

УДК 549.67 + 544.726 + 546.561

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.155>

**Оксана ДЕМЧИНА¹, Галина ХОВАНЕЦЬ¹, Тетяна ПОКИНЬБРОДА¹,
Наталя КОРЕЦЬКА¹, Андрій ФЕДОРЧУК¹, Павло ЛЮТИЙ²,
Мар'яна ШЕПІДА², Андрій КИЦЯ¹**

КАТАЛІТИЧНА ТА АНТИМІКРОБНА АКТИВНІСТЬ НАНОЧАСТИНОК Cu_2O , ІМОБІЛІЗОВАНИХ НА ЦЕОЛІТНІЙ МАТРИЦІ

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: demchynaoksana@ukr.net

²Національний університет “Львівська політехніка”
вул. Ст. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Досліджено адсорбцію іонів міді синтетичним цеолітом марки Na-A з метою оптимізації умов синтезу метал-цеолітних нанокмполімерів. З'ясовано, що ізотерма адсорбції іонів Cu^{2+} описується рівнянням Ленгмюра, а іонообмінна ємність цеоліту становить 1 ммоль/г. Наночастинки Cu_2O отримували відновленням адсорбованих цеолітом іонів Cu^{2+} глюкозою у лужному середовищі. З використанням методів сканівної електронної мікроскопії (СЕМ), X-променевої енергодисперсійної спектроскопії та порошкової дифракції X-променів підтверджено, що отримані наночастинки рівномірно розподілені на поверхні носія, а їхній розмір становить 20–50 нм. На прикладі реакції окиснення метиленового синього пероксидом водню досліджена каталітична активність отриманого композита і розраховано ефективну константу швидкості процесу. Продемонстровано, що наночастинки міді, імобілізовані на поверхні цеоліту, виявляють фунгіцидну дію стосовно патогенів *Candida utilis*, *Aspergillus niger* та антибактеріальну дію щодо *Staphylococcus aureus*.

Ключові слова: нанокмполімер, Zeolite- Cu_2O , адсорбція, система Фентона, антимікробна активність.

Вступ

Останнім часом нанотехнології посідають важливе місце у розробці інноваційних матеріалів з новими унікальними властивостями для застосування їх у різних галузях: від промисловості та сільського господарства до охорони здоров'я [1]. Науковий прогрес в області хімії дав нові можливості в галузі технології синтезу специфічних наночастинок. Підвищений інтерес до вивчення наночастинок різних металів та їхніх оксидів зумовлений поліфункціональними (якісно та кількісно новими) характеристиками наночастинок, що кардинально відрізняються від

мікрочастинок, тому мають широке застосування, зокрема в технологіях очищення води. Останніми роками для очищення стічних вод із стійкими органічними забрудненнями активно застосовують вдосконалені процеси окиснення (Advanced Oxidation Processes – AOP). В цих процесах для деградації різних розчинених у воді органічних сполук використовують утворені *in situ* активні окисні радикали. Серед них найпоширенішими є процес Фентона, в якому окиснення органічних сполук відбувається пероксидними радикалами, що утворюються внаслідок каталітичного розкладу H_2O_2 . Проведені дослідження довели, що процес окиснення Фентона є не тільки ефективним методом у видаленні багатьох небезпечних органічних забруднювачів із стічних вод, а й найбільш перспективним з аспекту економічної ефективності та простоти експлуатації [2].

Основою процесу Фентона є окисно-відновний цикл металів змінної валентності, таких як $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ тощо, що використовується як каталізатор для одержання реакційноздатних радикалів з H_2O_2 . Висока реакційна здатність Cu щодо H_2O_2 , швидка кінетика утворення активних форм кисню порівняно з Fe, а також низька вартість та екологічність призвели до розробки великої кількості каталітичних фентонівських систем на її основі та використанню як розчинних сполук міді, та мікро- або наночастинок на їхній основі [3–5]. Існує два ступені окиснення міді, а саме одновалентний (Cu^+) і двовалентний (Cu^{2+}), які можуть реагувати з H_2O_2 з утворенням радикалів OH^\bullet . Однак мідь має особливу властивість, яка робить її навіть кращою каталітичною речовиною порівняно з залізом – здатністю утворювати тимчасові комплекси з продуктами окиснення та швидко взаємне перетворення Cu^+ у Cu^{2+} і навпаки. Продукти окиснення не утворюють постійних комплексів з міддю, тому активні центри залишаються доступними для безперервного каталітичного циклу [3]. Крім того, наночастинок на основі міді характеризуються досить високими антимікробними властивостями [6–8]. Таке поєднання каталітичних і антимікробних властивостей дає змогу розглядати наноструктури на основі міді як перспективний матеріал для комплексних технологій очищення стічних і природних вод.

