

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI**

**Școala Doctorală a Facultății de Inginerie
Chimică și Protecția Mediului "Cristofor
Simionescu"**



SENZORI VOLTAMETRICI ȘI AMPEROMETRICI PENTRU DETECȚIA POLUANȚILOR EMERGENȚI DIN APĂ

Teză de doctorat – Rezumat extins

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Florica MANEA

Doctorand

Ing. Sorina - Claudia NEGREA

Iași, 2022

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, **16 decembrie 2022**, la ora **11,00** în **Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu”** va avea loc susținerea tezei de doctorat intitulată:

"SENZORI VOLTAMETRICI ȘI AMPEROMETRICI PENTRU DETECȚIA POLUANȚILOR EMERGENȚI DIN APĂ"

elaborată de doamna **NEGREA SORINA-CLAUDIA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof.univ.dr.habil ing. Volf Irina

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

președinte

Prof.univ.dr.habil ing. Manea Florica

Universitatea „Politehnica” din Timișoara

conducător de doctorat

Prof.univ.dr.habil ing. Matei Ecaterina

Universitatea „Politehnica” din București

referent oficial

Dr.habil Mihai Marcela CSII

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași

referent oficial

Prof.univ.dr.ing. Teodosiu Carmen

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

referent oficial

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. **DAN CAȘCAVAL**



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri

În primul rând, aş dori să-mi exprim profunda recunoştinţă, mulţumire şi apreciere Doamnei **Prof. univ. dr. ing. Florica MANEA**, în calitate de conducător de doctorat, pentru sfaturile nepreţuite, sprijinul continuu, motivaţia, dinamismul, viziunea şi răbdarea pe parcursul studiului de cercetare, care a fost mai mult decât mentor pentru mine, a cărei răbdare şi bunăvoinţă, precum şi experienţa academică, mi-au fost de nepreţuit şi m-au inspirat profund.

Doresc să le multumesc şi să-mi exprim recunoştinta fată de membrii comisiei de îndrumare a tezei de doctorat, **Prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu, Conf.dr.ing. George Bârjoveanu, Ş.L.dr.ing. Corina Muşteref** pentru sugestiile, sfaturile şi ideile care au contribuit la clarificarea unor aspecte ştiinţifice dezvoltate în cadrul tezei de doctorat.

Mulţumesc distinşilor referenţi oficiali pentru susţinerea tezei de doctorat, **Prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu** de la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi, **Prof.univ.dr. habil ing. Ecaterina Matei** de la Universitatea POLITEHNICA din Bucureşti, **Cercetător Ştiinţific II dr. habil Marcela Mihai** de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iaşi pentru evaluarea, discuţiile şi ideile care au contribuit la îmbunătăţirea calităţii ştiinţifice a tezei.

Sprijinul informal şi încurajarea multor colegi şi prieteni au fost indispensabile şi aş dori în mod deosebit să le mulţumesc colegilor: **Conf. dr. ing. Raluca Voda, Dr.ing. Sorina Moţoc, Ş.L. dr. ing. Aniela Pop, Dr. ing. Corina Orha, Ing. Lacrima-Crysty Ighian** şi nu în ultimul rând, prietenilor: **Dr. Angreea Gherghel, Elena Gavrilă, Lidia şi Adrian Diaconu**.

Aş dori în special să mulţumesc familiei mele minunate, sunt extrem de recunoscătoare **mamei, tatălui, bunicii, mătuşei şi fratelui**, pentru dragostea, sprijinul, înţelegerea, încurajarea constantă, rugăciunile şi sacrificiile lor în educarea şi formarea profesională. Fără ei acest lucru nu ar fi fost posibil, iar pentru acest succes vreau să-i mulţumesc în primul rând lui DUMNEZEU.

Vă iubesc pe toţi!

Iaşi, 2022

Sorina – Claudia NEGREA

CUPRINS

INTRODUCERE	5
Obiectivele specifice	6
Structura tezei de doctorat.....	7
CAPITOL 1. PARTE TEORETICĂ.....	9
CAPITOL 2. EXPERIMENTAL/ MATERIALE ȘI METODE	14
CAPITOL 3. TESTAREA PRELIMINARĂ A ELECTROZILOR CONVENȚIONALI ȘI NECONVENȚIONALI	18
CAPITOL 4. TESTAREA ELECTROZILOR COMERCIALI CONVENȚIONALI MODIFICAȚI ELECTROCHIMIC CU GRAFEN (GF) ȘI Ag/ Au/ Pt ÎN DETECȚIA ELECTROCHIMICĂ A TETRACICLINEI – POLUANT EMERGENT ÎN APĂ.....	19
CAPITOLUL 5. TESTAREA ȘI APLICAREA ELECTRODULUI DE DIAMANT DOPAT CU BOR MODIFICAT ÎN DEZVOLTAREA UNOR PROCEDEE DE DETECȚIE A UNOR POLUANȚI EMERGENȚI ÎN APĂ	22
CAPITOLUL 6. TESTAREA ȘI APLICAREA UNOR SUBSTRATURI DE ELECTROD MODIFICATE CU MATERIALE PEROVSKITICE ÎN DEZVOLTAREA UNOR PROTOCOALE DE DETECȚIE A UNOR POLUANȚI EMERGENȚI ÎN APĂ.....	34
CAPITOLUL 7. CONCLUZII GENERALE	40
ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ	44

În rezumatul acestei teze de doctorat este prezentat succint studiul de literatură și o parte din rezultatele originale obținute, urmate de concluzii generale și activitatea științifică.

INTRODUCERE

În general, dezvoltarea senzorilor are o dinamică foarte rapidă datorită varietății domeniilor de aplicații în viața cotidiană, și mai ales în industrie. Oricare ar fi tipul de aplicație, caracteristicile senzorilor legate de sensibilitate, limită de detecție, selectivitate, stabilitate, răspuns rapid, durată de viață, acuratețe, repetabilitate, reproductibilitate, stau la baza evaluării acestora, cu accent pe unele dintre ele funcție de cerințele aplicației. Sensorii electrochimici fac parte din categoria senzorilor cu răspuns rapid, cu sensibilitate ridicată și limită de detecție joasă, funcție de caracteristicile morfostructurale și de compoziție a materialului de electrod, care prezintă interes ridicat pentru multe tipuri de aplicații, inclusiv pentru monitorizarea calității mediului, cu precădere, pentru monitorizarea calității apei.

Propunerea și existența categoriei de poluanți emergenți în apă reprezintă un pas important dar încă la fază incipientă în ceea ce privește prevenirea și minimizarea poluării apei și implicit, a managementului resurselor de apă, întrucât sunt multe aspecte necunoscute cu privire la poluanții emergenți, începând chiar cu identificarea/ detecția acestora datorită numărului foarte mare de substanțe, mai mult sau mai puțin cunoscute, prezente în apă în urma activității antropice. De asemenea, prezența lor în apă la concentrații foarte mici, uneori chiar "în urme" constituie o provocare pentru determinarea lor cantitativă, impunându-se dezvoltarea unor metode analitice avansate de determinare.

Din categoria poluanților emergenți, *produsele farmaceutice*, ale căror presiuni asupra ecosistemelor acvatice și asupra organismelor acvatice au fost cercetate de mai bine de 20 de ani în mai multe țări din UE, sunt considerate candidate noi pentru Lista UE a substanțelor prioritare, a cărei revizuire este în curs de desfășurare. Revizuirea listei UE și definirea ulterioară a noilor standarde de calitate a mediului (SCM-uri) pertinente se bazează pe evaluarea riscuri semnificative pentru sănătate sau prin intermediul mediului acvatic, în conformitate cu art. 16 din Directiva cadru pentru apă (DCA). O metodologie simplificată și pragmatică a fost dezvoltată în cadrul strategiei comune de implementare (SCI) a DCA, luând în considerare atât datele de monitorizare, cât și datele de modelare. Printre posibilele produse farmaceutice prioritare, trebuie remarcat faptul că unele substanțe citotoxice/ genotoxice/ reprotoxice (tamoxifen, ciclofosfamidă etc.), estrogeni și hormoni sintetici, sunt deja incluse în Lista indicativă a principalelor poluanți: „Substanțe și preparate sau produsele de descompunere a acestora, care s-a dovedit că posedă proprietăți cancerigene sau mutagene sau proprietăți care pot afecta funcțiile steroidogene, tiroidiene, de reproducere sau alte funcții endocrine în sau prin intermediul mediu acvatic.” Pe de altă parte, includerea produselor farmaceutice cheie în Lista UE de substanțe prioritare se bazează pe o monitorizare amplă a corpurilor de apă, a sedimentelor și a biotei în țările UE, criteriile minime de performanță pentru metodele de analiză chimică în activitățile de monitorizare relevante pentru Directiva-cadru privind apa și Directiva apelor subterane fiind stabilite în Directivă 2009/90/CE (Directiva 2009/90/CE). În plus, utilizarea din ce în ce mai intensă atât a produselor farmaceutice umane, cât și a medicamentelor veterinare (creșterea animalelor și agricultura acvatică) în țările dezvoltate intensifică eliberarea medicamentelor în apă și, prin urmare, a prezenței acestora ca și contaminanți, considerând limitările tehnologiilor exploatate în prezent în stațiile de epurare pentru îndepărtarea și reducerea produselor farmaceutice și a metaboliților acestora. Astfel, în anul 2020 Consiliul UE a aprobat o propunere de revizuire a Directivei Consiliului 98/83/CE, cunoscută și sub denumirea de Directivă privind apa potabilă, actualizând standardele de calitate și incluzând produsele farmaceutice în programul de monitorizare. Deși mai multe țări au solicitat derogări de la Directiva privind apa potabilă, inclusiv Italia, România și Ungaria, probabil nefiind încă pregătite pentru determinarea cantitativă pe scară largă a acestora, care necesită metode analitice avansate, totuși prin

Directiva 2020/2184 se depun eforturi pentru dezvoltarea unor metode cât mai simple, ieftine și precise care să permită determinarea rapidă a produselor farmaceutice.

În acest context, studiile din această teză de doctorat au fost proiectate astfel încât să răspundă provocărilor generate de prezența și determinarea cantitativă a produselor farmaceutice în apă și să actualizeze sau chiar să aducă un aport semnificativ în progresele dezvoltării senzorilor electrochimici prin noile generații de senzori care se bazează pe electrozi modificați sau chiar comerciali funcție de cerințele aplicațiilor.

