2018 – P.98- 104 ISBN 978-617-7414-30-7

Р6. Паєнтко В.В., Матковський О.К., Неорганічні наповнювачі косметичного призначення // «Научные исследования в условиях глобализации современного мира, Книга 1, Часть 1: Серия монографий / [авт, кол. : Л.В, Боровик, И.Я, Львович, Л.В, Начева, Н.В, Рыбалкин, В.Н, Соколов и др.], –Одесса: Купrienko СВ, 2020 – С,90-96 ISBN 978-617-7880-01-0 **MEiN₂₀₂₃=5pkt**

Payentko V.V., Matkovskyi O.K., Nieorganiczne wypełniacze do celów kosmetycznych // „Badania naukowe w warunkach globalizacji współczesnego świata, Tom 1, Część 1: Seria monografii / [autor, kol.: L.V., Borowik, I, Ya, Lvovich, L.V, Nacheva, N.V, Rybalkin, V.N, Sokolov i in.], – Odessa: KUPRIENKO SV, 2020 – P,90-96 ISBN 978-617-7880-01-0

Р7. Паєнтко В.В., Матковський О.К., Бабенко Л.М., Романенко К.О., Синтез та властивості композиційних матеріалів глина/artemisia absinthium/діатоміт// PLANTA+, НАУКА, ПРАКТИКА ТА ОСВІТА: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Київ, 19 лютого 2021 р.), – Електрон, дані, –Київ, ПАЛИВОДА А, В., 2021,-С,240-243 ISBN 978-966-437-606-5 **MEiN₂₀₂₃=5pkt**.

Payentko V.V., Matkovskyi O.K., Babenko L.M., Romanenko K.O., Synteza i właściwości materiałów kompozytowych glina/artemisia absinthium/diatomite// PLANTA+, NAUKA, PRAKTYKA I EDUKACJA: materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowej (Kijów, 19 lutego, 2021), – Electron, dane, – Kijów, PALIVODA A, V, 2021,-C, 240-243 ISBN 978-966-437-606-5

Р8. Паєнтко В.В., Матковський О.К., Бабенко Л.М., Романенко К.О., Одержання композиційних систем контрольованого виділення біологічно активних речовин (бар) косметичного призначення// PLANTA+, НАУКА, ПРАКТИКА ТА ОСВІТА: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Київ, 19 лютого 2021 р.), – Електрон, дані, –Київ, ПАЛИВОДА А, В., 2021,-С, 243-246 ISBN 978-966-437-606-5 **MEiN₂₀₂₃=5pkt**

Payentko V.V., Matkovsky O.K., Babenko L.M., Romanenko K.O., Uzyskiwanie składowych systemów kontrolowanego uwalniania substancji biologicznie aktywnych (SBA) do celów kosmetycznych// PLANTA+, NAUKA, PRAKTYKA I EDUKACJA : materiały Międzynarodowej konferencji naukowo-praktycznej (Kijów, 19 lutego 2021), – Electron, data, – Kijów, PALIVODA A, V., 2021,-C, 243-246

Р9. Паєнтко В.В., Матковський О.К., Бабенко Л.М., Романенко К.О. Розробка цільових продуктів косметичного призначення на основі композиційних матеріалів глина /діатоміт/ withania somnifera та глина /діатоміт/ олія amaranthus caudatus// PLANTA+, НАУКА, ПРАКТИКА ТА ОСВІТА: матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (Київ, 19 лютого 2021 р.), – Електрон, дані, –Київ, ПАЛИВОДА А, В., 2021,-С, 246-248 ISBN 978-966-437-606-5 **MEiN₂₀₂₃=5pkt**

Payentko V.V., Matkovskyi O.K., Babenko L.M., Romanenko K.O., Rozwój uczelnionych produktów kosmetycznych na bazie materiałów kompozytowych z diatomitem/amaranthus caudatus olej// PLANTA+, NAUKA, PRAKTYKA I EDUKACJA: materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Praktycznej (Kijów, 19 lutego 2021 r.), – Electron, data, – Kijów, PALIVODA A, V., 2021,-C, 246-248 ISBN 978-966-437-606-5

P10. Paientko V.V., Skwarek E., Matkovsky A.K., Development of medical and prophylactic teeth pastes and biological additives on the base of clay-silica- PLANT RAW COMPOSITES// eritage of European science: Chemistry and pharmaceuticals, Medicine, Biology, Agriculture, Pedagogy, Psychology, Philology. Monographic series «European Science». Book 17. Part 4. 2023-p.8-21 ISBN 978-3-949059-78-0 **MEiN₂₀₂₃=5pkt.**

P11. Paientko V.V., Skwarek E., COMPOSITES WITH IMMOBILIZED Bioactive Compounds ON SOME INORGANIC MATRICES FOR COSMETICmPURPOSES// eritage of European science: Chemistry and pharmaceuticals, Medicine, Biology, Agriculture, Pedagogy, Psychology, Philology. Monographic series «European Science». Book 17. Part 4. 2023-p.22-27 ISBN 978-3-949059-78-0 **MEiN₂₀₂₃=5pkt.**

P12. Paientko V., Samoilov P., Skwarek E., Synteza preparatów kompozytowych otrzymanych mechanochemicznie do zastosowań kosmetycznych *Nauka i przemysł –*”, ISBN praca zbiorowa pod redakcją prof. dr hab. Zbigniew Hubicki , Lublin UMCS 2023 **MEiN₂₀₂₃=20pkt.**

Sumaryczny:

IF = 15,372

Liczba punktów: MEiN₂₀₂₃ = 370 pkt

DODATKOWA AKTYWNOŚĆ NAUKOWA ZWIĄZANA Z PRACĄ DOKTORSKA

KONFERENCJE MIĘDZYNARODOWE:

Komunikaty ustne

1. **V.V. Paientko**, E.M. Pakhlov, L.P. Golovkova, V.M. Gun'ko. Mechanochemical preparation of powder composites with pollen and inorganic carriers//Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» і семінару «Наноструктуровані біосумісні /біоактивні матеріали» – Київ, 2017. – 190 с
2. **V.V. Paientko** Improved Detergent Shampoo with Clay Minerals//International forum “cosmetics Ukraine”, 1-2 June 2017,-p.63
3. **V.V. Paientko**, V.I. Kulikouskaya, E. Skwarek, D. Sternik, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, A.K. Matkovsky, V.M. Gunko, A.V. Korobeinyk, Preparation of composite materials with nanosilica, kaolin clays, and pinus pollen for cosmetic purposes, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 23-24 May 2018, Kyiv, Ukraine, p. 123
4. **V.V. Paientko** Composite materials with immobilized bioactive compounds on inorganic matrixes (clays, nanosilica)// Materials of the School-conference of young scientists «Modern material science: physics, chemistry, technology (MMSPT – 2019)» – Uzhgorod: PE Sabov A.M. , Ukraine – – Ужгород: ФОП Сабов А.М., Україна-Р.103.
5. **V.V. Paientko**, D.Sternik, O.I. Oranska, Yu.I.Gornikov, A.K.Matkovsky, E.M. Pakhlov, V.M. Gunko. Mechanochemical preparation of powder composites with bee pollen and kaolinic clays//Мембранні процеси і технології “Membrane and sorption processes and technologies“, December 12-14, 2017-P.200
6. **V.V. Paientko**. Formation of solid compositions with mineral filling having a cleansing effect // Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» devoted to the 35th anniversary of the Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop «Nanostructures and Nanomaterials in Medicine: Challenges, Tasks and Perspectives» – Kyiv, 2021. –P.158
7. **Paientko V.**, Matkovsky A., Liedienov N., Pashchenko A., Babenko L. //Development of Brewing Waste-based Target Products for Cosmetic Purposes// Proceedings of the 2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019)2019, Part 2, Odesa, Ukraine September 15 – 20, 2019- P.49
8. **V. Paientko**, A. Matkovsky, L. Babenko, N. Liedienov, A. Pashchenko, I. Shersheniuk, O. Konshyna, N. Hurieva, V. Gun'ko, Hybrid materials with inorganic matrices and bioactive materials possessing therapeutic and preventive effects for care of hair, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 21-22 October 2020, Kyiv, Ukraine, p. 135.
9. **V. Paientko**, A. Matkovsky, L. Babenko, V. Kostur, V. Zadorozniy, O. Yesypchuk, O.I. Oranska, E. Skwarek. Composite materials on the base of zeolite, clay minerals and highly

- dispersed silica// Sviridov Readings – 2021 [Electronic resource] : Book of Abstracts of 9th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, Apr. 13–14, 2021 / Belarusian State Univ. ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – Minsk : BSU, 2021.- P.33
10. **V. Paientko**, A.Matkovsky, L. Babenko, N. Liedienov, A. Pashchenko, V. Kostur, V.Zadorozniy, O. Yesypchuk, O.Oranska, V.Tkach, Composite on The Base of Natural Silicates (Zeolite, Kaolinite, Montmorillonite) and Plant Raw Material for Food and Cosmetics Purposes /Integrated Pollution Prevention and Control Symposium (EКОК'21) Abstracts Book-P.5

Postery

11. Bakaieva O.D., **Paientko V.V.**, Matkovsky O.K., Oranska O.I., Stolyarchuk N.V., Clay as an active component in cosmetics//XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»,2021 –С.48
12. Бакаєва О. Д., **Паєнтко В. В.**, Матковський О. К., Шунков В. С.ГЛИНИ ЯК АКТИВНА СКЛАДОВА КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ// Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2021): збірник тез доповідей IV Міжнародної (XIV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 23–25 березня 2021 р., м. Вінниця / Донецький національний університет імені Василя Стуса; редколегія: О. М. Шендрік (відп. ред.) [та ін.]. Вінниця, 2021-С. 45
Bakaeva O. D., Paientko V. V., Matkovskyi O. K., Shunkov V. S. Glinka jako składnik aktywny produktów kosmetycznych// Chemiczne problemy dnia dzisiejszego (ХПС-2021): zbiór streszczeń sprawozdań z IV Międzynarodowej (XIV ukraińskiej) konferencji naukowej studentów , doktoranci i młodzi naukowcy, 23–25 marca 2021 r., Winnica / Doniecki Narodowy Uniwersytet im. Wasyla Stusa; redakcja: O. M. Shendryk (res. redaktor) [itp.]. Winnica, 2021-S. 45
13. E. Skwarek, **V.V. Paientko**, E. Broda, O. Goncharuk, W. Janusz, V.M. Gunko, Study of the grain size and zeta potential of selected clays alone and in the blends with nanosilica A-300, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 15-17 May 2019, Kyiv, Ukraine, p. 177.
14. **V.V. Paientko**, E.M. Pakhlov, L.P. Golovkova, V.M. Gun'ko. Mechanochemical preparation of powder composites with pollen and inorganic carriers//Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія поверхні» і семінару «Наноструктуровані біосумісні /біоактивні матеріали» – Київ, 2017. – 190 с.
15. **Paientko V.V.**, Krasevec-Lyubchenko I.P., Skliarova I.A., E Skwarek. Concentrated suspensions formed from clay minerals/nanosilica as the base of children's toothpaste // Materials of the School-conference of young scientists «Modern material science: physics, chemistry, technology (MMSPECT – 2019)» – Uzhgorod: PE Sabov A.M. , Ukraine – -P.206

16. **V.V. Paientko**, V.I. Kulikouskaya, E. Skwarek, D. Sternik, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, A.K. Matkovsky, V.M. Gunko, A.V. Korobeinyk, Preparation of composite materials with nanosilica, kaolin clays, and pinus pollen for cosmetic purposes, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 23-24 May 2018, Kyiv, Ukraine, p. 123
17. **V.V. Paientko**, A.K. Matkovsky, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, Yu.M. Nichiporuk, A.V. Korobeinyk, O.S. Kisenko. Physicochemical properties of clay adsorbents for oral administration // Proceedings of Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface"; – Kyiv, 2018. – P.123
18. **V.V. Paientko**, V.I. Kulikouskaya, E. Skwarek, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, A.K. Matkovsky, V.M. Gunko, Preparation of composite materials on the base of kaolin clays and pinus pollen by mechanochemical activation // Мембранні процеси і технології "Membrane and sorption processes and technologies", December 12-14, 2017. – P.199
19. **Paientko V.**, Matkovsky A., Liedienov N., Pashchenko A., Babenko L. // Vitaminized Cosmetic Fillers based on Natural Silicates // Proceedings of the 2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019) 2019, Part 2. – Odesa, Ukraine September 15 – 20, 2019. – 3.48
20. **Паєнтко В.В.**, Матковський О.К. Механохімічне одержання порошкоподібних композитів на основі соснового пилку та неорганічних носіїв. Сучасні тенденції розвитку науки (частина III): матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції м. Київ, 25-26 квітня 2020 року. – Київ : МЦНІД, 2020. – С.27
Paientko V.V., Matkovskyi O.K. Mechanochemiczne wytwarzanie kompozytów proszkowych na bazie pyłku sosny i nośników nieorganicznych. Współczesne trendy w rozwoju nauki (część III): materiały IV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Praktycznej, Kijów, 25-26 kwietnia 2020 r. – Kijów: MTSNiD, 2020. – S.27
21. **V. V. Paientko**, A. Matkovsky, L. Babenko, N. Liedienov, A. Pashchenko, I. Shersheniuk, O. Konshyna, N. Hurieva, V. Gun'ko, Hybrid materials with inorganic matrices and bioactive materials possessing therapeutic and preventive effects for care of hair, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 21-22 October 2020, Kyiv, Ukraine, p. 135.
22. **V. Paientko**, A. Matkovsky, L. Babenko, V. Kostur, V. Zadorozniy, O. Yesypchuk, O.I. Oranska, E. Skwarek. Composite materials on the base of zeolite, clay minerals and highly dispersed silica // Sviridov Readings – 2021 [Electronic resource] : Book of Abstracts of 9th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, Apr. 13–14, 2021 / Belarusian State Univ.; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – Minsk : BSU, 2021. – P.33
23. **V. Paientko**, A. Matkovsky, L. Babenko, K. Romanenko, O. Yesypchuk, O. Oranska, E. Skwarek, O. Bakaieva, L. Golovkova, A.G. Grebenyuk. Creation of systems of controlled release of biologically active substances for cosmetic // Sviridov Readings – 2021 [Electronic resource] : Book of Abstracts of 9th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, Apr. 13–14, 2021 / Belarusian State Univ. ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – Minsk : BSU, 2021. – P.97

24. **V. Paientko**, A. Matkovsky, L. Babenko, K. Romanenko, O. Yesypchuk, O. Oranska, E. Skwarek, O. Bakaieva, L. Golovkova, A.G. Grebenyuk. Development of targeted cosmetic products based on clay / diatomite / vegetable raw composite materials // Sviridov Readings – 2021 [Electronic resource] : Book of Abstracts of 9th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, Apr. 13–14, 2021 / Belarusian State Univ. ; ed.: T. N. Vorobyova, E. I. Vasilevskaya. – Minsk : BSU, 2021.-P.98
25. **Paientko V.V.** , Skwarek E. , Matkovsky O. K. , Oranska O.I. , Gun'ko V.M., Babenko L.M. Development of targeted cosmetic products based on clay/ hydroxyapatite /vegetable raw composite materials// International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (The NANO-2022 Conference is dedicated to the International Year of Basic Sciences for Sustainable Development) 25-27 of August 2022 Lviv, UKRAINE, p.260
26. **Paientko V. V.**, Skwarek E., Matkovsky O. K., Oranska O.I., Gun'ko V.M., Babenko L.M., Bakaieva O.D. Synthesis and properties of composite materials clay / hydroxyapatite / Mentha piperita powder// International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (The NANO-2022 Conference is dedicated to the International Year of Basic Sciences for Sustainable Development) 25-27 of August 2022 Lviv, Ukraine, p.259

KONFERENCJE KRAJOWE:

Komunikaty

1. **Paientko V.V.**, Skwarek E., Matkovsky O.K., Oranska O.I., Gun'ko V.M., Babenko L.M., Lytvynenko Yu.O. Nano-chemistry research and developments based on nanooxides and natural bioactive matters//64 Zjazdu PTChem, Lublin,2022 p. 512
2. **V. Payentko**, V. Byshenko, V. Gunko, E. Skwarek, E. Demianenko. Bionanokompozyty na bazie nanocząsteczek glinki, hydroksyapatytu i chlorelli do różnych zastosowań praktycznych// Fyzykochemia Granic Faz – Metody Instrumentalne 2023 p.110

Postery

3. Kurinna N., **Paientko V.** Development of solid compositions with mineral filling having a cleansing effect// 64 Zjazdu PTChem, Lublin,2022, p.550
4. **Paientko V.V.**, Skwarek E., Lytvynenko Yu.O., Byshenko V. O. Bionanocomposites based on nanoparticle hydroxyapatite and chlorella for various practical applications//64 Zjazdu PTChem, Lublin,2022 p. 547
5. **V.V. Paientko**, A.K. Matkovsky, L.M. Babenko, I. Shersheniuk , N. Hurieva, V.M. Gun'ko Composite materials based on natural clays to increase the activity of shampoos//64 Zjazdu PTChem, Lublin, 2022 p. 546

WSPÓLPRACA Z PRZEMYSŁEM:

1. **T-lab.** PRYWATNE PRZEDSIĘBIORSTWO VOLODYMYR TARASIUK, Ukraina, Kijów, 03057, ul. Heroiv Dnipro, 32a Przedmioty działalności: obsługa salonów fryzjerskich i kosmetycznych, pośrednictwo w umieszczaniu reklam w środkach masowego przekazu, specjalistyczna działalność projektowa, pozostała działalność profesjonalna, naukowa i techniczna. Opracowano kremy i szampony z dodatkiem materiałów kompozytowych.
2. **Zelenaha.** Sole entrepreneur Natalia Kurinna, 5, Shevchenkastr., Otrochi, Chernichiv region, 17021, Ukraine
Rodzaje działalności gospodarczej: handel hurtowy pozostałymi maszynami i urządzeniami, badania i eksperymentalne prace rozwojowe w dziedzinie pozostałych nauk przyrodniczych i technicznych, dzierżawa pozostałych maszyn, urządzeń i towarów. Opracowano jadalne pasty do zębów, proszki do zębów, aktywatory kremów i szamponów
3. **SPA-VITA-Product.** Sole entrepreneur Vita Byshenko, 6, Novodarnytska str., Kyiv, 02097, Ukraine. Rodzaje działalności gospodarczej: handel hurtowy pozostałymi maszynami i urządzeniami, badania i eksperymentalne prace rozwojowe w dziedzinie pozostałych nauk przyrodniczych i technicznych, dzierżawa pozostałych maszyn, urządzeń i towarów. Opracowano jadalne pasty do zębów, proszki do zębów, aktywatory kremów i szamponów
4. **Naturel** <https://www.facebook.com/naturelcenter> «CLINIC OF PERSONALIZED MEDICINE «NATUREL» LIMITED LIABILITY COMPANY. Ukraine, 58001, Chernivtsi region, Chernivtsi district, Chernivtsi city, Zaporizka street, building 1B. Esypczuk Oksana. Specjalistyczna praktyka lekarska
5. **The True essences Ltd** <https://true-essence.com.ua/> Głównym obszarem działalności jest produkcja hydrolatów i olejków eterycznych z roślin metodą destylacji z parą wodną, proszków do zębów, past do zębów, biododatków do włosów. Opracowano biododatki do włosów <https://true-essence.com.ua/vitaminizovani-dobavki-dlya-volossya-fieya>, proszki do zębów i pasty do zębów „Kasia”. 54010, Mikołajów, ul. Morechidna, 2a, biuro. 213b, (0512) 360795

TAJEMNICE HANDLOWE, OPROGRAMOWANIE I KNOW-HOW

1. **Paientko V., Kinash R. V., Ewa Skwarek.** ” Rana” is an information system designed to store and systematize the data on (i) prescription compositions, (ii) related calculation of the production of certain cosmetics, (iii) determining their level of safety in terms of component composition, and (iv) viscosity of a final mixture. -№258(Н)-ПІД-УК2022 від 16.06.22 **(oprogramowanie) szacowana wartość 1500PLN**

2. **Paientko V.V.** ,Vita Byshenko, Ewa Skwarek. Universal Product is for supervision of a body and hair -№260(Н)-ПІД-УК2022 від 23.06.22 (tajemnica handlowa) **szacowana wartość 800\$**
3. **Paientko Viktoriia**, Shersheniuk Ivan, Anna Deryło-Marczewska, Małgorzata Zienkiewicz-Strzałka. Organic shampoos with active nanoparticles -№261(Н)-ПІД-УК2022 від 27.06.22(know-how) **szacowana wartość 1485\$**
4. **Paientko V.V.**, Vita Byshenko, Ewa Skwarek Universal Cream -№262(Н)-ПІД-УК2022 від 04.07.22(tajemnica handlowa) **szacowana wartość 850\$**
5. **Paientko V.V.** , Vita Byshenko, Ewa Skwarek Refulgency of Youth -№263(Н)-ПІД-УК2022 від 04.07.22(tajemnica handlowa) **szacowana wartość 800\$**
6. **Paientko Viktoriia**, Gun'ko Vlad M., Anna Deryło-Marczewska, Dariusz Sternik. Effective bio-nanocomposite with pinaceous pollen and yellow clay for hair treatment - №265(Н)-ПІД-УК2022 від 14.07.22(know-how) **szacowana wartość 1850\$**
7. **Paientko Viktoriia**, Gun'ko Vlad M., Anna Deryło-Marczewska, Oranska Olena. Nanostructured dentifrice with improved bioavailability and clearing characteristics - №266(Н)-ПІД-УК2022 від 15.07.22(know-how) **szacowana wartość 1850\$**
8. **Paientko Viktoriia**, Ewa Skwarek, Adrianna Bierdzycka, Lytvinenko Yurii Composite fillers on the base of clay/nanosilica/hydroxyapatite/amber powder compositions for cosmetic using -№269(Н)-ПІД-УК2022 від 15.07.22 (know-how) **szacowana wartość 1650\$**
9. **Paientko Viktoriia**, Gun'ko Vlad M., Anna Deryło-Marczewska, Dariusz Sternik. Nanostructured composite with natural organic and inorganic components for effective shampoo-№270(Н)-ПІД-УК2022 від 15.07.22(know-how) **szacowana wartość 1650\$**

PROJEKTY BADAWCZE:

1. European Seventh Framework Program within the Grant Performance“Nanostructured biocompatible / bioactive materials” (Nanobiomat, grant №612484) of Marie Curie fund scheme for exchange program;People» (Maria Curie Actions - International Research Staff exchange scheme, FP7-PEOPLE-2013-IRSES, Grant Agreement PIRSES-GA-2013-612484) - wykonawca
2. BPS/UKR/2022/1/00065/U/00001 (NAWA Солідарні з Україною) - - wykonawca
3. The “Fly ash as the precursors of functionalized materials for applications in environmental engineering, civil engineering and agriculture” no. POIR.04.04.00-00-14E6/18-00 project is carried out within the TEAM-NET program of the Foundation for Polish Science co-financed by the European Union under the European Regional Development Fund. - wykonawca
4. Project UMO-2022/01/4/ST5/00025 -wykonawca

NAGRODY:

Konkursy startupów i projektów innowacyjnych, konferencje naukowe i praktyczne, staże przemysłowe

1. Payentko V.V. brała udział w programie sektorowym SERWIS EKSPORT UKRAINA, otrzymała zaświadczenie o pomyślnym ukończeniu kursu (72 godz.) – 2022 r.
2. Certificat. Speaker is participation in the International Forum COSMETICS UKRAINE 2017
3. Certificat. Speaker is awarded for participation in the 3RD in the International Forum COSMETICS UKRAINE 2018
4. Certificat. Participant is awarded for participation in the 3RD in the International Forum COSMETICS UKRAINE 2018
5. Dyplom TRIOLET. Finalista konkursu Science Battle Carlsberg 23 listopada 2019 r, Ukraina
6. Project “Global CleanTech Innovation Program for Small and Medium Enterprises (SMEs) in Ukraine. Certificate to winner in the competition of innovative start-up projects in the framework of the All-Ukrainian Innovation Festival, May 16, 2019
7. Project “Global CleanTech Innovation Program for Small and Medium Enterprises in Ukraine. Certificate for participation in Business Academy in the framework of the first wave of Acceleration Program of UNIDO/GEF Project, 2019
8. Dyplom Finalisty. Pasta do zębów z aktywnymi nanocząsteczkami „Czariwnica”. Finalista Konkursu Startupów VII Festiwalu Projektów Innowacyjnych SIKORSKY CHALLENGE 2018
9. Dyplom Finalisty. Rozwój past do zębów na bazie glinek pochodzenia ukraińskiego. Finalista Konkursu Startupów VI Festiwalu Projektów Innowacyjnych SIKORSKY CHALLENGE 2017
10. Certyfikat za pomyślne przestudiowanie internetowego programu edukacyjnego She's Next dla ukraińskich kobiet-przedsiębiorców i właścicieli małych firm, który jest realizowany przez firmę Visa w ramach globalnej firmy She's Next Improved by Visa we współpracy z programem SheExports
11. Certificate True essence (Triolet) has successfully executed the assisted IMP'rove Assessment compliant with the European standardisation documents (CEN TS 16555-1 and the CEN Workshop Agreement CWA 15899). The IMP'rove Assessment provides Innovation Management benchmarks indicating the enterprises competitiveness compared to the growth champions and the average. Issued by the IMP'rove – European Innovation Management Academy EWiV, July 15, 2020

OSIAGNIĘCIA:

1. Międzynarodowe forum młodych naukowców i badaczy „NAUKA I STUDIUM” 17 maja 2019 r., Dyplom za najlepszy raport
2. Certyfikat za doniesienie naukowe "Kompozyty z immobilizowanymi związkami biaktywnymi na matrycach nieorganicznych do celów kosmetycznych" na XXXVII Konferencji Naukowej Chemii Bioorganicznej i Petrochemii
3. Best Poster Presentation for outstanding Poster Presentation and Active Participation at the 2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, Sept. 15-20, 2019, Odessa, Ukraine
4. CERTIFICADO. Certificamos que o trabalho intitulado A DESCRIÇÃO TEÓRICA DA DETECÇÃO E REMOÇÃO na po ELETROQUÍMICA DE METAIS PESADOS POR UM MATERIAL POLIMÉRICO CONDUTOR, pa, E BASEADO NOS COGUMELOS VENENOSOS C. ORELLANUS, P. INVOLUTUS E A. XANTHODERMUS, de autoria de Volodymyr Tkach ,; Marta Kushnir; José Inácio Ferrão da Paiva Martins; Jarem Raul Garcia; Sílvio César de Oliveira; Viktorila Payentko; Tetiana Morozova; Galyna M Pochenchuk; Necdet Karakoyun; Petro Yagodynets , foi apresentado em formato de Pôster durante VII Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental, realizado de 22 a 25 de março de 2023, no Campus II
5. THE CERTIFICATE OF PARTICIPATION. This is to certify that Viktoriia PAIENTKO has participated in the INTERNATIONAL INTEGRATED POLLUTION and CONTROL SYMPOSIUM (EKOK'21) 01-03 April 2021 Karabuk University
6. UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, COLLEGIUM MEDICUM W KRAKOWIE, Wydział Farmaceutyczny Viktoriia Paientko odbyła w tutejszej Jednostce w dniach 17-18 listopada 2022 r. - staż naukowy z zakresu biotechnologii roślin.

POZOSTAŁE PUBLIKACJE

1.V.V. Payentko, A.K. Matkovsky, G.R. Yurchenko, Yu.L. Zub Preparation of composites based on silica, gelatin and homogenate of the liver of Gallus gallus by sol-gel method Chem, Phys, Technol, Surf, 11(3) (2012) 108-113, 2012.

2.Paientko V.V., Bogdanova N.A, Matkovsky A.K., Matrunchik Y.V., Zub Y.L. Rozszczepianie nowokainy przez natywną i unieruchomioną acetylocholinoesterazę narządu elektrycznego węgorza elektrycznego (Acetylocholinesteraza z Electroporus electricum (węgorz elektryczny)) w celu określenia możliwości metabolizmu Ukraiński dziennik bólu. - 2012. - t. 1, nr 2 - s. 38-41.

3.Paientko V.V., Matkovsky A.K., Matrunchyk Yu.V., Zub Yu.L. Wpływ składników wchodzących w skład substytutów osocza (elektrolitów i sorbitolu) na aktywność immobilizowanej cholinesterazy powierzchniowej. – 2012.- Wydanie 4(19). - z. 327-332. ISSN

4.Paientko V.V., Matrunchyk Yu.V., Matkovsky A.K. Hybrydowe kompozyty organiczno-nieorganiczne: przygotowanie i aktywacja elektrolityczna//Materiały, technologie, narzędzia-T18(2013) nr 3 C 26-28 ISSN

5.Yu.V. Yaromenko, V.V. Payentko, S.V. Nikitina, O.K. Matkovskiyi, Yu.V. Matrunchyk Kompozyty z unieruchomioną amylazą fasoli mung *Vigna radiata*: synteza i właściwości, Zbiór prac naukowych SWORLD.- Wydanie 1, tom 35 – Iwanowo: MARKOVA AD, 2014.-s.59-66. ISSN

6.V.V. Payentko, T.V.Kulyk, V.S. Kuts, Quantum-chemical simulation of interactions in the systems of silica-anaesthetic, silica-polymer and polymer-anaesthetic, *Nanoscale Research Letters* 2015, 10:124 doi:10.1186/s11671-015-0820-8 **IF₂₀₂₃=4,927**

7.Payentko, V. V.; Bogdanova, N. A.; Matkovsky, A. K.. Immobilized cells and ferments in pharmacology of analgesics. *Ukrainian Journal of Pain*, [S.l.], v. 4, n. 2, p. 43-46, янв. 2017. ISSN 2303-9736.

8.V.V. Paientko, A.K. Matkovsky. Composite silica based preparations for preclinical testing and clinical pharmacology of pain // Promising achievements of modern scientists: economics, management, geography and geology, architecture and construction, chemistry. : monograph / [auth. col. : Orlov M.M., Lvovich I.Ya., Preobrazhensky A.P. and others]. – Odessa: KUPRIENKO SV, 2017 – 189 p. :

9.Payentko V.V. Podstawy nanotechnologii: program edukacyjny/V.V. Payentko.-Odesa:-KUPRIENKO SV, 2018.-15 s.: tab.

10.Payentko V.V., Stepova N.O., Ragimova N.M. Praca z uczniami zdolnymi. Podmioty cyklu naturalnego: metody. podręcznik / Payentko V.V., Stepova N.O., Ragimova N.M.-Odesa:-KUPRIENKO SV, 2018.-63 s.: ryc.,

11.Burdelna E.A., Stepova N.O., Payentko V.V., Humanska N.V. Przygotowanie studentów do obron olimpiad prac naukowo-badawczych z tematyki cyklu przyrodniczego na przykładzie pracy z dzieckiem zdolnym// Środowisko naukowe współczesnego człowieka: ekonomia, zarządzanie, pedagogika, psychologia, prawoznawstwo, politologia. Księga 2. Część 2: seria monografii / [aut kol. : Mohorov GA, Sirota N.M., Lvovich I.Ya., Preobrazhenskyi AP, Choporov O.N. i inni]. – Odessa: Kuprienko SV, 2019 – 175 s. : ilustracja, tabela. – (Seria „Środowisko naukowe współczesnego człowieka”; nr 2) – P.127-136 (rozdział monografii zbiorowej)

12.EV Dykhtyaruk, V.V. Paentko, A.K. Matkowski, Y.N. Nychiporuk, AB Kotlyarova, V.M. Gunko, Kriozele na bazie chitozanu i polialkoholu winylowego: synteza i właściwości, *Polymer Materials and Technologies Vol. 5* (2019), nr 4, 59–63. DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-67-75.

13.E. Broda, E. Skwarek, V.V. Payentko, V.M. Gun'ko, Synthesis and selected physicochemical properties of hydroxyapatite and white clay composite, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 55(6), 2019, 1475-1483, DOI: 10.5277/ppmp19073 (IF = 1.062)

14.Volodymyr V. Tkach, Marta V. Kushni, Vira V. Kopiika, Olga V. Luganska, Lyudmyla O. Omelyanchik, Zholt O. Kormosh, Mykhailo M. Kucher, Jarem R. Garcia, Karina V.Palamarek, Konon L. Bagrii, Oksana P. Vitriak, Anzhelika O. Medvedeva, Silvio C. DeOliveira, Petro I.

Yagodynets, Laziz N. Niyazov, Dilfuza M. Musayeva, Bakhodirjon Samadov, **Viktoriia V. Payentko**, Eugeny M. Demianenko, José Inácio Ferrão da PaivaMartins, Lucinda Vaz dos Reis, Margaryta V. Karputina, Dariia D. Khargelia, Yevgeniya V. Nazymok, Yana G. Ivanushko, Yulia V. Palytsia. Theoretical Description of Sotolone Electrochemical Determination in Wine in Basic Media over an Undoped Conducting Polymer. Volume 13, Issue 5, 2023, 470 <https://doi.org/10.33263/BRIAC135.470>

15. Volodymyr V. Tkach, Marta V. Kushnir, Vira V. Kopiika, Olga V. Luganska, Lyudmyla O. Omelyanchik, Zholt O. Kormosh, Mariia P. Mytchenok, Jarem R. Garcia, Karina V. Palamarek, Konon L. Bagrii, Oksana P. Vitriak, Anzhelika O. Medvedeva, Silvio C. DeOliveira, Petro I. Yagodynets, Dilafruz B. Razhabova, Laziz N. Niyazov, Dilfuza M. Musayeva, Xayriddin Kosimov, Oysha Jabborova, Bakhodirjon Samadov, Gulandom Sagdullayeva, Gulhayo Hamdanova, **Viktoriia V. Payentko**, Eugeny M. Demianenko, José Inácio Ferrão da Paiva Martins, Lucinda Vaz dos Reis. Theoretical Description for Ibotenic Acid and Muscazone Determination in Mushroom Pulp and Biological Liquids over Conducting Polymer-Modified Electrode. Volume 13, Issue 3, 2023, 275

16. Volodymyr V. Tkach, **Viktoriia V. Payentko**, Eugeny M. Demianenko, Silvio C. de Oliveira, Yana G. Ivanushko, Petro I. Yagodynets, Zholt O. Kormosh. Theoretical Description for Dexketoprofen Electrochemical Determination, Assisted by VO(OH) Composite with Polypyrrole. Volume 12, Issue 2, 2023, 37 <https://doi.org/10.33263/LIANBS122.037> <https://doi.org/10.33263/BRIAC133.275>

Monografie:

- 1. Paientko V.V.,** Gumanska N.V. Specyfika organizacji kształcenia na odległość. //Sposoby doskonalenia kompetencji zawodowych w dzisiejszych umysłach: materiały międzynarodowe. nauka-praktyka. konfiguracja internetowa (28–29 maja 2020 r., Kijów) / O. Yu Dikiy, G.A. Kołomojec, O.O. Rebrina. Łuck: SNU im. Lesi Ukraincy, 2020.-S.612-615
- 2. Burdelna E.A., Paientko V.V.,** Gumanska N.V., Cechy organizacji zdalnej edukacji // „Badania naukowe w umysłach globalizacji współczesnego świata '2020” (9-10 marca 2020 r.): oświecenie i uczenie się, wychowanie fizyczne i sport, filozofia, literatura i językoznawstwo, kultura i nauka, prawoznawstwo.
- 3. Dikhtiaruk E., Paientko V.,** Matkovsky A., Grebenyuk A., Polymer-based cryogels: methods of synthesis, properties and fields of application, Erbe der europäischen wissenschaft: medizin, chemie, biologie, ökologie, landwirtschaft. Monografische Reihe «Europäische Wissenschaft». Heritage of European science: medicine, chemistry, biology, ecology, agriculture. Monographic series «European Science». Book 2. Part 4. 2020-P.87-93
- 4. Nychiporuk Yu. M., Payentko V. V.,** Matkovskyi O. K., Gunko V. M., Prokhnenko P. O., Alekseev S. O., Balakin D. Yu. Synteza i struktura materiału kompozytowego wysoko

- zdyspergowana krzemionka – kwas mefenaminowy // Ogólnoukraińska Konferencja Naukowa " Aktualne problemy chemii: badania i perspektywy" (16 maja 2018). Materiały konferencji. - Żytomierz: Wydawnictwo ŻDU im I. Franka, 2018. - P.165-167
5. Dikhtyaruk E.V., **Payentko V.V.**, Matkovskiy O.K., Alekseev S.O. Synteza właściwości kriożeli medycznych//Dziennik Narodowej Akademii Nauk Ukrainy, 2018, Wydanie specjalne. Materiały konferencji poświęconej 25-leciu Narodowej Akademii Nauk Ukrainy – S.64-65
 6. A. Bosacka, **V.V. Payentko**, O.I. Orańska, N.V. Stolyarczuk, A.K. Matkovsky, V.M. Gun'ko, A. Derylo-Marczewska, Kaolin/carbon composites mechanochemiczna synteza i charakterystyka strukturalna, II Międzynarodowa Konferencja Naukowa "Współczesne problemy geologii górniczej i geoekologii", Kijów, 29 listopada - 30 listopada 2021, S.40-44
 7. **Paientko V.V.**, Bosacka A., Oranska O.I., Golovkova L.P., Matkovsky A.K., Gun'ko V.M., Derylo-Marczewska A. Wypełniacze kompozytowe wyrobów deserowych do kontroli dostarczania substancji bioaktywnych, Chemia, bio- i nanotechnologie, ekologia i ekonomika w przemyśle spożywczym i kosmetycznym Materiały z ich międzynarodowej konferencji naukowo-praktycznej, Narodowy Uniwersytet Techniczny „Charkowski Instytut Politechniczny”, Charków, 18-19 listopada 2021 r., S. 108-111.
 8. Adriano Olimpio da Silva, J.O. Kormosz, Y.H. Iwanushko, O.G. Ługańsk, O.K. Matkovskiy, **Payentko V.V.**, Silvio S. de Oliveira, N.M. Storoszczuk, V.V. Tkach, P.I. Yahodynets Teoretyczna ocena możliwości zastosowania fumigatyny jako modyfikatora elektrod w elektroanalizach// Innowacyjna nauka, edukacja, produkcja i transport: inżynieria i technologia, informatyka, transport, architektura, chemia, medycyna, rolnictwo. Księga 3. Część 1: seria monografii / [aut kol. : SV Wydyborec, Z.V. Gbur, NV Goryainova, E.V. Kucher, I.Ya. Lwowicz i inni]. – Odessa: KUPRIENKO SV, 2020 – 172 s. : ilustracja, tabela. – (Seria „Innowacyjna nauka, edukacja, produkcja i transport”; nr 3)- P.75-81
 9. Bosacka A., **Paientko V.V.**, Kozakevich R.B. , Matkovsky A.K., Gun'ko V.M, Derylo-Marczewska A. Kinetic release of anthocyanins and chlorophylls by kaolin-carbon-plant composites //Planta+. Наука, практика та освіта: матеріали III Науково-практичної конференції з міжнародною участю, присвяченої 180-річчю Національного медичного університету імені О.О. Богомольця (Київ, 18 лютого 2022 р.). –Київ, 2022. Т. 1. –S.16-20
 10. **Paientko V.V.**, Bosacka A., Derylo-Marczewska A., Matkovsky O.K., Oranska O.I., Gun'ko V.M., Babenko L.M. Synthesis and properties of composite materials clay / *Hyssopus officinalis* L. / silica. *Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали* / за загальною ред. А.І. Вовка. Київ: Інтерсервіс, 2022.-P. 205-207
 11. **Paientko V.V.**, Skwarek E., Broda E., Matkovsky O.K., Oranska O.I., Gun'ko V.M., Babenko L.M. Development of target products for cosmetic purposes based on compositional materials yellow clay / hydroxiapatite / mentha piperita powder. *Біоактивні*

сполуки, нові речовини і матеріали / за загальною ред. А.І. Вовка. Київ: Інтерсервіс, 2022. –Р. 236-238

12. Klaudia Kowalska, **Viktoriia Paientko**, Ewa Skwarek, S. Stanislaviv, Svitlana Gryn. Composite materials based on yellow kaolin clay and butterfly pea flower// «Planta+. Science, practice and education». The proceedings of the Fourth Scientific and Practical Conference with International Participation, dedicated to the 20th anniversary of Pharmacognosy and Botany Department Bogomolets National Medical University (20 February 2023, Kyiv) -p.72

Konferencje międzynarodowe:

1. **V.V. Payentko**, A.K. Matkovsky, G.R. Yurchenko, Yu.L. Zub Preparation of composites based on silica, gelatin and homogenate of the liver of Gallus gallus by sol-gel method // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвячена 25-річчю ІХП імені О.О.Чуйка "Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні", Київ, 2011-Р.440
2. **Paientko V.V.**, Matkovsky A.K., Matrunchyk Yu.V., Zub Yu.L. Wpływ składu elektrolitów kompozytu i sorbitolu jako dodatku koloidalnego na aktywność wolnej i unieruchomionej cholinoesterazy -16, 2012. - Kijów (Ukraina), 2012 - s.173
3. Yu.L. Zub, IV Melnyk, O.A. Dudarko, GI Nazarchuk, V.P. Honcharyk, V.V. Tomyna, R.P. Pogoryly, **V.V. Paientko**, Alonso B. Zastosowanie hydrolitycznej polikondensacji w syntezie hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych // Fizyka stosowana i chemii nieorganicznej. Program konferencji i abstrakty, Sewastopol, 2-7 października 2011 – S.70
4. **Paientko V.V.**, Bohdanova NA, Matrunchyk Yu.V. Rozszczepianie nowokainy przez natywną i unieruchomioną acetylocholinoesterazę narządu elektrycznego węgorza elektrycznego (Acetylocholinesteraza z *Electroporus electricum* (węgorz elektryczny)) w celu określenia możliwości metabolizmu // Streszczenia Ogólnoukraińskiej konferencji naukowo-praktycznej z udziałem międzynarodowym " Zespoły bólowe w praktyce lekarskiej", 18-19 października 2012 r. – Kijów (Ukraina), 2012 r. – S. 51.
5. **Paientko V.V.**, Matrunchyk Yu.V. Materiały kompozytowe na bazie krzemionki, kompleksu hydroakumulatywnego i cholinoesterazy do oznaczania związków fosforoorganicznych i metali ciężkich// Kataliza w syntezie organicznej: zbiór tez i artykułów międzynarodowej konferencji młodzieżowej, Nowoczerkask, 4-6 lipca 2012 r. / Południe- Rosja. Pan. techniczny Uniwersytet (NPI). – Novocherkask: Lyk, 2012. – S. 53-54
6. **Paientko V.V.**, Bohdanova NA, Matrunchyk Yu.V. Zastosowanie Reosorbilakt do regulowania aktywności immobilizowanych CH// Chemiczne problemy dnia dzisiejszego: streszczenia doniesień VII Ogólnoukraińskiej Konferencji Naukowej Studentów, Doktorantów i Młodych Naukowców z udziałem międzynarodowym/Donieck, 2013.- S. 161

7. **Paientko V.V.**, Matkovsky A.K., Matrunchyk Yu.V., Yurchenko G.R., Vorob'eva E.V., Zub Yu.L. Kompozyty na bazie krzemionki zawierające cholinoesterazę // Polikomtrib-2011: Teza. wg. międzynarodowy naukowy i techniczny konf. — Homel: IMMS NASB, 2011. — S.169 s.
8. **V.V. Payentko**, A.K. Matkovsky, Yu.V. Matrunchik, Yu.L. Zub. Hybrid organic-inorganic materials with cholinesterase activity//The International Summer School "Nanotechnology: from fundamental research to innovations" and International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials"(NANO-2013). Abstract. Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, August 25-September 1, 2013.-Lviv:Eurosvit,2013.-P.242
9. **Payentko V.V.**, Matkovsky A.K Matrunchik Yu.V. Composites on the basic of silica with immobilized cholinesterase included into polymeric shell// The international Summer School " Nanotechnology : from fundamental research of innovations" and participants of International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials"(NANO-2014).Book of abstracts of young scientists and lecturers of the International Summer School,23-30 August,2014-Lviv: Eurosvit,2014-P. 228-229
10. **V. V. Payentko**, T.V. Kulyk, V. S.Kuts. Quantum-chemical simulation of interactions in the systems of silica-anaesthetic, silica-polymer and polymer-anaesthetic// The international Summer School " Nanotechnology : from fundamental research of innovations" and participants of International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials"(NANO-2014).Book of abstracts of young scientists and lecturers of the International Summer School,23-30 August,2014-Lviv: Eurosvit,2014-P. 247
11. **Payentko V.V.**, Matkovsky A.K., Kuts V.S., Matrunchik Yu.V. The Influence of Structure Formation of the Silica Matrix on the Activity of Immobilized Cholinesterase// XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Ivano-Frankivsk, May, 11-16, 2015, -P.140
12. **Payentko V.V.**, A.K.Matkovsky, Yu.V.Matrunchik. Structure formation in silica-polymer system by the synthesis of organic-inorganic composites with enzyme activity by sol-gel method// The international Summer School " Nanotechnology : from fundamental research of innovations" and participants of International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials"(NANO-2015).Book of abstracts of young scientists and lecturers of the International Summer School,26-29 August,2015-Lviv: Eurosvit,2015-P. 142
13. **Payentko V.V.** Wpływ strukturyzowania krzemionki na aktywność immobilizowanej cholinoesterazy // Ogólnoukraińska konferencja z udziałem międzynarodowym „Chemistry, physics and surface technology” oraz seminarium „nanostructured biocompatible / bioactive materials”, 11-15 maja 2015 r., Kijów -P.142
14. **Payentko V.V.** Preparaty kompozytowe na bazie krzemionki do badań przedklinicznych i rozwiązywania problemów farmakologii klinicznej bólu// XVIII Naukowa Konferencja

- Młodzieży „Problemy i osiągnięcia współczesnej chemii”, Zbiór abstraktów doniesień.- Kijów, LLC NVP „Interservice” 2016, S.18
15. **Payentko V.V.**, Demianenko E.M., Alekseev S.A, Grebenyuk A.G., Gun'ko V.M., Terets M.I. Structure of adsorption complexes of dexketoprofen trometamol onto the surface of silica based upon the theoretically calculated and experimental IR-spectra//International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”(NANO-2016),24-27 August,2016-Lviv: Eurosvit,2016-p. 188
 16. OS Remez, **V.V. Paentko**, V.M. Gunko, Yu.V. Matrunczyk Kriogelee kompozytowe z chitosanu/pva i pva/żelatyny do celów medycznych// polykomtrib-2017: Streszczenia doniesień z międzynarodowej konferencji naukowo-technicznej. — Homel: IMMS Narodowej Akademii Nauk Białorusi, 2017. — P.117
 17. Prokhnenko P.O., Alekseev S.O., **Payentko V.V.** Otrzymywanie materiału kompozytowego krzemionka/kwas mefenamowy do celów medycznych // Streszczenia doniesień na XVIII Ogólnoukraińskiej Konferencji Naukowej Studentów i Doktorantów „Współczesne problemy chemii” – Kijów, 2017 r. – S. 28.
 18. Nichiporuk Yu.M., **Payentko, V.V.**, Matkovsky A.K., Gun'ko V.M., Balakin D. Yu. TPD-MS Study of Desorption of Water From Kaolinic Clay Minerals// XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik), (2017) P. 131.
 19. Nichiporuk Yu.M., **Payentko V.V.**, Matkovsky A.K., Gun'ko V.M., Prohnenko P.O., Alekseev S.O., Balakin D. Yu. Synthesis and structure of composite material fumed silica - mefenamic acid//9-th International Conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9) dedicated to the 100-th anniversary of Fedir Babichev (ICKT-9) (2017)-P. 255.
 20. E. Dikhtiaruk, V. Gun'ko, **V. Paientko**, A. Matkovsky, S. Alekseev, Yu. Gornikov, Synthesis and properties of cryogels for medical applications, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 23-24, 2018, Kyiv, Ukraine, P. 42
 21. E.V. Dikhtyaruk, **V.V. Payentko**, O.K. Matkowski, SA Aleksiejew. Synteza i badanie właściwości kriożeli o składzie PVA/chitozanu// streszczenia prezentacji XIX Międzynarodowa konferencja studentów i doktorantów „Współczesne problemy chemii” - Kijów, 22–24 maja 2018 r.-P.13
 22. Altunina DD, **Payentko V.V.**, Oranska O.I. Multani Mitti jako podstawa produktów kosmetycznych//Nanotechnologie w farmacji i medycynie: materiały II Ogólnoukraińskiej naukowej i praktycznej konferencji internetowej z udziałem międzynarodowym (19-20 kwietnia 2018 r., Charków). – X.: Państwowy Instytut Fizyki i Techniki, 2018.– P.14.
 23. Nychiporuk Yu.M., **Payentko V.V.**, Matkovskyi O.K., Dikhtyaruk E.V., Alekseev S.O., Balakin D. Yu. TPD MS badanie warstwy powierzchniowej materiału kompozytowego chitozan-alkohol poliwinylowy, II międzynarodowa (XII ukraińska) konferencja naukowa " Chemiczne problemy współczesności” – Winnica, 2019, P. 131.
 24. EV Dikhtyaruk, **V.V. Payentko**, O.K. Matkowski, S.O. Alekseev Kriożele alkoholu poliwinylowego i chitosanu usieciowane z aldehydem glutarowym // XX Międzynarodowa

- Konferencja Studentów i Doktorantów „Współczesne problemy chemii” – Kijów, 15–17 maja 2019 r. 25. -P.67
25. Dikhtyaruk E.V., Gunko VM, **Payentko V.V.**, Matkovskyi O.K., Kravchenko A.A., Palienko K.O. Synteza i właściwości kriożeli jako potencjonowanych „pojemników” na leki// XVIII Międzynarodowa konferencja naukowa studentów, młodych naukowców i specjalistów „Aktualne problemy współczesnej medycyny ”, który jest poświęcony 215. rocznicy powstania Wydziału Lekarskiego Charkowskiego Uniwersytetu Narodowego imienia V. N. Karazina. (26-27 marca 2020, Charków, Ukraina) - Charków: V.N. Karazin KhNU, 2020. - P.93
 26. E. V. Dikhtyaruk, **V. V. Payentko**, A. A. Kravchenko, Z. O. Gagolkina, V. M. Gunko, Biokontenery na bazie usieciowanych kriożeli alkoholu poliwinylowego i chitozanu // XXI Młodzieżowa Konferencja Naukowa „Problemy i osiągnięcia współczesnej chemii”, 7-8 maja 2020 r. , Odessa. – P. 16
 27. Bakaieva O.D., **Paientko V.V.**, Matkovsky O.K., Oranska O.I., Stolyarchuk N.V. Clay as an active component in cosmetics// XXII Międzynarodowa Konferencja Studentów, Doktorantów i Młodych Naukowców „Współczesne problemy chemii”, 2021 –P.48
 28. E. Broda, A. Gładysz-Płaska, E. Skwarek, **V. Paientko**. Adsorption of uranyl ions on the composite hydroxyapatite/white clay // Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» devoted to the 35th anniversary of the Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop «Nanostructures and Nanomaterials in Medicine: Challenges, Tasks and Perspectives» – Kyiv, 2021.-P.41
 29. E. Broda, E. Skwarek, **V. Paientko**, O. Goncharuk, Synthesis and selected physicochemical properties of hydroxyapatite and blue clay composite// Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» devoted to the 35th anniversary of the Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop «Nanostructures and Nanomaterials in Medicine: Challenges, Tasks and Perspectives» – Kyiv, 2021. –P.42
 30. Farmand K.F. Murlanova T.V., Dikhtyaruk E. V., Matkovsky O.K., **Paintko V.V.** Chemia polimerów i kompozytów Chemia polimerów i kompozytów. Synteza hydro-żelu oraz alkoholu poliwinilowego i żelatyny, metodą kryostruktury// Chemical Problems of the Day (HPS-2021): zbiór abstraktów IV Międzynarodowej (XIV Ukraińskiej) j) konferencji naukowej studentów , doktoranci i młodzi naukowcy, 23–25 marca 2021 r., m. Winnica / Doniecki Narodowy Uniwersytet im. Wasyla Stusa; redakcja: O.M. Winnica, 2021-P.. 193
 31. **Payentko V.**, Matkovsky A., Babenko L, Romanenko K, Oranska O., Gornikov Yu., Nychyporuk Yu., Stolyarchuk N., Shvaika I., Zayets O., Kalinichenko T., Tkach V., Yagodynets P. Synthesis and properties of black clay/artemisia absinthium/diatomite composites. Research Waves Material Chemistry Conference Abstract Book, 28 - 29th of June 2021, Istanbul, Turkey, P. 342 - 343.

32. A. Bosacka, **V.V. Paientko**, O.I. Oranska, Kozakievych R.B., N.V. Stolyarchuk, A.K. Matkovsky, V.M. Gun'ko, A. Derylo-Marczewska. Synthesis, properties and application of Kaolin/carbon/silica composites// Конференція молодих вчених ІЗНХ-2021 ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України(Київ, 24-25 листопада 2021, Збірник тез доповідей-К.,2021-Р.39-40
33. Skwarek E. , Broda E., **Paientko V. V.**, Liedienov N.A. , Pashchenko A.V., Levchenko G.G., Kowalska K. Selected physicochemical properties of hydroxyapatite and white - blue clay composite//International Research and Practice Conference “nanotechnology and nanomaterials” (The NANO-2022 Conference is dedicated to the International Year of Basic Sciences for Sustainable Development) 25-27 of August 2022 Lviv, Ukraine, p.345
34. Volodymyr V. Tkach, José Inácio Ferrão de Paiva Martins, Sílvio C. de Oliveira, Jarem R. Garcia, **Viktoriia V. Paientko**, Petro I. Yagodynets'. Poisonous mushrooms as a renewable font for green conducting polymers. A theoretical view, 8th Portuguese Young Chemistry Meeting (8th PYChem). 8thPYChem 17th-19th may 2023 Vila Real, Portugal, P.137

Konferencje krajowe:

1. Golovchenko N.P., Konshyna O.I., **Paientko V.V.**, Gun'ko V.M., Holovkova L.P., Lytvynenko Yu.O. THE NEW METHOD OF PERMANENT HAIR COLORING USING «FOAM BATHS»// 64 Zjazdu PTChem, Lublin,2022, P. 544
2. Ewa Broda, Adrianna Biedrzycka, **Victoriia Paientko**, Klaudia Kowalska, Ewa Skwarek. Kompozyty: Hydroksyapatytu I glin//IX Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 20-21 X 2022-P.49
3. Ewa Broda, Adrianna Biedrzycka, **Victoriia Paientko**, Klaudia Kowalska, Ewa Skwarek. Kiedy człowiek się psuje?-biomateriały w służbie ludzkości //IX Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 20-21 X 2022-P.48
4. A. Bosacka, **V.V. Paientko**, A.K. Matkovsky, O.I. Oranska, R.B. Kozakevich, N.V. Stolyarchuk, V.M. Gun'ko, Y. Lytvynenko, M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Derylo-Marczewska, Structural, textural, physicochemical, and kinetic release of bioactive substances characteristics of kaolin-carbon-plant materials, Summer School for PhD students “Modern Research Techniques for Physicochemical Characterization of the Potential Application Systems” May 18-20, 2022, Lublin, Poland, P.41.
5. A. Bosacka, **V. Paientko**, O. Oranska, Yu. Lytvynenko, N. Stolyarchuk, S. Sevastynov, R. Kozakevych, N. Hurieva, I. Shersheniuk, A. Matkovsky, V. Gun'ko, M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Deryło-Marczewska, A. Chrzanowska, Composites based on kaolin, activated carbon, and lavender as cosmetics ingredients, X Ogólnopolskie Sympozjum: „Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie” 27.06.2022, MCSU, Lublin, Poland, P.55.
6. O. Bakaieva, **V. Paientko**, A. Matkovsky, O. Oranska, L. Babenko, Synthesis and properties of clay/artemisia absinthium/diatomit composites, X Ogólnopolskie

- Symposium: „Nauka i przemysł – lubelskie spotkania studenckie” 27.06.2022, MCSU, Lublin, Poland, P.56.
7. A. V. Korobeinyk, V. A. Tertykh, **V. V. Payentko** Synteza i badanie aktywowanych matryc opartych na cząstkach magnetycznych osłoniętych warstwą amorficznej krzemionki i wzbogaconych nanocząstkami złota i srebra, *Fizykochemia Granic Faz – metody instrumentalne*, S.168
 8. K. Kowalska, **V. Payentko**, E. Skwarek, E. Demianenko. Synteza i wybrane fizykochemiczne właściwości kompozytów na osnovach nieorganicznych (glinka żółta, hydroksyapatyt, krzemionka, TiO₂, ZnO₂) *Clitoria Ternatea*, *Fizykochemia Granic Faz – metody instrumentalne*, S.105
 9. **Paientko Viktoriia**. Nano-piękno z naturalnych i syntetycznych nanomateriałów // IX Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 20-21 X 2022-S.12
 10. O. Konshyna, N. Hurieva, **V. Paientko** Technologia wytwarzania kilku produktów do pielęgnacji włosów z tego samego zestawu surowców// X Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 15-16.06.2023 p.35
 11. O. Yesypchuk, **V. Paientko** Epigenetyka w medycynie przeciwstarzeniowej/ X Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 15-16.06.2023 S. 105
 12. V. Vedmedenko, **V. Paientko**, K. Kowalska, E. Skwarek. Działanie hydroksyapatytu w odbudowie tkanek organizmu/ X Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 15-16.06.2023 S. 98
 13. N. Kurinna, **V. Paientko**, K. Kowalska, E. Skwarek. Pasty do zębów na bazie materiału kompozytowego glina — korzenie Rhizomata Calami — krzemionka/ X Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 15-16.06.2023 S. 80
 14. **V. Paientko**, N. Stoliarchuk, P. Samoilov, E. Skwarek. Materiały kompozytowe na bazie *Salvia officinalis L.*/ X Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 15-16.06.2023 S.86
 15. A. Gladysz-Plaska, **V. Paientko**, N. Kurina, E. Skwarek. Otrzymywanie kompozytu kosmetycznego na bazie ziolowo-glinokrzemianowej/ X Ogólnopolska Konferencja Naukowa “Innowacje w Praktyce”, Arena Lublin, 15-16.06.2023 S.33

Tajemnice handlowe, oprogramowanie i know-how

1. **Paientko Viktoriia**, Byshenko Vita, Kozak Taras, Gun'ko Vlad M. Tactical Chocolate - №264(Н)-PIД-УК2022 від 07.07.22 (tajemnica handlowa)
2. Tkach V., **Paientko V.**, Galaburda M., Iagodinec P. The theoretical description for electrochemical determination of ibonetic acid and muscazone over the electrode, modified by the composite VO(OH)-zeolites -№273(Н)-PIД-УК2022 від 03.08.22
3. Teresa Urban, **Viktoriia Paientko**, Ewa Skwarek, Nataliia Kurinna. Coffe In-№277(Н)-PIД-УК2022 від 26.09.22(tajemnica handlowa)

4. Teresa Urban, **Viktoriia Paientko**, Ewa Skwarek, Nataliia Kurinna. DEZZI-№276(Н)-ПІД-УК2022 від 26.09.22(tajemnica handlowa)
5. **Viktoriia Paientko**, Ewa Skwarek, Nataliia Kurinna. Birchtar soap with therapeutic effect -№279(Н)-ПІД-УК2022 від 26.09.22(tajemnica handlowa)
6. **Viktoriia Paientko**, Natalia Holovchenko, Olha Konshina. FOAM BATHS-№278(Н)-ПІД-УК2022 від 26.09.22(know-how)
7. Agnieszka Chrzanowska, **Viktoria Paientko**, Vita Byshenko, Anna Derylo-Marczewska. Teeth cleaning tablets based on silica, clay and herbs as an alternative to traditional pastes-№280(Н)-ПІД-УК2022 від 26.09.22 (tajemnica handlowa)
8. **Paientko Viktoriia**, Shersheniuk Ivan, Hurieva Natalia, Konshina Olha Recent developments in application of white clays in an active compounds delivery in cosmetics-№284(Н)-ПІД-УК2022 від 26.09.22(know-how)
9. **Paientko Viktoriia**, Vita Byshenko, Anna Derylo-Marczewska, Ewa Skwarek. Gold nanoparticle-containing cream for skin cells regeneration-№282(Н)-ПІД-УК2022 від 26.09.22 (know-how)
10. Byshenko Vita, **Paientko Viktoriia**, Tkach Volodymyr, Storoshchuk Natalia. Nanohydrogel-№ 302(Н)-ПІД-УК2022 від 09.12.22(tajemnica handlowa)
11. Nataliia Kurinna, Tkach Volodymyr, Korobeinyk Alina, **Viktoriia Paientko**, Amber propuse-№ 301(Н)-ПІД-УК2022 від 09.12.22(tajemnica handlowa)
12. Adrianna Bierdzycka, Kurinna Natalia, Skwarek Ewa, **Paientko Viktoriia**. Mesmeric Rose-№271(Н)-ПІД-УК2022 від 09.12.22(tajemnica handlowa)
13. Skwarek Ewa, **Paientko Viktoriia**, Broda Ewa, Kurinna Natalia, Amber ocean-№296(Н)-ПІД-УК2022 від 09.12.22(tajemnica handlowa)

1. Wstęp

Immobilizacja, inaczej zwana unieruchomieniem, jest zespołem technik, które prowadzą do częściowego lub całkowitego ograniczenia możliwości ruchu, poprzez związanie z nośnikiem cząsteczek, substancji, czy też materiałów biologicznych. Kompozyty to doskonałe materiały do wykorzystania tego zjawiska w praktyce. Tworzenie nowych form dostarczania SBC (substancji biologicznie czynnych) jest ważnym i pilnym problemem współczesnej farmakologii i kosmetologii. Zastosowanie nośników do SBC pozwala na uzyskanie postaci dawkowania o ulepszonej rozpuszczalności w płynach biologicznych, kontrolowanym czasie wejścia do organizmu, wysokiej stabilności podczas przechowywania itp. Jako składnik nieorganiczny można stosować glinki, naturalne materiały mikro/nanostrukturalne. Daje to możliwość otrzymywania nanostrukturalnych kompozytów na bazie gliny z określonymi dodatkami, pozwala kontrolować tak istotne praktycznie cechy jak morfologiczne, strukturalne, teksturalne, mechaniczne, ściernie, termiczne i inne złożone materiały. Glinkę można łatwo mieszać z innymi materiałami mikro- lub nanostrukturalnymi, w tym krzemionkami, diatomitami, hydroksyapatytem, sproszkowanymi metalami, bioaktywnymi (np. naturalnymi) materiałami stosowanymi w aplikacjach medycznych i kosmetycznych itp. Zmieniając skład i strukturę takich materiałów kompozytowych, można zapewnić niezbędną nośność i regulować kinetykę uwalniania substancji czynnej. Należy zauważyć, że związana woda i wiązania wodorowe na powierzchniach międzyfazowych nanostrukturalnych ciał stałych odgrywają ważną rolę, która silnie wpływa na właściwości kompozytów oraz naturalnych materiałów bioaktywnych. Można spodziewać się pewnych synergicznych efektów na właściwości nanostrukturalnych kompozytów hybrydowych w wyniku interferencji składników i zmian morfologicznych oraz innych właściwości podczas przygotowania i obróbki kompozytu. Praktycznie wszystkie te efekty dotyczą warstw powierzchniowych i zjawisk międzyfazowych w materiałach nanostrukturalnych.

Prace doktorska ma charakter interdyscyplinarny (chemia, biochemia, kosmetologia), łącząc elementy badań podstawowych i stosowanych. W efekcie powstały nowe rodzaje produktów kosmetycznych. Otrzymano nowe materiały o powierzchni modyfikowanej substancją czynną, sformułowano naukowo ugruntowane przepisy technologiczne, wyciągnięto wnioski i zalecenia, które wspólnie rozwiązują ważny naukowo i aplikacyjny problem, praktycznego zastosowania nowych typów produktów (wypełniaczy), czyli nowych materiałów proszkowych o zmodyfikowanej powierzchni do tworzenia linii, nowych rodzajów produktów farmaceutycznych i produktów kosmetycznych czyli szamponów, kremów i past do zębów.

1.1.Sposoby tworzenia materiałów kompozytowych do celów kosmetycznych

1.1.1 Systemy dyspersyjne do celów kosmetycznych

Kosmetyki to mieszaniny różnych składników, w których jedne substancje są równomiernie rozłożone w postaci cząstek innej substancji (układy dyspersyjne). Takie układy obejmują zawiesiny, emulsje, roztwory koloidalne, piany, roztwory rzeczywiste. Różnią się one przede wszystkim wielkością cząstek lub dyspersją. Układy jednofazowe zawierają cząstki mniejsze niż 1 nm, są uważane za roztwory rzeczywiste. Układy zawierające cząstki większe niż 100 nm to zawiesiny i emulsje [1]. Układy dyspersyjne do celów kosmetycznych dzielą się na stałe i płynne. Stałe układy dyspersyjne obejmują proszki. Są to mechaniczne mieszaniny rozdrobnionych różnych produktów kosmetycznych/leczniczych, w których cząstki fazy stałej są rozproszone w masie nośnika. W procesie wytwarzania produktu nie wprowadza się ośrodka dyspersyjnego. W zależności od stopnia rozdrobnienia wyróżnia się układy drobno zdyspergowane – proszki, proszki do zębów. Dwa ostatnie mogą być stałymi formami kosmetycznymi. Główne wymagania, jakie muszą spełniać proszki, to sypkość, równomierne rozprowadzenie substancji w masie złożonego proszku, jednorodność mieszania i stabilność.

1.1.2.Stałe formy kosmetyczne. Puder. Proszki do zębów

Puder do twarzy to drobno zdyspergowane ciało stałe. Główne wymagania wobec niego to: nie powinien zawierać szkodliwych substancji, powinien łatwo wchłaniać wydzieliny skórne, nie powinien być higroskopijny. Główną właściwością pudrów jest krycie, osiągnięte dzięki wprowadzeniu substancji o dużej sile krycia np.: tlenków cynku i tytanu, białej glinki. Biała glinka stosowana jest w składzie pudrów ze względu na dobre krycie, ale jednocześnie substancja ta jest szorstka i nieplastyczna. Dlatego jest poddawana specjalnej obróbce w celu przejścia do stanu koloidalnego. Do substancji wchłaniających wydzieliny skórne należą skrobia i węglan wapnia przetwarzane w młynku koloidalnym. Skrobia jest szeroko stosowana w składzie pudrów ze względu na swoje właściwości niwelujące, błyszczące się skóry i chroniące ją przed nagłymi wahaniami temperatury, pochłaniając wilgoć i wydzieliny gruczołów skórnych nie zakłócając ich wydzielania. Najlepszą skrobią do produktów kosmetycznych jest ta uzyskana z ryżu, a następnie kukurydzy i pszenicy. Ale sama skrobia nie przylega dobrze do skóry. Słabo się na niej trzyma, dlatego stosuje się dodatki zwiększające zdolność przyczepności - stearyniany cynku i magnezu 5 - 20%, biała glinka. Ponadto skrobia jest dobrym środowiskiem do rozwoju mikroorganizmów, dlatego zawartość skrobi w proszkach waha się do około 10% [2]. Rozcieńczalniki zmniejszają krycie pudru, w przeciwnym razie naturalny wzór skóry jest całkowicie zamaskowany. Głównym rozpuszczalnikiem (10 - 25% proszku) jest talk. Talk jest miękkim, tłustym i śliskim w dotyku pudrem - nałożony na skórę cienką warstwą nadaje matowy odcień, a po roztarciu błyszczy, puder zapewnia niewielkie krycie, a co najważniejsze śliskość. To ostatnie jest konieczne, aby puder nadawał skórze gładkość, a po nałożeniu na skórę nie tworzyło się wrażenie opuchlizny. Jednak przy dużej ilości talku łatwo odpada. Mieszając powyższe składniki, uzyskuje się proszki

spełniające określone wymagania. Proszki te są barwione różnymi barwnikami i pigmentami, które wykorzystują głównie tlenki żelaza i innych metali wytwarzane metodą syntetyczną. Tak zwane „kolory ziemi” - tlenek żelaza, ochra, sjenit mineralny - są szeroko stosowane. Pigment barwiący stanowi 1-5% składu. Aby zapobiec rozmnażaniu się bakterii i wydłużyć okres przydatności do użycia proszku, dodaje się do niego leki bakteriobójcze [3]. Proszek do zębów to środek do higienicznej pielęgnacji jamy ustnej i zębów, będący mieszaniną substancji ściernych, substancji biologicznie czynnych oraz dodatków smakowych. Pasta dobrze czyści zęby, neutralizuje powstawanie kwasów w jamie ustnej, ma właściwości dezynfekujące [4,5]. Substancje ścierne zapewniają efekt czyszczący, polerujący pasty bez uszkodzenia szkliwa. Jako materiały ścierne stosuje się chemicznie wytrącony węglan wapnia, bezwodny fosforan dwuwapniowy, jego mono- i dwuwodnian, krzemionkę, wodorotlenek glinu itp. Proszki do zębów wymagają również wysokiego stopnia zdyspergowania, ponieważ zawartość dużych cząstek stałych może uszkadzać szkliwo zębów.

1.1.3. Zawiesiny

Układy mikroheterogeniczne składające się ze stałej fazy rozproszonej i ciekłego ośrodka rozproszonego nazywane są zawiesinami. W praktyce medycznej i kosmetycznej najczęściej stosuje się zawiesiny, w których ośrodkiem dyspersyjnym jest woda, wodne wyciągi z roślin leczniczych, gliceryna lub oleje tłuszczowe, a fazą rozproszoną są różne substancje sypkie. Wielkość fazy rozproszonej (cząstek stałych) w zawiesinach waha się w dość szerokich granicach: w drobnoziarnistych zawiesinach w zakresie 0,1-1 μm ; w gruboziarnistych zawiesinach powyżej 1 μm . drobnoziarniste zawiesiny są opalizujące, które różnią się od zawiesin grubych tym, że nie tworzą szybko osadu i w razie potrzeby układy te są filtrowane. Zawiesiny gruboziarniste - stosunkowo szybko tworzą osad, zajmują pozycję pośrednią między roztworami a proszkami. Im mniejszy rozmiar cząstek fazy rozproszonej w zawiesinie, tym wyraźniejszy jest jej efekt terapeutyczny [6,8-10].

Wymagania dotyczące zawiesin:

1. zawiesiny muszą być trwałe, tzn. faza rozproszona musi pozostawać w zawiesinie przez długi czas;
2. po wstrząśnięciu zawiesina powinna łatwo tworzyć ponownie zawiesinę (regenerować się);
3. wielkość cząstek fazy stałej powinna mieścić się w granicach 10 μm , co zapewnia najlepszy stopień dozowania;
4. Zawiesiny nie powinny zawierać w swoim składzie substancji leczniczych, których połączenie prowadzi do powstania zawiesin substancji trujących.

Zawiesiny muszą mieć odporność na sedymentację, agregację i kondensację. Niestabilność sedymentacji wyraża się w nieuchronności sedymentacji zawieszonych cząstek pod działaniem sił grawitacyjnych. Szybkość sedymentacji cząstek w ciekłym ośrodku rozproszonym podlega prawu Stokesa. Spośród warunków określających stabilność zawiesin zgodnie z prawem

Stokesa największy wpływ na szybkość osadzania się cząstek stałych. Stabilność agregacyjną zawiesiny uzyskuje się w tych przypadkach, gdy cząstki fazy rozproszonej są pokryte powłokami solwatacyjnymi składającymi się z cząsteczek ośrodka dyspersyjnego [7]. Takie powłoki zapobiegają adhezji cząstek, będąc czynnikiem wpływającym na ich stabilność agregacyjną. Aby otoczka solwatacyjna utworzyła się na cząstkach stałych, ośrodek dyspersyjny musi dobrze zwilżyć powierzchnię cząstek fazy rozproszonej. Agregacyjnie stabilne zawiesiny hydrofilowych (dobrze zwilżonych wodą) proszków to zwiesiny: tlenku cynku, tlenku magnezu, węglanu wapnia, glinki itp. W olejach agregacyjnie stabilne zawiesiny hydrofobowych (słabo zwilżonych wodą) proszków to zwiesiny - hydratu terpinu, salicylanu fenylu, siarki itp. W celu zmiany stosunku liczby cząstek hydrofobowych do wody, a hydrofilowych do olejów, konieczne jest wprowadzenie do ośrodka dyspersyjnego rozpuszczalnych środków powierzchniowo czynnych (surfaktantów), takich jak Tweensy, polisacharydy, mydła itp. Te ostatnie adsorbując się na zawieszonych cząstkach, wyrównują różnicę polarności między fazą rozproszoną a ośrodkiem dyspersyjnym, a tym samym stwarzają możliwość tworzenia otoczki solwatu wokół cząstek zawieszanej substancji.

