



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія  
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984  
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 541.13

## MICROBIOLOGICAL PROPERTIES OF COPPER DISPERSION OBTAINED BY CATHODIC DEPOSITION IN THE PRESENCE OF ACRYLIC ACID

Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Polonskyi, \* Olga S. Stets, Nadiia V. Stets, Anatoly I. Shchukin

*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

*Received 17 July 2014; revised 27 August 2014; accepted 07 October 2014, available online 11 December 2014*

### Abstract

Quantitative composition of organometallic electrodeposit obtained from the solution of 0.1 M CuSO<sub>4</sub>, 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.2 M acrylic acid was determined by differential photometry. It was shown that the deposit contains copper complexes in an amount of 15% (wt.). Using the dispersion grain-size and microscopic analysis it was ascertained that the micropowder obtained by mechanical grinding of organometallic electrodeposit is more fine-grained and homogeneous compared with industrial or chemically obtained (by cementation with zinc) copper powders. Microbiological studies using clinical strain of microorganisms *Staphylococcus aureus* showed that the obtained copper-acrylate micropowder has bacteriostatic and bactericidal action. Suppression of bacteria's vital activity in the interaction with the organometallic dispersion occurs from the first minute of exposure in contrast to the influence of industrial and chemically produced copper powders. This effect is related to the special structure of copper-acrylate powder.

*Keywords:* micropowder; copper; acrylic acid; microbiological activity.

## МІКРОБІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСІЇ НА ОСНОВІ МІДІ, ОТРИМАНОЇ КАТОДНИМ ОСАДЖЕННЯМ У ПРИСУТНОСТІ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

Віктор Ф. Варгалюк, Володимир А. Полонський, \* Ольга С. Стець, Надія В. Стець, Анатолій І. Щукін  
*Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ 49010, Україна*

### Анотація

Методом диференціальної фотометрії визначено кількісний склад металоорганічного осаду, одержаного електролізом із розчину 0.1 М CuSO<sub>4</sub>, 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.2 М акрилової кислоти. Показано, що осад містить комплекси Купруму у кількості 15% (мас.). Для визначення гранулометричного складу порошків було проведено дисперсійний та мікроскопічний аналіз, у ході якого визначено, що мікропорошок, отриманий у результаті механічного подрібнення мідь-акрилатного осаду, є більш дрібнозернистим та однорідним у порівнянні з промисловим та хімічно отриманим (цементацією цинком) порошками міді. Мікробіологічні дослідження з використанням клінічного штаму мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* показали, що отриманий мідь-акрилатний мікропорошок має бактеріостатичну та бактерицидну дію. Причому, на відміну від промислового та хімічно отриманого порошків, пригнічення життєдіяльності бактерій при взаємодії з суспензією металорганічного осаду відбувається з перших хвилин експозиції. Такий ефект пов'язаний з особливою будовою мідь-акрилатного порошку.

*Ключові слова:* мікропорошок; мідь; акрилова кислота; мікробіологічна активність.

## МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ КАТОДНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Виктор Ф. Варгалюк, Владимир А. Полонский, \* Ольга С. Стец, Надежда В. Стец, Анатолий И. Щукин  
*Днепрпетровский национальный университет имени Олеса Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепрпетровск 49010, Украина*

### Аннотация

Методом дифференциальной фотометрии определен количественный состав металлоорганического осадка, полученного электролизом из раствора 0.1 М CuSO<sub>4</sub>, 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.2 М акриловой кислоты. Показано, что осадок содержит комплексы меди в количестве 15% (масс.). Для определения гранулометрического состава порошков

\* Corresponding author: Tel.: +38097 516 95 08; e-mail address: [chem.lab401@gmail.com](mailto:chem.lab401@gmail.com)

були проведені дисперсійний і мікроскопічний аналізи, в ході яких було встановлено, що мікропорошок, отриманий в результаті механічного измельчення металлорганічного осадка, більш мелкозернистий і однорідний по порівнянню з промисловим і хімічно отриманим (цементацией цинком) порошком міді. Мікробіологічні дослідження з використанням клінічного штаму мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* показали, що отриманий медь-акрилатний мікропорошок має бактериостатичне і бактерицидне дію. Крім того, в відміння від промислового і хімічно отриманого порошків, пригнічення життєдіяльності бактерій при взаємодії з суспензією металлорганічного осадка відбувається з перших хвилин експозиції. Такого ефекту зв'язано з особливим будовою медь-акрилатного порошка.

