

**ORGANOCLAYS – A PROMISING
ANTIBACTERIAL AND
ANTIFUNGAL ADDITIVE
TO BUILDING MATERIALS**

Jūlija Karasa, Vizma Nikolajeva, Juris Kostjukovs

***ORGANOMĀLI KĀ POTENCIĀLA
ANTIBAKTERIĀLA UN
ANTIFUNGĀLA PIEDEVA
BŪVNICĪBAS MATERIĀLIEM***

Jūlija Karasa, Vizma Nikolajeva, Juris Kostjukovs



Published with the support of the Caparol Baltica Ltd.

Izdots ar SIA "Caparol Baltica" atbalstu

ORGANOCLAYS – A PROMISING ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL ADDITIVE TO BUILDING MATERIALS

Jūlija Karasa, *MSc.chem.*

Department of Chemistry, University of Latvia
K. Valdemāra 48, Riga, LV-1013, Latvia
julija.karasa@lu.lv

Vizma Nikolajeva, *Dr.biol.*

Department of Microbiology and Biotechnology
Faculty of Biology, University of Latvia
Kronvalda bulv. 4, Riga, LV-1010, Latvia
vizma.nikolajeva@lu.lv

Juris Kostjukovs, *MSc.chem.*

Department of Chemistry, University of Latvia
K. Valdemāra 48, Riga, LV-1013, Latvia

Abstract

Various organoclays were mechanochemically obtained from Baltic region clay resources and cationic surfactants that exhibited fine antibacterial and antifungal activity. Nowadays organoclays are applied in water purification procedures and as sorbents for sorption of such organic compounds as pesticides, fungicides in wastewaters. Due to its specific properties clay materials can be employed in the development of new Baltic region smectite clay based materials, coatings and products. Promoting the use of the local resources, the obtained organoclays have the potential to be used as antibacterial and antifungal additives to various building materials and paints that can be successfully used for construction and restoration needs, reducing the costs of materials in comparison to silver ion-containing antibacterial analogues.

Keywords

smectite clays, organoclays, surfactants, silver, antibacterial and antifungal activity

ORGANOMĀLI KĀ POTENCIĀLA ANTIBAKTERIĀLA UN ANTIFUNGĀLA PIEDEVA BŪVNICĪBAS MATERIĀLIEM

Jūlija Karasa, *MSc. chem.*

Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte
K. Valdemāra 48, Rīga, LV-1013, Latvija
julija.karasa@lu.lv

Vizma Nikolajeva, *Dr. biol.*

Latvijas Universitāte, Bioloģijas fakultāte,
Mikrobioloģijas un biotehnoloģijas katedra
Kronvalda bulv. 4, Rīga, LV-1010, Latvija
vizma.nikolajeva@lu.lv

Juris Kostjukovs, *MSc. chem.*

Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte
K. Valdemāra 48, Rīga, LV-1013, Latvija

Kopsavilkums

Mehanoķīmiskā ceļā no Baltijas reģiona zemes dzīles resursiem un katjonu virsmas aktīvām vielām ir iegūti vairāki organomāli, kas uzrāda antibakteriālu un pretsēņu iedarbību. Šiem materiāliem piemīt specifiskas īpašības un tos var izmantot par sorbentiem kaitīgo organisko vielu (pesticīdu, ogļūdeņražu) savākšanā un notekūdeņu attīrīšanā, kā arī jaunu materiālu un pārklājumu izstrādē uz Baltijas reģiona smektīta mālu bāzes. Popularizējot vietējo resursu izmantošanu, iegūtie organomāli potenciāli var tikt izmantoti par antibakteriālām un antifungālām piedevām būvniecības materiālos un krāsās, kas var tikt sekmīgi lietoti celtniecības un restaurācijas vajadzībām, samazinot materiālu izmaksas salīdzinājumā ar sudraba jonu saturošiem analogiem.

Atslēgvārdi

smektīta māli, organomāli, virsmas aktīvas vielas, sudrabs, antibakteriālā un antifungālā aktivitāte

INTRODUCTION

Nowadays more attention is paid to human health; healthy food and lifestyle are promoted. Unfortunately, the stressful rhythm of modern life and conditions make men to spend a lot of time indoors (offices, buildings in general), so indoor surroundings become an important issue. New products and materials with improved properties such as mechanical resistant, non-toxic, environmentally friendly are demanded. The need for efficient, long-term and low-cost antibacterial materials also increases.

The development of materials with the ability to inhibit bacterial growth have been of great interest in recent years due to their potential use in everyday products like paints, kitchenware, school and hospital utensils, etc. Inorganic antibacterial materials have several advantages over traditionally used organic agents, like chemical stability, thermal resistance, safety to the user, long-lasting action period, etc. [1].

