

**НАНЕСЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ CuO НА ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ
ХИМИЧЕСКИМ ТРАНСПОРТОМ И ИХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ
АКТИВНОСТЬ**

Г. Л. ГРИГОРЯН¹, А. А. БЕГЛАРЯН*¹, А. Б. АРУТЮНЯՆ², А. О. ПЕТРОСՅԱՆ¹,
Մ. Ս. ՏԱՐԳՏՅԱՆ¹ և Կ. Մ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ¹

¹ Երևանский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1

² Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: hayk_b@mail.ru

Поступило 1 VI 2015

Предлагается доступный и эффективный способ нанесения наночастиц оксида меди (II) на поверхность твердых носителей (силикагель, кварцевое стекло) с применением низкотемпературного химического транспорта вещества парами пероксида водорода. Электронно-микроскопическими исследованиями поверхности образцов и энергодисперсионным рентгеновским микроанализом установлено наличие осажденных при комнатной температуре наночастиц CuO с характерным размером, меняющимся в пределах 30-150 нм. Проведено тестирование антибактериальной активности полученных образцов (наночастицы CuO , нанесенные на поверхность кварцевого стекла) относительно колиформных бактерий и патогенного штамма *E. coli*. Установлено сильное ингибирующее воздействие наночастиц CuO на развитие штамма *E. coli* в водной среде.

Рис. 6, табл.1, библиографических ссылок 18.

Выявление необычных физико-химических свойств наноразмерных веществ [1-3] открыло большие перспективы для получения новых типов катализаторов специального назначения. Учитывая широкие области применения наноматериалов, было разработано множество способов их получения [1-4], в том числе и в промышленных масштабах. Однако выяснилось, что как при получении, так и при применении этих материалов необходимо уделять особое внимание проблеме их воздействия на здоровье человека, животных, а также на окружающую среду. В этой связи в научную практику вошло новое понятие – нано-

токсичность [5], поскольку достоверно установлено, что благодаря необычной способности проникать через мембраны клеток живых организмов наноразмерные вещества могут вызвать множество патологий, в том числе цинковую лихорадку, силикоз, рак и т.п. [5-7].

Вышесказанное дает основание утверждать, что в таких областях применения наноматериалов, где высокие гигиенические и экологические требования (пищевая промышленность, химические технологии, катализ, фильтрация и дезинфекция воды и растворов, диагностика болезней или современные методы целенаправленной доставки лекарственных препаратов и т.д.), необходимо обеспечить такие условия, чтобы: а) при необходимости нановещества могли быть легко удалены из реакционной среды или организма; б) обеспечить их многократное использование в нужном процессе (очистка или восстановление катализаторов и фильтров и т.д.). Представляется, что одним из способов достижения этих целей является осаждение применяемого нановещества на твердый носитель (подложку) и обеспечение крепкого сцепления с его поверхностью.

В настоящей работе поставлена цель разработать доступный и эффективный способ осаждения наночастиц CuO на поверхности твердых носителей (силикагель или кварцевое стекло) с использованием низкотемпературных химических транспортных реакций (ХТР) и проверить эффективность воздействия полученной системы CuO/SiO_2 на жизнеспособность микробов в жидких средах, в частности, в питьевой воде. Интерес к оксиду меди (II) обусловлен тем, что в ряде исследований [8-12] обнаружена высокая антибактериальная активность CuO , полученного в виде наноразмерных частиц.

Согласно литературным данным [13], химический транспорт веществ, как правило, протекает при сравнительно высоких температурах (673 K и выше), что создает определенные трудности с точки зрения его практического применения. В частности, в подобных условиях многие носители претерпевают значительные структурные изменения и часто становятся непригодными для дальнейшего использования. Для преодоления этой трудности предлагается использовать низкотемпературные реакции нового класса, обнаруженные и многосторонне исследованные нами за последние годы [14-17], которые имеют ряд очевидных преимуществ [17] по сравнению с уже известными.

Экспериментальная часть

В качестве твердых носителей использовались узкопористый силикагель марки "Stanchem" (Польша) и кварцевое стекло (оптически чистое), которые дробились, и была подобрана наиболее удобная для экспериментов фракция размером 315-400 мкм. Полученные порошки

промывались слабым (0.1%) раствором азотной кислоты, дистиллированной водой и просушивались. Чистота полученных порошков контролировалась анализом с применением атомно-абсорбционной спектрофотометрии (прибор AAS PG990).