*Ключові слова:* мікропорошок; медь; акрилова кислота; мікробіологічна активність.

## Вступ

Унікальна структура ультрамікро- та нанодисперсних порошків надає їм ряд нових властивостей у порівнянні зі звичайними матеріалами. Зокрема, встановлено, що мікродисперсні порошки металів виявляють більшу мікробіологічну активність порівняно з компактним металом [1].

За рахунок *дп-рп*-зв'язування акрилова кислота (АК) здатна утворювати з атомами *d*-металів хімічно стійкі структури в широкому діапазоні ступенів окиснення центрального атома, насамперед – у нульовому ступені окиснення [2–4], і таким чином виступати в якості стабілізатору нанорозмірних елементів металеві фази, що є важливим для цілеспрямованого формування ультрамікродисперсій металів. У попередніх дослідженнях виявлено, що до складу гальванічних осадів міді, отриманих із розчинів, що містять акрилову кислоту, включається значна кількість органічного компонента [5]. В результаті цього осади мають більш дрібнозернисту структуру, є напруженими та погано зчепленими з поверхнею підложки. Такі осади легко переводяться у порошкоподібний стан [6].

Метою даної роботи було визначення структури, складу та мікробіологічної активності гальванічного мідного мікропорошку, отриманого у присутності АК. Для порівняння використано зразки промислового порошку марки ПМР-1 [7] та порошку міді, отриманого шляхом цементации цинком із розчину купрум(II) сульфату.

## Методика дослідження

Гальванічний порошок отримували наступним чином. Осадження міді проводили в гальваностатичних умовах при катодній густині струму  $2 \text{ мА/см}^2$  з робочого розчину, що містив  $0.1 \text{ моль/л CuSO}_4$ ,  $1.0 \text{ моль/л H}_2\text{SO}_4$  та  $0.2 \text{ моль/л}$  акрилової кислоти (АК). Електроосадження проводили на електродах із нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т (площа  $6 \text{ см}^2$ ). Допоміжні електроди – мідні. Отримані

мідні осади були напруженими та погано зчепленими з основою. Вони легко відокремлювалися від електроду та переводилися у порошкоподібний стан шляхом механічного подрібнення. Для запобігання окисненню підготовлений таким чином порошок оброблявся  $0.5\%$  спиртовим розчином бензотриазолу [8].

Для отримання порошку міді кваліфікації х.ч. за методикою, наведеною у [9], наважку попередньо просіяного порошку цинку, що не містить домішок, нерозчинних в  $10\%$ -вому розчині хлоридної кислоти, висипали у насичений розчин купрум(II) сульфату до блідо-блакитного кольору розчину. Отриманий мідний осад відділяли від розчину на воронці з фільтром Шотта, промивали спочатку  $10\%$ -вою хлоридною кислотою задля розчинення слідів цинку, потім двічі дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. Після цього порошок на воронці промивали етиловим спиртом задля висушування.

Використовувався  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , очищений за методикою [9]. Інші реактиви мали кваліфікацію «х.ч.». Всі розчини готувалися на двічі дистильованій воді.

Структура мікропорошків визначалась на металографічному мікроскопі МІМ-7 при оптичному збільшенні у 500 разів. Дисперсійний аналіз порошків проведено методом седиментації в гравітаційному полі у  $50\%$  (мас.) водному розчині гліцерину [10].

Аналіз складу гальванічних мідних осадів проводили за допомоги диференціальної фотометрії, що добре підходить для визначення великих кількостей міді [11]. Загальний вміст Купруму визначався за забарвленням аміачного комплексу. Оптичну густину вимірювали за допомоги фотоелектричного концентраційного колориметру КФК-2МП при  $\lambda = 590 \text{ нм}$  у кюветах із товщиною поглинаючого шару  $1 \text{ см}$  відносно найбільш розбавленого розчину. Для побудови калібрувальної кривої точну наважку міді отримували електролітичним осадженням із розчину кулонометру ( $250 \text{ г/л CuSO}_4$ ,  $50 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ ,  $10 \text{ мл/л C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Мідний осад стравлювали у нітратній кислоті та переводили Купрум

у аміачний комплекс 3 М розчином аміаку. Таким чином приготовано концентрований розчин комплексу гексаамінокупрум(II). Розведенням цього розчину готували серію стандартних розчинів.