Однак однією з основних перешкод широкого застосування наночастинок металів у промисловості поряд з високою собівартістю наночастинок є складність їх виділення з реакційних сумішей для повторного використання. Для вирішення такої проблеми активно досліджують різноманітні композитні матеріали, в яких наночастинок металів є іммобілізовані на поверхні інертних наповнювачів, що допомагає отримувати порівняно дешеві й ефективні матеріали зі збереженням унікальних властивостей наночастинок. Впродовж останніх десятиріч предметом вивчення багатьох дослідників є нанокompозити на основі природних і синтетичних цеолітів, які характеризуватися високою питомою поверхнею, і є стійкими до дії агресивного середовища [9–13]. Композити на основі цеоліту та наночастинок металів можуть знайти широке застосування в медицині [14], харчовій промисловості [15], як каталізатори різних процесів [16–18], сорбенти [19–21], для виробництва сенсорів [22] тощо. Водночас для підвищення ефективності композитного матеріалу, металеві наночастинок повинні рівномірно розподілятися на їхній поверхні, а тому дослідження впливу умов синтезу нанокompозитів на їх структуру і властивості є актуальним завданням. Мета нашої праці – дослідити адсорбцію йонів міді синтетичним цеолітом з подальшим їх відновленням глюкозою в лужному середовищі для оптимізації умов синтезу

метал-цеолітних нанокompозитів і вивчити фізико-хімічні, каталітичні та антимікробні властивості отриманих наноструктур.

ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вихідними речовинами для синтезу композита Zeolite- Cu_2O слугували: цеоліт (NaA , $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, “Система оптимум”), мідь сірчанокисла 5-вод. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, “Сфера Сім”, “ч.”), глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, “Сфера Сім”, “харч.”). Для визначення каталітичних властивостей нанокompозита у системі Фентона використовували як модельний органічний забруднювач стічної води барвник метиленовий синій (МС, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, “Сфера Сім”, “х.ч.”) та як окиснювач пероксид водню (H_2O_2 , 35%, “Сфера Сім”, “мед.”). Тест-культури грибів (*Aspergillus niger*), анаморфних дріжджів (*Candida utilis*) і бактерій (*Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*) для дослідження антимікробних властивостей Zeolite- Cu_2O отримані з колекції умовних патогенів кафедри ТБСФБ НУ “Львівська політехніка”.

Адсорбцію йонів міді цеолітом NaA досліджували за 20°C в скляному реакторі, обладнаному магнітною мішалкою за методом прямої потенціометрії з використанням іонселективного електрода “ЕЛІС-131 Cu”. Електродом порівняння слугував насичений хлор срібний електрод, під’єднаний через сольовий місток, наповнений 1 М розчином KNO_3 в агар-агарі.

Композит Zeolite- Cu_2O отримували відновленням адсорбованих цеолітом іонів Cu^{2+} глюкозою за $\text{pH}=12$ за 95°C .

Морфологію та елементний склад Zeolite- Cu_2O досліджували з використанням сканівного електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP із системою спектрального мікроаналізу INCA Energy 350.

Фазовий склад отриманих наночастинок досліджували методом порошкової дифракції X-променів з використанням X-променевого порошкового дифрактометра Aeris-Malvern Panalytical (Cu-K α випромінювання). Отримані дані аналізували повнопрофільним уточненням за методом Рітвельда з використанням програмного пакета WinCSD [23].

Дослідження каталітичної активності синтезованого композита Zeolite- Cu_2O проводили у системі Фентона на водному розчині барвника метиленового синього, де окиснювачем є пероксид водню. Адсорбційну активність нанокompозита досліджували аналогічно без додавання H_2O_2 . Приготування водного розчину МС проводили розчиненням визначеної кількості барвника у дистильованій воді за методикою, описаною в [24]. Зміну концентрації барвника МС у реакційній системі визначали спектрофотометричним методом за величиною оптичної густини розчину у скляній кюветі з товщиною шару 1 см при довжині хвилі 620 нм з використанням спектрофотометра Spekol 11. Ступінь каталітичної деструкції / адсорбції (Р) метиленового синього розраховували за формулою

$$P = \frac{E_0 - E}{E_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де E_0 – початкова оптична густина розчину; E – поточне значення оптичної густини розчину.