1.1.4. Charakterystyka kosmetyków jako układów koloidalnych

Do najważniejszych zawiesin należą: lakiery do paznokci, pomadki w płynie, pasty do zębów, pudry w płynie, szampony z gliną. Z punktu widzenia chemii koloidalnej pasty do zębów i szampony z gliną stanowią złożony układ dyspersyjny, w którym wykluczona jest możliwość adhezji cząstek fazy rozproszonej podczas ich łączenia. Układy takie pozbawione są struktury, ale można je uznać za zawiesiny stabilizowane [11,12]. Według klasyfikacji układów rozproszonych pasty do zębów i szampony z gliną należą do grubo zdyspergowanych cząstek o wielkości powyżej 10^{-4} cm. Różnią się one od układów silnie rozproszonych tym, że cząsteczki fazy rozproszonej osiadają (lub unoszą się) w polu grawitacyjnym, nie przechodzą przez filtry papierowe i są widoczne pod zwykłym mikroskopem. Ze względu na stan skupienia pasty do zębów i szampony z gliną należą do układu typu ciało stałe - ciecz, czyli w ciekłym ośrodku rozproszonym występuje stała faza rozproszona wypełniacza. Oddziaływanie między substancjami fazy rozproszonej i ośrodka rozproszonego pod wpływem sił międzycząsteczkowych na granicy rozdziału faz występuje zawsze, ale stopień ich oddziaływań może być różny. W zależności od tego układy koloidalne mogą być liofilowe lub liofobowe. Układy liofilowe charakteryzują się silnym oddziaływaniem międzycząsteczkowym substancji w fazie rozproszonej z ośrodkiem. Takie oddziaływanie prowadzi do powstania otoczki hydratu z cząsteczek fazy rozproszonej. Zazwyczaj układy liofilowe są stabilne termodynamicznie i charakteryzują się spontaniczną dyspersją, która jest możliwa pod warunkiem, że wzrost energii swobodnej związany ze wzrostem powierzchni podczas dyspersji jest kompensowany spadkiem entalpii podczas procesu solwatacji i wzrostem entropii układu w wyniku ruchu translacyjnego cząstki. Należy zauważyć, że substancjami strukturotwórczymi tych układów są związki wielkocząsteczkowe i one oraz ich roztwory zajmują szczególne miejsce w klasyfikacji koloidowo-chemicznej. Roztwory związków wielkocząsteczkowych, które są prawdziwymi roztworami molekularnymi, noszą jednocześnie

znamiona stanu koloidalnego. W przypadku samorzutnego rozpuszczania związku o dużej masie cząsteczkowej ulegają rozproszeniu w pojedyncze makrocząsteczki, tworząc jednorodne, jednofazowe, stabilne i odwracalne układy, które zasadniczo nie różnią się od zwykłych roztworów molekularnych [13]. Jednak wymiary tych makrocząsteczek są gigantyczne w porównaniu do rozmiarów zwykłych cząsteczek i współmierne do rozmiarów cząstek koloidalnych. Ponieważ dyspersja znacząco wpływa na właściwości układu, oczywiste jest, że roztwory związków wielkocząsteczkowych powinny posiadać szereg cech wspólnych dla wysoce rozproszonych systemów heterogenicznych. Pod względem szeregu właściwości (dyfuzja, retencja na ultrafiltrze, tworzenie struktury, właściwości optyczne i elektryczne) roztworom związków małowcząsteczkowych bliżej do układów koloidalnych niż do roztworów molekularnych. Połączenie makrocząsteczek w supramolekularne formacje koloidowe jest tak odwracalne i łatwe, że rzeczywiste systemy, w szczególności pasty do zębów, składają się z makrocząsteczek i asocjatów, które współistnieją i są w równowadze termodynamicznej. Tutaj powstawanie i rozwój tych struktur przestrzennych następuje w czasie poprzez adhezję lub stapianie cząstek fazy rozproszonej i prowadzi w układach z fazą stałą do wzrostu wytrzymałości i twardości, co w naszym przypadku jest nie do zaakceptowania. W zależności od charakteru działających sił adhezji, według Rebindera wyróżnia się dwa główne typy procesów: koagulację i kondensację-kryształizację [14-16].

Dodając substancje modyfikujące powierzchnię (w pastach do zębów substancja ta jest substancją powierzchniowo czynną) można zmieniać jej właściwości liotropowe i tym samym zapobiegać powstawaniu struktur, czyli wpływać na ich właściwości. W układach ze środowiskiem wodnym elektrolity częściowo odwadniają powierzchnię, przyczyniając się do tworzenia struktury przy pewnym optymalnym stężeniu. Przy wyższych stężeniach elektrolitów odwodnienie następuje na całej powierzchni, a wskutek pełnej koagulacji struktura nie tworzy się [18].

Należy zauważyć, że struktury koagulacyjne utworzone przez siły Van der Walsa stopniowo wzmacniają się w czasie, ulegają kompresji, uwalniając część cieczy (międzykomórkowej) zamkniętej w siatce. Zjawisko to nazywane jest synerezą i jest spowodowane wzrostem liczby i siły kontaktów między cząstkami w czasie, w niektórych przypadkach pojawieniem się mostków krystalizacyjnych łączących cząstki, w innych oddziaływaniem chemicznym w czasie i tworzeniem układów ligandów. Wszystkie czynniki które przyczyniają się do krzepnięcia przyczyniają się też do synerezy. W przypadku past do zębów w praktyce następuje wysuszenie układu z następującymi po nim nieodwracalnymi procesami koagulacji. Aby wyeliminować to zjawisko, do produktu dodaje się substancje zapobiegające wysychaniu, takie jak sorbitol czy gliceryna, które pakuje się w system zamknięty [19].

Kwestia stabilności koloidalnie zdyspergowanych zawiesin jest jedną z głównych. Mówiąc o stabilności układu, mamy na myśli odporność na łączenie cząstek pierwotnych w agregaty. Wszystkie zawiesiny są agregatywnie niestabilne, ponieważ mają znaczny nadmiar swobodnej energii powierzchniowej na granicy rozkładu fazowego. Takie układy charakteryzują się procesami mimowolnymi, których wynikiem jest spadek energii swobodnej układu. Rebinder P.A. wykazał, że służy jako miara stabilności agregacyjnej czas jego istnienia, czyli przedział czasu od

momentu powstania systemu do momentu jego zniszczenia, a dokładniej do momentu jego przejścia w nowy, jakościowo inny system (a więc np. zawiesinę i emulsję określa czas jej rozwarstwienia). Im dłużej system istnieje, tym większa jest jego stabilność agregacyjna [16,17]. Główną trudnością w tworzeniu pasty do zębów jest to, że podczas przechowywania powinna to być dość stabilna struktura, która zawiera składniki, które nie wchodzi z sobą w reakcję. Z drugiej strony powinien charakteryzować się odpowiednio niską stabilnością, aby po dostaniu się do jamy ustnej w procesie szczotkowania zębów mógł się łatwo rozpaść, uwalniając składniki aktywne, które po rozbiciu na składniki mogą wykazywać swoją aktywność. Pasty do zębów jako układ koloidalny są agregatywnie trwałe w przypadku, gdy siły odpychania działające pomiędzy cząstkami są większe niż siły przyciągania; im silniejsza przewaga sił odpychających nad siłami przyciągającymi, tym większa stabilność układu [20].

W przypadku przewagi sił grawitacyjnych nad siłami odpychającymi układ jest niestabilny, zderzające się cząstki przylegają do siebie, tworząc agregaty, które stale powiększają się [21]. Im silniejsza jest przewaga sił przyciągania nad siłami odpychania, tym szybszy jest proces agregacji cząstek lub proces koagulacji. Stopniowy rozwój procesu krzepnięcia prowadzi do destrukcji układu koloidalnego, do jego przekształcenia w układ grubo zdyspergowany, który ma inne właściwości niż układ koloidalny [22]. Początkowemu etapowi procesu krzepnięcia w paście do zębów nie towarzyszą zewnętrzne zmiany w badanym układzie, zachodzi tzw. koagulacja ukryta [15]. W drugim etapie procesu zmiany w układzie obserwuje się gołym okiem: zmiana barwy, zmętnienie, sedymentacja, odcięcie składników składowych, co jest konsekwencją utraty stabilności kinetycznej układu.

Strukturalny i mechaniczny czynnik stabilizacji, szczegółowo zbadany przez P.A. Rebindera związany ze stabilizującym działaniem warstw adsorpcyjnych tworzonych na powierzchni cząstek fazy rozproszonej. Dochodzi do następującego wniosku: silne działanie stabilizujące warstw adsorpcyjnych, prowadzące do powstawania wysoce stabilnych układów rozproszonych, występuje wtedy, gdy warstwy te mają wystarczającą lepkość strukturalną, elastyczność i wytrzymałość mechaniczną [15]. W systemach takich jak zawiesina, obecność lub brak struktury można określić na podstawie objętości osadu powstałego w wyniku swobodnego osadzania się cząstek pod wpływem grawitacji (sedymentacja). Jeśli weźmiemy dwie zawiesiny o tym samym składzie, ale różniące się tym, że jedna z nich jest stabilizowana, a druga nie jest stabilizowana, to w zawieszynie stabilizowanej ilość osadu będzie mniejsza niż w zawieszynie niestabilizowanej. W pierwszym przypadku cząstki, które nie są ze sobą połączone, są ściślej upakowane. W drugim przypadku wiązania utworzone między cząstkami uniemożliwiają gęstsze upakowanie, nawet jeśli w miejscach, gdzie cząstki nie mają bezpośredniego kontaktu, występują szczeliny [23].

Powstanie struktury w układzie koloidalnym, jakim jest pasta do zębów, szampon czy krem z mikrocząstkami jest wynikiem adhezji cząstek pod wpływem działających między nimi sił molekularnych i chemicznych. Tak więc proces tworzenia struktury oraz właściwości ustrukturyzowanych układów past do zębów zależą od stanu i właściwości powierzchni cząstek fazy rozproszonej, gdzie istotną rolę odgrywa niejednorodność powierzchni, czyli występowanie

na tej powierzchni obszarów o różnej właściwości, w szczególności o różnym stopniu aktywności w stosunku do ośrodka rozproszonego. Niejednorodność powierzchni cząstek spowodowana jest w niektórych przypadkach ich kształtem anizodiametrycznym, w innych składem chemicznym, czyli obecnością grup o różnych właściwościach w składzie cząstek [18]. W naszym przypadku jest to np. obecność grup polarnych i niepolarnych. Dlatego pasta do zębów, szampon lub krem jest zawiesiną, w której czynnikiem strukturotwórczym są koloidy wielkocząsteczkowe, które zapewniają wystarczającą lepkość strukturalną, elastyczność, wytrzymałość mechaniczną i stabilność układu w procesie przechowywania z niezmiennymi właściwościami reologicznymi.

1.2. Koncepcja kosmetycznych wypełniaczy

Cechą kosmetyków zawiesinowych jest zastosowanie jako fazy rozproszonej substancji stałych pochodzenia mineralnego lub organicznego, nierozpuszczalnych w wodzie i rozpuszczalnikach niewodnych (wypełniaczy). W zależności od przeznaczenia kosmetyku substancje te dzielą się na ścierające, fizyczne filtry światła, sorbenty itp. Wypełniacze mogą pełnić określone funkcje w kompozycji. Na przykład zmniejszają lub zwiększają lepkość, stabilizują układ rozproszony, poprawiają kompatybilność z substancjami błonotwórczymi. Wypełniacze charakteryzują się tymi samymi wskaźnikami co pigmenty. Główną różnicą między wypełniaczami a pigmentami jest niższy współczynnik załamania światła, zbliżony do współczynnika załamania światła olejów roślinnych i żywic syntetycznych. Dlatego podział na pigmenty i wypełniacze jest dość warunkowy [24].

Istnieją pewne wymagania dotyczące wypełniaczy stosowanych w produkcji kosmetyków. Na przykład do tych stosowanych w kosmetykach dekoracyjnych są to:

- wysoka dyspersja i stopień białości;
- mała pojemność oleju;
- niska gęstość;
- niska twardość;
- niska cena;
- minimalna ilość zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie.

Cząsteczki wypełniaczy o postaci blaszkowatej lub włóknistej (gлина, mika lub mika, talk itp.) wzmacniają kompozycję itp. Wypełniacze silnie natłuszczające, takie jak aerozol, kaolin, kreda, talk, folie matujące eliminują nierównomierny połysk powłok kosmetycznych. Perłowy połysk wynika z dodatku naturalnej masy perłowej lub syntetycznego pigmentu o odcieniu masy perłowej. W kosmetykach wypełniacze są stosowane w kompozycji tonalnych kremów, pudru, szminki, cieni do powiek w celu uzyskania jednolitości koloru i pożądanego odcienia produktów. Wypełniacze mają niższy koszt niż pigmenty i częściowo zastępując je w kompozycji, czynią ją bardziej ekonomicznie korzystną [24,25].

1.2.1. Charakterystyka porównawcza popularnych wypełniaczy kosmetycznych, ich budowa i zastosowanie.

Wśród wypełniaczy znajdują się substancje o różnym charakterze i strukturze: glina, krzemionka, węgiel, mika (mika), kreda itp. Właściwości fizykochemiczne niektórych wypełniaczy zestawiono w tabeli 1 [26].

Tabela 1. Główne wskaźniki wypełniaczy do produktów kosmetycznych

Wypełniacz	Wskaźnik refrakcyjny	Gęstość, kg/m ³	Pojemność oleju, g/100g	pH ekstraktu wodnego
Glinka(kaolin)	1,60	2540-2600	13-20	5-8
Kreda	1,60	2710	10-14	9-10
Talk	1,58	2730-2850	25-60	9-10
Mika	1,59	2740-2880	20-70.	Mniej 9
Okrzemka	1,43	2200	14	7-9

Minerały ilaste są szeroko stosowane w kosmetyce i wchodzi w skład past, masek, szamponów, ponieważ mają zdolność katalizowania reakcji biochemicznych, m.in. w kontakcie ze skórą, co przyczynia się do normalizacji procesów metabolicznych odpowiedzialnych za wzrost komórek i regenerację tkanek. Struktura glinokrzemianów naturalnych nadaje im takie właściwości jak możliwość zdyspergowania, zdolność adsorpcji, żelowanie oraz możliwość zastosowania jako materiał ścierny, co stwarza szeroki wachlarz zastosowania w kosmetyce. Na szczególną uwagę zasługuje zastosowanie jako funkcjonalnych wypełniaczy produktów kosmetycznych oraz nośników substancji biologicznie czynnych, w tym witamin. Kinetyka uwalniania SBC jest kontrolowana przez chemiczną naturę powierzchni i porowatą strukturę nośnika. Zmieniając właściwości powierzchni i porowatość dzięki zastosowaniu jako nośników matryc glinokrzemianowych o różnej strukturze, można kontrolować uwalnianie substancji biologicznie czynnych, przedłużając okres ich efektywnego wykorzystania. Oprócz tego, że nośniki te umożliwiają transport SBC, są biokompatybilne i biodostępne oraz nie powodują reakcji alergicznej. Naturalne minerały zawierają różne pierwiastki śladowe, które również wpływają na właściwości SBC, tworząc z nimi złożone związki. Obecnie glinki są szeroko stosowane w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. W pierwszym przypadku stosowane są zarówno jako substancje pomocnicze w produkcji form leczniczych doustnych, podjęzykowych, przezskórnych i innych, jak i jako składniki aktywne w środkach przeciwbiegunkowych i przeciwzapalnych [26,27]. Działanie farmakologiczne gliniek wynika głównie z ich właściwości otulających i absorbujących. W drugim przypadku gdy minerały ilaste wchodzi w skład past, masek, szamponów, ponieważ mają zdolność katalizowania reakcji biochemicznych, w tym w kontakcie ze skórą, co przyczynia się do normalizacji procesów metabolicznych odpowiedzialnych za wzrost komórek i regenerację tkanek.

Czynniki decydujące o zaletach stosowania gliniek jako produktów kosmetycznych to:

- kolor;
- pH;
- lepkość;

- czystość mineralogiczna;
- obecność jonów metali;
- kompatybilność elektrolitów;
- zdolność wymiany kationowej i minerały asocjacyjne.

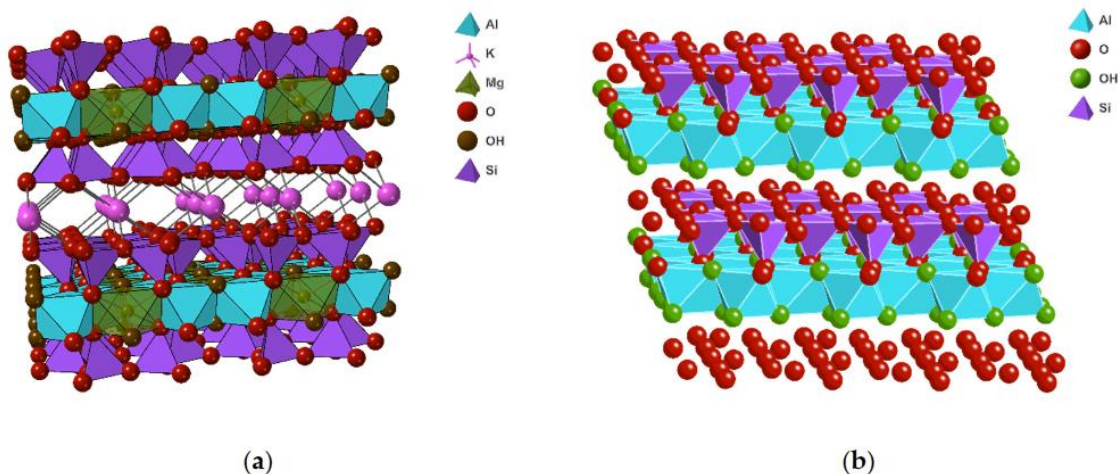
Ponadto glinki mają właściwości stabilizujące i bakteriobójcze. Wypełniacz może precyzyjniej regulować właściwości reologiczne układu, stosując mieszaninę gliniek i substancji organicznych.

Glinki różnią się składem jakościowym i ilościowym, strukturą [26-31] (ryc. 1), a także barwą (tabela 2) [26, 27].

Tabela 2. Charakterystyka gliniek stosowanych jako wypełniacze kosmetyczne (wykonane na podstawie certyfikatów firmy S.F.I.K. LLC)

	Nazwa, Pochodzenie	INCI	Cechy charakterystyczne
1	różowa glina, Ukraina	Rose Montmorillonite Clay	Pudrowa masa, szaro-różowa barwa, specyficzny zapach, charakterystyczny dla gliny, nierozpuszczalna w wodzie i oleju, pH=7,8
2	czarna glina, Ukraina	Bentonite Black Clay	Pudrowa masa, barwa od szarej do jasnoczarnej, zapach specyficzny, charakterystyczny dla gliny, nie rozpuszcza się w wodzie i oleju, pH=7,2
3	Zielona glina, Kraj- dostawca- USA, Kraj- producent- Francja	Glauconite Clay (and) Activated Charcoal,	Proszek o szarym kolorze, specyficznym zapachu, charakterystycznym dla gliny, rozpuszcza się w wodzie tworząc delikatną pastę, pH =7,5
4	szara glina, Złoże - południowo- zachodnia Ukraina,	Bentonite Gray Clay	Proszek, kolor brązowy, specyficzny zapach charakterystyczny dla gliny, nierozpuszczalny w wodzie i oleju, pH zawiesiny wodnej wynosi 8,5
5	Niebieska glina Ukraina	Cembrian	Barwa szaroniebieska, zapach specyficzny, charakterystyczny dla gliny, nie rozpuszcza się w wodzie i oleju, pH zawiesiny wodnej wynosi 7,8
6	czerwona glina, Złoże - prowincja	Argile Montmorillonite Rouge surfine	Barwa od czerwonej do ciemnopomarańczowej, zapach specyficzny, charakterystyczny dla gliny, nie rozpuszcza się w wodzie i oleju, pH zawiesiny wodnej wynosi 6,2

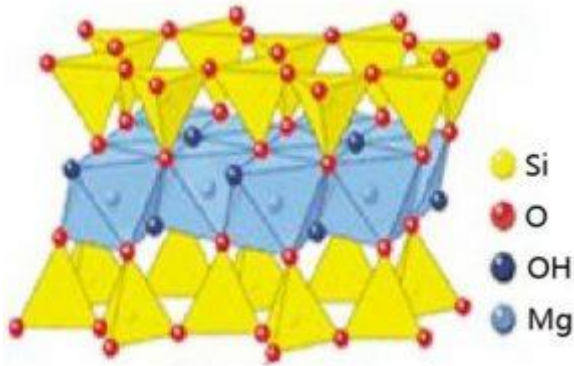
	Sardynia, Włochy		
7	Gлина morska, Ukraina	Rich Caolin Clay, white, Cosmetic grade	Barwa biała, zapach specyficzny, charakterystyczny dla gliny, nie rozpuszcza się w wodzie i oleju
8	Marokańska głina rassoul, Maroko	Ghassoul Clay, Volcanic Clay	Barwa od jasnobrązowej do brązowej, zapach specyficzny, charakterystyczny dla gliny, nie rozpuszcza się w wodzie, tworzy pastowatą masę, po zmieszaniu z wodą tworzy pianę.
9	Biała glina (kaolin), Francja	Kaolin	Drobny proszek, barwa od brązowej do kremowej, specyficzny zapach, charakterystyczny dla gliny, nierozpuszczalny w wodzie i oleju, pH wodnej zawiesiny 5,8
10	Żółta glina montmorylon itowa, Francja	Argile Jaune surfine ellipse	Drobny proszek o barwie jasnobrązowej, specyficzny zapach charakterystyczny dla gliny, nierozpuszczalny w wodzie i oleju
11	Multani Mitti, Indie	Solum fullonum	Drobny proszek o barwie jasnożółtej, specyficzny zapach, charakterystyczny dla gliny, nie rozpuszcza się w wodzie i wchłania tłuszcze w sposób oleoaktywny, zwiększa swoją objętość
12	fioletowa głina, Francja	Kaolin, CI 77742	Drobno rozproszony purpurowy proszek, specyficzny zapach charakterystyczny dla glinek kaolinowych, nie rozpuszcza się w wodzie, ma właściwości higroskopijne, po spęcznieniu tworzy jednorodną plastyczną masę
13	Niebieska głina, Ukraina	Bentonite Blue Clay	Drobno rozproszony proszek o barwie jasnoniebieskiej lub jasnoszarej, o specyficznym zapachu, nie rozpuszcza się w wodzie, ma właściwości higroskopijne, po spęcznieniu tworzy jednorodną pastowatą masę
14	głina gazulska, Maroko	Ghassoul Clay	Drobno zdyspergowany proszek barwy brązowej do szarobrązowej, specyficzny zapach, nie rozpuszcza się w wodzie, ma właściwości higroskopijne, po spęcznieniu tworzy jednorodną pastowatą masę



Ryc.1. Dwa przykłady typowych struktur krystalicznych pospolitych minerałów ilastych: (a) montmorylonit, smektyt typu 2:1 z warstwami składającymi się z dwóch arkuszy tetraedrycznych i jednego arkusza oktaedrycznego z warstwy oddzielone przestrzenią międzywarstwową z uwodnionymi kationami; (b) kaolinit, minerał ilasty typu 1:1 z warstwami składającymi się z jednego arkusza czworościennego i jednego oktaedrycznego [31,32]

W produkcji kosmetycznej oczyszczone drobno zmielone glinki stosowane są w pudrach, maseczkach, pastach do zębów, różach. Powierzchnia cząsteczek glinki jest w stanie aktywnie absorbować sebum z powierzchni skóry. Dlatego zastosowanie glinki w składzie produktów kosmetycznych daje szybki efekt kosmetycznego oczyszczenia, a dodatkowo naturalna glinka wzbogaca powierzchniowe warstwy skóry w zawarte w jej składzie mikroelementy w postaci zanieczyszczeń. Równocześnie ważne jest zapewnienie czystości mikrobiologicznej glinki użytej w kompozycji kosmetycznej [24,25].

Talk - $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (Rys. 2) [24,25,33]. W naturze czysty talk występuje bardzo rzadko, a jego skład różni się w zależności od złoża. Zanieczyszczeniami są najczęściej CaO , Al_2O_3 oraz tlenki żelaza. Kryształy talku mają postać igielkową, blaszkowatą lub włóknistą. Talk jest bardzo miękkim minerałem. Jest to biały lub lekko żółtawy proszek, tłusty w dotyku, bezwonny. Talk jest bardzo obojętny chemicznie, nie rozpuszcza się w wodzie i kwasach nieorganicznych, zapewnia dobrą sypkość proszku. Dobrze się wchłania i nadaje skórze tłusty połysk. Jednak ze względu na swoją miękkość i zmienne działanie, talk jest stosowany w kompozycjach pudrów, róż, suchych cieni do powiek w ilości do 50-70% wagowych.



Ryc. 2. Struktura talku

Kreda - chemicznie wytrącony węgiel wapnia CaCO_3 - otrzymywana jest ze spalonego naturalnego kamienia wapiennego. Jest to biały proszek, nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w kwasach. Jest szeroko stosowany w pastach do zębów. Zanieczyszczenia w kredzie nie powinny przekraczać 2,5%, wilgotność nie powinna przekraczać 0,5%, substancje nierozpuszczalne w kwasie solnym – nie więcej niż 0,1% [24,25,34].

Krzemionka SiO_2 [24,25,35] – występuje w postaci białego bezpostaciowego proszku z cząstkami o kulistym lub prawie kulistym kształcie i wielkości 4-40 mikronów. Działa silnie drażniąco na błony śluzowe i skórę, ponieważ ma dużą zdolność adsorpcji. Produkt handlowy prezentowany jest pod nazwą Aerosil. Aerosil może pomieścić od 15 do 60% różnych cieczy bez zmiany swoich właściwości objętościowych, zdolność wiązania wody silnie zależy od jego rozproszenia i obecności w nim zanieczyszczeń. SiO_2 jest stosowany w ilości do 3% w pastach do zębów. Aerosil nadaje pastom dobry wygląd i wykazuje dobre właściwości ściernie. SiO_2 może być stosowany w produktach do pielęgnacji skóry - kremach, peelingach i pudrach - jego ścierność można łatwo kontrolować. Dobrze zachowuje matowość skóry, ponieważ masa wchłoniętych przez nią wydzielin łojowych jest dziesięciokrotnie większa niż masa samego SiO_2 .

Mika występuje w przyrodzie w postaci minerałów, w postaci inkluzji wchodzi w skład granitów. Zgodnie ze swoim składem chemicznym mika jest glinokrzemianem potasu. Może zawierać tlenki żelaza jako zanieczyszczenia. W środowisku wodnym mika ma odczyn obojętny lub lekko zasadowy ($\text{pH} < 9$), jej pojemność olejowa sięga 70. Po rozdrobnieniu tworzą się błyszczące cząstki w postaci płytek różnej wielkości [24,25,36-39].

W zależności od wielkości cząstek miki uzyskuje się różne rodzaje pigmentów masy perłowej.

1.3. Nowoczesne wypełniacze funkcjonalne

Nowoczesne wypełniacze funkcyjne (czyli pigmenty) pozwalają na stworzenie szerokiej gamy efektów optycznych, w tym odpowiadających najnowszym trendom rynkowym: stworzenie efektu soft-focus, miękkiego blasku skóry, korekta kolorytu skóry, poprawa tekstury produktu.

Różne kształty cząstek mają różny wpływ na teksturę produktu końcowego. Płytkowe struktury pigmentów zapewniają lepszą przyczepność do skóry, wysokie odbicie światła i siłę krycia. Kuliste cząsteczki pigmentu poprawiają efekt poślizgu, wypełniają i optycznie spływają zmarszczki. Łącząc płytki i kule, można uzyskać komfortową percepcję sensoryczną i ślizganie się po skórze. Obecność porowatych pigmentów powierzchniowych zapewnia wysoką absorpcję sebum i dodatkowy efekt matujący .

Wypełniacze funkcjonalne RonaFlair® mogą być stosowane w recepturach kosmetyków mineralnych i naturalnych, dobrze współgrają ze skórą, nie powodują podrażnień i są bezpieczne dla środowiska, stabilne w produktach na bazie olejów i wosków, w emulsjach, żelach, produktach na bazie rozpuszczalników, w układach proszkowych. RonaFlair® LDP _ Biel nadaje kosmetykom efekt „soft focus”, co prowadzi do wizualnej redukcji ilości zmarszczek i naturalnego „porcelanowego” kolorytu skóry.

Rona Flair® LDP _ Struktura White to białe ceramiczne mikrosfery (2-20 μm) pokryte SiO_2 i TiO_2 . Dzięki kształtowi podłoża i zaawansowanej technologii powlekania wypełnia zmarszczki i rozprasza padające światło. Wysoka przezroczystość zapewnia naturalny odcień skóry. Śnieżnobiały kolor RonaFlair LDP Biel sprawia, że szczególnie nadaje się do preparatów kremowych, ponieważ wypełniacz nie wpływa na kolor produktu końcowego. Szczególnie dobrze sprawdza się w kremach i pudrach, daje przyjemne, aksamitne uczucie na skórze [24,25].

RonaFlair® Boroneige - biel i pudry na bazie azotku boru o grafitowej strukturze płytek, która daje szczególne uczucie ślizgania się i aksamitnej miękkości na skórze. RonaFlair® Boroneige jest dostępny w pięciu wariantach i zapewnia trzy ważne efekty: poprawę tekstury, właściwości matujące oraz efekt „ soft focus ”. Rona Talent Boroneige jest bardzo skuteczny we wszystkich rodzajach produktów kosmetycznych, nawet w niskich stężeniach.

Równowaga RonaFlair® - Kolory (Złoty/Czerwony/Niebieski/Zielony) korygują koloryt skóry, zapewniając skuteczną, ale niezauważalną korektę cery i naturalny, zdrowy wygląd twarzy. Transparentne, matowe pudry na bazie miki (<15 μm) i opatentowanej technologii powlekania z wykorzystaniem TiO_2 i SnO_2 , mają intensywne efekty kolorystyczne w odcieniach złota, czerwieni, błękitu i zieleni, niski połysk i przezroczystość, mają przyjemny pudrowy efekt i uczucie miękkości na skórze

RonaFlair® Flawless - składa się z krzemowych mikrosfer pokrytych dwutlenkiem tytanu i tlenkiem żelaza, które wypełniają zmarszczki, optycznie rozpraszają światło i tworzą równomierny rozkład powierzchni. „Soft focus” wspomaga natychmiastowy efekt odmładzający, skóra od razu wygląda na gładszą, a zmarszczki niemalże niewidoczne – idealny do produktów przeciwstarzeniowych. RonaFlair® Flawless ma brzoskwiniowy odcień, doskonałą transparentność na skórze i właściwości matujące. RonaFlair® White Sapphire - zawiera tylko jeden składnik nieorganiczny Al_2O_3 , jego nazwa według INCI: szafir syntetyczny (Synthetic Sapphire). To łuski Al_2O_3 <16 μm , dzięki opatentowanej technologii produkcji kontrolowany jest wzrost kryształów, aby zapewnić ten sam kształt i wielkość łusek. Rezultatem jest przyczepność i przezroczystość.

1.4. Materiały kompozytowe na bazie glinokrzemianów do celów kosmetycznych

Obecnie glinki są stosunkowo szeroko stosowane w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. W przemyśle farmaceutycznym glinki stosowane są zarówno jako substancje pomocnicze przy produkcji preparatów doustnych, podjęzykowych, przezskórnych i innych, jak i jako składniki aktywne środków zobojętniających kwas, przeciwbiegunkowych i przeciwzapalnych [26,40]. Działanie farmakologiczne gliniek wynika głównie z ich właściwości otulających i absorbujących. Jako substancje pomocnicze stosuje się glinki jako wypełniacze (rozcieńczalniki), spoiwa i substancje przeciwścierne [26]. Glinki są również szeroko stosowane w kosmetyce i wchodzi w skład past, masek, szamponów, ponieważ mają zdolność katalizowania reakcji biochemicznych, m.in. w kontakcie ze skórą, co przyczynia się do normalizacji procesów metabolicznych odpowiedzialnych za wzrost komórek i regenerację tkanek. W ciągu ostatnich kilku lat wiele znanych firm kosmetycznych (L' Oreal, Le Mały Marseillais, Dessange) przedstawiła nowatorskie opracowanie: szamponów z glinkami, które dzięki obecności tych ostatnich „wzmacniają cebulki włosowe, zapobiegają łamaniu się włosów, odżywiają je i leczą”. Aby zwiększyć skuteczność glinki zawartej w szamponach, można wzbogacić ją witaminami i innymi składnikami biologicznie aktywnymi [41-43]. Jednak powszechne stosowanie gliniek w szamponach jest utrudnione ze względu na ich niską odporność na sedymentację w bazach myjących. Jednym z możliwych rozwiązań tego problemu może być opracowanie kompozytów gliny z polisacharydami. Tym samym autorzy [44] ustalili, że wprowadzenie polisacharydów (chitozanu, pektyny, hydroksypropylocelulozy) do dyspersji nanorurek haloizytowych prowadzi do zwiększenia stabilności sedymentacyjnej układu.

Obecnie aktywnie prowadzone są prace mające na celu tworzenie kompozytów na bazie różnego rodzaju gliniek (kaolin, montmorylonit, bentonit, Laponow, haloizyt) i biopolimerów. Otrzymano np. złożone hydrożelowe pektyniany wapnia z laponitem i surfaktantami [44]. Wprowadzenie składnika nieorganicznego (gliny) do takich żeli prowadzi do zmiany ich właściwości termofizycznych: obniżenia temperatury żelowania o ~50% [43]. Polimerowy kompozyt polimetakrylanu metylu z haloizytem ma ulepszone właściwości mechaniczne: w porównaniu z czystym polimerem wytrzymałość na rozciąganie i zginanie kompozytu można zwiększyć odpowiednio do 47,5% i 165,6% [44]. Dodatek laponitu do hydrożelu na bazie 2,6-di[N -karboksyetylokarbonylo]amino]pirydyny prowadzi do znacznego wzrostu dynamicznego modułu sprężystości, modułu stratności czy lepkości zespolonej [45]. Jednocześnie wytrzymałość żelu kompozytowego jest wyższa w porównaniu z czystym polimerem [45]. Dodatki gliniek (nanorurki haloizytowe, płytki kaolinitowe) do folii biopolimerowych umożliwiają również zmianę ich stabilności termicznej, hydrofobowości i właściwości mechanicznych poprzez zmianę proporcji składnika nieorganicznego [46].

Od początku XXI wieku w wielu ośrodkach badawczych w Holandii (Politechnika w Eindhoven), Włoszech (Uniwersytet w Pawii, Uniwersytet w Salerno), Hiszpanii (Uniwersytet w Granadzie), Portugalii (Uniwersytet Madery) itp. aktywnie prowadzone są prace nad stworzeniem materiałów kompozytowych na bazie biodegradowalnych polimerów oraz włókna jako

nośników w SBC [47]. Wprowadzenie gliniek do takich mediów umożliwia zwiększenie efektywności inkluzji SBC oraz regulację kinetyki ich uwalniania [47-49]. Wiadomo [50], że glinki mają zdolność zmniejszania adsorpcji substancji czynnych, gdy są przyjmowane razem doustnie, taka jest ich właściwość i posłużyła za podstawę do stworzenia opartych na glinkach systemów o zmodyfikowanym uwalnianiu SBC [48]. Gliny mają wysokie właściwości absorpcyjne, zdolne do interakcji z cząsteczkami dzięki ich adsorpcji na powierzchni lub poprzez reakcję wymiany jonowej, co z kolei pozwala na poprawę rozpuszczalności SBC lub zmianę profilu kinetycznego ich uwalniania. Główne cele, które można osiągnąć dzięki zastosowaniu jako nośników kompozytów SBC na bazie polimerów i gliniek to: kontrolowane uwalnianie substancji czynnej, zwiększenie mukoadhezji, poprawa rozpuszczalności, stworzenie formy mikrokapsułkowanej [48]. W ten sposób otrzymano materiały o kontrolowanym uwalnianiu benzoesu sodu na bazie haloizytu i biodegradowalnych polimerów [51], stworzono wrażliwe na pH nanokompozyty o regulowanej kinetyce uwalniania leku poprzez dodanie gliniek do układów hydrożelowych [48,52], stworzono mikrosfery na bazie montmorylonitu i polilaktydu z 5-merkaptopuryną [53], polikaprolaktonu z montmorylonitem i kurkuminą [54].

Polisacharydy, w szczególności oparte na nich układy hydrożelowe, są szeroko stosowane jako składniki systemów dostarczania SBC. Na przykład autorzy [55-59] stworzyli kulki kompozytowe na bazie alginianu wapnia lub żeli barowych z montmorylonitem lub rektorytem do doustnego podawania ryboflawiny, wenlafaksyny, diklofenaku, karboplatyny i albuminy i wykazali, że dodatek glinki zwiększa efektywność włączania SBC i zmniejsza szybkość jego uwalniania. Powstały również hybrydowe, wrażliwe na pH hydrożele alginianu z laponitem i wykazano, że w porównaniu z żelami z alginianu wapnia, takie materiały kompozytowe charakteryzują się wyższą wydajnością inkluzji i długotrwałym uwalnianiem, które jest bardzo wrażliwe na zmiany pH [60,61]. Na bazie zawierającego aminy polisacharydu chitozanu z glinkami otrzymano także różnorodne nośniki dla nisko- i wysokocząsteczkowych substancji leczniczych: elektroczuły nanokompozytowy hydrożel chitozanu i montmorylonitu do dostarczania witaminy B12 [62], kompozytowe nanocząstki czwartorzędowa pochodna chitozanu i montmorylonitu z alginianu na BSA [63], kompozyt chitozanu c -palygorskite do kontrolowanego uwalniania kwasu 5-aminosalicylowego [64]. Cząstki karboksymetylochitozanu z montmorylonitem i izoniazidem otrzymano metodą jonotropowego żelowania, a następnie chemicznego sieciowania glutarozy maldehydem [65]. Opracowano żele chitozanowe z haloizytem do stosowania w periodontologii i stomatologii [66].

Aktywnie prowadzone są prace nad enkapsulacją gliniek i badaniem możliwości ich wykorzystania w różnych sektorach gospodarki narodowej, na przykład proponuje się stosowanie kulek alginianu wapnia z montmorylonitem do oczyszczania wody z biocydów i barwników [67,68], hydrożel na bazie usieciowanej karboksymetylocelulozy kwasu cytrynowego z bentonitem – do kontrolowanego uwalniania insektycydów wraz ze wzrostem pH [69]. Do enkapsulacji gliniek, w szczególności montmorylonitu, stosuje się polimeryzację dyspersyjną [49] i emulsyjną [70], metodę elektrorozpylania [71]. Do tej pory dość dobrze poznano problematykę tworzenia kompozytów polimerów z nanocząstkami montmorylonitu lub haloizytu. Jednocześnie praktycznie

nie odzwierciedla się wykorzystania dostępnego wysoce zdyspergowanego kaolinu medycznego do tych celów.

2. Cele pracy

Celem rozprawy jest pogłębienie stanu wiedzy na temat kompozytów z wybranymi immobilizowanymi związkami bioaktywnymi na osnowach nieorganicznych (glinka, hydroksyapatyt, krzemionka) oraz możliwości ich zastosowania jako składników kosmetyków.

Do tej pory kompozyty gliny i kompozytów pojawiały się jedynie w kilku publikacjach naukowych, wśród których kilka jest wartych uwagi.

Na podstawie przeglądu literaturowego stwierdzono, że kompozyty z wybranymi immobilizowanymi związkami bioaktywnymi na osnowach nieorganicznych (glinka, hydroksyapatyt, krzemionka) mimo, że są dość słabo opisane literaturowo, mogą stanowić ciekawy rodzaj nowych materiałów. Postanowiono zbadać ich właściwości strukturalne, powierzchniowe elektrokinetyczne i adsorpcyjne dla wybranych kompozytów.

Cele szczegółowe to:

- Studium literaturowe dotyczące aktualnego stanu wiedzy na temat materiałów kompozytowych zawierających w swoim składzie gliny i inne związki nieorganiczne i organiczne.
- Opracowanie metod otrzymywania materiałów kompozytowych glina/surowce roślinne, glina/krzemionka, glina/diatomit, glina/hydroksyapatyt/krzemionka/materiał roślinny, glina/diatomit/materiał roślinny.
- Zbadanie właściwości fizykochemicznych ilów i opartych na nich kompozytów hybrydowych.
- Charakterystyka wybranych właściwości strukturalnych, teksturalnych i elektrochemicznych kompozytów.
- Uzasadnienie wyboru surowców roślinnych jako źródła BAS.
- Ustalenie wpływu składnika nieorganicznego otrzymanych kompozytów na uwalnianie chlorofilów, karotenoidów i cyjanidyno-3,5-diglikozydu.
- Zbadanie właściwości mikrobiologicznych wyjściowych glin i materiałów kompozytowych.
- Ocena możliwości wykorzystania otrzymanych kompozytów w przemyśle medycznym i kosmetycznym.

3. Materiały i metody

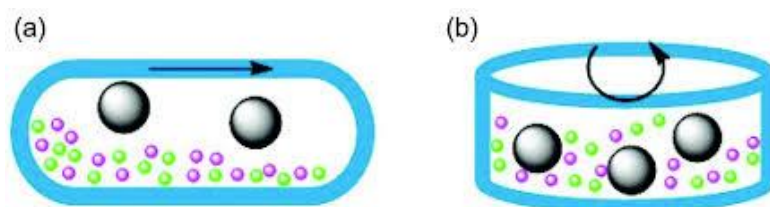
3.1. Materiały

W badaniach wykorzystano osiem zmielonych naturalnych glin na bazie kaolinitu i kalcytu z różnymi zanieczyszczeniami (handlowych i certyfikowanych przez „Mel-OK”, Kijów, Ukraina): (i) „czarna glina” (region karpacki, w tym krystaliczny α -kwarc, kalcyt, smektyt z węglem amorficznym i innymi składnikami); (ii) „szara glina” (złoże Daszukiwskie, kalcyt i α -kwarc z domieszką smektytu); (iii) „zielona glina” (rejon Azowa, główne fazy CaCO_3 i α -kwarc z domieszką smektytu); (iv) „niebieska glina” (Krym, α -kwarc, CaCO_3 + domieszka smektytu); (v) glina kaolinowa (region Azowski, głównie kaolinit); (vi) „biała glina” (Priazovya, Sa_6 , głównie blaszkowate cząstki kaolinitu i nanorurki haloizytu); (vii) „żółta glina” (Krym, głównie kaolinit); (viii) „niebiesko-biała glina” (Priazovya, kaolinit/ α -kwarc) i (ix) różowa glina (Priazovya, głównie blaszkowate cząsteczki kaolinitu) Skład wszystkich glin obejmuje nie tylko krystaliczne, ale także amorficzne składniki różnego pochodzenia. Pirogeniczna nanokrzemionka A-300 otrzymana została w ośrodku badawczym im. O.O. Chuyko w Instytucie Chemii Powierzchni, Kałusz, Ukraina, w Katedrze Radiochemii i Chemii Środowiskowej) i diatomit zastosowano jako dodatek teksturalny (1-3% wag.) do glin. Hydroksyapatyt HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) jest jednym z najbardziej obiecujących biomateriałów kosmetycznych i medycznych. Znajduje zastosowanie jako materiał ceramiczny do produkcji implantów kostnych oraz powłok protez. Wynika to ze zdolności HA do chemicznego wiązania się z kośćmi i chemicznego podobieństwa do mineralnej części tkanek twardych [72].

Materiał roślinny zastosowano jako bioaktywny dodatek (25% mas.) do mieszanek glina/A-300, glina/okrzemka, glina/okrzemka/hydroksyapatyt, glina/krzemionka/hydroksyapatyt. Jako źródło SBC wybrano sproszkowane acai (jagody *Euterpe oleracea* (acai)), sproszkowane liście miodli indyjskiej, NLP (*Azadirachta indica*, Yogi Globals), liście szalwii lekarskiej. Jagody Acai zawierają wiele pierwiastków śladowych, takich jak Ca, P, K, Mg, Zn, witaminy z grupy B, beta-karoten, antocyjany itp. Jagody działają następująco: nawilżają i odżywiają skórę; łagodzą objawy zapalenia skóry, trądziku, trądziku różowatego, skórnych objawów alergicznych; zapewniają regenerację i odmłodzenie komórek skóry; mają działanie przeciwzapalne; chronią przed promieniami UV; głęboko oczyszczają skórę z toksyn; usprawnia procesy wymiany; przywraca elastyczność i zwiększa elastyczność skóry. Przydatne właściwości proszku *Azadirachta indica* w kosmetologii są następujące: jest idealnym lekarstwem na problematyczną skórę; usuwa toksyny, łagodzi stany zapalne i podrażnienia. Pomaga przy ukąszeniach owadów: usuwa truciznę i usuwa obrzęki, a także stany zapalne. Przyspiesza gojenie się ran na ciele. Pomaga leczyć niektóre choroby skóry. Pomaga wzmocnić i aktywować wzrost włosów. Oczyszczają skórę głowy. Liście *Salvia officinalis* mają właściwości przeciwzapalne, wysuszają stany zapalne, wybielają zaczerwienienia po urazach, poprawiają mikrokrążenie, detoksykują, zwężają pory i tonizują.

3.2. Mechanochemiczna synteza materiałów kompozytowych

W celu dokładnego wymieszania wszystkich proszków, ale bez silnych naprężeń mechanicznych, przetwarzano je w młynie nożowym firmy Chemland (250W) przez 3 min w temperaturze pokojowej [73-75] rys.3.



Rys.3 . Schemat aktywacji mechanochemicznej.

3.3. Transmisyjna (TEM) i skaningowa (SEM) mikroskopia elektronowa

Badanie TEM przeprowadzono przy użyciu mikroskopu TECNAI G2 F30 (FEI – Philips, Holandia) przy napięciu roboczym 300 kV. Próbkę proszku dodano do acetonu (stopień czystości chromatograficzny) i poddano działaniu ultradźwięków. Następnie kroplę zawiesiny osadzono na siatce miedzianej pokrytej cienką warstwą węgla. Po odparowaniu acetonu cząstki próbki pozostające na filmie badano za pomocą TEM. Badanie SEM suszonych proszków przeprowadzono przy użyciu FE-SEM (Hitachi S-4700, Japonia) lub FEI Scios DualBeam (ThermoFisher, USA) przy napięciu roboczym 2 lub 15 kV w zakresie powiększenia $\times 5000$ – $\times 100000$ oraz SEM FEI Magellan 400 (5 kV) z modułem spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS).

3.4 Charakterystyka teksturalna

Aby oszacować właściwości teksturalne próbek odgazowanych w 383K przez 12°C, zarejestrowano niskotemperaturowe (77,4 K) izotermę adsorpcji-desorpcji azotu za pomocą analizatora adsorpcji Micromeritics ASAP 2460. Powierzchnię właściwą obliczono metodą BET [76]. Całkowitą objętość porów oceniono na podstawie adsorpcji azotu przy $p/p_0 \approx 0,98-0,99$, gdzie p i p_0 to odpowiednio ciśnienie równowagi i nasycenia azotu w temperaturze 77,4 K [77]. Dane dotyczące desorpcji azotu wykorzystano do obliczenia rozkładu wielkości porów (PSD, różnica $fV(R) \sim dVp/dR$ i $fS(R) \sim dS/dR$) przy użyciu procedury samokonsekwentnej regularyzacji (SCR) [78] w warunkach warunek ujemności ($fV(R) \geq 0$ przy dowolnym promieniu porów R) przy ustalonym parametrze regularyzacji $\alpha = 0,01$ [79]. Zastosowano złożony model porów ze szczelinowymi (S) i cylindrycznymi (C) porami i pustkami (V) między sferycznymi NPNP (krzemionka i / i tlenek glinu lub węgiel (czarna glina) lub polimery węglowodanowe (neem))

zapakowane w losowe agregaty (metoda SCV/SCR) [43]. Należy zauważyć, że struktura powierzchni może wpływać na interakcje cząsteczek azotu z powierzchnią stałą. Dlatego w metodzie SCV/SCR w równaniach całkowych wykorzystano odpowiednie parametry krzemionki, tlenku glinu, węgla i polimeru węglowodanowego. Różnicowe PSD w odniesieniu do objętości porów $fV(R) \sim dV/dR$, $\int fV(R)dR \sim V_p$ przeliczono na przyrostowe PSD (IPSD) przy $\Phi V(R_i) = (fV(R_{i+1}) + fV(R_i))(R_{i+1} - R_i)/2$ przy $\sum \Phi V(R_i) = V_p$). Funkcje $fV(R)$ i $fS(R)$ wykorzystano również do obliczenia udziału nanoporów (V_{nano} i S_{nano} przy promieniu w zakresie $0,35 \text{ nm} < R < 1 \text{ nm}$), mezoporów (V_{meso} i S_{meso} przy $1 \text{ nm} < R < 25 \text{ nm}$) i makropory (V_{macro} i S_{macro} przy $25 \text{ nm} < R < 100 \text{ nm}$) [78,80]. Średnie wartości promieni porów wyznaczono odpowiednio w odniesieniu do objętości porów ($X = V$) i pola powierzchni właściwej

($X = S$), jako odpowiednie momenty funkcji rozkładu. $\langle R_x \rangle = \frac{\int_{R_{min}}^{R_{max}} R f_x(R) dR}{\int_{R_{min}}^{R_{max}} f_x(R) dR}$.

Dodatkowo do obliczenia różniczkowego PSD wykorzystano metodę teorii nielokalnego funkcyjnego gęstości (NLDFT, oprogramowanie Quantachrome, z modelem cylindrycznych porów w krzemionce).

3.5. Analiza rentgenowska proszku

Widma dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) rejestrowano w zakresie $2\theta = 4-80^\circ$ (oraz $1,5-15^\circ$ dla wybranych próbek) z krokiem $0,05^\circ$ przy użyciu dyfraktometru DRON-4-07 (Burevestnik, St. Petersburg) z Cu wykorzystując promieniowanie $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) i filtr Ni. Analizę struktury krystalicznej przeprowadzono przy użyciu bazy danych JCPDS (International Center for Diffraction Data, PA, 2001). Wielkości krystalitów oszacowano na podstawie równania Scherrera.

3.6. Spektroskopia ^1H MAS i ^{29}Si CP/MAS NMR

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) w stanie stałym ^1H z wirowaniem pod magicznym kątem (MAS) rejestrowano przy użyciu spektrometru Agilent DD2 600 MHz NMR (Agilent, USA, natężenie pola magnetycznego $14,157 \text{ T}$) przy częstotliwości rezonansowej $599,72 \text{ MHz}$. Próbkę proszku umieszczono w cyrkonowym rotorze o średnicy zewnętrznej $4,0 \text{ mm}$. Widma rejestrowano przy prędkości wirowania 8 kHz , z opóźnieniem zawracania wynoszącym 5 s . Adamantanu i tetrametylosilanu (TMS) użyto jako wzorców przesunięcia chemicznego rezonansu protonu (δH). Widma polaryzacji krzyżowej ^{29}Si w stanie stałym (CP)/MAS rejestrowano przy użyciu spektrometru NMR Agilent DD2 600 MHz (Agilent, USA, natężenie pola magnetycznego $14,157 \text{ T}$) przy częstotliwości rezonansowej $199,13 \text{ MHz}$ dla ^{29}Si przy użyciu CP/MAS i wysokiej odsprężania mocy ^1H . Próbkę proszku umieszczono w cyrkonowym rotorze typu olówkowego o średnicy zewnętrznej $4,0 \text{ mm}$. Widma uzyskano przy prędkości wirowania 8 kHz (impulsy $4 \mu\text{s}$, 90°), impulsu CP 2 ms i opóźnieniu recyrkulacji wynoszącym 3 s . Sygnał ^{29}Si TMS wykorzystano jako odniesienie przesunięcia chemicznego rezonansu ^{29}Si . Należy zauważyć,

że widma ^{29}Si CP/MAS NMR krzemionki i materiałów pokrewnych są bardzo pouczające w odniesieniu do stanu nie tylko masy, ale także powierzchni materiałów [80-84], zwłaszcza w połączeniu z ^1H MAS Widma NMR [85,86,87]. Oczywiście analizy te stają się znacznie głębsze, jeśli równolegle stosuje się dodatkowe metody (takie jak FTIR, TEM, SEM/EDS, XRD itp.)

3.7. Spektroskopia FTIR

Widma w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) rejestrowano w zakresie 4000-400 cm^{-1} przy użyciu spektrometru Nicolet NEXUS 470 (krok 4 cm^{-1} , 32 skany). Próbki mieszano z KBr (1:100) i sprasowano w cienkie pastylki.

3.8 Kwantowe obliczenia chemiczne

Wartości δH dla skupisk wody (do 100H₂O) obliczono (metodą DFT $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$) jako różnicę wartości izotropowych tensorów ekranu magnetycznego atomów H (σH , iso) TMS ($\delta\text{H}, \text{TMS} = 0$ ppm) jako związku odniesienia (np. $\sigma\text{H}, \text{iso} = 31.40$ ppm dla TMS wg GIAO/ $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$) i danego związku za pomocą równania [89], gdzie Tr to ślad macierzy, a σ to tensor z dziewięcioma elementami. Funkcje dystrybucji wartości δH zostały obliczone za pomocą prostego równania [80], gdzie j to liczba atomów H, σ_2 to dyspersja rozkładu, a δ_j to obliczona wartość j-tego atomu H. Duże struktury (patrz plik ESM) zostały obliczone metodą ab initio z STO-3G [89] i półempiryczną metodą PM7 (pakiet MOPAC 2016 z GPU/CUDA, v. 19.206L) [90, 91] z okresowymi warunkami brzegowymi (PBC). Do obliczenia funkcji $f(\delta\text{H})$ na podstawie wyników PM7 wykorzystano funkcję kalibracyjną opartą na wspomnianych powyżej obliczeniach skupisk wody [39] do opisanie zależności między ładunkami atomowymi qH (PM7) a wartościami δH (GIAO/ $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$): $\delta\text{H} = -27,38435372 + 83,67491184q\text{H}$. Wizualizacja obliczonych struktur (rys. S24-S27) została przeprowadzona przy użyciu zestawów programów ChemCraft [92] lub Avogadro 2 [93].

3.9. Uwalnianie związków bioaktywnych i działanie bakteriobójcze

Chlorofile A i B ekstrahowano z roślin i kompozytów z roślinami przy użyciu acetonu jako rozpuszczalnika, a wielkości uwalniania (stężenia oszacowano w mg/l (roztwór) i w mg na gram wysuszonego NLP) oszacowano zgodnie z [94]. Ekstynkcje roztworów mierzono za pomocą spektrofotometru Shimadzu UV-1800 (gęstość optyczna przy $\lambda = 644$ i 662 nm dla chlorofili i $440,5$ nm dla karotenoidów z odpowiednimi współczynnikami [94]). W celu oszacowania uwalniania cyjanidyno-3,5-diglikozydu (jako przedstawiciela antocyjanów) 1g próbki umieszczono w kolbie (0,25 l), następnie dodano 50 ml wodnego roztworu (1%) HCl i utrzymywano go w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Roztwór odwirowano i w przypadku roztworu resztkowego zmierzono gęstość optyczną przy $\lambda = 510$ nm przy użyciu kuwety 1 cm.

Jako wzorzec zastosowano czysty wodny roztwór (1%) HCl. Każdy pomiar wykonano trzykrotnie i uzyskano wartości średnie. Do badania bioaktywności glinek i kompozytów) wykorzystano cztery rodzaje bakterii, takie jak *Escherichia (E.) coli* [95], *Pseudomonas (P.) aeruginosa* [96], *Klebsiella (K.) pneumoniae* [97] oraz *Staphylococcus (S.) aureus* [98] (uzyskane z Gromashevskiy Institute of Epidemiology and Infectious Diseases, National Academy of Medical Sciences of Ukraine, Kijów) zastosowano metodą opisaną szczegółowo w innym miejscu [99]. Złożoną próbkę poddaną obróbce w autoklawie pod ciśnieniem 1,5 atm w temperaturze 37°C przez 1 godzinę zawieszono (10% mas.) w 0,9% wodnym roztworze NaCl. Mikroorganizmy (~10⁵ CFU, jednostka tworząca kolonie) dodawano do 1 ml zawiesiny w fiolce inkubowanej w temperaturze 37°C przez 24 godziny. Następnie próbkę umieszczono (w kilku liniach za pomocą platynowej pętli o średnicy 2 mm, 5 µL) na szalce Petriego z agarem odżywczym utrzymywanym w temperaturze 37°C przez 24 godziny. Następnie obliczono liczbę kolonii w różnych sektorach szalek. Wszystkie pomiary wykonano trzykrotnie.

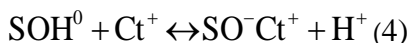
3.10. Struktura podwójnej warstwy elektrycznej (pwe)- właściwości elektrochemiczne

3.10.1. Gęstość ładunku powierzchniowego.

Miareczkowanie potencjometryczne zawiesiny jest najczęściej stosowaną metodą wyznaczania ładunku powierzchniowego i położenia punktu zerowego ładunku (pH_{PZC}) w układzie kompozyt (trudno rozpuszczalny)/roztwór elektrolitu. Gęstość ładunku powierzchniowego i punkt zerowego ładunku to ważne parametry charakteryzujące podwójną warstwę elektryczną (pwe) na granicy faz kompozyt/roztwór elektrolitu. Wartości te, oprócz potencjału dzeta i gęstości adsorpcji nośnikowych jonów elektrolitów, są pomocne w określeniu struktury pwe na granicy faz. Ładunek na powierzchni kompozytu powstaje w wyniku reakcji pomiędzy grupami hydroksylowymi na powierzchni tego kompozytu a składnikami fazy ciekłej. W przypadku roztworów wodnych ważną rolę w tworzeniu ładunku na granicy faz z kompozytem odgrywają jony wodoru (wodorotlenek) oraz jony elektrolitu nośnika. Jony wodorowe wpływają na akumulację ładunku na powierzchni kompozytu poprzez reakcje kwasowo-zasadowe powierzchniowych grup hydroksylowych:



Dlatego jony wodorowe tworzą ładunek na powierzchni kompozytu i są uważane w tych układach za jony determinujące potencjał (pdi). Oprócz jonów wodoru, jony elektrolitu nośnego odgrywają ważną rolę w generowaniu ładunku w tych układach. W klasycznych teoriach jony te ulegają adsorpcji niespecyficzej, podczas gdy w bardziej złożonych modelach jony elektrolitu nośnikowego mogą również ulegać adsorpcji specyficzej. Zgodnie z teorią miejsc wiązania, charakterystyczną dla układów tlenkowych, jony elektrolitu nośnikowego reagują z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi tlenku tworząc połączenia złożone, na powierzchni kompozytu mogą zachodzić następujące reakcje kompleksowania:



Połączenia te wraz z formami powstającymi w reakcjach 1–2 decydują o ładunku na powierzchni adsorbentu. Aniony (An) reagujące z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi zgodnie z reakcją (3) powodują powstawanie ładunku dodatniego na powierzchni adsorbentu i lokują się w zwartej warstwie podwójnej warstwy elektrycznej w tzw. wewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza (IHP – wewnętrzna płaszczyzna Helmholtza). Z kolei kationy (Ct) elektrolitu zasadowego, adsorbując, przyczyniają się do wzrostu ładunku ujemnego na powierzchni adsorbentu i podobnie jak aniony kompensują ten ładunek zajmując pozycję w płaszczyźnie Helmholtza. W większości modeli del stosuje się uproszczenie polegające na przypisywaniu kationów i anionów do tej samej płaszczyzny. Gęstość ładunku powierzchniowego jest algebraiczną sumą ładunków grup wynikających z reakcji 1–4:

$$\sigma_0 = B * \{ \equiv \text{SOH}_2^+ + \equiv \text{SOH}_2^+ \text{An}^- - \equiv \text{SO}^- \text{Ct}^+ - \equiv \text{SO}^- \}$$

gdzie: B—przelicznik stężenia powierzchniowego wyrażonego w $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ na gęstość ładunku wyrażoną w $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Struktura podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej na granicy faz ciało stałe-ciecz decyduje o stabilności właściwości zawiesin, co jest szczególnie istotne w przypadku zastosowania otrzymanych kompozytów w kosmetyce. Specyficzne położenie adsorbowanych cząsteczek można scharakteryzować znakiem i wielkością gęstości ładunku powierzchniowego (σ_0) oraz potencjału zeta (ζ). pH_{IEP} reprezentuje sytuację, w której potencjał zeta wynosi 0 (stężenia dodatnio i ujemnie naładowanych grup powierzchniowych są takie same). Ujemnie naładowane grupy lub jony w obszarze płaszczyzny poślizgu są takie same. Ładunek powierzchniowy jest właściwością fizykochemiczną związaną ze składem kompozytów.

3.10.2. Potencjał dzeta

Jednym z podstawowych parametrów doświadczalnych opisujących strukturę podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej na granicy faz ciało stałe/roztwór jest potencjał dzeta, zwykle wyliczany z ruchliwości elektroforetycznej. Wartość potencjału dzeta opisuje wzajemne oddziaływania elektronów na granicy faz w układach dyspersyjnych. Znając wartość potencjału zeta można określić przyczyny flokulacji i agregacji cząstek w danym układzie koloidalnym, dzięki czemu można np. poprawić stabilność danego układu koloidalnego. Potencjał zeta w tym eksperymencie mierzono za pomocą celi elektroforetycznej. Pomiar ten polega na zbadaniu, w jaki sposób cząstki stałe, w przypadku tego doświadczenia złożonego, poruszają się w polu elektrycznym, gdy do ogniwa elektroforetycznego zostanie przyłożone napięcie.

Do obliczeń wykorzystano przedstawione poniżej równanie Smoluchowskiego:

$$u_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}$$

Gdzie: ε — przenikalność względna ośrodka, ε_0 — przenikalność elektryczna próżni, η — lepkość cieczy otaczającej cząstkę, u_e — napięcie na celi pomiarowej.

3.11 Rozmiar cząsteczek

Badania rozkładów wielkości badanych cząstek kompozytów przeprowadzono na laserowym Mastersizerze 2000 firmy Malvern o zakresie pomiarowym od 0,02 do 2000 μm , w którym za średnicę umowną cząstki uważa się średnicę kuli, jaka daje ten sam efekt rozproszenia światła, co badana rzeczywista cząstka zawieszona. Natężenie rozpraszego światła jest następnie przeliczane na wielkość cząstek, co pozwala określić ich liczbę (n_i), objętość (v_i) oraz powierzchnię (s_i) o średnicy zastępczej (d_i). Na podstawie uzyskanych wyników badań ustala się funkcje zmienności liczby cząstek $n_i = f(d_i)$, ich objętości $v_i = f(d_i)$ i powierzchni $s_i = f(d_i)$ w zależności od średnicy zastępczej (d_i).

3.12 Rana—Cancer, Developmental & Reproductive Toxicity, Allergies & Immunotoxicity

„Rana” jest systemem informatycznym przeznaczonym do przechowywania i systematyzacji danych dotyczących (i) składów recepturowych, (ii) związanych z tym kalkulacji produkcji niektórych kosmetyków, (iii) określania poziomu ich bezpieczeństwa pod względem składu składników. W trakcie rozwoju systemu informatycznego napisano siedem głównych modułów, z których każdy podzielony jest na odrębne podklasy, z wykorzystaniem języka programowania C#. W przeciwieństwie do nowoczesnych rozwiązań informacyjnych w tej dziedzinie, obecne rozwiązanie: • jest całkowicie odizolowany, co zapobiega wyciekowi poufnych informacji; • posiada ściśle ustrukturyzowany system wprowadzania i wyprowadzania danych, który zmniejsza ilość błędów i czas potrzebny na naukę systemu. Bezpieczeństwo oceniono na podstawie trzech wskaźników — raka, toksyczności rozwojowej i reprodukcyjnej, alergii i immunotoksyczności. Program jest autorski napisany przez doktorantkę.

4.Omówienie i dyskusja wyników badań

W pracy wykorzystano gliny, które są skomercjalizowane i certyfikowane do użytku spożywczego. Zastosowano również krzemionkę, hydroksyapatyt i ziemię okrzemkową. Przebadano szereg glin: glinę czarną (kwarc krystaliczny, kalcyt i smektyt CaCO_3 z węglem amorficznym (węgiel), glinę szarą (złoże Daszukowa, kalcyt, kwarc i domieszki glinomektytu); glinę zieloną" (domieszki CaCO_3 i kwarcu, smektytu); (niebieska glina" (kwarc, domieszki CaCO_3 i + gliny smektytowe); glinę kaolinową (głównie kaolinit i drobne domieszki z kwarcem i glinkami, np, illit); białą glinę, głównie płytkowe cząstki kaolinitu i nanorurek - haloizyt z domieszkami); żółtą glinę (głównie kaolinit i domieszki z kwarcem i m/illitem), różowa glina(głównie kaolinit) oraz niebiesko-białą glinę (region Azowski, kaolinit/kwarc i domieszki). Wszystkie gliny zawierają nie tylko składniki krystaliczne, ale także różne składniki amorficzne (tab.3)

Tabela 3. Skład glinek (XRD)

Próbki	Faza krystaliczna	Kompozyt (faza główna i domieszki)
Czarna glina	α -kwarc + CaCO_3 + smektyt	SiO_2 + smektyt (montmorylonit)+ CaCO_3
Szara glina	CaCO_3 (74%) + α - kwarc (26%)	CaCO_3 + SiO_2 + kaolinite+smektyt
Zielona glina	CaCO_3 (72%) + α -kwarc (28%)	CaCO_3 + SiO_2 + smektyt + muskowit + illit
Niebieska glina	CaCO_3 (66%) + α -kwarc (34%)	CaCO_3 + SiO_2 + smektyt+muskowit+illit
Kaolin	Kaolinite $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ + muskowit+illit
Biała glina	Kaolinite $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ + muskowit+illit
Żółta glina	Kaolinite + α -kwarc	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ + SiO_2 + muskowit+illit
Biało- niebieska glina	Kaolinite + α -kwarc	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ + SiO_2 + smektyt
Różowa glina	Kaolinite + α -kwarc	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ + SiO_2

Badanie właściwości naturalnych glinek było kompleksem badań metodami fizycznymi i chemicznymi opisanymi w **publikacjach P1-3,[99]**.

Widma FTIR [P1] pokazują, że badane gliny można łatwo podzielić na dwie grupy o bardzo różnych kształtach widmowych w zakresie pełnej liczby falowej (ν) ze względu na

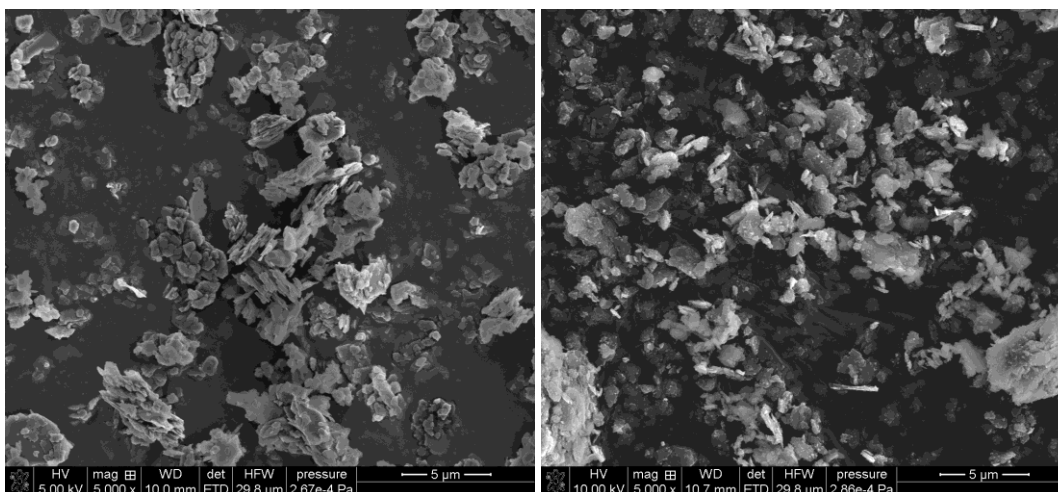
odmienny charakter głównych składników takich jak $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ (widma czarnej, szarej, zielonej i niebieskiej glinki, które mają główne pasma wywołane asymetrycznymi drganiami walencyjnymi jonu węglanowego CO_3^{2-} przy $\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$, a także wibracjami - SiO przy $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ oraz – drgania OH przy $3750\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$) lub glinokrzemian do kaolinu, glinki białej, glinki żółtej, biało-niebieskiej i różowej. Należy pamiętać, że czarna glinka zawiera 2,8% wag. węgla (kilka pasm C=C, C-C, C-O itd.). Dla próbek kaolinu, glinki białej, glinki żółtej, biało-niebieskiej i różowej główne pasma IR związane są z drganiami walencyjnymi wiązań Al-O, Si-O, Al-O-Si ($\nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$), defekty i na powierzchni krzemionki ($3000 \text{ cm}^{-1} < \nu\text{OH} < 3750 \text{ cm}^{-1}$) i wody związanej, a także innych struktur na skutek obecności różnych zanieczyszczeń w ilach, defekty sieci krystalicznych ciał stałych, jak również fazy amorficzne.

Widma NMR w stanie stałym pokazują, że pierwsza grupa na bazie $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ (gliny czarne, szare, zielone i niebieskie) jest bardziej wrażliwa na dodatki A-300 lub A-300/NLP i mechaniczną obróbkę mieszanin niż glinki na bazie glinokrzemianów (glinki kaolinowe). Te ostatnie wykazują bardzo podobne kształty widm ^{29}Si CP/MAS NMR, ale kształty widm ^1H MAS NMR są różne. Różnice spektralne można wytłumaczyć bardziej złożonym składem próbek gliny z pierwszej grupy. Podsumowując, dodanie liści miodli indyjskiej może silnie wpływać na widma ^1H MAS NMR ze względu na obecność różnych grup funkcyjnych zawierających H (np. OH, CH, NH, itp.) we fragmentach liści miodli indyjskiej. Widma ^{29}Si CP/MAS NMR czystej nanokrzemionki (ryc. 6d, krzywa 4, **P1**) obejmują trzy główne linie przy -91 ppm ($\text{Q2} (\equiv\text{SiO})_2 \text{Si} (\text{OH})_2$), -101 ppm ($\text{Q3} (\equiv \text{SiO})_3 \text{SiOH}$) i -110 ppm ($\text{Q4}(\text{SiO}\equiv)\text{4Si}$), podobne sygnały są charakterystyczne dla α -kwarcu i amorficznej krzemionki. Obecność w pobliżu struktur elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych (np. mostków Si-O-Al w ilach), defekty i inne zmiany w otoczeniu atomów Si mogą powodować różne przesunięcia wysokiego pola lub obciążenia obserwowane tylko dla ilów i kompozyty. Dla badanych próbek obserwowane są głównie przesunięcia pola w dół (przez ekran boczny). Widma NMR ^{29}Si , bardzo podobne dla drugiej grupy próbek ilów, charakteryzują się przesunięciem do niższego pola o 5-7 ppm w porównaniu do widma czystej amorficznej krzemionki pirogeniczej A-300. Jest to spowodowane środowiskiem (np. mostki SiO-Al – w glinach, a także obecnością innych tlenków metali, tabela S2, **P1**), które powoduje efekty odsłaniające Si. Należy zauważyć, że niewielki dodatek A-300 (3% wag.) do glinek wpływa na niektóre widma ^{29}Si NMR, jak również na obróbkę skrawaniem. Jednak kształty widm pokazują, że integralność cząstek pozostaje po mechanicznej obróbce mieszanin. Sygnały w widmach ^1H MAS NMR odpowiadają różnym grupom hydroksylowym zarówno w ciałach stałych, jak i w związanej wodzie ($\delta\text{H} = 4\text{-}10 \text{ ppm}$ dla struktur z wiązaniami wodorowymi i $\delta\text{H} = 1\text{-}3 \text{ ppm}$ dla niezwiązanych grup hydroksylowych), a także różnym grupom CH (głównie przy $\delta\text{H} = 0\text{-}3,5 \text{ ppm}$ i więcej dla czarnych glinek zawierających frakcję węglową ze związkami poliaromatycznymi) [**P1**]. Grupy powierzchniowe (zwłaszcza OH) są wrażliwe na dodatek nanokrzemionki lub liści, ponieważ interakcje międzycząsteczkowe i międzycząsteczkowe na granicy faz obejmują głównie powierzchniowe grupy OH (i związaną wodę). Należy zauważyć, że widmo ^1H NMR (Sa5[**P1**]) jest poszerzone

w porównaniu z teoretycznym widmem ^1H NMR grup hydroksylowych na powierzchni międzywarstwami w kaolinicie ze względu na obecność różnych struktur, defektów i zanieczyszczeń w naturalnej glince kaolinowej, a także słabo i silnie związanej wody. Kształty widm wskazują na silne oddziaływania (głównie poprzez wiązania wodorowe) w obrabianych mieszankach.

Materiały kompozytowe otrzymano metodą aktywacji mechanochemicznej na bazie gliny, krzemionki/okrzemki i hydroksyapatytu oraz surowców roślinnych. W wyniku mechanochemicznej aktywacji glin zmienia się struktura glin, następuje rozwarstwienie jej warstw, wzrost ich defektów, zmniejszenie wielkości krystalitów, zwiększenie powierzchni swobodnej cząstek glin oraz wzrost reaktywność.

Stosowano zarówno młyny kulowe, jak i nożowe. Rozmiar powierzchni materiałów kompozytowych zwiększa się około dwukrotnie w porównaniu z oryginalnymi glinkami (tab.4, rys.4).



Rys. 4. Obrazy SEM kaolinu i materiału kompozytowego Kaolin/wysocze zdyspergowana krzemionka (młyn kulowy)

Jeżeli zastosujemy jako biozgodne powłoki z syntetycznego polimeru, w połączeniu z matrycą krzemionkową, wzrasta odporność substancji biologicznie czynnych (np. enzymów **[P4]**, witamin) na szkodliwe wpływy środowiska. Nano- i submikronowe cząsteczki polisacharydów są obiecującymi nośnikami substancji biologicznie czynnych (SBC) ze względu na dobrą biokompatybilność, biodegradowalność i nietoksyczność. Obecnie aktualnym kierunkiem jest tworzenie materiałów kompozytowych z zawartymi w nich substancjami biologicznie czynnymi, które pozwalają kontrolować kinetykę uwalniania substancji czynnej [99,100]. Z tego punktu widzenia obiecujące są układy składające się z biodegradowalnych polimerów i glin. Zróżnicowanie składu takich układów pozwoli skutecznie kontrolować ten proces. Połączenie takiego kompozytu z matrycą polisacharydową umożliwi stworzenie wysocze efektywnych polimerowo-nieorganicznych nośników substancji biologicznie czynnych o kontrolowanej szybkości uwalniania substancji aktywnej. Takie materiały mogą być stosowane jako aktywny dodatek do produkcji żelowych past do zębów, kremów do ciała czy szamponów.

Tabela 4. Średnia hydrodynamiczna średnica cząstek kaolinu, żółtej glinki kaolinowej i materiałów kompozytowych glinka kaolinowa/wysoko zdyspergowana krzemionka

Próbka	Średnia hydrodynamiczna, mm
Żółta glina	1,75±0,08
Żółta glinka/wysoko zdyspergowana krzemionka (młyn kulowy)	0,89±0,04
Żółta glina/wysoko zdyspergowana krzemionka (młyn nożowy)	0,79±0,02
Kaolin	1,10±0,06
Kaolin/wysoko zdyspergowana krzemionka (młyn kulowy)	0,58±0,08
Kaolin/wysoko zdyspergowana krzemionka (młyn nożowy)	0,60±0,05

W przypadku zastosowania młynów nożowych cząstki miały bardziej jednorodną wielkość. Efekt ten jest opisany w publikacji [99].