Бактерицидну та бактериостатичну дію порошків досліджували з використанням клінічного штаму мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* (ATCC25923). Мікробну суспензію добової культури готували на фізіологічному розчині та доводили до концентрації 5 одиниць за стандартом мутності. Наважки мікропорошків ретельно змішували з отриманим розчином до стану однорідної суспензії. З використанням цих розчинів було проведено серію експериментів, у ході яких виявлено граничні концентрації суспензії мідних мікропорошків та мінімальний час контакту, за яких проявляється бартеридна дія.

### Результати та їх обговорення

Попередні дослідження показали, що покриття, отримані у присутності акрилової кислоти, мають у своєму складі, окрім міді, певну частку органічного компонента [5; 12]. На це вказує низка отриманих експериментальних даних. Зокрема, при анодній поляризації мідних осадів, виділених у присутності АК, не весь катодний осад розчиняється, а певна частина його є електрохімічно неактивною. Вміст цього компонента в мідному осаді залежить від густини струму осадження та концентрації АК у розчині. За певних умов осадження електрохімічно неактивною може бути до 20% осадку [5]. Було показано, що акрилова кислота включається у гальванічний осад у вигляді  $\pi$ -комплексів Купруму [12]. Кількість таких комплексних сполук та структура осадку залежить від густини струму електроосадження і співвідношення

концентрацій добавки та катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  у розчині. При цьому формується змішаний осад міді та  $\pi$ -комплексів Купруму, в якому не відбувається утворення останніми окремої фази, а йде накопичення їх у міжкристалітному просторі [6].

На властивості осадів, зокрема, механічні та мікробіологічні, значною мірою впливає вміст органічного компонента, тому актуальним було кількісно визначити масову долю міді у досліджуваних осадах. Для порівняння було використано наважку міді, отриману в аналогічних умовах із електроліту мідного кулометра.

Спираючись на результати попередніх досліджень, було обрано режим осадження, за реалізації якого осад містить максимальну кількість  $\pi$ -комплексів Купруму. Визначено, що загальний вміст Купруму в отриманому металоорганічному осаді складає 92%. Таким чином, розрахований вміст комплексу  $[\text{CuAK}]$  в осаді складає 15%. Той факт, що у структуру мідного осадку включається досить велика кількість  $\pi$ -комплексів Купруму з акриловою кислотою, пояснює крихкість покриття та його напруженість.

Структури механічно переведеного у порошкоподібний стан мідь-акрилатного катодного осадку та використаних для порівняння промислового і хімічно отриманого мідних порошків наведені на рис. 1.

Мідний мікропорошок, отриманий із розчину, що містить акрилову кислоту (рис. 1а), більш однорідний та набагато дрібніший, ніж промисловий та хімічно отриманий порошки (рис. 1б, с). Гальванічний мікропорошок складається з часток, близьких за розміром та формою. На відміну від нього, промисловий порошок складається з більших за розміром та за формою часток. Слід також відзначити, що