Studiile realizate în cadrul tezei de doctorat intitulate **"SENZORI VOLTAMETRICI ȘI AMPEROMETRICI PENTRU DETECȚIA POLUANȚILOR EMERGENȚI DIN APĂ"** au ca scop dezvoltarea unor noi senzori electrochimici de tip voltametric și amperometric pentru propunerea unor metodologii de detecție individuală, simultană și/sau selectivă a unor produse farmaceutice din clasa poluanților emergenți din apă, care necesită îmbunătățirea performanțelor electroanalitice legate de sensibilitate ridicată și limita de detecție cât mai joasă.

Acești senzori corelați cu metodologiile dezvoltate ar trebui să aibă o contribuție foarte importantă în dezvoltarea metodelor analitice avansate pentru realizarea unui screening și monitoring al poluanților emergenți în toate corpurile de apă și implicit, în managementul resurselor de apă cu obiective legate de poluanții emergenți.

Obiectivele specifice ale acestei teze de doctorat constau în:

- Evaluarea unor materiale de electrod pe bază de carbon comerciale convenționale și neconvenționale în scopul detecției electrochimice a unor poluanți emergenți. Selectarea celui mai bun material de electrod comercial ca senzor electrochimic pentru detecția electrochimică.
- Evaluarea materialelor de electrod comerciale convenționale ca substrat potrivit modificării ulterioare pentru obținerea unui senzor electrochimic cu proprietăți de detecție îmbunătățite.
- Testarea și dezvoltarea unui senzor electrochimic îmbunătățit bazat pe substrat de electrod de diamant dopat cu bor (BDD) modificat electrochimic cu grafen (GF) și argint (Ag) pentru proiectarea unor metode de detecție electrochimică individuală, selectivă și simultană a unor poluanți emergenți.
- Testarea capacității de sensing a unor materiale perovskitice prin modificarea unor electrozi pe bază de carbon pentru detecția electrochimică a unor poluanți emergenți din apă.

O reprezentare schematică a importanței, motivației, scopului și obiectivele specifice ale acestui studiu sunt prezentate schematic în Figura 1., subliniindu-se tipurile de material de electrod luate în studiu ca senzori electrochimici pentru dezvoltarea metodelor avansate de detecție electrochimică pentru detecția unor produse farmaceutice – poluanți emergenți din apă.

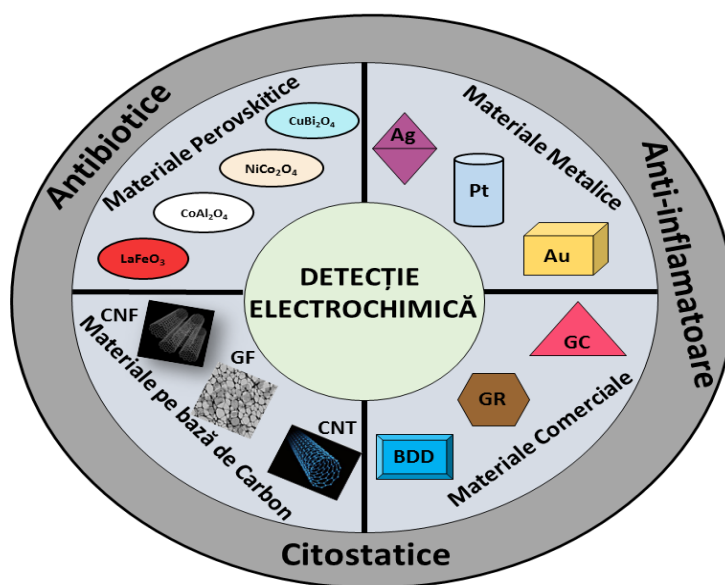


Figura 1. Materiale utilizate în modificarea electrozilor convenționali și neconvenționali utilizați în detecția produselor farmaceutice – poluanți emergenți

Structura tezei de doctorat

Această teză este structurată în șapte capitole, iar schița principală este prezentată în Figura 2. Teza conține: Teza conține: 173 de pagini, 34 de tabele, 122 de figuri, 13 de ecuații și 187 de referințe bibliografice, în total.

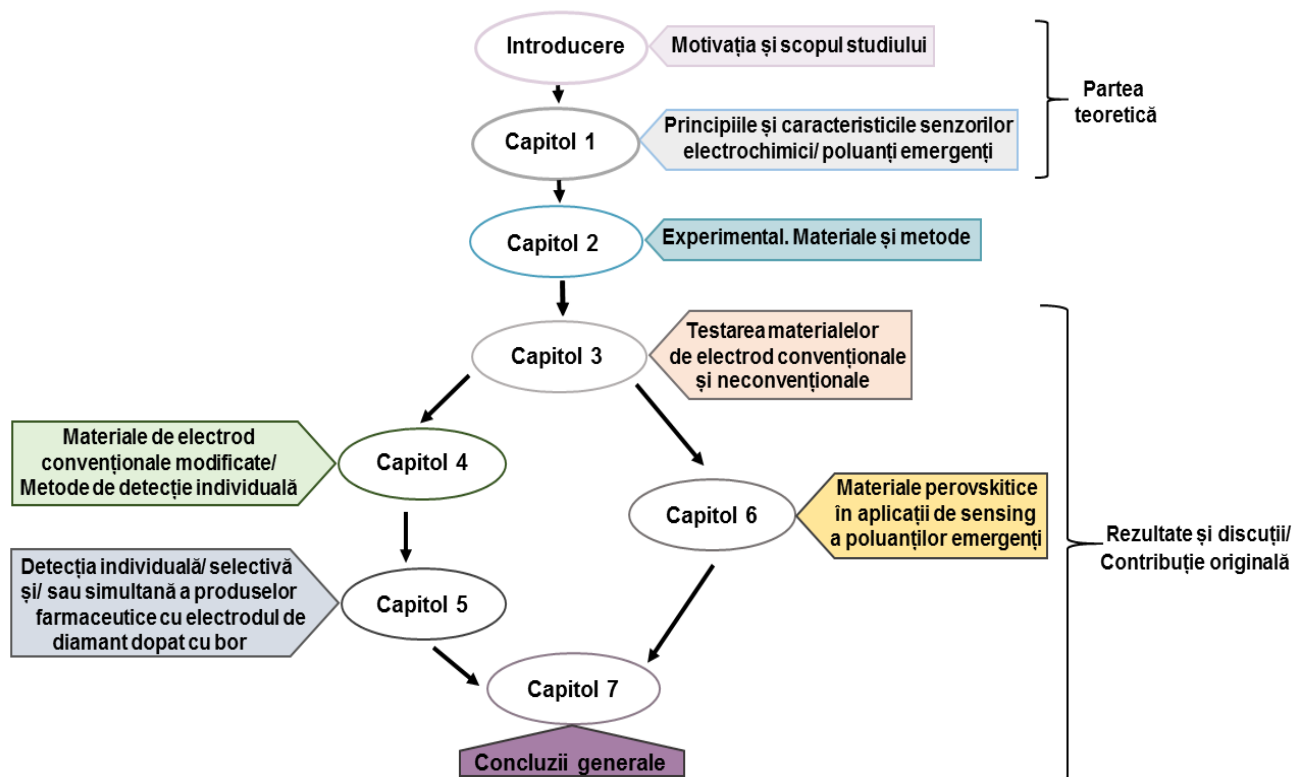


Figura 2. Reprezentarea schematică a tezei de doctorat

Introducerea prezintă un preambul pentru scopul tezei de doctorat, în care sunt subliniate câteva aspecte referitoare la situația senzorilor pe de o parte și a poluanților emergenți, în speță produse farmaceutice în apă, prezentându-se și câteva aspecte legislative. De asemenea, este prezentat scopul studiului și obiectivele specifice legate de activitățile de cercetare proiectate.

În **Capitolul 1** sunt prezentate aspecte legate de principiile și caracteristicile senzorilor electrochimici (voltametrici și amperometrici) și utilitatea lor în monitorizarea calității apei, în special în determinarea cantitativă a diferiților poluanți din categoria poluanților emergenți și prioritari. Este subliniat rolul materialului de electrod în dezvoltarea senzorilor electrochimici și sunt prezentate o varietate largă de materiale de electrod pe bază de carbon, de la electrozi comerciali convenționali (grafit - GR și glassy carbon - GC) și neconvenționali (electrod de diamant cu bor - BDD) la electrozi obținuți în laborator de tip pastă și compozit (nanotuburi și nanofibre de carbon), electrozi nemodificați și modificați cu nanoparticule metalice și materiale perovskitice. De asemenea, sunt prezentate aspecte legislative privind situația poluanților emergenți în apă, la nivel internațional și național.

Capitolul 2 prezintă detaliat tipurile de materiale de electrozi utilizați în acest studiu, electrozi pe bază de carbon nemodificați și modificați cu un spectru larg de materiale cu potențial ridicat de a prezenta activitate electrocatalitică în procesele de oxidare și reducere a poluanților emergenți și efect de îmbunătățire a parametrilor analitici de detecție electrochimică.

Sunt utilizați atât electrozi comerciali convenționali (GC) și neconvenționali (BDD) cât și electrozi compoziți de carbon nanostructurat puși în matrice de epoxi (nanotuburi de carbon și nanofibre de carbon), care au fost modificați fie prin electrodepunere cu particule/ filme de Ag/ Au/ Pt și grafen, fie prin simpla imersare cu materiale perovskitice obținute prin metode de sinteză noi (NiCo_2O_4 – cobaltită de nichel, LaFeO_3 – ferita de lantan, CoAl_2O_4 – aluminat de cobalt și CuBi_2O_4 – bismutat de cupru).

De asemenea este prezentat schematic montajul experimental utilizat și tehnicile electrochimice voltametrice (voltametrie ciclică - VC, voltametrie puls diferențială - VPD, voltametrie cu unde pătrate - VUP) și amperometrice (cronoamperometria - CA, amperometria multi puls - AMP).

Rezultatele experimentale obținute prin aceste studii sunt prezentate în capitolele 3-6, structurate și prezentate într-o formă logică, care reprezintă contribuții originale ale acestei teze de doctorat.

Capitolul 3 reprezintă prima etapă a acestui studiu în care s-au testat preliminar o serie de materiale de electrozi comerciali convenționali și neconvenționali în vederea detecției voltametrice a două produse farmaceutice din clase diferite (antiinflamatoare și antibiotice) prin utilizarea tehnicii de voltametrie ciclică, care permite și evaluarea comportării electrochimice a unor analiți țintă pe materialul de electrod și diferiți electroliți suport selectați pentru a fi cât mai apropiați de matricea reală a apei. În această etapă s-au considerat două abordări, prima legată de posibilitatea utilizării materialelor de electrod comerciale pentru dezvoltarea unor metode simple și ieftine de detecție a poluanților emergenți iar cea de-a doua se referă la selectarea acestor electrozi ca și substrat pentru modificări ulterioare care îmbunătățesc performanțele de detecție.