Materiały kompozytowe na bazie gliny z dodatkiem surowców roślinnych otrzymano metodą aktywacji mechanochemicznej. Surowce i kompozyty roślinne badano pod kątem uwalniania substancji biologicznie czynnych, na przykład karotenoidów, chlorofili i antocyjanów. Zastosowano różne surowce roślinne. Na przykład certyfikowane proszki z alg [101-109], pyłek sosny [106], pyłek kwiatowy [102] proszki z kwiatów i liści roślin wyższych [P.6-12].

Pyłek kwiatów i sosny został dodatkowo przebadany pod kątem zawartości substancji biologicznie czynnych oraz płodności. W przypadku nieprawidłowego kiełkowania łagiewki pyłkowej nie stosowano pyłku do syntezy.

Publikacja P1 analizuje wyniki NMR, niskotemperaturowej adsorpcji-desorpcji, IR, SEM i TEM. Charakterystyki morfologiczne i strukturalne w kompozycjach ulegają nieznacznym zmianom, ze względu na fakt, że obróbkę prowadzono przy stosunkowo niewielkich obciążeniach mechanicznych.

Zbadano również materiały kompozytowe za pomocą wielu metod fizycznych i chemicznych. Strukturę kaolinitu zoptymalizowano metodami chemii kwantowej i obliczono jego widmo ^1H MAS NMR. Wtedy efekty neem przekształcają się w lepszy stan nanostrukturalny, a minimalne efekty ograniczonej przestrzeni w związkach mezo/makroporowatych powinny być znaczące, aby poprawić wchłanianie związków bioaktywnych, które można znacznie zwiększyć w porównaniu z samą neem.

Tabela 5. Uwalnianie chlorofilów i cyjanidyno-3,5-diglikozydu z kompozytów hybrydowych i proszku z liści neem

Próbki	Cchlorophyll A (mg/L)	Cchlorophyll B (mg/L)	Cchlorophyll A+B (mg/L)	Achlorophyll A (mg/g)	Achlorophyll B (mg/g)	^A cyanidine-3,5-diglicoside (mg/g)
Czarna glina/A-300/Neem	0,50	1,69	2,19	0,095	0,324	0,313
Szara glina/A-300/Neem	0,54	2,72	3,26	0,104	0,521	0,308
Zielona glina/A-300/Neem	0,44	2,62	3,06	0,085	0,502	0,235
Kaolin/A-300/Neem	0,65	3,29	3,95	0,125	0,631	0,392
Biała glina/A-300/Neem	0,50	3,03	3,53	0,096	0,581	0,262
Żółta glina/A-300/Neem	0,50	2,89	3,39	0,095	0,553	0,256
Niebieska glina/A-300/Neem	0,49	3,37	3,86	0,093	0,646	0,292
Biało-niebieska glina/A-300/Neem	0,50	2,91	3,41	0,095	0,557	0,256
Neem	1,09	6,46	7,55	0,310	0,370	0,249
Neem/A-300	0,64	15,60	16,24	0,122	2,989	-

Uwalnianie chlorofilów, karotenoidów i antocyjanów jest bardziej wyraźne w przypadku materiałów kompozytowych niż w przypadku surowców roślinnych (tab.5). W zależności od struktury kompozycji można wpływać na strukturę produktów uwalniania SBC po mechanoaktywacji [P1].

Gliny i materiały kompozytowe wykazują działanie antybakteryjne. Badając wpływ glinek i opartych na nich kompozytów na rozwój drobnoustrojów oportunistycznych wykazano, że glinki działają bakteriobójczo na mikroflorę gramujemną (tab.6).

Tabela 6. Analiza właściwości mikrobiologicznych badanych próbek

Próbki	<i>P. aeruginosa</i>	<i>St. aureus</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>E. coli</i>
KONTROLA	$(7,0\pm 4,4)\times 10^5$	$(1,7\pm 1,2)\times 10^6$	5×10^5	5×10^5
Czarna glina	$(3,7\pm 0,9)\times 10^3$	$(3,7\pm 1,7)\times 10^5$	5×10^5	10^5
Czarna glina/A-300/Neem	10^4	10^5	$(2,3\pm 1,8)\times 10^4$	10^3
Szara glina	$(2,3\pm 1,8)\times 10^4$	$(8,3\pm 3,3)\times 10^4$	$(2,3\pm 1,8)\times 10^4$	10^4
Szara glina/A-300/Neem	10^4	$(2,3\pm 1,8)\times 10^5$	5×10^5	10^5
Zielona glina	$(2,3\pm 1,8)\times 10^5$	$(2,3\pm 1,8)\times 10^5$	$(2,3\pm 1,8)\times 10^5$	10^5
Zielona glina/A-300/Neem	10^5	10^5	5×10^5	10^5
Niebieska glina	Total	10^5	$(3,7\pm 2,1)\times 10^5$	10^5
Niebieska glina /A-300/Neem	$(2,3\pm 1,8)\times 10^5$	10^5	5×10^5	$(1,7\pm 0,7)\times 10^5$
Kaolin	$(2,3\pm 1,8)\times 10^3$	$(2,3\pm 1,8)\times 10^5$	5×10^5	10^4
Kaolin/A-300/Neem	10^5	10^5	10^4	10^3
Glinka biała	Total	10^5	10^4	10^4
Glinka biała/A-300/Neem	5×10^3	5×10^5	10^5	10^5
Żółta glina	$(5,3\pm 3,1)\times 10^4$	10^5	10^5	5×10^5
Żółta glina/A-300/Neem	$(3,8\pm 3,3)\times 10^4$	5×10^5	10^5	5×10^5
Biało-niebieska glina	10^3	10^5	$(2,3\pm 1,8)\times 10^4$	10^5
Biało-niebieska glina/A-300/Neem	10^3	$(2,3\pm 1,8)\times 10^5$	5×10^5	$(1,7\pm 0,7)\times 10^5$

Tak więc kaolin, biało-niebieska glina kaolinowa i kompozyt biało-niebieska glina/neem/A300 mogą być najbardziej obiecujące do zastosowań medycznych i kosmetycznych [P1]. Podczas syntezy zmieniał się charakter krzemionki. Oprócz krzemionki A-300 zastosowano diatomit [P7-9].

Tabela 7. Uwalnianie chlorofilów, karotenoidów z kompozytów hybrydowych i żywic

L.p	Próbki	C _{chlorophyll} ^{1A} (mg/L)	C _{chlorophyll} ^{1B} (mg/L)	C _{chlorophyll} ^{1A+B} (mg/L)	C _{carot} (mg/L)	A _{chlorophyll} ^{1A} (mg/g)	A _{chlorophyll} ^{1B} (mg/g)	A _{carot} (mg/g)
1	<i>Clitoria ternatea</i> L.	0,85	1,64	2,33	0,03	1,628	0,163	0,06
2	<i>Sapindus mukurosi</i> sifruit proszek	0,59	1,08	2,22	-	0,113	0,207	-
3	<i>Ocimum</i> (Bazylija) liść	0,98	1,65	2,68	0,15	0,188	0,316	0,029
4	Kaolin /diatomit/ <i>Clitoria ternatea</i> L.	0,95	1,48	2,43	11,37	0,182	0,284	2,179
5	Żółta glina/ diatomit / <i>Ocimum</i> (Bazylija) liść	0,11	1,42	2,53	11,83	0,021	0,272	2,267
6	Zielona glina/ diatomit / <i>Ocimum</i> (Bazylija) liść	1,04	1,66	2,70	12,62	0,199	0,318	2,418
7	Różowa glina/ diatomit / <i>Ocimum</i> (Bazylija) liść	0,84	1,40	2,24	10,50	0,161	0,268	2,012
8	Kaolin/ diatomit / <i>Sapindus mukurosi</i> sifruit proszek	0,40	1,76	2,16	10,12	0,076	0,337	1,94
9	Zielona glina/ diatomit / <i>Sapindus mukurosi</i> sifruit proszek	1,17	1,71	2,88	13,47	0,224	0,328	2,581

Jako źródło substancji biologicznie czynnych wybrano puder kwiatowy *Anchana Clitoria ternatea* L., ritha *Sapindus mukurosi* proszek owocowy i Liść *Ocimum* (Bazylii). *C. ternatea*, ze względu na obecność, ma dużą aktywność przeciwutleniającą związki bioaktywne, takie jak antocyjany, alkaloidy, steroidy, garbniki i flawonoidy. Stosowano również proszki *Sapindus mukurosi* ritha proszek owocowy i liść tulasi *Ocimum* (bazylija). Oba są szeroko stosowane w kosmetyce. Uwalnianie chlorofilów i karotenoidów jest bardziej wyraźne w przypadku materiałów kompozytowych niż w przypadku surowców roślinnych (tab.7).

Tabela 8. Uwalnianie chlorofilu i karotenoidów z kompozytów hybrydowych glina/*Artemisia absinthium*/diatomit, wpływ elektrolitu

L.p	Próbki	Chlorophyll A (mg/L)	Cchlorophyll B (mg/L)	k (mg/l)	Cchlorophyll A (mg/L)	Cchlorophyll b (mg/L)	k (mg/g))
1	<i>Artemisia absinthium</i>	2,31	1,54	0,59	0,44	0,30	0,11
2	kaolin/ <i>Artemisia absinthium</i> /diatomite	2,11	2,08	0,32	0,40	0,40	0,06
3	Kaolin/ <i>Artemisia absinthium</i> /diatomite/NaCl	2,35	2,93	0,33	0,45	0,56	0,06
4	Kaolin/ <i>Artemisia absinthium</i> /NaCl	3,92	5,47	0,28	0,75	1,05	0,05
5	Kaolin/ <i>Artemisia absinthium</i> /SiO ₂	2,04	2,42	0,39	0,39	0,46	0,07
6	Kaolin/ <i>Artemisia absinthium</i>	1,93	2,04	0,24	0,37	0,39	0,05
7	Kaolin/ <i>Artemisia absinthium</i> /SiO ₂ /NaCl	1,84	2,06	0,25	0,35	0,39	0,05
8	Kaolin/ <i>Artemisia absinthium</i> /NaCl	2,31	1,54	0,60	0,44	0,30	0,11

Z podanych danych (tab.8) wynika, że istotny wpływ ma skład kompozytu na stosunek chlorofili i karotenoidów. Można zatem zauważyć, że w zależności od składu kompozycji można wpływać na skład produktów uwalniania substancji biologicznie czynnych po mechanoaktywacji. Wpływ NaCl na ten proces jest dość specyficzny, co wiąże się m.in z właściwościami jonowymiennymi nieorganicznych składników kompozytów hybrydowych. Uwalnianie jest bardziej aktywne niż przy użyciu krzemionki A-300.

Materiały kompozytowe otrzymano stosując glinki o różnym stopniu wygrzania wstępnego. Bardziej aktywne uwalnianie substancji biologicznie czynnych obserwuje się, gdy oryginalna glina zostanie podgrzana do temperatury 200 stopni Celsjusza (tab.9).

Tabela 9. Uwalnianie antocyjanów z kompozytów hybrydowych i surowców roślinnych

L.p.	Próbki	A (a.u.)	C (mg/g)	C (µg/g)
Różowa glina				
1	Różowa glina/ Acai	A (a.u.)	C (mg/g)	C (µg/g)
2	Różowa glina/Hydroksyapatyt (5%) / Acai	0,052	0,030	30,21
3	Różowa glina/ Silica/ Acai	0,057	0,033	33,11
4	Różowa glina/Hydroksyapatyt (5%)/SiO ₂ / Acai	0,065	0,038	37,76
5	Różowa glina/Hydroksyapatyt (10%)/ Acai	0,045	0,032	31,88
6	Różowa glina/Hydroksyapatyt (10%)/SiO ₂ / Acai	0,059	0,043	42,84
Różowa glina, 100°C				
7	Różowa glina/ Acai	0,056	0,033	32,53
8	Różowa glina/Hydroksyapatyt (5%) / Acai	0,057	0,033	33,11
9	Różowa glina/SiO ₂ / Acai	0,054	0,031	31,37
10	Różowa glina/Hydroksyapatyt (5%)/SiO ₂ / Acai	0,049	0,029	29,35
11	Różowa glina/Hydroksyapatyt (10%)/Acai	0,057	0,033	33,11
12	Różowa glina/Hydroksyapatyt (10%)/SiO ₂ / Acai	0,062	0,042	41,88
Różowa glina, 200°C				
13	Różowa glina/ Acai	0,068	0,049	49,38
14	Różowa glina/Hydroksyapatyt (5%) / Acai	0,073	0,042	42,41
15	Różowa glina/SiO ₂ / Acai	0,061	0,055	54,52
16	Różowa glina/Hydroksyapatyt (5%)/SiO ₂ / Acai	0,071	0,082	82,49
17	Różowa glina/Hydroksyapatyt (10%)/Acai	0,091	0,068	67,77
18	Różowa glina/Hydroksyapatyt (10%)/SiO ₂ / Acai	0,078	0,045	45,31

Tabela 10. Zestawienie wartości pH_{pzc} dla wybranych kompozytów [P3]

Próbki	Kompozycje	Naturalna glinka różowa	glinka różowa wygrzana w 100°C	glinka różowa wygrzana w 200°C
pH_{pzc}				
s11, s12, s13	clay	9,9	9,8	9,6
s1, s2, s3	clay, 5%HA, silica	9,4	9,3	9,1
s4, s5, s6	clay,10%HA, silica	9,2	9,2	9,1
s9, s10	clay,10%HA, silica, acai	8,4	8,2	8

Wybrane otrzymane wypieniacze scharakteryzowano również pod kątem elektrochemicznym. Zmierzono dwie wielkości eksperymentalne charakteryzujące podwójną warstwę elektryczną na granicy faz kompozyt/elektrolit gęstość ładunku powierzchniowego i potencjał dzeta w zależności od pH. We wszystkich przypadkach pomiary prowadzono w zakresie pH od 7 do 11, czyli takim, w którym poszczególne składniki kompozytów nie rozpuszczają się. Gęstość ładunku powierzchniowego maleje wraz ze wzrostem pH, co jest wynikiem reakcji zachodzących na powierzchni wybranych kompozytów. Jak wynika z Tabeli 10, występuje wyraźne przesunięcie punktu pH_{pzc}. Dla czystej gliny ogrzewanej w różnych temperaturach następuje przesunięcie z 9,9 do 9,6, co może wynikać ze zmiany struktury powierzchni porów. Biorąc pod uwagę próbki czystej gliny i jej kompozytów, można zauważyć wyraźne przesunięcie pH_{pzc} w kierunku mniej zasadowym, co może być wynikiem pojawienia się na powierzchni kompozytu pewnych funkcjonalności odpowiedzialnych za tworzenie bardziej ujemnego ładunku. Można zauważyć tę samą tendencję zarówno dla nieogrzewanych, jak i wstępnie ogrzanych (do 100°C i 200°C) kompozytów gliniastych. Wartości pH_{IEP} czyli wtedy gdy ładunek dyfuzyjnej części podwójnej warstwy elektrycznej wynosi zero, ponieważ stężenie jonów tworzących potencjał (H⁺ i OH⁻), dla wszystkich kompozytów są poniżej pH 2, co może wpływać na oddziaływania elektrostatyczne z innymi cząstkami elektrolitu otaczającymi kompozyty. Badane próbki w układzie kompozyt/roztwór elektrolitu są niestabilne koloidalnie. Czynniki wpływającymi na stabilność koloidu są: wielkość rozproszonych cząstek jest korzystnie bardzo mała, ładunek i obecność otoczki solwatacyjnej (koloidy hydrofilowe). Badane kompozyty w całym badanym zakresie pH miały wartości potencjału zeta w zakresie od -10 mV do -30 mV, za stabilne uważa się układy, w których wartość potencjału zeta jest większa niż -30 mV. Różnice w wartościach pH_{pzc} i pH_{IEP} dla poszczególnych kompozytów mogą wynikać z nakładania się podwójnych warstw elektrycznych tworzących się w porach próbek oraz mogą być spowodowane przyłączeniem ujemnie naładowanych funkcjonalności na powierzchni kompozytu w wyniku adsorpcji elektrolitu jony [P3].

Użyto programu „Rana” do oceny toksyczności otrzymanych produktów. Napisano oprogramowanie. Językiem programowania jest C++ program działa w technologii chmury. W dowolnym czasie użytkownik może dodać składniki czy przepis. Ocena produktów opiera się na trzech wskaźnikach: rakotwórczość, toksyczność rozwojowa i reprodukcyjna, alergie i immunotoksyczności. Program ma następujące zakresy: zielony - od 1 do 33, żółty - od 34 do 77, czarny - od 78 do 100 [101].

Opracowano receptury do wytwarzania past do zębów na bazie materiałów kompozytowych. Szereg opracowanych preparatów otrzymało roboczą nazwę Kasia rys.5, ponieważ jako materiał ścierny i nośnik substancji biologicznie czynnych zastosowano materiały kompozytowe o składzie glina/krzemionka i glina/okrzemka [P5, P10].



Rys. 5. Pasta do zębów

Ze względu na słabo alkaliczne właściwości (pH 7,8-8,0) glinki przyczyniają się do procesu remineralizacji szkliwa zębów, delikatnie wpływając na właściwości buforujące śliny, a także wykazują wysokie właściwości adsorpcyjne i oczyszczające. Praktycznie wszystkie glinki zawierają różne mikroelementy i substancje organiczne w różnych ilościach, które mogą mieć działanie terapeutyczne (pobudzają mikrokrążenie krwi w przyzębiu i działają antybakteryjnie). środek żelujący, wodorowęglan sodu – wykazuje właściwości ściernie i chłonne oraz regulator równowagi zasadowo-kwasowej, który dodatkowo ma zdolność zmniejszania wrażliwości zębów i dziąseł. Gliceryna jest solubilizatorem o właściwościach emulgujących, humektantem, który generalnie w stężeniu do 10% ma działanie keratoplastyczne i przyspiesza proces regeneracji tkanek nabłonkowych; mentol jest korektorem smaku o właściwościach odświeżających, a także wykazuje lekkie działanie miejscowo znieczulające; woda jest rozpuszczalnikiem; konserwanty (benzoesan sodu, fenoksyetanol i NIPAGUARD SCE). Za pomocą programu RANA oceniono poziom bezpieczeństwa opracowanych past do zębów (opartych na materiałach kompozytowych glina/zioła/krzemionka z dodatkiem różnych olejków eterycznych oraz w obecności/nieobecności mentolu).

Tabela.11 Poziom bezpieczeństwa opracowanych kremowych past do zębów na bazie materiałów kompozytowych [P10]

	INCI	Rakotwórczość	Toksyczność rozwojowa & reprodukcyjna	Alergiczność & Immunotoksyczność
1	Kasia Korea+ Water, Kaolin, Silica, Cocoamidopropyl Betaine, Sodium bicarbonate, Vegetable Glycerin,Guar Gum, Xanthan Gum, Menthol, Alcohol, dry herbs: Azadirachta indica powder, Urtica Dioica (Nettle) Leaf Dry Powder, Mentha piperita, Chamomilla recutita Rauschert, Sage (Salvia) Leaf Powder, Phenoxyethanol, Coriander essentia Oil	21	20	31
2	Kasia Korea Water, Kaolin, Silica, Cocoamidopropyl Betaine, Sodium bicarbonate, Vegetable Glycerin,Guar Gum, Xanthan Gum, dry herbs: Azadirachta indica powder, Urtica Dioica (Nettle) Leaf Dry Powder, Mentha piperita, Chamomilla recutita Rauschert, Sage (Salvia) Leaf Powder, Phenoxyethanol, Coriander essentia Oil	21	20	33
3	Kasia Hyssop Water, Kaolin, Silica, Cocoamidopropyl Betaine, Sodium bicarbonate, Vegetable Glycerin,Guar Gum, Xanthan Gum, dry herbs: Azadirachta indica powder, Urtica Dioica (Nettle) Leaf Dry Powder, Mentha piperita, Chamomilla recutita Rauschert, Sage (Salvia) Leaf Powder, Phenoxyethanol, Hyssopus Officinalis Herb Oil	21	20	38
4	Kasia Mint Water, Kaolin, Silica, Cocoamidopropyl Betaine, Sodium bicarbonate, Vegetable Glycerin,Guar Gum, Xanthan Gum, dry herbs: Azadirachta indica powder, Urtica Dioica (Nettle) Leaf Dry Powder, Mentha piperita, Chamomilla recutita Rauschert, Sage (Salvia) Leaf Powder, Phenoxyethanol, Mentha Piperita Leaf Oil	21	20	33
5	Kasia Hedychium + Azadirachta+ Citrus Water, Kaolin, Silica, Cocoamidopropyl Betaine, Sodium bicarbonate, Vegetable Glycerin,Guar Gum, Xanthan Gum, dry herbs: Azadirachta indica powder , Hedychium spicatum root powder, Citrus aurantium peer powder, Powder of cinnamon, Phenoxyethanol, Citrus Aurantium and citrus bigaradia, Lemongrass oil	20	20	22
6	Kasia Cinnamon + Azadirachta+ Citrus Water, Kaolin, Silica, Cocoamidopropyl Betaine, Sodium bicarbonate, Vegetable Glycerin,Guar Gum, Xanthan Gum, dry herbs: Azadirachta indica powder , Citrus aurantium peer powder Powder of cinnamon, Phenoxyethanol, Citrus Aurantium and citrus bigaradia, Lemongrass oil	20	20	30

Niektóre olejki eteryczne, w przeciwieństwie do hydrolatów, mają właściwości konserwujące, co doprowadziło do wydłużenia okresu przydatności do spożycia próbek Kasia Corea+, Kasia Corea, Kasia Mint, Kasia Hedychium + Azadirachta+ Citrus i Kasia Cinnamon + Azadirachta+ Citrus. Wśród zastosowanych konserwantów benzoosan sodu nie wykazywał wyraźnych właściwości konserwujących, w przeciwieństwie do fenoksyetanolu i NIPAGUARD SCE. Przedstawiono perspektywę wykorzystania kompozytów na bazie składników mineralnych oraz proszków z surowców roślinnych jako składnika biologicznie aktywnego. Potwierdzono brak zagrożeń toksykologicznych i alergicznych proponowanych receptur

W warunkach laboratoryjnych T-LAB Professional uzyskano próbki kremów do ciała z dodatkiem materiałów kompozytowych otrzymanych przez doktorantkę (Rys.6).



Rys.6. Uzyskane próbki kremów do ciała z dodatkiem materiałów kompozytowych

W celu potwierdzenia jakości i bezpieczeństwa nowych rodzajów produktów przeprowadzono badania fizykochemiczne:

- udział masowy wody;
- udział masowy alkaliów ogółem w przeliczeniu na KOH;
- stabilność koloidalna;
- stabilność termiczna;

- analiza dyspersji.

Ocenę konsumencką przeprowadzono metodą organoleptyczną. Określono próbki kremów i odżywek, których opracowanie jest właściwe zarówno z punktu widzenia walorów smakowych, jak i wskaźników jakościowych. Gotowy produkt lub badaną próbkę umieszczono w termostacie na 3 miesiące w temperaturze 45°C, co odpowiada okresowi przechowywania 3 lat w normalnych warunkach. Następnie próbkę wyjęto z termostatu i oceniono konsystencję. Eksperyment pozwolił prześledzić poprawność doboru receptury kremu, gdyż wraz ze wzrostem temperatury przechowywania szybkość reakcji wzrasta kilkukrotnie. W tym celu próbkę gotowego produktu przechowywano przez miesiące w temperaturach -18°C, 20-25°C i 40-45°C. Zgodnie z metodą przyspieszonego starzenia produktów kosmetycznych, okres trwałości produktu określono na podstawie wyników zmian parametrów normatywnych produktu, w określonych warunkach oraz zgodnie z wynikami kontroli jakości: 1 miesiąc zgodności z wskaźniki jakości dokumentacji regulacyjnej określały 10 miesięcy trwałości produktu, odpowiednio 2 miesiące, 20 miesięcy trwałości, 3 miesiące testowania - 30 miesięcy ważności. W ciągu 3 miesięcy badań w stałej temperaturze 20-25°C nie doszło do rozwarstwienia i zmiany struktury przygotowanych próbek. Badane próbki wykazywały dobrą stabilność i jednorodność konsystencji produktu podczas przechowywania kremu w podwyższonej temperaturze 40-45°C. A jak wykazały obserwacje, w ciągu dwóch miesięcy przechowywania wszystkie badane produkty zostały zamrożone w temperaturze -18°C nie odnotowano znaczących zmian we wstępnych ocenach wskaźników. Badaną próbkę umieszczono również w komorze chłodniczej w temperaturze -18°C w celu określenia stabilności w tych granicach temperatur oraz zdolności do niezmienniania właściwości reologicznych podczas rozmrażania. W tym celu próbkę gotowego produktu przechowywano w temperaturach -18°C, 20-25°C i 40-45°C przez kilka miesięcy. Tym samym stabilność jakości kremu przygotowanego według opracowanej receptury, w oparciu o wyniki przechowywania, pozwoliła określić trwałość tego produktu kosmetycznego na 20 miesięcy [101]

Produkty z dodatkiem materiałów kompozytowych zostały opracowane na zamówienie różnych firm [P10,101-109]. Niektóre materiały kompozytowe aktywowały działanie niektórych kosmetyków. Trwa rejestracja tajemnic handlowych i know-how.

5. Aspekty nowości w pracy

Metodą aktywacji mechanochemicznej otrzymano szereg materiałów kompozytowych na bazie gliny i materiału roślinnego.

Dyspersja nożowa materiałów kompozytowych na bazie kaolinu i silnie zdyspergowanej krzemionki koloidalnej pozwala na zmniejszenie prawie o połowę średnicy cząstek w porównaniu z pierwotnym kaolinem, a próbka kaolinu/nanokrzemionka (młynek nożowy) charakteryzuje się dużą jednorodnością wielkości cząstek.

Charakterystyka morfologiczna i strukturalna kompozycji nieznacznie się zmienia ze względu na fakt, że obróbkę prowadzono przy stosunkowo niewielkich obciążeniach mechanicznych.

Ustalono, że sposób przygotowania próbek wpływa na wielkość cząstek, gęstość ładunku powierzchniowego, potencjał zeta oraz wartość pH zawiesin wodnych. Wraz ze wzrostem temperatury podgrzewania glinki różowej wielkość cząstek (agregatów) może się zmniejszać, zmienia się gęstość ładunku powierzchniowego, zmienia się również potencjał zeta. Wpływa to na uwalnianie związków bioaktywnych z kompozytów.

Opracowano „Rana” — system informacyjny przeznaczony do przechowywania i systematyzacji danych o składzie oraz obliczania rozwoju produktów kosmetycznych i innych lub wypełniaczy, określania poziomu ich bezpieczeństwa pod względem składu składowego końcowej mieszanki.

Opracowano i przetestowano serię produktów: past do zębów, kremów i szamponów na bazie naturalnych glinek, ziemi okrzemkowej, nanokrzemionki, produktów roślinnych (acai, ashwagandha, cynamon w proszku, imbir, pomarańcza itp.) oraz innych składników.

6. Podsumowanie i wnioski

Przebadano szereg glin: glinę czarną (kwarc krystaliczny, kalcyt i smektyt CaCO_3 z węglem amorficznym (węgiel), glinę szarą (złoże Daszukowa, kalcyt, kwarc i domieszki glinomektytu); glinę zieloną" (domieszki CaCO_3 i kwarcu, smektytu); (niebieska glinka" (kwarc, domieszki CaCO_3 i + gliny smektytowe); glinę kaolinową (głównie kaolinit i drobne domieszki z kwarcem i glinkami, np, illit); białą glinę, głównie płytkowe cząstki kaolinitu i nanorurek - haloizyt z domieszkami); żółtą glinę (głównie kaolinit i domieszki z kwarcem i m/illitem) oraz niebiesko-białą glinę (region Azowski, kaolinit/kwarc i domieszki). Wszystkie glinki zawierają nie tylko składniki krystaliczne, ale także różne składniki amorficzne.

Materiały kompozytowe glina/krzemionka i glina/diatomit otrzymano metodą aktywacji mechanochemicznej. Dyspersja na młynach kulowo-nożowych materiałów kompozytowych na bazie kaolinu i pirogennej silnie zdyspergowanej krzemionki pozwala na prawie 2-krotne zmniejszenie średniej średnicy cząstek w porównaniu do oryginalnego kaolinu, natomiast próbka kaolinu/wysoko zdyspergowanej krzemionki (młyn nożowy) charakteryzuje się wysoka jednorodność wielkości cząstek. Charakterystyki morfologiczne i strukturalne w kompozycjach ulegają nieznacznym zmianom, ze względu na fakt, że obróbkę prowadzono przy stosunkowo niewielkich obciążeniach mechanicznych.

Tak otrzymane kompozyty scharakteryzowano szeregiem metod: transmisyjną (TEM) i skaningową (SEM) mikroskopią elektronową, ASAP, analizą rentgenowską proszku, spektroskopia ^1H MAS i ^{29}Si CP/MAS NMR, spektroskopią FTIR i elektrochemicznymi badającymi struktury podwójnej warstwy elektrycznej (pwe) oraz wykonano kwantowe obliczenia chemiczne.

Uwalnianie chlorofilów, karotenoidów i antocyjanów jest bardziej wyraźne w przypadku materiałów kompozytowych niż w przypadku surowców roślinnych. W zależności od struktury kompozycji można wpływać na strukturę produktów uwalniania SBC (substancji biologicznie aktywnych) po mechano-aktywacji. Wpływ NaCl na ten proces jest dość specyficzny, co wiąże się z właściwościami jonowymiennymi nieorganicznych strukturalnych kompozytów.

Uwalnianie chlorofilów, karotenoidów i antocyjanów jest bardziej wyraźne w przypadku materiałów kompozytowych niż w przypadku surowców roślinnych. W zależności od struktury kompozycji można wpływać na strukturę produktów uwalniania BAS po mechano-aktywacji. Wpływ NaCl na ten proces jest dość specyficzny, co wiąże się z właściwościami jonowymiennymi nieorganicznych strukturalnych kompozytów elastycznych.

Gliny i materiały kompozytowe wykazują działanie antibakteryjne. Badając wpływ glinek i opartych na nich kompozytów na rozwój drobnoustrojów oportunistycznych wykazano, że glinki działają bakteriobójczo na mikroflorę gramujemną. Tak więc wzrost *P. aeruginosa* został całkowicie stłumiony przez niebieską i białą glinę. Ponadto czarna glina, kaolin i biało-niebieska glina oraz materiały kompozytowe biała glina/A-300/neem i biało-niebieska/neem/A-300

zmniejszyły liczbę komórek o połowę. Wzrost *E. coli* był w największym stopniu hamowany przez czarną glinę i kompozyt kaolin/neem/A300 - zahamowanie wzrostu było prawie 2-krotnie, a *K. pneumoniae* przez białą glinę, biało-niebieską glinę, szarą glinę, czarną glinę oraz kaolin/neem/kompozyty A300, czarna glina/neem/A300. W przypadku *S. aureus* w badanych próbkach glin i kompozytów nie stwierdzono zahamowania wzrostu. Tak więc kaolin, biało-niebieska glina kaolinowa i kompozyt biało-niebieska glina/neem/A300 mogą być najbardziej obiecujące do zastosowań medycznych i kosmetycznych.

Sposób przygotowania próbki wpływa na wielkość cząstek, gęstość ładunku powierzchniowego, potencjał dzeta oraz wartość pH wodnych zawiesin. Wraz ze wzrostem temperatury wstępnego podgrzewania gliny różowej wielkość cząstek (agregatów) może się zmniejszać, zmienia się gęstość ładunku powierzchniowego, a także zmienia się potencjał dzeta. Wpływa to na uwalnianie związków bioaktywnych z kompozytów z acai.

Nanostrukturalne mieszanki kompozytowe na bazie gliny różowej z głównymi fazami krystalicznymi α -kwarc i kaolinitu z dodatkiem hydroksyapatytu, nanokrzemionki i proszku akailowego (30% mas.) pozostają porowate, podobnie (lub mocniej) do wyjściowej gliny różowej po obróbce mechanicznej. Mieszanki zachowują głównie cechy morfologiczne i teksturalne składników dzięki obróbce mechanicznej w temperaturze pokojowej dla powietrznie suchych proszków przy stosunkowo niskim obciążeniu.

Ilości wody (adsorbowanej z powietrza) zawartej w składnikach hydrofilowych mogą sprzyjać efektowi rozmazywania przydatnemu do reorganizacji nanostrukturalnych agregatów i aglomeratów agregatów. W przypadku większości mieszanek właściwości teksturalne są lepsze niż w przypadku samej gliny różowej. Badania potwierdzają pozytywne efekty niewielkich dodatków nanokrzemionki i nanostrukturalnego hydroksyapatytu (5–10% mas.) w kilku aspektach, w tym w bioaktywności kompozytów. Dla zaproponowanych materiałów kompozytowych glina / nanokrzemionka/surowce roślinne/hydroksyapatyt zbadano wskaźniki bezpieczeństwa komponentów i materiałów kompozytowych. Możliwość ich zastosowania w kosmetyce jest uzasadniona. Hipoalergiczność wszystkich badanych systemów została potwierdzona. Badania kinetyczne uwalniania SBC (z acai w kompozytach) mogą być wykorzystane jako czynnik regulujący kierunek działania prewencyjnego kosmetyków. Uwalnianie cyjanidyno-3,5-diglikozydu (antocyjanów) jako związku bioaktywnego jest większe w przypadku kompozytów niż w przypadku acai z samą gliną różaną. Kompozyty z gliną/nanokrzemionką/surowcami roślinnymi/hydroksyapatytem można uznać za lepsze układy kosmetyków i preparatów leczniczych niż sama glina różowa, ponieważ kontrola cech morfologicznych, elektrochemicznych i teksturalnych kompozytów pozwala na zapewnienie odpowiedniej aktywności układów.

Do oceny toksyczności otrzymanych produktów opracowano i zastosowano program „Rana”. Ocena produktów odbywa się według trzech wskaźników: rakotwórczości, toksyczności dla rozwoju i układu rozrodczego, alergii i immunotoksyczności (zielony - od 1 do 33, żółty - od 34 do 77, czarny - od 78 do 100).

Otrzymane materiały mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w medycynie i kosmetyce. Opracowano receptury past i kremów do zębów. Badano właściwości organoleptyczne i użytkowe past i kremów do zębów. Okres trwałości pasty został wydłużony z 12 do 36 miesięcy dzięki zoptymalizowanemu składowi oraz wprowadzeniu materiałów kompozytowych o właściwościach antibakteryjnych.

9. Bibliografia

1. Технологія лікувально-косметичних засобів: навчально-методичний посібник для студентів медичний вузів денної та заочної форми навчання (для самостійної роботи за умов дистанційного навчання) / І. Ю. Борисюк, Н. С. Фізор, І. П. Валіводзь, А. С. Акішева. – Одеса : ОНМедУ, 2020. – 52 с. *Technologia produktów leczniczych i kosmetycznych: podręcznik dydaktyczny i metodyczny dla studentów stacjonarnych i niestacjonarnych uczelni medycznych (do samodzielnej pracy w warunkach kształcenia na odległość) / I. Yu. Borysyuk, N. S. Fizor, I. P. Valivodz, A S. Akiszewa.* – Odessa: ONMedU, 2020. – 52 s.
2. Smoilovska G.P., Khortetska T.V., Maliugina O.O., Fukleva L.A. (2017). *Farmatsevtichna tekhnolohiya [Pharmaceutical Technology]. Zaporizhzhia: Zaporizhzhya State Medical University (in Ukraine), pp. 100.*
3. Ukrhealth (2017) *Zubnyy poroshok – korist' i shkoda [Toothpowder – benefits and harm]. Available at: <https://ukrhealth.net/zubnij-poroshok-korist-i-shkoda/>.*
4. O. Hudz, O. Royik, V. Palyukh, V. Sikalov, N. Stepanets, O. Khudaykulova, O. Chekmenova, N. Shashlo (2006). DSTU 2472:2006 «Produktsiya parfumerno-kosmetychna. Zubnyy poroshok». *Terminy ta vyznachennya ponyat' [National Standard of Ukraine 2472:2006 «Perfume and cosmetic products. Tooth powder». Terms and definitions]. Available at: http://ksv.do.am/GOST/DSTY_ALL/DSTY1/dsty_2472-2006.pdf.*
5. Kirk-Othmer. *Chemical Technology of Cosmetics.* - Wiley & Sons, Incorporated, John. – 2012. – p.823.
6. Stigter D. *Micelle formation by ionic surfactants. I. Two phase model, Gouy-Chapman model, hydrophobic interactions // J Colloid Interface Sci. 1974, 47, №2.- P. 473-482.*
7. *Handbook of formulating dermal applications : a definitive practical guide / edited by Nava Dayan. – Beverly, cop. 2017, 683 p.*
8. *Pharmaceutical suspensions : from formulation development to manufacturing /Alok K. Kulshreshtha, Onkar N. Singh, G. Michael Wall, editors.- New York : Springer, 2010.- 327p.*
9. A. Pardeshi. *Review On Formulation Of Suspension. 2023 JETIR January 2023, Volume 10, Issue 1, p.497-500*
10. Mathews BA, Rhodes CT. *Use of the Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek theory to interpret pharmaceutical suspension stability. Journal of Pharmaceutical Sciences. 1970;59:521-525*
11. Viseras C, Aguzzi C, Cerezo P, Lopez-Galindo A. *Uses of clay mineral in semisolid health care and therapeutic products. Applied Clay Science. 2007;36:37-50*
12. Урьев Н.Б. *Физико-химическая основа технологии дисперсных систем и материалов.-М. :Химия, 1988.-256* 12. Uriew N.B. *Fizyczne i chemiczne podstawy technologii układów rozproszonych i materiały.-М. : Chemia, 1988.-256*
13. Ребиндер П.А. *Физико-химическая механика дисперсных структур.-М.: Наука, 1966.-390с. Rebinder PA Mechanika fizyczna i chemiczna struktur rozproszonych.-М.: Nauka, lata 1966-390*
14. Ребиндер П.А. *Физико-химическая механика.-М.: Знание, 1958.- 64с. Rebinder P.A. Fizyko-chemiczna mechanika.-М.: Wiedza, 1958.- 64p.*

15. Ребиндер П.А. Физическая химия дисперсных систем.-Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004.-76С. Rebinder PA Chemia fizyczna układów rozproszonych.-Krasnojarsk: GUTsMiZ, 2004.-76С
16. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем.-М.: Химия, 1973.- 150с. Zontag G., Strengge K. Koagulacja i stabilność układów dyspersyjnych.-М.: Chemistry, 1973.- 150s
17. Савочкина Т.В. Структурообразование в гидрозольях кремнезема.- Дис. канд.хим.наук.-М., 1981.-161 с. Savochkina T.V. Tworzenie struktury w hydrosolach krzemionkowych - Dis. Kandydat Nauk Chemicznych - М., 1981.-161 s.
18. Титкова Л.В. Вязкостные свойства растворов полимеров и получаемые из них аэрогели: Дис. канд.хим.наук.-М.: Моск. инс-т нефтехимии им.Топчиева, 1968.-156с. Titkova L.V. Właściwości lepkościowe roztworów polimerów i otrzymany z nich aerożeli: Dis. Kandydat Nauk Chemicznych-М.: Mosk. Instytut Petrochemii im. Topchieva, 1968.-156р.
19. Яременко З.М. Агрегативные процессы в полимерсодержащих дисперсных системах: Дис. профес. хим.наук.-Львов, 1991.- 521с. Jaremenko Z.M. Procesy agregacyjne w układach zdyspergowanych zawierających polimery: Diss. prof. nauki chemiczne - Lwów 1991. - 521 s
20. Чернышева Р.И. Физико-химическое исследование полимерных эмульсий образованных растворами несовместимых полимеров: Дис. канд.техн.наук.-Донецк, 1981.-155с. Czernyszewa R.I. Fizyko-chemiczne badanie emulsji polimerowych utworzonych z roztworów niekompatybilnych polimerów: Cand. Kandydat Nauk Technicznych - Donieck, 1981.-155р.
21. Пилат Т.Л., Иванов А.А. Биологически активные добавки к пище, теория, производство, применение.-М.: Аваллон, 2002.-710с. Piłat T.L., Iwanow A.A. Biologicznie aktywne suplementy diety, teoria, produkcja, zastosowanie.-М.: Avallon, 2002.-710s
22. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии.-Л.: Ленинградское отделение: Химия, 1974.-3 51с. Friedrichsberg D.A. Kurs chemii koloidalnej.-L.: Filia Leningradzka: Chemia, 1974.-3 51s.
23. Основы косметической химии Функциональные ингредиенты и биологически активные вещества. Том 2. Ред. Пучкова Т.В. -М.: ООО «Школа косметических химиков», 2017. 336 стр Podstawy chemii kosmetycznej Składniki funkcjonalne i substancje biologicznie czynne. Tom 2. wyd. Puchkova T.V. -М .: LLC „Szkoła chemików kosmetycznych”, 2017. 336 s.
24. Пучкова Т. В. .Энциклопедия ингредиентов для косметики и парфюмерии, 2-е изд.- Москва: Школа косметических химиков, 2015-408с. Puchkova T. V. Encyklopedia składników kosmetyków i perfum, wyd. 2 - Moskwa: Szkoła chemików kosmetycznych, 2015-408s
25. M.I. Carretero, M. Pozo Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients // Applied Clay Scienceю 2010. V.47. P. 171–181, doi:10.1016/j.clay.2009.10.016;
26. A. Lopez-Galindo, C. Viseras PHARMACEUTICAL AND COSMETIC APPLICATIONS OF CLAYS. in Clay Surfaces: Fundamentals and Applications / F.Wypych and K.G. Satyanarayana (editors) / P. 268-289

27. I, Protsak, V,V, Paientko, O,I, Oranska, Yu,I, Gornikov, P,A, Prokhnenko, S,A, Alekseev, L,M, Babenko, N,A, Liedienov, A,V, Pashchenko, G,G, Levchenko, V,M, Gun'ko, Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects* 586 (2020) 124238 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124238> (IF = 3,131)
28. Паєнтко В.В.Б Матковський О.К. Глинисті мінерали як компоненти косметичних засобів//Научное окружение современного человека: Экономика, Менеджмент, Медицина и фармацевтика, Химия, Биология, Сельское хозяйство, География и Геология.-Одесса,2018-С.98-105. Payentko V.V.B Matkovskiy O.K. Minerality ilaste jako składniki kosmetyków // *Środowisko naukowe współczesnego człowieka: ekonomia, zarządzanie, medycyna i farmacja, chemia, biologia, rolnictwo, geografia i geologia.*-Odessa, 2018-P.98-105
29. Баррет-Хилл Ф. Косметическая химия для косметологов и дерматологов.-М.: ООО ИД «Косметика и медицина»,2017-232с. Barret-Hill F. Chemia kosmetyczna dla kosmetologów i dermatologów.-М .: Wydawnictwo LLC „Kosmetyki i medycyna”, 2017-232p.
30. Bassma Abbas Abdel Majeed, Raheem Jameel Mubseen. Adsorption of Mefenamic Acid From Water by Bentonite Poly urea formaldehyde Composite Adsorbent. *Journal of Engineering Volume 23, July 27, Number 7- P. 50-78*
31. Jacob Teunis (Theo) Klopprogge, Hyman Hartman. Clays and the Origin of Life: The Experiments, p. 1-54, <https://doi.org/10.3390/life12020259>
32. П.И. Пилов, Л. Ж.Горобец, Т.Ю. Машкова, Технология получения микроталька из сырья Украины// Збагачення корисних копалин, 2018. Вып.69(110)-С.3-13. PI Pilov, L. Zh. Gorobets, T. Yu. Maszkowa, Technologia otrzymywania mikrotalku z surowców Ukrainy // *Kolekcja brązowych kopalin*, 2018. Wydanie 69(110)-С.3-13
33. Золотарьова О.В. Дослідження умов процесу одержання крейди високої чистоти// ВІСНИК СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ імені Володимира Даля № 3 (244) 2017-С.59-62 Zolotariowa O.V. Badanie uwarunkowań procesu otrzymywania kredy wysokiej czystości// *BIULETYN UNIWERSYTETU NARODOWEGO WSCHODNIEJ UKRAINY im. Wołodymyra Dahla nr 3 (244) 2017- P.59-62*
34. Вшивков, А. А. Основы косметической химии : учеб. пособие / А. А. Вшивков ; Рос. гос. проф.-пед. ун-т, Урал. отд-ние Рос. акад. образования. - Екатеринбург : Рос. гос. проф.-пед. ун-та, 2005. - 429 с. Vshivkov, A. A. Podstawy chemii kosmetycznej: podręcznik. zasilak / AA Vshivkov; Ros. państwo prof.-ped. un-t, Ural. Departament Ros. Edukacja akademicka. - Jekaterynburg: Ros. państwo prof.-ped. un-ta, 2005. - 429 s.
35. Эрнандес Е.И., Юцковская Я.А. НОВАЯ КОСМЕТОЛОГИЯ. Основы современной косметологии. 2-е издание, М.: ООО «ИД «Косметика и медицина», 2019. — 500 с. Hernandez E.I., Yutskovskaya Ya.A. NOWA KOSMETOLOGIA. Podstawy

- współczesnej kosmetologii. Wydanie 2, M.: LLC „ID” Kosmetyki i medycyna”, 2019 r. - 500 s.
36. Марголина А. А. Новая косметология / А. А. Марголина, Е.И. Эрнандес, О. Э. Зайкина. – Москва : ООО «Фирма КЛАВЕЛЬ», 2001. – 204 с. Margolina A. A. Nowa kosmetologia / A. A. Margolina, E.I. Hernandez, O.E. Zaykina. - Moskwa: Firma CLAVEL LLC, 2001. – 204 s.
 37. Марголина А. А. Новая косметология. Том I. А. А. Марголина, Е. И. Эрнандес. – Москва : ООО «ФирмаКЛАВЕЛЬ», 2005. – 424 с. Margolina A. A. Nowa kosmetologia. Tom I. AA Margolina, EI Hernandez. - Moskwa: FirmaKLAVEL LLC, 2005. - 424 s.
 38. Проценко Т. В. Косметическая химия / Т. В. Проценко, Я. А. Гончарова. – Донецк : ИД «Кальмиус», 2003. – 144 с. Protsenko T. V. Chemia kosmetyczna / T. V. Protsenko, Ya. A. Goncharova. - Donieck: Wydawnictwo "Kalmius", 2003. - 144 s.
 39. M.I. Carretero, M. Pozo Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients // Applied Clay Science. 2010. V. 47. P. 171–181, doi:10.1016/j.clay.2009.10.016;
 40. V. Paientko Improved Detergent Shampoo with Clay Minerals// International forum “Cosmetics Ukraine”, 1-2 June 2017. P.63
 41. V. Bertolino [et al.] Biopolymer-Targeted Adsorption onto Halloysite Nanotubes in Aqueous Media // Langmuir. 2017. V. 33 (13). P. 3317–3323.
 42. N. Joshi, K. Rawat, H.B. Bohidar Characterization of microstructure, viscoelasticity, heterogeneity and ergodicity in pectin–laponite–CTAB–calcium nanocomposite hydrogels // Carbohydrate Polymers. 2016. V. 136. P. 242–249.
 43. Jiang [et al.] Use of ionic monomers to prepare halloysite polymer nanocomposites with reinforced mechanical performance // Applied Clay Science. 2017. V. 141. P. 248–256
 44. F. Song [et al.] Viscoelastic and fractal characteristics of a supramolecular hydrogel hybridized with clay nanoparticles // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2010. V. 81. P. 486–491.
 45. V. Bertolino [et al.] Effect of the biopolymer charge and the nanoclay morphology on nanocomposite materials // J. Phys. Chem. C 2011. V. 115. P. 20491–20498.
 46. S. Jayrajsinh [et al.] Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2017. V. 39. P. 200-209.
 47. L.A.S. Rodrigues [et al.] The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013. V. 103. P. 642–651.
 48. M.J.A. Berix Encapsulation of clay through non-aqueous dispersion polymerizations // Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2002. DOI: 10.6100/IR737537
 49. C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, C. Caramella. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations // Appl. Clay Sci. 2007. V.36. P. 22–36.

50. G. Gorrasi [et al.] Controlled release mechanisms of sodium benzoate from a biodegradable polymer and halloysite nanotube composite // *Polymer International*. 2017. V.66 (5). P. 690–698.
51. F.B. Zeynabad [et al.] Design of pH-responsive antimicrobial nanocomposite as dual drug delivery system for tumor therapy // *Applied Clay Science*. 2017. V. 141. P. 23–35.
52. B.D. Kevadiya [et al.] Evaluation of clay/poly (l-lactide) microcomposites as anticancer drug, 6-mercaptopurine reservoir through in vitro cytotoxicity, oxidative stress markers and in vivo pharmacokinetics // *Coll. Surf. B: Biointerfaces*. 2013. V. 112. P. 400–407.
53. L. G. Bakre [et al.] Synthesis, Characterization, and Study of Drug Release Properties of Curcumin from Polycaprolactone /Organomodified Montmorillonite Nanocomposite // *J Pharm Innov*. 2016. V. 11. P. 300–307.
54. H. Kaygusuz, F.B. Erim Natural alginate biopolymer montmorillonite clay composites for vitamin B2 delivery // *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 2015. Vol. 30(1). P. 48–56.
55. H. Kaygusuz, F.B. Erim Alginate/BSA/montmorillonite composites with enhanced protein entrapment and controlled release efficiency // *React Funct Polym*. 2013. V. 73(11). P. 1420–1425.
56. Sh. Jain, M. Datta Montmorillonite-alginate microspheres as a delivery vehicle for oral extended release of Venlafaxine hydrochloride // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2016. V. 33. P. 149-156.
57. I. Iliescu [et al.] Montmorillonite-alginate nanocomposite beads as drug carrier for oral administration of carboplatin-preparation and characterization // *U.P.B. Sci. Bull., Series B*. 2011. V. 73(3). P. 3-16.
58. J. Roul [et al.] Rectorite Nanocomposite Beads As Drug Delivery Carrier: Intercalation and In Vitro Release of Diclofenac Sodium // *Journal of Medical and Pharmaceutical Innovation*. 2015. V. 2 (11). P. 23-27.
59. Yulin Li [et al.]. pH sensitive Laponite/alginate hybrid hydrogels: swelling behaviour and release mechanism // *Soft Matter*. 2011. V. 7. P. 6231-6238.
60. M. Gonçalves [et al.] pH-sensitive Laponite/doxorubicin/alginate nanohybrids with improved anticancer efficacy // *Acta Biomaterialia*. 2014. V. 10. P. 300–307.
61. K.-H. Liu [et al.] Drug release behavior of chitosan–montmorillonite nanocomposite hydrogels following electrostimulation // *Acta Biomaterialia*. 2008. V. 4. P. 1038–1045.
62. X. Wang [et al.] Biopolymer/montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. Article 065707 (7pp).
63. A.C. Santana [et al.] Obtaining the palygorskite: chitosan composite for modified release of 5-aminosalicylic acid // *Materials Science and Engineering C*. 2017. V. 73. P. 245–251.

64. N. Banik [et al.] Carboxymethyl chitosan-montmorillonite nanoparticles for controlled delivery of isoniazid: evaluation of the effect of the glutaraldehyde and montmorillonite // *Polym. Adv. Technol.* 2014. V. 25. P. 1580–1589.
65. B. Li, J. He, D.G. Evans, X. Duan. Enteric-coated layered double hydroxides as a controlled release drug delivery system // *Int. J. Pharmaceut.* 2004. V.287. P. 89–95.
66. M. Lezehari [et al.] Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2010. V. 366. P. 88–94.
67. G. Uyar [et al.] Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads // *React.Funct. Polymers.* 2016. V. 106. P. 1–7.
68. D.J. Sarkar, A. Singh Base triggered release of insecticide from bentonite reinforced citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel composites // *Carbohydrate Polymers.* 2017. V. 156. P. 303–311.
69. M. A. Mballa Mballa [et al.] Encapsulation of non-chemically modified montmorillonite clay platelets via emulsion polymerization // *Colloid Polym Sci.* 2013. V. 291. P. 501–513.
70. W.A.K. Mahmood [et al.] Nanoencapsulation of montmorillonite clay within poly(ethylene glycol) nanobeads by electrospraying // *Journal of Applied Polymer Science.* 2017. V.134 (28). doi: 10.1002/app.45048. W.A.K. Mahmood [et al.] Nanoencapsulation of montmorillonite clay within poly(ethylene glycol) nanobeads by electrospraying // *Journal of Applied Polymer Science.* 2017. V.134 (28). doi: 10.1002/app.45048.
71. Biedrzycka, A.; Skwarek, E.; Urban, M.H. Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications. *Advances in Colloid and Interface Science* 2021, 291, 102401
72. V.V. Paientko, A.K. Matkovsky, L.M. Babenko, O.I. Oranska1, I.M. Chyrkov, V.M. Gun'ko, Composite fillers based on clay/nanosilica blends for cosmetic applications, Conf. Proc. “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, 15-17 May, 2019, Kyiv, Ukraine, p. 136.
73. V.V. Paientko, E. Skwarek, D. Sternik, V.I. Kulikouskaya, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, A.K. Matkovsky, E.M. Pakhlov, V.M. Gun'ko, Powdered delivery composites on the base of bee pollen and kaolin clays, XVI Ukrainian-Polish Symposia on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application, Abstracts, August 28-31, 2018, Lublin, Poland, p. 112.
74. E. Skwarek, V.V. Paientko, E. Broda, O. Goncharuk, W. Janusz, V.M. Gun'ko, Study of the grain size and zeta potential of selected clays alone and in the blends with nanosilica A-300, Conf. Proc. “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, 15-17 May, 2019, Kyiv, Ukraine, p. 177.
75. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.

76. A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surface*, Sixth edition, Wiley, New York, 1997.
77. V.M. Gun'ko, Composite materials: textural characteristics, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 444–454, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.055>.
78. S.W. Provencher, A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations, *Comp. Phys. Comm.* 27 (1982) 213-227.
79. V.M. Gun'ko, V.V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena*, CRC Press, Boca Raton, 2013
80. A.P. Legrand (Ed.), *The surface properties of silicas*, Wiley, New York, 1998.
81. S.S. Hou, F.L. Beyer, K. Schmidt-Rohr, High-sensitivity multinuclear NMR spectroscopy of a smectite clay and of clay-intercalated polymer, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 22 (2002) 110–127, <http://dx.doi.org/10.1006/snmr.2002.0075>.
82. J. Grandjean, Solid-state NMR study of modified clays and polymer/clay nanocomposites, *Clay Minerals* 41 (2006) 567-586, <http://dx.doi.org/10.1180/0009855064120206>.
83. S. Olejniczak, S. Kaźmierski, P.K. Pallathadka, M.J. Potrzebowski, A review on advances of high-resolution solid-state NMR spectroscopy in structural studies of polymer/clay nanocomposites, *Polimery* 52 (2007) 713-721.
84. M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón, High-resolution ^1H MAS NMR spectra of 2 + 1 phyllosilicates, *Chem. Comm.* 1 (2000) 37–38.
85. J. Fafard, V. Terskikh, C. Detellier, Solid-state ^1H and ^{27}Al NMR studies of DMSO-kaolinite intercalates, *Clays and Clay Minerals* 65 (2017) 206-219, <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2017.064060>.
86. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
87. V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.I. Zarko, O.V. Goncharuk, E.M. Pahklov, J. Skubiszewska-Zięba, J.P. Blitz, Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides, *Adv. Colloid Interface Sci.* 235 (2016) 108–189, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.003>

88. V.M. Gun'ko, V.V. Turov, E.M. Pakhlov, T.V. Krupska, B. Charmas, Effect of water content on the characteristics of hydro-compacted nanosilica, *Appl. Surf. Sci.* 459 (2018) 171–178, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.213>
89. J.J.P. Stewart, MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, web: [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net). Aug. 22, 2019.
90. J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *J. Mol. Mod.* 19 (2013) 1-32.
91. G.A. Zhurko, D.A. Zhurko, Chemcraft (version 1.8, build b562a), 2019, <http://www.chemcraftprog.com>.
92. M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Chem. Inf.* 4 (17) (2012) 1-17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
93. A. Wellburn, The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution, *J. Plant Physiol.* 144 (1994) 307—313, [http://dx.doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81192-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81192-2).
94. P.M. Griffin, R.V. Tauxe, The epidemiology of infections caused by *Escherichia coli* O157:H7, other enterohemorrhagic *E. coli*, and the associated hemolytic uremic syndrome. *Epidemiol Rev.* 13 (1991) 60-98. DOI: 10.1093/oxfordjournals.epirev.a036079.
95. Y.-W. Tang, M. Sussman, D. Liu, I. Poxton, J. Schwartzman (Eds.) *Molecular Medical Microbiology* (Second Edition), Academic Press, Amsterdam, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397169-2.00125-6>.
96. J.V. Ashurst, A. Dawson, *Klebsiella Pneumonia*, StatPearls Publishing, Treasure Island (FL), 2019.
97. K.D. Buchan, S.J. Foster, S.A. Renshaw, Staphylococcus aureus: setting its sights on the human innate immune system, *Microbiology* 165 (2019) 367–385. DOI 10.1099/mic.0.000759.
98. A.A. Markovskaya, Optimization of prophylaxis methods against fungal opportunistic infections of fauces of persons with immunodeficiency, *Adv. Medical Mycology* 14(14) (2015) 148-151 (Russ.)
99. **Paientko V, V, E, Skwarek**, D, Sternik, V,I, Kulikouskaya, OI Oranska, Gornikov Y,I,, A,K, Matkovsky, E,M, Pakhlov, V,M, Gun'ko, Preparation and properties of fillers based on clay for polymeric micro containers\\Проблеми корозійно- механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: матеріали конференції КМН-2017,-С,179-181 ISBN 978-966-02-8308-4. - ISBN 978-966-02-8308-4 (серія)
100. **Paientko V,V,, Skwarek E, Biedrzycka A., Matkovsky O.K., Oranska O.I., Gun'ko V.M., Babenko L.M.** Preparation of composition systems of controlled isolation of biologically active substances for cosmetic purposes. Біоактивні сполуки, нові

речовини і матеріали / за загальною ред. А.І. Вовка. Київ: Інтерсервіс, 2022. –С.272-274

101. **Paientko V.**, Kinash R. V., Ewa Skwarek. ” Rana” is an information system designed to store and systematize the data on (i)prescription compositions, (ii) related calculation of the production of certain cosmetics, (iii) determining their level of safety in terms of component composition, and (iv) viscosity of a final mixture. -№258(н)-ПІД-Ук2022 від 16.06.22 (**oprogramowanie**)
102. **Paientko V.V.** ,Vita Byshenko, Ewa Skwarek. Universal Product is for supervision of a body and hair -№260(н)-ПІД-Ук2022 від 23.06.22 (tajemnica handlowa)
103. **Paientko Viktoriia**, Shershenuk Ivan, Anna Deryło-Marczewska, Małgorzata Zienkiewicz-Strzałka. Organic shampoos with active nanoparticles -№261(н)-ПІД-Ук2022 від 27.06.22(know-how)
104. **Paientko V.V.**, Vita Byshenko, Ewa Skwarek Universal Cream -№262(н)-ПІД-Ук2022 від 04.07.22(tajemnica handlowa)
105. **Paientko V.V.** , Vita Byshenko, Ewa Skwarek Refulgency of Youth -№263(н)-ПІД-Ук2022 від 04.07.22(tajemnica handlowa)
106. **Paientko Viktoriia**, Gun'ko Vlad M., Anna Deryło-Marczewska, Dariusz Sternik. Effective bio-nanocomposite with pinaceous pollen and yellow clay for hair treatment - №265(н)-ПІД-Ук2022 від 14.07.22(know-how)
107. **Paientko Viktoriia**, Gun'ko Vlad M., Anna Deryło-Marczewska, Oranska Olena. Nanostructured dentifrice with improved bioavailability and clearing characteristics - №266(н)-ПІД-Ук2022 від 15.07.22(know-how)
108. **Paientko Viktoriia**, Ewa Skwarek, Adrianna Bierdzycka, Lytvinenko Yurii Composite fillers on the base of clay/nanosilica/hydroxyapatite/amber powder compositions for cosmetic using -№269(н)-ПІД-Ук2022 від 15.07.22 (know-how)
109. **Paientko Viktoriia**, Gun'ko Vlad M., Anna Deryło-Marczewska, Dariusz Sternik. Nanostructured composite with natural organic and inorganic components for effective shampoo-№270(н)-ПІД-Ук2022 від 15.07.22(know-how)

8. Tekst publikacji P1

Colloids and Surfaces A 586 (2020) 124238



Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa



Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder



I. Protsak^a, V.V. Paientko^a, O.I. Oranska^a, Yu. I. Gornikov^a, P.A. Prokhnenko^{a,b}, S.A. Alekseev^b, L.M. Babenko^c, N.A. Liedienov^{d,e}, A.V. Pashchenko^{d,e}, G.G. Levchenko^{d,e}, V.M. Gun'ko^{a,*}

^a *Chukko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Street, 03164 Kyiv, Ukraine*

^b *Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska Street, 01601 Kyiv, Ukraine*

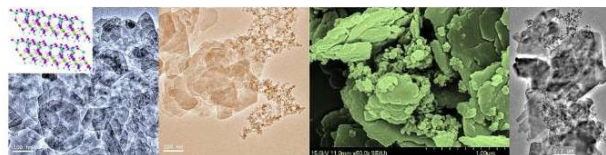
^c *M.G. Kholodny Institute of Botany, 2 Tereshchenkivska Street, 01004 Kyiv, Ukraine*

^d *State Key Laboratory of Superhard Materials, International Center of Future Science of Jilin University, 130012 Changchun, China*

^e *Donetsk Institute for Physics and Engineering Named after O.O. Galkin, NAS of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine*

GRAPHICAL ABSTRACT

Mechanical treatment of inorganic-organic blends allows one to prepare nanostructured bioactive composites



ARTICLE INFO

Keywords:

Natural nanostructured materials
Kaolinite-based clays
Fumed silica
Neem leaf powder
Nanostructured blends
Bioactivity

ABSTRACT

To improve structural characteristics of clays and neem leaf powder (NLP)/clay composites, nanosilica was used as an addition upon mechanical treatment. This results in composites with natural nanostructured materials (NNM) possessing improved structural characteristics and bioactivity. The blends based on NNM with crystalline kaolinite alone and kaolinite/ α -quartz or calcite/ α -quartz + clay and amorphous admixtures and additions with nanosilica or nanosilica/NLP were treated in a knife mill. The materials were characterized using TEM, SEM, XRD, ^1H MAS and ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR spectroscopy, elemental analysis, nitrogen adsorption, quantum chemistry, release of bioactive components and bactericidal effects against various bacteria. There are regularities in the characteristics depending on a type of NNM, particulate morphology and textural features of solids. The morphological and structural characteristics of components slightly changed in the blends because the treatment was performed using relatively low mechanical loading. Release of chlorophyll and anthocyanins is greater for NLP/A—300/NNM composites (especially characterized by minimal confined space effects) than for NLP alone. Some clays and composites demonstrate bactericidal activity tested against four types of bacteria. The morphological, textural, and structural characteristics of the NNM/A—300 and NNM/A—300/NLP systems, as well NLP transformation into a nanostructured state, allow one to expect high activity of the composites as bioactive systems interesting for practical applications in medicine and cosmetics.

* Corresponding author.

E-mail address: vlad_gunko@ukr.net (V.M. Gun'ko).

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124238>

Received 20 September 2019; Received in revised form 12 November 2019; Accepted 15 November 2019

Available online 17 November 2019

0927-7757 / © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cheap clays and related natural nanostructured materials (NNM) are widely used in various applications in industry, medicine, cosmetics, agriculture, etc. due to their chemical compositions (typically complex, dependent on NNM origin, and including various admixtures), morphological, textural, and structural characteristics, and certain bioactivity, as well as a low cost [1–7]. The use of NNM allows producing nanostructured composites with appropriate control of practically important characteristics (morphological, structural, textural, mechanical, abrasive, thermal, etc.) of complex materials. Clays could be easily modified and mixed with other NNM, synthetic fumed metal or metalloid oxides (FMO) (e.g. fumed silica), nanostructured carbons, powdered metals, polymers, bioactive compounds (e.g. natural ones used in medical and cosmetic applications), etc. [4,6,8–28]. Note that bound water and hydrogen bonds at the interfaces of nanostructured solids play an important role that strongly affects the properties of NNM composites, FMO, natural bioactive materials, etc. [1–5,29–31]. Additionally, bound water affects structural difference between lamellar kaolinite and tubular halloysite [1–5] studied here. Many of the properties of nanostructured materials are strongly affected by a relatively great ratio of the specific surface area to volume ($S_{\text{BET}}/V_{\text{NPNP}}$) of nonporous nanoparticle (NPNP) that is much greater than that for massive particles. It is of importance that a high $S_{\text{BET}}/V_{\text{NPNP}}$ ratio enhances contribution of the interfacial effects into general characteristics and properties of all nanostructured materials. This is especially important to control the behavior of the materials in aqueous media upon, e.g., their biomedical applications.

However, for composites based on powdered NNM, there are several problems (restrictions) related to various negative effects. First, a strong diminution of the textural characteristics (S_{BET} , pore volume V_p , pore size distribution, PSD) is due to bonding/incorporation of a soft phase (e.g. polymers or low-molecular weight compounds) between solid microparticles and blocking entrances between lamellar sheets or voids between 3D nanoparticles. Second, undesirable reduction of the composite bioactivity is due to degradation of bioactive organic components caused by catalytic effects of active surface sites (mainly of acid-basic types affected by dispersion media). Third, strong bonding of active compounds by solid particles restricts desirable desorption of the compounds active only in desorbed state, etc. [1–31]. On the other side, it is possible to expect some synergetic effects on the characteristics of the nanostructured hybrid composites due to components interference and changes in the morphological and other characteristics upon composite preparation and treatments. Practically all these effects deal with the surface layers and interfacial phenomena in nanostructured materials. Therefore, the aim of this study was to elucidate changes in the morphological, textural, structural, and bioactive characteristics of a set of NNM mixed with (i) fumed silica A–300 (used as an addition to improve the textural characteristics of the systems due to interactions of spherical-like NPNP with larger NNM particles affected by mechanical loading), and (ii) fumed silica/ neem leaf powder (NLP) considered as a bioactive composition, which can be better for practical applications than NLP alone [32–34]. One can assume that A–300 and NLP could give the opposite effects (positive and negative, respectively) on the textural characteristics of the composites due to their morphological and structural features. Fumed silica A–300 is composed of NPNP (5–12 nm, average diameter $d \approx 9.2$ nm, $S_{\text{BET}} \approx 300$ m²/g), which form aggregates (50–1000 nm in size) and loose agglomerates of aggregates (> 1 μm in size) at a low bulk density ($\rho_b \approx 0.04$ – 0.06 g/cm³) of the powder. Fumed silica can be considered as a soft matter possessing a relatively low chemical (especially catalytic) activity that is of importance for its biomedical applications [35–39]. Note that the neem (mainly leaves and flowers) products are frequently used in medicine and cosmetics as bioactive (antioxidant, anticancer) preparations [40], and dry powdered neem leaves are used in this study.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Eight ground NNM based on kaolinite and calcite with various admixtures (commercial and certified at “Mel–OK”, Kyiv, Ukraine) were used in this study: (i) “black clay” (Carpathian region, labeled as Sa1 including crystalline α -quartz, CaCO₃, and smectite with amorphous carbon (coal) and other components, see Tables S1 and S2 in Electronic Supplementary Material (ESM) file); (ii) “grey clay” (Dashukovskoe deposit, Sa2, calcite, α -quartz and clays admixtures); (iii) “green clay” (Azov region, Sa3, main phases are CaCO₃, α -quartz and clays admixtures); (iv) “blue clay” (Crimea region, Sa4, α -quartz, CaCO₃, and clays admixtures); (v) kaolin clay (Azov region, Sa5, mainly kaolinite and small admixtures with α -quartz and clays, e.g. muscovite/illite); (vi) “white clay” (Azov region, Sa6, lamellar kaolinite particles and 7A-halloysite nanotubes with admixtures); (vii) “yellow clay” (Crimea region, Sa7, mainly kaolinite and admixtures with α -quartz and muscovite/illite); and (viii) “blue-white clay” (Azov region, Sa8, kaolinite/ α -quartz and admixtures). All NNM include not only crystalline but also amorphous components of different origin. Note that samples 1–4, containing α -quartz/calcite (and amorphous CaCO₃) and clays admixtures or even coal (black clay), are named as NNM, as well clay samples 5–8 based on kaolinite with certain crystalline and amorphous admixtures. Fumed nanosilica A–300 (Pilot plant of Chuiko Institute of Surface Chemistry, Kalush, Ukraine) was used as a textural addition (3 wt.%) to NNM (sample labels SaXa). Neem leaf powder, NLP (*Azadirachta indica*, Yogi Globals) was used as a bioactive addition (25 wt.%) to the NNM/A–300 blends (sample labels SaXb). To carefully mix all the powders but with no strong mechanical loading, they were treated in a knife mill (250 W) for 3 min at room temperature [32–34]. Some additional information on the samples studied is in ESM file. The results of chemical analyses of the samples (see details in Tables S1 and S2) demonstrate a complex composition of all NNM (and composites) with various main and admixture phases (with aluminosilicates, silica, CaCO₃, various metal oxides, carbon, etc.) including various crystalline and amorphous structures.

2.2. Transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy

A TEM (Figs. 1, S1–S3) study was performed using a TECNAI G2 F30 microscope (FEI–Philips, Holland) at an operating voltage of 300 kV. The powder samples were added to acetone (chromatographic grade) and sonicated. A drop of the suspension was then deposited on a copper grid covered by a thin carbon film. After acetone evaporation, sample particles remained on the film were studied with TEM.

A SEM (Figs. 2 and S4–S8) study of dried powders was performed using a FE–SEM (Hitachi S–4700, Japan) or a FEI Scios DualBeam (ThermoFisher, USA) at an operating voltage of 2 or 15 kV at the magnification range of $\times 5000$ – $\times 100000$, and a SEM FEI Magellan 400 (5 kV) with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) module (Table S2).

2.3. Textural characteristics

To estimate the textural characteristics of samples degassed at 383 K for 12 h (Table 1), low-temperature (77.4 K) nitrogen adsorption–desorption isotherms (Fig. S9 in ESM) were recorded using a Micromeritics ASAP 2460 adsorption analyzer. The specific surface area (Table 1, S_{BET}) was calculated according to the BET method [41]. The total pore volume (Table 1, V_p) was evaluated from the nitrogen adsorption at $p/p_0 \approx 0.98$ – 0.99 , where p and p_0 are the equilibrium and saturation pressure of nitrogen at 77.4 K, respectively [42]. The nitrogen desorption data were used to compute the pore size distributions (PSD, differential $f_p(R) \sim dV_p/dR$ and $f_s(R) \sim dS/dR$) using a self-consistent regularization (SCR) procedure [43] under non-negativity

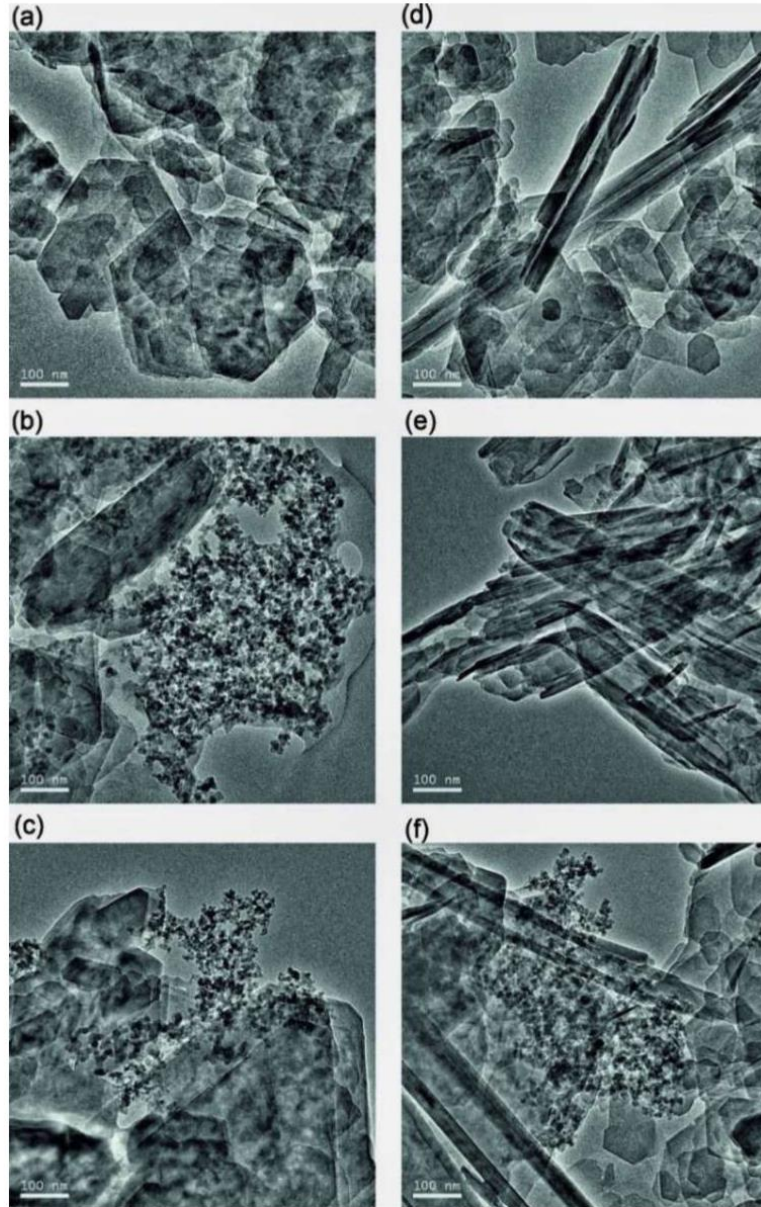


Fig. 1. TEM images of (a–c) black clay (a) alone (Sa1), and with (b) A–300 (Sa1a), (c) A-300/neem (Sa1b); and (d–f) white clay (d) alone (Sa6), and with (e) A–300 (Sa6a), (f) A-300/neem (Sa6b) (scale bar 100 nm) (in Figs. b, c, and f, aggregates of silica NPNP are well observed).

condition ($f_v(R) \geq 0$ at any pore radius R) at a fixed regularization parameter $\alpha = 0.01$ [44] (Fig. 3). A complex pore model was applied with slit-shaped (S) and cylindrical (C) pores and voids (V) between spherical NPNP (silica or/and alumina or carbon (black clay) or carbohydrate polymers (neem)) packed in random aggregates (SCV/SCR method) [43]. Note that the surface structure (see Fig. 4) can affect the interactions of nitrogen molecules with a solid surface. Therefore, in the

SCV/SCR method, the corresponding parameters of silica, alumina, carbon, and carbohydrate polymer were used in the integral equations. The differential PSD with respect to the pore volume $f_v(R) \sim dV/dR$, $\int f_v(R)dR \sim V_p$ were recalculated to incremental PSD (IPSD) at $\Phi_v(R_i) = (f_v(R_{i+1}) + f_v(R_i))(R_{i+1} - R_i)/2$ at $\Sigma\Phi_v(R_i) = V_p$. The $f_v(R)$ and $f_s(R)$ functions were also used to calculate contributions of nanopores (V_{nano} and S_{nano} at radius in the range $0.35 \text{ nm} < R < 1 \text{ nm}$), mesopores

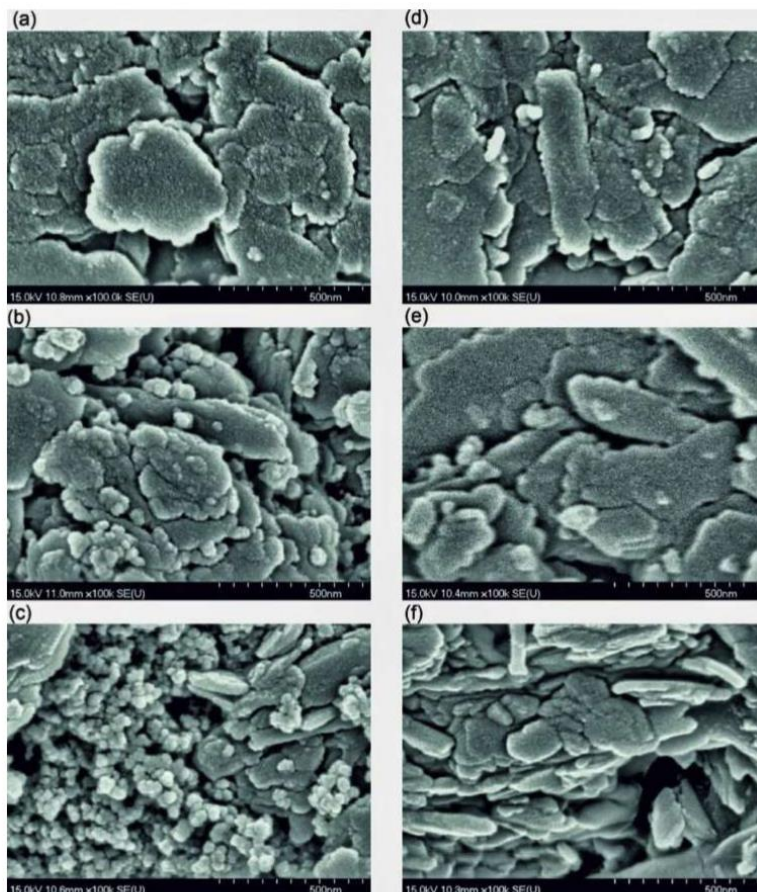


Fig. 2. SEM images of (a–c) black clay (a) alone (Sa1), and with (b) A–300 (Sa1a), (c) A-300/neem (Sa1b); and (d–f) white clay (d) alone (Sa6), and with (e) A–300 (Sa6a), (f) A-300/neem (Sa6b) (scale bar 500 nm).