Визначення антимікробної активності досліджуваного композита щодо тестових мікроорганізмів проводили методом дифузії в агар у нашій модифікації [25]. Для цього до наважки препарату додавали дистильовану воду для досягнення визначеної концентрації та, відповідно, поживне середовище для росту грибів, дріжджів (агаризоване картопляно-глюкозне середовище) чи бактерій (м'ясо-

пептонний агар). Приготовані таким способом зразки автоклаували (20 хв, 121°C, 1,2 атм) та розливали в стерильні чашки Петрі. На застигле середовище наносили суспензію мікроорганізмів у фізіологічному розчині, що за каламутністю відповідала стандарту Макфарланда 0,5, після чого термостатували упродовж 3–5 діб за 30°C. Про наявність антимікробної дії свідчила відсутність росту мікроорганізмів на чашках Петрі порівняно з контролем. Як контроль використовували чашки Петрі з відповідним поживним середовищем без внесення у нього композита, який засівали аналогічним способом.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Синтез нанокompозита Zeolite–Cu₂O

Зважаючи на структуру та природу алюмосилікатів, адсорбцію йонів міді цеолітом можна записати як іонообмінну реакцію



Відповідно, для аналізу ізотерми адсорбції Cu²⁺ (рис. 1) використано рівняння Ленгмюра [26]

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3)$$

або

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K C}, \quad (4)$$

де C – рівноважна концентрація йонів Cu²⁺ (моль/л); A – рівноважна кількість адсорбованих йонів Cu²⁺ (моль/г); A_{∞} – адсорбційна ємність цеоліту; K – константа адсорбційної рівноваги.

Виявлено, що досліджуваний зразок цеоліту характеризується високою йонообмінною ємністю (значення $A_{\infty} = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ моль/г, $K = 11400 \pm 300$ (моль/л)⁻¹ розраховані за лінеаризованим рівнянням Ленгмюра (4)).

Після відновлення осаду глюкозою досліджено морфологію, елементний і фазовий склад отриманого нанокompозита. Утворення Cu₂O підтверджено методом порошкової дифракції X-променів (рис. 2). За рівнянням Шерера (5) [27] розраховано розмір кристалітів Cu₂O, який становить 20 нм

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (5)$$

де β – ширина рефлексу на половині його висоти; K – коефіцієнт форми частинки; L – середній розмір кристалітів; λ – довжина хвилі X-випромінювання; θ – кут дифракції.

З використанням СЕМ підтверджено (рис. 3), що на поверхні цеоліту Cu₂O рівномірно кристалізується у вигляді агломератів розміром 100–150 нм, а зважаючи на аналіз X-променевої дифрактограми, можна припустити, що такі агломерати складаються з частинок розміром 20 нм. Водночас експериментально визначений вміст міді (табл. 1) дещо перевищує теоретично розрахований за значенням A_{∞} (7 % мас.), що можна пояснити вищою концентрацією Cu в приповерхневому шарі цеоліту.

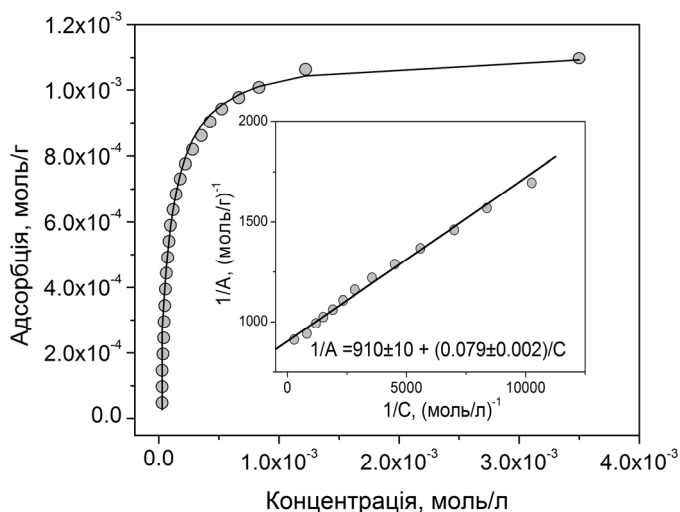


Рис. 1. Ізотерма адсорбції йонів міді цеолітом.

Точки – експериментальна, лінії – розрахована за рівнянням (2).

Вставка: лінійна анаморфоза ізотерми адсорбції в координатах рівняння (4).

Fig. 1. Isotherm of copper ion adsorption by zeolite.

Points – experimental, lines – calculated using equation (2).

Inset: linear anamorphosis of the adsorption isotherm in the coordinates of equation (4).