Capitolul 4 prezintă studiile legate de modificarea electrozilor comerciali convenționali de GR și GC cu particule/filme de Pt, Au, Ag și cu un strat intermediar de grafen pentru dezvoltarea și optimizarea unor metode de detecție avansată a tetraciclinei (TC) din apă. Caracterizarea electrochimică comparativă a materialelor de electrod modificate s-a realizat pentru a selecta cele mai performante compoziții de electrod bazate pe electrozi comerciali nemodificați/ modificați.

Capitolul 5 este dedicat **caracterizării și modificării electrozului comercial neconvențional de BDD în scopul dezvoltării unor procedee de detecție avansată individuală/ selectivă și/ sau simultană** a unor poluanți emergenți din apă. Studiile s-au proiectat considerându-se două etape, una de caracterizare morfostructurală și electrochimică a compozițiilor de electrozi modificați pe bază de

BDD și evaluare comparativă pentru dezvoltarea unor metode de detecție individuală avansată a tetraciclinei considerând exploatarea tehnicilor voltametrice și amperometrice avansate, precum și rolul electrolitului suport și validarea metodei în apă de robinet. Cea de-a doua etapă a fost proiectată pentru dezvoltarea unor metode de detecție simultană și/ sau selectivă a unor produse farmaceutice din clase diferite (antiinflamatoare, antibiotice și citostatice). Pentru îmbunătățirea selectivității metodei de detecție, pe lângă exploatarea condițiilor de operare a tehnicilor avansate direct legate de mecanismele proceselor de electrod, s-au utilizat și membrane - tip Nafion.

Capitolul 6 este alocat testării unor materiale perovskitice (NiCo_2O_4 , LaFeO_3 , CoAl_2O_4 , și CuBi_2O_4) ca și modificador pentru un spectru larg de materiale de electrod pe bază de carbon, de la electrozi comerciali convenționali (GC) și neconvenționali (BDD) la materiale compozite pe bază de carbon nanostructurat prins în matrice epoxi și electrozi de tip pastă în detecția unor produse farmaceutice selectate ca analit țintă (diclofenac - DCF, capecitabină - CCB, tetraciclină - TC, amoxicilină - AMX).

În **capitolul 7** sunt prezentate concluziile generale ale tezei de doctorat, sistematizate pentru a evidenția cele mai importante rezultate, precum și elementele de noutate și respectiv, gradul de originalitate al acestui studiu.

La finalul tezei sunt prezentate referințele bibliografice consultate, urmate de prezentarea activității de cercetare legată în special de articolele științifice publicate, precum și de prezentările la conferințe internaționale.

CAPITOL 1. PARTE TEORETICĂ

1.1. Senzori electrochimici/ Metode electrochimice/ Materiale de electrod pe bază de carbon

Senzorii electrochimici reprezintă o categorie importantă de senzori chimici unde electrodul este utilizat ca element de traductor în prezența unui analit. Astfel de dispozitive dețin o poziție de lider printre senzorii disponibili în prezent, care au ajuns în stadiul comercial și au găsit o gamă largă de aplicații importante în domeniile de analize clinice, industriale, de mediu, și analize agricole. Domeniul senzorilor este interdisciplinar iar cercetările din categoria senzorilor electrochimici se desfășoară pe mai multe direcții. Semnalul senzorului electrochimic este de obicei derivat dintr-un răspuns electric dat fiind prezența unui analit iar răspunsurile electrochimice monitorizate prin diferite metode se bazează în principal pe potențial, rezistență și curent electric. Când vorbim de tehnicile electrochimice ca metode de analiză, le putem împărți în două grupe principale: *metode interfaciale* și *metode neinterfaciale* (măsurând soluția în ansamblu).

Mai multe studii de cercetare au arătat utilizarea pe scară largă a procedurilor voltametrice de detecție și măsurare a analiților în diverse probe de apă. Mai mult, voltametria are o utilizare extinsă în detecția analiților "în urme" datorită sensibilității și acurateței sale mai mari. De asemenea, voltametria poate permite determinarea mai multor compuși/ poluanți, deoarece diverși compuși posedă potențiale de peak-uri distincte. Datorită sensibilității lor mai mari, a timpilor de analiză rapizi și scurți, limite de detecție (LOD) mai scăzute, precum și echipamentelor accesibile necesare, tehnici voltametrice, cum ar fi: voltametria ciclică (VC), voltametria puls diferențială (VPD), voltametria cu undă pătrată (VUP) sunt foarte adecvate în aplicațiile practice de detecție electrochimică.

Voltametria ciclică (VC) este adesea prima metodă de caracterizare predominantă pentru studiu electrochimic inițial al analiților sau al suprafeței unui electrod, fiind utilizată eficient în domeniile electrochimiei mediului, chimiei organice, chimiei anorganice și biochimiei. Tehnica VC este utilă și în

obținerea unor informații despre cinetica reacțiilor heterogene de transfer de electroni, oferă informații rapide despre procesele termodinamice redox, despre reacțiile chimice cuplate sau procesele de adsorbție, despre stoichiometrie, reversibilitate și tipul de reacție. De asemenea, este utilă în determinarea coeficientului de difuzie și a coeficientului de transfer de sarcină ceea ce ajută la elucidarea cineticii de reacție a sistemului studiat.

Fiind o tehnică electrochimică foarte versatilă, voltametria ciclică prezintă o eficacitate ridicată datorită capacității sale de a observa rapid comportamentul redox al reacțiilor de oxido-reducere pe un domeniu larg de potențial. Forma caracteristică a răspunsurilor de curent corespunzătoare voltamogramelor ciclice este guvernată de procesele de transport/ difuzie în volumul soluție.

Voltametria puls diferențială (VPD) este o tehnică extrem de utilă pentru măsurarea nivelurilor de concentrații ale substanțelor organice și anorganice și se bazează pe eliminarea curentului capacitiv/ de fond. VPD este o tehnică diferențială similară cu prima derivată a unei voltamograme liniare în care se observă formarea unui peak pentru un proces redox dat. Potențialul dintre electrodul de lucru și electrodul de referință este modificat ca un impuls de la un potențial inițial la un potențial de tip inter-nivel și rămâne la potențialul inter-nivel timp de aproximativ 5 până la 100 milisecunde, iar apoi se schimbă la potențialul final, care este diferit de potențialul inițial.

Principalele caracteristici ale VPD sunt legate de reacțiile reversibile ce prezintă peak-uri simetrice, de reacțiile ireversibile ce prezintă peak-uri asimetrice și de obținerea unor limite de detecție de aproximativ 10^{-8} M. În general, tehnica VPD, este mai sensibilă decât metodele de baleiaj linear (VC), deoarece există o minimizare a curentului capacitiv. Astfel, în general, nu este neobișnuit în dezvoltarea senzorilor să se utilizeze ambele tehnici deoarece VC oferă informații esențiale, cum ar fi reversibilitatea procesului și tipurile de procese redox prezente în analiză (matrice, analit și electrod), în timp ce tehnica VPD este folosită pentru determinări cantitative.

O altă tehnică electrochimică predominantă pentru aplicațiile de detecție este tehnica **voltametrică cu unde pătrate (VUP)** care este una dintre cele mai avantajoase metode, de analiză/ evaluare directă a concentrațiilor, în special a compușilor farmaceutici. Un alt avantaj al tehnicii VUP este răspunsul ce poate fi obținut la o viteză eficientă de scanare ridicată, reducând astfel timpul de scanare, acesta fiind și motivul pentru care VUP este folosită mai des decât tehnica de voltametrie puls diferențială (VPD). De asemenea, VUP este una dintre cele mai rapide tehnici de impuls care pot fi aplicate atât în măsurători electrocinetice, cât și analitice și reduc problemele legate de colmatarea suprafeței electrodului. Determinările analitice pot fi făcute la concentrații de până la $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, iar răspunsul obținut prin VUP este mult mai mare decât răspunsul obținut prin VPD pentru sistemele reversibile și respectiv ireversibile.

După cum au demonstrat experții în domeniu, **amperometria** este considerată o secțiune a procedurilor de potențial controlat, în care curenții foarte mici sunt controlați și măsurați la un potențial constant. În general, această metodă utilizează un semnal puternic de treaptă care ar trebui furnizat între electrozii de lucru și de referință în soluția de electrolit. Reducerea finală a compușilor/ poluanților pe suprafața electrodului are ca rezultat fluxul de curenți foarte mari care sunt proporționali cu gradientul de concentrație de la suprafața electrozilor. Curentul este înregistrat în funcție de timp și astfel aceste teste sunt cunoscute sub denumirea de proceduri amperometrice. Performanța acestor metode electrochimice este determinată de materialul electrodului și tehnicile electrochimice.

Electroanaliza, definită ca „aplicarea electrochimiei pentru a rezolva probleme din viața reală”, este utilizată pentru a detecta speciile care reacționează direct, indirect sau sunt adsorbite pe suprafața electrodului. Procedurile în electroanaliză depind puternic de aspectele materialelor de electrod, cum ar fi: proprietățile chimice și fizice ale suprafețelor electrodului, efectele potențialului aplicat, adsorbția și acoperirile aplicate pe suprafața electrodului pentru a îmbunătăți detecția. Astfel, **materialul**

electrodului joacă un rol important pentru a îndeplini toate cerințele unui senzor bun precum stabilitate pe termen lung, curent de fond scăzut și fereastră de potențial mare. În prezent, electrozii de carbon (**electrodul de glassy carbon - GC, electrodul de diamant dopat cu bor -BDD, electrodul grafit - GR, electrodul din nanofibră de carbon -CNF, electrodul cu nanotuburi de carbon - CNT**) sunt cei mai folosiți în aplicațiile electroanalitice datorită caracteristicilor lor, cum ar fi: fereastră de potențial mare, curent de fond scăzut, inerție chimică și cost redus.

Electrozii comerciali de platină (Pt), zinc (Zn), argint (Ag), și în special cei pe bază de carbon comerciali (BDD, GC) și electrozii compoziți (obținuți în laborator) (CNT, CNF) sunt utilizați frecvent în aplicații electroanalitice în ceea ce privește detecția poluanților emergenți, însă se fac în continuare eforturi continue pentru îmbunătățirea performanțelor acestora prin utilizarea lor sub diverse forme modificate. Modificarea electrozilor comerciali cu diferite nanomateriale ajută la controlul proprietăților de suprafață ale acestora, prin această îmbunătățind selectivitatea și sensibilitatea lor. Este binecunoscut faptul că în utilizarea electrozilor convenționali apar unele probleme serioase în ceea ce privește detecția electrochimică, datorită cineticii lor lente de suprafață, care afectează grav sensibilitatea și selectivitatea electrozilor.