(V_{meso} and S_{meso} at $1 \text{ nm} < R < 25 \text{ nm}$), and macropores (V_{macro} and S_{macro} at $25 \text{ nm} < R < 100 \text{ nm}$) [39,43]. The average values of the pore radii were determined with respect to the pore volume ($X = V$) and the specific surface area ($X = S$), respectively, as the corresponding moments of the distribution functions $\langle R_X \rangle = \frac{\int_{R_{\text{min}}}^{R_{\text{max}}} R f_X(R) dR}{\int_{R_{\text{min}}}^{R_{\text{max}}} f_X(R) dR}$. Some details of the textural characterization are described in ESM file. Additionally, non-local density functional theory (NLDF, Quantachrome software, with a model of cylindrical pores in silica) method was used to calculate the differential PSD (Fig. S10).

2.4. X-ray powder analysis

X-ray diffraction (XRD) patterns (Figs. 5 and S11–S21) were recorded over the range of $2\theta = 4\text{--}80^\circ$ (and $1.5\text{--}15^\circ$ for selected samples) at 0.05° step using a DRON-4-07 (Burevestnik, St. Petersburg) diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) radiation and a Ni filter. Analysis of the crystalline structure was carried out using the JCPDS Database (International Center for Diffraction Data, PA, 2001). Crystallite sizes were estimated according to the Scherrer equation.

2.5. ^1H MAS and ^{29}Si CP/MAS NMR spectroscopy

Solid-state ^1H magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) spectra (Fig. S22) were recorded using an Agilent DD2 600 MHz NMR spectrometer (Agilent, USA, magnetic field strength 14.157 T) at a resonance frequency of 599.72 MHz. The powder samples were placed into a zirconia rotor of 4.0 mm o.d. (outer diameter). The spectra were recorded at a spinning speed of 8 kHz, with a recycle delay of 5 s. Adamantane and tetramethylsilane (TMS) were used as the references of the chemical shift of the proton resonance (δ_{H}).

Solid-state ^{29}Si cross-polarization (CP)/MAS NMR spectra (Fig. 6) were recorded using an Agilent DD2 600 MHz NMR spectrometer (Agilent, USA, magnetic field strength 14.157 T) at resonance frequency of 199.13 MHz for ^{29}Si using CP/MAS and high-power ^1H decoupling. The powder samples were placed in a pencil-type zirconia rotor of 4.0 mm o.d. The spectra were obtained at a spinning speed of 8 kHz ($4 \mu\text{s}$, 90° pulses), a 2 ms CP pulse, and a recycle delay of 3 s. The ^{29}Si signal of TMS was used as the reference of the chemical shift of the ^{29}Si resonance. Note that the ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of silica and related materials are very informative with respect to state not only of the bulk but also of a surface of materials [36,39,45–47], especially in combination with the ^1H MAS NMR spectra [48,49]. Clear, these analyses

Table 1
Textural characteristics of clays alone and with addition of nanosilica A–300 (3 wt.%) and A–300 (2.3 wt.)/NLP (25 wt.%) (SCV/SCR method).

No	Composition	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{DFT,cyl}}$ (m^2/g)	S_{nano} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	S_{macro} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{nano} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{macro} (cm^3/g)	$\langle R_V \rangle$ (nm)	$\langle R_S \rangle$ (nm)	D_f	c_{alt}	c_{cyl}	c_{void}
Sa1	“Black clay”	83	94	27	54	2	0.170	0.012	0.106	0.052	23.21	4.04	2.6625	0.438	0.251	0.311
Sa1a	+A–300	80	75	15	62	3	0.181	0.007	0.104	0.070	27.06	4.98	2.6106	0.449	0.232	0.318
Sa1b	+A–300/NLP	63	58	8	53	2	0.143	0.005	0.098	0.041	21.91	4.89	2.6152	0.426	0.247	0.327
Sa2	“Grey clay”	33	43	12	20	1	0.051	0.006	0.027	0.019	23.74	3.07	2.7623	0.364	0.277	0.360
Sa2a	+A–300	31	36	7	22	2	0.075	0.003	0.033	0.040	29.52	5.26	2.7026	0.229	0.467	0.304
Sa2b	+A–300/NLP	13	13	2	10	1	0.048	0.001	0.023	0.023	30.06	7.74	2.6417	0.373	0.298	0.329
Sa3	“Green clay”	31	39	10	20	1	0.045	0.005	0.026	0.014	21.55	2.86	2.7622	0.354	0.261	0.386
Sa3a	+A–300	37	41	7	28	2	0.084	0.003	0.038	0.044	30.32	5.26	2.6643	0.245	0.459	0.296
Sa3b	+A–300/NLP	15	14	2	12	1	0.054	0.001	0.025	0.029	32.46	7.66	2.5839	0.293	0.312	0.395
Sa4	“Blue clay”	25	28	4	21	1	0.044	0.002	0.029	0.012	20.65	3.43	2.7059	0.429	0.239	0.332
Sa4a	+A–300	37	28	2	33	2	0.092	0.001	0.050	0.041	30.02	5.62	2.6117	0.360	0.303	0.337
Sa4b	+A–300/NLP	10	8	0	9	1	0.048	0	0.021	0.026	36.52	10.57	2.5293	0.366	0.275	0.359
Sa5	Kaolin clay	5	8	4	1	1	0.044	0.002	0.007	0.036	63.37	12.66	2.6679	0.462	0.453	0.085
Sa5a	+A–300	23	16	1	19	3	0.093	0.001	0.037	0.056	38.66	9.54	2.5512	0.438	0.257	0.305
Sa5b	+A–300/NLP	17	12	0	15	2	0.062	0	0.024	0.039	35.98	9.57	2.4933	0.460	0.153	0.387
Sa6	“White clay”	25	21	1	21	3	0.117	0.001	0.063	0.053	29.43	9.56	2.5242	0.337	0.328	0.335
Sa6a	+A–300	42	32	1	38	3	0.143	0.001	0.078	0.064	32.62	7.91	2.5133	0.401	0.223	0.375
Sa6b	+A–300/NLP	34	28	2	29	4	0.154	0.001	0.065	0.088	37.71	10.31	2.5326	0.362	0.286	0.352
Sa7	“Yellow clay”	11	11	4	5	2	0.068	0.002	0.024	0.043	33.78	11.69	2.5669	0.342	0.218	0.440
Sa7a	+A–300	24	20	2	20	2	0.092	0.001	0.046	0.045	31.64	8.52	2.5477	0.426	0.281	0.293
Sa7b	+A–300/NLP	18	10	0	15	2	0.077	0	0.035	0.042	34.64	10.54	2.4865	0.375	0.215	0.410
Sa8	“Blue-white clay”	35	31	2	29	4	0.175	0.001	0.105	0.069	27.05	10.48	2.5159	0.302	0.434	0.264
Sa8a	+A–300	26	31	17	6	4	0.152	0.006	0.041	0.105	42.84	10.76	2.5928	0.032	0.768	0.200
Sa8b	+A–300/NLP	21	24	6	11	4	0.120	0.002	0.040	0.077	36.31	12.37	2.5602	0.063	0.890	0.047
Sa9	A–300	294	289	44	229	16	0.850	0.023	0.567	0.259	20.41	6.14	2.6032	0.379	0.280	0.341

Note. Contributions of nano- (V_{nano} and S_{nano}), meso- (V_{meso} and S_{meso}), and macropores (V_{macro} and S_{macro}) were calculated by integration of the $f_v(R)$ and $f_s(R)$ functions at $0.35 \text{ nm} < R_{\text{nano}} < 1 \text{ nm}$, $1 \text{ nm} < R_{\text{meso}} < 25 \text{ nm}$, and $25 \text{ nm} < R_{\text{macro}} < 100 \text{ nm}$, respectively. $\langle R_V \rangle$ and $\langle R_S \rangle$ are the average pore radii calculated as a ratio of the first moment of $f_v(R)$ or $f_s(R)$ to the zero moment (integration over the $0.35\text{--}100 \text{ nm}$ range) $\langle R \rangle = \int f(R)RdR / \int f(R)dR$. D_f is the fractal dimension (Frenkel-Hill-Halsey method); c_{alt} , c_{cyl} , and c_{void} are the weight constants for pore shapes calculated using the SCV/SCR method.

become much deeper if additional methods (such as FTIR, TEM, SEM/EDS, XRD, etc.) are used in parallel.

2.6. FTIR spectroscopy

Fourier-transform infrared (FTIR) spectra (Figs. 4 and S23) were recorded in the $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ range using a Nicolet NEXUS 470 spectrometer (4 cm^{-1} step, 32 scans). Samples were stirred with KBr (1:100) and pressed in thin pellets.

2.7. Quantum chemical calculations

The δ_{H} values for water clusters (up to $100\text{H}_2\text{O}$) were calculated (using the DFT $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$ method) as the difference in the isotropic values of the magnetic shielding tensors of H atoms ($\sigma_{\text{H,iso}}$) of TMS ($\delta_{\text{H,TMS}} = 0 \text{ ppm}$) as a reference compound (e.g. $\sigma_{\text{H,iso}} = 31.40 \text{ ppm}$ for TMS by GIAO/ $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$) and a given compound using equation [50] $\delta_{\text{H}} = \frac{1}{3}\text{Tr}\sigma_{\text{H,TMS}} - \frac{1}{3}\text{Tr}\sigma_{\text{H}}$, where Tr is the trace of matrix, and σ is the tensor with nine elements. The distribution functions of the δ_{H} values were calculated using a simple equation [39] $f(\delta_{\text{H}}) = (2\pi\sigma^2)^{-0.5} \sum_j \exp[-(\delta_j - \delta_{\text{H}})^2/2\sigma^2]$, where j is a number of H atom, σ^2 is the distribution dispersion, and δ_j is the calculated value of the j -th H atom. Large structures (see ESM file) were calculated using ab initio with STO-3-G [50] and semiempirical PM7 method (MOPAC 2016 package with GPU/CUDA, v. 19.206 L) [51,52] with periodic boundary conditions (PBC). To calculate the $f(\delta_{\text{H}})$ functions using the PM7 results, a calibration function based on the mentioned above calculations of the water clusters [39] was used to describe the dependence between atomic charges q_{H} (PM7) and the δ_{H} values (GIAO/ $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$): $\delta_{\text{H}} = -27.38435372 + 83.67491184q_{\text{H}}$. Visualization of the calculated structures (Figs. S24–S27) was carried out using ChemCraft [53] or Avogadro 2 [54] program suits.

2.8. Release of bioactive compounds and bactericidal effects

Chlorophylls A and B were extracted from NLP and composites with NLP using acetone as a solvent and the release amounts (concentrations were estimated in mg/L (solution) and in mg per gram of dried NLP) were estimated according to [55]. Extinctions of the solutions were measured using a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer (optical density at $\lambda = 644$ and 662 nm for chlorophylls and 440.5 nm for carotenoids with the corresponding coefficients [55]).

To estimate the release of cyanidine-3,5-diglycoside (as a representative of anthocyanins), 1 g of a sample was placed into a flask (0.25 L), then 50 ml of an aqueous solution (1 %) of HCl was added, and it was maintained at room temperature for 1 h. The solution was centrifuged, and for the residual solution, the optical density was measured at $\lambda = 510 \text{ nm}$ using a 1 cm cell. Pure aqueous solution (1 %) of HCl was used as the reference. Each measurement was carried out by three times and the average values were obtained (Table 2).

To study the bioactivity of clays and composites (Table 3), four types of such bacteria as *Escherichia (E.) coli* [56], *Pseudomonas (P.) aeruginosa* [57], *Klebsiella (K.) pneumoniae* [58], and *Staphylococcus (S.) aureus* [59] (obtained from Gromashevskiy Institute of Epidemiology and Infectious Diseases, National Academy of Medical Sciences of Ukraine, Kyiv) were used with a method described in detail elsewhere [60] (see ESM file). A composite sample treated in an autoclave at 1.5 atm and 37°C for 1 h was suspended (10 wt.%) in 0.9 % NaCl aqueous solution. Microorganisms ($\sim 10^5$ CFU, colony-forming unit) were added to 1 ml of the suspension in a vial incubated at 37°C for 24 h. Then the sample placed (as several lines using a platinum loop of 2 mm in diameter, 5 μL) into a Petri dish with nutrient agar maintained at 37°C for 24 h. Then the numbers of colonies in different sectors of the dishes were calculated. All the measurements were triply carried out.

3. Results and discussion

NNM particles are much larger ($\sim 0.05\text{--}5.0 \mu\text{m}$, TEM and SEM

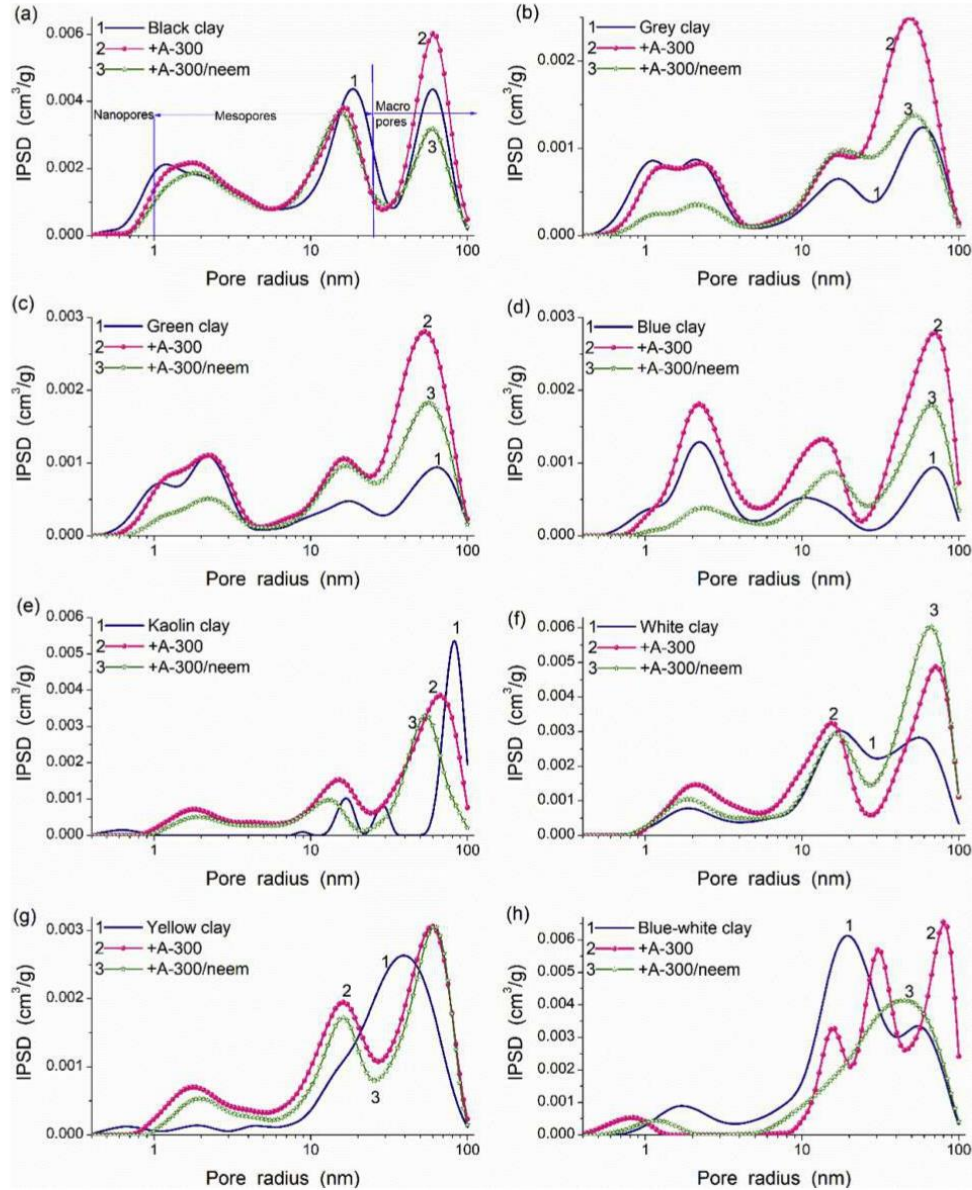


Fig. 3. Incremental PSD (SCV/SCR method) of NNM alone and with addition of A-300 or A-300/NLP for (a) black, (b) grey, (c) green, (d) blue, (e) kaolin, (f) white, (g) yellow, and (h) blue-white clays.

images, Figs. 1,2, and S1-S8, and size of crystallites, $d_{cr} = 20-60$ nm (Table S3, Figs. S11-S18), which are smaller than NNM particles due to their polycrystalline and amorphous structures including various components, Tables S1 and S2) than nanoparticles of A-300 ($d_{av} = 9.2$ nm) used as a textural addition of 3 wt.%. The sizes of polycrystalline and amorphous NNM particles (especially diatoms structures) could be in a range of microparticles $> > 100$ nm (see TEM and SEM images), *i.e.*, their sizes are larger than the d_{cr} values by one-two orders of

magnitudes. Therefore, the bulk density of NNM is much greater (*e.g.* ρ_b (g/cm^3) = 1.01 (Sa3), 1.35 (Sa4), and 0.89 (Sa8)) than that of A-300 ($\rho_b \approx 0.05$ g/cm^3) or composites (ρ_b (g/cm^3) = 0.53 (Sa4a), 0.34 (Sa8a), 0.37 (Sa1b), 0.51 (Sa3b), and 0.34 (Sa5b)). This could provide higher textural characteristics of the blends compared to NNM alone. In contrast to amorphous nanosilica, composed of spherical-like NPNP, and amorphous NLP, polycrystalline and amorphous NNM particles demonstrate various sizes and shapes such as lamellar (*e.g.* kaolinite

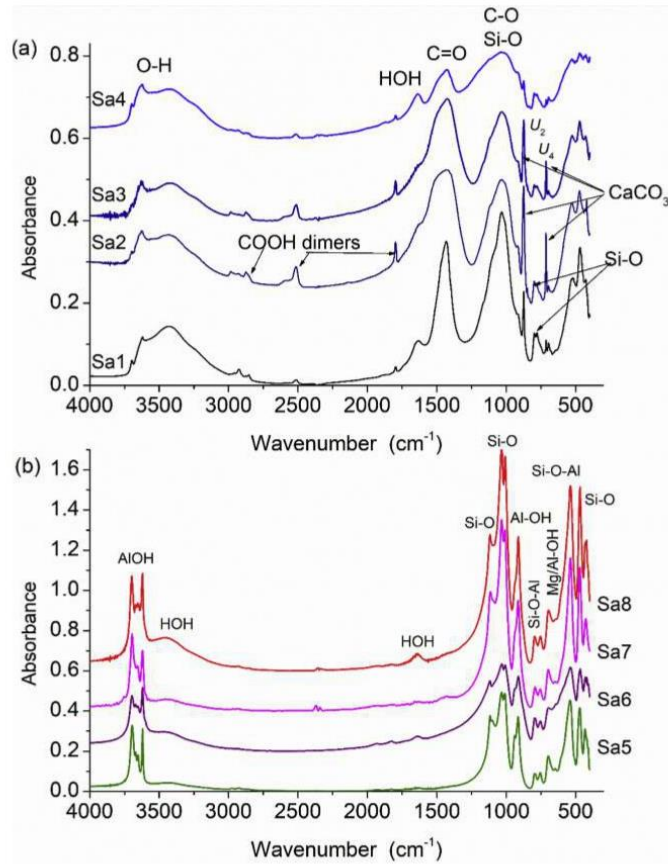


Fig. 4. FTIR spectra of NNM alone of the (a) first (samples 1–4) and (b) second (samples 5–8) series.

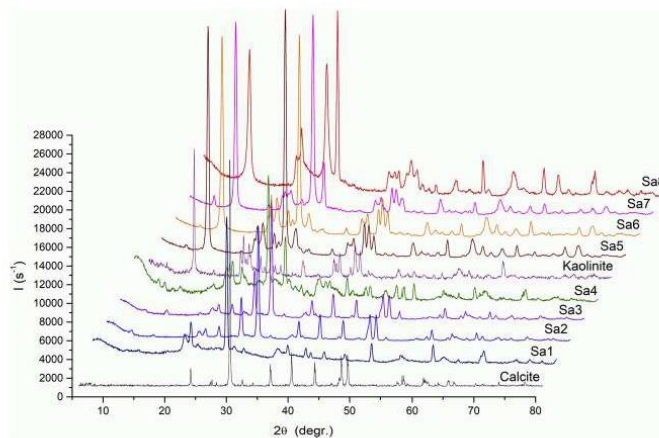


Fig. 5. Powder XRD patterns of NNM alone (curves of pure calcite and kaolinite are shown).

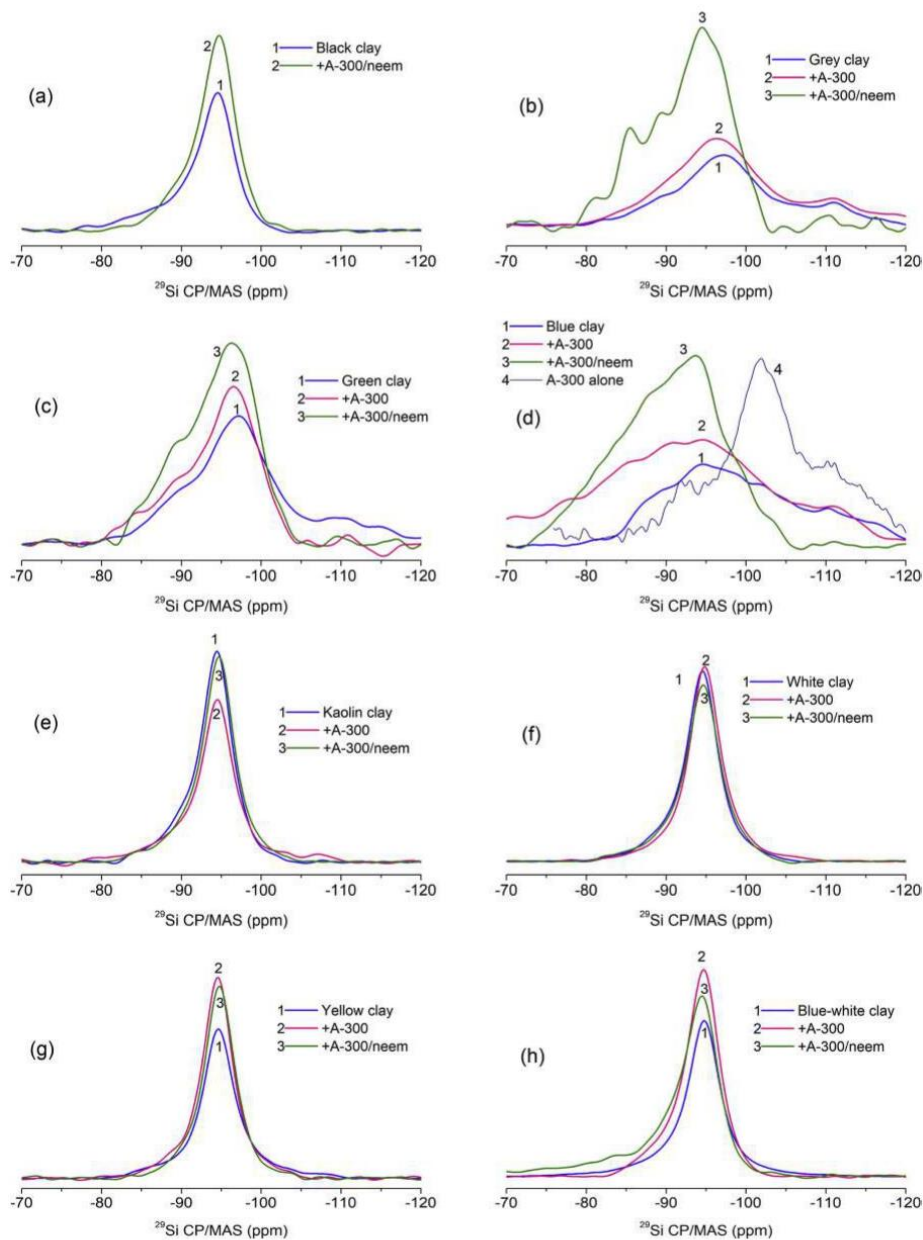


Fig. 6. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of NNM and clays alone and with addition of A-300 and A-300/NLP for (a) black, (b) grey, (c) green, (d) blue, (e) kaolin, (f) white, (g) yellow, and (h) blue-white clays.

and other clays, 0.1–2.0 μm in size), tubular (halloysite nanotubes of 50–150 nm in diameter and several μm in length), stepped-stratiform (diatoms microparticles with whole rings or their fragments and other structures), spherical (e.g. carbon (coal) in black clay), etc. This morphological variety of NNM leads to a textural variety of both NNM alone and composites that, as well surface chemical/structural features, can

affect the properties appearing during bioactivity tests demonstrating really different activity of the materials studied (*vide infra*).

Thus, a large variety in the particle shapes, sizes, crystallinity/amorphousness, and chemical composition (especially of a surface, e.g., carbon presents not only in Sa1 (as coal) or Sa2 and Sa3 (as diatoms) but also in Sa5, see Tables S1 and S2) of NNM studied allows one to

Table 2
Release of chlorophylls and cyanidine-3,5-diglicoside from hybrid composites and neem leaf powder.

Sample	Chlorophyll A (mg/L)	Chlorophyll B (mg/L)	Chlorophyll A+B (mg/L)	A _{chlorophyll A} (mg/g)	A _{chlorophyll B} (mg/g)	A _{cyanidine-3,5-diglicoside} (mg/g)
Sa1b	0.50	1.69	2.19	0.095	0.324	0.313
Sa2b	0.54	2.72	3.26	0.104	0.521	0.308
Sa3b	0.44	2.62	3.06	0.085	0.502	0.235
Sa4b	0.65	3.29	3.95	0.125	0.631	0.392
Sa5b	0.50	3.03	3.53	0.096	0.581	0.262
Sa6b	0.50	2.89	3.39	0.095	0.553	0.256
Sa7b	0.49	3.37	3.86	0.093	0.646	0.292
Sa8b	0.50	2.91	3.41	0.095	0.557	0.256
NLP	1.09	6.46	7.55	0.310	0.370	0.249
NLP/A-300	0.64	15.60	16.24	0.122	2.989	

expect significant differences not only in the textural characteristics but also in other properties (e.g. bioactivity) of composites. As a whole, aforementioned NNM features can affect all the interfacial phenomena such as release of bioactive compounds from NLP, interactions with nitrogen, water, bacteria, etc.

Note that the volume fractions of nanosilica and NNM are nearly similar (due to the large difference in their ρ_b values) in the blends that is well seen in some TEM and SEM images (Figs. 1,2, and S1-S8) showing various aggregates of silica nanoparticles of sizes similar to those of the NNM particles. A decrease in the ρ_b value of NNM/A—300 or NNM/A—300/NLP affects the PSD and other textural characteristics but not the phase composition of crystalline components of NNM (*vide infra*). The specific surface area values (Table 1, S_{BET}) of all NNM and blends studied are much smaller than that of A—300 alone. However, the NNM/A—300 blends can be characterized by both increased (samples 3–7) and decreased (samples 1, 2, and 8) values of S_{BET} with respect to NNM alone. The increase can be nonadditive due to mechanical treatment of the blends that affects the particle size distribution, S_{BET} and V_p values, as well changes in contributions of nanopores ($R < 1$ nm), mesopores ($1 \text{ nm} < R < 25$ nm), and macropores ($25 \text{ nm} < R < 100$ nm) (Table 1, Fig. 3) of various shapes (see the values of c_{hit} , c_{cyl} , and c_{void} in Table 1). For example, for blue, kaolin, white, and yellow clays, the S_{BET} values of the NNM/A—300 samples are larger than additive values corresponding to a weight sum of the S_{BET} values of NNM and A—300 alone. The decrease in the S_{BET} value observed for some blends could be explained by a certain compaction of aggregates/agglomerates of the composite nanoparticles upon the mechanical treatment [61,62] because NNM studied are rather non-hard solids. However, the treatment results in an increase in the pore volume of all samples with NNM/A-300 (Table 1, V_p) compared to NNM alone

mainly due to enhanced contribution of macropores (V_{macro} , and Fig. 3, PSD at $R > 25$ nm). This result could be explained by two processes (i) decomposition of larger particles and (ii) certain compaction of agglomerates of aggregates of smaller particles in the powders. It should be noted that the pore volume (Table 1, V_p) measured using the nitrogen (or other probes) adsorption is always smaller than the empty volume, V_{em} ($V_{em} = 1/\rho_b - 1/\rho_0$, where ρ_0 is the true density of the material in loose powders characterized by a small ρ_b value) in the powders due to ineffective (incomplete) filling of macropores by nitrogen fluid [39,41,42]. Therefore, a certain powder compaction could result in an increase in the V_p values and in a parallel decrease in the V_{em} values [62]. Note that contribution of nanopores to the values of V_p is small for all samples (Table 1, V_{nano} , and PSD in Fig. 3 at $R < 1$ nm); i.e., all the powders are rather meso/microporous (see Table 1 and Figs. 3 and S10). The latter is confirmed by the values of the average radius of pores (Table 1, $\langle R_v \rangle$ is in the range of 20–63 nm) that is compatible with the sizes of NNM crystallites (Table S3) but smaller than the total sizes of the NNM particles, which are not densely compacted in the secondary structures (therefore, $\rho_b < \rho_0$). The $\langle R_s \rangle$ values related to the contributions to the specific surface area are in the range (2–13 nm) of mesopores only that confirms a role (main contribution to S_{BET}) of voids between neighboring nanoparticles in aggregates and agglomerates in the textural porosity that should affect all interfacial phenomena enhanced in the materials with increasing S_{BET} and decreasing nanoparticle sizes [39].

The fractal dimension D_f is relatively high (2.49–2.70, Table 1) due to several factors related to a rough surface, broad pore size distributions, and nonuniform particle size distributions (PaSD). However, for many composites, D_f is smaller than that for NNM alone due to the morphological (Figs. 1,2, and S1-S8) and textural (Figs. 3, S9, and S10,

Table 3
Bioactivity of clays and composites against bacteria (numbers of living ones are shown).

Sample	<i>P. aeruginosa</i>	<i>St. aureus</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>E. coli</i>
Control	$(7.0 \pm 4.4) \times 10^5$	$(1.7 \pm 1.2) \times 10^6$	5×10^5	5×10^5
Black clay	$(3.7 \pm 0.9) \times 10^3$	$(3.7 \pm 1.7) \times 10^5$	5×10^5	10^5
Black clay/A-300/NLP	10^4	10^5	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^4$	10^3
Grey clay	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^4$	$(8.3 \pm 3.3) \times 10^4$	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^4$	10^4
Grey clay/A-300/NLP	10^4	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^5$	5×10^5	10^5
Green clay	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^5$	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^5$	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^5$	10^5
Green clay/A-300/NLP	10^5	10^5	5×10^5	10^5
Blue clay	total suppression	10^5	$(3.7 \pm 2.1) \times 10^5$	10^5
Blue clay/A-300/NLP	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^5$	10^5	5×10^5	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^5$
Kaolin clay	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^3$	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^5$	5×10^5	10^4
Kaolin clay/A-300/NLP	10^5	10^5	10^4	10^3
White clay	total suppression	10^5	10^4	10^4
White clay/A-300/NLP	5×10^3	5×10^5	10^5	10^5
Yellow clay	$(5.3 \pm 3.1) \times 10^4$	10^5	10^5	5×10^5
Yellow clay/A-300/NLP	$(3.8 \pm 3.3) \times 10^4$	5×10^5	10^5	5×10^5
Blue-white clay	10^3	10^5	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^4$	10^3
Blue-white clay/A-300/NLP	10^3	$(2.3 \pm 1.8) \times 10^5$	5×10^5	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^5$

Note. The average errors are not shown for samples giving three equal numbers of living bacteria in the tests.

Table 1) changes in the treated blends with added nanosilica with spherical-like NP (i.e., the average roughness of a surface decreases and contribution of a narrow (A—300) PaSD increases) or A—300/NLP (a part of pores is filled by a soft matter). Thus, changes in the D_f values reflect general changes in the particulate morphology, surface structure, and porosity. In parallel, changes in contributions of pores of different sizes and shapes (estimated using the SCR procedure and varied in broad ranges) such as slit-shaped (Table 1, c_{slit}) and cylindrical (c_{cyl}) pores and voids between spherical particles (c_{void}) into the total porosity reflect changes in the morphological and textural characteristics of the hybrid composites, as well in the structure of the interfacial layers appearing in the liquid dispersion media upon tests of the bioactivity of the materials, compared to NNM alone or NNM/A—300.

Thus, for a major part of the hybrid composites with NNM/A—300/NLP, a decrease in the textural characteristics is observed in comparison to those of NNM/A—300 (however, for some hybrid samples, the characteristics are greater than those of clays alone because of the effects of A—300 as a textural addition) due to addition of a low-porous component (NLP) and filling of pores/voids in solid aggregates by a soft organic matter (Figs. 1–3 and S1–S10). The PSD functions of NNM/A—300/NLP are closer to those of NNM/A—300 than for NNM alone (Figs. 3 and S10). As a whole, all the composites with or without NLP are porous (Table 1, Figs. 3, S9, and S10). Therefore, one could expect that they remain good adsorbents better than NNM alone (e.g. for metal cations, toxic compounds in aqueous solutions) and it can release bioactive compounds (from NLP) into liquid media more effectively than that for the neem alone due to transformation of NLP toward a more strongly micro/nanostructured powder state (Table 1, Figs. 1–3 and S1–S10). The latter could result in stronger traps for free radicals than NPL alone (used as an antioxidant). Various synergetic effects were observed for hybrid nanostructured composites with FMO and some natural additions [63,64]. Note that these aspects of textural features of components alone and whole composites are of importance for adsorption-desorption processes (including release of bioactive compounds from the NLP fraction in the composites or interactions with bacteria) occurring at the composite interfaces in air and liquid dispersion media.

The FTIR spectra (Figs. 4 and S23) show that NNM studied are easily divided into two groups with very different spectral shapes in the total wavenumber (ν) range due to the different nature of the main NNM components such as $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ (1–4 samples with main bands caused by the asymmetric stretching vibrations of the carbonate ion CO_3^{2-} at $\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$, as well Si—O vibrations at $1200–1000 \text{ cm}^{-1}$, and O—H vibrations at $3750–3000 \text{ cm}^{-1}$) or aluminosilicates for samples 5–8 [65–74]. Note that Sa1 includes carbons (Tables S1 and S2)., Therefore, several bands of the C=C, C—C, C—O, etc. stretching vibrations (Fig. 4a) can contribute the spectra in the ranges corresponding to the bands of calcite, silica, smectite, etc. For 5–8 samples of NNM, the main IR bands are related to stretching vibrations of the bonds Al—O, Si—O, Al—O—Si ($\nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$), Al—O—H (hydroxyl groups at the interlayer surface (see Fig. S24) at $\nu_{\text{OH}} = 3695$ and 3620 cm^{-1} and less intense band at 3656 cm^{-1}), Si—O—H in kaolinite/halloysite defects and at a silica surface ($3000 \text{ cm}^{-1} < \nu_{\text{OH}} < 3750 \text{ cm}^{-1}$), and bound water (Figs. 4 and S23), as well other structures caused by the presence of various admixtures in NNM, defects in crystalline lattices of solids (see structural models in Figs. S24–S27), as well amorphous phases.

Note that the IR spectra of clays and NNM were well described in detail elsewhere [65–74] and our results correspond to published ones for similar materials. Note that white (Sa6 includes kaolinite lamellar structures (main fraction, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_7$) and 7Å-halloysite nanotubes (minor fraction with $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), see Fig. 1) and blue-white (Sa8) clays are characterized by slightly different FTIR spectra in comparison to those of other kaolinite-based clays (Sa5 and Sa7) due to certain morphological (Figs. 1, 2, and S1–S8), textural (Table 1, Figs. 3, S9, and S10), structural (Figs. 5 and S11–22), and composite features and a

larger amount of bound water (e.g. weakly bound water content (wt.%) is 4.12 (Sa2), 4.76 (Sa3), 3.4 (Sa4), 0.59 (Sa5), 1.2 (Sa6), 0.8 (Sa7), and 1.1 (Sa8) estimated upon sample drying at 373 K toward a constant weight). The relative amounts of water are larger for the first series of samples ($\nu_{\text{OH}} = 3550–3300 \text{ cm}^{-1}$), but a band at $1650–1640 \text{ cm}^{-1}$ (caused by the HOH bend vibrations) is practically absent in Sa5 and Sa7 (Figs. 4 and S23).

IR spectral features of samples (Figs. 4 and S23) correlate to XRD patterns (Figs. 5 and S10–S21, Table S3) and solid-state ^1H MAS (Fig. S22) and ^{29}Si CP/MAS (Fig. 6) NMR spectra showing two main different types of NNM (samples 1–4 – $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ -based NNM and 5–8 – aluminosilicate-based NNM) with certain differences in these two groups (due to differences not only in major components but also in minor ones). Note that similar NMR spectral characteristics of clays and NNM were described in detail elsewhere [39,41–48,75–78], as well the crystalline features described in detail elsewhere [68,79–82]. The XRD patterns show that the crystalline structure of samples does not practically change in the composites with A—300 and A—300/NLP (Fig. S20, samples with black clay as a representative) because the mechanical loading was relatively low (that prevents changes in the phase composition of crystalline components) upon composites preparation at room temperature. Note that a position of the first basal reflex at $2\theta \approx 6^\circ$, which could be attributed to smectite (as an admixture), is practically the same (Fig. S19a). The corresponding interplanar spacing $d_{(001)}$ is ca. 1.5 nm. Wetting of samples (to a gel-like state) results in swelling observed as a shift of the first basal reflex toward $2\theta \approx 4.5^\circ$ with an increased interplanar spacing toward 2.0–2.1 nm (Fig. S19b). Note that samples based on lamellar kaolinite could also include 7Å- and 10Å-halloysite nanotubes (e.g. Sa6 with white clay, Fig. 1d–f), which are characterized by the XRD patterns similar to that of kaolinite (Fig. S21). Therefore, the XRD patterns of Sa5 (Fig. S15) and Sa6 (Fig. S16) are very similar as well the FTIR (Fig. 4b) and ^{29}Si CP/MAS NMR (Fig. 6e,f) spectra.

Thus, the NNM samples of the first series, based mainly on $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ with clays admixtures, could demonstrate the behavior characteristic for typical clays. However, the behavior of two series of the hybrid composites could be different in the liquid media due to many differences in NNM used.

The solid-state NMR spectra (Figs. 6 and S22) show that the first group of NNM based on $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ (NNM samples 1–4) is more sensitive to the additions of A—300 or A—300/NLP and mechanical treatment of the blends than the clays based on aluminosilicates (NNM samples 5–8). The latter demonstrate very similar shapes of the ^{29}Si CP/MAS NMR spectra (Fig. 6e–h) but the shapes of the ^1H MAS NMR spectra differ (Fig. S22e–h). The NMR spectral differences could be explained by a more complex composition of the NNM samples from the first group (see ESM file). As a whole, the NLP addition can strongly affect the ^1H MAS NMR spectra (Fig. S22) due to the presence of various H-containing functionalities (e.g., OH, CH, NH, etc.) in the neem leaf fragments.

The ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of pure nanosilica (Fig. 6d, curve 4) includes three main lines at -91 ppm (Q_2 ($=\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$), -101 ppm (Q_3 ($=\text{SiO})_3\text{SiOH}$), and -110 ppm (Q_4 ($=\text{SiO})_4\text{Si}$), and similar signals are characteristic for α -quartz and amorphous silica (Fig. 6b–d). The presence of neighboring electron-donor or electron-acceptor structures (e.g. Si—O—Al bridges in clays), defects, and other changes in the surroundings of the Si atoms can cause various upfield or downfield shifts observed for NNM alone and composites (Fig. 6). For the samples studied, mainly downfield shifts (due to Si deshielding) are observed. The ^{29}Si NMR spectra, very similar for the second group of NNM samples (Fig. 6e–h), are characterized by the downfield shift of 5–7 ppm in comparison to the spectrum of pure amorphous fused silica A—300 alone. This is due to the surroundings (e.g. Si—O—Al bridges in clays, as well the presence of other metal oxides, Table S2) causing the Si deshielding effects.

Note that a small addition of A—300 (3 wt.%) to NNM affects some

^{29}Si NMR spectra, as well the mechanical treatment. However, the spectra shapes show that the NNM particle integrity remains after the mechanical treatment of the blends.

Signals in the ^1H MAS NMR spectra (Fig. S22) correspond to various hydroxyls both from solids and bound water ($\delta_{\text{H}} = 4-10$ ppm for structures with the hydrogen bonds and $\delta_{\text{H}} = 1-3$ ppm for unbound hydroxyls), as well various CH groups (mainly at $\delta_{\text{H}} = 0-3.5$ ppm and larger ones for black clay containing a coal fraction with polyaromatics) [39]. The surface groups (especially OH) are sensitive to addition of nanosilica or NLP because interparticle and intermolecular interactions at the interfaces occur mainly with the participation of the surface OH groups (and bound water). Note that the ^1H NMR spectrum of Sa5 (Fig. S22e) is broadened in comparison to a theoretical ^1H NMR spectrum of the hydroxyl groups at the interlayer surface in kaolinite (Fig. S25c) due to the presence of various structures, defects, and admixtures in natural kaolin clay, as well weakly and strongly associated bound water [39]. The spectra shapes (Fig. S22) show strong interfacial interactions (mainly due to hydrogen bonding) in the mechanically treated blends.

Tests on the release of chlorophylls A and B (carried out according to [55]) and cyanidine-3,5-diglicoside [83] as a representative of bioactive anthocyanins [84–86] from the composites (with 25 wt.% of NLP) and NLP alone into the liquid media (Table 2) show that the composites (especially, NLP/A-300 as a more strongly nanostructured composite) are more active in the release of chlorophyll B (maximal for Sa7b and Sa4b) and anthocyanins (cyanidine-3,5-diglicoside maximal for Sa4b) than NLP alone. However, for the chlorophyll A, there is the opposite result that can be caused by the difference not only in the release but also in the adsorption of chlorophylls A and B onto NNM/A-300. Note that more bioactive composites Sa7b and Sa4b (as well NNM Sa7 and Sa4) possess practically minimal values of S_{BET} and V_p (Table 1). This is rather an apparent contradiction, because a low porosity of the NNM and related composites causes location of the NPL fragments out of pores (or in macro-sized voids) that can provide better conditions for the release of bioactive compounds from the weakly bound, less space-confined NPL fragments. Thus, the effects of NLP transform into a better nanostructured state and minimal confined space effects in the meso/macroporous composites should be significant to improve the release of bioactive compounds that can be strongly increased in comparison to NLP alone.

Clays demonstrate a bactericidal effect against proliferation of gram-negative bacteria (Table 3). For example, blue and white clays can totally suppress *P. aeruginosa* and Sa1, Sa5, Sa6b, Sa8, and Sa8b strongly reduced the bacteria numbers. Grey, white, and blue-white clays as well the Sa1b and Sa5b composites can strongly affect *K. pneumoniae* proliferation. Composites with black and kaolin clays composite strongly inhibit *E. coli* growth. However, the effect on *S. aureus* is smaller, and it is maximal for grey clay (Table 3). Thus, NNM, clays, and their composites with nanosilica and neem could be perspective materials to be used in biomedical applications.

4. Conclusion

The nanostructured blends, based on two series of natural nanostructured materials (clay-like and clays samples) with main crystalline phases of (i) calcite/ α -quartz/clay admixtures and (ii) kaolinite (with various clays as admixtures) or kaolinite/clay admixtures/ α -quartz (and with amorphous phases of different origin), with addition of nanosilica A–300 (3 wt.%) or nanosilica (2.3 wt.%) /neem leaf powder (25 wt.%) remain porous similar (or stronger) to the initial NNM after mechanical treatment. The blends keep the morphological and structural characteristics of components because the mechanical treatment carried out at room temperature for dry powders was characterized by relatively low loading. The water amounts contained in the hydrophilic components can promote a certain smearing effect useful for reorganization of nanostructured aggregates and agglomerates of aggregates. However, these amounts are not enough to provide the hydro-

compaction effects observed for nanostructured systems (e.g. FMO) at the water content of 2–5 times larger than of solids [62]. Therefore, for a major part of the blends, the textural characteristics are greater than that of NNM alone. It is well known that small amounts of nanostructured additions such as nanosilica [35,36,38], various nanostructured carbons [37], etc. to polymers, resins, plastics, concretes, and other materials can strongly change important characteristics and properties of the final materials. Therefore, the positive effects of a small addition (2–3 wt.%) of nanosilica to NNM and NNM/neem composites could be expected and our study confirms that in several aspects including bioactivity.

The release of chlorophyll B and cyanidine-3,5-diglicoside (anthocyanins) as bioactive representatives for NLP is greater for the composites than for NLP alone, especially for the composites with minimal confined space effects for the NPL fragments. Additionally, both NNM and composites demonstrate a certain bactericidal effect against such bacteria as *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *E. coli*, and *S. aureus*. Thus, the NLP/A–300/NNM composites (as well other composites with A–300 and raw biomatters [63,64]) could be considered as better cosmetic and medicinal preparations than NLP alone because the control of the morphological, textural, and structural characteristics in the composite systems studied allows one to provide appropriate activity of the composites as adsorbents and bioactive systems interesting for practical applications without addition of any toxic compounds or other matters providing negative factors for biomedical applications of the materials.

Author contributions

Conceptualization: V.M. Gun'ko, V.V. Paientko, L.M. Babenko
 Data curation: V.M. Gun'ko, V.V. Paientko, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, I. Protsak
 Investigation: I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko
 Methodology: V.M. Gun'ko, O.I. Oranska, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov
 Project administration: V.M. Gun'ko
 Resources: V.V. Paientko, L.M. Babenko
 Software: V.M. Gun'ko
 Supervision: V.M. Gun'ko
 Validation: V.M. Gun'ko, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko
 Visualization: I. Protsak, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, N.A. Liedienov, V.M. Gun'ko
 Roles/Writing – original: V.M. Gun'ko, V.V. Paientko, O.I. Oranska, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov
 Draft: V.M. Gun'ko
 Writing - review & editing: V.M. Gun'ko, N.A. Liedienov, S.A. Alekseev

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124238>.

References

- [1] E.G. Ehlers, H. Blatt, *Petrology, Igneous, Sedimentary, and Metamorphic*, W.H.

- Freeman & Co, San Francisco, 1982.
- [2] B. Faiza, L. Gerhard (Eds.), *Developments in Clay Science*, Vol. 5 Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [3] H.H. Murray, Overview - clay mineral applications, *Appl. Clay Sci.* 5 (1991) 379–395.
- [4] G.V. Middleton, M.J. Church, M. Coniglio, L.A. Hardie, F.J. Longstaffe (Eds.), *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003.
- [5] *Developments in Clay science*, in: F. Bergaya, B.K.G. Teng, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2006 ISBN: 9780080441832.
- [6] G. Montes-Hernandez, N. Findling, F. Renard, A.-L. Auzende, Precipitation of ordered dolomite via simultaneous dissolution of calcite and magnesite: new experimental insights into an old precipitation enigma, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 671–677, <https://doi.org/10.1021/cg401548a>.
- [7] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: a brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.
- [8] J. Zhang, C.H. Zhou, S. Petit, H. Zhang, Hectorite: synthesis, modification, assembly and applications, *Appl. Clay Sci.* 177 (2019) 114–138, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.05.001>.
- [9] K.A. Carrado, Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications, *Appl. Clay Sci.* 17 (2000) 1–23.
- [10] A.B. Bourlinos, D.D. Jiang, E.P. Giannelis, Clay-organosiloxane hybrids: a route to cross-linked clay particles and clay monoliths, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2404–2410.
- [11] O. Korkuna, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba, T. Vrublevska, V.M. Gun'ko, J. Ryzkowski, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous Mesoporous Mater.* 87 (2006) 243–254, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.002>.
- [12] C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Vieras, C. Caramella, Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 22–36.
- [13] Y.-L. Liu, H.W. Walker, J. Lenhart, The effect of natural organic matter on the adsorption of microcystin-LR onto clay minerals, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123964>.
- [14] L. Betega de Paiva, A.R. Morales, F.R.V. Díaz, Organoclays: properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 8–24.
- [15] H.J. Bae, D.O. Darby, R.M. Kimmel, H.J. Park, W.S. Whiteside, Effects of transglutaminase-induced cross-linking on properties of fish gelatin-nanoclay composite film, *Food Chem.* 114 (2009) 180–189.
- [16] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Prog. Polymer Sci.* 34 (2009) 125–155.
- [17] C. Galán-Marín, C. Rivera-Gómez, J. Petric, Clay-based composite stabilized with natural polymer and fibre, *Construct. Build. Mater.* 24 (2010) 1462–1468.
- [18] N. Annabi, A. Tamayol, J.A. Quillias, M. Akbari, L.E. Bertassoni, C. Cha, G. Camci-Unal, M.R. Dokmeci, N.A. Peppas, A. Khademhosseini, 25th anniversary article: rational design and applications of hydrogels in regenerative medicine, *Adv. Mater.* 26 (2014) 85–124.
- [19] T.B. Becher, M.C.P. Mendonça, M.A. de Farias, Portugal R.V., M.B. de Jesus, C. Ornelas, Soft nanohydrogels based on Laponite nanodiscs: a versatile drug delivery platform for theranostics and drug cocktails, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 21891–21900.
- [20] G.L. Li, C.H. Zhou, S. Fiore, W.H. Yua, Interactions between microorganisms and clay minerals: new insights and broader applications, *Appl. Clay Sci.* 177 (2019) 91–113, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.025>.
- [21] M. Hirahara, H. Kaida, Y. Miyauchi, H. Goto, A. Yamagishi, Y. Umemura, Application of electrospray spreading to a modified Langmuir-Blodgett technique for organo-clay hybrid film preparation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 580 (5) (2019) 123714, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123714>.
- [22] G. Landrou, C. Brumaud, M.L. Plötze, F. Winnefeld, G. Habert, A fresh look at dense clay paste: deflocculation and thixotropy mechanisms, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 539 (2018) 252–260, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.029>.
- [23] G. Cheraghian, Q. Wu, M. Mostofi, M.-C. Li, M. Afrand, J.S. Sangwai, Effect of a novel clay/silica nanocomposite on water-based drilling fluids: improvements in rheological and filtration properties, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 555 (2018) 339–350, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.072>.
- [24] W. Zhan, H. Yi, S. Song, Y. Zhao, F. Rao, Hydrophobic agglomeration behaviors of clay minerals as affected by siloxane structure, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 568 (2019) 36–42, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.061>.
- [25] O.A. Madyan, M. Fan, Temperature induced nature and behaviour of clay-PVA colloidal suspension and its aerogel composites, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 529 (2017) 495–502, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.041>.
- [26] N. Wilkinson, A. Metaxas, E. Bricchetto, S. Wickramaratne, T.M. Reineke, C.S. Dutcher, Ionic strength dependence of aggregate size and morphology on polymer-clay flocculation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 529 (2017) 1037–1046, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.085>.
- [27] N. Wilkinson, A. Metaxas, C. Quinney, S. Wickramaratne, T.M. Reineke, C.S. Dutcher, pH dependence of bentonite aggregate size and morphology on polymer-clay flocculation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 537 (2018) 281–286, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.007>.
- [28] E.M.S. Azzam, S.M. Solyman, A.A. Abd-Elaal, Fabrication of chitosan/Ag-nanoparticles/clay nanocomposites for catalytic control on oxidative polymerization of aniline, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 510 (2016) 221–230, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.06.015>.
- [29] C. Takeshita, K. Masuda, M. Kobayashi, The effect of monovalent anion species on the aggregation and charging of allophane clay nanoparticles, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 577 (2019) 103–109, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.054>.
- [30] Z. Sun, X. Lu, G. Xu, X. Kang, Q. Li, W. Jiang, Effects of core structure and clay mineral on gel-forming performance of chromium polymer, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 540 (2018) 256–264, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.002>.
- [31] L. Liu, F. Min, J. Chen, F. Lu, L. Shen, The adsorption of dodecylamine and oleic acid on kaolinite surfaces: insights from DFT calculation and experimental investigation, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 27–35, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.104>.
- [32] V.V. Paitenko, A.K. Matkovsky, L.M. Babenko, O.I. Oranska, I.M. Chyrkov, V.M. Gun'ko, Composite fillers based on clay/nanosilica blends for cosmetic applications, *Conf. Proc. "Chemistry, Physics and Technology of Surface"*, 15–17 May, Kyiv, Ukraine, 2019, p. 136.
- [33] V.V. Paitenko, E. Skwarek, D. Sternik, V.I. Kulikouskaya, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, A.K. Matkovsky, E.M. Pakhlov, V.M. Gun'ko, Powdered delivery composites on the base of bee pollen and kaolin clays, XVI Ukrainian-Polish Symposia on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application, Abstracts, August 28–31, 2018, Lublin, Poland, 2018, p. 112.
- [34] E. Skwarek, V.V. Paitenko, E. Broda, O. Goncharuk, W. Janusz, V.M. Gun'ko, Study of the grain size and zeta potential of selected clays alone and in the blends with nanosilica a-300, *Conf. Proc. "Chemistry, Physics and Technology of Surface"*, 15–17 May, 2019, Kyiv, Ukraine, 2019, p. 177.
- [35] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, Chichester, 1979.
- [36] A.P. Legrand (Ed.), *The Surface Properties of Silicas*, Wiley, New York, 1998.
- [37] K.H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch, *Industrial Inorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [38] H.E. Bergna, W.O. Roberts (Eds.), *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [39] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena*, CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [40] M.A. Alzohairy, Therapeutics role of *Azadirachta indica* (neem) and their active constituents in diseases prevention and treatment, *Evid. Based Complement. Altern. Med.* 2016 (1–11) (2016), <https://doi.org/10.1155/2016/7382506>.
- [41] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [42] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surface*, sixth edition, Wiley, New York, 1997.
- [43] V.M. Gun'ko, *Composite materials: textural characteristics*, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 444–454, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.055>.
- [44] S.W. Provencher, A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations, *Comp. Phys. Comm.* 27 (1982) 213–227.
- [45] S.S. Hout, F.L. Beyer, K. Schmidt-Rohr, High-sensitivity multinuclear NMR spectroscopy of a smectite clay and of clay-intercalated polymer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 22 (2002) 110–127, <https://doi.org/10.1006/ssnmr.2002.0075>.
- [46] J. Grandjean, Solid-state NMR study of modified clays and polymer/clay nanocomposites, *Clay Miner.* 41 (2006) 567–586, <https://doi.org/10.1180/0009855064120206>.
- [47] S. Olejniczak, S. Kazmierski, P.K. Pallathadka, M.J. Potrzebowski, A review on advances of high-resolution solid-state NMR spectroscopy in structural studies of polymer/clay nanocomposites, *Polimery* 52 (2007) 713–721.
- [48] M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdiguán, High-resolution 1H MAS NMR spectra of 2 + 1 phyllosilicates, *Chem. Comm.* 1 (2000) 37–38.
- [49] J. Fafard, V. Terskikh, C. Detellier, Solid-state ¹H and ²⁷Al NMR studies of DMSO-kaolinite intercalates, *Clays Clay Miner.* 65 (2017) 206–219, <https://doi.org/10.1346/CCMN.2017.064060>.
- [50] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [51] J.J.P. Stewart, MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, web: HTTP://OpenMOPAC.net. Aug. 22 (2019).
- [52] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *J. Mol. Mod.* 19 (2013) 1–32.
- [53] G.A. Zhurko, D.A. Zhurko, Chemcraft (version 1.8, Build b562a), (2019) <http://www.chemcraftprog.com>.
- [54] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Chem. Inf.* 4 (17) (2012) 1–17, <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
- [55] A. Wellburn, The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution, *J. Plant Physiol.* 144 (1994), [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81192-2](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81192-2) 307–313.
- [56] P.M. Griffin, R.V. Tauxe, The epidemiology of infections caused by *Escherichia coli* O157:H7, other enterohemorrhagic *E. coli*, and the associated hemolytic uremic

- syndrome, *Epidemiol. Rev.* 13 (1991) 60–98, <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.epirev.a036079>.
- [57] Y.-W. Tang, M. Sussman, D. Liu, I. Poxton, J. Schwartzman (Eds.), *Molecular Medical Microbiology*, second edition, Academic Press, Amsterdam, 2015, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397169-2.00125-6>.
- [58] J.V. Ashurst, A. Dawson, *Klebsiella Pneumonia*, StatPearls Publishing, Treasure Island (FL), 2019.
- [59] K.D. Buchan, S.J. Foster, S.A. Renshaw, *Staphylococcus aureus: setting its sights on the human innate immune system*, *Microbiology* 165 (2019) 367–385, <https://doi.org/10.1099/mic.0.000759>.
- [60] A.A. Markovskaya, Optimization of prophylaxis methods against fungal opportunistic infections of fauces of persons with immunodeficiency, *Adv. Medical Mycology* 14 (14) (2015) 148–151 (Russ.).
- [61] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.I. Zarko, O.V. Goncharuk, E.M. Pakhlov, J. Skubiszewska-Zięba, J.P. Blitz, Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides, *Adv. Colloid Interface Sci.* 235 (2016) 108–189, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.003>.
- [62] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, E.M. Pakhlov, T.V. Krupskaya, B. Charmas, Effect of water content on the characteristics of hydro-compacted nanosilica, *Appl. Surf. Sci.* 459 (2018) 171–178, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.213>.
- [63] A.A. Chuiko (Ed.), *Medical Chemistry and Clinical Application of Silica*, Naukova Dumka, Kiev, 2003 (in Russian).
- [64] J.P. Blitz, V.M. Gun'ko (Eds.), *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 228 Springer, Dordrecht, 2006.
- [65] H.H. Adler, P.F. Kerr, Infrared study of aragonite and calcite, *Am. Mineral.* 47 (1962) 700–717.
- [66] V.C. Farmer, J.D. Russell, The infrared spectra of layer silicates, *Spectrochimica Acta A* 20 (1964) 1149–1173.
- [67] R. Prost, A. Dameme, E. Huard, J. Driard, J.P. Leydecker, Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600 K, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 464–468.
- [68] C.G. Kontoyannis, N.V. Vagenas, Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy, *Analyst* 125 (2000) 251–255, <https://doi.org/10.1039/a908609i>.
- [69] J.T. Kloprogge, R. Frost, Infrared emission spectroscopy of clay minerals, in: the application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides, in: J.T. Kloprogge (Ed.), *CMS Workshop Lectures*, Vol. 13 The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 2004, pp. 99–124.
- [70] B.J. Saikia, G. Parthasarathy, Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *J. Mod. Phys.* 1 (2010) 206–210, <https://doi.org/10.4236/jmp.2010.14031>.
- [71] U.O. Aroke, A. Abdulkarim, R.O. Ogubunka, Fourier-transform infrared characterization of kaolin, granite, bentonite and barite, *ATBU J. Environmental Technology* 6 (2013) 42–53.
- [72] P. Djomgoue, D. Njopwouo, FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 3 (2013) 275–282.
- [73] M. Diko, G. Ekosse, J. Ogola, Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analyses of kaolinitic clays from South Africa and Cameroon, *Acta Geodyn. Geomater.* 13 (2016) 149–158, <https://doi.org/10.13168/AGG.2015.0052>.
- [74] M.B. Toffolo, L. Regev, S. Dubernet, Y. Lefrais, E. Boaretto, FTIR-based crystallinity assessment of aragonite – calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis, *Minerals* 9 (121) (2019) 1–14, <https://doi.org/10.3390/min9020121>.
- [75] C. Chamignon, N. Haroune, C. Forano, A.M. Delort, P. Besse-Hoggan, B. Combourieu, Mobility of organic pollutants in soil components. What role can magic angle spinning NMR play? *Eur. J. Soil Sci.* 59 (2008) 572–583.
- [76] H. Nebel, M. Neumann, C. Mayer, M. Epple, On the structure of amorphous calcium carbonate - a detailed study by solid-state NMR spectroscopy, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 7874–7879.
- [77] Y. Komori, M. Miyoshi, S. Hayashi, Y. Sugahara, K. Kuroda, Characterization of silanol groups in protonated magadite by ^1H and ^2H solid-state nuclear magnetic resonance, *Clays Clay Miner.* 48 (2000) 632–637.
- [78] P.J. Mitchell, A.J. Simpson, R. Soong, M.J. Simpson, Nuclear magnetic resonance analysis of changes in dissolved organic matter composition with successive layering on clay mineral surfaces, *Soil Syst.* 2 (8) (2018) 1–17, <https://doi.org/10.3390/soils2010008>.
- [79] J. Środoń, Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 401–411.
- [80] J.B. Burt, M.C. Pope, A.J. Watkinson, Petrographic, X-ray diffraction, and electron spin resonance analysis of deformed calcite: Meteor crater, Arizona, *Meteorit. Planet. Sci.* 40 (2005) 297–306.
- [81] G.E. Christidis, E. Koutsopoulou, A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction, *Clay Miner.* 48 (2013) 687–696, <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.5.22>.
- [82] X. Zhou, D. Liu, H. Bu, L. Deng, H. Liu, P. Yuan, P. Du, H. Song, XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: a critical review, *Solid Earth Sci.* 3 (2018) 16–29, <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2017.12.002>.
- [83] *State Pharmacopoeia of the USSR, Vol. 2, Common methods of analysis, Herbal drugs*, 11 ed., Medicina, Moscow, 1990 (in Russ.).
- [84] T. Fuleki, F.J. Francis, Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries, *J. Food Sci.* 33 (1968) 72–77.
- [85] R.E. Wrolstad, R.W. Durst, M.M. Giusti, L.E. Rodriguez-Saona, Analysis of Anthocyanins in Nutraceuticals, in: *ACS Symposium Series No. 803, Quality Management of Nutraceuticals*, American Chemical Society, Washington DC, 2002, pp. 42–62 Chp. 4.
- [86] R.E. Wrolstad (Ed.), *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, Wiley, New York, 2003.

Supplementary material

Various clay materials alone and in blends with nanosilica and neem leaf powder

I. Protsak^a, V.V. Paientko^a, O.I. Oranska^a, Yu.I. Gornikov^a,
P.A. Prokhnenko^b, S.A. Alekseev^b, L.M. Babenko^c, V.M. Gun'ko^{a,*}

^a*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Street, 03164 Kyiv, Ukraine*

^b*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska Street, 01601 Kyiv, Ukraine*

^c*M.G. Kholodny Institute of Botany, 2 Tereshchenkivska Street, 01004 Kyiv, Ukraine*

CHN analysis

The content of organic matter in the black clay samples was measured twice using a Vario EL III Elementar (Germany) analyzer to estimate the average values of carbon and hydrogen. The anchored layer was oxidized to produce H₂O and CO₂ during heating of the samples to 750 °C in the oxygen flow.

Table S1

CHN analysis of samples with black clay (wt.%) as a representative and containing a certain amount of carbon in the initial NCM

Sample	C	N	H
Sa1	2.80	0.00	1.74
Sa1a	2.60	0.03	1.73
Sa1b	10.04	0.34	2.49

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

Elemental analyses of the samples with respect to Al, Si, Na, and Mg were performed using an Agilent 720 ICP-OES (Santa Clara, CA, USA) with ICP Expert II software (Agilent Technologies, Mulgrave, Victoria, Australia). A sample (0.04 mg) was placed into a Teflon/PFA-lined microwave assisted acid digestion vessels and a composition of an acid mixture was added. For the first step, 5 ml of aqua regia (HCl/HNO₃ 3:1) and 0.5 ml of HF were slowly dropped into a vessel. The mixtures were heated up to 200 °C and stirred for 15 min. Next, 0.5 ml of boric acid was added to the solutions under continued heating and stirring. Following digestion, the solutions were cooled to room temperature, transferred to 10 mL volumetric flasks with a required volume of deionized water, labeled and tested.

Table S2. Chemical composition of samples

Sample	Element	Element content (g/kg)	Element mass fraction (%)
Sa1b	Al	90.80	9.08
	Mg	1.99	0.20
	Na	2.24	0.22
	Si	13.95	1.40
Sa2b	Al	29.91	2.99
	Mg	22.65	2.27
	Na	1.11	0.11
	Si	12.42	1.24
Sa3b	Al	31.13	3.11
	Mg	8.36	0.84
	Na	1.07	0.11
	Si	13.06	1.31
Sa4b	Al	48.85	4.89
	Mg	12.55	1.26
	Na	5.07	0.51
	Si	7.89	0.79
Sa5b	Al	156.03	15.60
	Mg	0.99	0.10
	Na	0.47	0.05
	Si	39.11	3.91
Sa6b	Al	157.05	15.70
	Mg	1.14	0.11
	Na	0.63	0.06
	Si	12.40	1.24
Sa7b	Al	1.50	0.15
	Mg	1.25	0.13
	Na	0.67	0.07
	Si	29.40	2.94
Sa8b	Al	135.82	13.58
	Mg	1.40	0.14
	Na	0.84	0.08
	Si	26.74	2.67

TEM

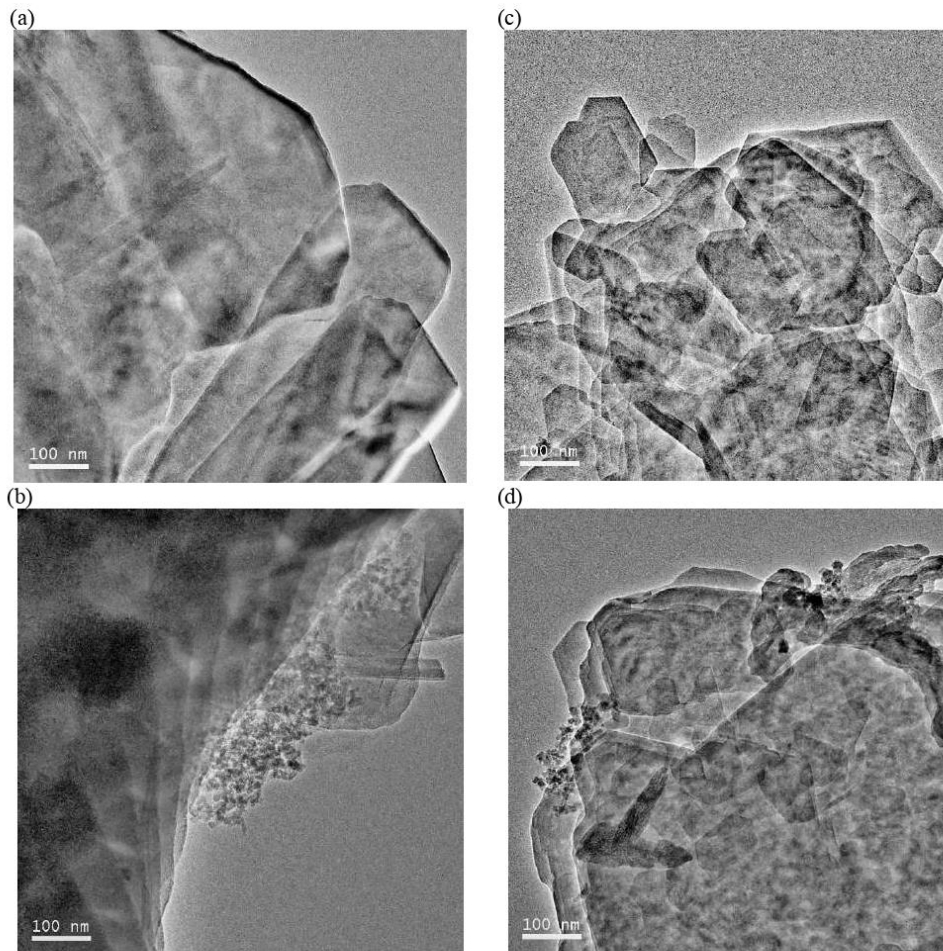


Fig. S1. TEM images of (a, b) grey clay (a) alone (Sa2) and (b) with nanosilica (Sa2a); and (c, d) kaolin clay (c) alone (Sa5) and (d) with nanosilica (Sa5a) (scale bar 100 nm).

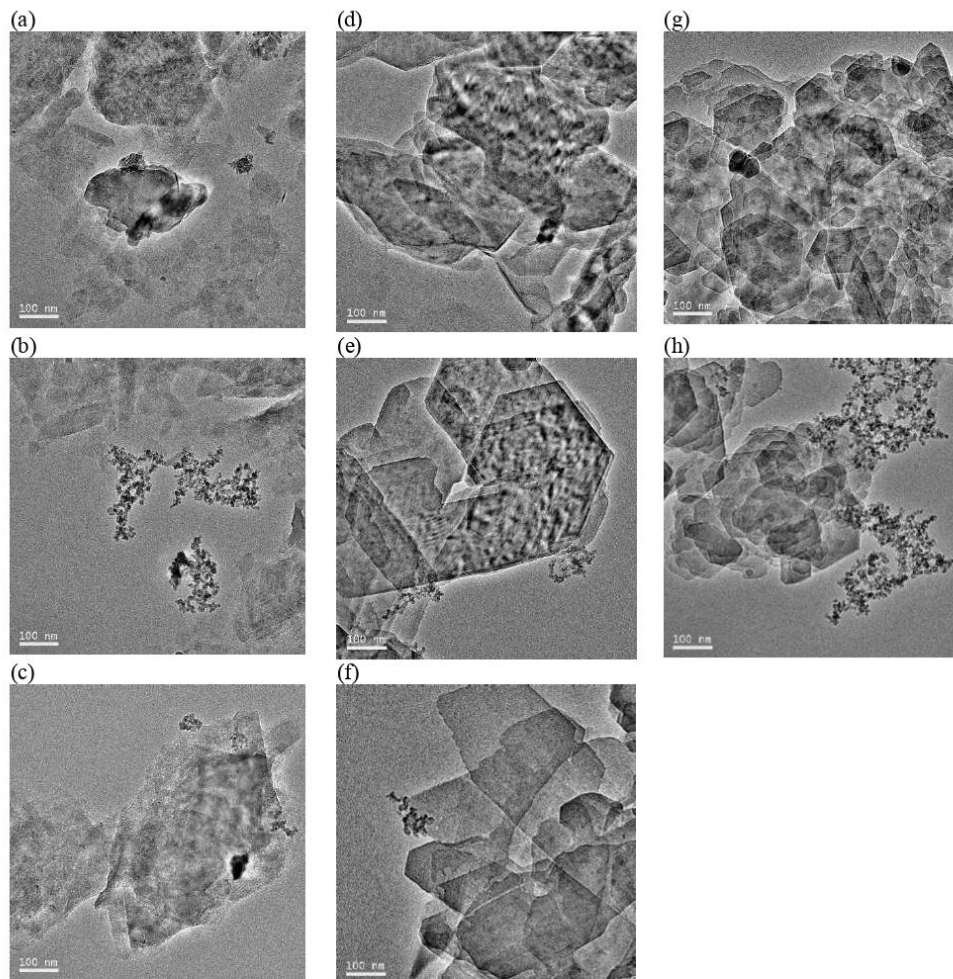


Fig. S2. TEM images of (a-c) blue clay (a) alone (Sa4), and with (b) A-300 (Sa4a), (c) A-300/NLP (Sa4b); (d-f) yellow clay (d) alone (Sa7), and with (e) A-300 (Sa7a), (f) A-300/NLP (Sa7b); and (g-i) blue-white clay (g) alone (Sa8) and with (h) A-300/NLP (Sa8b) (scale bar 100 nm).