Antibacterial inorganic materials are generally based on metallic ions with antibacterial properties, like copper, zinc, nickel, etc. [2]. Such metal oxides as zinc oxide, magnesium oxide and calcium oxide also are characterized as antibacterially active [3]. Inorganic antibacterial agents containing silver are among the most important antibacterial agents due to little or no side effects on tissue. Moreover, ionic silver has the highest antibacterial activity among metal ions. However, the application of inorganic antibacterial agents containing silver is limited because of discoloration and high cost [4]. Alkylammonium cations, especially those of quaternary amines, also exhibit antibacterial activity used both as skin antiseptics and disinfectants. These compounds seem to have antibacterial action by disrupting their cell walls and/or inner bilipid membranes, which causes the cytoplasmic membrane contents of the cell to leak out. The most active alkylammonium cations contain alkyl chains between 8 and 18 carbons in length. For instance, compounds with 16 carbon alkyl chains are effective against both Gram-positive and Gram-negative bacteria [2, 5].

As silver discolorates and it is quite an expensive additive, but isopropyl alcohol quickly evaporates and antibiotics can be harmful to people, it is important to develop new long-term antibacterial agents with low cost, high antibacterial activity, and good photostability. Antibacterial long-term materials can be obtained by “encapsulating” the selected antibacterial agents into stable matrix, for example, into the clay structure. Clays and clay minerals (especially smectites) have been used as carriers with good results because of their high ion exchange capacity, high surface area and sorptive capacity, chemical inertness and low or null toxicity [1, 6, 7].

In recent years some applications of antibacterial compounds supported on inorganic carriers, from which they can be released into media, have been reported in literature. For example, silver and copper ions were immobilised on palygorskite, cetylpyridinium, cetyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium were adsorbed on montmorillonite [8]. An organophilic surface and interlayer environment can be produced by replacing naturally occurring inorganic exchangeable cations with a variety of organic cations, for example, long-chain alkylammonium ions. Intercalation of organic surfactant between layers of clays not only greatly increases the basal spacing of the layers, but also changes the surface properties from hydrophilic to hydrophobic. [9]. As a result the surface of natural clay becomes water repelling. Such new hydrophobic surface property

IEVADS

Mūsdienās liela uzmanība tiek pievērsta cilvēku veselībai, popularizēts veselīgs uzturs un dzīvesveids. Diemžēl saspringtā dzīves ritma un apstākļu dēļ mūsdienīgs cilvēks ir spiests daudz laika pavadīt telpās (birojos, ēkās kopumā), līdz ar to arvien lielāka nozīme tiek piešķirta videi. Paaugstinās pieprasījums pēc jauniem produktiem un materiāliem ar uzlabotām īpašībām (mehāniski izturīgi, netoksiski, videi draudzīgi u.c.). Pieaug arī nepieciešamība pēc iedarbīgiem, ilgi kalpojošiem un turklāt lētiem antibakteriāliem materiāliem. Šādi materiāli sekmīgi tiek izmantoti sadzīves ikdienā, piemēram, virtuves un slimnīcu piederumos, krāsās [1].

Parasti antibakteriāla efekta sasniegšanai izmanto dažādas organiskās vielas, to skaitā antibiotikas. Pretstatā tradicionāli lietotajiem organiskiem antibakteriāliem (dezinfekcijas) materiāliem, neorganiskiem materiāliem var minēt vairākas priekšrocības, piemēram, labāka ķīmiskā stabilitāte un siltuma pretestība, nekaitīgums cilvēkam un videi, kā arī pagarināts iedarbības periods u.c. Pārsvārā neorganiskie antibakteriālie materiāli satur dažādus metāla jonus, kuriem piemīt antibakteriālas īpašības, piemēram, varš, niķelis, cinks u.c. [2]. Antibakteriālas īpašības ir aprakstītas arī vairākiem metālu oksīdiem, piemēram, cinka oksīdam, magnija oksīdam un kalcija oksīdam [3]. Sudrabs ir viena no svarīgākajām komponentēm antibakteriālajos materiālos un virsmās, jo tam piemīt visaugstākā antibakteriālā iedarbība salīdzinājumā ar citiem metāla joniem. Taču sudraba jonu izmantošanu kā piedevu materiāliem limitē tā augstās izmaksas un izbalēšana [4]. Alkilamonija katjoni jeb kvaternizētie amonija sāļi ir lētāki un uzrāda antibakteriālu iedarbību, tāpēc arī tiek plaši izmantoti par antiseptiskiem un dezinfekcijas līdzekļiem. Šiem savienojumiem piemīt spējas izjaukt baktēriju šūnu sienīgas un membrānas, izraisot šūnas bojāeju. Par aktīvākajiem antibakteriālajiem aģentiem tiek uzskatīti amonija katjoni ar garām alkilķēdēm (C_8-C_{18}) molekulā. Piemēram, savienojumi ar 16 oglekļa atomiem alkilķēdē ir efektīvi gan pret grampozitīvām, gan gramnegatīvām baktērijām [2, 5].