Electrozii convenționali utilizați în detecția analiților țintă de obicei afișează un peak intens care în general, nu este vizibil în detecția poluanților țintă la concentrații mai mici ceea ce îi face și mai puțin atractivi pentru comercializare. În rezolvarea acestei probleme, au fost raportate mai multe studii de cercetare în care s-au prezentat soluții pentru îmbunătățirea cineticii suprafeței electrozilor prin modificarea acestora cu diverse nanomateriale. Prin urmare, modificarea electrozilor este o parte majoră a cercetării electrochimice. Modificarea electrozilor poate fi descrisă ca procesul prin care electrodul este acoperit în mod intenționat cu un strat adsorbit sau o peliculă pentru a produce un nou electrod potrivit pentru o anumită aplicație. Acest lucru se face de obicei pentru a îmbunătăți cinetica de transfer de electroni prin utilizarea mediatorilor de transfer de electroni, cum ar fi nanoparticulele metalice active redox, deoarece electrozii nemodificați au de obicei, un comportament de transfer de electroni mai lent și suprafața electroactivă mai mică.

Nanomaterialele pe bază de carbon au fost considerate candidați excepționali pentru îmbunătățirea senzorilor electrochimici datorită proprietăților electrice, chimice și fizice excelente. De asemenea, nanomaterialele pe bază de carbon prezintă caracteristici interesante precum: conductivitate electrică ridicată, rezistență mecanică, stabilitate chimică. Nanomaterialele pe bază de carbon oferă oportunitatea de a se combina cu alte nanomateriale pentru a realiza materiale compozite care își derulează sinergic proprietățile. Efectul sinergic al nanomaterialelor asociate îmbunătățește substanțial sensibilitatea și selectivitatea suprafețelor modificate ale electrozilor.

Grafenul este un alt material pe bază de carbon care a fost investigat intens în ultimii ani în urma unui raport al lui Novoselov și colab., (2019) privind izolarea și măsurarea proprietăților sale unice electronice. Rapid după descoperirea sa inițială, grafenul a fost utilizat pentru a realiza dispozitive electronice pentru o varietate de aplicații. În ultimele decenii, investigațiile privind electrochimia directă și aplicațiile electrochimice ale nanoparticulelor au trezit un interes considerabil pentru chimia analitică și chimia bioanorganică.

De asemenea, **nanoparticulele (NP)** atrag atenția datorită costurilor reduse și proprietăților unice. Acestea au fost utilizate cu succes pentru o gamă largă de aplicații, inclusiv, bioelectronică, cataliză, optică, senzori și biosenzori. Printre proprietățile unice ale NP-urilor se numără proprietățile mecanice, electrice, optice, catalitice, magnetice precum și raportul ridicat de suprafață/ volum. Aceste proprietăți, în special natura lor catalitică, sunt foarte esențiale pentru senzori. Datorită proprietăților fizice și chimice neobișnuite, **NP-urile metalice** au fost utilizate pe scară largă recent pentru dezvoltarea

nano-dispozitivelor extrem de sensibile. Au fost folosite în multe aplicații electrochimice, electroanalitice și bioelectrochimice.

Printre metalele precursorale ale nanoparticulelor metalice, **argintul (Ag)** a devenit în esență o alternativă promițătoare și viabilă comparativ cu alte metale datorită costurilor scăzute și biocompatibilității. Mai multe proceduri au fost folosite pentru depunerea nanoparticule pe diferite suporturi, inclusiv impregnare umedă, iradiere cu microunde, microemulsie, proces poliol sau piroliză pulverizată în două etape. Pe de altă parte, depunerea electrochimică este o metodă eficientă pentru depunerea particulelor de metal, voltametria ciclică fiind utilizată pe scară largă în diferite strategii/metodologii. Printre acestea, depunerea potențială în etape a particulelor metalice prezintă avantajul de a regla fin cantitatea de metal depus, numărul de site-uri metalice și dimensiunea acestora.

Printre nanomaterialele raportate, și **perovskiții** sunt materiale hibride excepționale caracterizate prin o largă varietate de aplicații, cum ar fi celule solare, dispozitive emițătoare de lumină, tranzistori, senzori etc. Unele materiale perovskitice sunt solicitate deoarece acestea contribuie la îmbunătățirea performanței electrodului. În funcție de oxizii metalici în stare de perovskit, o varietate distinctă de proprietăți au devenit utile pentru diferite aplicații, acestea fiind utilizați recent în detecția electrochimică a alcoolilor, glucozei, peroxidului de hidrogen, gazelor precum și a poluanților emergenți. Materialele perovskitice prezintă multe proprietăți interesante datorită naturii sale chimice caracteristice. De asemenea, mai multe materiale perovskitice (care conțin Cu, Co, Mn, Ni sau Fe) au arătat acțiune catalitică datorită apariției deficienței de oxigen și eliminării simple a oxigenului de la suprafața sub forma unui produs de reacție.

În mod similar, diversele structuri cristaline ale perovskiților cu halogenuri metalice, cum ar fi cubice, tetragonale și ortorombice, pot juca un rol vital în studiile senzoriale. Oxizii de perovskiți sunt candidați bine cunoscuți cu proprietăți excepționale, cum ar fi conductivitate electrică, feroelectricitate, supraconductivitate, activitate catalitică etc. De asemenea, prezintă o caracteristică de multifericitate și devin astfel materialele excelente pentru dispozitive de memorie și senzori.

1.2. Poluanți emergenți din apă

La nivel mondial, poluarea apei este o problemă gravă, care necesită în mod urgent concepte pentru monitorizare și implementare de planuri în vederea obținerii de noi soluții practice în rezolvarea acestei probleme. Contaminarea resurselor de apă la nivel mondial se datorează lipsei unei igienizări adecvate, făcându-o una dintre cele mai importante cauze ale poluării apei. De asemenea, odată cu industrializarea și urbanizarea, degradarea calității mediului a evoluat îngrijorător iar una dintre cele mai cotidiene și provocatoare probleme este poluarea mediului înconjurător cu diverse categorii de poluanți anorganici (metale grele) și organici (agenți de perturbare a sistemului endocrin, pesticide, produse de îngrijire personală, produse farmaceutice), ceea ce reprezintă o problemă serioasă la nivel global deoarece prezența acestor poluanți în mediu au efecte majore asupra vieții terestre, acvatice și asupra sănătății umane, ca urmare a toxicității lor cronice și acute.

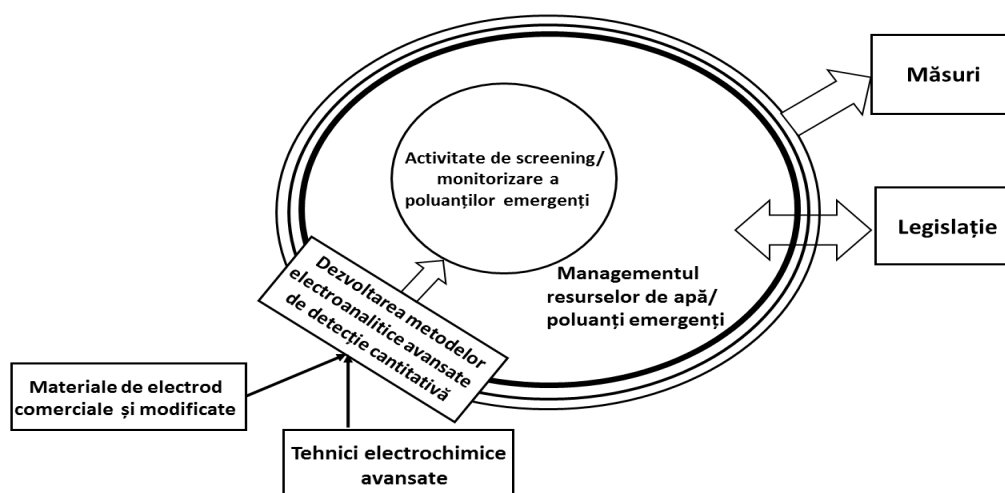


Figura 1.1. Conceptul de management al poluanților emergenți din mediul acvatic incluzând senzorii electrochimici

1.3. Aspecte legislative principale

Politicile și reglementările de mediu caută adesea soluții și concept pentru a minimiza intrarea neintenționată a poluanților emergenți în mediu în timpul ciclului lor de viață. În 2004, a luat ființă NORMAN în urma unui apel al Comisiei UE (DG Cercetare) de a crea „o rețea permanentă de laboratoare de referință și organizații conexe care se ocupă de substanțele emergente de mediu”. De asemenea, datorită prezenței PE din ce în ce mai mult în corpurile de apă din UE (EEA, 2012), agenția europeană de mediu consideră că acești poluanți (denumiți substanțe chimice periculoase) ar trebui monitorizați îndeaproape atât din punct de vedere al concentrațiilor și cât din punct de vedere al efectelor negative pe care le prezintă.

Legislația europeană privind protecția mediului acvatic și a organismelor înrudite este reprezentată în principal de Directiva-cadru pentru apa 2000/60/CE (WFD), de Directiva fiică 2006/118/CE (GWD) pentru protecția apelor subterane și de Directiva fiică 2008/105/CE (PSD) care prevede UE Lista substanțelor pentru apele de suprafață și standardele de calitate a mediului (SCM) aferente.

Combinarea dintre reglementările și măsurile de management sunt fundamentale pentru un management eficient al resurselor de apă. Directiva-cadru pentru apă (WFD) (Directiva, 2000) oferă o rețea de siguranță, inclusiv identificarea și monitorizarea, precum și substanțele prioritare pentru a căror limite de concentrație sunt definite în Directiva Standardelor de calitate a mediului (EQSD) (Directiva, 2008). Aceste reglementări reprezintă baza legislativă pentru o gestionare eficientă a resurselor de apă.

Problema principală pe care o ridică PE se referă la o lipsă de înțelegere a efectelor lor pe termen lung asupra vieții acvatice, a mediului și a sănătății umane. Descoperirea numeroșilor compuși noi în apa potabilă, subterană și de suprafață a alarmat publicul, în principal atunci când ghidurile bazate pe sănătatea umană nu sunt disponibile. Au fost efectuate numeroase studii pentru a determina concentrațiile și sursele de contaminanți în corpurile de apă receptoare. Din cauza diferitelor concentrații și a lipsei programelor de monitorizare sistematică, informațiile despre produșii lor de transformare, metaboliți și tratarea apei potabile sunt încă limitate. De asemenea, deoarece majoritatea PE nu sunt supuse reglementărilor privind apa și apele uzate, există puține informații sau date implicate în resursele de apă.