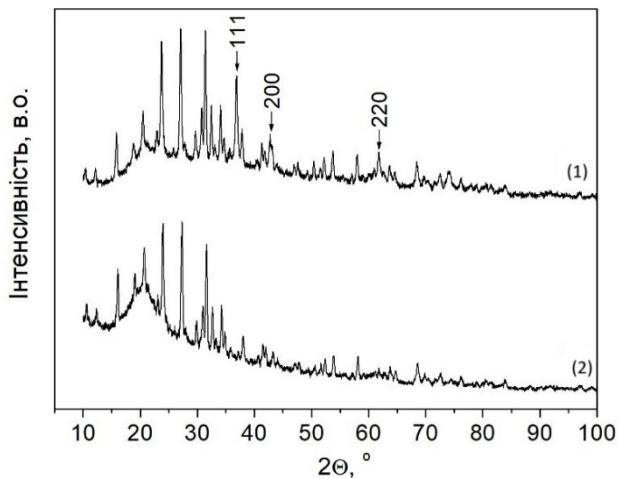


Рис. 2. Дифрактограми нанокompозита Zeolite- Cu_2O (1) та вихідного цеоліту (2). Стрілками позначені піки, які відповідають Cu_2O .

Fig. 2. Diffraction patterns of the Zeolite- Cu_2O nanocomposite (1) and the original zeolite (2).

The arrows indicate the peaks corresponding to Cu_2O .

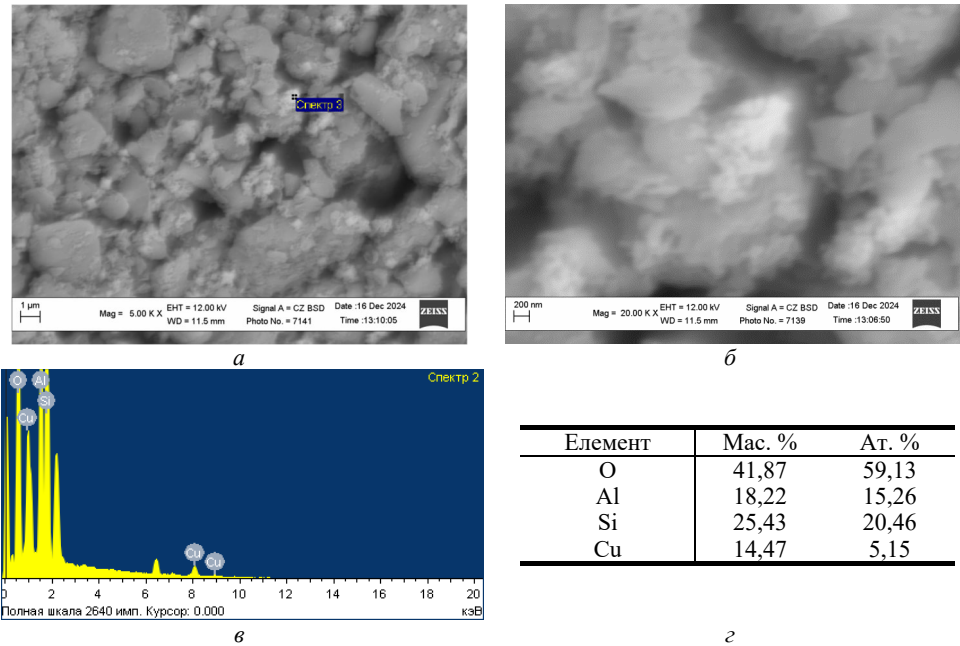


Рис. 3. СЕМ-зображення (а, б) композита Zeolite–Cu₂O; ED-спектр (в) та результати елементного аналізу (г) точки на рис. 2, а.

Fig. 3. SEM images (a, b) of the Zeolite–Cu₂O composite; ED spectrum (c) and elemental analysis results (d) of the point in Fig. 2, a.

Таблиця 1

Елементний склад композита Zeolite–Cu₂O

Table 1

Element composition of the Zeolite–Cu ₂ O composite		
Елемент	% мол.	% мас.
Cu	4,14	11,93
Si	22,19	28,29
Al	12,62	15,46
O	61,05	44,33

З'ясовано (рис. 3а), що на поверхні цеоліту Cu₂O кристалізується у вигляді агломератів розміром 100–150 нм. Водночас експериментально визначений вміст міді (табл. 1) дещо перевищує теоретично розрахований за значенням A_{∞} (7 % мас.), що можна пояснити тим, що Cu₂O локалізований на поверхні цеоліту.

Каталітична та адсорбційна активності композита Zeolite–Cu₂O

Каталітичну активність зразка нанокompозиту Zeolite–Cu₂O досліджували в процесі окиснення метиленового синього пероксидом водню. Також для порівняння

досліджено адсорбцію МС зразком Zeolite- Cu_2O (рис. 4) за відсутності перексиду водню.