Apzinot antibakteriālu materiālu nepieciešamību, ir svarīgi izstrādāt jaunus fotostabilus (sudraba gadījumā), nekaitīgus (pretstatā antibiotikām), ilgstošas iedarbības (izopropilspirts – ātri iztvaiko) antibakteriālus materiālus. Šādu iedarbīgu un ilgi kalpojošu materiālu iespējams izveidot, ievadot jeb “iekapsulējot” izvēlētu antibakteriālu aģentu stabilā matricā, piemēram, mālu struktūrā. Māliem, it īpaši mālu minerālam smektītam (montmorilonītam), piemīt augstas jonu apmaiņas spējas, liels virsmas laukums un sorbcijas kapacitātes vērtība, ķīmiskais inertums, stabilitāte [1, 6]. Mālu minerāli nav toksiski. Minētās īpašības padara smektītus par potenciāliem antibakteriālu aģentu nesējiem [7].

Literatūrā ir aprakstīti vairāki gadījumi, kad tika iegūti antibakteriālie materiāli uz mālu minerālu bāzes ar sudraba, cinka, vara joniem vai kvaternizētiem amonija sāļiem [8]. Turklāt dabisku mālu apstrāde ar organiskiem savienojumiem (alkilamonija sāļiem) – organomālu iegūšana – izmaina mālu virsmas īpašības. Virsmas modificēšanas rezultātā māli no hidrofilie materiāliem kļūst hidrofobi (ūdens atgrūdoši) [9]. Šo īpašību var sekmīgi izmantot būvniecības materiālu izgatavošanā. Viens no potenciāliem izmantošanas veidiem varētu būt organomālu pievienošana pārklājumiem (arī betona paneļiem) ūdens necaurļaidības palielināšanai. Samazinot ūdens uzkrāšanas iespēju, samazinās pelējuma rašanās risks uz iekštelpu sienām un griestiem. Cita iespēja varētu būt organomālu izmantošana par piedevu šuvju javā, piemēram, starp grīdas vai sienas flīzēm. Tā kā visbiežāk tiek flīzētas mitras vides virsmas (piemēram, vannasistabas, baseinu telpas), javas šuves ir vispiemērotākā vieta pelējuma attīstībai. Antibakteriālu

can be effectively used in production of construction materials. One possibility is to use organoclays in exterior cladding (as concrete panels), to maintain water impermeability, since volcanic minerals are rich in silicium and would increase water resistance in concrete. Natural montmorillonite is rich in sodium and calcium, which strongly hydrates in the presence of water. This would require the removal of inorganic exchangeable cations with cationic surfactants which would convert the hydrophilic surface of the clay to a hydrophobic surface. In order to use montmorillonite to effectively block water permeability, only cationic surfactant-modified montmorillonite could be used. By blocking water permeability, the risk of mould production at the interior sides of the walls is lowered. A second possibility would employ these minerals in suture mortars between wall tiles. Since tile is often used in wet and humid environments (such as bathrooms), the mortar in the grout constitutes a suitable place for mould growth. By mixing minerals with this mortar, the mould growth may be blocked. Organoclays could also be mixed directly into the slab concrete between underfloor heating and parquet. With steam pressure coming from the ground, wetness and heat provide a proper environment for the mould growth on the slab concrete under the parquet. Such a mixture may make the slab an unsuitable surface for mould growth. This process already occurs to some extent with montmorillonite/bentonite being mixed with some concrete types at ratios between 3% and 5% to increase the processability but not for its antifungal properties [10].

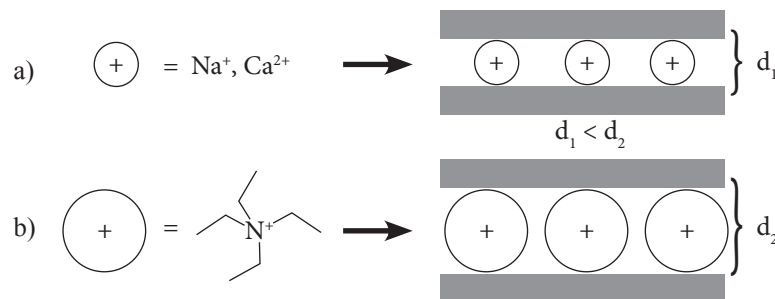
OBTAINING OF THE ORGANO-CLAYS

Raw clays that are modified with the organic compounds usually with the cationic surfactants (alkylammonium salts) are called organoclays or organocomplexes. Organoclays can be obtained from the smectite (montmorillonite) containing clays by specific treatment with the quaternary ammonium salts. After processing the inorganic cations (Na^+ , Ca^{2+} , etc.) in clay mineral interlayer spacing become exchanged to organic ones (Fig. 1) [11].