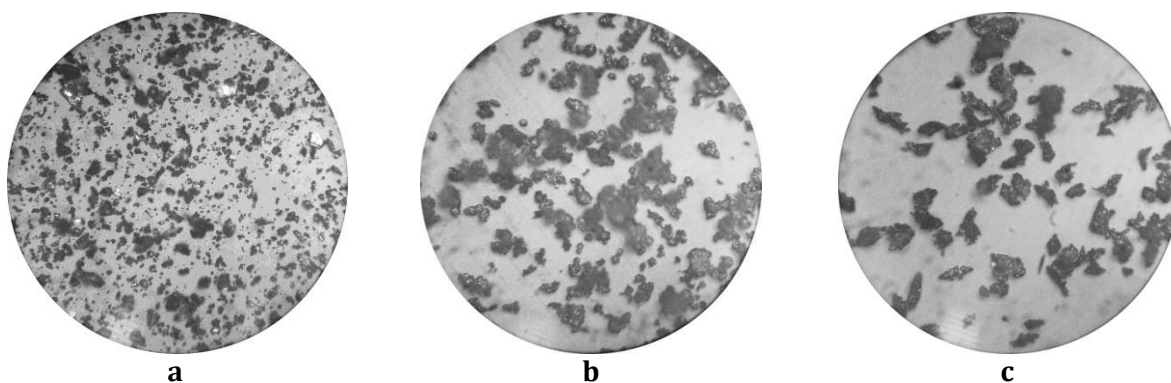
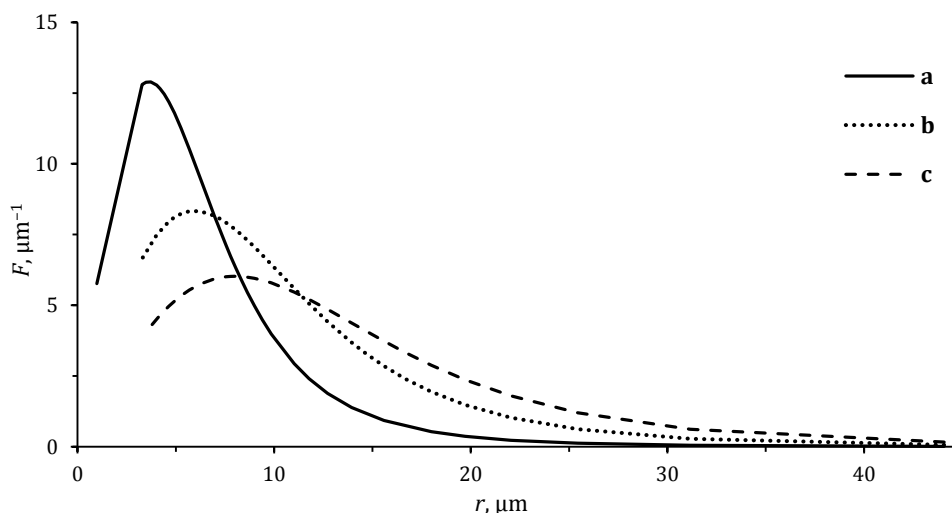


Fig. 1. Powders particles: a – copper-acrylic, b – chemically obtained copper, c – industrial copper (optical magnification  $\times 500$ )  
Рис. 1. Частинки порошків: а – мідь-акрилатного, б – хімічно отриманого, с – ПМР-1 (оптичне збільшення  $\times 500$ )



**Fig. 2. Differential curves of particle size distribution for investigated powders (on y-axis the derivative  $F = \partial Q/\partial r$  is plotted, where  $Q$  is the mass fraction of specify-sized particles):**  
 a – copper-acrylic, b – chemically obtained copper, c – industrial copper.

**Рис. 2. Диференційні криві розподілу часток досліджуваних порошків за розмірами (на вісі ординат відкладено похідну  $F = \partial Q/\partial r$ , де  $Q$  – масова частка частинок певного радіусу):**  
 а – мідь-акрилатний, b – хімічно отриманий, c – ПМР-1.

фізико-механічні властивості порошків дозволяють легко подрібнювати отримані гальванічні мікропорошки. За наявності спеціального обладнання можливо досягти значного ступеня їх дисперсності.

Результати мікроскопічних досліджень підтверджуються відповідними результатами седиментаційного аналізу. З диференційних кривих розподілу часток за розмірами (рис. 2), мікропорошок, отриманий із розчину, що містить АК, більш однорідний, ніж промисловий та хімічно отриманий порошки. Для гальванічного мікропорошку максимум кривої розподілу зсувається, а також зсувається у бік зменшення радіусу часток.