SEM

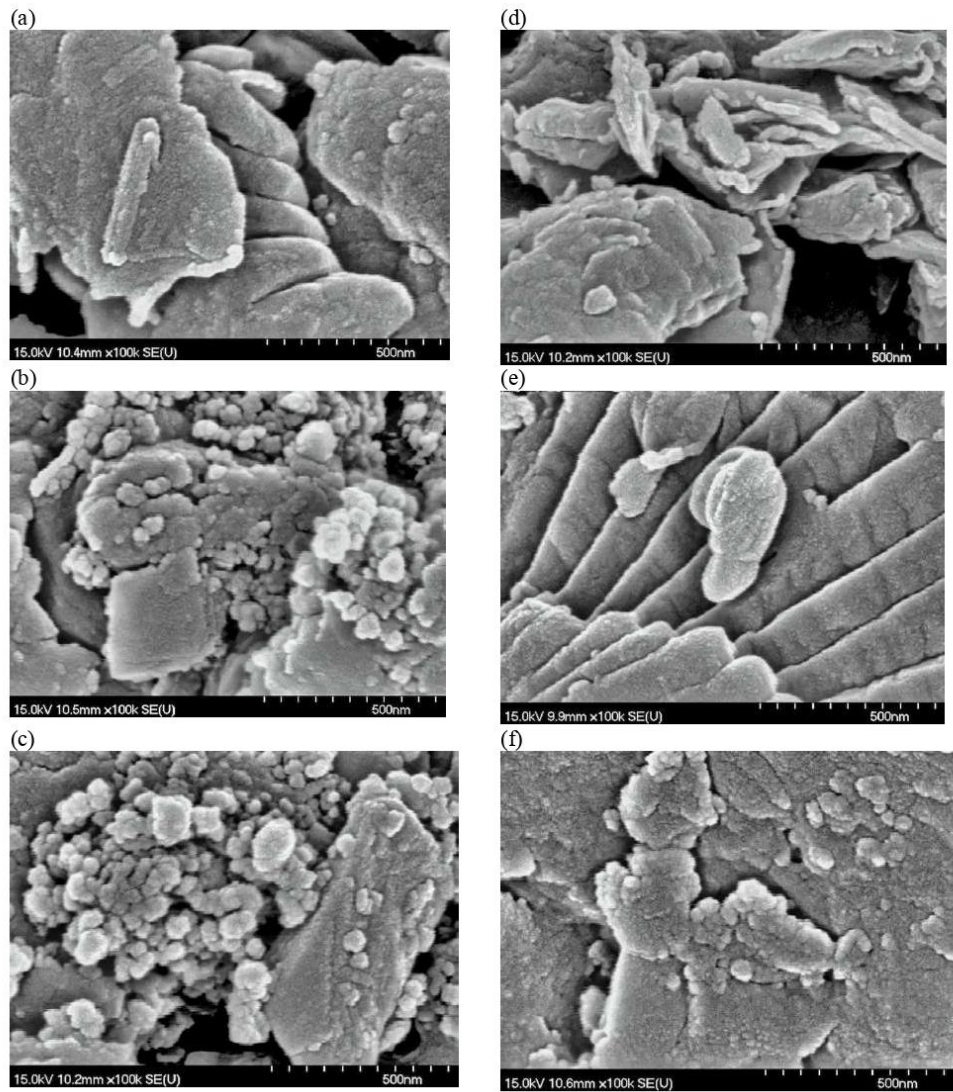


Fig. S3. SEM images of (a-c) grey clay (a) alone (Sa2), and with (b) A-300 (Sa2a), (c) A-300/NLP (Sa2b); and (d-f) green clay (d) alone (Sa3), and with (e) A-300 (Sa3a) (diatomite fragment is observed), (f) A-300/NLP (Sa3b) (scale bar 500 nm).

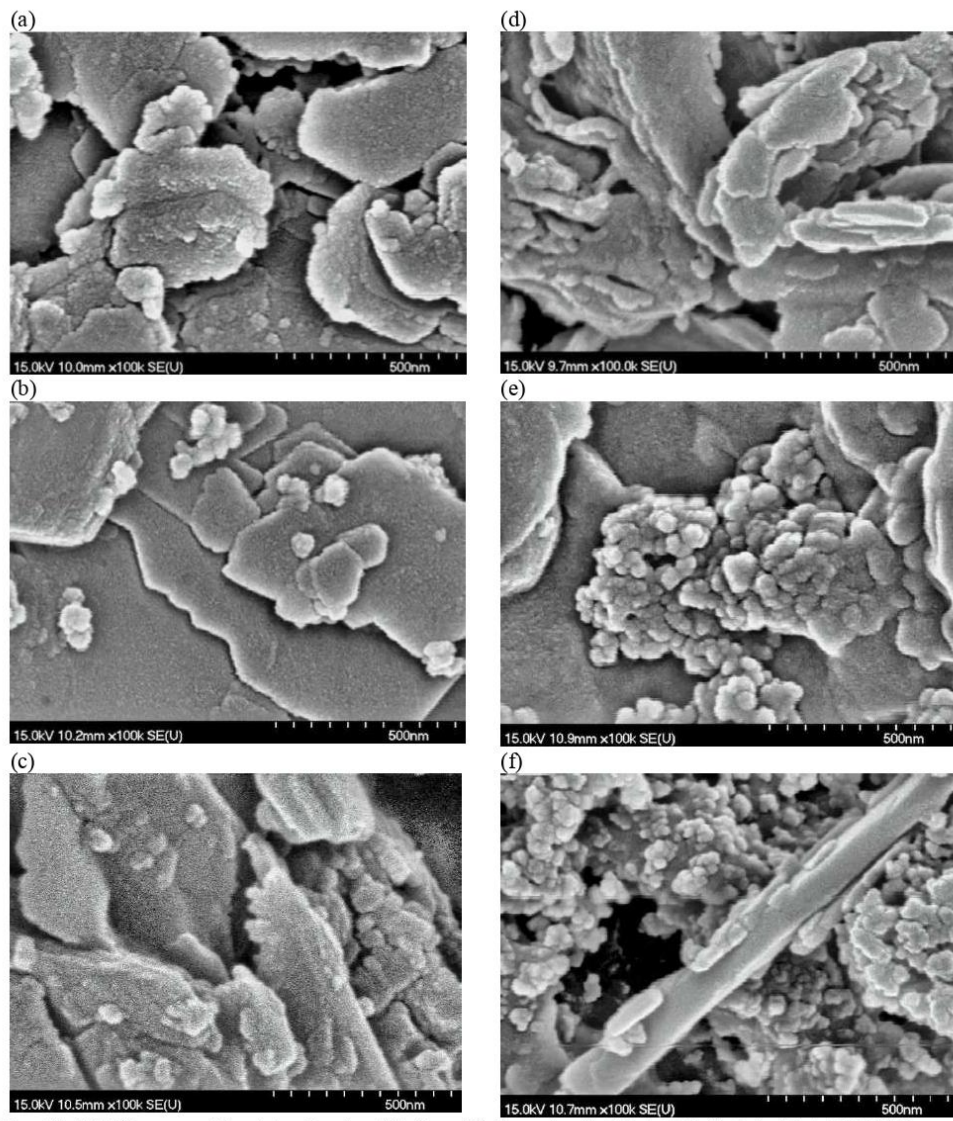


Fig. S4. SEM images of (a-c) kaolin clay (a) alone (Sa5), and with (b) A-300 (Sa5a), (c) A-300/NLP (Sa5b); and (d-f) blue clay (d) alone (Sa4), and with (e) A-300 (Sa4a), (f) A-300/NLP (Sa4b) (scale bar 500 nm).

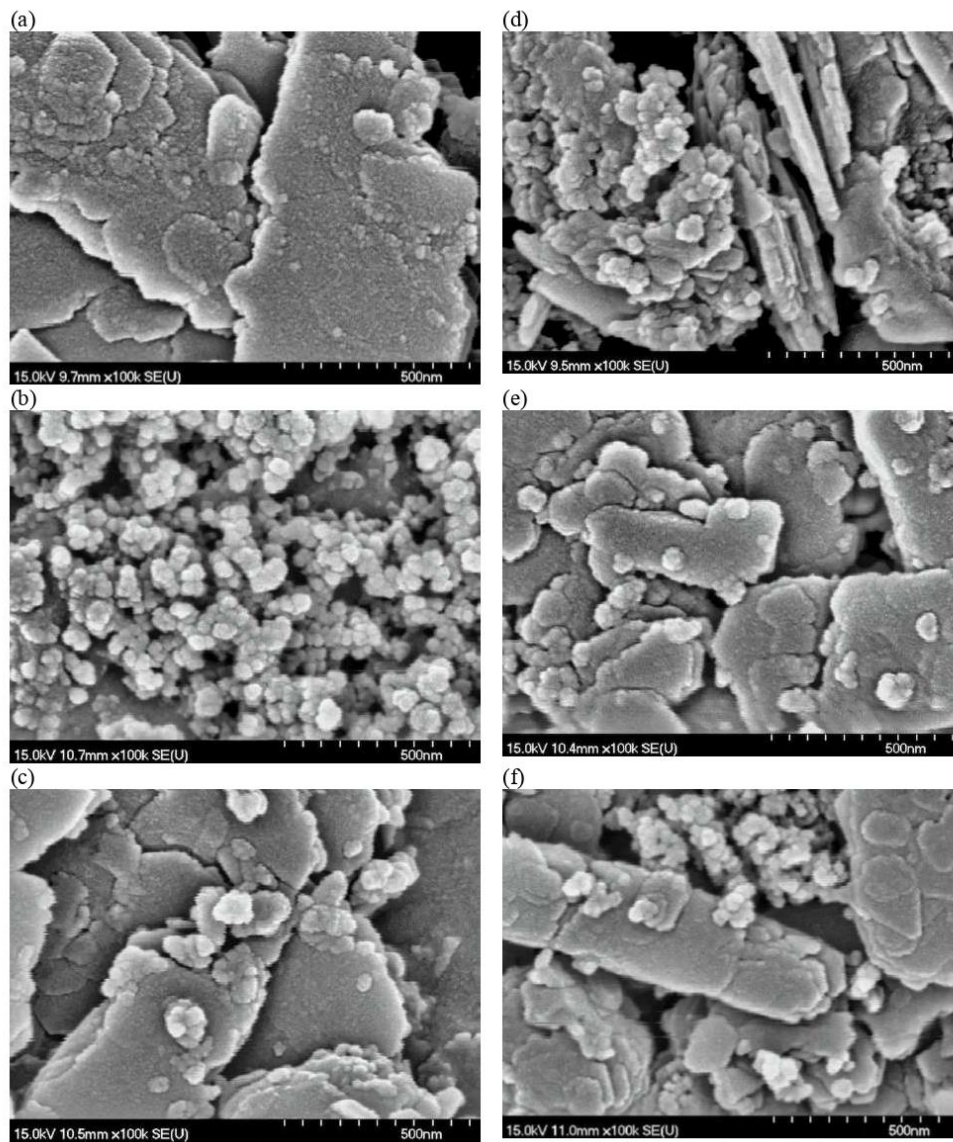


Fig. S5. SEM images of (a-c) yellow clay (a) alone (Sa7), and with (b) A-300 (Sa7a), (c) A-300/NLP (Sa7b); and (d-f) blue-white clay (d) alone (Sa8), and with (e) A-300 (Sa8a), (f) A-300/NLP (Sa8b) (scale bar 500 nm).

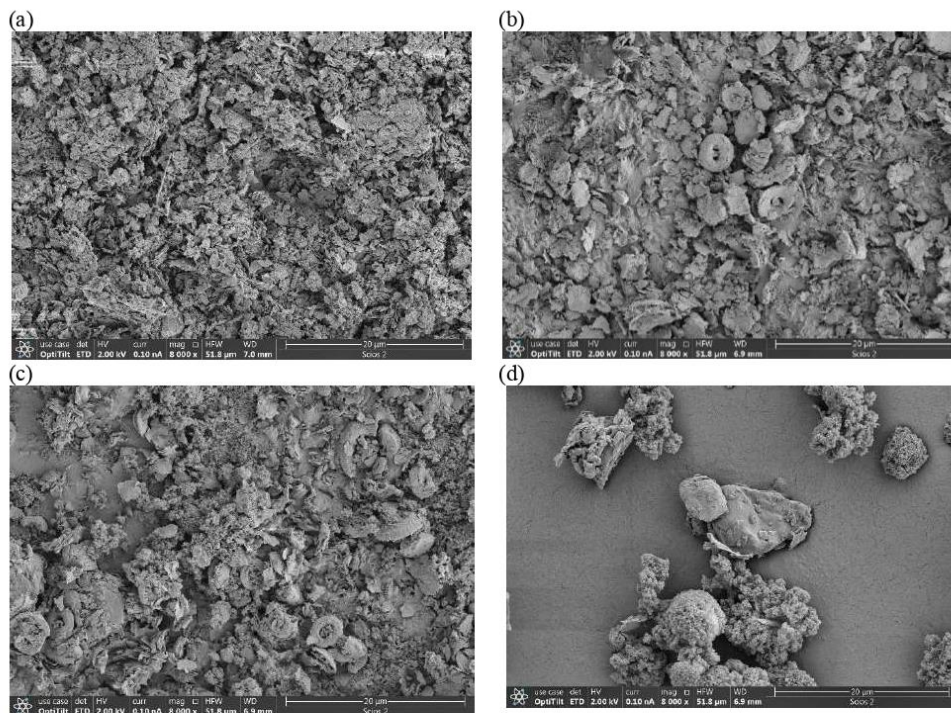


Fig. S6. SEM images of NCM/A-300/NLP composites with (a) black clay (Sa1b), (b) grey clay (Sa2b), (c) green clay (Sa3b), and (c) blue clay (Sa4b); torus ring diatomite fragments are observed in (b) and (c) (scale bar 20 μm).

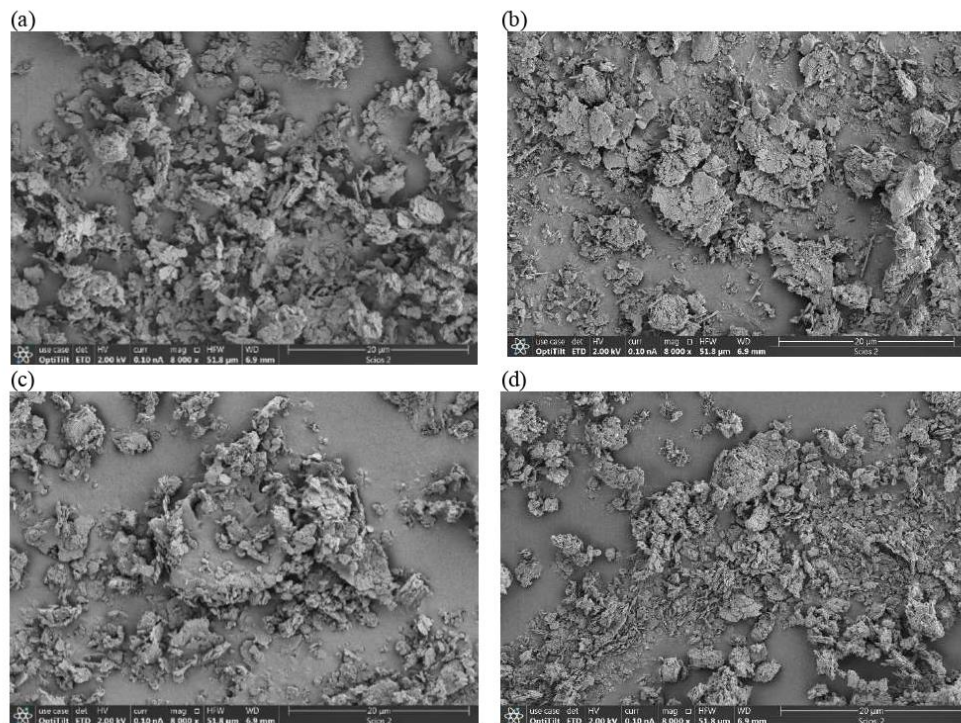


Fig. S7. SEM images of clay/A-300/NLP composites with (a) kaolin clay (Sa5b), (b) white clay (Sa6b), (c) yellow clay (Sa7b), and (d) blue-white clay (Sa8b) (scale bar 20 μm).

Nitrogen adsorption-desorption and textural characteristics

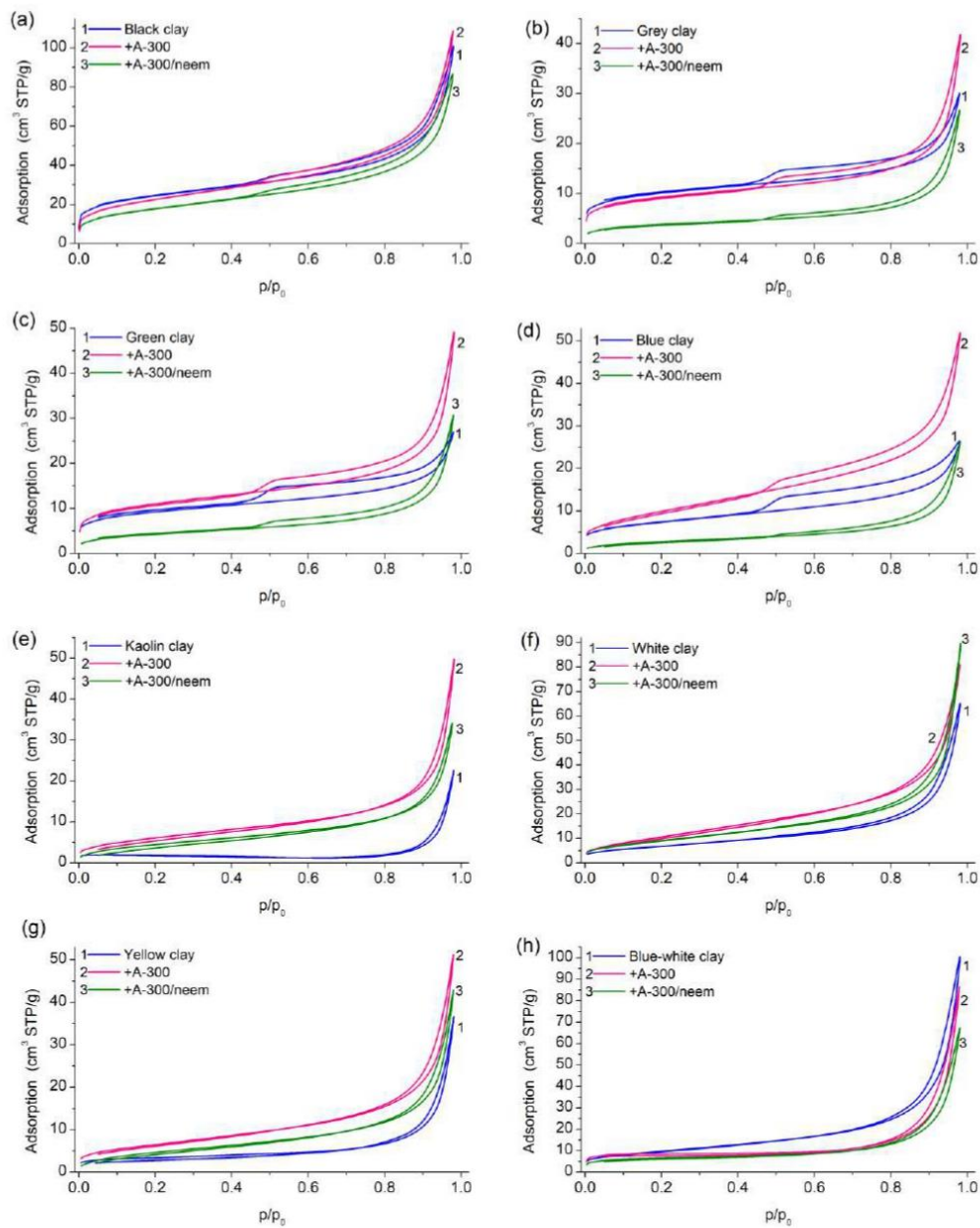


Fig. S8. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for NCM alone and with addition of A-300 and A-300/NLP for (a) black, (b) grey, (c) green, (d) blue, (e) kaolin, (f) white, (g) yellow, and (h) blue-white clays.

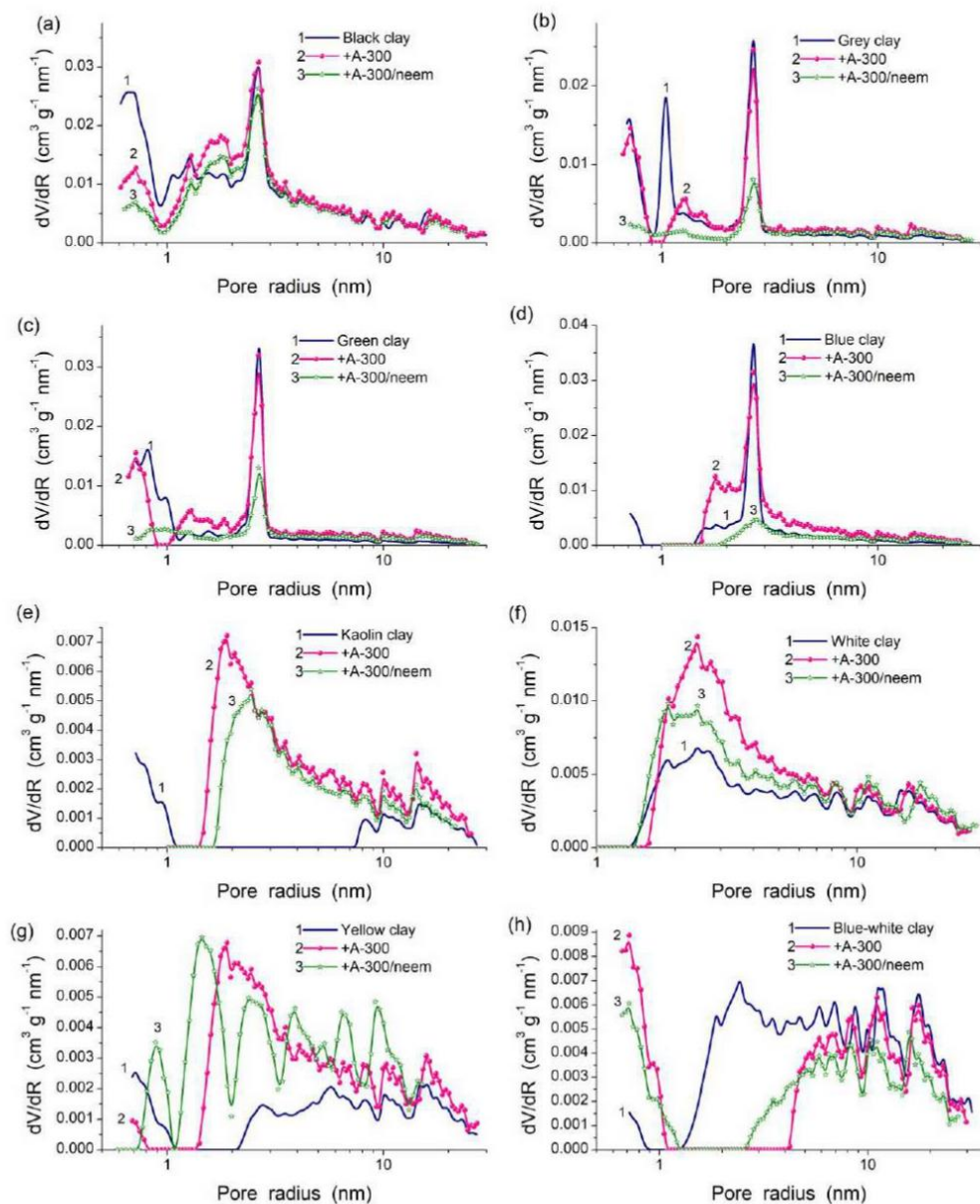


Fig. S9. Differential NLDFT PSD (an equilibrium model for cylindrical pores in silica) of NCM alone and with addition of A-300 and A-300/NLP for (a) black, (b) grey, (c) green, (d) blue, (e) kaolin, (f) white, (g) yellow, and (h) blue-white clays.

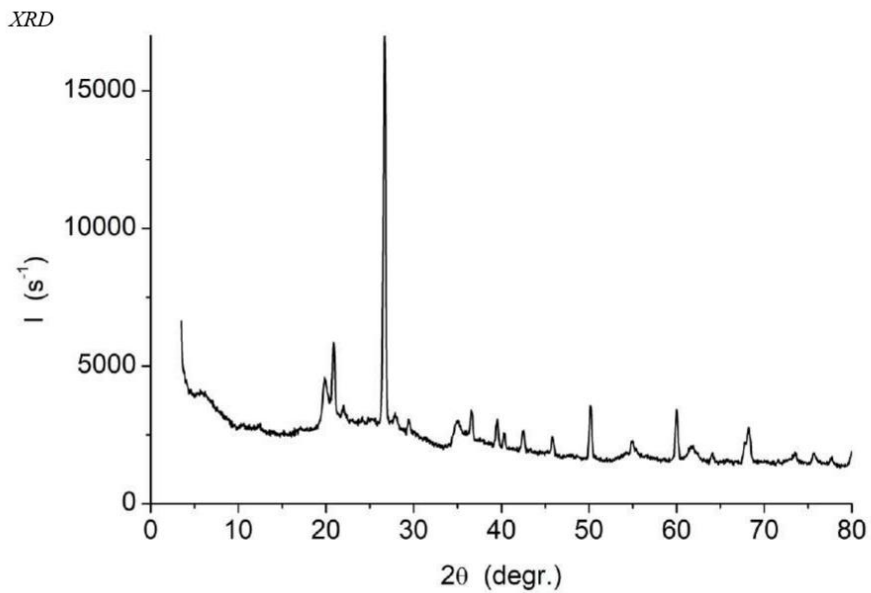


Fig. S10. XRD pattern of black clay (main peak (101) at 26.7° corresponds to α -quartz).

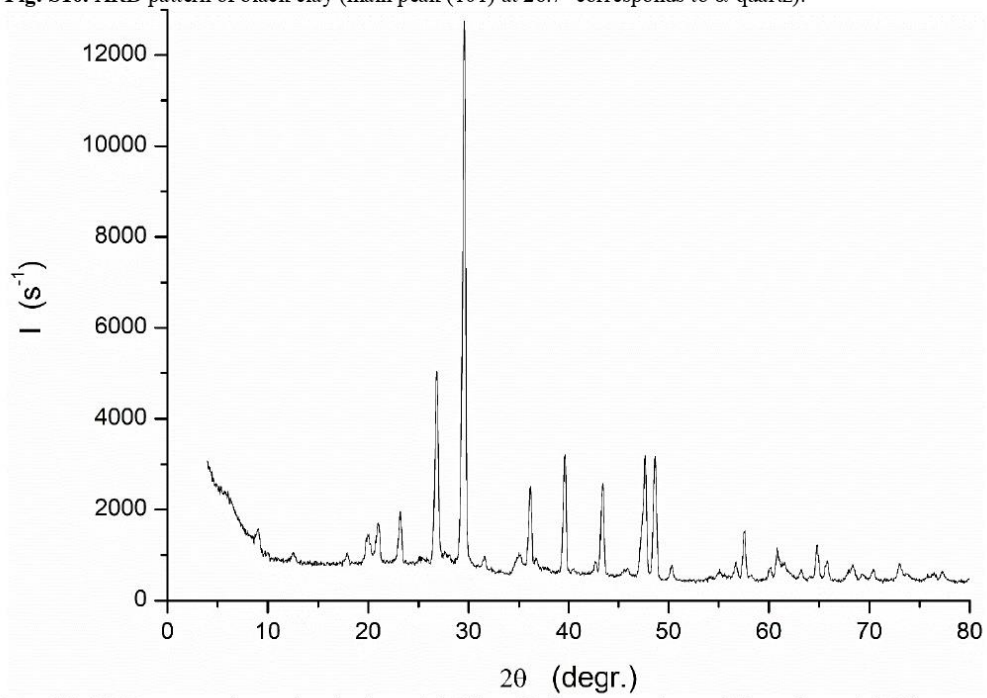


Fig. S11. XRD pattern of grey clay (main peak (104) at 29.6° corresponds to calcite and a peak (101) at 26.7° corresponds to α -quartz).

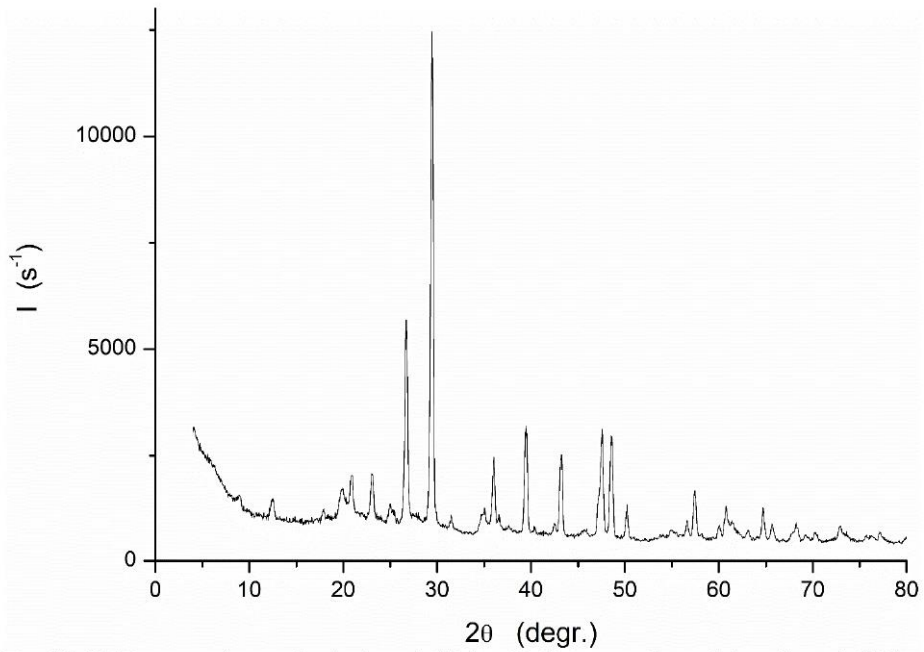


Fig. S12. XRD pattern of green clay (main peak (104) at 29.6° corresponds to calcite and a peak (101) at 26.7° corresponds to α -quartz).

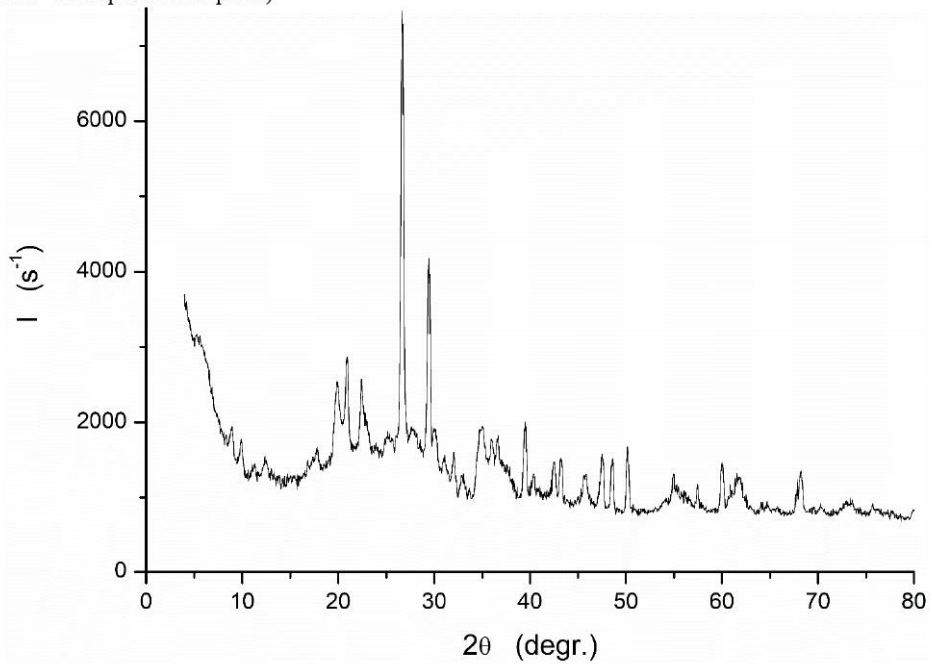


Fig. S13. XRD pattern of blue clay (main peak (101) at 26.7° corresponds to α -quartz, and the second one C(104) at 29.6° corresponds to calcite).

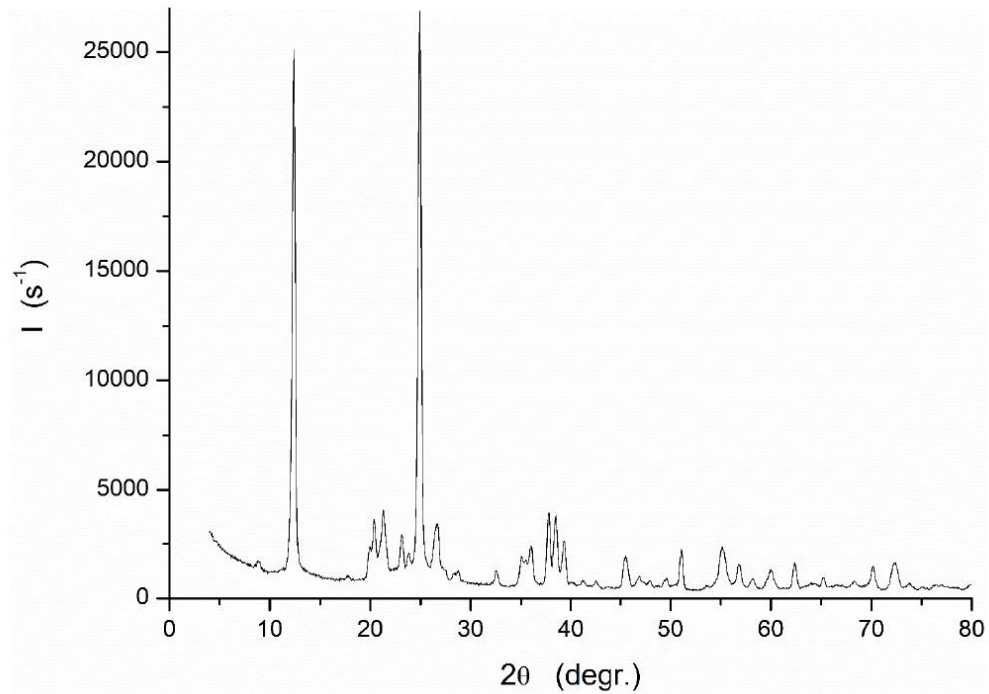


Fig. S14. XRD pattern of kaolin clay (two main peaks at 12.4° (001) and 25° (002) correspond to kaolinite).

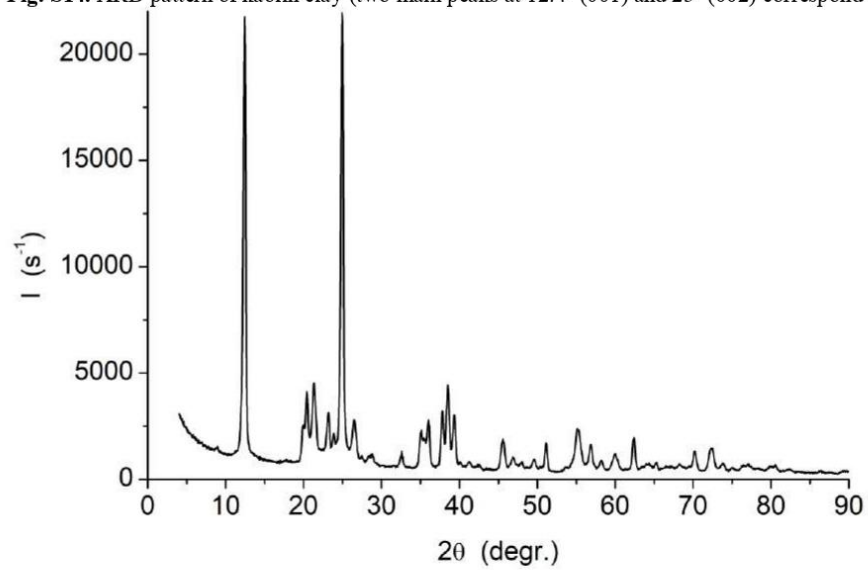


Fig. S15. XRD pattern of white clay (two main peaks at 12.4° (001) and 25° (002) correspond to kaolinite).

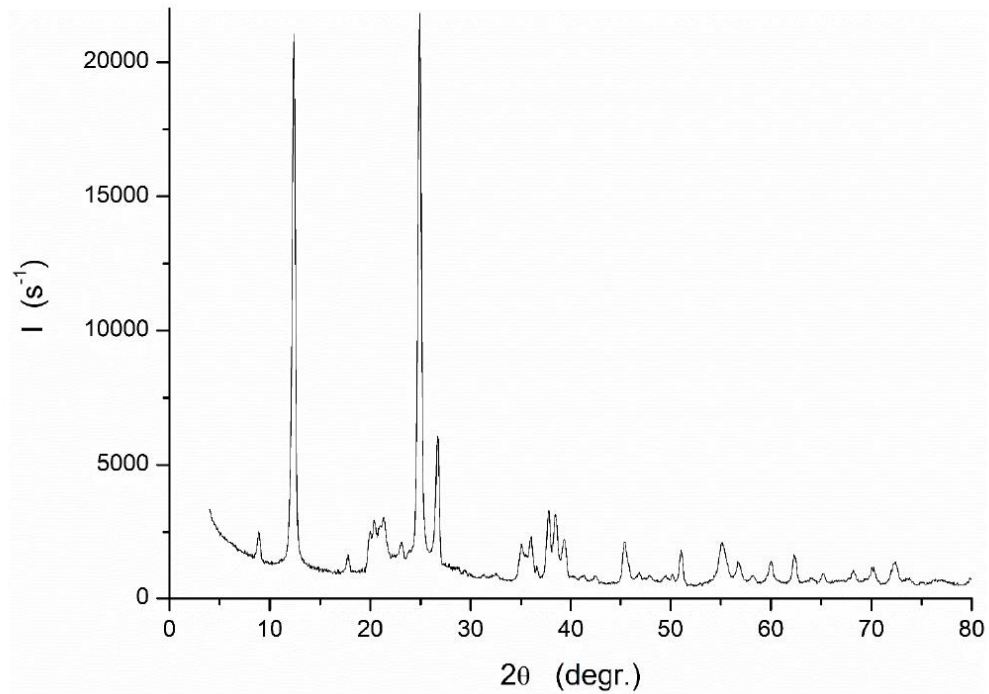


Fig. S16. XRD pattern of yellow clay (two main peaks at 12.4° (001) and 25° (002) correspond to kaolinite).

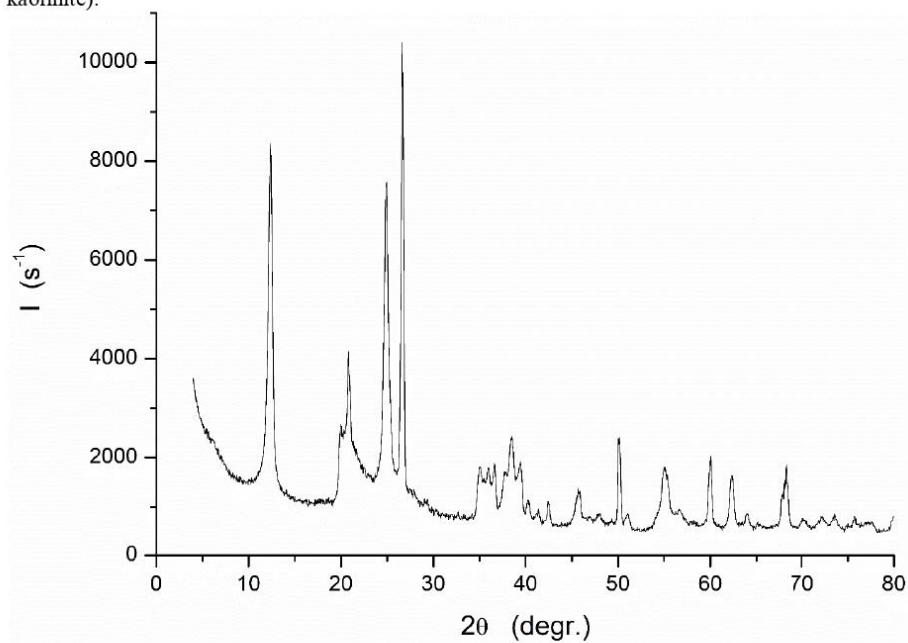


Fig. S17. XRD pattern of blue-white clay (two main peaks at 12.4° (001) and 25° (002) correspond to kaolinite and peak (101) at 26.7° corresponds to α -quartz).

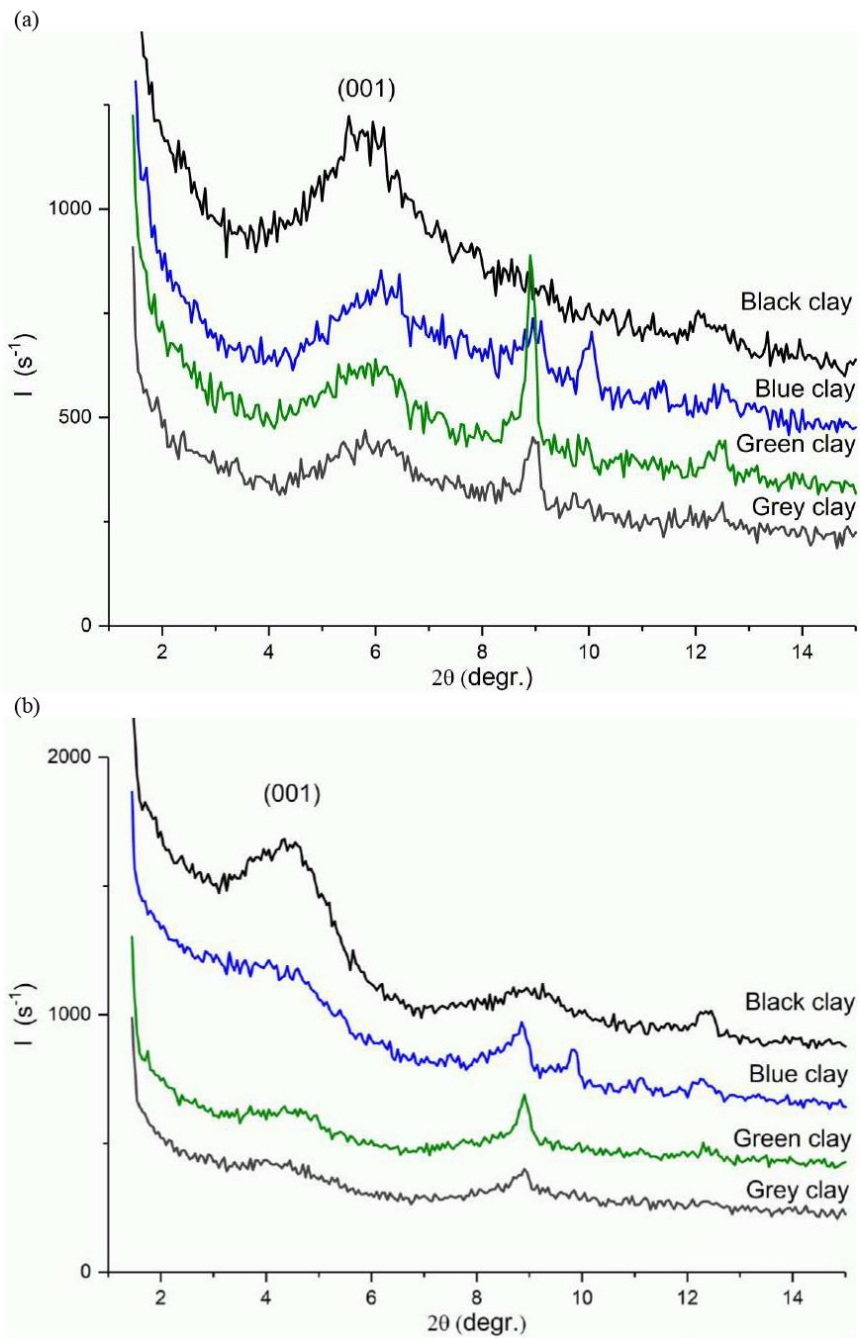


Fig. S18. XRD patterns of NCM based on calcite with admixture of smectite in (a) initial state and (b) wetted state at (001) interplanar spacing corresponding to *ca.* 1.5 nm and 2.0-2.1 nm, respectively.

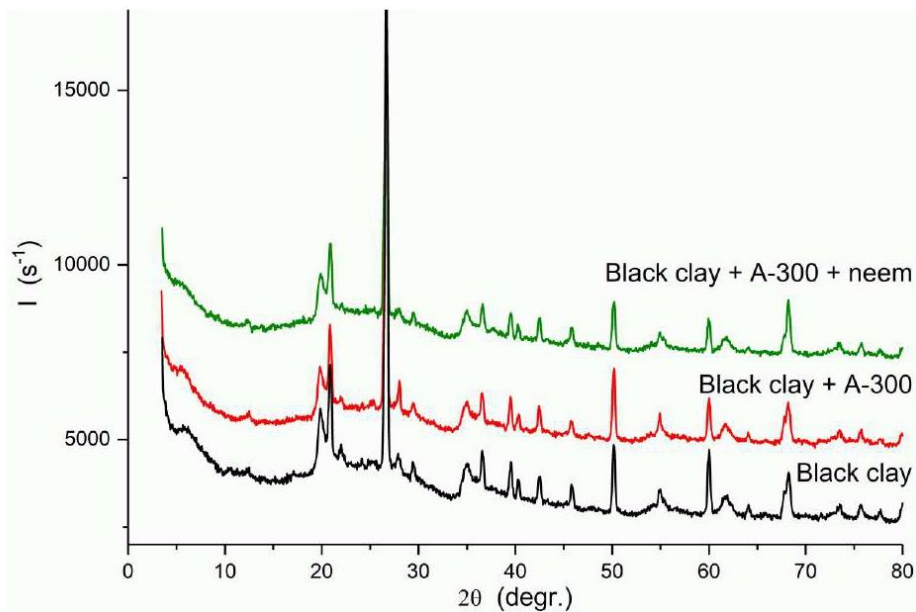


Fig. S19. XRD patterns of black clay alone and with addition of A-300 and A-300/NLP (a peak (101) at 26.7° corresponds to α -quartz).

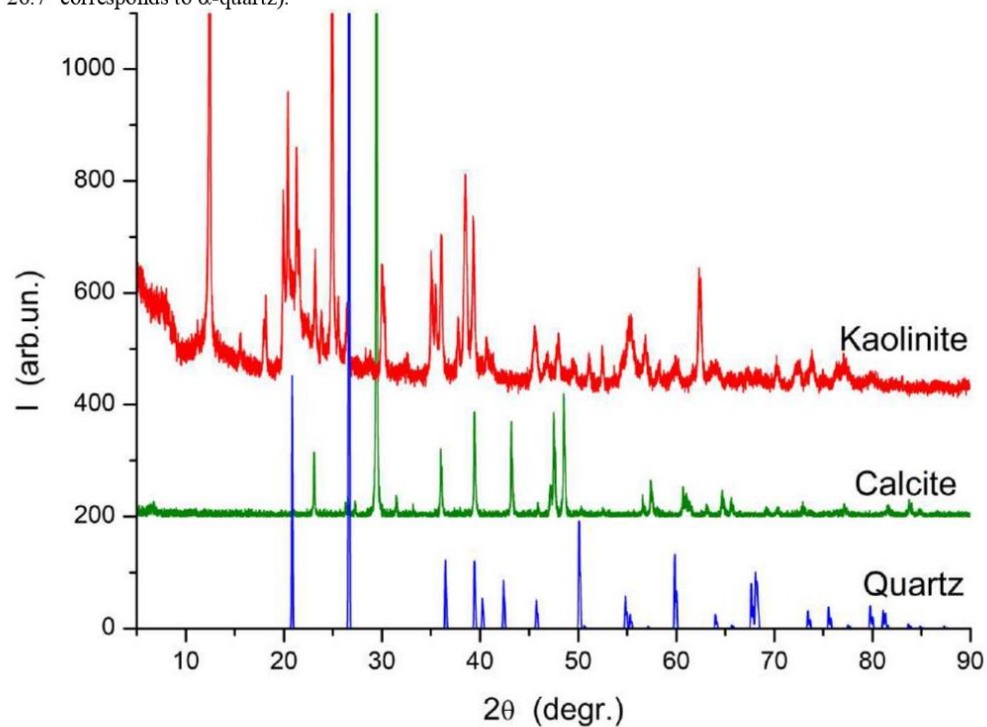


Fig. S20. XRD patterns of individual crystalline quartz (RRUFF ID: R040031), calcite (R050128), and kaolinite (R140004) (Dave Bunk Minerals, RRUFF, <http://rruff.info/>).

Table S3. Composition of NCM and clays (XRD)

NCM	Composition (main + admixture phases)	Crystalline phases
Black	SiO ₂ + smectite (montmorillonite) + CaCO ₃	α -quartz + CaCO ₃ + smectite
Grey	CaCO ₃ + SiO ₂ + kaolinite+smectite	CaCO ₃ (74%) + α -quartz (26%)
Green	CaCO ₃ + SiO ₂ + smectite+muscovite+illite	CaCO ₃ (72%) + α -quartz (28%)
Blue	CaCO ₃ + SiO ₂ + smectite+muscovite+illite	CaCO ₃ (66%) + α -quartz (34%)
Kaolin	Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀ + muscovite+illite	Kaolinite Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀
White	Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀ + muscovite+illite	Kaolinite Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀
Yellow	Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀ + SiO ₂ + muscovite+illite	Kaolinite + α -quartz
Blue-white	Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀ + SiO ₂ + smectite	Kaolinite + α -quartz

Note. Numbers of ICDD used: 85-849 (calcite), 78-2110 (kaolinite), 85-794 (α -quartz), 29-1498 (smectite, montmorillonite), 7-42 (muscovite), 26-911 (illite).

Solid state NMR spectroscopy

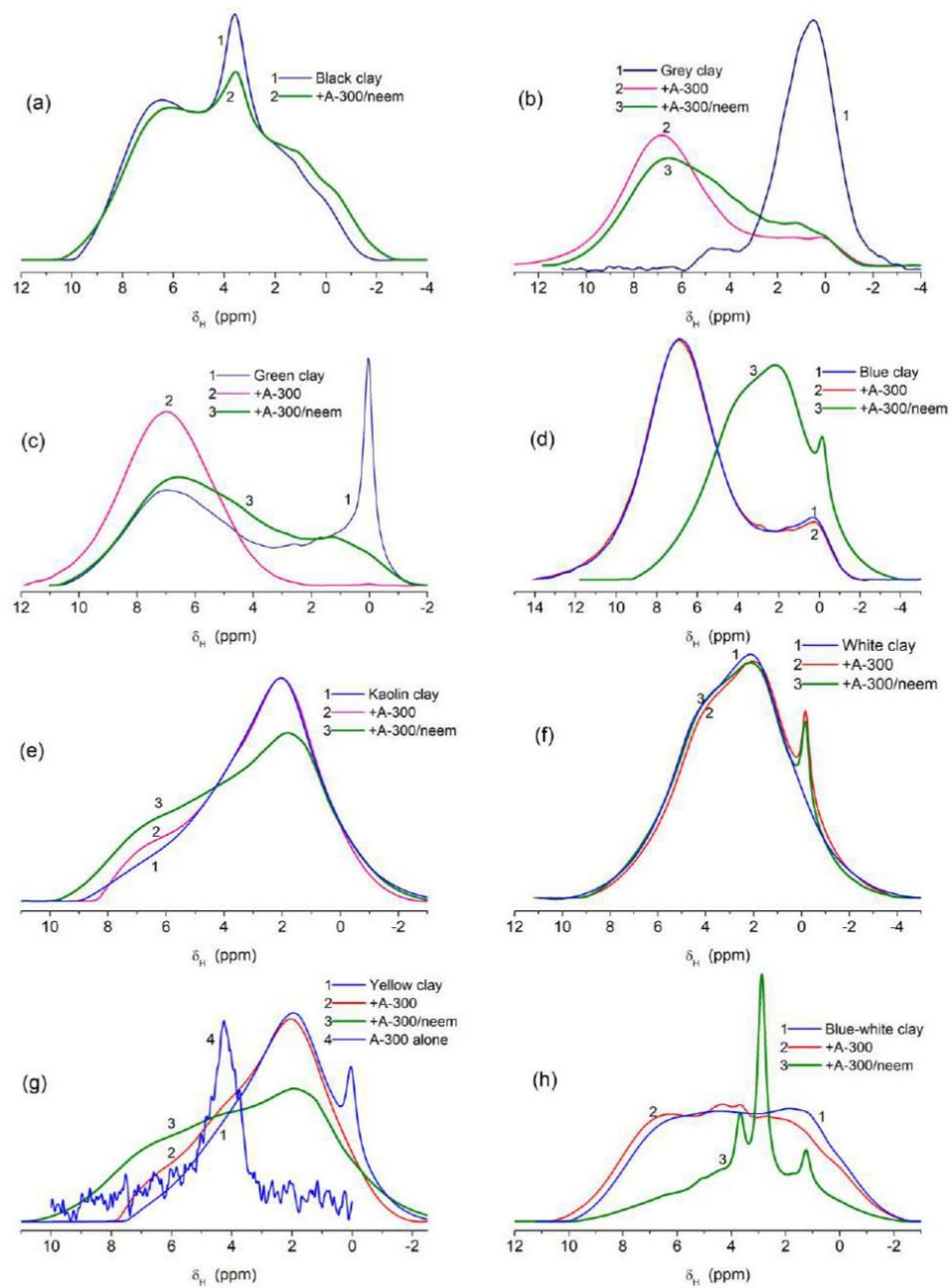


Fig. S21. ^1H MAS NMR spectra of NCM and clays alone and with addition of A-300 and A-300/NLP for (a) black, (b) grey, (c) green (d) blue, (e) kaolin, (f) white, (g) yellow, and (h) blue-white clays.

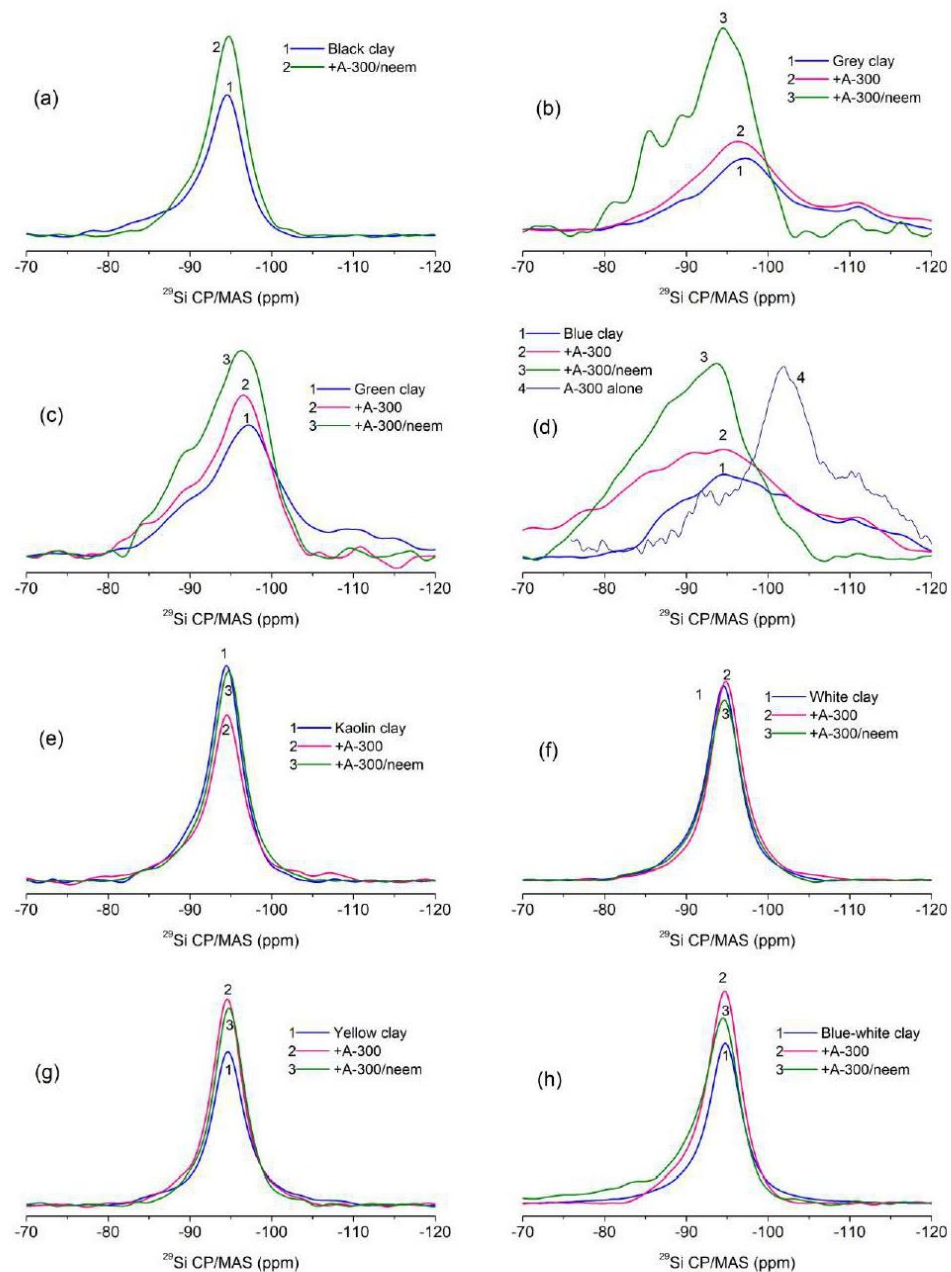
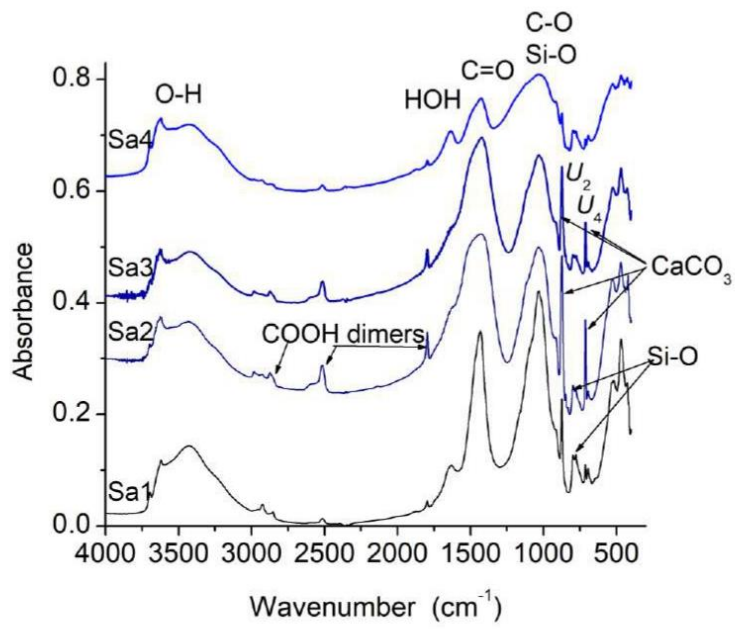


Fig. S22. ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of NCM and clays alone and with addition of A-300 and A-300/NLP for (a) black, (b) grey, (c) green, (d) blue, (e) kaolin, (f) white, (g) yellow, and (h) blue-white clays.

(a)



(b)

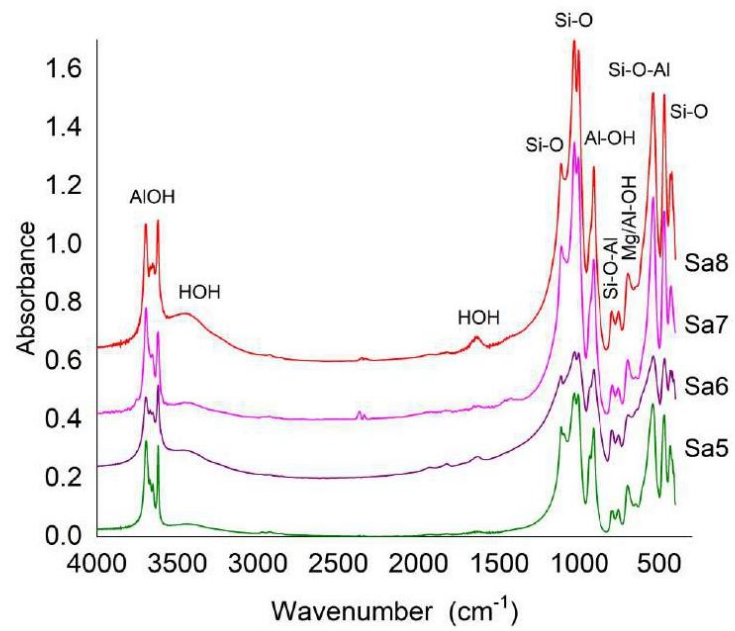


Fig. S23. FTIR spectra of NCM alone of the (a) first and (b) second series.

Modelling

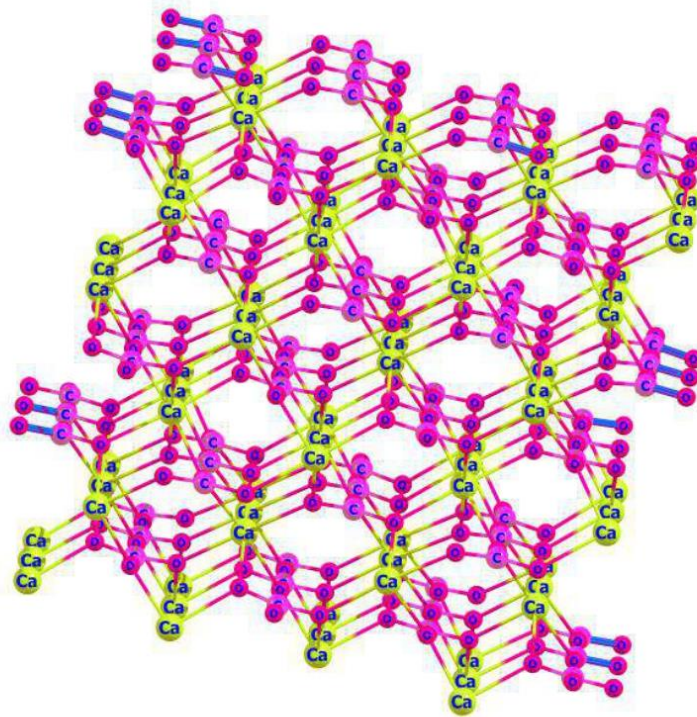


Fig. S24. Structure of calcite.

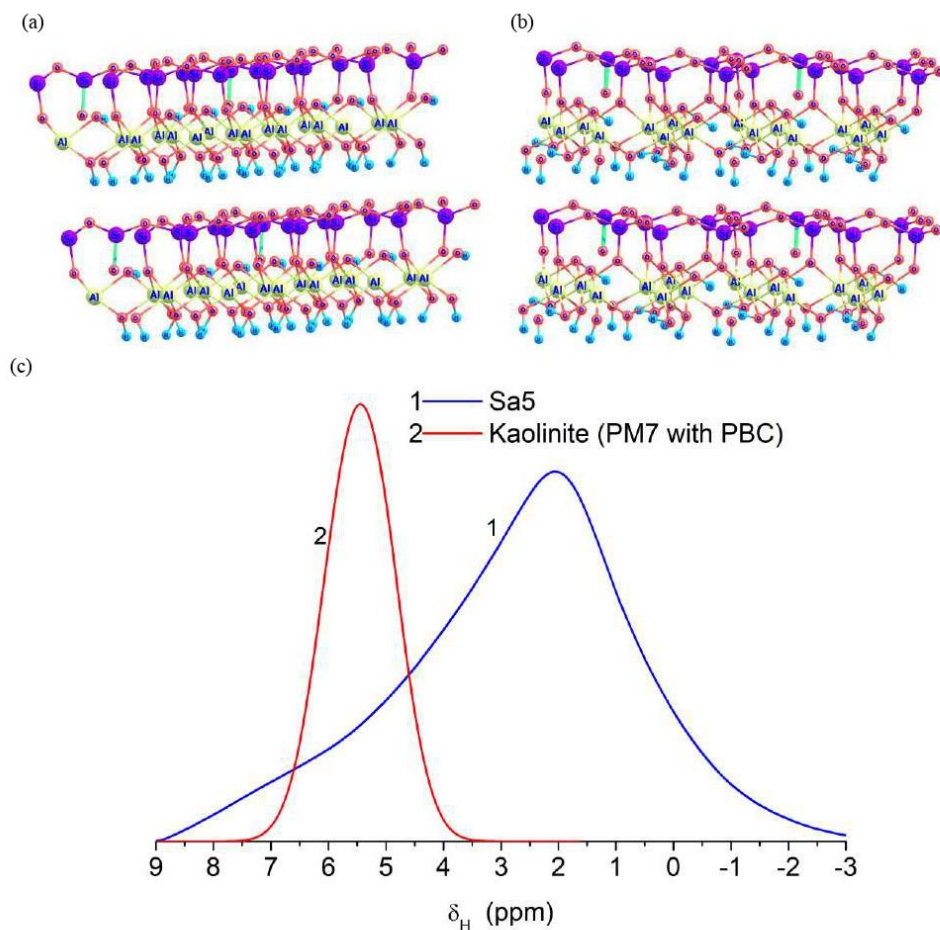


Fig. S25. (a, b) Structure of kaolinite (a) experimental (XRD) and (b) optimized using PM7/PBC; and (c) experimental ^1H MAS NMR spectrum of sample Sa5 (curve 1) and theoretical calculation with semiempirical method PM7 (Stewart, 2019) with periodical boundary conditions (PBC) using a supercell shown in (a) and correlation function $\delta_{\text{H}} = aq_{\text{H}} + b$ (where a and b are the constants calculated using GIAO/ ω B97X-D/cc-pVDZ method (Frisch et al., 2013) (to calculate the δ_{H} values for certain clusters) and PM7 (to calculate atomic charges q_{H} for the same clusters) (Gun'ko and Turov, 2013; Gun'ko, 2015).

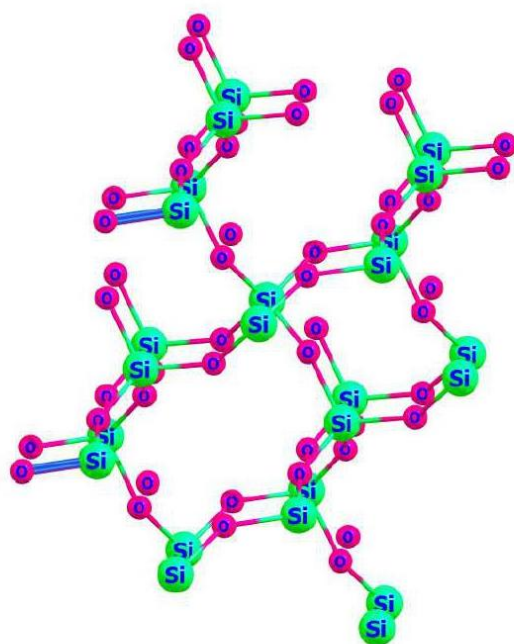


Fig. S26. Structure of α -quartz.

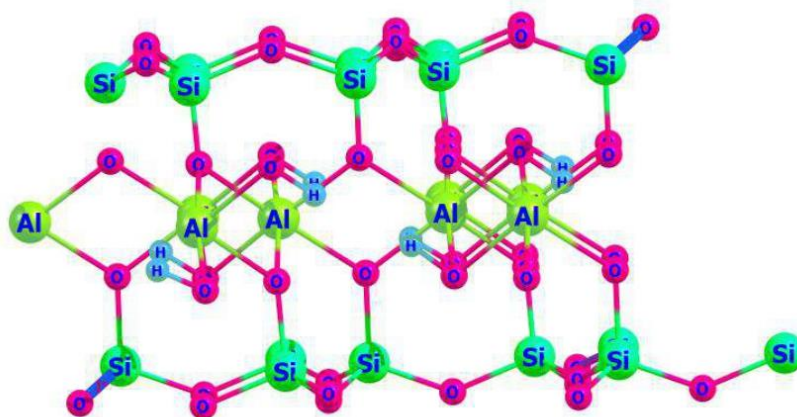


Fig. S27. Structure of illite.

Release of bioactive compounds from composites and NLP alone

Table S4

Release of chlorophylls and carotenoids from hybrid composites and neem leaf powder in the acetone media.

Sample	C(Chlorophyll A) (mg/L)	C(Chlorophyll B) (mg/L)	C(Chlorophyll A+B) (mg/L)	C(Carotenoids) (mg/L)	A (Chlorophyll A) (mg/g)	A (Chlorophyll B) (mg/g)	A (Carotenoid) (mg/g)
Sa1b	2.11	1.70	3.81	1.00	0.20	0.17	0.10
Sa4b	1.01	1.16	2.16	0.04	0.10	0.11	0.004
Sa5b	8.87	8.98	13.43	2.01	0.86	0.87	0.20
Sa8b	7.66	4.11	11.77	1.60	0.74	0.40	0.16
NLP	2.25	1.97	4.22	0.94	0.22	0.19	0.09

Chlorophylls A and B and carotenoids were extracted using acetone as a solvent and the release amounts were estimated according to Wellburn, 1994. Extinctions of the solutions were measured using a Shimadzu UV-1800 (Japan) spectrophotometer (using the optical density at $\lambda = 644$ and 662 nm for chlorophylls and 440.5 nm for carotenoids with the corresponding coefficients as described by Wellburn, 1994). Each measurement was carried out by three times and the average values were obtained.

References

- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Caricato, M., Hratchian, H.P., Li, X., Barone, V., Bloino, J., Zheng, G., *et al.*, 2013. Gaussian 09, Version D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Gun'ko, V.M., Turov, V.V., 2013. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. CRC Press, Boca Raton.
- Gun'ko, V.M., 2015. Interfacial phenomena: effects of confined space and structure of adsorbents on the behavior of polar and nonpolar adsorbates at low temperatures. *Current Physical Chemistry* 5(2), 137-172.
- Stewart, J.J.P., 2019. MOPAC2016 (version 19.141L). Stewart Computational Chemistry. web: [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).
- Wellburn, A., 1994. The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *J. Plant Physiol.* 144, 307—313. [http://dx.doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81192-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81192-2)

8.1. Oświadczenie autorów

Lublin, dnia 24.05.2023

I. Protsak

Chuiko Institute of Surface Chemistry

of NAS of Ukraine,

17, General Naumov

str. 03164, Kiev

Ukraine

Rada naukowa Instytutu Chemia
Uni
wersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy **I. Protsak**, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects* 586 (2020) 124238 mój udział polegał na obróbce danych, badaniach naukowych – 7%.



.....
.....
Pod

Lublin, dnia 24.05.2023

Viktorija Paientko

84111418323

Orla 12A,20-022 Lublin

payentkovv@gmail.com

Rada naukowa Instytutu Chemia
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I, Protsak, **V,V, Paientko**, O,I, Oranska, Yu,I, Gornikov, P,A, Prokhnenko, S,A, Alekseev, L,M, Babenko, N,A, Liedienov, A,V, Pashchenko, G,G, Levchenko, V,M, Gun'ko, Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects 586 (2020) 124238 mój udział polegał na konceptualizacja, kuracja danych, badanie, role zasobów / pisanie - oryginalne-50%



.....
Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

L.M. Babenko

N.G. Kholodny Institute of Botany,

National Academy of Sciences

of Ukraine,

2, Tereshchenkivska St.,

01001 Kiev, Ukraine

Rada naukowa Instytutu Chemia
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, **L.M. Babenko**, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects* 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - 7%



.....
Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

Yu.I. Gornikov

Chuiko Institute of Surface Chemistry

of NAS of Ukraine,

17, General Naumov str. 03164,

Kiev Ukraine

Rada naukowa Instytutu Chemia
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, **Yu.I. Gornikov**, P.A. Prokhnenko, S.A. Alékseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects* 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - **2%**



Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

O.I. Oranska

Chuiko Institute of Surface Chemistry

of NAS of Ukraine,

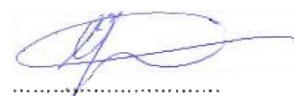
17, General Naumov str. 03164,

Kiev Ukraine

Rada naukowa Instytutu Chemia
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, **O.I. Oranska**, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alékseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects* 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - **4%**



Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

P. Prokhnenko

USIM,

52 Vanderbilt Ave., Suite

1800New York, NY 10017

Rada naukowa Instytutu
Chemia Uniwersytetu Marii
Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o
współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. **Prokhnenko**, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects 586 (2020) 124238 mój udział polegał na tworzeniu i obróbce danych, badaniach naukowych - **2%**



.....
Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

S.A. Alekseev

Taras Shevchenko

National University of

Kyiv,

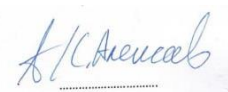
60 Volodymyrska Street, City of

Kyiv, Ukraine, 01033

Rada naukowa Instytutu
Chemia Uniwersytetu Marii
Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, **S.A. Alekseev**, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - **2%**



.....
Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

Yu.I. Gornikov

Chuiko Institute of Surface Chemistry

of NAS of Ukraine,

17, General Naumov str. 03164,

Kiev Ukraine

Rada naukowa Instytutu Chemia
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, ~~Yu.I. Gornikov~~ **ikov**, P.A. Prokhnenko, S.A. Alékseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - **2%**



Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

O.I. Oranska

Chuiko Institute of Surface Chemistry

of NAS of Ukraine,

17, General Naumov str. 03164,

Kiev Ukraine

Rada naukowa Instytutu Chemia
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, **O.I. Oranska**, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alékseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects* 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - **4%**

zenie o współautorstwi

.....
Podpis


Lublin, dnia 24.05.2023

N.A. Liedienov,
Donetsk Institute for
Physics and
Engineering named
after O.O. Galkin, NAS of
Ukraine,
03028, Ukraine, Kyiv, Nauki ave. 46

Rada naukowa Instytutu
Chemia Uniwersytetu Marii Curie-
Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o
współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, **N.A. Liedienov**, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - **4%**



.....
Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

A.V. Pashchenko,
Donetsk Institute for
Physics and
Engineering named
after O.O. Galkin, NAS of
Ukraine,
03028, Ukraine, Kyiv, Nauki ave. 46

Rada naukowa Instytutu
Chemia Uniwersytetu Marii Curie-
Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, **A.V. Pashchenko**, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - **1%**



.....
Podpis

Lublin, dnia 24.05.2023

G.G. Levchenko,
Donetsk Institute for
Physics and
Engineering named
after O.O. Galkin, NAS of
Ukraine,
03028, Ukraine, Kyiv, Nauki ave. 46

Rada naukowa Instytutu
Chemia Uniwersytetu Marii Curie-
Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, **G.G. Levchenko**, V.M. Gun'ko, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects 586 (2020) 124238 mój udział polegał na tworzeniu obróbce danych, badaniach naukowych - **1%**



.....
Podpis



**National Academy of Sciences of Ukraine
Chuiko Institute of Surface Chemistry
Department of Amorphous and Structurally Ordered Oxides**

17 General Naumov Street, Kiev 03164, Ukraine
Tel: +38044-4229627; Fax: +38044-4243567; E-mail: vlad_gunko@ukr.net

Lublin, dnia 24.05.2023

Rada naukowa
Instytutu Chemia Uniwersytetu Marii
Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Oświadczenie o
współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, **V.M. Gun'ko**, pt.: Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng, Aspects 586 (2020) 124238 mój udział polegał tworzeniu koncepcji badań do publikacji, obróbka danych, badania naukowe, pisanie – oryginalne – **20%**.