În Uniunea Europeană (UE), Directiva Consiliului 98/83/CE, cunoscută și sub denumirea de Directiva privind apa potabilă (DWD), are scopul de a asigura furnizarea de apă sigură cetățenilor pentru a proteja sănătatea publică. În 2020, Consiliul UE a aprobat o propunere de revizuire a directivei, actualizând standardele de calitate și incluzând produsele farmaceutice în programul de monitorizare. Mai multe țări au solicitat derogări de la DWD, inclusiv Italia, România și Ungaria cu toate acestea, câteva tipuri de compuși clasificați PE inclusiv produsele farmaceutice sunt incluși în DIRECTIVA (UE) 2020/2184 A PARLAMENTULUI EUROPEAN ȘI A CONSILIULUI din 16 decembrie 2020 privind calitatea apei destinate consumului uman implementată în România. Conform DCA, evaluarea calității apei include starea chimică și starea ecologică a corpurilor de apă pe baza parametrilor care sunt monitorizați în mod regulat de autoritățile naționale și raportați UE.

CAPITOL 2. EXPERIMENTAL/ MATERIALE ȘI METODE

Toate studiile electrochimice au fost realizate folosind un potențostat – galvanostat Autolab PGSTAT 302, controlat de un computer prin softul GPES 4.9 și o celulă Metrohm cu trei electrozi (Figura 2.1). Structura celulei a inclus electrodul de lucru pe bază de carbon nemodificat/ modificat electrochimic, un contra-electrod de platină (Pt) și un electrod saturat de calomel (ESC) utilizat ca și electrod de referință.

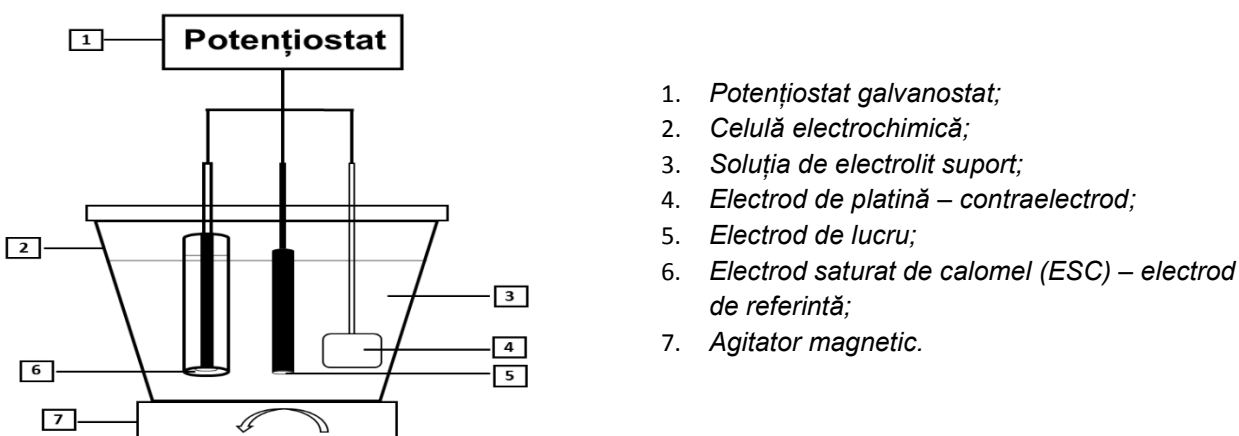


Figura 2.1 a) Reprezentarea schematică a montajului experimental

Electrozii utilizați și dezvoltati pentru scop electroanalitic folosiți ca și *electrozi de lucru* în cadrul acestui studiu de cercetare au fost:

- 🔧 **Electrozi comerciali convenționali:** Glassy carbon - carbon sticlos (GC) și Grafit (GR);
- 🔧 **Electrozi neconvenționali:** Diamant dopat cu bor (BDD);
- 🔧 **Electrozi modificați prin electrodepunere:** Grafit modificat cu grafen (GF/GR); Grafit modificat cu argint (Ag/GR); Grafit modificat cu aur (Au/GR); Grafit modificat cu platină (Pt/GR); Grafit modificat cu grafen și argint (Ag/GF/GR); Grafit modificat cu grafen și aur (Au/GF/GR); Grafit modificat cu grafen și platină (Pt/GF/GR); Glassy carbon modificat cu grafen (GF/GC); Glassy carbon modificat cu argint (Ag/GC); Glassy carbon modificat cu aur (Au/GC); Glassy carbon modificat cu platină (Pt/GC); Glassy carbon modificat cu grafen și argint (Ag/GF/GC); Glassy carbon modificat cu grafen și aur (Au/GF/GC); Glassy carbon modificat cu grafen și platină (Pt/GF/GC); Diamant dopat cu bor modificat cu grafen (GF/BDD); Diamant dopat cu bor modificat cu argint (Ag/BDD) și Diamant dopat cu bor modificat cu grafen și argint (Ag/GF/BDD);

- ✚ **Electrozi compoziți epoxidici:** Nanofibre de carbon prinse în matrice epoxi (CNF), nanotuburi de carbon prinse în matrice epoxi (CNT);
- ✚ **Electrozi de carbon modificați prin simplă imersare sau amestecare cu materiale cu structură perovskitică:** Glassy carbon modificat cu cobaltită de nichel ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GC}$), Diamant dopat cu bor modificat cu ferită de lantan ($\text{LaFeO}_3/\text{BDD}$), Glassy carbon modificat cu aluminat de cobalt ($\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GC}$), Diamant dopat cu bor modificat cu aluminat de cobalt ($\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{BDD}$), Nanofibră de carbon modificată cu aluminat de cobalt ($\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CNF}$), Nanotuburi de carbon modificate cu aluminat de cobalt ($\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CNT}$) și Nanofibră de carbon modificată cu bismutat de cupru ($\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CNF}$).

Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei fără control suplimentar al temperaturii. Înainte de fiecare experiment de detecție, electrodul de lucru a fost curățat mecanic prin lustruire cu $0,2\ \mu\text{m}$ pulbere de Al_2O_3 și apoi spălat cu apă distilată iar suprafața electrodului de lucru a fost reînnoită după fiecare experiment printr-o ușoară curățare mecanică, spălare iar stabilizarea electrochimică a electrodului a fost realizată prin 10 voltamograme ciclice repetitive continue în diferitele domenii de potențial în raport cu comportarea electrochimică a fiecărui material de electrod. Toate experimentele au fost efectuate la temperatura camerei fără controlul temperaturii.

Electrolizii suport utilizați în studiile practice de cercetare au fost: soluție electrolit de Na_2SO_4 0,1 M, și soluție electrolit de NaOH 0,1 M, preparate cu apă distilată folosind reactivi de puritate analitică (Merck, Germania).

Diferite tipuri de soluții și concentrații au fost utilizate: pentru electrodepunerea Au s-a utilizat HAuCl_4 3 mM + H_2SO_4 0,5 M, pentru electrodepunerea Pt s-a utilizat H_2PtCl_6 10 mM • $6\text{H}_2\text{O}$ + HCl 0,5 M iar pentru electrodepunerea Ag s-a utilizat AgNO_3 4 Mm, folosind reactivi de puritate analitică (Merck, Germania). Materialele comerciale de carbon nanostructurat utilizate au fost: nanotuburi de carbon (CNT), nanofibre de carbon (CNF), oxid de grafen (OGF) 4mg/mL furnizate de Merck, Germania.

2.1. Modificarea materialelor de electrod utilizate în aplicațiile practice de detecție

Modificarea electrochimică a substraturilor de electrozi comerciali convenționali GC și GR cu OGF redus electrochimic la grafen (GF) și electrodepunerea de particule/ filme de argint (Ag), aur (Au) și platină (Pt) a fost realizată prin aplicarea cronoamperometriei la valori diferite de potențial de electrod (E_{dep}) și timpi diferiți de depunere (t_{dep}). Depunerea GF pe suprafața substratului de carbon a decurs la un potențial de -1,50 V timp de 120 de secunde. Modificarea electrozilor cu particule de Ag a avut loc la un potențial de electrodepunere de -1,30 V și timpul de electrodepunere a fost de 5 s. În ceea ce privește modificarea cu particule de aur, s-a aplicat potențialul de -0,300 V și un timp de electrodepunere de 300 s, iar depunerea de platină pe suprafața electrozilor a fost asigurată la potențialul de -0,200 V, timp de 300 s.

Modificarea electrochimică a electrodului neconvențional BDD cu GF și Ag a avut loc în aceleași condiții aplicate electrozilor comerciali neconvenționali (GC și GR).

Ca exemple, cronoamperogramele înregistrate în timpul electrodepunerii fiecărui film/ particule pe electrodul de BDD sunt prezentate comparativ în Figura 2.2.

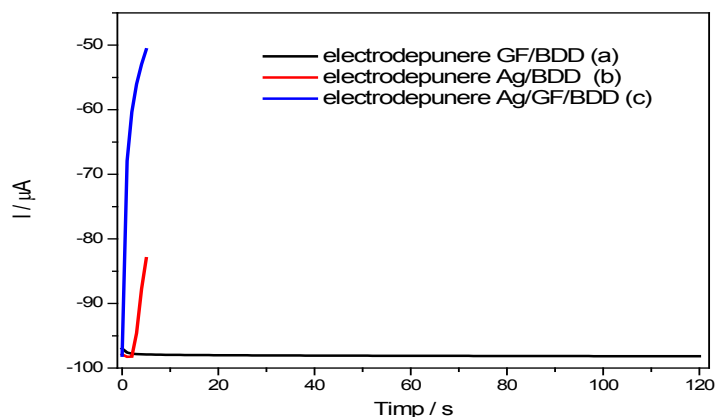


Figura 2.2. Cronoamperogramele înregistrate cu electrodul BDD în timpul electrodepunerii:

- grafen-ului (GF) - $E_{dep} = -1,50$ V/ESC, $t_{dep} = 120$ s (a);
- argint-ului (Ag) - $E_{dep} = -1,3$ V/ESC, $t_{dep} = 5$ s (b);
- grafen-ului - $E_{dep} = -1,50$ V/ESC, $t_{dep} = 120$ s, urmat de depunerea argintului (Ag) $E_{dep} = -1,3$ V/ESC, $t_{dep} = 5$ s (c);

Pe baza croamperogramelor înregistrate se observă o diferență foarte mare între curenții catodici înregistrați pentru fiecare electrodepunere, diferența care se datorează atât conductivității materialului cât și cantității de material electrodepus. Depunerea stratului de GF pe suprafața electrodului de BDD permite electrodepunerea unei cantități mai mari de Ag, posibil datorită creșterii suprafeței active de carbon nanostructurat de tip grafen la suprafața electrodului.