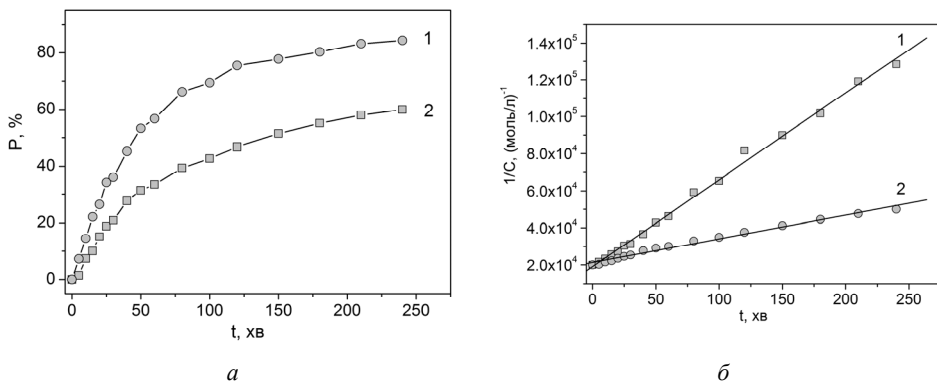


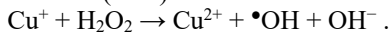
Рис. 4. Кінетичні криві окиснення (1) та адсорбції (2) МС на композиті Zeolite- Cu_2O (а) і відповідні лінійні залежності зворотної концентрації від часу (б) при $C_{\text{MB}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Fig. 4. Kinetic curves of oxidation (1) and adsorption (2) of MB on the Zeolite- Cu_2O (a) and the corresponding linear dependences of the inverse concentration on time (b) composite at $C_{\text{MB}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Виявлено, що каталітичне окиснення та адсорбція барвника метиленового синього нанокompозитом описуються кінетичними рівняннями реакції другого порядку (рис. 4, б). За експериментальними даними визначено константи швидкості таких процесів і з'ясовано, що для процесу окиснення константа швидкості дорівнює $k_1 = 5 \cdot 10^2$ л/(моль·хв), а для процесу адсорбції – $k_2 = 1 \cdot 10^2$ л/(моль·хв), тобто отриманий композит виявляє досить високу каталітичну активність.

Згідно з [3] можливим є такий механізм реакції Фентона, який передбачає розкладання перексиду водню (H_2O_2) за допомогою йонів міді (Cu^+) з утворенням гідроксильних радикалів ($\bullet\text{OH}$), які є сильними окиснювачами й окиснюють органічні речовини, що забруднюють воду:

1. Ініціація (взаємодія H_2O_2 з іонами Cu^+). Іони міді Cu^+ взаємодіють з перексидом водню (H_2O_2), розкладаючи його і утворюючи гідроксильні радикали $\bullet\text{OH}$ і йони (OH^-):



2. Окислення органічних речовин (вільний радикал). Гідроксильні радикали ($\bullet\text{OH}$) – сильні окиснювачі, які агресивно окиснюють органічні речовини, перетворюючи їх на більш стабільні продукти, як-от вуглекислий газ (CO_2) і воду (H_2O) та можуть бути легко видалені.

3. Відновлення Cu^{2+} (циклічний процес). Іони міді Cu^{2+} відновлюються в Cu^+ , що дає змогу циклічно повторювати реакції та утворювати додаткові $\bullet\text{OH}$.

Такі нанокompозитні матеріали мають хороші перспективи щодо їх практичного використання у системах очищення стічних вод промислового та побутового призначення завдяки хорошим каталітичним і адсорбційним властивостям, простоті синтезу (однотадійна технологія) порівняно з багат шаровими композитами на основі оксиду міді [4–5, 24].

Антимікробна активність композита Zeolite–Cu₂O

Досліджено антимікробну активність нанокompозита Zeolite–Cu₂O щодо тест-культур грибів (*A. niger*), анаморфних дріжджів (*C. utilis*) і бактерій (*E. coli*, та *S. aureus*) (рис. 5–8).

Підтверджено, що синтезований композит Zeolite–Cu₂O володіє антимікробними властивостями за різних концентрацій (табл. 2). Найефективніше інгібувався ріст *Candida utilis* (від 2 г/л), *Staphylococcus aureus* (від 4 г/л) та *Aspergillus niger* (від 6 г/л). Водночас вплив композита на тест-культуру *Escherichia coli* був помічений лише у концентраціях, вищих за 20 г/л.

Таблиця 2

Антимікробна активність нанокompозитів, визначена за методом прямого внесення препарату в поживне середовище

Table 2

Antimicrobial activity of nanocomposites determined by the method of direct introduction of the drug into the nutrient medium

Концентрація препарату, г/л										
0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20
<i>E. coli</i>										
+	+	+	+	+	+	+	+	+	10	0
<i>Staphylococcus aureus</i>										
+	+	40	5	0	0	0	0	0	0	0
<i>Candida utilis</i>										
65	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Aspergillus niger</i>										
+	+	+	+	+	+	0	0	0	0	0

“+” - суцільний ріст.