Prof. V. M. Gun'ko

Todd M. Alam

V.M. Gun'ko, O.I. Oranska, V.V. Paientko, I.Ya. Sulym

PARTICULATE MORPHOLOGY OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: vlad_gunko@ukr.net

The aim of this study was to develop a technique to analyze the crystalline and particulate morphology of highly disperse complex metal and metalloid oxides, which include both crystalline and amorphous phases, using X-ray diffraction (XRD) data to compute crystallite size distributions (CSD) compared to the particles size distribution functions estimated from high-resolution transmission electron microscopy (TEM) images treated with specific software. Two versions of the XRD treatment methods were used: (i) full profile analysis (FPA) of whole XRD patterns with a self-consistent regularization (SCR) procedure using models for spherical and lamellar crystallites that allows us to estimate relative contributions of crystallites of different shapes; and (ii) analysis of main pure XRD lines with consideration of corrections on an instrumental line profile and background using a regularization procedure with models of spherical or lamellar crystallites. The XRD and TEM based approaches were tested to analyze the crystalline and particulate morphology of various disperse materials: complex (binary and ternary) fumed oxides with silica/alumina, silica/titania, and alumina/silica/titania including crystalline alumina and titania and amorphous silica; nanocomposites $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 wt.%) and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 wt.%) including crystalline and amorphous phases and synthesized using a liquid-phase method and fumed silica A-300 as a substrate; and natural clays of complex composition including several crystalline phases. Obtained results show that the developed approaches to analyze the XRD patterns could be effectively used to compute the CSD in parallel with TEM image treatments, using specific software, for a deeper insight into crystalline and particulate morphology of various disperse materials.

Keywords: complex fumed oxides, deposited oxides, clays, particulate morphology, crystallite size distribution

INTRODUCTION

The particulate morphology (PM) plays an important role on applications of disperse materials such as adsorbents, fillers, catalysts, thickeners, carriers, etc. [1–5]. There are such direct methods to analyze the PM as transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopies and atom force microscopy [6, 7]. Accurate treatment of the corresponding images with specific software gives the particle size distribution (PaSD) functions. Additionally, there are various methods giving indirect information on the PM such as small angle X-ray (or neutron) scattering (SAXS) [8–10], X-ray diffraction (XRD) [11–13], dynamic and static light scattering [14, 15], adsorption (for nonporous nanoparticles of fumed oxides) [16, 17] and other methods. Some of these methods give information on amorphous and crystalline particles, but others describe only crystalline phases. In the case of complex particles including several crystalline and amorphous phases, to obtain more accurate information, several methods from two mentioned groups (direct vs.

indirect ones) should be used. The XRD data could be used for simple estimation of average sizes of crystallites (d_{cr}) using Scherrer or Debye–Scherrer equations [12, 18]. Additionally, the XRD data could be used to estimate the crystallite size distribution (CSD) functions using full profile analysis of selected lines or total XRD patterns [19, 20]. To calculate the broadened line (pure) profile related to the crystallite size/faulting effects of materials studied, as well a size distribution function, one could use two integral equations [19, 20]:

$$I_{\text{ex.obs.}}(\varepsilon) = C \int h_{i.p.}(\varepsilon - t) i_{\text{ex.pure}}(t) dt, \quad (1)$$

$$i(s) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} D \frac{\sin^2(\pi s D)}{(\pi s D)^2} g(D) dD, \quad (2)$$

where $I_{\text{ex.obs.}}(\varepsilon)$ is the experimentally observed X-ray diffraction profile, C is a constant, $h_{i.p.}$ is the instrumental profile, $i(s)$ is the pure crystallite size/faulting profile, D is the crystallite size, $g(D)$ is the CSD function, 2θ is the scattering angle, $2\theta_{hkl}$ is the scattering angle corresponding to a peak [19]

$$s = s_{2\theta} - r_{hkl} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda}$$

The variable ε in eq. (1) corresponds to the angular deviation of a point from the true Bragg angle $2\theta_0$; and ε and the auxiliary variable t have the dimension of 2θ .

The CSD function $g(D)$ could be computed by solving integral eq. (1) and then eq. (2) (note that eq. (2) corresponds to spherical crystallites) with a regularization procedure, e.g. CONTIN [21]. This approach could be applied to a selected line or to the full profile of total XRD patterns analyzed after background subtraction and normalization. The aim of this study is to analyze the XRD data for various metal or metalloid oxides (MO) such as fumed MO (FMO) (Figs. 1–4, Table), oxides deposited onto fumed silica (Figs. 5 and 6), and natural clays (Figs. 7–9), to obtain the CSD functions compared to the PaSD functions computed using TEM images treated with ImageJ (granulometry plugin) [22].

MATERIALS

Several individual, binary, and ternary FMO (Table) including crystalline phases of titania (both anatase and rutile) and alumina (several phases) and completely amorphous silica (Pilot plant of Chuiko Institute of Surface Chemistry, Kalush, Ukraine) were used here and described in detail elsewhere [23–25]. Nanocomposites $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 wt. %) and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 wt. %) were synthesized using a liquid-phase method and fumed silica A-300 as a substrate that results in the formation of $\text{ZrCeO}_x/\text{SiO}_2$ and $\text{ZrTiO}_x/\text{SiO}_2$ heated at 550 °C (XRD-amorphous phase, but HRTEM images show the presence of crystallites) and 1100 °C (including XRD-crystalline phase) [26–28]. Two natural materials: “black clay” (Carpathian region including crystalline α -quartz, CaCO_3 , smectite with amorphous carbon (coal) and other components) and kaolin clay (Azov region, mainly kaolinite and small admixtures with α -quartz and clays, e.g. muscovite/illite) were studied here (see some details on these clays in [29]).

X-RAY POWDER ANALYSIS

X-ray diffraction patterns for some samples were recorded at room temperature using a

DRON-3M diffractometer (Burevestnik, St.-Petersburg, Russia) with $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm) radiation and a Ni filter in the 2θ range from 10 to 70°.

XRD patterns of FMO and clay samples were recorded over $2\theta = 4\text{--}80^\circ$ range using a DRON-4-07 (Burevestnik, St. Petersburg) diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation and a Ni filter. Analysis of the crystalline structures was carried out using the JCPDS Database (International Center for Diffraction Data, PA, 2001) [30]. To estimate the instrumental line profile ($h_{i.p.}$ in eq. (1)), XRD pattern of large crystallites (> 100 nm) of silicon was used.

HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (HRTEM)

The particulate morphology of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ samples preheated at 550 °C was analyzed using Transmission Electron Microscope (TEM) employing a Tecnai G2 T20 X-TWIN (FEI Co., USA) apparatus operating at voltage of 200 kV with LaB_6 electron source. The presence of metals and their elemental composition were recorded by using energy dispersive X-ray (EDX). The samples were supported on holey carbon copper grids by dropping ethanol suspensions containing uniformly dispersed oxide powders.

HRTEM (JEM-2100F, Japan) images of FMO were recorded for powder samples added to acetone (for chromatography) and sonicated. Then a drop of the suspension was deposited onto a copper grid with a thin carbon film. After acetone evaporation, sample particles remained on the film were studied with HRTEM.

RESULTS AND DISCUSSION

Complex binary (SA, ST) and ternary (AST) fumed oxides (Table) include crystalline alumina and titania, but silica is always amorphous (Fig. 1) [23, 24, 31]. For ST samples, titania (both anatase and rutile phases) crystallites are typically embedded into silica shells (Fig. 2 b, c). For SA (Fig. 2 a), both large polycrystalline and small particles (crystallites) are observed as well for AST [31]. During pyrogenic synthesis, AlCl_3 used as a precursor should be sublimated, and its reactivity differs from that of SiCl_4 and TiCl_4 that results in enhanced nonuniformity of complex binary and ternary FMO (Fig. 2) [24, 31]. In the case of fumed ST20 and TiO_2 (20 wt. %)

deposited onto A-300 as well AST1, amorphous silica significantly contributes the XRD patterns (Fig. 1). For other FMO samples, contribution of amorphous phases is much smaller that allows us to use eqs. (1) and (2) to compute the CSD functions with a regularization procedure for total XRD patterns. In the case of full profile analysis (FPA) of the total XRD patterns, the regularization procedure was modified to self-consistent regularization (SCR) previously used to treat nitrogen adsorption (models of slitshaped and cylindrical pores and voids between spherical nanoparticles) and SAXS (models of spherical, cylindrical and lamellar particles) data [16, 17, 31, 32]. An additional advantage of the SCR procedure is the possibility to estimate weight contributions of pores or particles (or crystallites) of different shapes.

The FPA applied with the SCR procedure (using spherical and lamellar models of crystallites) without corrections on the instrumental line profile due to equipment effects provides appropriate fitting of total XRD pattern

(Fig. 3 *a*). However, in this approach, the CSD could give smaller sizes of crystallites than those observed in HRTEM images since the broader the line, the smaller is the corresponding crystallite. Therefore, the CSD functions (Fig. 4) were also computed using the main lines of crystalline titania: anatase ($2\theta \approx 25.3^\circ$) and rutile (27.4°), and crystalline alumina (67.1°) with consideration of the instrumental line profile due to equipment effects. An increase in titania amounts in ST and AST results in an increase in sizes of titania crystallites (Fig. 4) (the corresponding XRD lines become narrower) because growing of titania particles (cores in core-shell particles) is faster in the flame than silica particles (shells). In the case of fumed ST20 and titania (20 wt. %) deposited onto A-300, the CSD functions are similar due to the same amounts of titania and the same second (silica) phase. Minimal sizes of crystallites are observed for alumina alone or SA and AST samples (Fig. 4) that is in agreement with TEM images (Fig. 2 *d, f*).

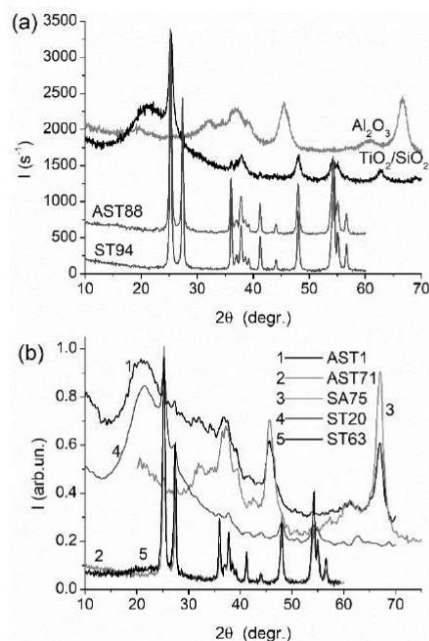


Fig. 1. XRD patterns for fumed oxides: (a) mixed δ,γ,θ -alumina, silica/titania ST94 (94 wt. % TiO_2), alumina/silica titania AST88 (88 wt. % TiO_2), and titania (20 wt. % TiO_2) deposited onto fumed silica; (b) FMO with alumina/silica/titania with 1 (AST1) and 71 (AST71) wt. % TiO_2 , silica/alumina at 75 wt. % Al_2O_3 , and silica/titania with 20 (ST20) and 63 (ST63) wt. % TiO_2

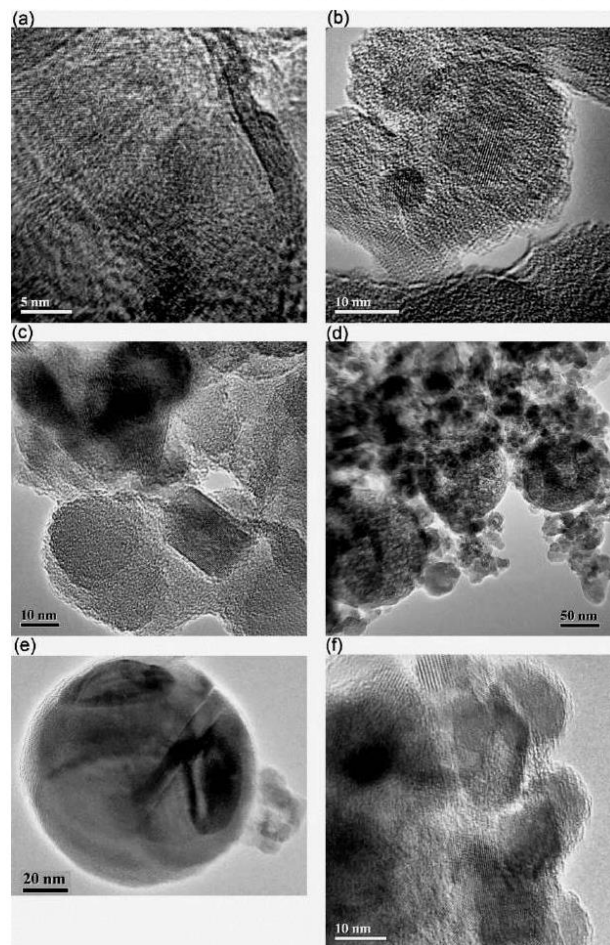


Fig. 2. HRTEM images of FMO: (a) SA75, (b) ST20, (c) ST63, (d) AST1, (e) AST50, (f) AST71

Table. Composition, specific surface area (S_{BET}) and pore volume (V_p) of fumed oxides

Sample	C_{SiO_2} (wt. %)	C_{TiO_2} (wt. %)	$C_{Al_2O_3}$ (wt. %)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
A-300	99.8	–	–	294	0.524
Al ₂ O ₃			100	125	0.262
SA75	25	–	75	118	0.320
ST20	80	20	–	84	0.174
ST63	33	63	–	84	0.215
ST94	6	94	–	30	0.100
AST1	10	1	89	99	0.253
AST50	28	50	22	37	0.095
AST71	8	71	21	74	0.127
AST88	8	88	4	39	0.123

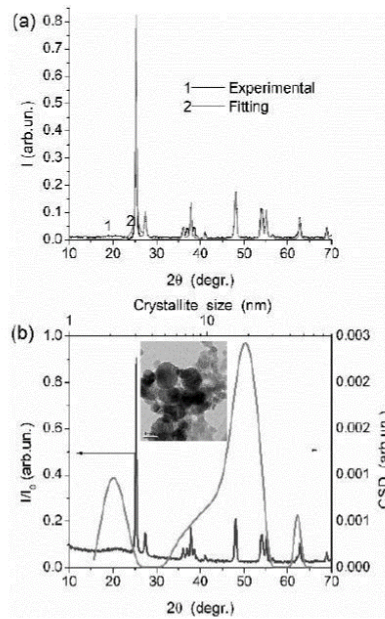


Fig. 3. (a) Normalized XRD pattern and FPA fitting for AST50, (b) XRD pattern and CSD for AST50

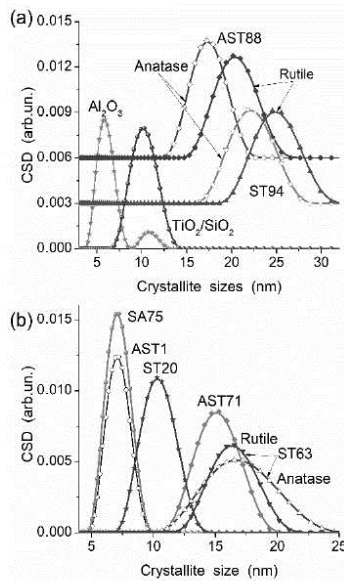


Fig. 4. CSD for fumed oxides, calculated for main peaks using pure line profile with corrections on the equipment effects, at C_{TiO_2} of (a) 20 (deposited onto A-300), 88 and 94 wt.% and (b) 1, 20, 63 and 71 wt.% (contributions of anatase and rutile are shown for AST88, ST94, and ST63) and crystalline alumina in some samples

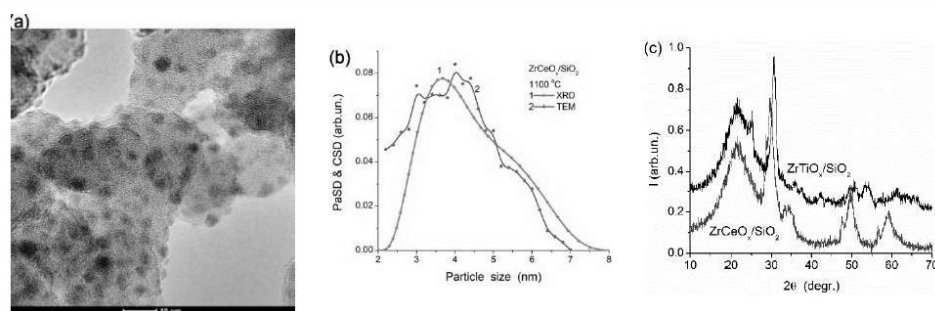


Fig. 5. (a) TEM image (preheating at 550 °C), (b) CSD based on XRD (preheating at 1100 °C) (main peak of ZrCeO_x with correction) and TEM image for ZrCeO_x/SiO₂, (c) normalized XRD patterns of ZrCeO_x/SiO₂ and ZrTiO_x/SiO₂ (preheated at 1100 °C)

Direct comparison of the CSD (XRD) and PaSD (HRTEM) (Figs. 5 and 6) shows that the latter can include both crystalline and amorphous phases. This is well seen for ZrTiO_x/SiO₂ sample (Fig. 6). As a whole, the sizes of crystallites estimated using corrected (pure) XRD lines correspond to the crystallite sizes (preheating at 1100 °C) observed in HRTEM images (preheating at 550 °C, crystallites are observed in TEM images, but XRD does not sense them in contrast to samples preheated at 1100 °C [26-28]) with maximal magnification for ZrTiO_x/SiO₂ and ZrCeO_x/SiO₂ (Figs. 5 and 6).

More complex XRD patterns are observed for natural oxides, *e.g.* clays (Fig. 7) due to presence

of several oxide phases of various shapes including nearly spherical (quartz) and larger lamellar (kaolinite and other clays) structures (Fig. 8) [29]. Therefore, the SCR/FPA procedure was used with two models for spherical and lamellar crystallites. Note that the SCR procedure gives a strongly major contribution of lamellar crystallites for clays studied. In the case of corrected XRD data on the instrumental line profile, the analysis was carried out for the main lines in the XRD patterns. The SCR/FPA without any experimental correction gives smaller crystallite sizes similar to those observed for other materials studied (Fig. 9).

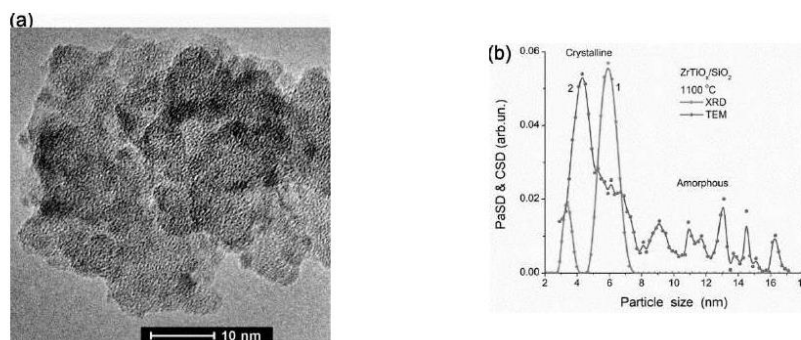


Fig. 6. (a) HRTEM image (preheating at 550 °C) and (b) CSD based on XRD (preheating at 1100 °C) pattern (main peak of ZrTiO_x with correction) and TEM image for ZrTiO_x/SiO₂

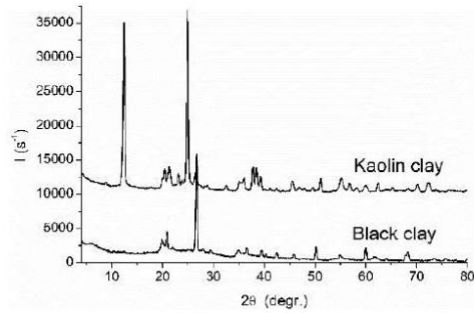


Fig. 7. XRD patterns for kaolin clay (two main peaks at 12.4° (001) and 25° (002) correspond to kaolinite at average crystallite sizes $d_{cr} = 18$ nm (hkl – 111) and 28 nm (hkl – 002) (estimated with Scherrer eq.), there are some other clays, such as muscovite/illite/halloysite and α -quartz as admixtures) and black clay (main peak (101) at 26.7° corresponds to α -quartz at $d_{cr} \approx 52$ nm, 20.8° – α -quartz, 19.8° – smectite, and some other clays (kaolinite, muscovite) as admixtures, as well as an amorphous part, e.g., a certain halo at $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$ and an increase in intensity at $2\theta < 15^\circ$, related to coal and other components) (see details in [29])

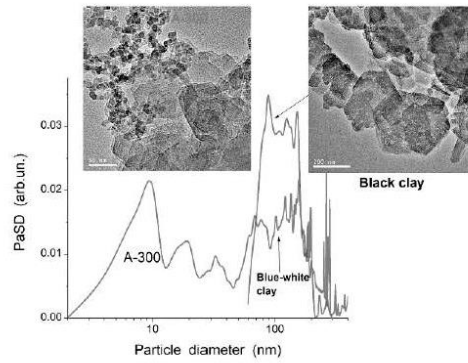


Fig. 8. Representative particle size distributions (PaSD) for black clay alone and blue-white clay/A-300 calculated using TEM images treated with ImageJ/granulometry (see details in [29])

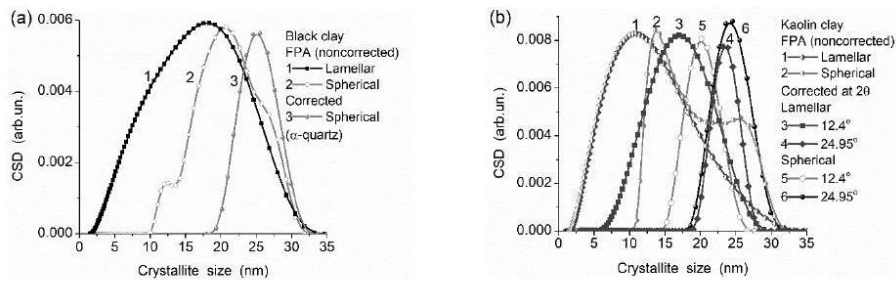


Fig. 9. CSD for (a) black clay and (b) kaolin clay calculated with FPA (without correction) and main peaks (with correction using models of spherical and lamellar crystallites)

Comparison of the CSD (Fig. 9) and PaSD (Fig. 8) shows that relatively large lamellar clay particles have much smaller thickness because the CSD function for the lamellar model corresponds to the lamellar thickness.

CONCLUSION

In this work, a method based on X-ray diffraction data and TEM images was developed to analyze the particulate and crystalline morphology of various metal and metalloid oxides comparing the CSD (XRD) and PaSD (TEM) functions. Two versions of the XRD treatment method were used: (i) full profile analysis of whole XRD patterns with a self-consistent regularization procedure using models of spherical and lamellar crystallites; and (ii) analysis of main XRD lines with consideration of corrections on the instrumental line profile caused by the equipment effects. These approaches were used for the characterization of the particulate (TEM) and crystalline (XRD) morphology of various materials: complex fumed oxides with silica/alumina, silica/titania and alumina/silica/titania; nanocomposites

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 wt. %) and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 wt. %) synthesized using a liquid-phase method and fumed silica A-300 as a substrate; and natural clays of complex composition. Obtained results show that the developed XRD approaches could be effectively used in parallel with TEM images treatment for detailed descriptions of the particulate and crystalline morphology of various complex materials. The regularization procedures (including SCR) could be used to treat various indirect (with respect to the particulate and crystalline morphology) experimental data, such as XRD, SAXS, adsorption, etc., for detailed characterization of complex materials and hybrid composites including several crystalline and amorphous phases, porous or highly disperse particles. The most appropriate results could be obtained using the approaches with the XRD line corrections on the instrumental line profile and TEM images treatment.

Acknowledgement. I.S. acknowledges financial support by the Visegrad Fund (Contract number 51910525).

Морфологія частинок наноструктурованих матеріалів

В.М. Гунько, О.І. Оранська, В.В. Паєнтко, І.Я. Сулим

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, vlad_gunko@ukr.net

Метою цього дослідження була розробка методу аналізу морфології частинок та кристалітів різних високодисперсних, складних оксидів металів та неметалів, що включають як кристалічні, так і аморфні фази, з використанням даних рентгенофазового аналізу (РФА) для розрахунків розподілу кристалітів за розміром (РКР) у порівнянні з розподілами частинок та кристалітів за розміром, що розраховані на основі зображень трансмісійної електронної спектроскопії високої роздільної здатності (ТЕМ), аналізованих з використанням специфічного програмного забезпечення. Було використано дві версії методу розрахунків на основі даних РФА: (i) повнопрофільний аналіз всієї рентгенограми з використанням самоузгодженої регуляризації та моделей сферичних та шаруватих частинок, що дозволяла визначити внески кристалітів різного типу, (ii) аналіз тільки основних РФА ліній з урахуванням поправок на профіль смуг приладу та базову лінію з використанням регуляризації і моделей сферичних або шаруватих кристалітів. Наближення на основі РФА та ТЕМ даних було тестовано для розрахунків морфології частинок та кристалітів різних систем: складних (бі- та трифазних) пірогенних оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, що включали кристалічні фази Al_2O_3 та TiO_2 та аморфну фазу SiO_2 ; нанокмозитів $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 мас. %) та $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 мас. %), що мали кристалічні та аморфні фази та які було синтезовано рідкофазним методом з використанням пірогенного кремнезему А-300 як носія; та природних глини зі складною будовою, що включали кілька кристалічних фаз. Отримані результати свідчать про те, що розроблений підхід на основі аналізу РФА даних для розрахунків РКР може бути ефективно використано паралельно з аналізом ТЕМ зображень з

використанням специфічного програмного забезпечення для детального опису морфології частинок та кристалітів різних дисперсних матеріалів.

Ключові слова: складні пірогенні оксиди, нациаровані оксиди, глини, морфологія частинок, розподіл кристалітів за розміром

Морфология частиц наноструктурированных материалов

В.М. Гунько, Е.И. Оранская, В.В. Паентко, И.Я. Сулим

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, vlad_gunko@ukr.net

Целью данного исследования была разработка метода анализа морфологии частиц и кристаллитов различных высокодисперсных, сложных оксидов металлов и неметаллов с использованием данных рентгенофазового анализа (РФА) для расчетов распределений кристаллитов по размерам (РКР) в сравнении с распределениями частиц и кристаллитов по размерам, которые рассчитаны на основе изображений трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (ТЭМ). Было использовано две версии метода расчетов на основе данных РФА: (i) полнопрофильный анализ всей рентгенограммы с использованием самосогласованной регуляризации и моделей сферических и слоистых частиц, которая позволяла оценить вклады кристаллитов разных типов, (ii) анализ только основных РФА линий с учетом поправок на приборные эффекты и базовую линию с использованием метода регуляризации и моделей сферических и слоистых кристаллитов. Приближение, основанное на данных РФА и ТЭМ методов, было протестировано в рамках расчетов морфологии частиц и кристаллитов разных систем: сложных (двухфазных и трехфазных) пирогенных оксидов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, которые включали кристаллические фазы Al_2O_3 и TiO_2 и аморфную фазу SiO_2 ; нанокомпозитов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 масс. %) и $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10 : 10 : 80 масс. %), которые включали кристаллические и аморфные фазы и были синтезированы жидкофазным методом с использованием пирогенного кремнезема А-300 в качестве носителя; и природных глин со сложной структурой, которые включали несколько кристаллических фаз. Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанный подход на основе РФА данных для расчетов РКР может быть эффективно использован параллельно с численным анализом ТЭМ изображений с использованием специфического программного обеспечения для детального описания морфологии частиц и кристаллитов различных дисперсных материалов.

Ключевые слова: сложные пирогенные оксиды, наслоенные оксиды, глины, морфология частиц, распределение кристаллитов по размерам

REFERENCES

1. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (Weinheim: Wiley-VCH, 2008).
2. Kulkarni P., Baron P.A., Willeke K. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Third Edition. (New York: John Wiley & Sons, 2011).
3. Büchel K.H., Moretto H.-H., Woditsch P. *Industrial inorganic chemistry*. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000).
4. Piemonte V., De Falco M., Basile A. *Sustainable Development in Chemical Engineering – Innovative Technologies. First Edition*. (UK, Chichester: John Wiley & Sons, 2013).
5. Camenzind A., Caseri W.R., Pratsinis S.E. Flame-made nanoparticles for nanocomposites. *Nano Today*. 2010. **5**(1): 48.
6. Fultz B., Howe J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. (Berlin: Springer, 2007).
7. Stokes D.J. *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)* (Chichester: John Wiley & Sons, 2008).
8. Sakurai S. SAXS evaluation of size distribution for nanoparticles. Chapter 5 (<http://dx.doi.org/10.5772/105981>), In A.E. Ares (editor). *X-ray Scattering*. (Croatia: InTech, 2017). P. 107.

9. Brumberger H. *Small Angle X-ray Scattering*. (New York, Syracuse: Gordon & Breach, 1965).
10. Sztucki M., Narayanan T. Development of an ultra-small-angle X-ray scattering instrument for probing the microstructure and the dynamics of soft matter. *J. Appl. Crystallogr.* 2007. **40**: s459.
11. Buschow K.H.J. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. (Amsterdam: Elsevier, 2001).
12. Cullity B.D., Stock S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*. Third Edition. (New York: Prentice-Hall Inc., 2001).
13. David W.I.F., Shankland K., McCusker L.B., Baerlocher Ch. *Structure Determination from Powder Diffraction Data*. (London: Oxford Science, 2002).
14. Hunter R.J. *Introduction to Modern Colloid Science*. (London: Oxford University Press, 1993).
15. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspensions of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. **91**: 1.
16. Gun'ko V.M. Various methods to describe the morphological and textural characteristics of various materials. *Him. Fiz. Tehmol. Poverhni.* 2018. **9**(1): 317.
17. Gun'ko V.M. Composite materials: textural characteristics. *Appl. Surf. Sci.* 2014. **307**: 444.
18. Guinier A. *X-Ray Diffraction*. (San Francisco: WH Freeman, 1963).
19. de Avillez R.R., Abrantes F.G., Letichevsky S. On the intrinsic limits of the convolution method to obtain the crystallite size distribution from nanopowders diffraction. *Mater. Res.* 2018. **21**(3): e20170980.
20. Popović S., Skoko Ž. X-ray diffraction broadening analysis. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 2015. **34**(1): 39.
21. Provencher S.W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comput. Phys. Commun.* 1982. **27**(3): 213.
22. Image J. 2020. <https://imagej.nih.gov/ij/>, <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/granulometry.html>.
23. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Goncharuk O.V., Matkovsky A.K., Remez O.S., Skubiszewska-Zięba J., Wojcik G., Walusiak B., Blitz J.P. Nature and morphology of fumed oxides and features of interfacial phenomena. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **366**: 410.
24. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Goncharuk O.V., Pakhlov E.M., Skubiszewska-Zięba J., Blitz J.P. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. **235**: 108.
25. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena*. (Boca Raton: CRC Press, 2013).
26. Sulym I., Sternik D., Oleksenko L., Lutsenko L., Borysenko M., Derylo-Marczewska A. Highly dispersed silica-supported ceria-zirconia nanocomposites: Preparation and characterization. *Surf. Interfaces.* 2016. **5**: 8.
27. Sulym I., Goncharuk O., Skwarek E., Sternik D., Borysenko M.V., Derylo-Marczewska A., Janusz W., Gun'ko V.M. Silica-supported ceria-zirconia and titania-zirconia nanocomposites: Structural characteristics and electro-surface properties. *Colloids Surf. A.* 2015. **482**: 631.
28. Sulym I., Goncharuk O., Sternik D., Skwarek E., Derylo-Marczewska A., Janusz W., Gun'ko V.M. Silica-supported titania-zirconia nanocomposites: Structural and morphological characteristics in different media. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. **11**(111): 1.
29. Protsak I., Paientko V.V., Oranska O.I., Gornikov Yu.I., Prokhnenko P.A., Alekseev S.A., Babenko L.M., Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Levchenko G.G., Gun'ko V.M. Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder. *Colloids Surf. A.* 2020. **586**: 124238.
30. *JCPDS Database*, International Center for Diffraction Data, PA, 2001.
31. Gun'ko V.M., Turov V.V., Goncharuk O.V., Pakhlov E.M., Matkovsky O.K. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. *Surface.* 2019. **11**(26): 3.
32. Gun'ko V.M. Nano/meso/macroporous materials characterization affected by experimental conditions and features of the used methods. *Him. Fiz. Tehmol. Poverhni.* 2020. **11**(1): 5.

Received 16.03.2020, accepted 27.08.2020

Article

Selected Textural and Electrochemical Properties of Nanocomposite Fillers Based on the Mixture of Rose Clay/Hydroxyapatite/Nanosilica for Cosmetic Applications

Victoria Paientko ^{1,2}, Olena I. Oranska ², Volodymyr M. Gun'ko ²  and Ewa Skwarek ^{1,*} 

¹ Department of Radiochemistry and Environmental Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, 3 Maria Curie-Skłodowska Sq., 20-031 Lublin, Poland; payentkovv@gmail.com

² Chuiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Street, 03164 Kyiv, Ukraine; el_oranska@nas.gov.ua (O.I.O.); vlad_gunko@ukr.net (V.M.G.)

* Correspondence: skw3655@umcs.pl

Abstract: In order to improve the properties and characteristics of rose clay composites with acai, hydroxyapatite (HA), and nanosilica, the systems were mechanically treated. This treatment provides the preparation of better nanostructured composites with natural and synthetic nanomaterials with improved properties. The materials were characterized using XRD, nitrogen adsorption and desorption, particle sizing, zeta potential, and surface charge density measurements. For the systems tested in the aqueous media, the pH value of the point of zero charge (pH_{PZC}) ranges from 8 to 9.9. However, the isoelectric point (pH_{IEP}) values for all composites are below pH 2. This large difference between pH_{PZC} and pH_{IEP} is due to the complexity of the electrical double layer (EDL) and the relation of these points to different layers of the EDL. The tested samples as composite/electrolyte solutions are colloiddally unstable. The toxicity level of the ingredients and release of anthocyanins as bioactive substances from acai in the composites were determined. The composites demonstrate an enhanced release of anthocyanins. There are some regularities in the characteristics depending on the type of components, morphology, and textural features of solids. The morphological, electrochemical, and structural characteristics of the components have changed in composites. The release of anthocyanins is greater for the composites characterized by minimal confined space effects in comparison with rose clay alone. The morphological, electrochemical, and structural characteristics allow us to expect high efficiency of composites as bioactive systems that are interesting for practical applications in cosmetics.

Keywords: clay minerals; hydroxyapatite; acai; electrical double layer



Citation: Paientko, V.; Oranska, O.I.; Gun'ko, V.M.; Skwarek, E. Selected Textural and Electrochemical Properties of Nanocomposite Fillers Based on the Mixture of Rose Clay/Hydroxyapatite/Nanosilica for Cosmetic Applications. *Molecules* **2023**, *28*, 4820. <https://doi.org/10.3390/molecules28124820>

Academic Editor: Giuseppe Cavallaro

Received: 18 May 2023

Revised: 10 June 2023

Accepted: 14 June 2023

Published: 16 June 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The development of new delivery forms of bioactive substances (BAS) is an important and urgent problem of modern pharmacology and cosmetology. The use of nanostructured carriers for BAS allows one to obtain dosage forms with improved compatibility with biofluids, controlled time of entry into the body, release kinetics, high storage stability, etc. Creating bionanocomposites providing the necessary content of BAS with the appropriately controlled release is an effective way to obtain positive results in cosmetic applications. The novelty of this study is caused by the selection of composites based on rose clay with acai, hydroxyapatite, and nanosilica not yet described in the literature that may have practical applications in cosmetics.

Clay minerals exhibit interesting properties and characteristics such as appropriate adsorption capacity for BAS, an excellent life cycle for water treatment, effectiveness and remediation potential, as well as relatively low cost and toxicity [1]. Clays are composed of thin lamellar nanoparticles with two-dimensional silicate layers arranged together. The replacement of the inorganic cations in the clays with the organic ones has been extensively

studied in order to change the surface properties and characteristics of the clays and to improve their adsorption capacity. These ions reduce the free surface energy of the clays, making them more organophilic, thus facilitating access between the layers. The modification processes can cause significant changes in the surface properties of the clays as well as affect the pore structure and other characteristics. The nanoclays are also known as non-toxic and environmentally friendly materials. These substances have been used as excellent adsorbents [2].

The use of natural or synthetic nanostructured materials allows one to produce nanostructured composites with appropriate control of the physicochemical properties and characteristics including morphological, structural, textural, mechanical, abrasive, thermal, and electrochemical ones. Clays, including rose clay, can be readily modified and mixed with other natural and synthetic materials, e.g., colloidal silica, nanostructured metal oxides, carbons, and bioactive compounds, to be used for medical and cosmetic applications [3–7]. Note that bound water taking part in the hydrogen bond network at the interface of nanostructured solids plays an important role. It strongly affects the properties of nanostructured materials, composites, bioactive materials, etc. [8–11].

Hydroxyapatite (HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)), is one of the most promising cosmetic and medical biomaterials. It is used as a ceramic material to produce bone implants and coatings of prostheses. This is due to HA's capability to chemically bind to the bones and chemically resemble a mineral part of hard tissues [12]. However, the properties of hydroxyapatite that can be used in cosmetics largely depend on the additives combined to form nano/microstructurally appropriate composites. A number of techniques can be used to obtain hydroxyapatite: (i) wet methods, including sol-gel, chemical, hydrolytic, hydrothermal, sonochemical, and emulsion precipitation; (ii) dry methods (mechanomechanical and semiconductor); and (iii) synthesis based on biogenic sources and combined procedures [13]. Additionally, hydroxyapatite can be extracted from natural sources (plants and algae) as well as from minerals (limestone), biosources or wastes such as mammal bones (horse, bovine, and camel), marine or aquatic sources (fish bones and scales), and shell sources (tares, mussels, and eggshells) [14].

The characteristics of the interfacial layers between hydroxyapatite and aqueous solutions are important from a practical point of view. Currently, many attempts are devoted to developing biomaterials based on hydroxyapatite [15,16]. The adsorption and adhesive characteristics could be changed by grafted organic molecules having appropriate binding functionalities. Surface modification is intended to strongly improve the performance of the materials in the environment of aggressive body fluids. Hydroxyapatite in contact with liquids, e.g., saliva, in the first stage creates strong bonds with biomolecules that, in turn, cause further interactions with other dissolved substances and cells. The zeta potential (ζ) values (determining some features of these interactions) estimated from the electrophoretic mobility (μ) measurements depend on the chosen equation combining the ζ and μ values that affect the accuracy of obtained results. Additionally, the relationships between ζ and other parameters characterizing the interface—such as the surface potential (ψ_0) and surface charge density (σ_0)—depend on the adopted models of the electrical double layer (EDL) structure. There is no universal agreement in this issue [17,18]; however, it is often assumed that $\zeta = \psi_d$ (potential at the beginning of the EDL diffusion region). Even with these limitations, the electrophoretic mobility measurements provide valid tools for the appropriate characterization of the biomaterial/liquid interfaces. For the EDL, the Gouy–Chapman model could be adopted. The solubility of HA itself can be varied; a part of the surface can have a greater solubility. Additionally, the times reported to reach the solubility equilibrium are quite different. In the absence of foreign ions, hydroxyapatite is the most stable one, i.e., the most insoluble phase in a wide range of solution compositions. The value of the solubility product is $\log I_r = -114$ for the following equation:



When the solution contains other anions such as carbonate or fluoride, or cations, the HA surface can change. Even when ions have a small mass contribution, the surface effects can be significant. Many of the discrepancies in the reported logR values can be attributed to stoichiometry.

There are few reports in the literature related to the present research [19–23]. This study proposes the creation of composites (*vide infra*) based on the clay mineral and hydroxyapatite that provide various forms of inclusion of active substances by optimizing the composition and improving the formation methods. Significant hydrophilicity of clays enhances the moisture content in composite materials and, as a consequence, increases the content of bound BAS.

Acai (*Euterpe oleraceae* (acai) berry) powder was chosen as a source of BAS. Acai berries contain many trace elements such as Ca, P, K, Mg, Zn, B vitamins, beta-carotene, anthocyanins, etc. Some benefits of acai include the following: it moisturizes and nourishes the skin; relieves symptoms of dermatitis, acne, rosacea, and allergic skin manifestations; provides regeneration and rejuvenation of skin cells; has anti-inflammatory action; protects from UV rays; cleanses the skin of toxins to a large depth; improves metabolic processes; and restores and increases skin elasticity [24,25].

2. Results and Discussion

2.1. Powder XRD Analysis of Rose Clay-Hydroxyapatite-Silica Composites

The diffractograms of the initial components (rose clay and hydroxyapatite) are shown in Figure 1a. Kaolinite ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) (ICDD #78-2110) and quartz (SiO_2) (ICDD #85-1054) are identified as components of rose clay. The hydroxyapatite diffractogram corresponds to a pure phase of HA (ICDD #74-566). The diffractograms of rose clay-hydroxyapatite-silica composites are presented in Figure 1b.

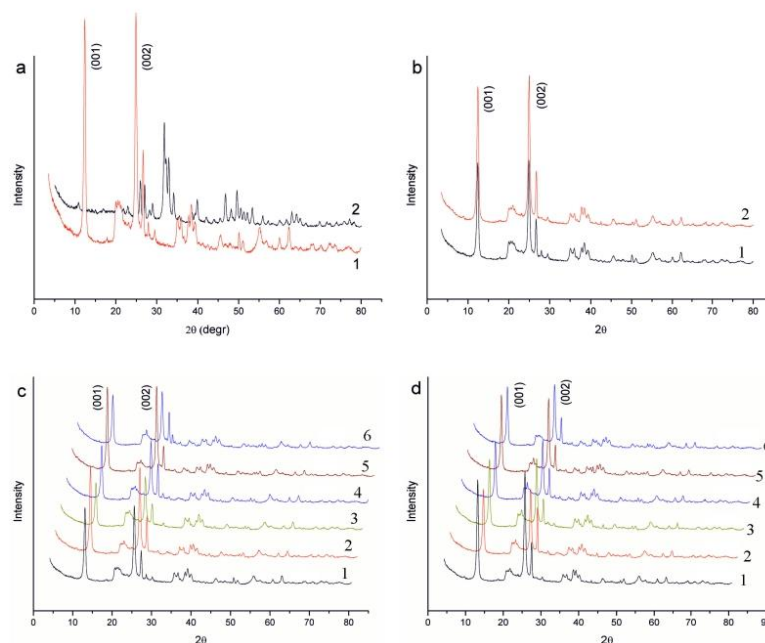


Figure 1. XRD patterns of (a) initial components of composites: natural rose clay (1), hydroxyapatite (HA) (2); (b) natural rose clay (1) and after its thermal treatment after heating at 100 °C (2); (c) composites

1: rose clay (100%, native); 2: rose clay native (95%), hydroxyapatite (5%); 3: rose clay native (97%), silica (3%); 4: rose clay native (92%), hydroxyapatite (5%), silica (3%); 5: rose clay native (90%), hydroxyapatite (10%); 6: rose clay native (87%), hydroxyapatite (10%), silica (3%); and (d) composites after the thermal treatment at 100 °C: 1: rose clay (100%); 2: rose clay (95%), hydroxyapatite (5%); 3: rose clay (97%), silica (3%); 4: rose clay (92%), hydroxyapatite (5%), silica (3%); 5: rose clay (90%), hydroxyapatite (10%); and 6: rose clay (87%), hydroxyapatite (10%), silica (3%).

Reflections of the crystalline phases of rose clay and HA are observed on the diffractograms of the samples with the corresponding composition. Based on the analysis of diffractograms, it can be seen that the intensity of peaks of HA increases with an increase in its content in the composites. This can be clearly seen in the diffractograms of samples without silica (curves 2 and 5). The intensity of the peaks of kaolinite and quartz, with the exception of basal reflections of kaolinite, naturally decreases with a decrease in the content of rose clay in the composites. The intensity of basal kaolinite reflections in composites containing only rose clay and HA changes slightly. The inclusion of amorphous silica in composites leads to a noticeable decrease in the intensity of basal reflections of kaolinite. This effect is most pronounced for the sample (curve 3) not containing HA. Thus, the HA internal structure of the components is preserved in the composites. The introduction of silica contributes to the disorientation of particles containing the layered material—rose clay. The diffractograms of rose clay before and after the thermal treatment are shown in Figure 1c. To increase the intensity of basal reflections of heat-treated clay, it is clear that its layered structure improves or, in other words, the orientation capability of the kaolinite particles layers improves.

For the composites prepared using heat-treated rose clay, changes in the diffractograms remain the same as for the original composites. However, in general, the intensity of the basal reflections of rose clay for these samples is higher than that of those for the composites with natural clay. Therefore, such composites have more orientation capability of the layered particles than the original composites (Figure 1d).

2.2. Textural Characteristics

The textural characteristics (Table 1 and Figure 2) are mainly determined by the main phase with clay in the composites (see Figure 2i–l showing that the isotherm shapes for the composites are similar to that of clay alone). Additionally, the contribution of the slit-shaped pores, characteristic of such clays as kaolinite (a main component of rose clay), is predominant (Table 1, $c_{\text{slit}} > c_{\text{cyl}} + c_{\text{sph}}$).

The sample preheating at 100 °C or 200 °C results in a diminution of the PSD intensity (mainly of narrow pores) and specific surface area (Table 2, S_{BET} and S_{NLDFT}), especially for S_{nano} , because it is smaller for S_{meso} and absent for S_{macro} . The preheating effect for the pore volume (Table 1, V_{p}) and its components (V_{nano} , V_{meso} , and V_{macro}) depends on the kind of materials.

The values of $\langle R_{\text{V}} \rangle$ and $\langle R_{\text{S}} \rangle$ (Table 1) correspond to the main peaks of IPSD SCV/SCR and NLDFT PSD (Figure 2a–h), respectively, because of the kinds of distributions (incremental and differential, respectively) and their relationships with the average pore radius with respect to the pore volume or the SSA.

Table 1. Textural characteristics of initial the studied and modified rose clay samples (DFT SCV/SCR).

Sample	S_{BET} (m ² /g)	S_{NLDFT} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{nano} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{macro} (cm ³ /g)	S_{nano} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	S_{macro} (m ² /g)	$\langle R_V \rangle$ (nm)	$\langle R_S \rangle$ (nm)	Δw	ϵ_{slit}	ϵ_{cyl}	ϵ_{sph}
s1	59	58	0.144	0.022	0.097	0.024	36	22	1	13.9	2.7	0.056	0.892	0.101	0.007
s2	45	42	0.125	0.016	0.083	0.026	26	18	1	16.3	3.1	0.044	0.861	0.132	0.007
s3	43	39	0.117	0.016	0.083	0.017	25	18	1	12.8	2.8	0.016	0.910	0.076	0.014
s4	58	57	0.136	0.021	0.092	0.023	35	21	1	14.4	2.7	0.077	0.886	0.095	0.019
s5	35	30	0.125	0.012	0.089	0.024	18	17	1	16.7	3.8	-0.011	0.836	0.120	0.044
s6	45	41	0.134	0.014	0.088	0.031	24	20	1	18.5	3.6	0.135	0.771	0.053	0.176
s7	19	17	0.080	0.007	0.057	0.016	9	10	0	16.8	4.1	-0.066	0.900	0.073	0.027
s8	18	16	0.082	0.006	0.055	0.021	8	10	1	20.1	4.7	0.0	0.859	0.093	0.048
s9	22	20	0.099	0.008	0.072	0.019	10	12	1	16.1	4.2	-0.088	0.866	0.094	0.040
s10	22	19	0.101	0.008	0.075	0.018	9	12	0	16.7	4.2	-0.056	0.944	0.037	0.019
s11	51	55	0.088	0.020	0.053	0.015	35	16	1	11.9	2.0	0.081	0.880	0.120	-
s12	37	38	0.087	0.015	0.057	0.015	24	13	0	13.2	2.5	0.002	0.884	0.116	-
s13	37	37	0.090	0.014	0.060	0.015	22	14	1	13.5	2.6	0.033	0.899	0.101	-

Note. The first and second values in S_{NLDFT} correspond to a model with cylindrical pores in silica. The V_{nano} and S_{nano} values were calculated by integration of the $f_V(R)$ and $f_S(R)$ function, respectively, at $0.35 \text{ nm} < R < 1 \text{ nm}$, V_{meso} and S_{meso} at $1 \text{ nm} < R < 25 \text{ nm}$, and V_{macro} and S_{macro} at $25 \text{ nm} < R < 100 \text{ nm}$. Equation (6) is the average pore radii with respect to the pore volume ($X = V$) and specific surface area ($X = S$). $\Delta w = (S_{BET} / \int_{R_{min}}^{R_{max}} f_S(R) dR - 1) \times 100$ is the DFT SCV/SCR model error. The values of ϵ_{slit} , ϵ_{cyl} , and ϵ_{sph} correspond to contributions of slit-shaped and cylindrical pores and voids between spherical particles.

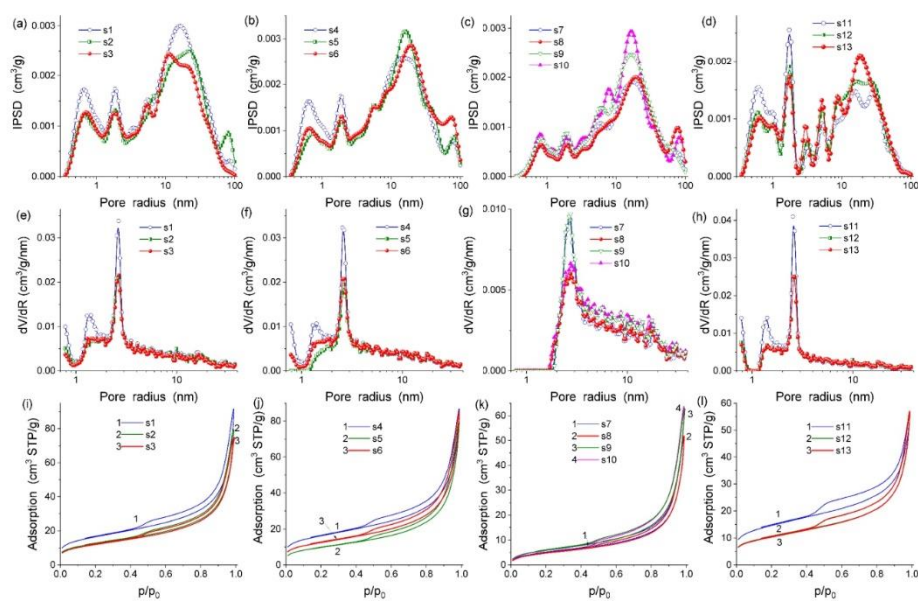


Figure 2. Pore size distributions: (a–d) incremental with the SCV/SCR method and (e–h) differential NLDFT, and (i–l) nitrogen adsorption–desorption isotherms for the samples (a,e,i) s1–s3, (b,f,j) s4–s6, (c,g,k) s7–s10, and (d,h,l) s11–s13.

Table 2. pH_{pzc} values for the tested composites.

Sample	Compositions	Native Clay	100 °C Clay	200 °C Clay
			pH _{pzc}	
s11, s12, s13	Clay	9.9	9.8	9.6
s1, s2, s3	Clay, 5% HA, silica	9.4	9.3	9.1
s4, s5, s6	Clay, 10% HA, silica	9.2	9.2	9.1
s9, s10	Clay, 10% HA, silica, acai	8.4	8.2	8

2.3. The Structure of the Electrical Double Layer (EDL)

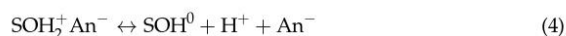
2.3.1. Surface Charge Density

The potentiometric titration of the suspension is the most commonly used method to determine the surface charge density and position of the zero point of charge (PZC) in the composite at the sparingly soluble/electrolyte solution system interface. The surface charge density and the point of zero charge are important parameters to characterize the electrical double layer (EDL) at the composite/electrolyte solution interface. These values, apart from the zeta potential and adsorption density of carrier electrolyte ions, are helpful in determining the structure of the EDL at the interface.

The charge on the surface of the composite is created as a result of the reaction between the hydroxyl groups on the surface of this composite and the components of the liquid phase. In the case of aqueous solutions, hydrogen ions (hydroxide) and ions of the carrier electrolyte play an important role in creating a charge at the interface with the composite. Hydrogen ions affect the accumulation of charge on the surface of the composite through the acid-base reactions of surface hydroxyl groups:



Therefore, hydrogen ions create a charge on the surface of the composite and are considered potential determining ions (PDIs) for these systems. In addition to hydrogen ions, the ions of the carrier electrolyte play an important role in generating the charge in these systems. In classical theories, these ions undergo non-specific adsorption, while in more complex models, the ions of the carrier electrolyte can also undergo specific adsorption. According to the site binding theory, characteristic of the oxide systems, the ions of the carrier electrolyte react with the surface hydroxyl groups of the oxide to form complex connections, the following complexation reactions can take place on the composite surface:



These connections, together with the forms created in reactions (1) and (2), determine the charge on the adsorbent surface. Anions (An) reacting with the surface hydroxyl groups, according to reaction (4), cause the formation of a positive charge on the surface of the adsorbent, and they locate themselves in the compact layer of the double electrical layer in the so-called Inner Helmholtz Plane (IHP—Inner Helmholtz Plane). On the other hand, cations (Ct) of the basic electrolyte adsorb and contribute to the increase of the negative charge on the surface of the adsorbent and, similarly to anions, compensate for this charge

by occupying a position in the Helmholtz plane. In most EDL models, the simplification of assigning cations and anions to the same plane is used.

The surface charge density is the algebraic sum of the charges of the groups resulting from reactions (2)–(5):

$$\sigma_0 = B * \{ \equiv \text{SOH}_2^+ + \equiv \text{SOH}_2^+ \text{An}^- - \equiv \text{SO}^- \text{Ct}^+ - \equiv \text{SO}^- \}$$

where B —the conversion factor of the surface concentration expressed in $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ into the charge density expressed in $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

The structure of the electrical double layer formed at the solid–liquid interface determines the stability properties of suspensions, which is particularly important in the case of applying obtained composites in cosmetics. The specific position of the adsorbed molecules can be characterized by the sign and magnitude of the surface charge density (σ_0) and the zeta potential (ζ). pH_{IEP} represents the situation where the zeta potential is 0 (concentrations of positively and negatively charged surface groups are the same). Negatively charged groups and ions in the area of the slip plane are the same. The surface charge is a physicochemical property that is associated with the composition of the composites.

Figure 3 shows the dependence of the surface charge density on pH for selected composites. In all cases, the measurements were performed in the pH range from 7 to 11, i.e., in which the individual components of the composites do not dissolve. In Figure 3a–c, one can see that the surface charge density decreases with increasing pH, which is the result of the reactions taking place on the surface of the selected composites. As follows from Table 2, there is a clear shift in the pH_{pzc} point. For pure clay heated at different temperatures, there is a shift from 9.9 to 9.6, which may be due to a change in the structure of the pore surface. If the samples of pure clay and its composites are taken into account, a clear shift can be seen in pH_{pzc} in the less alkaline direction that may be the result of some functionalities appearing on the surface of the composite responsible for creating a more negative charge. The same tendency for both unheated and preheated (at 100°C and 200°C) clay composites can be seen.

2.3.2. Zeta Potential

One of the basic experimental parameters describing the structure of the electrical double layer formed at the solid/solution interface is the zeta potential, usually calculated from the electrophoretic mobility. The value of the zeta potential describes the mutual interactions of electrons at the interface in the dispersion systems. Knowing the value of the zeta potential, it is possible to determine the causes of flocculation and aggregation of particles in a given colloidal system, owing to which, for example, the stability of a given colloidal system can be improved.

In this experiment, the zeta potential was measured using an electrophoretic cell. The measurement consists in examining how the solid particles, in the case of this composite experiment, move in an electric field when a voltage is applied to the electrophoretic cell. The Smoluchowski equation presented below was used for the calculations:

$$u_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta},$$

where ε —the relative permittivity of the medium, ε_0 —the electric permittivity of a vacuum, η —the viscosity of the liquid surrounding the particle, and u_e —the voltage on the measuring cell.

As shown in Figure 4, the tested systems are characterized by the highest absolute values of the zeta potential for the clay/electrolyte solution systems and the lowest values for the clay, 5% HA, and silica and acai systems. It was found that the zeta potential decreased with the increasing pH of the tested electrolyte. This may result from the dissociation of surfaces subjected to ionization on the selected composites. The state of the solid surface where the amounts of positive and negative charges in the dispersed electrical

double layer are equal is called the Solid Surface IsoElectric Point (IEP), represented by pH_{IEP} . As a result, the net charge of the dispersed layer of the electric double layer is zero. Because the concentration of the potential-forming ions (H^+ and OH^-) depends on the pH of the solution, the pH_{IEP} corresponds to the precise pH value. The pH_{IEP} values for all composites are below pH 2, which may affect the electrostatic interactions with other electrolyte particles surrounding the composites.

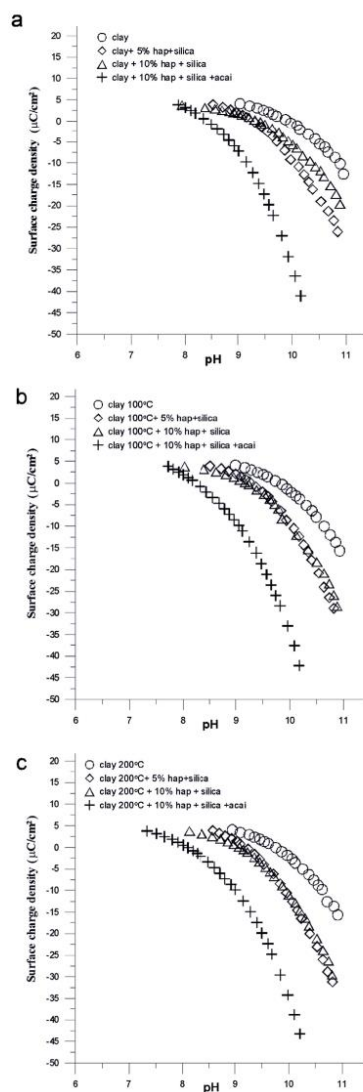


Figure 3. Surface charge density as a function of pH for the samples (a) s11, s1, s4, and s9; (b) s12, s2, and s5; and (c) s13, s3, s6, and s10 all dispersed in the NaNO_3 solution.

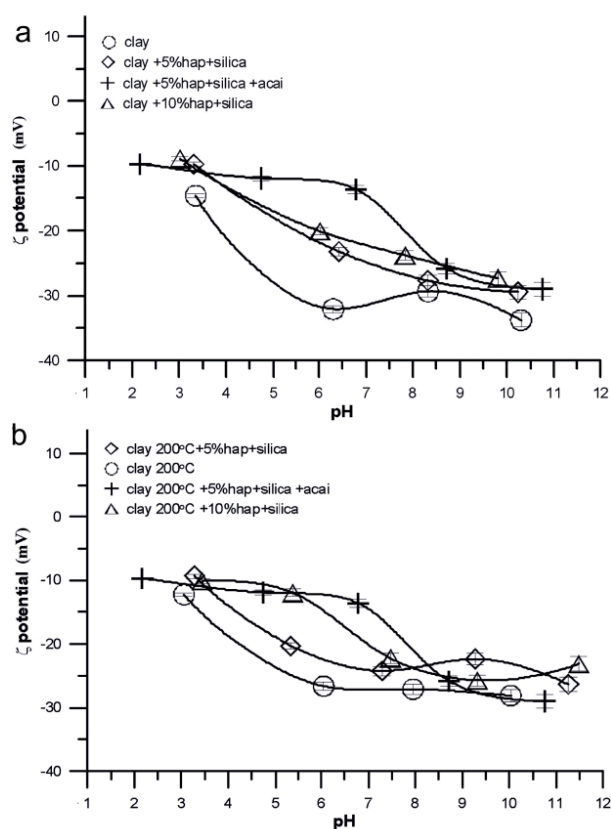


Figure 4. Dependence of zeta potential on pH for the composites: (a) clay, s1, s7, and s4; (b) clay 200 °C, s3, s8, and s6.

The tested samples in the composite/electrolyte solution system are colloiddally unstable. The factors affecting the colloid stability are the size of the dispersed particles (preferably very small), the charge, and the presence of the solvation shell (hydrophilic colloids). The tested composites in the entire tested pH range had zeta potential values from -10 mV to -30 mV, stable systems are considered to be those where the zeta potential value is greater than -30 mV.

Differences in the pH_{pzc} and pH_{iep} values for the individual composites may result from the overlapping of the electrical double layers forming in the pores of the samples and may be caused by the attachment of negatively charged functionalities on the composite surface as a result of the adsorption of electrolyte ions.

In Figure 3, based on the dependence of the surface charge density on pH and the zeta potential on pH, one can see similar tendencies between the pure clay sample and the composites consisting of clay, HA, silica, and acai of being very different from each other and the samples without acai with a variable composition of composites are very similar, they take intermediate values for both surface charge density and zeta potential.

2.4. Particles Size

All tested composites were composed of nanometric sizes particles, but the average sizes (Table 3) correspond to the nanoparticles aggregates. Comparing the results, one can

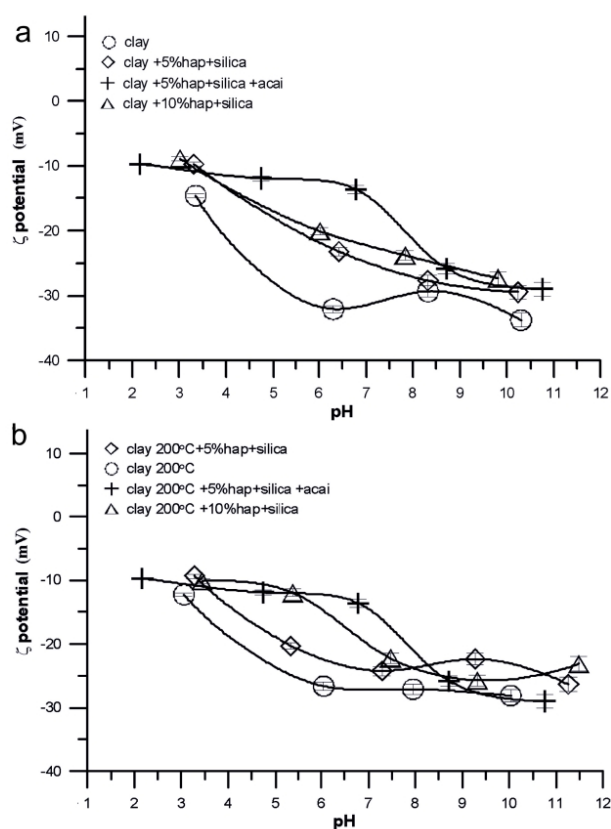


Figure 4. Dependence of zeta potential on pH for the composites: (a) clay, s1, s7, and s4; (b) clay 200 °C, s3, s8, and s6.

The tested samples in the composite/electrolyte solution system are colloiddally unstable. The factors affecting the colloid stability are the size of the dispersed particles (preferably very small), the charge, and the presence of the solvation shell (hydrophilic colloids). The tested composites in the entire tested pH range had zeta potential values from -10 mV to -30 mV, stable systems are considered to be those where the zeta potential value is greater than -30 mV.

Differences in the pH_{pzc} and pH_{iep} values for the individual composites may result from the overlapping of the electrical double layers forming in the pores of the samples and may be caused by the attachment of negatively charged functionalities on the composite surface as a result of the adsorption of electrolyte ions.

In Figure 3, based on the dependence of the surface charge density on pH and the zeta potential on pH, one can see similar tendencies between the pure clay sample and the composites consisting of clay, HA, silica, and acai of being very different from each other and the samples without acai with a variable composition of composites are very similar, they take intermediate values for both surface charge density and zeta potential.

2.4. Particles Size

All tested composites were composed of nanometric sizes particles, but the average sizes (Table 3) correspond to the nanoparticles aggregates. Comparing the results, one can

see that annealing rose clay had an effect on the samples' sizes. The higher the heating temperature of the initial clay, the smaller the particle size of the composites, which was probably due to the sintering of the pores in the clay. This phenomenon spontaneously occurs with an increase in temperature, the direction of which is determined by the decrease in free enthalpy and is accompanied by a decrease in the development of clay-free surfaces. The binding of grains is accompanied by shrinkage of the entire system and the transition of loose or poorly bound powder into a solid. All composites suspended in the seawater were smaller than 400 nm in size. Some of them were smaller than those in the deionized water.

Table 3. Particle sizes in water and sea water for the samples.

No.	Samples	Component Contents	Average Particle Size [nm]	
			Water	Sea Water (Electrolyte)
1	s11	Clay	544.1	279.8
2	s12	Clay 100 °C	368.1	341.0
3	s13	Clay 200 °C	354.9	362.8
4	s1	Clay + 5% HA + silica	488.3	393.0
5	s2	Clay 100 °C + 5% HA + silica	369.1	377.4
6	s3	Clay 200 °C + 5% HA + silica	347.9	334.9
7	s4	Clay + 10% HA + silica	467.5	345.1
8	s5	Clay 100 °C + 10% HA + silica	380.0	339.4
9	s6	Clay 200 °C + 10% HA + silica	347.9	335.2
10	s9	Clay + 10% HA + silica+ acai	359.0	389.0
11	-	Clay 100 °C + 10% HA + silica+ acai	335.9	343.6
12	s10	Clay 200 °C + 10% HA + silica +acai	324.6	375.8

2.5. Rana—Cancer, Developmental & Reproductive Toxicity, Allergies & Immunotoxicity

The level of safety of the obtained materials and plant raw materials was assessed (Table 4) using the program “Rana” written by V. Paientko. All composites of clay/hydroxyapatite, clay/silica, and clay/hydroxyapatite/silica were not higher than 21 and were hypoallergenic. The samples, with the addition of vegetable raw materials, are hypoallergenic too. Based on the obtained results, it can be concluded that all obtained composites can be used as additives to cosmetics.

Table 4. Assessment of the level of safety of composite materials and vegetable raw materials.

#	Sample	Component Contents	Cancer	Developmental & Reproductive Toxicity	Allergies & Immunotoxicity
1	-	Hydroxyapatite (HA)	18	18	20
2	-	Silica (A300)	20	18	21
3	-	Acai (euterpe oleraceae (acai) berry)	18	18	21
4	-	Rose clay/HA/Acai	19	18	20
5	-	Rose clay/Silica/Acai	19	18	21
6	s7	Rose clay/HA/Silica/Acai	19	18	21
7	-	Rose clay/HA	20	19	20
8	-	Rose clay/Silica	21	19	21
9	s1	Rose clay/HA/Silica	20	18	20

2.6. Tests on the Release of Acai

The release of anthocyanins from the composite materials was investigated (Table 5). The effect of heating the initial clay on the isolation of anthocyanins from hybrid materials was also studied.

Table 5. Release of anthocyanins from the hybrid composites and plant raw materials.

No	Sample	Component Contents	A (a.u.)	C (mg/g)	C ($\mu\text{g/g}$)
Native clay					
1	-	Rose clay/ Acai	0.050	0.30	30.1
2	-	Rose clay/HA (5%)/ Acai	0.052	0.030	30.21
3	-	Rose clay/Silica/ Acai	0.057	0.033	33.11
4	s7	Rose clay/HA (5%)/Silica/ Acai	0.065	0.038	37.76
5	-	Rose clay/HA (10%)/ Acai	0.045	0.032	31.88
6	s9	Rose clay/HA (10%)/Silica/ Acai	0.059	0.043	42.84
Rose clay, 100 °C					
7	-	Rose clay/ Acai	0.056	0.033	32.53
8	-	Rose clay/HA (5%)/ Acai	0.057	0.033	33.11
9	-	Rose clay/Silica/ Acai	0.054	0.031	31.37
10	-	Rose clay/HA (5%)/Silica/ Acai	0.049	0.029	29.35
11	-	Rose clay/HA (10%)/ Acai	0.057	0.033	33.11
12	-	Rose clay/HA (10%)/Silica/ Acai	0.062	0.042	41.88
Rose clay, 200 °C					
13	-	Rose clay/ Acai	0.068	0.049	49.38
14	-	Rose clay/HA (5%)/ Acai	0.073	0.042	42.41
15	-	Rose clay/Silica/ Acai	0.061	0.055	54.52
16	s8	Rose clay/HA (5%)/Silica/ Acai	0.071	0.082	82.49
17	-	Rose clay/HA (10%)/ Acai	0.091	0.068	67.77
18	s10	Rose clay/HA (10%)/Silica/ Acai	0.078	0.045	45.31

The composition of the hybrid material and the heating of the starting clay affect the release of anthocyanins.

Table 5 shows that the composites, particularly s7, s9, rose clay (100 °C)/Hydroxyapatite (10%)/silica/acai, and s8, are better nanostructured composites that are more active in releasing anthocyanins (maximum for s8). It should be noted that more bioactive composites such as s7, s8, and s9 have practically minimal S_{BET} and V_{p} values (Table 2). This is rather an apparent contradiction because the low porosity of rose clay and composites based on it causes the localization of acai plant raw materials from pores (or in the macro-sized voids), which can provide better conditions for the bioactive compounds released from poorly bound surfaces. From the spaces, which are less restrictive, plant raw materials of acai are more readily released.

The structure of the obtained composites based on rose clay confirms that it transforms into a better nanostructured state and the minimally limited spatial effects in the meso/macroporous composites can be significant to improve the release of bioactive compounds, which can be largely increased compared with those of plant raw materials, i.e., acai alone.

3. Methods and Materials

The samples of rose clay/hydroxyapatite/silica/vegetable raw materials were prepared using the method of mechanochemical activation (Table 6). Rose clay was purchased

from “Mel-OK”, Kyiv, Ukraine. In the tests, a part of clay was annealed at temperatures of 100 °C and 200 °C. Hydroxyapatite was prepared using the wet method at the Department of Radiochemistry and Environmental Chemistry, UMCS (Lublin, Poland). After the synthesis, it was washed to obtain the proper water conductivity over the sediment of 1 μS. Fumed silica was synthesized at the pilot plant of the Institute of Surface Chemistry (Kyiv, Ukraine). A solution of the seawater (by Beurre) with the purity of pure d.a. was used for the tests. Seawater is a solution of sodium chloride (NaCl), with a concentration of 0.9 to 3%. The most characteristic feature of seawater is the large concentration of cations (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺) and anions (Cl⁻, HSO₄⁻, SO₂⁻⁴, HCO₃⁻, and CO₂⁻³), which makes intensely bitter or bitter-salty tasting (undrinkable) seawater. The other electrolyte taken for testing was 0.001 mol/dm³ of pure NaNO₃ from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Table 6. Composition of the studied samples and preheating temperature (T).

Sample	Rose Clay (wt.%)	Hydroxyapatite (HA) (wt.%)	Nanosilica (wt.%)	Acai (wt.%)	Preheating of Clay (°C)
s1	92	5	3	0	-
s2	92	5	3	0	100
s3	92	5	3	0	200
s4	87	10	3	0	-
s5	87	10	3	0	100
s6	87	10	3	0	200
s7	62	5	3	30	-
s8	62	5	3	30	200
s9	57	10	3	30	-
s10	57	10	3	30	200
s11	100	0	0	0	-
s12	100	0	0	0	100
s13	100	0	0	0	200

The powder XRD patterns of rose clay–hydroxyapatite–silica composites were recorded using the DRON-4-07 diffractometer (“Burevestnik”, Burevestnik, Russia) with the Cu K_α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm), and the X-ray beam focusing on the Bragg–Brentano geometry in the angular range of 5–80 degrees. The identification of the phases was made using the X-ray database PDF-2.