There are different ways to modify clay minerals: adsorption, ion exchange with inorganic cations and cationic complexes, ion exchange with organic cations, binding of inorganic and organic anions, mainly at the edges, grafting of organic compounds, reaction with acids, pillaring by different types of poly hydroxo metal cations, dehydroxylation and calcination, delamination and reaggregation of smectitic clay minerals, and physical treatments such as lyophilisation, ultrasound, and plasma [12]. Approximately 80% of the papers describe the use of cation exchange reactions, generally in aqueous solution, to modify the clay minerals [13]. Solid-state reaction is an alternative route of preparation of organoclays, but it has been less employed than cation exchange.

1
Increase of interlayer spacing (d) of the clay mineral smectite during organoclay synthesis:
a) raw smectite clays,
b) organoclays

Mālu minerāla (smektīta) starpplakņu attāluma (d) palielināšanās organomālu iegūšanas procesā
a) dabiskie smektīta māli,
b) organomāli



un antifungālu organomālu piejaukums javai varētu samazināt sēņu vairošanos. Organomālu pievienošana var būt lietderīga betona plātnēs starp siltajām grīdām un parketu, kur ar tvaiku tiek radīti labvēlīgi apstākļi pelējuma attīstībai (paaugstināts mitrums un siltums). Zināmā mērā mālu piejaukšanas procesi būvmateriāliem jau tiek izmantoti, piemēram, smektīts (bentonīts, montmorilonīts) 3% un 5% apmērā tiek pievienots dažām betona markām, lai uzlabotu to apstrādājamību [10].

ORGANOMĀLU IEGŪŠANA

Dabiskus mālu minerālus, kas ir modificēti ar organiskām vielām, parasti ar virsmas aktīvajām vielām (alkilamonija sāļiem), sauc par organomāliem jeb organokompleksiem. Organomālus var iegūt no mālu minerāla smektīta (montmorilonīta), noteiktā ceļā to apstrādājot ar dažādiem kvaternizētiem amonija sāļiem. Dabisko mālu modificēšanas rezultātā neorganiskie katjoni (Na^+ , Ca^{2+} u.c.) slāņaina mālu minerāla starpplakņu telpā tiek aizvietoti ar lieliem organiskiem katjoniem (1. att.) [11].

Pastāv vairākas metodes dabisko mālu modificēšanai: jonu apmaiņa ar neorganiskajiem katjoniem un katjonu kompleksiem, jonu apmaiņa ar organiskajiem katjoniem, reakcijas ar skābēm, dehidroksilēšana, delaminēšana un mālu minerālu reagregācija, fizikālā ietekme (ultraskaņa, plazma utt.) [12]. Apmēram 80% gadījumu mālu modifikācijas procedūras pamatā ir katjonu apmaiņas reakcijas, galvenokārt ūdens vai organisko šķīdinātāju vidēs [13]. Reakcijas cietā fāzē jeb tā saucamā mehanokīmiskā mijiedarbība ir alternatīvs paņēmiens organomālu pagatavošanai.

Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē izstrādāts paņēmiens Nr. EP2690067 A1 (*solid-state reaction*) [14], lai iegūtu organomālus ar vairākiem alifātiskajiem kvaternizētiem amonija sāļiem, kuru molekulās oglekļa virknes garums ir C_{16} un C_{18} . Bagātināti [15, 16] Saltišķu karjera (Lietuva) triasa perioda smektīta māli mehanokīmiskā ceļā apstrādāti ar katjonu virsmas aktīvām vielām: oktadeciltrimetilamonija hlorīdu (ODTMA Cl) un heksadeciltrimetilamonija bromīdu (HDTMA Br). Organofilizācijas rezultātā, mainot komponentu attiecības un apstrādes laikus, iegūti organomāli – gēli ar kristālisku struktūru brūnā krāsā, kurus ietvaicējot un saberžot iegūst pulverus. Modificēšanas rezultātā dabiskie smektītu māli no izteikti hidrofilie materiāliem kļuva hidrofobi.