Condițiile de lucru pentru fiecare electrodepunere a substraturilor de electrod (GC, GR, BDD) sunt prezentate comparativ în Tabelul 2.1.

Table 2.1. Condițiile de depunere electrochimică a GF, Ag, Au, Pt prin CA

Electrodepunere material	Compoziția electrolitilor	t depunere, s	E depunere, V/ESC
GF	Suspensie OGF 4 mg/mL	120	-1,50
Ag	AgNO ₃ 4 mM	5	-1,30
Au	HAuCl ₄ 3 mM + H ₂ SO ₄ 0,5 M	300	-0,300
Pt	H ₂ PtCl ₆ 10 mM · 6H ₂ O + HCl 0,5 M	300	-0,200

Potențialele de electrodepunere au fost alese pe baza comportării electrochimice evaluate prin voltametria ciclică (neprezentată aici), corelată cu datele raportate în literatură.

Electrodul NiCo₂O₄/GC a fost obținut prin simpla imersare într-o suspensie apoasă de cobaltită de nichel de concentrație de 5 mg·mL⁻¹.

Electrodul LaFeO₃/BDD a fost obținut prin simpla imersare într-o suspensie de apoasă de ferită de lantan (LaFeO₃) de concentrație 5 mg·mL⁻¹ a electrodului comercial BDD cu un conținut de bor de aproximativ 0,1%. Ferita de lantan de tip perovskit, LaFeO₃, a fost preparată dintr-o soluție apoasă cu conținut de azotat de lantan, azotat de fier, 1,2-etandiol și acid azotic 2M într-un raport molar de 1:1:3:2 care a asigurat pH-ul soluției de 3, după care a fost încălzită timp de 20 de minute la aproximativ 100 °C într-o baie de apă. Condițiile de sinteză legate de pH-ul acid de 3 au fost stabilite pe baza stoichiometriei reacției redox raportată la raportul molar. Temperatura de aproximativ 100 °C a fost temperatura de fierbere a soluției apoase iar timpul de reacție de 20 minute a fost considerat ca fiind timpul pentru consumarea reactanților. Precursorul obținut a fost purificat prin spălare cu acetonă și uscat la aer. S-a folosit spectrofotometrul de absorbție atomică VARIAN SpectrAA 110 pentru a

determina conținutul de metal. Pentru analiza carbonului și hidrogenului a fost folosit un analizor elementar Carlo Erba 1108 (Carlo Erba, Milano, Italia): $\text{LaFeC}_6\text{O}_{15}\text{H}_6$, calculată/ găsită: La%: 27,09/27,21, Fe%: 10,89/10,62, C%: 14,04/13,95 și H%: 1,17/1,22. Precursorul a fost calcinat în aer la temperatura de 550°C cu o viteză de încălzire de 10°C·min⁻¹ pentru un timp de o oră pentru a obține pulberea ceramică de ferită de lantan (LaFeO_3).

Electrozii compoziți epoxidici CNF și CNT au fost obținuți prin dispersia pulberilor de CNF/CNT în tetrahidrofuran (THF), 99,9% prin ultrasunete timp de aproximativ 10 minute folosind un ultrasonic Cole-Parmer 750-Watt. După procesul de sonicare, soluțiile de CNT/CNF-THF au fost sonicate din nou cu rășină epoxidică pentru a obține un amestec mai omogen. Compozițiile cantităților de CNF/CNT și rășină epoxidică au fost de 20 % CNF/CNT și respectiv 20 % rășină epoxidică. Procesul de omogenizare a materialelor de electrod a avut loc la temperatura constantă la 70 °C, viteza de amestecare la 10 și 20 rpm timp de aproximativ 40 minute, după care a fost adăugat agentul de întărire (raportul de greutate rășină epoxidică: agent de întărire a fost de 100:38). Pentru a asigura o omogenizare uniformă a cantităților a mai fost necesar un proces de amestecare pentru încă 20 de minute. Amestecul a fost apoi turnat în tuburi din PVC și întărit într-un cuptor cu vid la 80 °C timp de 24 de ore, după care a fost lăsat să se răcească la temperatura camerei și s-au obținut electrozii compoziți cu suprafața discului de 1,963 cm². Contactul electric al electrodului a fost asigurat folosind un fir de cupru.

Electrozii modificați $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GC}$, $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{BDD}$, $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{GC}$, $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CNF}$, $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ au fost obținuți prin imersare simplă într-o suspensie apoasă de aluminat de cobalt (CoAl_2O_4) de concentrație 10 mg·mL⁻¹. Aluminatul de cobalt (CoAl_2O_4) a fost obținut prin conversia termică a compusului de coordonare $[\text{Al}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{OH}_2)_6]$ la 700 °C și a fost caracterizat morfostructural detaliat și prezentat de către colectivul de cercetare în care a activez.

Electrodul tip pastă de nanofibră de carbon și bismutat de cupru ($\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CNF}$) a fost obținut prin omogenizarea cantităților de nanofibră de carbon, ulei de parafină și bismutat de cupru pentru a ajunge la un raport masic de 21,5 % nanofibră de carbon, 43 % bismutat de cupru și 35,5 % ulei de parafină. Pentru comparație, un electrod tip pastă de nanofibră de carbon (CNF) a fost obținut în mod similar cu o compoziție de 64,5 % nanofibră de carbon și 35,5 % ulei de parafină. Raportul de masă dintre bismutul de cupru, nanofibra de carbon și uleiul de parafină de 2:1:1,65 a fost ales pentru a asigura manifestarea bismutului de cupru, stabilitatea și conductivitatea electrodului. Pentru comparație, a fost utilizat raportul dintre nanofibră de carbon și ulei de parafină de 3:1,65. Nanofibrele de carbon (>98% puritate) și uleiul de parafină au fost furnizate de Sigma Aldrich (Darmstadt, Germania).

Tehnicile electrochimice aplicate pentru caracterizarea electrochimică a electrozilor de lucru modificați și testați pentru dezvoltarea protocoalelor de detecție individuală/ simultană/ selectivă au fost:

- *voltametria ciclică (VC);*
- *tehnici voltametrice pulsate: voltametria puls diferențială (VPD) și voltametria cu unde pătrate (VUP);*
- *tehnici amperometrice: cronoamperometria (CA) și amperometria multi puls (AMP);*

CAPITOL 3. TESTAREA PRELIMINARĂ A ELECTROZILOR CONVENȚIONALI ȘI NECONVENȚIONALI

Pentru dezvoltarea metodelor avansate de detecție a poluanților emergenți țintă utilizând electrozi modificați este importantă evaluarea comportării electrochimice a acestor electrozi în prezența poluanților emergenți țintă. Astfel, în capitolul 3, sunt prezentate rezultatele pentru fiecare substrat de electrod convențional și neconvenți testat în detecția electrochimică a doi poluanți emergenți (tetraciclina - TC, capecitabina - CCB) în special în electrolit suport NaOH 0,1 M ținând cont de depunerea particulele/ filmele metalelor electrodepeuse pe suprafața substratului de electrod ce formează oxizii corespunzători care prezintă în general activitate electrocatalitică mai ridicată.

În urma studiilor de detecție electrochimică și a înregistrării voltamogramelor ciclice pe electrodul de BDD testat în prezența TC și CCB în electrolit suport NaOH 0,1 M s-a constatat obținerea unei sensibilități asemănătoare cu cea obținută pentru electrodul GC. De asemenea, o ușoară creștere a curentului anodic odată cu creșterea concentrației CCB se observă în NaOH 0,1 M. Sensibilitatea pentru detecția CCB în aceste condiții este foarte mică. În prezența electrolitului suport Na₂SO₄ 0,1 M, sensibilitatea pentru detecția TC este mai mare dar CCB nu poate fi detectată. Rezultatele testelor preliminare obținute sunt centralizate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Parametri analitici ai electrozilor comerciali convenționali (GC, GR) și neconvenționali (BDD) în diferiți electroliti suport și în prezența unor poluanți emergenți țintă

Material electrod	Electrolit suport	Tip poluant emergent	Domeniul de concentrație (μM)	Performanța electroanalitică				
				E/ V/ESC	Sensibilitate/ μA·μM ⁻¹ ·cm ⁻²	LOD/ μM	LOQ / μM	RSD/ %
GR	NaOH 0,1 M	TC	10 – 50	+0,370	17,2	2,09	6,96	3,04
		CCB	10 – 50	-	-	-	-	-
GC	NaOH 0,1 M	TC	10 – 60	+0,480	0,127	2,27	7,56	3,38
		CCB	10 – 50	-	-	-	-	-
	Na ₂ SO ₄ 0,1 M	TC	1 – 10	+0,650	3,06	1,52	5,08	6,04
				+1,00	29,4	0,820	2,73	3,03
BDD	NaOH 0,1 M	TC	10 – 50	+0,700	0,085	0,434	1,44	3,23
		CCB	10 – 60	+0,580	0,003	6,08	20,3	3,65
	Na ₂ SO ₄ 0,1 M	TC	1 – 8	+1,00	7,51	0,625	2,08	3,32
		CCB	2 – 6	-	-	-	-	-

- nu s-a observat peak anodic

S-a observat că toți electrozii sunt potriviți pentru detecția TC, dar detecția CCB poate avea loc doar cu electrodul de BDD în electrolit suport de NaOH 0,1 M. Cea mai bună sensibilitate a fost obținută pentru electrodul de GR (Figura 3.1), iar cea mai bună limită de detecție pentru electrodul BDD (Figura 3.2) în cazul detecției TC.

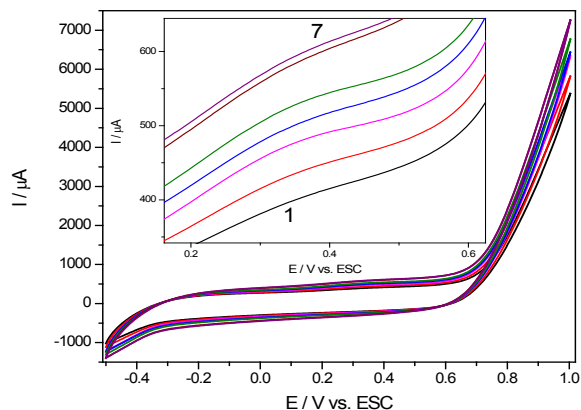


Figura 3. 1. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul GR în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența diferitelor concentrații de TC: 10-60 μM (curbele 2-7); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC.