Осаждение CuO на твердой подложке или накопление в жидкой среде осуществлялось на проточной стеклянной установке атмосферного давления, схематически изображенной на рис. 1.

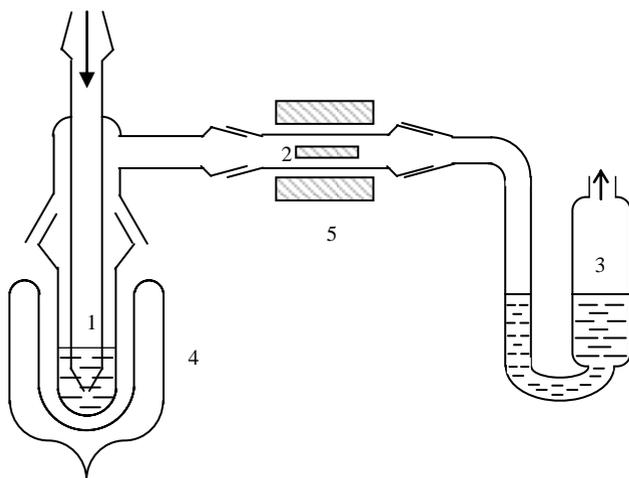


Рис. 1. Схема проточной установки: 1 – водный раствор пероксида водорода, 2 – транспортируемое твердое вещество, 3 – накопитель (слабый раствор азотной кислоты или порошок адсорбента), 4 – сосуд Дьюара, 5 – термостат.

Поток чистого азота (99.5%) проходит через сосуд (1), содержащий водный раствор пероксида водорода, насыщается его парами и входит в объем, где помещено транспортируемое твердое вещество (2). Благодаря взаимодействию между парами и транспортируемым твердым веществом здесь образуется промежуточное соединение (ПС), которое уносится газовым потоком к накопителю (3).

Аналогичная установка для осуществления низкотемпературной ХТР [17] была усовершенствована для получения нанесенных каталитических систем, содержащих CuO . Источником паров H_2O_2 служил ~95% раствор пероксида водорода ("ос.ч."), температура которого поддерживалась постоянной (273 K) в ходе эксперимента. В этих условиях над раствором устанавливается постоянное давление 67 Pa с соотношением парциальных давлений пероксида водорода и воды примерно один к одному. Взаимодействием последних с медьсодержащим веществом была получена система CuO/SiO_2 .

В экспериментах в качестве источника транспортируемого CuO служила пластина из химически чистой меди (площадь поверхности 9 см^2), которая обдувалась потоком азота, содержащим пары пероксида водорода с парциальным давлением 26.7 Pa. Скорость потока газа составляла $1 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, время контакта 1 с, температура осаждения на твердый носитель 295 K. Продолжительность эксперимента, в зависимости от постав-

ленной цели, менялась от 40 до 120 ч. Как показали эксперименты, при этих условиях на поверхности пластины происходит окисление меди до оксида CuO, который далее переносится потоком газа в виде промежуточного соединения с пероксидом водорода.

После завершения каждого эксперимента атомно-абсорбционным анализом определялось количество транспортируемого CuO. При указанных экспериментальных условиях расчеты количеств переносимого вещества показали, что скорость процесса составляет $5.2 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹.

Морфология исходных и полученных после обработки ХТР порошков изучалась с помощью электронно-микроскопического анализа (сканирующий электронный микроскоп "VEGA TS 5130MM"). Одновременно проверялся химический (элементный) состав поверхности образцов на основе энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием микроаналитической системы "INCA Energy 300".

Тестирование антибактериальной активности полученных образцов (систем CuO/SiO₂) проводилось относительно колиформных бактерий и патогенного штамма *E. coli*. O157:H7. Суспензии клеток испытуемых бактерий подготавливались следующим образом. 1 петлю (диаметр петли 2.2 мм) из 24-часовой бактериальной культуры помещали в пробирку с 9 мл стерильной воды. После тщательного встряхивания на вихревой мешалке 0.2 мл полученной суспензии помещали в пробирку с 9 мл стерильной воды. В эту же пробирку помещали 0.3 г испытуемого образца.

Инкубирование проводилось при температуре 298 K в течение 60 мин. По истечению времени инкубирования проводилась нейтрализация раствора 1% раствором тиосульфата натрия. Далее с использованием стерильной воды готовились разведения 1:3, 1:4 и 1:5 из первоначального раствора: смеси суспензии бактериальной культуры с испытуемым образцом с последующим посевом на питательную селективную агаровую среду *Эндо М029*. В качестве контрольного раствора использовалась суспензия бактериальной культуры. Далее проводилась первичная диагностика выросших колоний бактерий. Подсчет колоний бактерий проводился по истечению 24 и 48 ч. Все анализы выполнялись с трехкратным повтором.