ANTIBAKTERIĀLĀS UN ANTIFUNGĀLĀS AKTIVITĀTES NOTEIKŠANA

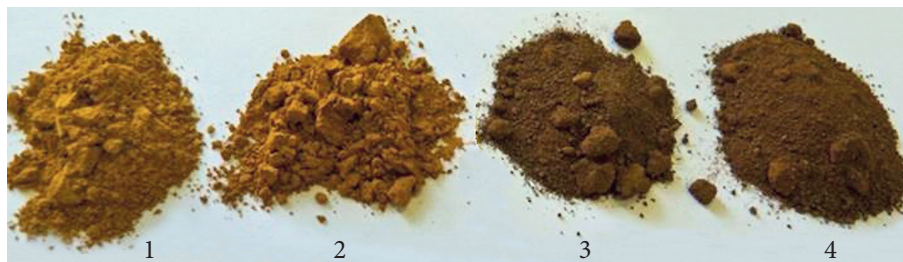
Antibakteriālās un antifungālās aktivitātes noteikšanai ir izmantoti dabiski un bagātināti smektīta māli, smektīta organomāli ar ODTMA Cl un HDTMA Br (2. att.). Pētāmo materiālu antibakteriālās aktivitātes noteikšanai ir lietotas trīs baktēriju tīrkultūras: *Pseudomonas putida* LMKK 650, *Staphylococcus aureus* LMKK 334 un *Escherichia coli* LMKK 332, antifungālās aktivitātes noteikšanai ir izmantots mikroskopiskās sēnes *Cladosporium herbarum* celms LMKK 258.

Ekspirenti ar māliem noritēja 30 ml tilpuma sterilās stikla pudelēs (Simax, Čehija), kur sterilizēti (121 °C 15 min.) 1 g vai 3 g māla paraugu kopā ar 10 ml baktēriju *P. putida*, *S. aureus* vai *E. coli* ūdens suspensijas (OD_{540} 0,05–0,06; Ultrospec 3100 pro, Amersham Biosciences, Lielbritānija) inkubēti no vienas līdz četrām stundām 30 °C temperatūrā. Pēc tam gatavotas suspensiju atšķaidījumu sērijas un veikti baktēriju uzsējumi Petri traukos uz mikrobioloģiskās barotnes (*Plate Count agar*, Bio-Rad, Francija). Petri trauki inkubēti vienu (*E. coli*) vai divas (*P. putida*, *S. aureus*) dienas 28 °C temperatūrā. Saskaitītas baktēriju kolonijas un

2

Raw (No. 1), enriched (No. 2)
and mechanochemically obtained
organoclays (Nos. 3 and 4)

Dabiskie (Nr. 1),
bagātinātie (Nr. 2) un
ar mehanokīmisku paņēmieni
iegūtie organomāli
(Nr. 3 un Nr. 4)



A novel method Nr. EP2690067 A1 (solid-state reaction) [14] for mechanochemical obtaining of the organoclays from the smectite clays and aliphatic quaternary ammonium salts (cations having C_{16} and C_{18} atoms) were developed at the University of Latvia (Department of Chemistry). According to the procedure, enriched [15, 16] Triassic period smectite clays from Šaltiškių deposit (Lithuania) were modified with cationic surfactants: octadecyltrimethylammonium chloride (ODTMA Cl) and hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA Br). The optimal parameters were selected for the smectite clay modification (ratio of the components, time of the mechanochemical treatment) and process of organophilization resulted into brown gels with the crystalline structure, that after drying were crushed into fine powders. The surface properties of the raw slay samples after modification changed from hydrophilic to hydrophobic.

DETERMINATION OF THE ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITY

Raw and enriched smectite clays, organoclays with ODTMA Cl and HDTMA Br were selected for determination of antibacterial and antifungal activity (see Fig. 2). Three different cultures of bacteria such as *Pseudomonas putida* LMKK 650, *Staphylococcus aureus* LMKK 334 and *Escherichia coli* LMKK 332 were used for the determination of the antibacterial activity. For the evaluation of the antifungal activity the fungi *Cladosporium herbarum* LMKK 258 were used.

30 ml sterile (121 °C 15 min) glass flacons (Simax, Czech Republic) were used for the experiments, where 1 g or 3 g of the selected clay sample with the additive of 10 mL aqueous suspension containing bacteria *P. putida*, *S. aureus* vai *E. coli* (OD_{540} 0.05–0.06; Ultrospec 3100 pro, Amersham Biosciences, Great Britain) were incubated for 1–4 h at 30 °C temperature. Then the series of the suspension dilution were made and bacteria were put on microbiological medium (Plate Count agar, Bio-Rad, France) in Petri plates. Petri plates were incubated for 24 h (*E. coli*) and for 48 h (*P. putida*, *S. aureus*) at 28 °C temperature. Later the colonies of bacteria were counted and the number of colony forming units (CFU) on a gram of clay were calculated. The limit of detection was 10 CFU for one millilitre and 2 CFU for a gram of clay material.

Determination of antifungal activity was carried out in Petri plates with malt extract agar (Becton & Dickinson, ASV). 0.05 g or 0.5 g of the sterile clay or organoclay sample were accurately weighted into Petri plates (diameter 9 cm) and mixed with the 25 mL of liquid malt extract agar, for obtaining of 0.2% and 2% concentration, respectively.