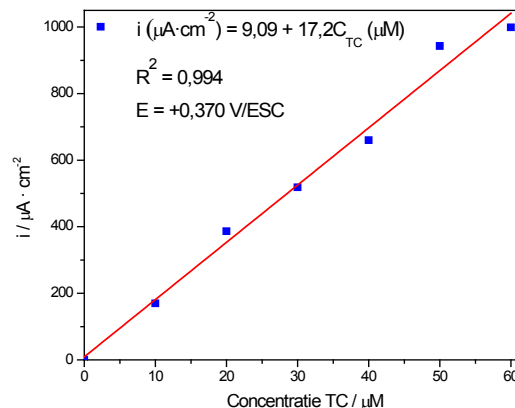


Figura 3. 1. (b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare anodică la $E = +0,370 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de TC (μM).

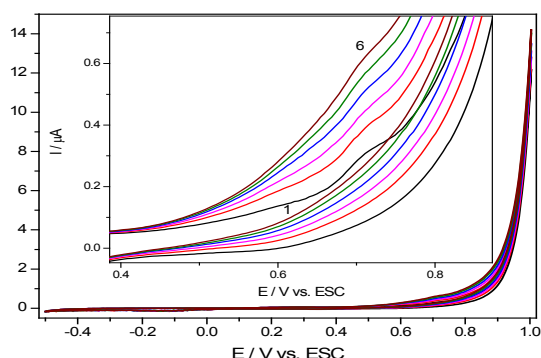


Figura 3.2. (a) Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de BDD în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența diferitelor concentrații de TC: 10 -50 μM (curbele 2-6); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC.

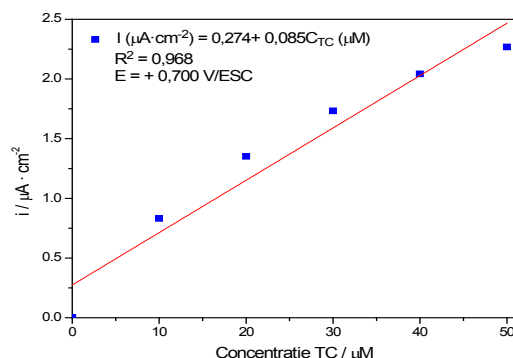


Figura 3. 2. (b) Curba de calibrare a intensității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare anodică la $E = +0,700 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de TC (μM).

Rezultatele prezentate în acest capitol recomandă în continuare utilizarea electrozilor comerciali GF, GC și BDD ca suport pentru o modificare ulterioară care să îmbunătățească parametrii electroanalitici de detecție.

CAPITOL 4. TESTAREA ELECTROZILOR COMERCIALI CONVENȚIONALI MODIFICAȚI ELECTROCHIMIC CU GRAFEN (GF) ȘI Ag/ Au/ Pt ÎN DETECȚIA ELECTROCHIMICĂ A TETRACICLINEI – POLUANT EMERGENT ÎN APĂ

În capitolul 4., sunt prezentate rezultatele obținute pentru electrodepunerea grafenului (GF) a fost electrodepus pe substraturi de GR și de GC folosind oxidul de grafen în condițiile raportate în literatură, pentru a testa efectul său asupra electrodepunerii ulterioare a Ag, Au și Pt, luând în considerare în continuare dezvoltarea electrodului modificat caracterizat prin proprietăți superioare pentru detecția TC, folosind tehnica VC. Fiecare metal a fost electrodepus atât pe: substrat de GR cât și pe substrat de GC în condiții specifice, iar compozițiile electrozilor rezultate au fost caracterizate prin VC în electrolit suport

NaOH 0,1 M și în prezența TC. Caracteristicile de detecție au fost determinate pe baza graficelor de calibrare pentru fiecare compoziție de electrod și prezentate în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Tipul de electrod și parametrii electroanalitici pentru detecția TC

Electrod	E/ V vs. ESC	Sensibilitate / $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	LOQ / μM	LOD / μM	RSD / %	R ²
GR	+0,370	17,2	6,96	2,09	3,04	0,994
GF/GR	+0,370	11,7	8,48	2,54	1,46	0,969
GC	+0,480	0,127	7,56	2,27	3,38	0,985
GF/GC	+0,862	1,53	2,75	0,826	1,58	0,862
Ag/GC	+0,185	1,50	0,830	0,249	1,09	0,994
	+0,731	2,04	0,457	0,137	0,502	0,982
Au/GC	+0,370	1,11	0,680	0,204	1,90	0,949
Ag/GF/GC	+0,180	1,05	2,74	0,821	1,95	0,957
	+0,460	1,75	0,274	0,082	2,33	0,988
	+0,700	3,25	0,604	0,181	0,777	0,942
Au/GF/GC	+0,400	0,446	2,10	0,629	4,30	0,980
	-0,117	0,255	3,25	0,974	6,43	0,977
Pt/GF/GC	+0,550	0,955	0,534	0,160	2,61	0,994

Pe baza rezultatelor obținute în urma studiilor practice de testare electrochimică, se poate observa că cea mai mare sensibilitate pentru detecția TC a fost obținută pentru electrozii GR și GF/GR, ceea ce era de așteptat ținând cont de curentul de fond mai mare al GR în comparație cu GC. Cu toate acestea, nu a fost posibil să se dezvolte protocolul de detecție a TC în cazul electrodepunerii de Au/Pt pe substraturile GR și GF/GR, deoarece nu s-a obținut semnal de detecție pentru TC pe acești electrozi modificați.

Rezultatele obținute pentru substraturile GC și GF/GC au arătat ca toți electrozii de GC și GF/GC modificați cu Ag/Au/Pt au prezentat proprietăți utile în dezvoltarea protocolului de detecție a TC. Cu excepția electrodului GC nemodificat, toate electrodepunerile de Ag/Au/Pt pe substraturile GC și GF/GC au permis dezvoltarea procedurilor de detecție a TC folosind tehnica VC, caracterizate prin limite de detecție mai bune la valori ale potențialelor de detecție mai mici (Tabelul 4.1). Obținerea limitelor de detecție mai bune reprezintă ținta principală pentru protocolul de detecție și se poate observa ca Ag electrodepus pe GF/GC a prezentat cea mai mică limită de detecție pentru detecția TC la potențial de +0,460 V/ESC pe ramura catodică a voltamogramei ciclice care reprezintă, de asemenea, un mare avantaj pentru o posibilă detecție selectivă a TC în cadrul unui sistem multicomponent, care poate fi detectat prin proceduri de detecție anodică.

În concluzie, Ag/Au/Pt au fost electrodepuse cu succes pe substraturi de grafit (GR), grafit modificat cu grafen (GF/GR), carbon sticlos (GC) și carbon sticlos modificat cu grafen (GF/GC), astfel au fost obținuți electrozi modificați precum Ag/GR, Au/GR, Pt/GR, Ag/GF/GR, Au/GF/GR, Pt/GF/GR, Ag/GC, Au/GC, Pt/GC, Ag/GF/GC, Au/GF/GC Pt/GF/GC. Toți electrozii au fost caracterizați și testați pentru detecția tetraciclinei (TC) folosind voltametrie ciclică. Toți electrozii au prezentat semnalul util pentru detecția TC bazat pe oxidarea și reducerea TC, dar numai GF/GR, Ag/GR, Au/GR, Pt/GR, Ag/GF/GC, Au/GF/GC și Pt/GF/GC au permis dezvoltarea protocolului de detecție a TC folosind VC. Cea mai mare sensibilitate pentru detecția TC a fost obținută pentru electrozii GR (Figura 4.1) și GF/GR (Figura 4.2), ceea ce era de așteptat ținând cont de curentul de fond mai mare al GF în comparație cu GC iar cea mai mică limită de detecție s-a obținut în cazul electrodului de Ag/GF/GC (Figura 4.3).

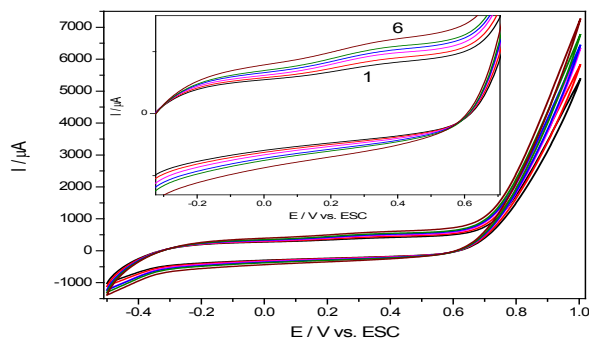


Figura 4. 1. a) Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de GR în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența diferitelor concentrații de TC: 10-50 μM (curbele 2-6); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC.

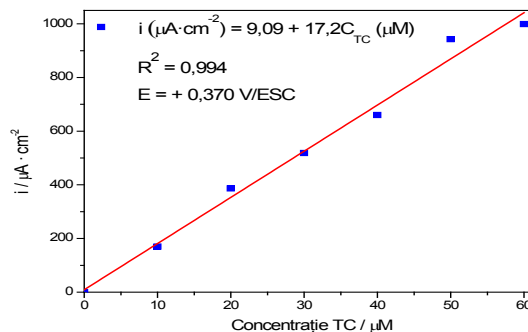


Figura 4. 1. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare anodică la $E = +0,370 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de TC (μM).

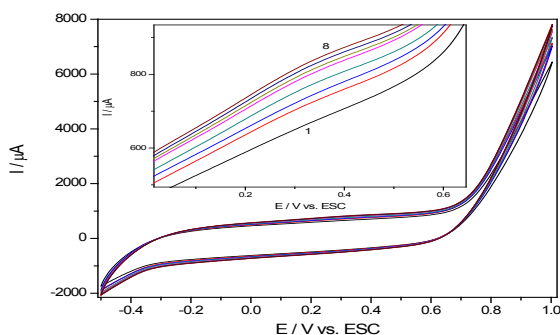


Figura 4. 2. a) Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de GF/GR în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența TC: 10-70 μM (curbele 2-8); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC.

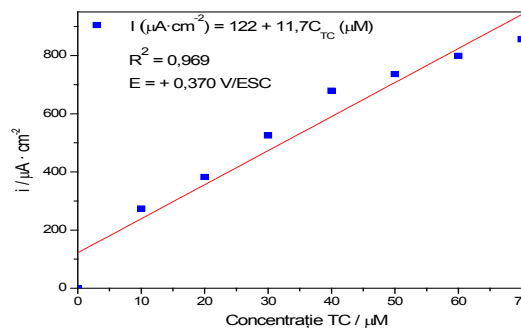


Figura 4. 2. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare anodică la $E = +0,370 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de TC (μM).