**Size of copper powder particles**

Table

**Розміри часток мікропорошків міді**

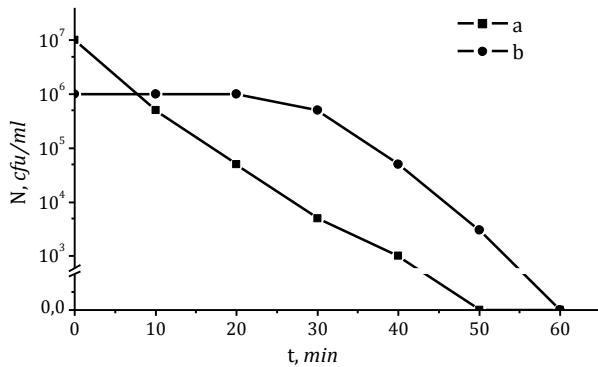
Таблиця

Type of powder (Порошок)	$r_{\min}, \mu\text{m}$	$r_n, \mu\text{m}$	$r_{\max}, \mu\text{m}$
Copper-acrylic (Мідь-акрилатний)	0.6	3.6	24.3
Chemically obtained (Хімічний)	2.5	5.9	40.0
Industrial (Промисловий ПМР-1)	2.6	8.0	53.7

Розраховані розміри часток мідь-акрилатного порошку менші, ніж для промислового та хімічно отриманого порошку (табл.). Так, мінімальний розмір часток мідь-акрилатного порошку майже вчетверо менше, ніж для технічного та хімічно отриманого порошків. У середньому частки мідь-акрилатного порошку вдвічі дрібніші, ніж частки порошку ПМР-1.

Проведені нами мікробіологічні дослідження вказали на виражений бактерицидний та бактериостатичний ефект мікропорошку міді, отриманого у присутності акрилової кислоти. Визначено, що досліджуваний мідь-акрилатний мікропорошок має бактериостатичну дію за будь-яких випробуваних концентрацій. Бактерицидний ефект відмічається для концентрацій від 2 мг/мл та вище при тривалості контакту 30 хв., тоді як для хімічно отриманого порошку мінімальна концентрація, за якої вже спостерігається повний бактерицидний ефект, становить 5 мг/мл.

При динамічних мікробіологічних дослідженнях бактерицидний ефект проявився більш виразно (рис. 3). Криві для хімічно отриманого та промислового порошків виявились практично ідентичними. Мідь-акрилатний мікропорошок пригнічує життєдіяльність бактерій починаючи уже з перших хвилин контакту, на порядок скорочуючи число життєздатних одиниць кожні 10 хв. Тоді як хімічно отриманий та промисловий порошки до 30 хв. контакту проявляють лише бактериостатичну дію, затримуючи процеси розмноження бактерій та ріст колоній. Час контакту, за якого досліджені порошки проявляють повну бактерицидну дію, складає: для мідь-акрилатного мікропорошку – 50 хв., для хімічно отриманого і технічного – 60 хв. Поведінка мідь-акрилатного порошку в порівнянні з порошками хімічно чистої міді нашттовує на висновок, що вивільнення іонів Купруму у вигляді акрилатних комплексів



**Fig. 3. Dependence of the number of colony forming units from exposure time for the investigated powders: a - copper-acrylic, b - industrial copper.**

**Рис. 3. Залежність кількості колонієутворюючих одиниць мікроорганізму від часу експозиції для досліджуваних порошоків: а - мідь-акрилатний, б - ПМР-1.**

відбувається без протікання попередніх реакцій, тоді як для вивільнення іонів з поверхні чистої міді потрібна дія зовнішніх реагентів (вода, розчини солей, кисень повітря) та проходження хімічних реакцій. Таким чином, в останньому випадку для накопичення достатньої кількості іонів Купруму потрібен більший проміжок часу. Той факт, що бактерицидний ефект дослідженого мідь-акрилатного порошку проявляється вже з перших хвилин контакту в поєднанні з нерозчинністю цього порошку у воді, на нашу думку, відкриває перспективи його застосування в якості бактерицидного агента швидкої дії.

### Бібліографічні посилання

- [1] Interaction of silver nanoparticles with HIV-1 / J.L. Elechiguerra, J. Burt, J. Morones et. al. // J. Nanobiotechnology. – 2005. Т. 3. Режим доступу <http://www.jnanobiotechnology.com/content/pdf/1477-3155-3-6.pdf>
- [2] Варгальюк, В. Ф. Квантово-хімічне дослідження впливу олефінових сполук на процес електровідновлення йонів Купруму / В. Ф. Варгальюк, В. А. Полонський, О. С. Орленко // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 399–400: Хімія. – Чернівці: Рута, 2008. – С. 183–185.
- [3] Fisher, E. Metal π-complexes / Fisher, E., Werner G. – New York: Elsevier publ., 1968 – 264 p.
- [4] Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон; пер. с англ. М. Н. Варгофатика. – М.: Мир, 1969. – Ч. 3. – 592 с. – Библиогр.: С. 311–326.
- [5] Електрохімічне формування та властивості мідних осадів, отриманих у присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгальюк, В. А. Полонський, Н. В. Стець, О. С. Орленко // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Серія Хімія. – 2011 – Т. 19, вип. 17. – С. 13–17.
- [6] Варгальюк, В. Ф. Властивості мідних мікропорошків, електроосаджених із сульфатних розчинів, що містять акрилову кислоту чи акриламід / В. Ф. Варгальюк, В. А. Полонський, О. С. Стець // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Серія Хімія. – 2013 – Т. 21, вип. 20. – С. 90–96.