After agar medium hardened, 3 ml of *Cladosporium herbarum* fungi suspension with a density of 0.16 OD_{540} were introduced to medium. The suspension was

aprēķināts kolonijas veidojošo vienību (kvv) skaits uz vienu gramu māla materiāla. Noteikšanas apakšējā robeža bija 10 kvv uz vienu mililitru un 2 kvv uz vienu gramu māla materiālu.

Antifungālās aktivitātes noteikšanas eksperimenti noritēja Petri traukos ar iesala ekstrakta agaru (*Malt extract agar*, Becton & Dickinson, ASV). Katrā Petri traukā ar 9 cm diametru iesvēra pa 0,05 vai 0,5 g sterila analizējamā māla vai organomāla un samaisīja ar 25 ml sašķidrināta iesala ekstrakta agara, iegūstot attiecīgi 0,2% vai 2% koncentrāciju. Kad agarizētās barotnes sacietēja, uz tām uznesa pa 3 ml sēnes *Cladosporium herbarum* suspensijas ar blīvumu OD₅₄₀ 0,16. Suspensiju vienmērīgi izklidēja pa visu virsmu un lieko suspensiju atsūca. Pēc tam traukus inkubēja istabas temperatūrā 5 dienas un analizēja māla materiālu ietekmi uz sēnes augšanu [17].

SMEKTĪTA MĀLU UN TO ORGANOMĀLU ANTIMIKROBIĀLĀ UN ANTIFUNGĀLĀ IEDARBĪBA

Mālu organokompleksu sastāvā esošās organiskās vielas oktadeciltrimetilamonija hlorīds (ODTMA Cl) un heksadeciltrimetilamonija bromīds (HDTMA Br) pieder pie kvaternizētiem amonija sāļiem un ir pazīstami kā katjonu virsmas aktīvas vielas (VAV) un dezinfekcijas aģenti. Abi virsmas aktīvu vielu saturošie organomāli samazināja suspensijas pH līdz 2,50–2,36, palielināja tās elektrovadītspēju un iznīcināja baktērijas (1. tab.).

Mālu organokomplekss ar abām virsmas aktīvajām vielām – oktadeciltrimetilamonija hlorīdu un heksadeciltrimetilamonija bromīdu – uzrādīja arī fungicīdu efektu. Vielu ietekme bija atkarīga no to koncentrācijas. 0,2% koncentrācijā sēnes *Cladosporium herbarum* augšana bija kavēta, bet 2% koncentrācijā sēne neauga nemaz (3. att.). Dabiskie un bagātinātie Saltišķu atradnes māli neietekmēja sēnes augšanu [17].

T 1

The effect of the smectite clays and organoclays on the viability of the bacteria *P. putida*

Smektīta mālu un to organomālu ietekme uz *P. putida* baktēriju dzīvotspēju

Materials Pētāmie smektīta mālu materiāli	pH		Conductivity after 4 h, mS/cm Elektrovadītspēja pēc 4 h, mS/cm	Viability of the bacteria, % Baktēriju dzīvotspēja, %	
	1 h	4 h		1 h	4 h
Raw smectite clays Dabiski smektīta māli	8.9	8.6	0.16	100	90
Enriched smectite clay Bagātināti smektīta māli	4.9	4.6	0.86	86	66
Smectite organoclays with ODTMA Cl Smektīta organomāli ar ODTMA Cl	2.4	2.5	8.38	0	0
Smectite organoclays with HDTMA Br Smektīta organomāli ar HDTMA Br	2.5	2.4	7.78	0	0

THE ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL EFFECT OF THE SMECTITE CLAYS AND ORGANOCLAYS

distributed evenly over the entire surface, and the excess of the suspension was removed. Then Petri plates were incubated at room temperature and after five days the clay effect on the fungi growth was evaluated [17].

Octadecyltrimethylammonium chloride (ODTMA Cl) and hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA Br) selected for the clay modification represent the class of the quaternary ammonium salts and are well-known cationic surfactants and disinfection agents. Both cationic surfactants lowered the pH of the suspensions to 2.50–2.36, increased its conductivity and killed bacteria (see. Table 1).

Organoclays with both cationic surfactants (octadecyltrimethylammonium chloride and hexadecyltrimethylammonium bromide) showed also fungicidal effect. The fungicidal effect depended on the compound concentration. The growth of fungi *Cladosporium herbarum* was retarded when the concentration of the compound was 0.2%, while at 2% fungi did not grow at all (see Fig. 3). Raw and enriched smectite clay form Šaltiškiai (Lithuania) did not affect the growing of selected fungi [17].