To estimate the textural characteristics of the samples degassed at 383 K for 12 h (Table 1), low-temperature (77.4 K) nitrogen adsorption–desorption isotherms were recorded using the Micromeritics ASAP 2460 adsorption analyzer. The specific surface area (Table 1, S_{BET}) was calculated according to the BET method [26] at p/p_0 between 0.06 and 0.2 (where p and p_0 denote the equilibrium and saturation pressures of nitrogen at 77.4 K, respectively). The total pore volume (Table 1, V_p) was evaluated from the nitrogen adsorption at $p/p_0 \approx 0.98–0.99$ [27]. The nitrogen desorption data were used to compute the pore size distributions (PSD, differential $f_V(R) \sim dV_p/dR$, and $f_S(R) \sim dS/dR$) using the self-consistent regularization (SCR) procedure under the non-negativity condition ($f_V(R) \geq 0$ at any pore radius R) at the fixed regularization parameter of $\alpha = 0.01$. The complex pore model was applied with the slit-shaped (S) and cylindrical (C) pores in silica and voids (V) between the spherical nanoparticles packed in the random aggregates (SCV/SCR method) [28,29]. For the pure clay samples, the SC/SCR model (with the slit-shaped and cylindrical pores) was used. The differential PSD, with respect to the pore volume of $f_V(R) \sim dV/dR$, $\int f_V(R) dR \sim V_p$, was re-calculated to the incremental PSD (IPSD) at $\Phi_V(R_i) = (f_V(R_{i+1}) + f_V(R_i))(R_{i+1} - R_i)/2$ at $\sum \Phi_V(R_i) = V_p$. The $f_V(R)$ and $f_S(R)$ functions were also used to calculate the contribu-

tions of nanopores (V_{nano} and S_{nano} with the radius in the range of $0.35 \text{ nm} < R < 1 \text{ nm}$), mesopores (V_{meso} and S_{meso} at $1 \text{ nm} < R < 25 \text{ nm}$), and macropores (V_{macro} and S_{macro} at $25 \text{ nm} < R < 100 \text{ nm}$). Additionally, the non-local density functional theory (NLDFE), Quantachrome software (version 4.0), and the model of cylindrical pores in silica method [30] were used to calculate the differential PSD. The average values of the pore radii $\langle R_X \rangle$ could be determined with respect to the pore volume ($X = V$) and the specific surface area ($X = S$) as the ratio of the first and zero moments of the distribution functions.

$$\langle R_X \rangle = \frac{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R f_X(R) dR}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f_X(R) dR} \quad (6)$$

Additionally, $f_S(R)$ could be used to estimate the deviation (Δw) of the pore shape from the model using [31,32]:

$$\Delta w = S_{\text{BET}} / \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f_S(R) dR - 1 \quad (7)$$

where R_{\max} and R_{\min} are the maximal and minimal pore radii, respectively. The S_{nano}^* , S_{meso}^* , and S_{macro}^* values could be corrected by multiplication by $(\Delta w + 1)$, which gives $S^*(\Delta w + 1) = S_{\text{sum}} = S_{\text{nano}} + S_{\text{meso}} + S_{\text{macro}} = S_{\text{BET}}$. The effective w value (w_{ef}) can be estimated with the equation

$$w_{\text{ef}} = (S_{\text{BET}}/V_p) \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R f_V(R) dR / \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f_V(R) dR \quad (8)$$

However, the reliability of the Δw value depends on the reliability of both S_{BET} and PSD.

The zeta potential was measured with the electrophoretic method using a Nano-ZS Zetasizer, Malvern. Measurements were made at 25°C . In the zeta potential calculations, Smoluchowsky's equation was also applied because of $\kappa a \sim 150$.

Solutions with the same parameters as the measurement of the surface tension were prepared in 50 cm^3 flasks. They were tested with a NanoZS Zetasizer (Malvern Instruments, Malvern, UK). The measurements were performed at 100 ppm solid concentration of composites. The compound was added to the solution and subjected to dispersion using a Sonicor XL 2020 ultrasound probe. Then, the suspension was poured into 125 mL flasks and pH was established to be in the range of 4–11 using the $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ and NaOH solutions. Five measurements of zeta potential were made for each solution.

The surface charge density of the composites in the suspensions was determined using the potentiometric titration method. An amount of 0.001 mol/dm^3 of NaNO_3 was used as a background electrolyte. The composites were added into the thermostated vessel to the volume of 50 cm^3 , and the surface charge density of the composites' suspension was estimated. All the studied suspensions were titrated with the $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ solution in the pH range of 4–11. The surface charge densities of the studied samples were calculated with the *titr_v3* program elaborated by W. Janusz (UMCS).

The particle size distribution was determined using the Mastersizer 2000 (Malvern, Pennsylvania, PA, USA). Measurements were made in redistilled water and seawater.

The release of anthocyanins from the plant raw materials and clay/hydroxyapatite/plant raw materials composites was studied using the PerkinElmer UV spectrophotometer (PerkinElmer, Waltham, MA, USA).

To assess the level of safety of the obtained materials, the software product "Rana"—the information system was used. It was designed to store and organize the composition data and calculate the development of cosmetics and other products or fillers, as well as determine their level of safety in terms of the component composition of the final mixture. Safety was assessed based on three indicators—cancer, developmental and reproductive toxicity, and allergies and immunotoxicity.

4. Conclusions

Based on the obtained results for a set of composites, it can be seen that the sample preparation method affects the particle size, surface charge density, zeta potential, and pH value of the aqueous suspensions. With the increasing preheating temperature of rose clay, the particle (aggregates) size can decrease, and the surface charge density changes as well as the zeta potential. This affects the release of bioactive compounds from the composites with acai.

Nanostructured composite blends based on rose clay—with the major crystalline phases of α -quartz and kaolinite with the addition of hydroxyapatite, nanosilica, and acai leaf powder (30 wt.%)—remain porous and similar to (or stronger than) the initial rose clay after the mechanical processing. The mixtures mainly retain the morphological and textural characteristics of the components due to the mechanical treatment at room temperature for the air-dry powders with a relatively low load. The amounts of water (adsorbed from the air) contained in the hydrophilic components can promote a smearing effect useful for the reorganization of nanostructured aggregates and agglomerates of aggregates. For most blends, the textural characteristics are greater than those of rose clay alone. The research confirms the positive effects of small additions of nanosilica and nanostructured hydroxyapatite (5–10 wt.%) in several aspects, including the bioactivity of the composites.

For the proposed composite materials of clay/nanosilica/vegetable raw materials/hydroxyapatite, the safety indicators of components and composite materials were studied. The possibility of their use in cosmetics is substantiated. The hypoallergenicity of all the studied systems is confirmed. Kinetic studies of BAS release (from acai in composites) can be used as a factor in regulating the direction of preventive action of cosmetics.

The release of cyanidin-3,5-diglycoside (anthocyanins) as a bioactive compound is greater for the composites than for acai with rose clay alone. The composites with clay/nanosilica/vegetable raw materials/hydroxyapatite can be considered better systems for cosmetics and medicinal preparations than rose clay alone because the control of morphological, electrochemical, and textural features of the composites allows one to ensure adequate activity of the systems.

Author Contributions: Conceptualization: V.P., E.S. and V.M.G.; formal analysis: V.P., E.S. and V.M.G.; investigation: V.P. and O.I.O.; resources: V.P.; validation: V.P., E.S. and V.M.G.; writing—original draft, E.S., V.P. and V.M.G.; writing—review & editing V.P., E.S. and V.M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The research leading to these results is supported by the project NCN-UMO-2022/01/4/ST5/00025.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: Not applicable.

References

1. Unuabonah, E.I.; Taubert, A. Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *99*, 83–92. [[CrossRef](#)]
2. Harraz, H.Z. Nano clay and its applications. *Appl. Mineral.* **2016**. [[CrossRef](#)]
3. Carrado, K.A. Synthetic organo- and polymer-clays: Preparation, characterization, and materials applications. *Appl. Clay Sci.* **2000**, *17*, 1–23. [[CrossRef](#)]
4. Bourlinos, A.B.; Jiang, D.D.; Giannelis, E.P. Clay-organosiloxane hybrids: A route to cross-linked clay particles and clay monoliths. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2404–2410. [[CrossRef](#)]
5. Aguzzi, C.; Cerezo, P.; Viseras, C.; Caramella, C. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *36*, 22–36. [[CrossRef](#)]
6. Liu, Y.-L.; Walker, H.W.; Lenhart, J.J. The effect of natural organic matter on the adsorption of microcystin-LR onto clay minerals. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *583*, 123964. [[CrossRef](#)]

7. Betega de Paiva, L.; Morales, A.R.; Díaz, F.R.V. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *42*, 8–24. [[CrossRef](#)]
8. Faiza, B.; Gerhard, L. (Eds.) *Developments in Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; Volume 5.
9. Murray, H.H. Overview—Clay mineral applications. *Appl. Clay Sci.* **1991**, *5*, 379–395. [[CrossRef](#)]
10. Middleton, G.V.; Church, M.J.; Coniglio, M.; Hardie, L.A.; Longstaffe, F.J. (Eds.) *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2003.
11. Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (Eds.) *Handbook of Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006; ISBN 9780080441832.
12. Biedrzycka, A.; Skwarek, E.; Urban, M.H. Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2021**, *291*, 102401. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Sadat-Shojai, M.; Khorasani, K.T.; Dinpanah-Khoshdargi, E.; Jamshidi, A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomater.* **2013**, *9*, 7591–7621. [[CrossRef](#)]
14. Mohd Pu'ad, N.A.S.; Koshy, P.; Abdullah, H.Z.; Idris, M.I.; Lee, T.C. Syntheses of hydroxyapatite from natural sources. *Heliyon* **2019**, *5*, 01588. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Skwarek, E.; Janusz, W.; Gun'ko, V.M.; Pakhlov, E.M.; Zarko, V.I.; Gdula, K. Characteristics of surface and electrochemical properties of composites with fumed metal oxides and hydroxyapatite. *Adsorption* **2016**, *22*, 725–734. [[CrossRef](#)]
16. Skwarek, E.; Gladysz-Plaska, A.; Choromańska, J.B.; Broda, E. Adsorption of uranium ions on nano-hydroxyapatite and modified by Ca and Ag ions. *Adsorption* **2019**, *25*, 639–647. [[CrossRef](#)]
17. Skwarek, E.; Janusz, W. The study of the interactions of malonic acid ions with the hydroxyapatite surface in liquid. *J. Mol. Liq.* **2022**, *3591*, 119370. [[CrossRef](#)]
18. Janusz, W.; Kobal, I.; Sworska, A.; Szczypa, J. Investigation of the electrical double layer in a metal oxide/monovalent electrolyte solution system. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 381–387. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Choudhury, P.R.; Mondal, P.; Majumdar, S. Synthesis of bentonite clay based hydroxyapatite nanocomposite cross-linked by glutaraldehyde and optimization by response surface methodology for lead removal from aqueous solution. *RSC Adv.* **2015**, *122*, 100838–100848. [[CrossRef](#)]
20. Kundu, K.; Afshar, A.; Katti, D.; Edirisinghe, M.; Katti, K. Composite nanoclay-hydroxyapatite-polymer fiber scaffolds for bone tissue engineering manufactured using pressurized gyration. *Compos. Sci. Technol.* **2021**, *202*, 108598. [[CrossRef](#)]
21. Ankush, K.; Pugazhenthii, G.; Vasanth, D. Fabrication and properties of polyhydroxybutyrate/kaolin nanocomposites and evaluation of their biocompatibility for biomedical applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, 51803. [[CrossRef](#)]
22. Byś, K.; Strachota, B.; Strachota, A.; Pavlova, E.; Steinhart, M.; Mossety-Leszczak, B.; Zając, W. Novel tough and transparent ultra-extensible nanocomposite elastomers based on poly(2-methoxyethylacrylate) and their switching between plasto-elasticity and viscoelasticity. *Polymers* **2021**, *13*, 4254. [[CrossRef](#)]
23. Mohamed, K.J.; Chehimi, M.; Sabu, T. *Clay—Polymer Nanocomposites*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; ISBN 978-0-323-46153-5.
24. De Lima Yamaguchi, K.K.; Ravazi Pereira, L.F.; Lamarão, C.V.; Lima, E.S.; da Veiga-Junior, V.F. Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review. *Food Chem.* **2015**, *179*, 137–151. [[CrossRef](#)]
25. Al Nasser, M.N.; Mellor, I.R. Neuroprotective activities of acai berries (*Euterpe* sp.): A review. *J. Herbmed. Pharmacol.* **2022**, *11*, 166–181. [[CrossRef](#)]
26. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press: London, UK, 1982.
27. Adamson, A.W.; Gast, A.P. *Physical Chemistry of Surface*, 6th ed.; Wiley: New York, NY, USA, 1997.
28. Gun'ko, V.M. Textural characteristics of composite adsorbents analyzed with density functional theory and self-consistent regularization procedure. *Chem. Phys. Technol. Surf.* **2020**, *11*, 163–174. [[CrossRef](#)]
29. Gun'ko, V.M. Morphological and textural features of various materials composed of porous or nonporous nanoparticles differently packed in secondary structures. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *569*, 151117. [[CrossRef](#)]
30. Ravikovitch, P.I.; Neimark, A.V. Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials. *Langmuir* **2006**, *22*, 11171–11179. [[CrossRef](#)]
31. Gun'ko, V.M.; Mikhailovsky, S.V. Evaluation of slitlike porosity of carbon adsorbents. *Carbon* **2004**, *42*, 843–849. [[CrossRef](#)]
32. Gun'ko, V.M. Composite materials: Textural characteristics. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 444–454. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

11. Tekst publikacji P4

Payentko et al. *Nanoscale Research Letters* (2015) 10:82
DOI 10.1186/s11671-015-0808-4

 **Nanoscale Research Letters**
a SpringerOpen Journal

NANO EXPRESS

Open Access

Composites of silica with immobilized cholinesterase incorporated into polymeric shell

Victoriya Payentko¹, Alexander Matkovsky^{1*} and Yulia Matrunchik²

Abstract

Synthetic approaches for new nanocomposite materials with relatively high cholinesterase activity have been developed. The peculiarity of the formation of such systems is the introduction of cholinesterase into polymer with subsequent incorporation on the ready-made silica particles and into the polysiloxane matrixes during sol-gel synthesis. Evaluation of the cholinesterase activity has been fulfilled through the imitation of the acetylcholine chloride decomposition reaction. Values of activity for cholinesterase nanocomposites demonstrated in this work are higher than those for the native cholinesterase. The higher activity of cholinesterase contained in nanocomposites was found for those prepared using highly dispersed silica.

Keywords: Cholinesterase; Acetylcholinesterase; Polysiloxane matrix; Nanocomposite; Enzyme activity

PACS: 68.35.Ct; 81.07.Pr; 82.70.Gg; 83.80.Hj

Background

Nanocomposites with immobilized bio-molecules are in focus of interest due to the reinforced stability of embedded bio-molecule in comparison with the initial and therefore prolonged catalytic activity. Such bio-specimens are widely used in medicine [1], biochemical analysis [2], etc. The application of immobilized biocatalysts [3] in analytics is very promising due to their high selectivity.

However, complications in the preparation procedure of purified (or partly purified) ferments have an effect on their value and as a result contract the sphere of their usage. The application of unpurified ferment specimens in biochemical analysis allows reducing the price of analytical assays.

Nanocomposites with high activity of immobilized cholinesterase (CHE) were synthesized using the liver homogenate of domestic hen *Gallus gallus* and acetylcholinesterase (ACHE) obtained from *Electroporus electricum* (electric eel) [4,5]; their stability towards the influence of medium [6] was achieved utilizing a method of double protection of the ferment by encapsulation in

polymeric shell and further introduction in the SiO₂ matrix.

The objective of this work is to identify the silica matrix influence on the ferment activity of the resulting nanocomposite. Two approaches of introducing the polymer-protected ferment into silica matrix were proposed: a) by performing the sol-gel synthesis by acidifying sodium metasilicate until pH = 6 (this pH ensures maintenance of the ferment activity) and b) by utilization of ready-made highly dispersed pyrogenic silica suspended in water. The content of SiO₂ and values of pH were the same for all samples, but the samples differ in cholinesterases of different origin.

Methods

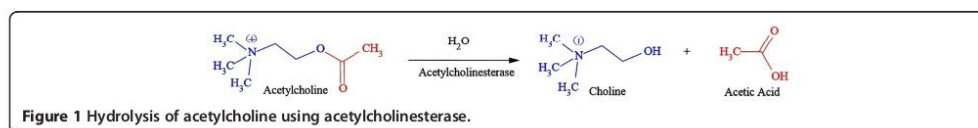
Materials

The materials are as follows: sodium metasilicate (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), highly dispersed pyrogenic silica (A300, Kalush, Ukraine), ACHE solution from electric eel (mw = 280 kDa, Sigma-Aldrich), polymeric composition on the base of poly(vinyl alcohol) (PVA) (JVP, Japan) and polyacrylic acid (PAA) (Sigma-Aldrich) (PAA: PVA = 10:1, pH = 6) synthesized in regard to [7], 0.067 M solution of Na, K-phosphate buffer (pH 6), 1 M solution of hydrochloric acid (Sigma-Aldrich), sodium chloride (Sigma-Aldrich), sodium hydroxide (Sigma-Aldrich), magnesium chloride hexahydrate (Sigma-Aldrich), acetylcholine chloride

* Correspondence: alexander.matkovsky@mail.ru

¹Department of Amorphous and Structurally Ordered Oxides, Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17, General Naumov str., Kyiv 03164, Ukraine
Full list of author information is available at the end of the article





(Sigma-Aldrich), and CHE from the liver homogenate of *G. gallus* which was obtained as shown elsewhere [8].

Assay of enzyme activity

To evaluate the cholinesterase activity, a trimetric method [9] was employed according to Figure 1. Nanocomposite samples were placed in a water bath maintained at 38°C and the pH adjusted to 7.4 with 0.1 N NaOH; the acetylcholine was then added to the mixture.

The acetic acid that liberates from acetylcholine hydrolysis was neutralized and the pH maintained with NaOH by means of an automatic recording titrator (Titronic Easy, Darmstadt, Germany). A blank was determined first and analysis followed. Enzyme activity was calculated from the quantity of NaOH added per unit time and expressed as unit/mg of solid matter for composites and unit/mg of the enzyme solution for native ferment.

Synthesis of composite materials with immobilized cholinesterase:

1. The sol of SiO₂ was obtained as described earlier [4] using sodium metasilicate and hydrated silicic acid diluted by water in proportion 1:2. The sol of SiO₂ (10 ml) was acidified by 1 M HCl to pH 6, and then 10 ml of suspension of polymer (5.66 wt %) in phosphate buffer was added under vigorous stirring to the sol of SiO₂. Samples were marked as sol-gel.
2. Highly dispersed pyrogenic silica A300 (0.25 g) was introduced to the liver homogenate/water suspension of the ferment content equal to the previous procedure with the maintenance of pH 6 and the same composition. Samples were marked with A300.

The obtained samples were dried out at 25°C tile air-dried state with further maintenance at 4°C.

The methods used were scanning electron microscopy (SEM) (JSM-5610 LV, JEOL Ltd., Akishima, Tokyo, Japan) and potentiometric titration (Titronic Easy, Germany).

Results and discussion

The catalytic activities of cholinesterases of different origin (homogenate of the *G. gallus* liver and solution of AChE from the electric eel) have been studied in native and immobilized states. The obtained results are presented in Table 1.

Enzyme specimen in immobilized state demonstrates higher values of catalytic activity compared to native forms (Table 1). Utilizing highly dispersed silica (A300) as silica component in composite allows retaining the higher values of catalytic activity in the reaction of acetylcholine chloride hydrolysis. This may be explained by strong difference in morphology of composites obtained by two procedures which may be seen from SEM microphotographs (Figure 2).

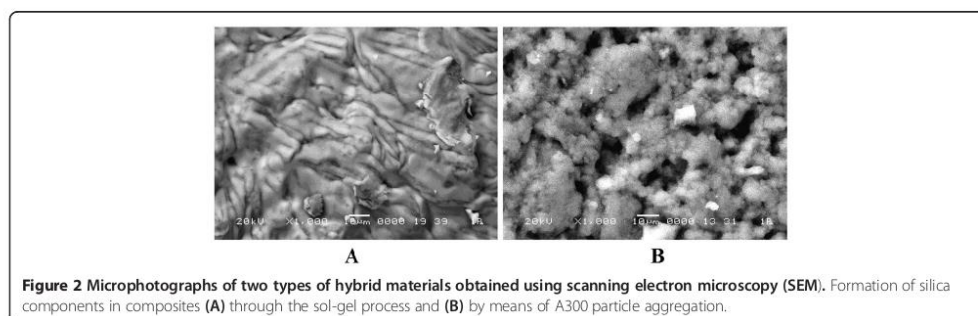
Figure 2A shows that the silica component formed through sol-gel method, although it has a complex surface relief, nevertheless is smoothed due to the uniform distribution of polymeric component in silica matrix. Whereas the silica component is formed by means of A300 particle aggregation, the high heterogeneity is observed due to diverse sizes of the obtained aggregates.

Such difference in morphology may facilitate the propagation of diffusion processes of delivery of the substrate to immobilized ferment. It is known [10] that hydrogen bonds between silica particles and water-soluble polymers are absent at pH 6. The formation of silica component takes place at the expense of interparticle interactions, and therefore, the interaction forces between the solid and dispersion medium have no significant influence. Herein [11], we have showed that in the silica-polymer system obtained at pH 6, after removal of the polymeric component by way of soft oxidation, the pore structure of the resulting silica matrix was insignificantly dependent on the nature of polymers. So, the functional structure of the obtained composites is represented by enzyme in the polymeric shell (which creates

Table 1 Activity of native and immobilized cholinesterases

Sample	Enzyme activity, unit ^a /mg
Liver homogenate of the <i>Gallus gallus</i>	1.15 ± 0.04
AChE from electric eel	1.88 ± 0.09
1. Sol-gel, liver homogenate of the <i>Gallus gallus</i>	1.27 ± 0.05
2. Sol-gel, AChE from electric eel	2.15 ± 0.01
3. A300, homogenate of the liver of <i>Gallus gallus</i>	1.49 ± 0.01
4. A300, AChE from electric eel	2.25 ± 0.03

^aUnit definition: One unit will hydrolyze 1.0 μmol of acetylcholine to choline and acetate per minute at pH 8.0 at 37°C [9].



effect of the cell wall similar to *in vivo*) surrounded by silica matrix.

Conclusions

It has been found that cholinesterases, immobilized into the organic-inorganic nanocomposite, have relatively higher enzyme activity in comparison with the native form. The considerable influence on the properties of immobilized enzyme has been attributed to the nature of silica's component. In the case of the sol-gel, the resulting sample structure is more dense and uniform, whereas the highly dispersed silica provides a diverse heterogeneous structure that possibly facilitates the diffusion process which results in an increase in the enzyme activity.

Abbreviations

CHE: cholinesterase; AChE: acetylcholinesterase; PVA: poly(vinyl alcohol); PAA: polyacrylic acid; SEM: scanning electron microscopy.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Authors' contributions

VP and AM created the procedures of synthesis of composite materials with cholinesterase activity on the base of silica-polymer-enzyme. VP determined the enzyme activity of composites. YM synthesized the organic polymer component for composite materials [7] and provided SEM study of their morphology. All authors read and approved the final manuscript.

Acknowledgements

The authors are grateful to V. G. Lugin for his assistance in the SEM research of hybrid materials.

Author details

¹Department of Amorphous and Structurally Ordered Oxides, Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17, General Naumov str., Kyiv 03164, Ukraine. ²Department of Composite Materials, The Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, 9/1 Surganov Street, Minsk BY-220072, Republic of Belarus.

Received: 20 October 2014 Accepted: 9 February 2015

Published online: 27 February 2015

References

1. Pierre AC. The sol-gel encapsulation of enzymes. *Biotransform.* 2004;22(3):145–70.

2. Shchipunov YA. Entrapment of biopolymers into sol-gel-derived silica nanocomposites. In: Ruiz-Hitzky E, Ariga K, Lvov YM, editors. *Bio-inorganic hybrid nanomaterials*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag; 2007. p. 75–117.
3. Majidi MR, Asadpour-Zeynali K, Sima G. Sol-gel-derived biosensor based on plant tissue: the inhibitory effect of atrazine on polyphenol oxidase activity for determination of atrazine. *J Chin Chem Soc.* 2008;55(3):522–8.
4. Payentko VV. Preparation of composites based on silica, gelatin and homogenate of the liver of *Gallus gallus* by sol-gel method. *Chem Phys Technol Surface.* 2012;3(1):108–13.
5. Payentko VV. The influence of components in plasma substitutes on the activity of immobilized cholinesterase. *Surface.* 2012;19:327–32.
6. Payentko VV. Novocain splitting by native and immobilized acetylcholinesterase from *Electroporus electricum* (electric eel) as means of metabolism estimation. *Ukr J Pain.* 2012;1(2):38–41.
7. Matrunchik YV, Vorobyova EV, Krutko NP, Basaliga IN. The degree of swelling of the pumped-hydrostorage complex based on polyacrylic acid in saline solutions. *Dokl Nats Akad Nauk Belarus.* 2009; 59–62.
8. Malinin OA. Determination of phosphorus-organic pesticides. *Vet Med.* 1979;39(2):72–7.
9. Enzymatic assay of CHOLINESTERASE, ACETYL (EC 3.1.1.7). *RCA Specifications.* 1993. www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/General_Information/cholinesterase-acetyl.pdf.
10. Iler RK. The chemistry of silica, Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica. Moscow: Mir; 1982.
11. Payentko VV, Matkovsky AK, Matrunchik YV, Yuchenko GR, Vorobyova EV, Zub YL. Silica based composites containing cholinesterase. In: *POLIKOMTRIB.* Gomel: MPRI; 2011.

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► springeropen.com



ГЛАВА 9. ГЛИНИСТІ МІНЕРАЛИ ЯК КОМПОНЕНТИ КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ

Вступ

Структурна будова природних алюмосилікатів надає їм такі властивості, як дисперсність, адсорбційна здатність, гелеутворення та можливість використання в якості абразивного матеріалу, що створює широкі можливості для використання в косметології. Особливо заслуговує уваги використання в якості функціональних наповнювачів косметичних засобів та носіїв біологічно-активних речовин (БАР), в тому числі вітамінів.

Кінетика вивільнення БАР контролюється хімічною природою поверхні та пористою структурою носія. Змінюючи властивості поверхні та пористості за рахунок використання в якості носіїв алюмосилікатних матриць різної структур, дозволяє проводити контрольоване вивільнення біологічно-активних речовин, пролонгуючи термін їх ефективного використання. Окрім того, що вказані носії дозволяють здійснювати транспортування БАР, вони є біосумісними та біодоступними, при цьому не викликають алергічної реакції.

В природних мінералах містяться різні мікроелементи, які також впливають на властивості БАР, утворюючи з ними комплексні сполуки.

На сьогоднішній день глини знаходять широке практичне застосування у фармацевтичній і косметичній промисловості. У першому випадку вони використовуються як в якості допоміжних речовин при виробництві пероральних, сублінгвальних, трансдермальних та інших лікарських форм, так і в якості активних інгредієнтів в протидіарейних і протизапальних засобах [1, 2]. Фармакологічна дія глин зумовлена переважно їх обволікаючими і абсорбуючими властивостями.

У другому випадку глинисті мінерали входять до складу паст, масок, шампунів, оскільки мають здатність каталізувати біохімічні реакції, в т.ч. при контакті з шкірними покривами, що сприяє нормалізації обмінних процесів, які відповідають за ріст клітин і регенерацію тканин.

На сьогоднішній день глини знаходять широке практичне застосування у фармацевтичній і косметичній промисловості. У першому випадку вони використовуються як в якості допоміжних речовин при виробництві пероральних, сублінгвальних, трансдермальних та інших лікарських форм, так і в якості активних інгредієнтів в протидіарейних і протизапальних засобах [1, 2]. Фармакологічна дія глин зумовлена переважно їх обволікаючими і абсорбуючими властивостями.

У другому випадку глинисті мінерали входять до складу паст, масок, шампунів, оскільки мають здатність каталізувати біохімічні реакції, в т.ч. при контакті з шкірними покривами, що сприяє нормалізації обмінних процесів, які відповідають за ріст клітин і регенерацію тканин

9.1. Структура глинистих мінералів

До шаруватих алюмосилікатів належать глини та глинисті мінерали



каолінит, монтморилоніт, сепіоліт, вермикуліт та ін. [3].

Одними з найпоширенішими є глини на основі каолініту (рис.1)

Каоліни належать до шаруватих мінералів з двошаровими пакетами, побудованими з октаедричного та тетраедричного шарів. В октаедричному шарі 2/3 порожнин заповнюють Al^{3+} , а 1/3 порожнин залишаються вільними. Тетраедричний шар повністю заселений Si^{4+} . Для цих мінералів характерна відсутність ізоморфних заміщень. Між пакетами відбувається утворення водневого зв'язку, який з'єднує атоми кисню кремнеземного шару з гідроксилами октаедричного шару (рис.2). В зв'язку з цим для каолінів характерні низькі значення між пакетної адсорбції. Поверхня є гідрофільною, тому частинки при контакті з водним середовищем оточуються гідратними оболонками, що сприяє більшому диспергуванню частинок мінералу.

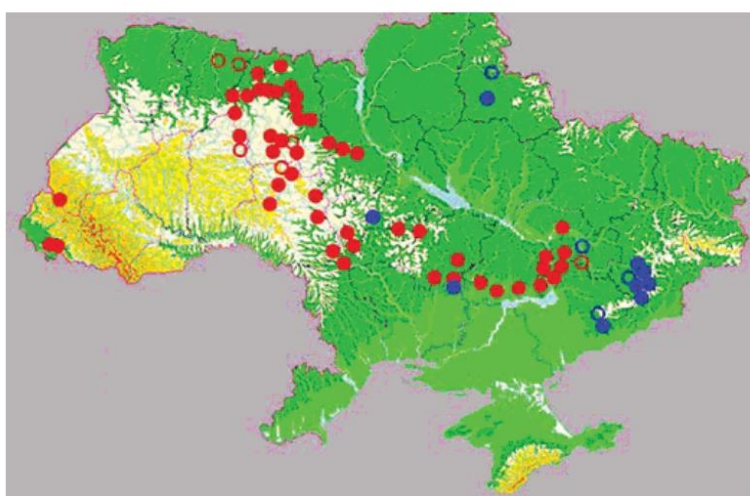


Рис.1. Родовища каолінових глин

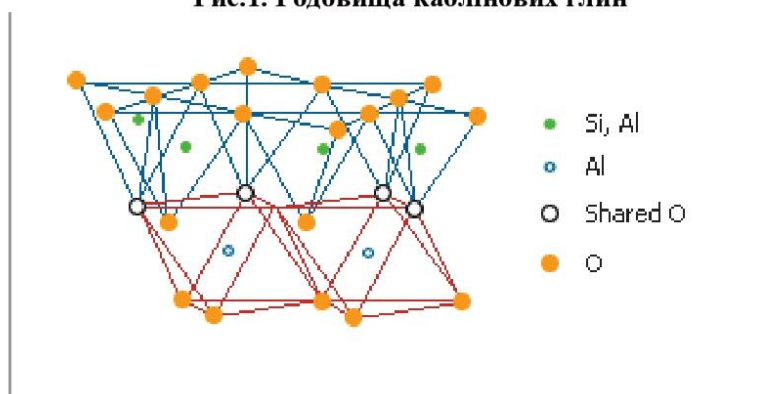


Рис.2. Структура каолініту

Бентонітом прийнято називати глину, яка містить не менше 50% мінералу монтморилоніту (ММТ). Цей мінерал складається з трьохшарових пакетів з



двома тетраедричними кремнеземними та одного октаедричного алюмооксидного шару, розташованого між ними (рис.3).

Чинники, що зумовлюють переваги використання бентонітових та каолінових глин в якості косметичних засобів приведені на рис. 4.

Крім того, глини мають стабілізуючі та бактерицидні властивості. Розробник може точніше регулювати реологічні властивості системи, використовуючи суміш глин та органічних загусників.

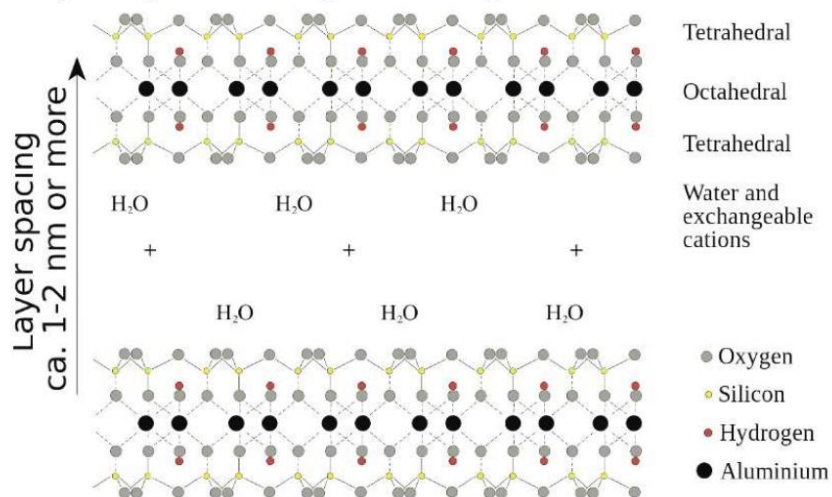


Рис. 3.Будова монтморилоніту(ММТ)



Рис.4. Переваги глин як компонентів косметичних засобів



9.2. Модифікування миючі основи шампуні глинистими мінералами

Широка різноманітність лікувально-профілактичних властивостей глинистих мінералів створює перспективу для розробки шампунів шляхом їх включення в якості компонентів.

В останні кілька років ряд відомих косметичних компаній (L'Oreal, Le Petit Marseillais, Dessange) презентували інноваційні розробки-шампуні з глинами, які, завдяки наявності останніх, зміцнюють цибулини волосся та запобігають його ламкості та випадінню(рис.5).



Рис. 5. Шампунь L'Oreal Paris Elseve Балансуючий 3 Цінні Глини Extraordinary Clay Re-Balancing Shampoo

Для підвищення ефективності глини, що входять до складу шампунів, можна «навантажувати» вітамінами та іншими біологічно активними компонентами [4].

У лабораторних умовах були отримані 10 зразків шампунів з додаванням азовських і кримських глинистих мінералів та також 6 вітамінізованих добавок до шампунів на основі глини. Для підтвердження якості та безпеки нових видів продуктів були проведені фізико-хімічні випробування (визначення водневого показника рН, масова частка хлоридів, визначення здатності піноутворення шампунів, вміст вітамінів і т.д.). Споживча оцінка проводилася органолептичним методом.

В результаті проведених досліджень було встановлено, що найбільш ефективними виявилися жовта глина кримського походження і зелена приморська (рис.6).

Обидві глини належать до каолінових, мають лужну реакцію. Зелена глина складається приблизно на 50% з діоксиду кремнію та біля 14% сполук алюмінію. Колір жовтої глини обумовлений присутністю в ній заліза та міді. Крім того, ці глини мають антисептичну дію, яка додатково забезпечується мікроелементами (срібло, кобальт, нікель та ін.), а також абразивні і тиксотропні властивості.

9.3. Розробка зубних паст на основі глини українського походження

Розробка нових технологій для створення зубних паст, що мають



додатково лікувальний ефект, є перспективним напрямком розвитку промисловості. Гігієна порожнини рота є дуже специфічною у зв'язку проблемами стану зубів і ясен конкретного споживача [4-9].

Зубні пасту є найзручнішою лікарською формою, яка дозволяє створювати композиції дисперсних та біологічно активних речовин, що забезпечують профілактику карієсу та лікування захворювань пародонту.



Рис.6. Жовта(зліва) та зелена (справа) глини

Подібні системи мають наступні переваги у порівнянні, наприклад, із зубними порошками:

- можливість регулювання співвідношення різних гідрофільних та ліпофільних біологічноактивних речовин,
- застосування в якості носіїв широкого спектру неорганічних дисперсних матеріалів,
- створення композицій дозволяє оптимізувати абразивні властивості, очищуючу здатність і лікувальний ефект [4].

Сладність підбору компонентів для зубних паст полягає в тому, що крім здатності стабілізувати субстрат і сприятливо впливати на процеси, що відбуваються в слизовій оболонці і безпосередньо всередині дентину зуба, обрані компоненти повинні відповідати споживчим показникам виробів [4].

Основним завданням даної роботи було одержання зубної пасту, яка має профілактичні властивості від захворювань порожнини рота, а також підвищення очищаючої здатності зубної пасту при одночасному зниженні абразивного впливу на зубну емаль. Як абразив запропоновано композиції глинистих мінералів та високодисперсного кремнезему. У якості лікувальних складових було введено ментол, екстракти прополісу/екстракт хвощу, екстракт м'яти та масло чайного дерева.

Основні споживчі якості, які має забезпечити створена композиція-



абразивність, органолептичні показники, профілактичний ефект, однорідність і стійкість консистенції.

Основою багатьох зубних паст є абразив. У якості даного компоненту ми використали комбінацію аеросилу та глини українського походження.

Використовувалися глини українського походження-біла, голуба, каолін, біло-голуба (рис.7), сертифіковані і були надані ТМ —МЕЛІ-ОК.



1



2



3



4

Рис.7. Глини українського походження, використані як компоненти зубної паст: 1) біла глина азовського походження; 2) глина каолін азовського походження; 3) глина біло-голуба азовського походження; 4) голуба глина кримського походження

Завдяки слабколужним властивостям (рН 7,8-8,0) глини сприяють процесу ремінералізації емалі зубів, м'яко впливаючи на буферні властивості слини, а також проявляють високі адсорбційні та очищаючі властивості.

Практично у всіх глинах у тій чи іншій кількості містяться різні мікроелементи і органічні речовини, які можуть надавати лікувальну дію (стимулюють мікроциркуляцію крові в пародонті і мають антибактеріальні



властивості).

Велике значення для характеристик зубної пасти має розмір і твердість частинок абразивних компонентів пасти.

Абразивні властивості зубної регулювали підбором співвідношення глинистий мінерал/аеросил.

В результаті проведеної роботи було показано, що варіювання співвідношенням твердих компонентів, які входять в композицію зубних паст можна регулювати як абразивні властивості, так і профілактичний ефект. Були запропоновані оптимальні рецептури засобів догляду за порожниною рота (рис.8)



Рис.8. Зубні пасти на основі голубої (зліва) і біло-голубої (справа) глини

Висновки

Використання глинистих мінералів в косметології може відбуватися в багатьох напрямках завдяки різному характеру поведінки в композиціях дво- та тришарових алюмосилікатів.

Для двошарових притаманна взаємодія із зовнішньою поверхнею частинок, що є сприятливим для композицій швидкого використання. У випадку тришарових з'являється можливість інтеркаляції окремих компонентів в між пакетний простір зі створенням нанокомпозитних систем контролюваного вивільнення багатofункціонального призначення.



6. Сердюк А.М. Здоров'я населення України: вплив генетичних процесів / А.М. Сердюк, О.І.Тимченко, В.В.Єлагін [та ін.] // Журнал АМН України. – 2007. – Т. 13. - № 1. – С. 78-92.
7. Генетична складова як чинник формування здоров'я населення України / О.І.Тимченко, С.С. Карташова, О.В. Линчак [та ін.] // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2005. - № 1. – С. 3-8.
8. Сердюк А.М. Генофонд і здоров'я населення: методологія оцінки ризику від мутагенів довкілля, напрямки профілактики генетично обумовленої патології // А.М. Сердюк, О.І. Тимченко, Н.Г. Гойда [та ін.]. – К.: ІГМЕ АМН України, 2003. – 191 с.
9. Тимченко О.І. Генофонд і здоров'я: значення соціально-економічних чинників у виникненні репродуктивних розладів серед жінок України // О.І. Тимченко, О.В. Линчак, І.О. Курило. – К.: МВЦ „Медінформ”, 2010. – 150 с.
10. Онищенко Г.Г. Влияние окружающей среды на здоровье населения. Перешённые проблемы и задачи / Г.Г. Онищенко // Гигиена и санитария. – 2003. - № 1. – С. 3-10.
11. Алтухов Ю.П. Генетические процессы в популяциях / Ю.П. Алтухов. – М.: Академкнига, 2003. – 431 с.
12. Бочков Н.П. Клиническая генетика / Н.П. Бочков. – М.: Медицина, 2002. – 457 с.
13. Здоров'я населення України: вплив генетичних процесів / А.М. Сердюк, О.І. Тимченко, В.В. Єлагін [та ін.] // Журнал АМН України. – 2007. – Т. 13, - № 1. – С. 78-92.
14. Final report on the implementation of the Cabinet of Ministers Decree № 1566, issued 24 October 2002, on approving the Programme of National Immunization in 2002 – 2006. – Kyiv: Ministry of Health, 2007. – 680 p.

Глава 9.

1. M.I. Carretero, M. Pozo Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients // Applied Clay Science 2010. V. 47. P. 171–181, doi:10.1016/j.clay.2009.10.016;
2. A. Lopez-Galindo, C. Viseras PHARMACEUTICAL AND COSMETIC APPLICATIONS OF CLAYS. in Clay Surfaces: Fundamentals and Applications / F. Wyruch and K.G. Satyanarayana (editors) / P. 268-289.
3. Чекман И.С., Сырвая А.О., Макаров В.А., Макаров В.В., Лапшин В.В. Заглавие : Глина: экологический, медико-биологический и культурный аспекты. Выходные данные : Киев; Харьков, 2017. -172 с.
4. V. Paientko Improved Detergent Shampoo with Clay Minerals// International forum “Cosmetics Ukraine”, 1-2 June 2017. P.63
5. . Воронцова Н.Н. Усовершенствование технологии и разработка новых видов рецептур зубных паст: диссертация... кандидата технических наук: 05.18.06 / Воронцова Наталия Николаевна; [Место защиты: Моск. гос. ун-т пищевых пр-в (МГУПП)].- Москва, 2008.- 157 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-5/1379
6. Козир Г.Р., Тихонов О.І., Живора Н.В. До питання розробки складу



зубної пасти с фенольним гідрофобним препаратом прополісу // ВІСНИК ФАРМАЦІЇ.- 1(29)-2002/-С. 36-39

7. ГОСТ 7983-99 Пасты зубные. Общие технические условия. – Режим доступу: URL: <http://www.complexdoc.ru> –[Електронний ресурс]Назва з екрану.

8. Сидельникова Л.Ф., Скибицкая Е.А. Обоснование выбора зубных паст с различной степенью абразивности в комплексной гигиене полости рта // СОВРЕМЕННАЯ СТОМАТОЛОГИЯ. - 2. - 2013 - С. 26-28

Бережна О.Е., Каськова Л.Ф., Лещенко О.С. Використання кальцієвмісних засобів гігієни для профілактики карієсу постійних зубів у дітей // УКРАЇНСЬКИЙ МЕДИЧНИЙ АЛЬМАНАХ. - 2012. - Том 15 - С.113

Глава 10.

1. Алексеев С. В. и др. Практикум по экологии. – М.: АО МДС, 1996.

2. Алексеева С.В., Козлов А. И., Прохоров Б.Б. Экология человека. Учебное пособие. М.: Просвещение, 1979.

3. Ваши любимые однолетние цветы. Выращивание и дизайн. Ростов–на–Дону: Феникс, 2000.

4. Доклад об использовании природных ресурсов и состоянии окружающей среды Воронежской области в 2007 году.

5. Г.С. Камерилова. Экология города. – М.: Просвещение, 1997.

6. Комнатные и садовые растения. Журнал №№2,3,4,5,13,16,17,19,24,28, 38,41,43,44,46. 2004 год.

7. Небел Б. Наука об окружающей среде: как устроены мир. - М.: Мир,1993.

8. Растения и животные. Руководство для натуралиста. – М.: Мир, 1991

9. Суравегина И.Т., Цыпленкова Т.Т. Здоровье и окружающая среда. – Москва, 1994.

10. Хотунцев Ю. А. Человек, технологии, окружающая среда. – М.: Устойчивый мир, 2001.

Глава 11.

1. Бондар О.Б. Типологічна структура лісів водозборів річки Сула // О. Б. Бондар / Вісник ХНАУ ім. В.В. Докучаєва. – Харків: ХНАУ, 2016. – № 2. – С. 153–158.

2. Горошко В. В. Лісистість водозборів річок середньої течії Сіверського Донця та особливості формування лісів на них: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. с.-г. наук : спец. 06.03.03 / В. В. Горошко. – Х., 2012. – 21 с.

3. Гром М.М. Лісова таксація: Підручник / Гром М.М. – Львів: УкрДЛТУ, 2005. –352 с.

4. Назаренко В. В. Закономірності формування типів лісу Лісостепу Харківщини: монографія / В. В. Назаренко, В. П. Пастернак // Х.: ХНАУ, 2016. – 190 с.

5. Національний атлас України. – К.: ДНВП „Картографія”, 2007. – 440 с. 133.

6. Олійник В.С. Гідрологічна роль лісів Українських Карпат / В.С.

13. Tekst publikacji P6



ГЛАВА 7. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ КОСМЕТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

INORGANIC FILLERS FOR COSMETIC PURPOSES

НЕОРГАНІЧНІ НАПОВНЮВАЧІ КОСМЕТИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

DOI: 10.30888/978-617-7880-01-0.2020-01-019

Вступ

В більшості випадків косметичні засоби є багатокomпонентними системами. При створенні таких композицій перед розробником постає ряд проблем, пов'язаних із наданням відповідних експлуатаційних характеристик. Так, наприклад, стійкість до розшарування або щоб дія компонентів не перешкоджала один одному. Тому широкого застосування при створенні косметичних матеріалів набуває використання тонкодисперсних неорганічних, органічних та гібридних матеріалів з активною природою поверхні або розвинутою поруватою структурою як наповнювачів. Вплив таких речовин може бути як індивідуальний-в якості активного компоненту композиції або структуроутворюючого компоненту. Також властивості дисперсних та поруватих матеріалів можуть видозмінюватися шляхом модифікування поверхні та включенням біологічноактивних речовин шляхом інтеркаляції при формуванні структури(наприклад, гелеподібної). Таким чином, застосування наповнювачів різної природи в косметології є ефективним способом при створенні засобів різного функціонального призначення.

7.1. Поняття про наповнювачі

Особливістю суспензійних косметичних засобів є використання як дисперсної фази твердих речовин мінерального чи органічного походження, нерозчинних у воді та неводних розчинниках (наповнювачів). В залежності від призначення косметичного засобу ці речовини поділяються на абразиви, фізичні світлофільтри, сорбенти та ін. Наповнювачі можуть виконувати в композиції специфічні функції. Наприклад, знижують або підвищують в'язкість, стабілізують дисперсну систему, поліпшують сумісність з плівкоутворюючими речовинами. Наповнювачі характеризуються такими ж показниками, що і пігменти. Основна відмінність наповнювачів від пігментів - це менший показник заломлення світла, близький до показника заломлення світла рослинних масел і синтетичних смол. Тому поділ на пігменти і наповнювачі є досить умовним[1].

До наповнювачів, які використовуються при виробництві косметичних засобів, є певні вимоги. Наприклад, до тих, що застосовуються у декоративній косметиці вони наступні:

- висока дисперсність та ступінь білизни;
- низька маслоспоживність;
- невелика густина;
- низька твердість;



- невисока вартість;
- мінімальна кількість водорозчинних домішок.

Частинки наповнювачів, що мають пластинчасту або волокнисту форму (глини, слюди або міки, тальк та ін.) армують композицію та ін.

Високомаслоємкі наповнювачі, такі як, аеросил, каолін, крейда, тальк, матують шівки, усувають нерівномірний блиск косметичних покриттів. Перламутровий блиск виходить в результаті додавання натурального перламутру або синтетичного пігменту, що має перламутровий відтінок. У косметичці застосовують наповнювачі в складі тональних кремів, пудри, губної помади, тіней для повік для досягнення однорідності забарвлення і потрібного відтінку виробів. Наповнювачі мають нижчу вартість, ніж пігменти, і, частково замінюючи їх в композиції, роблять її більш економічно вигідною. [1,2].

7.2. Порівняльні характеристики поширених наповнювачів косметичних засобів, їх будова та особливості застосування. Порівняння структури та фізико-хімічних характеристик наповнювачів

До наповнювачів належать речовини з різною природою та структурою : глини, кремнеземи, вугілля, слюди (міки), крейда та ін..

Фізико-хімічні властивості деяких наповнювачів наведені в таблиці 1[1].

Таблиця 1.

Основні показники наповнювачів для косметичних засобів

Наповнювач	Показник заломлення	Густина, кг/м ³	Маслоємкість, г/100г	pH водної витяжки
Глини(каолін)	1,60	2540-2600	13-20	5-8
Крейда	1,60	2710	10-14	9-10
Тальк	1,58	2730-2850	25-60	9-10
Слюда	1,59	2740-2880	20-70.	Менше 9
Діатоміт	1,43	2200 кг/м ³	14	7-9

Глинисті мінерали знаходять широке застосування в косметичці і входять до складу паст, масок, шампунів, оскільки мають здатність каталізувати біохімічні реакції, в т.ч. при контакті з шкірними покривами, що сприяє нормалізації обмінних процесів, які відповідають за ріст клітин і регенерацію тканин. Глини розрізняють за якісним і кількісним складом, структурою, дисперсністю, рН суспензій[3-6], (рис. 1), а також за забарвленням(табл. 2)[3,4].

У косметичному виробництві застосовують очищені тонко подрібнені сорти глини в пудрах, масках, зубних пастах, рум'янах. Поверхня частинок глини здатна активно вбирати шкірний жир з поверхні шкіри. Тому застосування глини в складі косметичних виробів дає швидкий косметичний ефект очищення, і, крім того, природна глина збагачує поверхневі шари шкіри мікроелементами, що входять до її складу у вигляді домішок. При цьому важливо забезпечити мікробіологічну чистоту глини в косметичній композиції [1].



Таблиця 2.

Характеристика глин, що використовуються у якості наповнювачів косметичних засобів(складено на основі сертифікатів ТОВ «С.Ф.І.К»)

№ п/п	Найменування, Походження	INCI	Властивості
1	Рожева глина, Україна	Rose Montmorillonite Clay	Порошкоподібна маса, сірувато-рожевий колір, запах специфічний, властивий глині, не розчинна у воді та маслі, <u>pH водної суспензії 8,9</u>
2	Чорна Глина, Україна	Bentonite Black Clay	Порошкоподібна маса, Колір від сірого до світло-чорного, запах специфічний, властивий глині, не розчинна у воді та маслі, <u>pH водної суспензії 7,2</u>
3	Зелена глина, Країна-постачальник-США, Країна-виробник-Франція	Glauconite Clay (and) Activated Charcoal,	Пудра, сірий колір, запах специфічний, властивий глині, диспергується у воді з утворенням ніжної пасти, <u>pH водної суспензії 7,5</u>
4	Сіра глина, Родовища-південний захід України,	Bentonite Gray Clay	Пудра, бурий колір, запах специфічний, властивий глині, не розчинна у воді та маслі, pH водної суспензії 8,5
5	Голуба глина Україна	Cembrian	Колір сіро-голубий, запах специфічний, властивий глині, не розчинна у воді та маслі, pH водної суспензії 7,8
6	Червона глина, Родовища-провінція Сардинія, Італія	Argile Montmorillonite Rouge surfine	Колір від червоного до темно-помаранчевого, запах специфічний, властивий глині, не розчинна у воді та маслі, pH водної суспензії 6,2
7	Глина товста, морська, Україна	Rich Caolin Clay, white, Cosmetic grade	Колір білий, запах специфічний, властивий глині, не розчинна у воді та маслі
8	Марокканська глина рассул, Країна походження-Марокко	Ghassoul Clay, Volcanic Clay	Колір від світло-коричневого до коричневого, запах специфічний, властивий глині, не розчиняється у воді, утворює пастоподібну масу, при змішуванні з водою з'являється піна.
9	Біла глина (каолін), Країна походження-Франція	Kaolin	Дрібний порошок, Колір від коричневого до кремового, запах специфічний, властивий глині, не розчиняється у воді і маслі, pH водної суспензії 5,8
10	Жовта монтмориллонітова глина, країна походження-Франція	Argile Jaune surfine elite	Дрібний порошок, Колір світло-коричневий, запах специфічний, властивий глині, не розчиняється у воді і маслі
11	Мултани мітті, Країна походження-Індія	Solum fullonum	Дрібний порошок, колір світло-жовтий, запах специфічний, властивий глині, не розчиняється у воді і маслянисто поглинає жир, збільшується в об'ємі



12	Фіолетова глина, Країна походження- Франція	Kaolin, CI 77742	Дрібнодисперсний фіолетовий порошок, запах специфічний, характерний для каолінових глин, у воді не розчиняється, має гігроскопічні властивості, при набуханні утворює однорідну пластичну масу
13	Синя глина, Україна	Bentonite Blue Clay	Дрібнодисперсний світло-синього або світло-сірого кольору порошок, запах специфічний, у воді не розчиняється, має гігроскопічні властивості, при набуханні утворює однорідну пастоподібну масу
14	глина гассул, Країна походження- Марокко	Ghassoul Clay	Дрібнодисперсний від коричневого до сіро-коричневого порошок, запах специфічний, у воді не розчиняється, має гігроскопічні властивості, при набуханні утворює однорідну пастоподібну масу

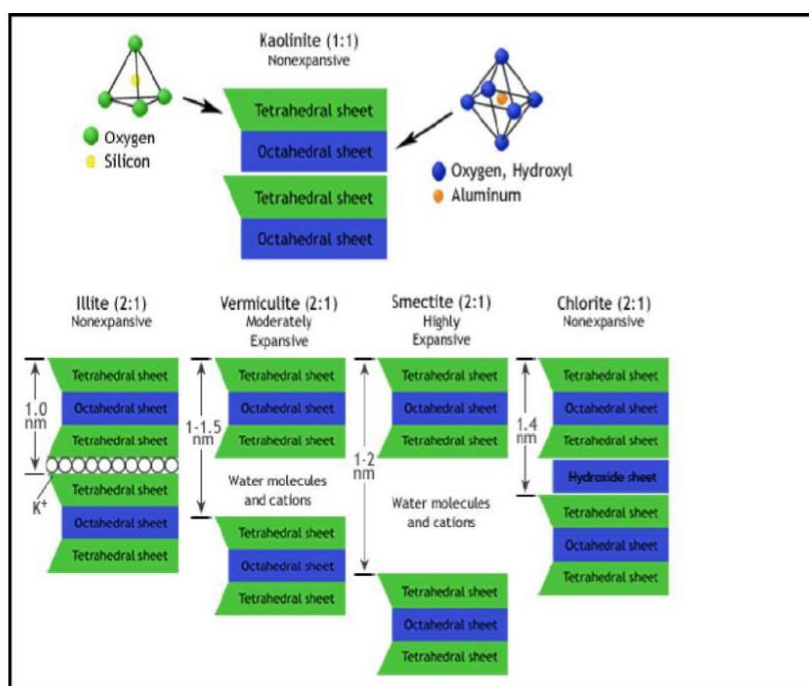


Рис. 1. Структура глинистих мінералів[6]

Тальк - $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (рис.2)[1,7]. У природі чистий тальк зустрічається дуже рідко і склад його коливається в залежності від родовища. Домішками найчастіше є CaO , Al_2O_3 та оксиди заліза. Кристали тальку мають голчасту, пластинчасту або волокнисту форму. Тальк - дуже м'який мінерал. Це порошок білого або злегка жовтуватого кольору, жирний на дотик, без запаху. Білизна кращик сортів тальку становить 85-94. Тальк хімічно дуже інертний, не розчиняється у воді і неорганічних кислотах, надає пудрі хорошу силувість. Однак він добре всмоктується в шкіру і надає їй жирний блиск. Проте, завдяки м'якості і змінним ефекту тальк застосовується в складі пудри, рум'ян, сухих



тіней для повік в кількості до 50-70% мас.

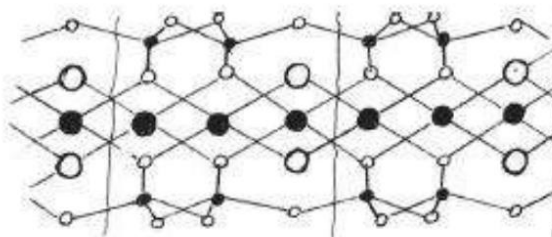


Рис.2. Структура тальку: o – O ; \cdot – Si (кремній);
 O – OH -гідроксильна група;
 \bullet – Mg (магній)

Крейда - хімічно осаджений карбонат кальцію $CaCO_3$ - отримують з обпаленого природного вапняку. Це порошок білого кольору, нерозчинний у воді, але розчинний в кислотах. Він широко використовується в складі зубних паст. Домішок в крейді має бути не більше 2,5%, вологи не більше 0,5%, речовин, не розчинних в соляній кислоті, - не більше 0,1% [1,8].

Кремнезем SiO_2 [1,9] - представлений у вигляді білого аморфного порошку з частинками сферичної або майже сферичної форми і розміром 4-40 мкм. Має сильну подразнюючу дію на слизові оболонки та шкіру, оскільки має високу адсорбційну здатність. Комерційний продукт представлений під назвою аеросил. Без зміни сипучих властивостей аеросил може утримувати від 15 до 60% різних рідин, здатність зв'язувати воду сильно залежить від його дисперсності і наявності в ньому домішок. У складі зубних паст SiO_2 застосовується в кількості до 3%. Аеросил надає зубним пастам гарний зовнішній вигляд і проявляє хороші абразивні властивості. SiO_2 може бути використаний у складі засобів догляду за шкірою - кремів, скрабів і пудр - його абразивність легко контролюється. Добре зберігає матовість шкіри, так як маса сорбованих їм сальних виділень в десять разів перевершує масу самого SiO_2 .

Слюда зустрічається в природі у вигляді мінералів, у вигляді включень входить до складу гранітів. За своїм хімічним складом слюда - це алюмосилікат калію. В якості домішок в ній можуть бути присутніми оксиди заліза. У водному середовищі слюда має нейтральну або слаболужну реакцію ($pH < 9$), її маслоємність досягає 70. При її подрібненні утворюються блискучі частинки у вигляді пластинок різного розміру [1,10].

Залежно від розміру часток слюди отримують різні сорти перламутрових пігментів.

7.3. Сучасні функціональні наповнювачі [1].

Сучасні функціональні наповнювачі (або пігменти) дозволяють створювати широкий спектр оптичних ефектів, в тому числі, які відповідають останнім тенденціям ринку: створення soft-focus ефекту, м'яке світіння шкіри,



корекція тону шкіри, поліпшення текстури продукту.

Різноманітна форма частинок по-різному впливає на текстуру кінцевого продукту. Пластинчасті структури пігментів забезпечують кращу адгезію до шкіри, високе відбиття світла і криючу здатність. Сферичні частинки пігментів покращують ефект ковзання, заповнюють і візуально зменшують зморшки. При поєднанні пластинок і сфер можна домогтися комфортного сенсорного сприйняття і ковзання на шкірі. Наявність у пігментів пористої поверхні забезпечує високу абсорбцію шкірного сала і додатковий матуючий ефект.

Функціональні наповнювачі RonaFlair® можуть використовуватися в рецептурах мінеральної та натуральної косметики, вони добре сумісні зі шкірою, не викликають подразнення і є екологічно безпечними, стабільні в продуктах на основі масел і воску, в емульсіях, гелях, продуктах на основі розчинників, в порошкових системах. RonaFlair® LDP White надає косметичним рецептурам ефект «м'якого фокусу», що призводить до візуального зменшення кількості зморшок і природного «фарфорового» кольору шкіри. Rona Flair® LDP White по структурою являє собою білі керамічні мікросфери (2-20 мкм), вкриті SiO₂ і TiO₂. Завдяки формі субстрату і передовій технології покриття він заповнює зморшки і дифузно розсіює падаюче світло. Висока прозорість забезпечує натуральний відтінок шкіри. Білосніжне забарвлення RonaFlair LDP White робить його особливо підходящим для рецептур кремів, оскільки наповнювач не робить ніякого впливу на колір кінцевого продукту. Особливо ефективний в кремах і пудрах, дає приємне, оксамитове відчуття на шкірі.

RonaFlair®Boroneige - білі порошки на основі нітриду бору з подібною до графіту структурою пластинок, що надає особливого почуття ковзання і оксамитової м'якості на шкірі. RonaFlair®Boroneige доступні в п'яти варіантах і забезпечують три важливих ефекту: поліпшення текстури, матуючі властивості і ефект «м'якого фокусу». Rona Flair Boroneige дуже ефективні для всіх видів косметичних продуктів навіть при низьких концентраціях.

RonaFlair®Balance Colors (Gold/Red/Blue/Green) коректують тон шкіри, забезпечуючи ефективну, але непомітну корекцію шкіри і природний, здоровий вигляд обличчя. Прозорі, матові порошки на основі слюди (<15 мкм) і запатентованої технології нанесення покриттів з використанням TiO₂ і SnO₂, мають інтенсивні кольорні ефекти золотого, червоного, блакитного і зеленого відтінків, низький блиск і прозорість, мають приємний пудровий ефект і відчуття м'якості на шкірі.

RonaFlair® Flawless- складається з мікросфер кремнію, покритих діоксидом титану і оксидом заліза, сфери заповнюють зморшки, оптично розсіюють світло і створюють рівномірний поверхневий розподіл. «М'який фокус» підтримує миттєвий омолоджуючий ефект, шкіра відразу виглядає більш гладкою і зморшки здаються практично невидимими - ідеально підходить для антивікових продуктів. RonaFlair® Flawless має персиковий відтінок, відмінну прозорість на шкірі і матуючі властивості. RonaFlair® White Sapphire - містить тільки один неорганічний компонент Al₂O₃, його назва по INCI: синтетичний сапфір (Synthetic Sapphire). Являє собою лусочки Al₂O₃<16



мкм, завдяки запатентованій технології виробництва зростання кристаликів контролюється для забезпечення однакової форми і розміру лусочок. Результатом є адгезія і прозорість.

Висновки

З наведеного матеріалу видно, що застосування наповнювачів в косметичних засобах є ефективним способом регулювання як їх органолептичних властивостей(колір, тональність, блиск та ін.), так і функціональних особливостей, пов'язаних з характером взаємодії з поверхнею тіла(абразивний ефект, сорбційна детоксикація, знежирення та ін.), а також структурування системи в цілому. Структурна будова та хімічна природа поверхні наповнювачів дозволяють надавати косметичним композиційним системам додаткового ефекту за рахунок специфічних особливостей взаємодії з біологічно активними речовинами.



15. Зарецкий А. Д. Совершенствование гуманистической составляющей системы пожарной безопасности в России //Фундаментальные исследования. – 2013. – Т. 3. – №. 10.

16. Зарецкий А. Д. Пожарная безопасность рабочих мест на предприятии //Безопасность труда в промышленности. – 2010. – №. 2. – С. 46-49.

17. Зарецкий А. Д. Формирование института добровольной пожарной охраны на современных предприятиях России //Безопасность труда в промышленности Выпуск. – 2012. – №. 2. – С. 40-43.

Глава 7.

1. Основы косметической химии. Функциональные ингредиенты и биологически активные вещества. Том 2. Ред. Пучкова Т.В. - М.: ООО «Школа косметических химиков», 2017,336 стр., ил.

2. Пучкова Т.В. Энциклопедия ингредиентов для косметики и парфюмерии, 2-е изд. — Москва: Школа косметических химиков, 2015. — 408 с.

3. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 586 (2020) 124238
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124238> (IF = 3.131)

4. Паентко В.В. Матковський О.К. Глинисті мінерали як компоненти косметичних засобів / А. К. Матковский, В. В. Паентко // Научное окружение современного человека: Экономика, Менеджмент, Медицина и фармацевтика, Химия, Биология, Сельское хозяйство, География и Геология / А. К. Матковский, В. В. Паентко. – Одесса, 2018. – С. 98–105.

5. Баррет-Хилл Ф. Косметическая химия для косметологов и дерматологов.-М. :ООО ИД»Косметика и медицина», 2017-232 с

6. Bassma Abbas Abdel Majeed, Raheem Jameel Mubseen. Adsorption of Mefenamic Acid From Water by Bentonite Poly urea formaldehyde Composite Adsorbent. Journal of Engineering Volume 23 July 2017 Number 7-P. 50-78

7. П.И. ПИЛОВ, Л.Ж. ГОРОБЕЦ, Т.Ю. МАШКОВА. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОТАЛЬКА ИЗ СЫРЬЯ УКРАИНЫ// Збагачення корисних копалин, 2018. – Вип. 69(110)-С.3-13

8. Золотарьова О. В. ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖІННЯ ХІМІЧНО ОСАДЖЕНОЇ КРЕЙДИ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ// ВІСНИК СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ імені Володимира Даля № 3 (244) 2017-С.59-62

9. Вшивков А.А. Основы косметической химии. Учебное пособие. — Екатеринбург: Российский государственный профессионально-педагогический университет, 2005. — 428 с



10. Марголина А.А., Эрнандес Е.И. Новая косметология. Косметические средства: ингредиенты, рецептуры, применение. -М.: Косметика и медицина, 2015. — 580 с.: ил.

Глава 8.

1. Дворецкий Л.И. Внебольничные пневмонии у пожилых. Стратегия и тактика антибактериальной терапии. // Пульмонология. –2001.-№4. –С.91-95.

2. Котляров П.М. Лучевая диагностика острых пневмоний в клинической практике //Пульмонология.-1997.-№1.-С.7-13.

3. Лаптева И.М. Атипичные пневмонии //Здравоохранение. –1999.-№11.-С55-56.

4. Лаптева И.М. Современные подходы к диагностике и лечению атипичных пневмоний. //Медицинские новости.-2000.-№2. -44-45.

5. Михайлов А.Н. Рентгеносемиотика и диагностика болезней человека. - Мн.: Выш.шк.1989. -608с.

6. Михайлов А.Н. Руководство по медицинской визуализации. - Мн.: Выш.шк.1996. –506 с.

7. Пневмония: актуальная проблема медицины (круглый стол)//Пульмонология. -1997. -№1. -С.75-91.

8. Тюрин И.Е, Иванишак Б.Е. Значение компьютерной томографии в дифференциальной диагностике инфильтративных изменений в легких//Вестник рентгенологии и радиол. –1998. -№2. -С.38-51.

9. Федченко Г.Г., Чернеховская Н.Е., Раннев И.Б. Лучевая и эндоскопическая диагностика пневмоний. //Вестник рентгенологии и радиологии-2002.-№1-С.21-26.

10. Чучалин Л.Г. Пневмония – актуальные проблемы медицины//Тер.арх.-1995.-№3.-С.3-7.

11. Соколов В.Н.,Фещенко Ю.И. Перельман М.И. Степула В.В., Шандра А.А. и др.Пульмонология,Справочное пособие. Под редакцией профессора Соколова В.Н.,1998 год

12. Юдин А.Л., Афанасьева Н.И., Абович Ю.А., Романова Е.А Лучевая диагностика диффузных инфильтративных заболеваний легких (обзор)//Радиология-практика.-2000.

13. Морозов, С. П., Владимировский, А. В., Ледихова, Н. В. Телемедицинские технологии (телерадиология) в службе лучевой диагностики / С. П. Морозов, А. В. Владимировский, Н. В. Ледихова [и др.] / Серия «Лучшие практики лучевой и инструментальной диагностики». – Вып. 21. – М., 2018. – 58 с. – Текст: непосредственный.

14. Новая коронавирусная инфекция (COVID-19): этиология, эпидемиология, клиника, диагностика, лечение и профилактика: учебно-методическое пособие №21. – М., 2020. – 71 с. – Текст: непосредственный.

15. Профилактика, диагностика и лечение новой коронавирусной инфекции (2019-nCoV): временные методические рекомендации Министерства здравоохранения РФ. Версия 2 (03.02.2020). – Текст: непосредственный.

14. Tekst publikacji P7

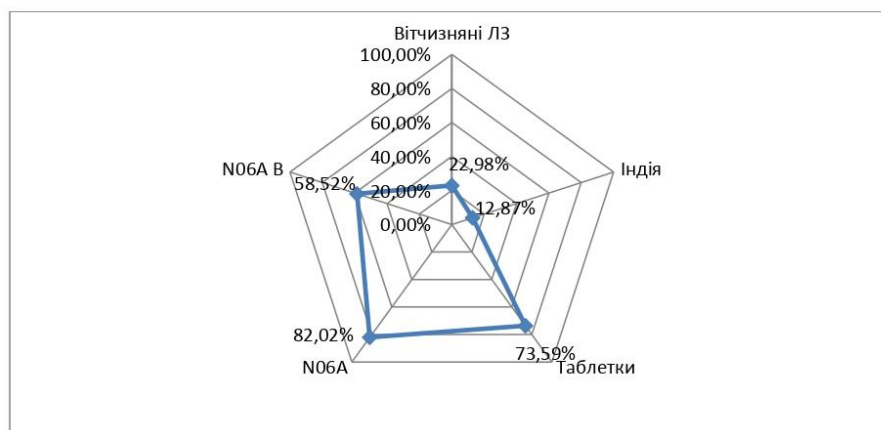


Рис. 1. Макроконтур асортименту цільового сегменту фармацевтичного ринку ЛЗ для лікування невротичних станів

Висновки. 1. Проведений аналіз асортименту препаратів для лікування невротичних станів, представлених на вітчизняному фармацевтичному ринку, показав, що зареєстровано 178 торговельних назв. З них переважно закордонних – 137 препаратів (76,97%).

2. Встановлено країни-виробники ЛЗ досліджуваної групи. Лідуючі позиції в Україні займають такі вітчизняні виробники: ТОВ «Харківське фармацевтичне підприємство «Здоров'я народу» (м. Харків) та ТОВ «Інтерхім» (м. Одеса). Отримані дані можуть бути використані з метою формування оптимального асортименту антидепресантів та анксиолітиків в аптеці.

Перелік посилань:

1. Теория и практика маркетинговых исследований в фармации: Монография. З. Н. Мнушко, И. В. Пестун. Х. : Изд-во НФаУ, 2008. 308 с.

2. Lyapunov V.V., Kobets Yu.N., Kobets M.N., Filiptsova O.V. VEN-analiz assortment of antidepressants. *Topical issues of new drugs development: Abstracts of International Scientific and Practical Conference Of Young Scientists And Student* (April 23, 2015). Kh.: Publishing Office NUPh, 2015. p. 457.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ГЛИНА/*ARTEMISIA ABSINTHIUM*/ДІАТОМІТ

Пасентко В.В.¹, Матковський О.К.¹, Бабенко Л.М.², Романенко К.О.².

¹Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка, Київ, Україна,

²Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України, Київ, Україна

payentkovv@gmail.com, matkovskyak@gmail.com, lilia.babenko@gmail.com,

katernaromanenko4@gmail.com

Ключові слова: *Artemisia absinthium* L., пігменти, глинисті мінерали

Вступ. Створення нових форм доставки біологічно-активних речовин (БАР) є важливою і актуальною проблемою сучасної фармакології та

косметології. Використання носіїв для БАР дозволяє отримувати лікарські форми з поліпшеною сумісністю з біологічними рідинами, контрольованим часом надходження в організм, високою стійкістю при зберіганні тощо.

Шляхом створення композиційних матеріалів, які забезпечать необхідний вміст БАР та їх контрольоване вивільнення можна обґрунтовано сподіватись досягнення позитивних результатів в цьому напрямку. В даній роботі пропонується створення композитів на основі каоліну та діатоміту, які забезпечують різні форми включення активної речовини за рахунок оптимізації складу та вдосконалення методик формування. Значна гідрофільність глини підвищує вологовмісність матеріалів і, як наслідок, дозволяє підвищити вміст БАР.

Як джерело біологічно активних речовин було обрано полин гіркий *Artemisia absinthium* L., який знаходить широке застосування в офіційній і нетрадиційній медицині, що зумовлено наявністю комплексу біологічно активних речовин (БАР) якій включає терпеноїди, флавоноїди, кумарини, кофеїлхінові кислоти, стерини та ацетилени [1, 2].

Медичне застосування *A. absinthium* сходить, принаймні, до римських часів, однак в минулому столітті її використання було обмежено із за наявності у складі монотерпену туйону, який як вважали є нейротоксином. Новітні дослідження засвідчили ефективність *A. absinthium* при лікуванні хвороби Крона. Було підтверджено нейрозахисні властивості та висловлено припущення, що використання рослини, можливо, корисно при лікуванні інсультів [3]. *A. absinthium* проявляє широкий спектр терапевтичної дії, проте офіційні рекомендації по використанню препаратів даного виду полину фіксують лише 1-2 провідних ефекти, що в значній мірі звужує її використання. Виявлення нових аспектів застосування буде сприяти вирішенню ряду практичних завдань охорони здоров'я: збільшення терапевтичних можливостей при лікуванні захворювань; спрощення експериментальних досліджень [5].

Матеріали та методи. Методом механохімічної активації були одержані наступні зразки композиційних матеріалів: глина/*A. absinthium*/діатоміт, глина/*A. absinthium*, глина/*A. absinthium*/кремнезем, глина/*A. absinthium* та додаванням електроліту (NaCl - 1%). Методом УФ-спектроскопії досліджено вивільнення хлорофілів *a* і *b* та каротиноїдів із рослинної сировини та композиційних матеріалів глина/діатоміт/рослинна сировина. Пігменти були екстраговані ацетоном за методом [4].

Результати та їх обговорення. Було досліджено вивільнення хлорофілу *a* та *b*, каротиноїдів із рослинної сировини та композиційних матеріалів (табл. 1).

Таблиця 1

Вивільнення хлорофілів та каротиноїдів з гібридних композитів та рослинної сировини

№	Зразок	хлорофіл <i>a</i> (мг/л)	хлорофіл <i>b</i> (мг/л)	к (мг/л)	хлорофіл <i>a</i> (мг/г)	хлорофіл <i>b</i> (мг/г)	к (мг/г)
1	<i>Artemisia absinthium</i>	2,31	1,54	0,59	0,44	0,30	0,11

2	каолін/ <i>Artemisia absinthium</i> /діатоміт	2,11	2,08	0,32	0,40	0,40	0,06
3	каолін/ <i>Artemisia absinthium</i> /діатоміт/NaCl	2,35	2,93	0,33	0,45	0,56	0,06
4	каолін/ <i>Artemisia absinthium</i> /NaCl	3,92	5,47	0,28	0,75	1,05	0,05
5	каолін/ <i>Artemisia absinthium</i> /SiO ₂	2,04	2,42	0,39	0,39	0,46	0,07
6	каолін/ <i>Artemisia absinthium</i>	1,93	2,04	0,24	0,37	0,39	0,05
7	каолін/ <i>Artemisia absinthium</i> / SiO ₂ / NaCl	1,84	2,06	0,25	0,35	0,39	0,05
8	каолін/ <i>Artemisia absinthium</i> / NaCl	2,31	1,54	0,60	0,44	0,30	0,11

З наведених даних видно, що склад композиту значною мірою впливає на співвідношення хлорофілів та каротиноїдів.

Висновки. Таким чином можна відмітити, що в залежності від складу композиції можна впливати на склад продуктів вивільнення БАР після механоактивації. Вплив NaCl на цей процес достатньо специфічний, що пов'язано з іонообмінними властивостями неорганічних складових гібридних композитів.