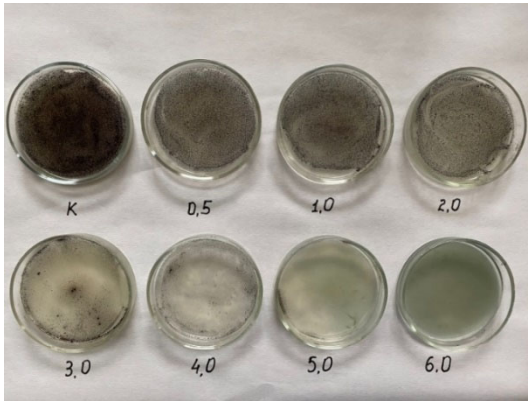


Рис. 5. Ріст *A. niger* за дії препарату на картопляно-глюкозному агарі.
К – контроль. 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 – концентрації препарату, г/л.
Fig. 5. Growth of *A. niger* under the action of the drug on potato dextrose agar.
K – control. 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 – drug concentrations, g/L.

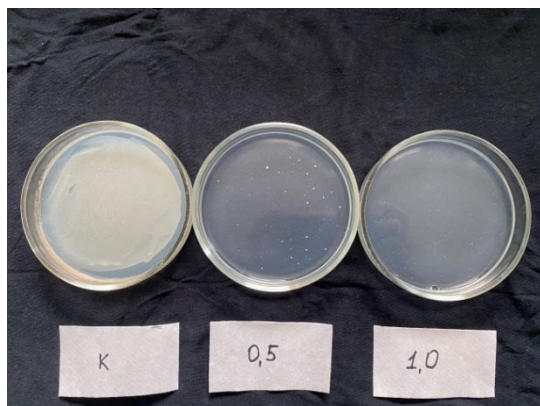


Рис. 6. Ріст *C. utilis* за дії препарату на картопляно-глюкозному агарі.

К – контроль. 0,5, 1,0 – концентрації препарату, г/л.

Fig. 6. Growth of *C. utilis* under the action of the drug on potato dextrose agar.

К – control. 0.5, 1.0 – drug concentrations, g/L.

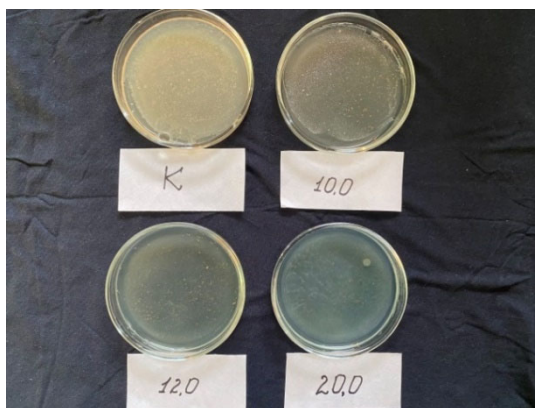


Рис. 7. Ріст *E. coli* за дії препарату на поживному агарі.

К – контроль. 10,0, 12,0, 20,0 – концентрації препарату, г/л.

Fig. 7. Growth of *E. coli* under the action of the drug on nutrient agar.

К – control. 10.0, 12.0, 20.0 – drug concentrations, g/L.

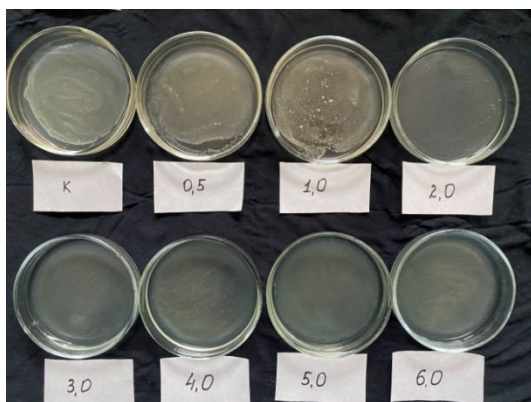


Рис. 8. Ріст *S. aureus* за дії препарату на поживному агарі.

К – контроль. 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 6,0 – концентрації препарату, г/л.

Fig. 8. Growth of *S. aureus* under the action of the drug on nutrient agar.

К – control. 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0 – drug concentrations, g/L.