CONCLUSIONS

Smectite clays modified with the cationic surfactants (octadecyltrimethylammonium chloride and hexadecyltrimethylammonium bromide) showed both antibacterial and antifungal activity. Due to its specific properties, mechanochemically obtained organoclays have the potential to be applied in development of new antimicrobial materials and products.

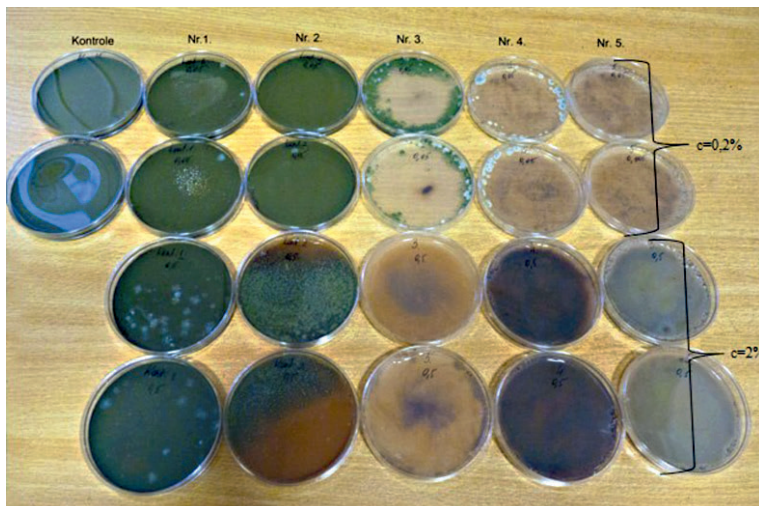
References

1. Magaña, S. M., Quintana, P., Aguilar, D. H., Toledo, J. A., Ángeles-Chávez, C., Cortés, M. A., León, L., Freile-Peigrín, Y., López, T., Torres Sánchez, R. M. (2008). Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis*, 281, 192–199.
2. Parolo, M. E., Fernández, L. G., Zajonkovsky, I., Sánchez, M. P., Baschini, M. (2011). Antibacterial activity of materials synthesized from clay minerals. Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances. *Microbiology Series*, 3, 144–155.
3. Sawai, J. (2003). Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *Journal of Microbiological Methods*, 54, 177–182.
4. Xie, Y., Tan, S., Liao, M., Liu, R. (2010). Structure and Antibacterial Activity of Modified Montmorillonite. *Chemical Research. Chinese Universities*, 26 (4), 509–513.
5. Sauvet, G., Dupond, S., Kazmierski, K., Chojnowski, J. (2000). Biocidal polymers active by contact. V. Synthesis of polysiloxanes with biocidal activity. *Journal of Applied Polymers Science*, 75, 1005–1012.
6. Hrachová, J., Madejová, J., Billik, P., Komadel, P., Štefan Fajnor, V. (2007). Dry grinding of Ca and octadecyltrimethylammonium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 589–595.

3

Antifungal activity of the raw (No. 1), enriched (No. 2) and mechanochemically treated smectite clays (Nos. 4 and 5). The green colour of the samples indicates fungi growth

Dabisko (Nr. 1), bagātinātu (Nr. 2) un mehanoķīmiski modificētu smektīta mālu (Nr. 4 un Nr. 5) antifungālā iedarbība (par sēnītes rašanos liecina paraugu izteikts zaļš krāsojums)



SECINĀJUMI

Katjonu virsmas aktīvās vielas – oktadeciltrimetilamonija hlorīdu un heksadeciltrimetilamonija bromīdu – saturoši smektīta māli uzrādīja gan antibakteriālu, gan antifungālu aktivitāti, līdz ar to pastāv iespējas izstrādāt jaunas antimikrobiālu māla materiālu iegūšanas tehnoloģijas un produktus.

Atsauces

1. Magaña, S. M., Quintana, P., Aguilar, D. H., Toledo, J. A., Ángeles-Chávez, C., Cortés, M. A., León, L., Freile-Pelegrín, Y., López, T., Torres, Sánchez R. M. (2008). Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis*, 281, 192–199.
2. Parolo, M. E., Fernández, L. G., Zajonkovsky, I., Sánchez, M. P., Baschini, M. (2011). Antibacterial activity of materials synthesized from clay minerals. Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances. *Microbiology Series*, 3, 144–155.
3. Sawai, J. (2003). Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *Journal of Microbiological Methods*, 54, 177–182.
4. Xie, Y., Tan, S., Liao, M., Liu, R. (2010). Structure and Antibacterial Activity of Modified Montmorillonite. *Chemical Research. Chinese Universities*, 26(4), 509–513.
5. Sauvet, G., Dupond, S., Kazmierski, K., Chojnowski, J. (2000). Biocidal polymers active by contact. V. Synthesis of polysiloxanes with biocidal activity. *Journal of Applied Polymers Science*, 75, 1005–1012.
6. Hrachová, J., Madejová, J., Billik, P., Komadel, P., Štefan Fajnor, V. (2007). Dry grinding of Ca and octadecyltrimethylammonium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 589–595.
7. Malachová, K., Praus, P., Rybková, Z., Kozák, O. (2011). Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*, 53, 642–645.
8. Malachova, K., Praus, P., Pavlíčková, Z., Turicová, M. (2009). Activity of antibacterial compounds immobilised on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 43, 364–368.