- [7] Порошок медный электролитический: ГОСТ 4960-75 – ГОСТ 4960-75. – [Действителен с 1977-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1975. – 12 с. – (Государственный стандарт СССР).
- [8] Пат. 56876 Україна, МПК7 C25C5/02. Спосіб одержання мідного порошку / Внуків О. О., Чигиринець О. Е., Рослик І. Г., Гальченко Г. Ю., Кабацька В. В. (Україна); заявник та патентовласник Національна металургійна академія України (Україна). – № 201009579; заявл. 30.07.10; опубл. 03.12.10, Бюл. № 2. – 2 с.
- [9] Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов – М.: Химия, 1974. – С. 237.
- [10] Ходаков, Г. С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Ю. П. Юдкин, Г. С. Ходаков – М.: Химия, 1981. – С. 51.
- [11] Малкина, Т. Г. Определение больших количеств меди методом дифференциальной фотометрии / Т. Г. Малкина, В. Н. Подчайнова // Журн. аналит. химии. – 1964. – Т. 19. №6. – С. 668–670.
- [12] Варгальюк, В. Ф. Структура та властивості мідних покриттів, електроосадження із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акрил амід / В. Ф. Варгальюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв // Укр. хім. журн. – 2013. – Т. 79. – №3. – С. 51–58

### References

- [1] Elechiguerra, J. L., Burt, J. L., Morones, J. R., Camacho-Bragado A., Gao X., Lara H. H., Yacaman M. J. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. J. Nanobiotechnology, 2005, 3:6.
- [2] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Orlenko, O. S. Quantum chemical study on the impact of olefin compounds electroreduction process copper ions. Nauk. Visn. Chern. Univ.: Khim, 2008, no. 399–400, p. 183–185. [in Ukrainian]
- [3] Fisher, E., Werner, G. Metal π-Complexes. New York: Elsevier publ. 1968, 264 p.
- [4] Cotton, A. Wilkinson, G. Advanced Inorganic Chemistry, 1969, V. 3, 593 p.
- [5] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, N. V., Orlenko, O. S. Electrochemical formation and properties of copper precipitates obtained in the presence of acrylic acid. Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim., 2011, vol. 19, no. 17, p. 13–17. [in Ukrainian]
- [6] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S. Properties micron copper electrodeposited from sulfate solutions containing acrylic acid or acrylamide. Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim., 2013, vol. 21, no. 20, p. 90–96. [in Ukrainian]
- [7] Electrolytic copper powder. Specifications. GOST (USSR standard) 4960-75, IPK Izdatelstvo standartov, 1975, 12 p. [in Russian]
- [8] Vnukov, O. O., Chyhyrynets', O. E., Roslyk, I. H., Halchenko, H. Yu., Kabatska V. V. Ukraine Patent no. 56876, 2010. [in Ukrainian]
- [9] Karyakyn, Yu. V., Anhelov I. I. Pure chemical substances. 1974, p. 237. [in Russian]
- [10] Hodakov, G. S., Yudkin, Y. P. Sedimentation analysis of superfine systems. 1981, p. 51. [in Russian]
- [11] Malkina, T. G., Podchajnova, V. H. Definition of large amounts of copper by differential photometry. Zh. Anal. Khim., 1964, vol. 19, no. 6, p. 668–670. [in Russian]
- [12] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Balalayev, O. K. Structure and properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions containing acrylic acid and acrylic amide. Ukr. Chem. J., 2013, vol. 79, no. 3, p. 51–58. [in Ukrainian]