ВИСНОВКИ

Синтезовані наночастинки оксиду міді (I), імобілізовані на цеолітній матриці, і досліджено їхню каталітичну активність у системі Фентона на моделі барвника метиленового синього як органічного забруднювача стічних вод. Виявлено, що нанокompозит Zeolite–Cu₂O виявляє високу каталітичну ефективність і приводить до повної деструкції барвника МС (ступінь деструкції досягає понад 98 %). Досліджені антимікробні властивості композита Zeolite–Cu₂O і продемонстрували, що він виявляє антибактеріальну дію щодо *Staphylococcus aureus* від 4 г/л, *Escherichia coli* від 20 г/л та фунгіцидну дію щодо *Candida utilis* від 2 г/л і *Aspergillus niger* від 6 г/л. Отже, синтезований композит Zeolite–Cu₂O може бути використаний як перспективний матеріал у комплексних системах очищення стічних та/або природних вод.

Подяка

Автори висловлюють подяку д-ру тех. наук, ст. досл. **Василію Винару** за сприяння в проведенні досліджень на експериментальній базі “Центру електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу” при ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України.

ЛІТЕРАТУРА

1. Androshchuk H. O., Yamchuk A. V., Berezhnyak N. V., Kvasha T. K., Musina L. A., Novitska H. V. Nanotechnology in the XXI century: strategic priorities and market approaches to implementation. Kyiv: UkrINTEI, 2011. 272 p. (in Ukrainian).
2. Xu M., Wu C., Zhou Y. Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment. In book: Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects. Ch. 4. IntechOpen Ltd, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90256>.

3. Hussain S., Aneggi E., Goi D. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2021. Vol. 19. P. 2405–2424. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z>.
4. Makido O., Khovanets' G., Kochubei V., Yevchuk I. Nanostructured Magnetically Sensitive Catalysts for the Fenton System: Obtaining, Research, Application. *Chem. Chem. Techn.* 2022. Vol. 16(2). P. 227–236. <https://doi.org/10.23939/chcht16.02.227>.
5. Medvedevskiykh Y., Makido O., Khovanets' G., Karpenko O., Pokynbroda T., Yevchuk I., Kurylets O. Investigation of the Adsorption Properties of a New Composite Catalyst for the Fenton System. *Chem. Chem. Technol.* 2024. Vol. 18(4). P. 474–484. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.474>.
6. Stoimenov P. K., Klinger R. L., Marchin G. L., Klabunde K. J. Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents. *Langmuir.* 2002. Vol. 18(17). P. 6679–6686. <http://doi.org/10.1021/la0202374>.
7. Chen C. Y., Chiang C. L. Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62(21). P. 3607–3609. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.008>.
8. Santhoshkumar J., Agarwal H., Menon S., Rajeshkumar S., Venkat Kumar S. A Biological Synthesis of Copper Nanoparticles and Its Potential Applications. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 199–221. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00009-5>.
9. Kordala N., Wyszowski M. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules.* 2024. Vol. 29(5). Art. ID: 1069. <https://doi.org/10.3390/molecules29051069>.
10. Hu Z., Han J., Wei Y., Liu Z. Dynamic Evolution of Zeolite Framework and Metal-Zeolite Interface. *ACS Catal.* 2022. Vol. 12(9). P. 5060–5076. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01233>.
11. Xu H., Wu P. New progress in zeolite synthesis and catalysis. *Nat. Sci. Rev.* 2022. Vol. 9(9). Art. ID: nwac045. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwac045>.
12. Chai Y., Dai W., Wu G., Guan N., Li L. Confinement in a Zeolite and Zeolite Catalysis. *Acc. Chem. Res.* 2021. Vol. 54(13). P. 2894–2904. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00274>.
13. Issaabadi Z., Nasrollahzadeh M., Sajadi S. M. Green synthesis of the copper nanoparticles supported on bentonite and investigation of its catalytic activity. *J. Clean. Product.* 2017. Vol. 142(4). P. 3584–3591. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.109>.
14. Shameli K., Ahmad M. B., Zargar M., Yunus W. M. Z. W., Ibrahim N. A. Fabrication of silver nanoparticles doped in the zeolite framework and antibacterial activity. *Int. J. Nanomed.* 2011. Vol. 6. P. 331–341. <https://doi.org/10.2147/IJN.S16964>.
15. Llorens A., Lloret E., Picouet P. A., Trbojevič R., Fernandez A. Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. *Trends Food Sci. Technol.* 2012. Vol. 24(1). P. 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.10.001>.
16. Salavati-Niasari M., Salimi Z., Bazarganipour M., Davar F. Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexane using a novel host (zeolite-Y)/guest (binuclear transition metal complexes) nanocomposite materials. *Inorg. Chim. Acta.* 2009. Vol. 362(10). P. 3715–3724. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.04.028>.
17. Ghanbari D., Sharifi S., Naraghi A., Nabiyouni G. Photo-degradation of azo-dyes by applicable magnetic zeolite Y–Silver– CoFe_2O_4 nanocomposites. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016. Vol. 27(5). P. 5315–5323. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4430-8>.
18. Danish M., Gu X., Lu S., Ahmad A., Naqvi M., Farooq U., Xue Y. Efficient transformation of trichloroethylene activated through sodium percarbonate using heterogeneous zeolite supported nano zero valent iron-copper bimetallic composite. *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 308. P. 396–407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.051>.