Результаты и их обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что находящийся в кристаллическом состоянии CuO, в отличие от других оксидов [17], не подвергается низкотемпературному химическому переносу посредством пероксида водорода. По этой причине возникла необходимость в разработке специального способа осаждения CuO на твердые носители [18]. Однако при этом выяснилось, что при транспорте газовым потоком от узла (2) к узлу (3) установки (рис. 1) оксид меди легко осаждается на

стенки. Поэтому были изготовлены и испытаны реакторы со специальной конструкцией, и выбран такой из них, который позволил наиболее эффективно и с минимальными потерями осуществить доставку транспортируемого CuO к подложке. В этих экспериментах отсутствовал узел (3), а адсорбент (порошок силикагеля или кварцевого стекла) насыпался непосредственно на медную пластину в узле (2).

Исследования химического транспорта CuO показали, что его перенос с поверхности медной пластины посредством паров пероксида водорода можно реализовать при существенно низких температурах (ниже 273 K). Согласно полученным экспериментальным закономерностям (рис. 2), скорость переноса ПС имеет тенденцию роста при температурах ниже 273 K , что в условиях наших экспериментов трудно реализуемо. Это связано с физико-химическими свойствами пероксида водорода. В частности, при температурах ниже 273 K трудно обеспечивать достаточное давление паров пероксида водорода.

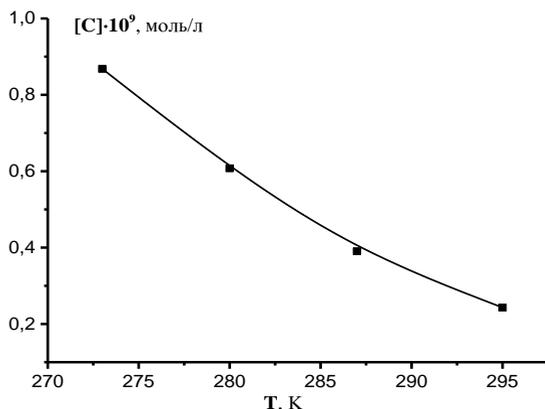


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации транспортируемого вещества в накопителе.

Исходя из целесообразности в настоящей работе осаждение осуществлялось при постоянной температуре 295 K . В этом случае эксперименты проводились следующим образом. В специально изготовленном реакторе тонкая медная пластина (длиной 250 мм , шириной 10 мм и толщиной $0,15 \text{ мм}$) и мелкозернистый песок (силикагель или кварцевый песок фракции $315\text{-}400 \text{ мкм}$, масса $7,5 \text{ г}$) размещались так, чтобы пластина полностью погружалась в песок. Это было сделано по той причине, что ПС, переносимое газовым потоком на большие расстояния, как указано выше, оседает на стенках установки и разлагается.

Факт осаждения CuO на поверхности носителя подтвержден данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) и элементного анализа поверхности методом энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа (рис. 4), а также визуально.

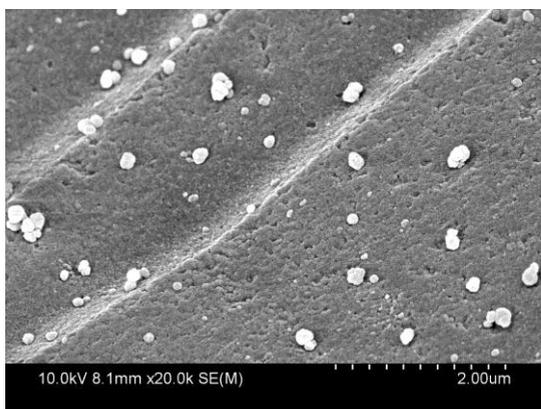


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности силикагеля после осаждения CuO в течение 48 ч.

Как видно из рис. 3, после осуществления процесса низкотемпературной ХТР относительно "гладкая" поверхность силикагеля покрывается мелкими сферообразными частицами CuO, размер которых меняется в пределах от 30 до 150 нм. При этом отдельные частицы CuO расположены в основном на острых краях поверхности.

Отсутствие четко выраженного пика для меди на рис. 4 (между пиками кислорода и кремния) объясняется небольшим количеством осажденного в данных условиях CuO на поверхности силикагеля (согласно данным EDX, примерно 0.37 масс.%), что имеет порядок точности измерения прибора.