Перелік посилань:

1. Konowalik K., Kreitschitz A. Morphological and anatomical characteristics of *Artemisia absinthium* var. *Absinthium* and its Polish endemic variety *A. absinthium* var. *Calcigena*// Plant Syst Evol. – 2012. – 298. – P.1325–1336
2. Bora K. S., Sharmab A. Phytochemical and pharmacological potential of *Artemisia absinthium* Linn. and *Artemisia asiatica* Nakai // Journal of Pharmacy Research 2010, 3(2),325-328
3. Dirk W. Lachenmeier Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) — A curious plant with both neurotoxic and neuroprotective properties?// Journal of Ethnopharmacology. – 2010. – 131(1). – P 224–227
4. Ханина М. А., Серых Е. А., Покровский Л.М., Ткачев А.В. Новые данные по химическому составу эфирного масла *Artemisia absinthium* L. сибирской флоры //Химия растительного сырья. – 2000. – 3. – С. 33–40.
5. Wellburn A. The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution// J. Plant Physiol. – 1994. – 144. – P.307—313.

15. Tekst publikacji P8

ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ СИСТЕМ КОНТРОЛЬОВАНОГО ВИДІЛЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН (БАР) КОСМЕТИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Паситко В.В.¹, Матковський О.К.¹, Бабенко Л.М.², Романенко К.О.².

¹Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка, Київ, Україна

²Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України, Київ, Україна
payentkovv@gmail.com, matkovskyak@gmail.com, lilia.babenko@gmail.com,
katernaromanenko4@gmail.com

Ключові слова: рослинна сировина, пігменти, глинисті мінерали

Вступ. Нові форми доставки біологічно-активних речовин (БАР) є важливою і актуальною проблемою сучасної фармакології та косметології. Використання носіїв для БАР дозволяє отримувати лікарські форми з поліпшеною сумісністю з біологічними рідинами, контрольованим часом надходження в організм, високою стійкістю при зберіганні тощо.

Створенням композитів, які забезпечать необхідний вміст БАР та їх контрольоване вивільнення можна обґрунтовано сподіватись досягнення позитивних результатів в цьому напрямку.

В даній роботі пропонується створення композитів на основі глинистих мінералів та діатоміту, які забезпечують різні форми включення активної речовини за рахунок оптимізації складу та вдосконалення методик формування. Значна гідрофільність глин підвищує вологовмісність матеріалів і, як наслідок, дозволяє підвищити вміст БАР.

Діатоміт (INCI-Diatomaceous Earth (Solum Diatomeae))- дисперсний кремнезем світло-сірого чи жовтуватого кольору. Характерною особливістю діатомітів є з одного боку наявність аморфної, активної кремнекислоти, з іншого - тонкопориста структура (Рис.1).

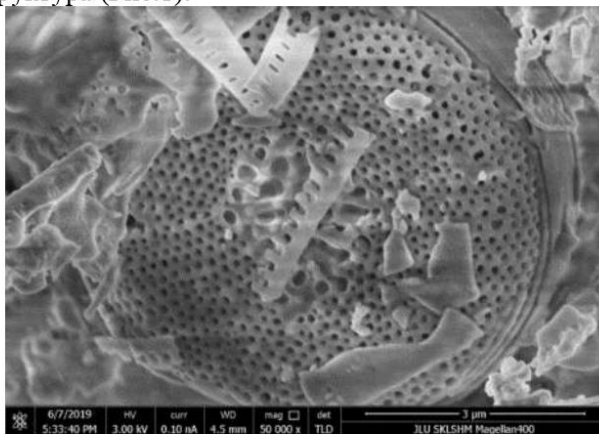


Рис. 1 SEM-зображення діатоміту, виділеного із пивних відходів

Матеріали та методи. На основі глин, діатоміту та рослинної сировини (квітів анчану *Clitoria ternatea* L., порошоків туласі та рітхи) методом механохімічної активації було композиційні матеріали складу глина/діатоміт та

Таблиця 2

Вивільнення хлорофілів, каротиноїдів з гібридних композитів та
рослинної сировини

№	Зразок	C _{chlorophyll A} (mg/L)	C _{chlorophyll B} (mg/L)	C _{chlorophyll A+B} (mg/L)	C _{carot} (mg/L)	A _{chlorophyll A} (mg/g)	A _{chlorophyll B} (mg/g)	A _{carot} (mg/g)
1	Каолін /діатоміт / анчан	0,95	1,48	2,43	11,37	0,182	0,284	2,179
2	Жовта глина /діатоміт / туласі	0,11	1,42	2,53	11,83	0,021	0,272	2,267
3	Зелена глина /діатоміт / туласі	1,04	1,66	2,70	12,62	0,199	0,318	2,418
4	Рожева глина /діатоміт / туласі	0,84	1,40	2,24	10,50	0,161	0,268	2,012
5	Каолін /діатоміт / рітха	0,40	1,76	2,16	10,12	0,076	0,337	1,94
6	Зелена /діатоміт / рітха	1,17	1,71	2,88	13,47	0,224	0,328	2,581
7	Анчан <i>Clitoria tematea L.</i>	0,85	1,64	2,33	0,03	1,628	0,163	0,06
8	Рітха <i>Sapindus mukurosi fruit powder</i>	0,59	1,08	2,22	-	0,113	0,207	-
9	Туласі <i>Ocimum (Basil) leaf</i>	0,98	1,65	2,68	0,15	0,188	0,316	0,029

Висновки. Запропоновані композиційні матеріали глина/рослинна сировина/діатоміт вивчені показники рівня безпеки складових та композиційних матеріалів. Обґрунтовано можливість їх використання у косметичних засобах.. Підтверджена гіпоалергенність досліджених систем. Кінетичні дослідження БАР можуть бути використані як чинник регулювання направленості профілактичної дії шампунів.

Перелік посилань:

1. Thakur *et al.*, Evaluation of phytochemicals in the leaf extract of *Clitoria ternatea* Willd. through GC-MS analysis, The Journal of the Society for Tropical Plant Research, 5(2): 200–206, 2018 DOI: 10.22271/tpr.2018.v5.i2.025
2. Simanchal Panda, A Mini-Review on Non Caffeinated Blue Tea, IJRMPS , Volume 3, Issue 6, 2015, PP. 5-8
3. Nyi Mekar Saptarini *et al* , Application of Butterfly Pea (*Clitoria ternatea* Linn) extract as an indicator of acid-base titration, *J. Chem. Pharm. Res.*, 2015, 7(2):275-280
4. Ali Esmail Al-Snafi, Pharmacological importance of *Clitoria ternatea*, Journal Of Pharmacy, Volume 6, Issue 3 (March 2016), PP. 68-83
5. A. Wellburn, The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution, *J. Plant Physiol.* 144 (1994) 307—313, [http://dx.doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81192-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81192-2) Wellburn A. The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution// *J. Plant Physiol.* – 1994. – 144. – P. 307—313.

РОЗРОБКА ЦІЛЬОВИХ ПРОДУКТІВ КОСМЕТИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ГЛИНА /ДІАТОМІТ/ *WITHANIA SOMNIFERA* ТА ГЛИНА /ДІАТОМІТ/ ОЛІЯ *AMARANTHUS CAUDATUS*

Паєнтко В.В.¹, Матковський О.К.¹, Бабенко Л.М.², Романенко К.О.².

¹Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка, Київ, Україна,

²Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України, Київ, Україна
payentkovv@gmail.com, matkovskyak@gmail.com, lilia.babenko@gmail.com,
katernaromanenko4@gmail.com

Ключові слова: *Withania somnifera*, *Amaranthus caudatus*, пігменти, глинисті мінерали

Вступ. Широкий спектр лікувально-профілактичних властивостей глинистих мінералів створює перспективу для використання їх в якості компонентів, що входять до складу шампуні при розробці нових рецептур.. В останні кілька років ряд відомих косметичних компаній (L'Oreal, Le Petit Marseillais, Dessange) презентували інноваційні розробки-шампуні з глинами, які, завдяки наявності останніх, зміцнюють цибулини волосся та запобігають його ламкості та випадінню.

Для підвищення ефективності глин, що входять до складу шампунів, доцільно використання їх композицій з вітамінами та іншими біологічно-активними речовинами (БАР)[1].

Попередні дослідження показали, що глини мають бактерицидний ефект. Так, чорна глина, каолін та біло-блакитна глини інгібували ріст грамнегативної мікрофлори. Чорна глина пригнічувала ріст *Escherichia coli*, а біло-блакитна - *Klebsiella pneumoniae* майже в 2 рази в порівнянні з відповідним контролем [2].

16. Tekst publikacji P9

Перелік посилань:

1. Thakur *et al.*, Evaluation of phytochemicals in the leaf extract of *Clitoria ternatea* Willd. through GC-MS analysis, The Journal of the Society for Tropical Plant Research, 5(2): 200–206, 2018 DOI: 10.22271/tpr.2018.v5.i2.025
2. Simanchal Panda, A Mini-Review on Non Caffeinated Blue Tea, IJIRMP, Volume 3, Issue 6, 2015, PP. 5-8
3. Nyi Mekar Saptarini *et al.*, Application of Butterfly Pea (*Clitoria ternatea* Linn) extract as an indicator of acid-base titration, *J. Chem. Pharm. Res.*, 2015, 7(2):275-280
4. Ali Esmail Al-Snafi, Pharmacological importance of *Clitoria ternatea*, Journal Of Pharmacy, Volume 6, Issue 3 (March 2016), PP. 68-83
5. A. Wellburn, The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution, *J. Plant Physiol.* 144 (1994) 307—313, [http://dx.doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)81192-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0176-1617(11)81192-2) Wellburn A. The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution// *J. Plant Physiol.* – 1994. – 144. – P. 307—313.

РОЗРОБКА ЦІЛЬОВИХ ПРОДУКТІВ КОСМЕТИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ГЛИНА /ДІАТОМІТ/ *WITHANIA SOMNIFERA* ТА ГЛИНА /ДІАТОМІТ/ ОЛІЯ *AMARANTHUS CAUDATUS*

Паєнтко В.В.¹, Матковський О.К.¹, Бабенко Л.М.², Романенко К.О.²

¹Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка, Київ, Україна,

²Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України, Київ, Україна
payentkovv@gmail.com, matkovskyak@gmail.com, lilia.babenko@gmail.com,
katernaromanenko4@gmail.com

Ключові слова: *Withania somnifera*, *Amaranthus caudatus*, пігменти, глинисті мінерали

Вступ. Широкий спектр лікувально-профілактичних властивостей глинистих мінералів створює перспективу для використання їх в якості компонентів, що входять до складу шампуні при розробці нових рецептур.. В останні кілька років ряд відомих косметичних компаній (L'Oreal, Le Petit Marseillais, Dessange) презентували інноваційні розробки-шампуні з глинами, які, завдяки наявності останніх, зміцнюють цибулини волосся та запобігають його ламкості та випадінню.

Для підвищення ефективності глин, що входять до складу шампунів, доцільно використання їх композицій з вітамінами та іншими біологічно-активними речовинами (БАР)[1].

Попередні дослідження показали, що глини мають бактерицидний ефект. Так, чорна глина, каолін та біло-блакитна глини інгібували ріст грамнегативної мікрофлори. Чорна глина пригнічувала ріст *Escherichia coli*, а біло-блакитна - *Klebsiella pneumoniae* майже в 2 рази в порівнянні з відповідним контролем [2].

Як джерело БАР було вибрано порошок кореню ашваганди та олію амаранту. *Withania somnifera* (L.) Dunal. (Solanaceae) - терапевтично важлива лікарська рослина, що використовується в аюрведичній та традиційній медицині понад 3000 років для лікування цілого ряду захворювань. Терапевтичні властивості зумовлені високим вмістом стероїдних лактонів (вітанолідів), поліфенольних сполук та флаваноїдів, що мають потужні антиоксидантні властивості, а також значним вмістом Fe, Cu, Ni, Mn та Zn [3, 4, 5]. До складу олії *Amaranthus caudatus* входять серотонін, жовчні кислоти, холін, ксантини, стероїди, вітаміни групи В, вітамін Е в рідкісній і легко засвоюваній формі токотрієна, вітамін Д, пантотенова кислота [6].

Методи та матеріали. Методом механохімічної активації були одержані зразки глина/діатоміт/амарантова олія та глина/діатоміт/*W. somnifera*. Методом УФ-спектроскопії досліджено вивільнення хлорофілів *a* і *b* та каротиноїдів із рослинної сировини та композиційних матеріалів глина/кремнезем/рослинна сировина. Пігменти були екстраговані ацетоном за методом [7]. Для оцінки рівня безпеки одержаних матеріалів був використаний програмний продукт “Rana” — інформаційна система, призначена для зберігання і систематизації даних складу та калькуляції розробки косметичних та інших засобів або наповнювачів, визначення їх рівню безпечності в розрізі компонентного складу фінальної суміші. Оцінка рівня безпеки відбувається за трьома показниками- Cancer, Developmental & Reproductive Toxicity, Allergies & Immunotoxicity. Зелений-від 1 до 33, жовтий-від 34 до 77, червоний-від 78 до 100).

Результати та їх обговорення. Оцінено рівень безпеки одержаних матеріалів та рослинної сировини (Табл.1) за допомогою програми “Rana”. Всі показники композитів на основі біло-голуба глини не вищі 22, гіпоалергенні. зразок із чорною глиною має дещо вищі показники рівня безпеки.

Таблиця 1

Оцінка рівня безпеки композиційних матеріалів та рослинної сировини

№	Зразок	Cancer	Developmental & Reproductive Toxicity	Allergies & Immunotoxicity
1	каолін/чорна глина/діатоміт/олія <i>Amaranthus caudatus</i>	28	23	27
2	біло-голуба глина/діатоміт/ олія <i>Amaranthus caudatus</i>	22	22	21
3	біло-голуба глина/діатоміт/ <i>Withania somnifera</i>	22	21	20
4	Олія <i>Amaranthus caudatus</i>	22	23	24
5	<i>Withania somnifera</i>	21	22	22

Також було досліджено вивільнення хлорофілу *a* та *b*, каротиноїдів із рослинної сировини та композиційних матеріалів глин/рослинна сировина /діатоміт(Табл 2).

Таблиця 2
Вивільнення хлорофілів та каротиноїдів з гібридних композитів та рослинної сировини

№	Зразок	Хлорофіл <i>a</i> (мг/л)	хлорофіл <i>b</i> (мг/л)	Хлорофіл <i>a</i> (мг/г)	Хлорофіл <i>b</i> (мг/г)
1	каолін/чорна глина/діатоміт/олія <i>Amaranthus caudatus</i>	6,26	-	1,199	-
2	біло-блакитна глина/діатоміт/ олія <i>Amaranthus caudatus</i>	0,97	2,08	0,186	0,399
3	біло- голуба глина/діатоміт/ <i>Withania somnifera</i>	0,36	1,55	0,069	0,584
4	Олія <i>Amaranthus caudatus</i>	0,55	2,05	0,105	0,393
5	<i>Withania somnifera</i>	1,01	2,98	0,194	0,571

Висновки. Запропоновані композиційні матеріали на основі глин та різних БАР. Підтверджена гіпоалергенність досліджених систем. Кінетичні дослідження БАР можуть бути використані як чинник регулювання направленості профілактичної дії шампунів.

Перелік посилань:

1. Paientko V. Improved Detergent Shampoo with Clay Minerals// International forum “Cosmetics Ukraine”, 1-2 June 2017. P.63
2. Protsak I., Paientko V.V., Oranska O.I., Gornikov Yu.I., Prokhnenko P.A., Alekseev S.A., Babenko L.M., Liedienov N.A., Pashchenko A.V., Levchenko G.G., Gun’ko V.M. Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder// Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2020. – 586. – P.124238
3. Fernando I.D.N.S., Abeysinghe D.C., Dharmadasa R.M. Determination of phenolic contents and antioxidant capacity of different parts of *Withania somnifera* (L.) Dunal. from three different growth stages//Industrial Crops and Products. – 2013. – 50(5). P.537–539.
4. Dhanani, T., Shah, S., Gajbhiye, N.A., Kumar, S. Effect of extraction methods on yield, phytochemical constituents and antioxidant activity of *Withania somnifera* // Arabian Journal of Chemistry. – 2013. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.015>.
5. Алрашиди Ашраф Айял Мутар Изучение морфогенетического потенциала *Withania somnifera* L. и биологической активности его экзометаболитов in vitro: диссертация ... кандидата Биологических наук: 03.01.06

/ Алрашиди Ашраф Айял Мутар; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева»], 2018

6. Левчук І.В., Кіщенко В.А., Тимченко В.К., Куниця К.В. Амарантова олія – якість та безпечність щодо використання як біологічно активної добавки// Інтегровані технології та енергозбереження. – 2015. – № 2. – С.74-81.

7. Wellburn A. The spectral determination of chlorophylls a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution// J. Plant Physiol. – 1994. – 144. – P.307—313.

АНАЛІЗ РИНКУ ЗАРЕЄСТРОВАНІХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ УКРАЇНИ НА ОСНОВІ ВИДІВ ПОДОРОЖНИКА

Семенців Б.В., Свірська С.П.

Івано-Франківський національний медичний університет,
м. Івано-Франківськ, Україна

sementhiv99@gmail.com, ssvirska@ifnmu.edu.ua

Ключові слова: види роду подорожник, лікарський засіб, фармацевтичний ринок України

Вступ. Види роду подорожник (*Plantago* L.) родини подорожникові (*Plantaginaceae* Juss.) широко відомі у багатьох країнах світу. В країнах Європи та СНД зростає до 70 видів роду, з яких в Україні ідентифіковано понад 20 видів. Їх традиційно використовують у медицині багатьох країн, зазвичай у формі настою листя (1:10) як протизапальні, кровоспинні, ранозагоюючі і відхаркувальні лікарські засоби [3 – 7]. Подорожник великий (*Plantago major* L.) є офіційною рослиною [1].

Матеріали та методи. Аналіз бази даних, зокрема наукової періодики України – НБУВ та Інформаційного фонду «Державний реєстр лікарських засобів України».

Результати та їх обговорення. Проведено аналіз фармацевтичного ринку України щодо асортименту зареєстрованих лікарських засобів на основі видів подорожника. На даний час всього зареєстровано дев'ятнадцять лікарських засобів, з яких: дев'ять рідких лікарських форм (в тому числі шість сиропів, два рідкі екстракти, сік), десять твердих лікарських форм (в тому числі збори, гранули, капсули, порошок). Результати аналізу фармацевтичного ринку лікарських засобів зареєстрованих в Україні до яких входять види роду подорожник наведено в таблиці 1 [2].

Таблиця 1

Фітопрепарати на основі видів *Plantago* L.

Назва лікарського засобу	Виробник	Склад препарату	Фармакологічна дія
Плантаглюцид	ТОВ «ФК Здоров'я», Україна	1 пакет містить плантаглюциду 1 г	Підвищує секреторну функцію шлунка

17. Tekst publikacji P10



KAPITEL 1 / CHAPTER 1¹
**DEVELOPMENT OF MEDICAL AND PROPHYLACTIC TEETH PASTES
AND BIOLOGICAL ADDITIVES ON THE BASE OF CLAY-SILICA- PLANT
RAW COMPOSITES**
DOI: 10.30890/2709-2313.2023-17-04-002

Вступ.

Зубні пасти належать до лікувально-профілактичних засобів щоденного використання. Їх правильне застосування дозволяє підтримувати в здоровому стані всю ротову порожнину, що впливає на стан організму в цілому. Тому створення таких засобів вимагає специфічних підходів які мають забезпечити агрегативну стійкість, як в вигляді гелів, так і кремів, володіти належними абразивними властивостями та лікувально-профілактичним ефектом. В свою чергу, багатокомпонентність вимагає сумісності всіх складових, яка б не призводила до токсичних та алергічних наслідків. В роботі запропоновані підходи створення рецептур гелевих та кремових паст на основі біосумісності компонентів та прогнозування цільових властивостей.

1.1. Базові рецептури зубних паст

Зубні пасти поділяються на кремові та гелеві. Кремові зубні пасти містять до 45% абразиву, низький склад зволожувачів та можуть містити до 25% вільної води. Як абразив, можуть бути використані алюмосилікати(глини), кремнеземи, гідроксипатит, вугілля та композиційні матеріали на їх основі. Гелеві зубні пасти містять у якості абразиву кремнеземи до 25%. Кремнезем також дозволяє зменшити концентрації інших загусників[1]. Склад рецептури зубних паст можна звести до наступних інгредієнтів: абразив, зволожуючий агент, загусник, детергент, ароматизатор, консервант, підсолоджувач, спеціальні добавки, деіонізована вода. Приблизний склад гелевих та кремових паст наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 - Базові рецептури зубних паст

Інгредієнти	Кремові зубні пасти (кольорові, білі), %	Гелеві зубні пасти (прозорі, матові), %
Абразив	До 45	15-20
Зволожуючі агенти	20-25	50-70
Загусник	1,0-1,5	0,1-1,5
Детергент	1,0-1,5	1,0-1,5

¹Authors: Payentko Victoria Vasilyevna, Matkovsky Alexander Konstantinovich, Skwarek Ewa



Інгредієнти	Кремові зубні пасти (кольорові, білі), %	Гелеві зубні пасти (прозорі, матові),%
Ароматизатор	0,5-2,0	0,5-2,0
Консервант	0-0,5	0-0,5
Підсолоджувач	0-1,0	0-1,0
Спеціальні добавки		
-антимікробні,	0-10	0-10
-неорганічні солі,	0-2,0	0-2,0
-органічні речовини,	0-5,0	0-5,0
-барвники	0-0,01	0,01
Вода	До 100	До 100

1.2. Обґрунтування вибору активних інгредієнтів

Статус лікувально-профілактичного продукту, зокрема зубних паст, визначається не тільки основою продукту, але і наявністю в ньому активних інгредієнтів зі специфічними біологічними властивостями, наприклад, пудр рослин[2].

Серед переваг пудр рослин широкий спектр фармакологічної активності за рахунок поєднання у їх складі різних груп біологічно активних речовин (БАР), незначний ризик виникнення алергічних реакцій, м'яка дія[3]. Стоматологічні фітопрепарати на вітчизняному фармацевтичному ринку здебільшого монокомпонентні, тоді як комплексні представлені незначною кількістю. Проте фармакотерапія запальних стоматологічних захворювань базується на використанні фітопрепаратів, здатних впливати на основні ланки патогенезу, що можна досягти при застосуванні багатокомпонентних лікарських форм, зокрема зборів. Перспективним лишається вітчизняне виробництво оригінальних лікарських засобів (ЛЗ) у формі зборів, оскільки за умов наявності достатньої сировинної бази, нескладного технологічного процесу, легко відтворюваного на фармацевтичних підприємствах України, пацієнт має змогу одержати препарат за прийнятною вартістю. З метою забезпечення відповідної якості ЛЗ зі збереженням фізико-хімічних властивостей та терапевтичного ефекту при тривалому зберіганні необхідно здійснити низку досліджень. Насамперед, при фармацевтичній розробці збору – це встановлення перспективної ЛРС (лікарської рослинної сировини), її поєднань, оскільки варіація складових впливає на фармакологічну активність[4].

Фітопрепарати при стоматологічних захворюваннях використовуються частіше з профілактичною метою або в комплексному лікуванні захворювань. Загальними рекомендаціями є використання протизапальних, антисептичних,

протимікробних засобів: препаратів кори дубу, квіток ромашки, трави звіробою, деревію, полину, листя шавлії та ін[5].

Симптоматична фітотерапія спрямована на усунення основного симптому захворювань зубів та ротової порожнини – зубного болю. Для цього використовують засоби протизапальної та відволікаючої дії, що містять ефірні олії м'яти, гвоздики, шавлії, евкالیпту, чебрецю та ін.

Іншим симптомом є кровоточивість ясен, для лікування якої застосовують препарати ЛРС, що містить дубильні речовини (напр., кору дуба,) та вітамін К (траву деревію, листя водяного перцю та ін.) [5,6].

Отже, для подальшого дослідження завдяки вмісту БАР було відібрано таку ЛРС: *Azadirachta indica* powder, *Urtica Dioica* (Nettle) Leaf Dry Powder, *Mentha piperita*, *Chamomilla recutita* Rauschert, Sage (*Salvia*) Leaf Powder. Збір розроблявся на основі нім *Azadirachta indica*-рослини, яка має антибактеріальні, противірусні та антигрибкові властивості[7], **рис.1**

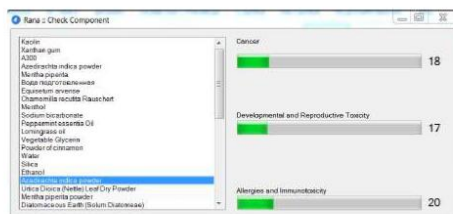


Рис. 1 - Рівень безпеки *Azadirachta indica*

Було оцінено рівень безпеки збору на основі цієї сировини за допомогою програми RANA[7].



Рис. 2 - Оцінка рівня безпеки багатокомпонентного збору

Дещо підвищений показник Allergies & Immunotoxicity зумовлений наявністю у зборі таких компонентів, як *Mentha piperita* (**рис. 3**)

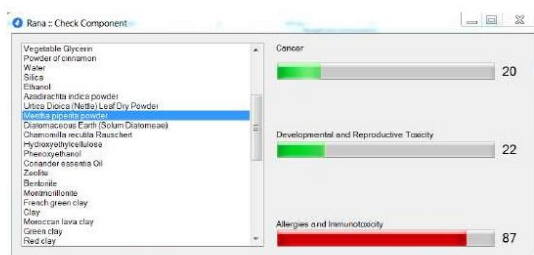


Рис. 3 - Рівень безпеки Mentha piperita powder

На основі Azadirachta indica було створено ЛРС із додаванням аюрведичних пудр кориці Powder of cinnamon, імбиря Hedychium spicatum root powder, апельсину Citrus aurantium peel powder, що мають антибактеріальні властивості.

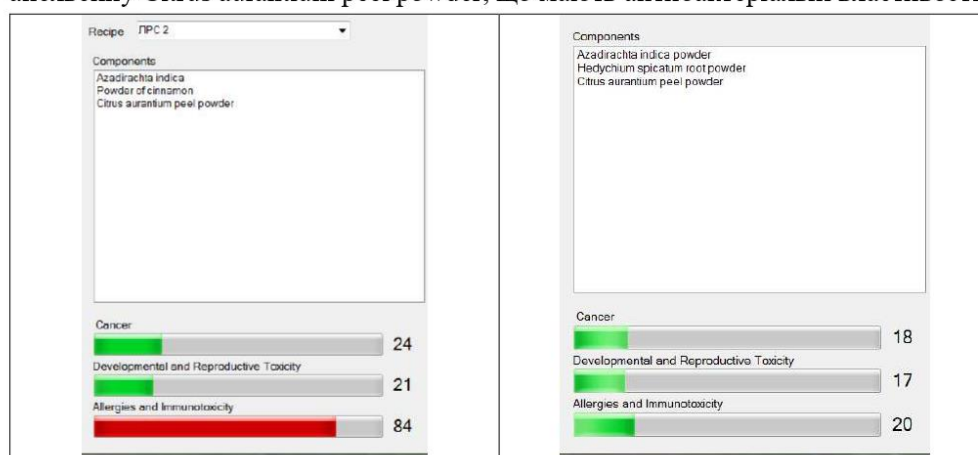


Рис. 4 - Рівень безпеки ЛРС на основі Azadirachta indica та аюрведичних пудр, що мають антибактеріальні властивості.

ЛРС із добавкою Powder of cinnamon має завищений показник Allergies & Immunotoxicity.

1.3. Розробка рецептур кремових зубних паст

Останнім часом виробництво зубних паст використовує велику кількість компонентів. Абразиви та зволожувачі впливають на структуроутворюючі функції таким чином, що вибір відповідного структуроутворювача є приводом створення особливої рецептури з інших компонентів[8].

Критерії стандартизації зубної пасти наведені в таблиці 2.



Таблиця 2 - Критерії стандартизації зубної пасти

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Критерії якості зубної пасти
Зовнішній вигляд	*	Однорідна маса без сторонніх домішок
Колір	*	Властивий запах даного найменування
Запах	*	Властивий запах даного найменування
Смак	*	Властивий запах даного найменування
Масова частка гліцерину, не більше як	%	33,0
Масова частка води очищеної	%	Залишкова
Водневий показник, рН	Од.	5,5-10,5

З метою виготовлення зубної пасти на основі композиційних матеріалів розроблено рецептури, до складу яких входять компоненти, співвідношення яких наведене у таблиці 3-7.

Ряд розроблених рецептур одержав робочу назву Kasia, оскільки як абразив та носій БАР було використано композиційні матеріали складу глина/кремнезем та глина/діатоміт. Завдяки слабколужним властивостям (рН 7,8-8,0) глини сприяють процесу ремінералізації емалі зубів, м'яко впливаючи на буферні властивості слини, а також проявляють високі адсорбційні та очищаючі властивості. Практично у всіх глинах у тій чи іншій кількості містяться різні мікроелементи і органічні речовини, які можуть надавати лікувальну дію (стимулюють мікроциркуляцію крові в пародонті і мають антибактеріальні властивості). ГЕЦ-гелеутворювач, натрій гідрокарбонат – проявляє абразивні та абсорбційні властивості і регулятор лужно-кислотного балансу, який додатково має здатність зменшувати чутливість зубів та ясен; гліцерин – солубілізатор з емульгуючими властивостями, вологоутримувач, який загально у концентрації до 10 % проявляє кератопластичну дію та прискорює процес регенерації епітеліальних тканин; ментол – коригент смаку з освіжаючими властивостями, а також проявляє легку місцеву анестезуючу дію; вода – розчинник; консерванти (бензоат натрію, феноксиетанол та NIPAGUARD SCE). У таблиці 3. наведені рецептури кремових зубних паст на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем з добавкою різних ефірних олій.

За допомогою програми RANA оцінено рівень безпеки розроблених зубних паст (рис.5) на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем з добавкою різних ефірних олій та при наявності/відсутності ментолу.



**Таблиця 3 - Кремові зубні пасти на основі композиційних матеріалів
глина/ЛРС/кремнезем з добавкою різних ефірних олій**

Інгредієнт (INCI)	Kasia Corea+	Kasia Corea	Kasia Hysso	Kasia Mint
Kaolin	45,00	45,00	45,00	45,00
Silica	1,38	1,38	1,38	1,38
Azadirachta indica powder	0,60	0,60	0,60	0,60
Urtica Dioica (Nettle) Leaf Dry Powder	0,75	0,75	0,75	0,75
Chamomilla recutita Rauschert	0,75	0,75	0,75	0,75
Mentha piperita	0,75	0,75	0,75	0,75
Sage (Salvia) Leaf Powder	0,75	0,75	0,75	0,75
Hydroxyethylcellulose	0,40	0,40	0,40	0,40
Cocamidopropyl Betaine	3,80	3,80	3,80	3,80
Vegetable Glycerin	2,22	2,22	2,22	2,22
Menthol	0,15	-	-	-
Sodium bicarbonate	0,63	-	-	-
Ethanol	0,76	-	-	-
Ефірна олія	0,50 (Coriandrum Sativum Fruit Oil)	0,50 (Coriandrum Sativum Fruit Oil)	0,50 (Hyssopus Officinalis Herb Oil)	0,50 (Mentha Piperita Leaf Oil)
Phenoxyethanol	0,20	0,20	0,20	0,20
Water	38,36	39,9	39,9	39,9

Наявність чи відсутність ментолу на показники рівня безпеки одержаних продуктів не впливає. Дещо підвищений є показник Allergies & Immunotoxicity у випадку Kasia Mint, що пов'язане із введенням до складу рецептури ефірної олії м'яти. Решта зубних паст (Kasia Corea+, Kasia Corea, Kasia Hysso) всі показники мали не вище 33, є безпечними для використання.

У таблиці 4. наведено склад Kasia Corea із варіюванням консервантів.

За допомогою програми RANA оцінено рівень безпеки розроблених зубних паст (**рис.6**) зубні пасти Kasia Corea на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем з добавкою різних консервантів.

У зубних пастах всі показники були не вище 33, є безпечними для використання.

У **таблиці 5.** наведено склад кремкових паст Kasia із введенням різних гідролатів.

За допомогою програми RANA оцінено рівень безпеки розроблених зубних паст (**рис.7**) з додаванням різних гідролатів.

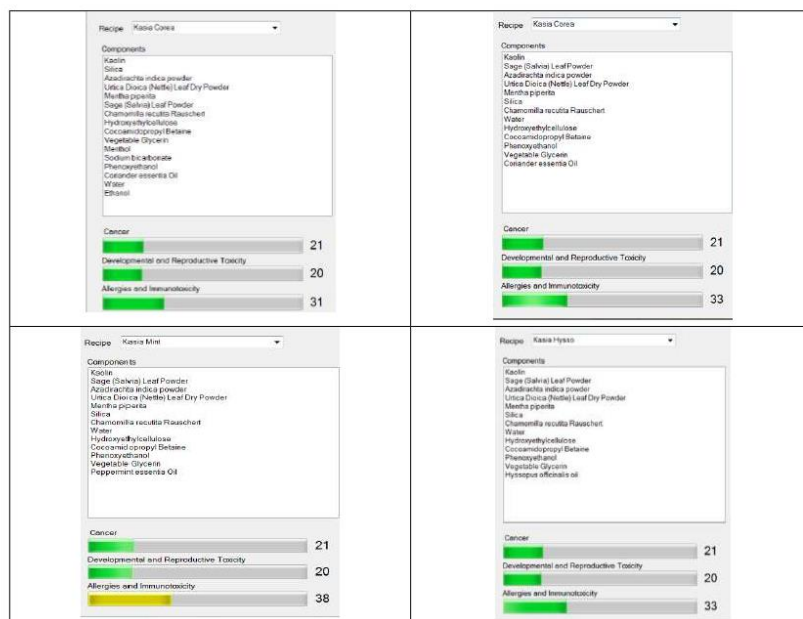


Рис. 5 - Рівень безпеки розроблених кремових зубних паст на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем з додавкою різних ефірних олій та при наявності/відсутності ментолу

Таблиця 4 - Кремові зубні пасты Kasia Corea на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем з додавкою різних консервантів

Інгредієнт (INCI)	Kasia Corea (1)	Kasia Corea (2)	Kasia Corea (3)
Kaolin	45,00	45,00	45,00
Silica	1,38	1,38	1,38
Azadirachta indica powder	0,60	0,60	0,60
Urtica Dioica (Nettle) Leaf Dry Powder	0,75	0,75	0,75
Chamomilla recutita Rauschert	0,75	0,75	0,75
Mentha piperita	0,75	0,75	0,75
Sage (Salvia) Leaf Powder	0,75	0,75	0,75
Hydroxyethylcellulose	0,40	0,40	0,40
Cocamidopropyl Betaine	3,80	3,80	3,80
Vegetable Glycerin	2,22	2,22	2,22
Ефірна олія	0,50	0,50	0,50
Консервант	0,50 (бензоат натрію)	0,50 (фенокситанол)	0,50 (NIPAGUARD SCE)
Water	39,6	39,6	39,6



Рис.6 - Рівень безпеки розроблених кремкових зубних паст на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/ кремнезем з добавкою різних консервантів

Таблиця 5 - Кремкові зубні паст на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем з добавкою різних гідролатів

Інгредієнт (INCI)	Kasia Helich	Kasia Corea G	Kasia Hysso G	Kasia Mint G
Kaolin	45,00	45,00	45,00	45,00
Silica	1,38	1,38	1,38	1,38
Azadirachta indica powder	0,60	0,60	0,60	0,60
Urtica Dioica (Nettle) Leaf Dry Powder	0,75	0,75	0,75	0,75
Chamomilla recutita Rauschert	0,75	0,75	0,75	0,75
Mentha piperita	0,75	0,75	0,75	0,75
Sage (Salvia) Leaf Powder	0,75	0,75	0,75	0,75
Hydroxyethylcellulose	0,40	0,40	0,40	0,40
Cocamidopropyl Betaine	3,80	3,80	3,80	3,80
Vegetable Glycerin	2,22	2,22	2,22	2,22
Гідролат	15,0	15,0	15,0	15,0
Phenoxyethanol	0,20	0,20	0,20	0,20
Water	28,4	28,4	28,4	28,4

Дещо підвищений є показник Allergies & Immunotoxicity у випадку Kasia Mint G, що пов'язане із введенням до складу рецептури гідролату м'яти. Решта зубних паст всі показники мали не вище 32, є безпечними для використання.

На основі Azadirachta indica powder були створені ЛРС з додаванням пудри кориці Powder of cinnamon, імбиря Hedychium spicatum root powder, апельсину Citrus aurantium peel powder. Склад кремкових зубних паст наведено в **таблиці 6**.

Всі показники не вище 30, отже, зубні паст є безпечними для використання.

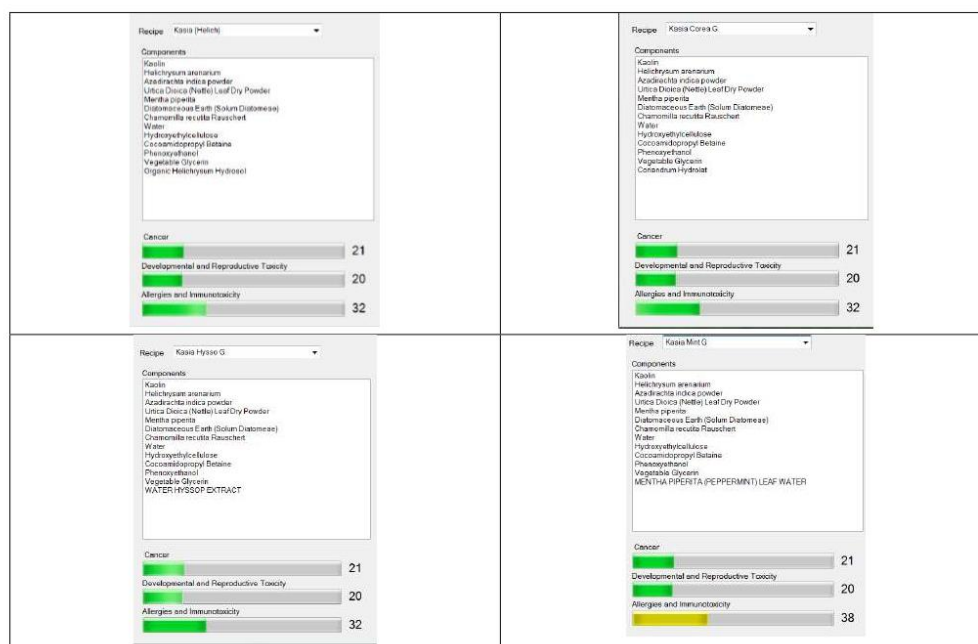
Рівень безпеки кремкових зубних паст наведено на **рисунку 8**.

Рівень безпеки кремкових зубних паст наведено на **рисунку 9**.



**Таблиця 6 - Кремові зубні пасти на основі композиційних матеріалів
глина/ЛРС/кремнезем з добавкою аюрведичних пудр**

Інгредієнт (INCI)	Kasia Hedychium + Azadirachta+ Citrus	Kasia Cinnamon + Azadirachta+ Citrus
Kaolin	43,13	43,13
Silica	1,37	1,37
Hedychium spicatum root powder	0,70	-
Citrus aurantium peer powder	0,76	0,76
Powder of cinnamon	-	0,70
Azadirachta indica powder	0,60	0,60
Hydroxyethylcellulose	0,38	0,40
Cocamidopropyl Betaine	3,80	3,80
Vegetable Glycerin	3,80	3,80
Phenoxyethanol	0,38	0,38
Water	45,44	45,44
Citrus Aurantium and citrus bigaradia	0,48	0,48
Lemongrass oil	0,48	0,48



**Рис.7 - Рівень безпеки кремових зубних паст на основі композиційних
матеріалів глина/ЛРС/кремнезем з добавкою різних гідролатів**



Рис. 8 - Рівень безпеки кремів зубних паст на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем з добавкою аюрведичних пудр

Таблиця 7 - Кремів зубні паст на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем на основі порошків фенхелю та розмарину

Інгредієнт (INCI)	Kasia Foeni	Kasia Rosemary
Kaolin	43,69	43,69
Silica	1,75	1,75
Rosmarinus officinalis	-	4,70
Foeniculum vulgare fruit powder	4,70	-
Hydroxyethylcellulose	0,40	0,40
Cocamidopropyl Betaine	5,80	5,80
Vegetable Glycerin	3,80	3,80
Phenoxyethanol	0,38	0,38
Water	39,00	39,00
Foeniculum vulgare essential oil	0,48	0,48

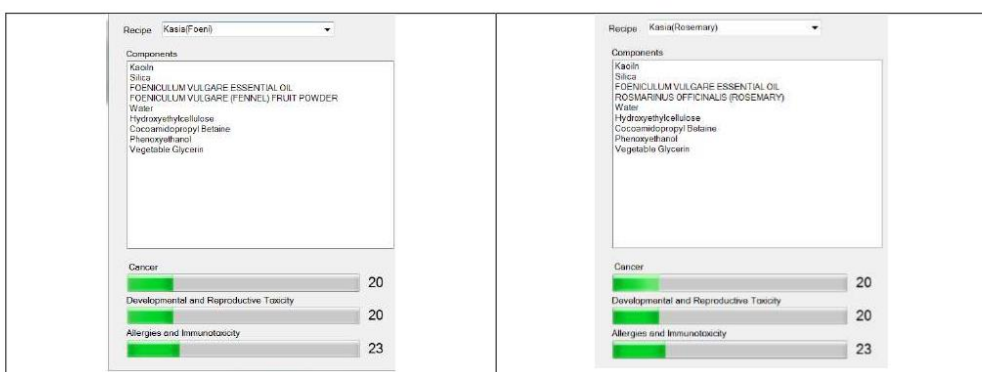


Рис.9 - Рівень безпеки кремів зубних паст на основі композиційних матеріалів глина/ЛРС/кремнезем на основі порошків фенхелю та розмарину



Всі показники не вище 23, отже, зубні пасти є безпечними для використання.

1.4. Визначення терміну придатності кремкових зубних паст Kasia

Для визначення безпеки використання одержаних зразків за новими рецептурами і визначення терміну придатності проведено дослідження зміни показників якості при зберіганні. Для цього зразки готового продукту зберігалися при температурі -18°C , $20-25^{\circ}\text{C}$ та $40-45^{\circ}\text{C}$ протягом місяців. Відповідно до методики прискореного старіння косметичних засобів терміни придатності виробу визначали за результатами зміни нормативних показників продукту в заданих умовах і за підсумками контролю якості: 1 місяць відповідності показникам якості нормативної документації визначало 10 місяців придатності продукту, 2 місяці відповідно 20 місяців придатності, 3 місяці випробувань-30 місяців. За певний період(від 3 до 30 міс) випробувань при постійній температурі $20-25^{\circ}\text{C}$ не мала спостерігатися зміна структури або розшарування. При $40-45^{\circ}\text{C}$ і при -18°C досліджувалося термостабільність зубних паст. Результати наведені в таблиці 8.

Таблиця 8 - Результати випробування зубних паст відповідно до методики прискореного старіння косметичних засобів

Зразок	-18°C	$20-25^{\circ}\text{C}$	$40-45^{\circ}\text{C}$	Визначений термін придатності за результатами випробування (міс)
Kasia Corea+	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалося протягом 3х місяців	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалося протягом 20 місяців, далі спостерігалося поява кислого смаку, неприємного запаху	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалося протягом 2х місяців, далі спостерігалося розшарування, поява кислого смаку та неприємного запаху	20
Kasia Corea	Те саме	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалося протягом 18 днів, далі спостерігалося поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалося протягом 54 днів, далі спостерігалося поява кислого смаку	18



Зразок	-18 ⁰ C	20-25 ⁰ C	40-45 ⁰ C	Визначений термін придатності за результатами випробування (міс)
Kasia Hysso	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 6 місяців, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку та різкого запаху	6
Kasia Mint	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 місяців, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 54 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку	18
Kasia Corea (1)	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 8 місяців, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 24 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку та різкого запаху	8
Kasia Corea (2)	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 20 місяців, далі спостерігалось поява кислого смаку, неприємного запаху	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 2х місяців, далі спостерігалось розшарування, поява кислого смаку та неприємного запаху	20
Kasia Corea (4)	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 54 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку	18
Kasia Helich	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 6 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку та різкого запаху	6



Зразок	-18 ⁰ C	20-25 ⁰ C	40-45 ⁰ C	Визначений термін придатності за результатами випробування (міс)
Kasia Corea G	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 6 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку та різкого запаху	6
Kasia Hysso G	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 6 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку та різкого запаху	6
Kasia Mint G	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 6 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку та різкого запаху	6
Kasia Hedychium + Azadirachta+ Citrus	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 30 місяців	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 3х місяців	30
Kasia Cinnamon + Azadirachta+ Citrus	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 30 місяців	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 3х місяців	30
Kasia Foeni	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 6 місяців, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку та різкого запаху	6
Kasia Rosemary	Te same	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 6 місяців, далі спостерігалось поява кислого смаку	Значних змін вихідних оціночних показників не спостерігалось протягом 18 днів, далі спостерігалось поява кислого смаку та різкого запаху	6



Деякі ефірні олії, на відміну від гідролатів, мають консервуючі властивості, що зумовило підвищення терміну придатності зразків Kasia Corea+, Kasia Corea, Kasia Mint, Kasia Hedychium + Azadirachta+ Citrus та Kasia Cinnamon + Azadirachta+ Citrus. Серед використаних консервантів бензоат натрію не виявив виражених консервуючих властивостей, на відміну від феноксиетанолу та NIPAGUARD SCE.

Висновок.

Показана перспективність використання композитів на основі мінеральних компонентів та пудр з рослинної сировини в якості біологічно-активної складової. Підтверджена відсутність токсикологічної та алергічної небезпеки запропонованих рецептур.

*Acknowledgements: The research leading to these results are supported by project
UMO-2022/01/4/ST5/00025*



Verweise / References

Chapter 1.

1. Bo-Chuan Hsieh, Tzong-Jih Cheng, Tzu-Yu Wang, Richie L.C. Chen. Use of Chitosan Membrane from the Carapace of the Soldier Crab *Mictyris brevidactylus* for Biosensor Construction // *Marine Biotechnology*. - 2003. - 5, 2.0№4. - С. 119-125

2. Т. С. Безценна, Л. І. Шульга, І. О. Журавель, О. Ф. Пімінов Дослідження зі створення складу фітозбору для стоматології // *Фармаком.* – 2012. – No 1-2. - С. 78–82.

3. Шульга Л.І. Наукове обґрунтування складу та технології лікарських засобів рослинного походження для терапевтичної стоматології [Текст] : автореф. дис. ... д-ра фармац. наук : 15.00.01 / Шульга Людмила Іванівна ; Нац. фармац. ун-т. - Х., 2013. - 42 с. : рис.

4. Shulga L. I. Experimental substantiation of herb material selection in the making of complex tincture for periodontics [Електронний ресурс] / L. I. Shulga, S. V. Biriukova,

O. F. Piminov // *Annals of Mechnikov Institute.* – 2011. – No 1. – P. 30–33. – Режим доступу : http://archive.nbuv.gov.ua/e-journals/AMI/2011_1/j12011.htm

5. Шульга Л. І. Розробка складу рідкої лікарської форми для терапевтичної стоматології / Л. І. Шульга // *Клінічна фармація, фармакотерапія та медична стандартизація.* – 2011. – No 1-2. – С. 161–165

6. Безценна Т.С. Розробка складу і технології стоматологічного фітозасобу [Текст] : автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук : 15.00.01 / Безценна Тетяна Сергіївна ; Нац. фармацевт. ун-т. - Харків, 2016. - 24 с. : рис., табл.

7. Paientko V., Kinash R. V., Ewa Skwarek. "Rana" is an information system designed to store and systematize the data on (i) prescription compositions, (ii) related calculation of the production of certain cosmetics, (iii) determining their level of safety in terms of component composition, and (iv) viscosity of a final mixture. -№278(н)-РІД-Ук2022 від 16.06.22

8. ДСТУ2472:2006. Продукція парфумерно-косметична. Терміни та визначення понять. — Київ, Держспоживстандарт України, 2008.-66 с.

Chapter 3.

1. Зільбер В. О. Народна медицина / В . О. Зільбер. — М осква : Наука і життя, 2000. — 76 с.

2. Пупеза Е. С. Народна медицина / Е. С. Пупеза. — Львів: Народні дж ерела цілителя, 2002. — 95 с.



KAPITEL 2 / CHAPTER 2²
COMPOSITES WITH IMMOBILIZED BIOACTIVES
COMPOUNDS ON SOME INORGANIC MATRICES FOR COSMETIC
PURPOSES

DOI: 10.30890/2709-2313.2023-17-04-003

Вступ.

Створення та розвинення наукових засад методів синтезу, дизайну та керування характеристиками і властивостями наноструктурованих матеріалів, які можуть бути використані в гігієні та парфумерії з контрольованими морфологією наночастинок, топологією і будовою поверхні, текстурними та сорбційними характеристиками, гідрофільно-гідрофобними властивостями поверхні тощо. При створенні ефективних композиційних матеріалів синергізм компонентів обумовлює кращі функціональні характеристики та властивості кінцевих систем, ніж є у окремих компонентів.

2.1. Механохімічне одержання порошкоподібних композитів на основі рослинної сировини та неорганічних носіїв

Композиційні матеріали були отримані методом механохімічної активації (рис.1.) на основі рожевої каолінової глини (рис.2), кремнезему та гідроксиапатиту, а також рослинної сировини. У результаті механохімічної активації глини змінюється структура глини, спостерігається розшарування шарів, збільшення їх дефектності, зменшення розмірів кристалітів, збільшення вільної поверхні частинок глини, збільшення реакційної здатності [1-3].

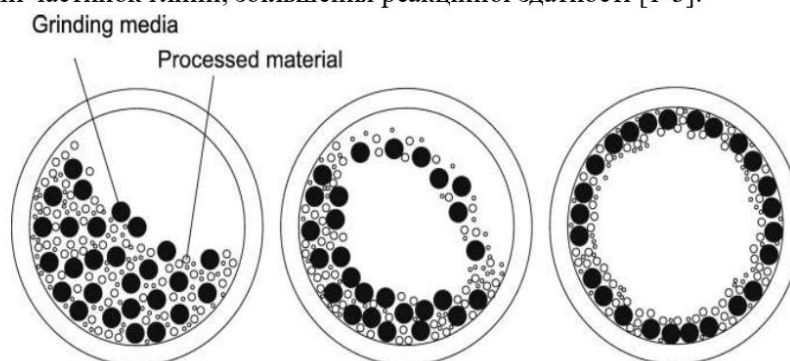


Рис. 1 - Схема механохімічної активації

²Authors: Payenko Victoria Vasilyevna, Matkovsky Alexander Konstantinovich, Skwarek Ewa

Як джерело біологічно активних речовин (БАР) було обрано різні рослинні порошки.



Рис. 2 - Рожева каолінова глина

Порошок асаї (EUTERPE OLERACEAE (ACAI) BERRY). Ягоди асаї (рис.3) містять багато мікроелементів Ca, P, K, Mg, Zn, вітаміни групи B, бета-каротин, антоціани. Як компонент асаї діє так: зволожує і живить шкіру; знімає симптоми дерматиту, акне, розацеа, шкірних алергічних проявів; забезпечує регенерацію та омолодження клітин шкіри; має протизапальну дію; захищає від УФ-променів; глибоко очищає шкіру від токсинів; покращує обмінні процеси; відновлює пружність, підвищує еластичність шкіри[4].



Рис. 3 - Порошок асаї (EUTERPE OLERACEAE (ACAI) BERRY)



Mentha piperita (рис.4). Ця рослина має чудові косметичні властивості. Листя м'яти містять ефірну олію, а також фенолкарбонові кислоти, кальцій, фосфор, залізо, магній і вітамін А, які позитивно впливають на шкіру. Використання засобів із вмістом м'яти допомагає освіжити шкіру, освітлює колір обличчя та регулює роботу сальних залоз. Ідеально підходить для догляду за сухою шкірою[5].



Рис. 4 - Порошок м'яти *Mentha piperita*

2.2. Синтез та характеристика композиційних матеріалів глина-рослинна сировинна, глина-кремнезем-рослинна сировина, глина-гідроксиапатит-рослинна сировина, глина гідроксиапатит-кремнезем-рослинна сировина

Методом механохімічної активації отримували композиційні матеріали глина-рослинна сировинна, глина-кремнезем-рослинна сировина, глина-гідроксиапатит-рослинна сировина, глина гідроксиапатит-кремнезем-рослинна сировина[6].

Вивільнення антоціанів із рослинної сировини та композитів вивчали методом УФ-спектроскопії. Для оцінки рівня безпечності отриманих матеріалів використовувався програмний продукт «Rana» – інформаційна система, призначена для зберігання та систематизації даних про склад та розрахунку розробки косметичних та інших продуктів або наповнювачів, визначення рівня їх безпечності в розрізі компонентів[7]. склад кінцевої суміші. Безпека оцінюється за трьома показниками: рак, токсичність для розвитку та репродуктивної системи, алергія та імунотоксичність:

- зелений – від 1 до 33,
- жовтий – від 34 до 77,
- червоний – від 78 до 100.

Рівень безпечності отриманих матеріалів та рослинної сировини оцінювали (за допомогою програми «Rana».



Всі композити глина / гідроксиапатит, глина / кремнезем і глина / гідроксиапатит / кремнезем не вище 21, гіпоалергенні. Зразки з додаванням рослинної сировини теж гіпоалергенні[8].

Досліджено виділення антоціанів із композиційних матеріалів (табл.1). Досліджено також вплив нагрівання вихідної глини на виділення антоціанів з гібридних матеріалів.

Таблиця 1 - Вивільнення антоціанів із гібридних композитів та рослинної сировини

No	Sample	A (a.u.)	C (mg/g)	C (µg/g)
Native clay				
1	Rose clay/ Acai	A (a.u.)	C (mg/g)	C (µg/g)
2	Rose clay/ Hydroxyapatite(5%) / Acai	0,052	0,030	30,21
3	Rose clay / Silica/ Acai	0,057	0,033	33,11
Rose clay, 100 °C				
4	Rose clay/ Acai	0,056	0,033	32,53
5	Rose clay/ Hydroxyapatite(5%) / Acai	0,057	0,033	33,11
6	Rose clay / Silica/ Acai	0,054	0,031	31,37
Rose clay, 200 °C				
7	Rose clay/ Acai	0,068	0,049	49,38
8	Rose clay/ Hydroxyapatite(5%) / Acai	0,073	0,042	42,41
9	Rose clay / Silica/ Acai	0,061	0,055	54,52
18	Rose clay/ Hydroxyapatite(10%)/ Silica/ Acai	0,078	0,045	45,31

Подібні закономірності спостерігаються при дослідженні композиційних матеріалів на основі каолінових глин, а також жовтої глини типу ілліту[8].

На виділення антоціанів впливає склад гібридного матеріалу та нагрівання вихідної глини. Запропоновані композиційні матеріали глина / рослинна сировина / гідроксиапатит. Досліджено показники безпеки компонентів і композиційних матеріалів. Обґрунтовано можливість їх використання в косметичці. Підтверджено гіпоалергенність досліджуваних систем. Кінетичні дослідження БАР можуть бути використані як фактор регулювання спрямованості профілактичної дії косметичних засобів.

2.3. Розробка та дослідження рецептур кремів із додаванням композиційних матеріалів

В лабораторних умовах N-LAB Professional було отримано зразки кремів



для тіла (рис.5) з додаванням композиційних матеріалів. Для підтвердження якості та безпеки нових видів продуктів проводилися фізико-хімічні випробування:

- масову частку води;
- масову частку загального лугу у перерахунку на КОН;
- колоїдну стабільність;
- термостабільність;
- дисперсний аналіз.

Споживчу оцінку проводили органолептичним методом. Були визначені зразки кремів і добавок, розробка яких є доцільною як з дегустаційної точки зору, так і за якісними показниками.

Готовий виріб або досліджуваний зразок поміщали в термостат на 3 місяці при температурі 45 ° С, що рівнозначно терміну зберігання 3 роки в звичайних умовах. Далі зразок витягували з термостата і оцінювали консистенцію.

Експеримент дозволив простежити правильність підбору рецептури крему, так як при збільшенні температури зберігання швидкість реакцій збільшується у кілька разів. Для цього здійснювали зберігання зразка готового продукту при температурі -18 ° С, 20-25 ° С і 40-45 ° С протягом місяців. Відповідно до методики прискореного старіння косметичних виробів терміни придатності виробу визначали за результатами зміни нормативних показників продукту в заданих умовах і за підсумками контролю якості: 1 місяць відповідності показникам якості нормативної документації визначало 10 місяців придатності продукту, 2 місяці відповідно 20 місяців придатності, 3 місяці випробувань - 30 місяців придатності.

Протягом 3 місяців випробувань при постійній температурі 20-25°C не відзначалося розшарування і зміна структури приготованих зразків. Вивчені зразки виявили хорошу стабільність і однорідність консистенції продукту при зберіганні крему при підвищеній температурі 40-45 ° С. І як показали спостереження, протягом двох місяців зберігання всі випробовувані продукти, які зазнали заморожування при температурі -18°C, значних змін вихідних оціночних показників не зазнали.

Також випробуваний зразок поміщали в холодильну камеру при -18°C для визначення стабільності в даних температурних межах і здатності при розморожуванні не змінювати реологічні властивості. Для цього здійснювали зберігання зразка готового продукту при температурі -18°C, 20-25 ° С і 40-45 ° С протягом кількох місяців.

Відповідно до методики прискореного старіння косметичних виробів

терміни придатності визначали за результатами того, як змінювалися показники продукту у заданих умовах і за підсумками якості: 1 місяць відповідності показникам якості нормативної документації визначало 10 місяців придатності продукту, 2 місяці відповідно 20 місяців придатності, 3 місяці випробувань - 30 місяців придатності.

Протягом 2 місяців випробувань при постійній температурі 20-25°C з не відзначалося розшарування і зміна структури приготованих зразків кремів. Вивчені зразки виявили хорошу стабільність і однорідність консистенції продукту при зберіганні крему при підвищеній температурі 40-45°C. І як показали спостереження, протягом двох місяців зберігання всі випробовувані продукти, які зазнали заморожування при температурі -18°C, значних змін вихідних оціночних показників не зазнали. Таким чином, стабільність якості шампуні, приготованого за розробленою рецептурою, за результатами зберігання дозволило визначити термін придатності даного косметичного продукту 20 місяців.



Рис. 5 - Зразки кремів із добавкою композиційного матеріалів

Висновок.

Показана перспективність використання композитів на основі мінеральних компонентів та пудр з рослинної сировини в якості біологічно-активної складової. Підтверджена відсутність токсикологічної та алергічної небезпеки запропонованих композитів. Розроблено та досліджено ряд рецептур кремів із додаванням композиційних матеріалів.

*Acknowledgements: The research leading to these results are supported by project
UMO-2022/01/4/ST5/00025*

19. Tekst publikacji P12

SYNTEZA PREPARATÓW KOMPOZYTOWYCH OTRZYMANÝCH MECHANOCHEMICZNIE DO ZASTOSOWAŃ KOSMETYCZNYCH

V. PAIENTKO, P. SAMOÍLOV, E. SKWAREK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Otrzymano materiały kompozytowe na bazie gliny, ziemi okrzemkowej i proszku szalwiowego metodą aktywacji mechanochemicznej. Zbadano ekstrakcję antocyjanów z surowców roślinnych i materiałów kompozytowych. Oceniono poziom bezpieczeństwa otrzymanych materiałów i surowców przy użyciu programu „Rana”. Opracowano receptury past do zębów na bazie materiałów kompozytowych.

Wprowadzenie: Szeroka gama produktów do pielęgnacji ciała, kosmetyków i higieny osobistej do stosowania miejscowego jest wytwarzana z kationowych minerałów ilastych. Służą one do oczyszczania i nawilżania skóry oraz zwalczania zwartej lipodystrofii, trądziku i cellulitu. Są obojętne i biokompatybilne, a zatem nie wpływają na strukturę, ani funkcję skóry. Ponadto ich właściwości fizyczne, takie jak wielkość cząstek, kształt, duża powierzchnia właściwa, tekstura, kolor, a także właściwości chemiczne, takie jak chemia powierzchni, ładunek i skład chemiczny glinek, są głównymi powodami ich zastosowania w produktach kosmetycznych. Jako składnik aktywny glinka adsorbuje niepożądane substancje, takie jak oleje łożowe i pozostałości wytwarzane przez gruczoły łożowe, toksyny, tłuszcze i zapachy wytwarzane przez skórę lub naturalną mikroflorę skóry. Ze względu na wysoką zdolność sorpcyjną, optymalne właściwości reologiczne oraz dużą powierzchnię właściwą, są stosowane w niezliczonych produktach, takich jak antyperspiranty, środki do czyszczenia skóry, pochłaniacze zapachów, pudry do stóp i ciała, spray'e do ciała i dezodoranty. W przeciwieństwie do silnie perfumowanych produktów, które maskują zapachy i mogą powodować podrażnienia skóry, minerały kationowe na ogół nie podrażniają skóry, ale ją kują. W kosmetykach powszechnie stosuje się kaolinit, montmorylonit, saponit, hektoryt, palygorskit i sepiolit. Sprawdzają się one, jako substancje pomocnicze ze względu na ich wysoką zdolność wymiany kationów, doskonałe właściwości pęcznienia, zdolność hydratacji i odpowiednie właściwości reologiczne. Delikatna konsystencja glinki i jej tiksotropowe zachowanie (plastyczność) umożliwia łatwą aplikację makijażu i zwiększa jego trwałość po nałożeniu na skórę. Ze względu na doskonałe właściwości kryjące, wchłaniające i adhezyjne zostały wykorzystane do uzyskania nieskazitelnego efektu wykończenia w celu ukrycia niedoskonałości i drobnych zmarszczek, nawet przy średnim kryciu, takich jak trądzik i łożotok. Kationowe minerały ilaste mają właściwości kontroli oleju, które sprawiają, że makijaż wytrzymuje mokre lub wilgotne warunki. Nie pozwalają jednak skórze wyschnąć, wchłaniając olej, ponieważ cząsteczki glinki przylegają i tworzą warstwę ochronną na powierzchni skóry, utrzymując ją w stanie wilgotnym. Ta folia ochronna zapewnia również mechaniczną warstwę ochronną przed zewnętrznymi czynnikami fizycznymi lub chemicznymi. Gliny, które są obecnie stosowane w produktach kosmetycznych, to często niemodyfikowane produkty naturalne. Jednakże zwiększa się również zastosowanie modyfikowanych glinek

w preparatach kosmetycznych w celu nadania im nowych funkcjonalności i ulepszonych właściwości.

Tematem przeprowadzonych badań są kompozyty z wybranymi immobilizowanymi związkami bioaktywnymi na osnowach nieorganicznych. Tworzenie nowych form dostarczania SAB (substancji biologicznie czynnych) jest ważnym i pilnym problemem współczesnej: chemii, farmakologii i kosmetologii. Zastosowanie nośników do SAB pozwala na uzyskanie postaci dawkowania o ulepszonej rozpuszczalności w płynach biologicznych, kontrolowanym czasie wejścia do organizmu, wysokiej stabilności podczas przechowywania itp. Daje to możliwość otrzymywania nanostrukturalnych kompozytów na bazie gliny z określonymi dodatkami, pozwala kontrolować tak istotne praktycznie cechy jak morfologiczne, strukturalne, teksturalne, mechaniczne, ściernie, czy termiczne. Glinkę można łatwo mieszać z innymi materiałami mikro- lub nanostrukturalnymi, w tym krzemionkami, diatomitami, sproszkowanymi metalami, hydroksyapatytem, związkami bioaktywnymi (np. naturalnymi) czy innymi materiałami. Zmieniając skład i strukturę takich materiałów kompozytowych, można zapewnić niezbędną nośność i regulować kinetykę uwalniania substancji czynnej. Stworzenie nowych materiałów, jakimi są kompozyty z wybranymi immobilizowanymi związkami bioaktywnymi na osnowach nieorganicznych może być ciekawym rozwiązaniem, które znajdzie zastosowań w medycynie, kosmetyce oraz jako adsorbenty szkodliwych substancji w ochronie środowiska. W pracy zaproponowano tworzenie kompozytów na bazie glinki, *Salvia officinalis* i ziemi okrzemkowej, które dostarczają różnych form aktywnych inkluzji substancji poprzez optymalizację składu i udoskonalanie metod formowania. Znaczna hydrofilowość iłów zwiększa wilgotność materiałów, a co za tym idzie pozwala na zwiększenie zawartości SBA.

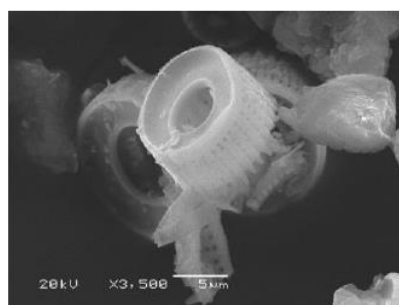
Część eksperymentalna: Na bazie gliny (kaolin), ziemi okrzemkowej i materiału roślinnego (szałwia) metodą aktywacji mechanochemicznej otrzymano materiały kompozytowe o składzie glina/okrzemka i glina/diatomit/surowce roślinne. Aby ocenić poziom bezpieczeństwa materiałów wykorzystano oprogramowanie „Rana” [1]. W tym programie ocena poziomu bezpieczeństwa wybranych odczynników opiera się na trzech wskaźnikach – rakotwórczości, toksyczności rozwojowej i reprodukcyjnej, alergii i immunotoksyczności. Poziom bezpieczeństwa poszczególnych składników jest zaznaczony w następujących przedziałach: zielony - od 1 do 33, żółty - od 34 do 77, czerwony - od 78 do 100. Zakres od 1 do 33 oznacza najniższy poziom tzn. najmniej toksyczny, rakotwórczy i alergiczny odczynnik. Jako źródło substancji biologicznie czynnych wybrano sproszkowaną szalwię, która ze względu na swoją obecność wykazuje wysoką aktywność antyoksydacyjną z uwagi na związki bioaktywne, takie jak antocyjany, alkaloidy, steroidy, garbniki i flawonoidy [2]. Szałwia w proszku jest szeroko stosowana w kosmetyce. Uwalnianie antocyjanów z surowców i materiałów kompozytowych zbadano za pomocą spektroskopii UV-VIS firmy Cary w układach: kaolin/surowiec roślinny i kaolin/diatomit/surowce roślinne. Wykonano również zdjęcia mikroskopem SEM i TEM firmy Thermo Fisher Scientific.

Wyniki: Oceniono poziom bezpieczeństwa otrzymanych materiałów i surowców (Tabela 1) przy użyciu programu „Rana”. Wszystkie wskaźniki wyszły prawidłowe poniżej 22 dla badanych odczynników.

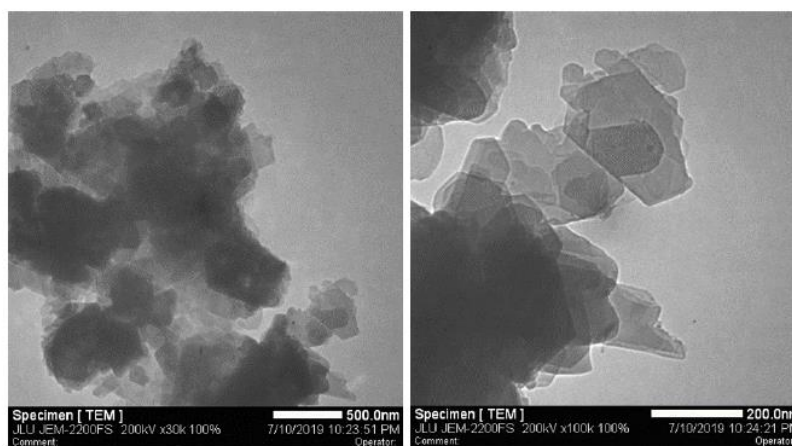
Tabela 1. Ocena poziomu bezpieczeństwa materiałów kompozytowych i instalacji surowy materiał.

Lp.	Próbki	Rakotwórczość	Toksyczność rozwojowa i reprodukcyjna	Alergie i immunotoksyczność
1	Kaolin	18	18	20
2	Diatomit	20	18	21
3	<i>Salvia officinalis</i>	18	18	21
4	Kaolin/ Diatomit	19	18	20
5	Kaolin/ <i>salvia officinalis</i>	19	18	21
6	Kaolin/Diatomit/ <i>Salvia officinalis</i>	19	18	21

Ziemia okrzemkowa, zawiera z jednej strony amorficzny, aktywny kwas krzemowy, po drugie ma ciekłą porowatą strukturę która widać na SEM (rys.1) . Na rys.2 widzimy zdjęcie TEM dla kompozytów tworzących wzajemnie połączoną sieć makroporowatych cząstek.



Rys.1. Obraz SEM ziemi okrzemkowej wyizolowanej z odpadów piwnych.



Rys.2. Obraz TEM materiałów kompozytowych kaolin/diatomit.

Wyniki badania uwalniania antocyjanów przedstawiono w Tabeli 2, jak widzimy najlepsze uwalnianie jest dla kompozytów, co potwierdza potrzebę syntezy takich kompozycji.

Tabela 2. Uwalnianie antocyjanów z mieszańców kompozyty i surowce roślinne.

Lp.	Próbki	Średnia absorbancja	Stężenie antocyjanów, µg/g
1	<i>Salvia officinalis</i>	0,0383	15,40
2	Kaolin/ <i>salvia officinalis</i>	0,0395	22,49
3	Kaolin/ Diatomit/ <i>Salvia officinalis</i>	0,0491	28,86

Na podstawie materiału kompozytowego opracowano recepturę pasty do zębów (rys.3).



Rys.3. Pasta do zębów na bazie materiału kompozytowego Kaolin/ Diatomit/*Salvia officinalis*.

Wnioski: Proponowane materiały kompozytowe to glina/surowce roślinne/okrzemka. Zbadano wskaźniki bezpieczeństwa komponentów i materiałów kompozytowych. Możliwość ich wykorzystania w kosmetyce jest uzasadniona. Potwierdzono hipoalergiczną badanych układów. Badania kinetyczne SBC mogą być wykorzystane, jako czynnik regulujący kierunkowość działania prewencyjnego w badaniu produktów kosmetycznych.

Badania wspierane były przez projekt: NCN-UMO-2022/01/4/ST5/00025

Literatura:

1. V. Paientko, R. V. Kinash, E. Skwarek, „Rana” is an information system designed to store and systematize the data on (i) prescription compositions, (ii) related calculation of the production of certain cosmetics, (iii) determining their level of safety in terms of component composition, and (iv) viscosity of a final mixture. - №278(н)-РІД-Ук2022 від 16.06.22
2. A.I. Jassim, D. Hameed, A. Haideri, A.K. Munahi, O.K. Aziz, Biochemical and Cellular Archives, 21 (2021) 1707.

20. Certificates (Tajemnice handlowe, oprogramowanie i know-how)



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL LIBRARY
OF UKRAINE

CERTIFICATE
about depositing the results of intellectual activity

№ 258/1 - ПІД/УК-2022

Issued to

Viktoriiia Paientko

that the result of intellectual activity:

“Rana” is an information system designed to store and systematize the data on (i) prescription compositions, (ii) related calculation of the production of certain cosmetics, (iii) determining their level of safety in terms of component composition, and (iv) viscosity of a final mixture”

is deposited in

The State Scientific and Technical Library of Ukraine

16.06.2022

Acting Director  Alla ZHARINOVA



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL LIBRARY
OF UKRAINE

CERTIFICATE

about depositing the results of intellectual activity

№ 260/1 - РІД/УК-2022

Issued to

Viktorii PAIENTKO

that the result of intellectual activity:

**“Universal Product is for supervision
of a body and hair”**

is deposited in

The State Scientific and Technical Library of Ukraine

23.06.2022

Acting Director



Alla ZHARINOVA



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL LIBRARY
OF UKRAINE

CERTIFICATE

about depositing the results of intellectual activity

№ 261/1 - РІД/УК-2022

Issued to

Viktoriiia PAIENTKO

that the result of intellectual activity:

**“Organic shampoos with
active nanoparticles”**

is deposited in

The State Scientific and Technical Library of Ukraine

27.06.2022

Acting Director



Alla ZHARINOVA



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL LIBRARY
OF UKRAINE

CERTIFICATE

about depositing the results of intellectual activity

№ 262/1 - РІД/УК-2022

Issued to

Viktoriiа PAIENTKO

that the result of intellectual activity:

“Universal Cream”

is deposited in

The State Scientific and Technical Library of Ukraine

04.07.2022

Acting Director



Alla ZHARINOVA



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL LIBRARY
OF UKRAINE

CERTIFICATE

about depositing the results of intellectual activity

№ 263/1 - РІД/УК-2022

Issued to

Viktoriia PAIENTKO

that the result of intellectual activity:

“Refulgency of Youth”

is deposited in

The State Scientific and Technical Library of Ukraine

04.07.2022

Acting Director



Alla ZHARINOVA



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL LIBRARY
OF UKRAINE

CERTIFICATE

about depositing the results of intellectual activity

№ 266/1 - РІД/УК-2022

Issued to

Viktoriiа PAIENTKO

that the result of intellectual activity:

**“Nanostructured dentifrice with improved
bioavailability and cleaning characteristics”**

is deposited in

The State Scientific and Technical Library of Ukraine

15.07.2022

Acting Director



Alla ZHARINOVA



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL LIBRARY
OF UKRAINE

CERTIFICATE

about depositing the results of intellectual activity

№ 269/1 - РІД/УК-2022

Issued to

Viktoriiia PAIENTKO

that the result of intellectual activity:

**“Composite fillers on the base of clay/nanosilica/
hydroxyapatite/ amber powder compositions for
cosmetic using”**

is deposited in

The State Scientific and Technical Library of Ukraine

15.07.2022

Acting Director



Alla ZHARINOVA



MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL LIBRARY
OF UKRAINE

CERTIFICATE

about depositing the results of intellectual activity

№ 270/1 - РІД/УК-2022

Issued to

Viktoriiia PAIENTKO

that the result of intellectual activity:

**“Nanostructured composite with natural
organic and inorganic components
for effective shampoo”**

is deposited in

The State Scientific and Technical Library of Ukraine

15.07.2022

Acting Director



Alla ZHARINOVA