19. Dzyazko Yu. S., Rozhdestvenka L. M., Palchik O. V., Kudelko K. O., Yatsenko T. V., Ponomareva L. M. Zeolite-based nanocomposite modified with hydrated iron oxide (III) for removal of heavy metals. *Ukr. Chem. J.* 2022. Vol. 88(3). P. 28–39. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.03.2022.28-39>
20. Aeenjan F., Javanbakht V. Methylene blue removal from aqueous solution by magnetic clinoptilolite/chitosan/EDTA nanocomposite. *Res. Chem. Intermed.* 2018. Vol. 44(2). P. 1459–1483. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3179-x>.
21. Xie J., Wang Z., Wu D., Kong H. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel.* 2014. Vol. 116. P. 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.126>.
22. Kaur B., Srivastava R., Satpati B. Copper nanoparticles decorated polyaniline–zeolite nanocomposite for the nanomolar simultaneous detection of hydrazine and phenylhydrazine. *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6(4). P. 1134–1145. <https://doi.org/10.1039/C5CY01064K>.
23. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. App. Cryst.* 2014. Vol. 47(2). P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.
24. Makido O., Khovanets' G., Kurylets O. Influence of the medium pH on the catalytic activity of the CuO-based catalyst in the Fenton system. *Phys. Chem. Solid St.* 2025. Vol. 26(2). P. 235–239. <https://doi.org/10.15330/pcss.26.2.235-239>.
25. Hudzicki J. Kirby-Bauer disk diffusion susceptibility test protocol. Washington DC: Amer. Soc. Microbiol. 2009. 23 p.
26. Guo X., Wang J. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *J. Molec. Liquids.* 2019. Vol. 296. Art. ID: 111850. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>.
27. Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M. R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World J. Nanosci. Eng.* 2012. Vol. 2. P. 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnjse.2012.23020>.

SUMMARY

**Oksana DEMCHYNA¹, Galyna KHOVANETS¹, Tetyana POKYNBRODA¹, Nataliia KORETSKA¹,
Andrii FEDORCHUK¹, Pavlo LYUTYY², Mariana SHEPIDA², Andriy KYTSYA¹**

CATALYTIC AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF Cu₂O NANOPARTICLES IMMOBILIZED ON ZEOLITE MATRIX

¹*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
of the Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e-mail: demchynaoksana@ukr.net*

²*Lviv Polytechnic National University,
Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

Nanocomposites based on natural and synthetic zeolites and copper, which are characterized by a high specific surface area and are resistant to aggressive environments and successfully combine catalytic and antimicrobial properties, are a promising material for complex technologies for wastewater and/or natural water treatment. The study of various composite materials in which metal nanoparticles are immobilized on the surface of inert fillers allows for the production of relatively cheap and effective materials while preserving the unique properties of nanoparticles. Therefore, the aim of this work was to study the adsorption of copper ions

by synthetic zeolite of the Na-A brand in order to optimize the conditions for the synthesis of metal-zeolite nanocomposites and to study the physicochemical, catalytic and antimicrobial properties of the obtained nanostructures.

Cu_2O nanoparticles were obtained by reducing Cu^{2+} ions adsorbed on zeolite with glucose in an alkaline medium. It was shown that the adsorption isotherm of Cu^{2+} ions is described by the Langmuir equation, and the ion exchange capacity of the zeolite is 1 mmol/g. Using scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray powder diffraction (XRD), it was found that the obtained nanoparticles are evenly distributed on the surface of the carrier, and their size is 20–50 nm. Using the example of the oxidation reaction of methylene blue dye as a model organic pollutant of wastewater by hydrogen peroxide, the catalytic activity of the obtained composite was investigated and the effective rate constant of the process was calculated. It was found that the catalytic oxidation of the MB dye is described by second-order kinetic reaction equations. It has been shown that copper nanoparticles immobilized on the surface of zeolite exhibit fungicidal activity against *Candida utilis*, *Aspergillus niger* and antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*.

Keywords: nanocomposite, Zeolite– Cu_2O , adsorption, Fenton system, antimicrobial activity.

Стаття надійшла: 11.06.2025.
Після доопрацювання: 15.07.2025.
Прийнята до друку: 26.09.2025.