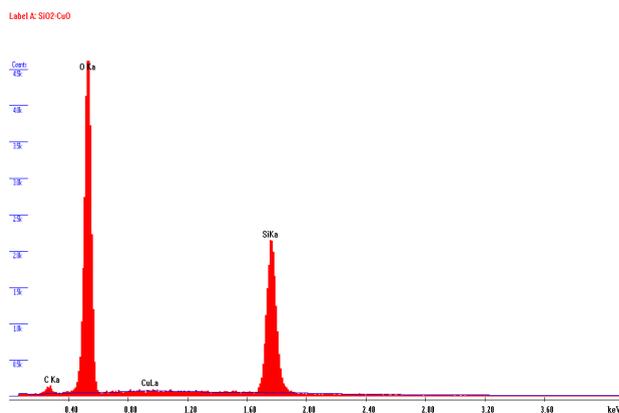


Рис. 4. Данные рентгеновского микроанализа элементного состава поверхности полученного в течение 48 ч образца.

После осаждения CuO на поверхности твердых носителей проверялась бактерицидная активность полученных образцов. Тестирование проводилось с образцами, на которых процесс осаждения CuO длился 115 ч. Результаты этих тестов обобщены в таблице, а на рис. 5 и 6 приведены фотографии, демонстрирующие влияние тестируемых образцов (кварца и системы кварцосажденные наночастицы CuO) на активность штамма *E. coli* в различных средах (время контакта среды с экспериментальными образцами — 60 мин).

Степень ингибирования (число колоний) штамма *E. coli*. при различных степенях разбавления среды

Тестируемый образец	рН среды	Степень разбавления биологической среды		
		1:10 ³	1:10 ⁴	1:10 ⁵
контроль	8.1	4000	500	100
чистый кварц	7.3	120	40	не обн.
кварц с осажденным CuO (система CuO/SiO ₂)	7.2	20	не обн.	не обн.

Как видно из данных таблицы и рис. 5 и 6, система CuO/SiO₂ оказывает сильно замедляющее воздействие на развитие штамма *E. Coli*. Согласно данным таблицы, при степени разбавления 1:10³ в присутствии системы CuO/SiO₂ развитие колоний замедляется примерно в 200 раз (см. также рис. 5в), а при разбавлении 1:10⁴ наблюдается полное прекращение роста колоний (рис. 6в), т.е. фактически имеет место дезинфекция среды.



Рис. 5. Развитие колоний (белые точки) штамма *E coli*. в различных средах (а – контроль, б – в присутствии кварца, в – в присутствии системы CuO/SiO₂) при разбавлении 1:10³.

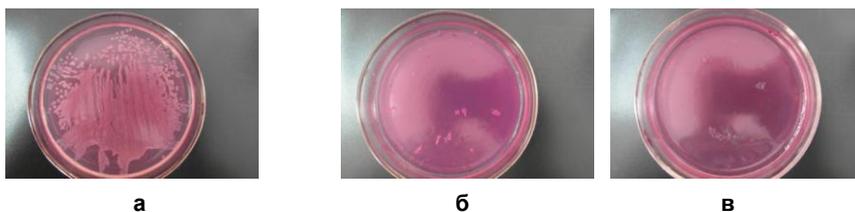


Рис. 6. Развитие колоний (белые точки) штамма *E coli*. в различных средах (а – контроль, б – в присутствии кварца, в – в присутствии системы CuO/SiO₂) при разбавлении 1:10⁴.

Таким образом, можно утверждать, что осажденные с помощью низкотемпературной ХТР наночастицы CuO оказывают сильное тормозящее воздействие на развитие бактерий в водной среде и в перспективе могут найти практическое применение как одно из сравнительно доступных средств дезинфекции воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта № SCS 13-1D166.

**ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ ՊԻՆԴ ԿՐԻՉՆԵՐԻ ՎՐԱ
ՊՂՆՁԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՆԱՆՈՄԱՍԻԿՆԵՐԻ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ
ԵՎ ԴՐԱՆՑ ՄԱՆՐԷԱՍՊԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Գ.Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն.Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ, Ա.Բ. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Ա. Ն. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Մ. Պ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Կ. Մ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ**

Նյութերի ցածր ջերմաստիճանային քիմիական տեղափոխության ուսուցիչները (ՔՏՌ) հնարավորություն են ընձեռնում պինդ կրիչների մակերևույթները պատել արժեքավոր հատկություններ դրսևորող նյութերով: Ցածր ջերմաստիճաններում նյութի արդյունավետ տեղափոխություն նկատվում է անցումային մետաղների օքսիդների և աղերի դեպքում՝ որպես տեղափոխող նյութ օգտագործելով գազային ջրածնի պերօքսիդ: Ներկա աշխատանքում կվարցի մանրահատիկների վրա ցածր ջերմաստիճանային ՔՏՌ միջոցով նստեցվել է պղնձի երկարժեք օքսիդի նանոմասնիկներ և ջրային միջավայրում ուսումնասիրվել ստացված նմուշի ակտիվությունը կոլիֆորմային բակտերիաների նկատմամբ: Կենսաբանական հետազոտությունների արդյունքում բացահայտվել է, որ ուժեղ մանրէասպան հատկություններ դրսևորվում են քվարցի հատիկների վրա նստեցված նանոմասնիկները: Նմուշների էլեկտրոնամանրադիտակային և էներգադիսպերսային ուսուցիչների միկրոանալիզի ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ առավել ակտիվ մանրէասպան հատկություններ դրսևորվում են կրիչի մակերևույթին 48 ժ տևողությամբ նստեցված մասնիկների դեպքում, որոնց չափերը եղել են 30–150 նմ:

**DEPOSITION OF CuO NANOPARTICLES ON SOLID CARRIERS BY
CHEMICAL TRANSPORTATION AND THEIR ANTIBACTERIAL ACTIVITY**

**G. L. GRIGORYAN¹, H. A. BEGLARYAN¹, A. B. HARUTYUNYAN²,
A. H. PETROSYAN¹, M. P. SARGSYAN¹ and K. M. GRIGORYAN¹**

¹ Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: hayk_b@mail.ru

² A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

Low-temperature chemical transport reactions (ChTR) enable to cover the surface of solid carriers by substances with valuable properties. Efficient transport of substances at low temperatures was observed in cases of oxides and salts of transition metals using hydrogen peroxide as a transporting agent. In the present research nanoparticles of CuO were deposited on the surface of quartz powders by the method of low-temperature ChTR and antibacterial activity of the obtained samples was tested against coliform bacteria. It was established by biological studies that nanoparticles deposited on the surface of quartz powders showed high antibacterial activity. Electron microscopic and energy dispersive X-ray analyses of the obtained samples have shown that particles deposited on the surface of quartz during 48 hours and having sizes from 30 to 150 nm exhibit the best disinfecting effect.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Cao G.* Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press, 2005, 433 p.
- [2] *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М., КДУ, 2006, 336 с.
- [3] *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., Физматгиз, 2007, 416 с.
- [4] *Nanostructured Materials and Nanotechnology* / Ed. by H.S. Nalva, Academic Press, 2002, 834 p.
- [5] *Hoet P. HM, Brüske-Hohlfeld I., Salata O.V.* // Journal of Nanobiotechnology, 2004, v. 2, p. 1.
- [6] Нанотехнологии и здоровье человека. Зарубежная наука и техника, 2006, вып.38.
- [7] *Айлер Р.* Химия кремнезема, ч. 2. М., Мир, 1982, 712 с.
- [8] *Mahapatra O., Bhagat M., Gopalakrishnan C., Arunachalam K.D.* // Journal of Experimental Nanoscience, 2008, v. 3, p. 185.
- [9] *Karisson H.L., Cronholm P., Gustafsson J., Möller L.* // J. Chemical Research in Toxicology, 2008, v. 21, p. 1726.
- [10] *Ren G., Hu D., Cheng E.W.C., Vargas-Reus M.A., Reip P., Allaker R.P.* // Jour. Antimicrob. Agents, 2009, v. 33, p. 587.
- [11] *Akhavan O., Ghaderi E.* // Surface and Coatings Technology, 2010, v. 205, p. 219.
- [12] *Jadhav S., Gaikwad S., Nimse M., Rajbhoj A.* // Jour. Cluster Science, 2011, v. 22, p. 121.
- [13] *Шефер Г.* Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964, 190 с.
- [14] *Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1986, т. 289, №4, с. 896.
- [15] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // ЖФХ, 1990, т. 64, с. 2548.
- [16] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // Кинетика и катализ, 1992, т. 33, №5-6, с. 1205.
- [17] *Григорян Г.Л.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с. 636.
- [18] *Григорян Г., Бегларян А., Арутюнян А., Петросян А.* / А.с. РА №2898, 2014.