7. Malachová, K., Praus, P., Rybková, Z., Kozák, O. (2011). Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science*, 53, 642–645.
8. Malachová, K., Praus, P., Pavlíčková, Z., Turicová, M. (2009). Activity of antibacterial compounds immobilised on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 43, 364–368.
9. Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, L. R. (2004). Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid Interface Sci.*, 277, 116–120.
10. Gedikoglu, Y., Gedikoglu, G., Berkin, G., Ceyhan, T., Altinoz, M. A. (2012). Employing volcanic tuff minerals in interior architecture design to reduce microbial contaminants and airborne fungal carcinogens of indoor environments. *Toxicology and Industrial Health*, 28 (8), 708–720.
11. Barrer, R. M. (1986). Expanded clay minerals: A major class of molecular sieves. *Journal of Inclusion Phenomena*, 4, 109–119.
12. Bergaya, F., Lagaly, G. (2001). Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, 19, 1–3.
13. Betega de Paiva, L., Morales, A. R., Valenzuela Diaz, F. R. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
14. Kostjukovs, J., Karasa, J., Actiņš, A. (2014). Mechanochemical method for obtaining organoclays from smectites. EU patent application Nr. EP2690067 A1.
15. Kostjukovs, J., Actiņš, A., Sarceviča, I., Karasa, J. (2012). Method for obtaining smectites from clay having low levels of smectites, EU patent EP 2 465 820 A1.
16. Sarceviča, I., Kostjukovs, J., Actiņš, A. (2011). Enrichment and activation of smectite-poor clay. *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*, 23.
17. Nikolajeva, V., Griba, T., Petriņa, Z., Karasa, J. (2013). Dabīgu apstrādātu mālu antimikrobiālā aktivitāte [Antimicrobial Activity of Natural and Treated Clays]. *Scientific Journal of Riga Technical University. Material Science and Applied Chemistry*, 29, 142–147.

9. Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, L. R. (2004). Structure of organoclays – an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid Interface Sci.*, 277, 116–120.
10. Gedikoglu, Y., Gedikoglu, G., Berkin, G., Ceyhan, T., Altinoz, M.A. (2012). Employing volcanic tuff minerals in interior architecture design to reduce microbial contaminants and airborne fungal carcinogens of indoor environments. *Toxicology and Industrial Health*, 28 (8), 708–720.
11. Barrer, R. M. (1986). Expanded clay minerals: A major class of molecular sieves. *Journal of Inclusion Phenomena*, 4, 109–119.
12. Bergaya, F., Lagaly, G. (2001). Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science*, 19, 1–3.
13. Betega de Paiva, L., Morales, A. R., Valenzuela, Diaz F. R. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
14. Kostjukovs, J., Karasa, J., Actiņš, A. (2014). Mechanochemical method for obtaining organoclays from smectites (EU patent application Nr. EP2690067 A1).
15. Kostjukovs, J., Actiņš, A., Sarceviča, I., Karasa, J. (2012). Method for obtaining smectites from clay having low levels of smectites, EU patent EP 2 465 820 A1.
16. Sarceviča, I., Kostjukovs, J., Actiņš, A. (2011). Enrichment and activation of smectite-poor clay. *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*, 23.
17. Nikolajeva, V., Griba, T., Petriņa, Z., Karasa, J. (2013). Dabīgu apstrādātu mālu antimikrobiālā aktivitāte [Antimicrobial Activity of Natural and Treated Clays]. *Scientific Journal of Riga Technical University. Material Science and Applied Chemistry*, 29, 142–147.

Report was delivered at

THE 10th BALTIC STATES RESTORERS' TRIENNIAL MEETING
SEEKING BALANCE: PRESERVATION USE CONSERVATION
in Riga, Latvia, on 27–30 May 2014

Referāts nolasīts

10. BALTIJAS VALSTU RESTAURATORU TRIENNĀLĒ
LĪDZSVARU MEKLĒJOT:
SAGLABĀŠANA IZMANTOŠANA RESTAURĀCIJA
Rīgā, Latvijā, no 27.–30. maijam



Latvijas Restauratoru biedrība, 2014