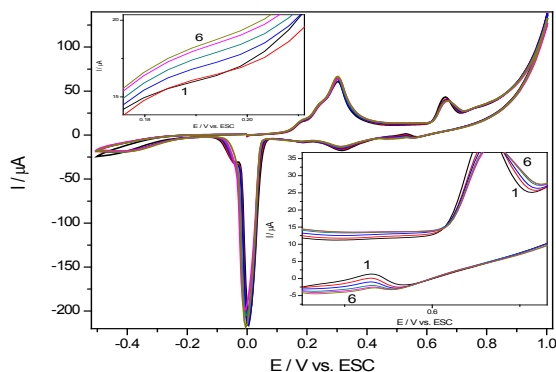


Figura 4. 3. a) Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de Ag/GF/GC în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența diferitelor concentrații de TC: 10-50 μM (curbele 2-6); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC.

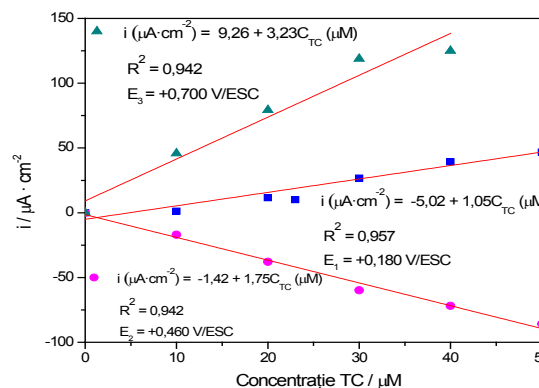


Figura 4. 3. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-urilor de oxidare/reducere la $E_1 = +0,180 \text{ V/ESC}$, $E_2 = +0,460 \text{ V/ESC}$ și $E_3 = +0,700 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de TC (μM).

Cu toate acestea, electrodepunerea Ag/Au/Pt pe substraturile GR și GF/GR nu a fost adecvată pentru detecția TC, deoarece semnalul util nu a fost dependent liniar de concentrația TC. Au fost dezvoltate protocoale de detecție a TC pentru electrozii de GC și GF/GC modificați și cu Ag/Au/Pt. Au fost atinse limite mai bune de detecție a TC pentru Ag electrodepus pe GF/GC la un potențial catodic de +0,460 V/ESC.

Electrodul Au/GF/GC a prezentat un comportament interesant bazat pe detecție anodică la valoare negativă a potențialului, care prezintă, de asemenea, un potențial mare pentru detecția simultană a TC în cadrul sistemelor multicomponente.

CAPITOLUL 5. TESTAREA ȘI APLICAREA ELECTRODULUI DE DIAMANT DOPAT CU BOR MODIFICAT ÎN DEZVOLTAREA UNOR PROCEDEE DE DETECȚIE A UNOR POLUANȚI EMERGENȚI ÎN APĂ

Luând în considerare rezultatele testelor preliminare prezentate în capitolul 3, electrodul de BDD a fost studiat în detaliu pentru a-l modifica în vederea îmbunătățirii parametrilor electroanalitici ai TC. S-au avut în vedere două obiective importante, de a dezvolta metode avansate de detecție individuală a TC și de a dezvolta metode avansate de detecție simultană a compușilor farmaceutici considerând BDD ca substrat al electrodului modificat. Astfel, electrodul de BDD a fost modificat cu GF (GF/BDD), Ag (Ag/BDD) și GF cu Ag (Ag/GF/BDD), care au fost caracterizați morfostructural și electrochimic.

Caracterizarea morfostructurală a suprafeței electrozilor de lucru: GF/BDD, Ag/BDD, Ag/GF/BDD a fost realizată prin SEM cuplat cu un detector de analiză cu raze X cu energie dispersivă (EDX). S-a observat o distribuție neomogenă a particulelor de argint, în mare parte depuse în formă agregată și caracterizate prin diferite dimensiuni, având o tendință evidentă de aglomerare și o dispersie neomogenă pe electrodul comercial de diamant dopat cu bor (BDD). Stratul de GF electrodepus nu a fost neted, ceea ce a condus la o tendință mai ridicată de aglomerare a particulelor de Ag pe filmul de GF de la suprafața electrodului comercial BDD, iar acest lucru a fost confirmat și de spectrele EDX ale suprafeței electrozilor de lucru obținuți prin modificare electrochimică. Efectul electrodepunerii Ag, precum și integrarea grafenului pe suprafața electrodului BDD, au fost studiate atât prin determinarea suprafeței electroactive a electrodului cât și prin răspunsul privind detecția TC.

Înainte de testarea răspunsului TC, s-au determinat suprafețele electroactive pentru electrozii BDD, GF/BDD, Ag/BDD și Ag/GF/BDD având în vedere importanța acestuia în orice răspuns electrochimic, astfel au fost înregistrate seriile de VC-uri cu electrozii Ag/BDD și Ag/GF/BDD comparativ cu electrozii GR/BDD și BDD, în prezența a $K_3[Fe(CN)_6]$ 4 mM și în electrolit suport de KNO_3 1 M la viteze diferite de scanare (0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 și 0,20 $V \cdot s^{-1}$). Cea mai mare suprafață electroactivă a fost obținută în cazul electrodului de Ag/GF/BDD (0,045 cm^2) iar acest rezultat s-a datorat depunerii argintului și integrarea grafenei ce a crescut ușor suprafața electroactivă.

În cea de-a doua etapă s-a urmărit comportarea electrochimică a TC pe electrozii modificați. Având în vedere potențialul de formare in-situ a oxizilor de argint pe suprafața electrodului în timpul scanării potențialului de electrod, hidroxidul de sodiu (NaOH) 0,1 M a fost utilizat ca electrolit suport pentru toate compozițiile de electrozi studiate. Răspunsurile comparative pentru detecția TC a electrozilor BDD modificați au fost determinate prin VC în domeniul concentrațiilor de TC cuprinse între 10-50 μM . Depunerea electrochimică a grafenului pe suprafața electrodului BDD a influențat curentul de fond prin componenta capacitivă, dar nu și caracteristica peak-ului anodic al oxidării TC pe suprafața de carbon în comparație cu electrodul BDD simplu. Răspunsuri similare pentru detecția TC au fost găsite pentru electrozii GR/BDD și BDD. Electrodepunerea argintului pe electrodul BDD a schimbat

semnificativ forma VC prin peak-urile corespunzătoare sistemelor redox ale argintului implicate în oxidarea/ reducerea TC și a produsului sau de oxidare. Trei peak-uri anodice înainte de evoluția oxigenului (A_1 , A_2 , A_3) și trei peak-uri catodice (C_1 , C_2 , C_3) pot fi observate pe seria VC înregistrată atât cu electrodul Ag/BDD, cât și cu electrodul Ag/GF/BDD în NaOH 0,1 M (Figura 5.1).

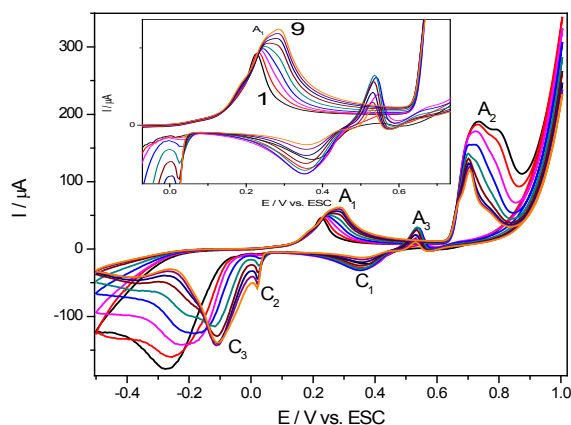


Figura 5. 1. a) Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența TC: 10-80 μM (curbele 2-9); viteza de scanare 0,05 $V \cdot s^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC.

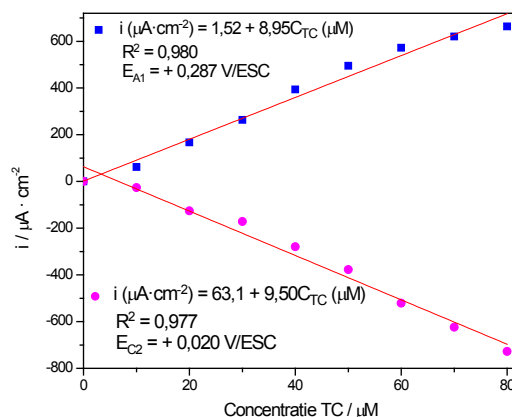


Figura 5. 1. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-urilor de oxidare anodică și catodică la $E_{A1} = +0,287$ V/ESC și $E_{C2} = +0,020$ V/ESC vs. concentrația de TC (μM).

Conform datelor găsite în literatură peak-ul anodic A_1 poate fi atribuit electroformării Ag_2O , iar peak-ul anodic A_2 corespunde electrooxidării Ag_2O la AgO conform reacțiilor.

Un comportament foarte interesant a fost găsit în timpul scanării inverse (în sens catodic) prin existența unui peak anodic (A_3) care poate fi atribuit unei nucleații continue a Ag_2O . Peak-ul catodic C_1 este atribuit electroreducerii AgO la Ag_2O și încă alte două de natură complexă a electroreducerii Ag_2O . Este foarte interesant că prin adăugarea TC, doar peak-urile anodice A_1 și A_3 au crescut liniar cu creșterea TC, ceea ce arată că Ag_2O este implicat în oxidarea TC. De asemenea, vârful peak-ul catodic C_2 a crescut catodic cu concentrația TC pentru ambii electrozi pe bază de Ag, dar numai prezența grafenului a asigurat o creștere liniară cu concentrațiile TC pentru electrodul Ag/GF/BDD, în timp ce pentru electrodul Ag/BDD a fost observată o creștere neliniară. Pe baza rezultatelor de VC, sensibilitatea privind detecția TC pentru fiecare electrod, cele mai bune caracteristici legate de sensibilitate și potențiale de detecție au fost obținute în cazul electrodului Ag/GF/BDD, care a fost selectat pentru studii ulterioare.

Tinând cont de principalele avantaje ale tehnicilor VPD și VUP legate de diminuarea componentei capacitive a curentului de fond, utilitatea acestora în îmbunătățirea detecției TC a fost testată în diferite condiții de funcționare în raport cu cea mai bună sensibilitate și cea mai mică limită de detecție atât în NaOH 0,1 M cât și în Na_2SO_4 0,1 M. Selectarea amplitudinii de modulare (AM), a pasului de potențial (PP) și a vitezei de scanare pentru tehnica VPD a luat în considerare stabilitatea și reproductibilitatea electrodului pe lângă performanța electroanalitică. Stabilitatea răspunsului și reproductibilitatea au fost obținute pentru AM de 100 mV și pasul de potențial de 10 mV la o viteză de scanare de 0,050 $V \cdot s^{-1}$. Performanțele electroanalitice pentru detecția TC obținute prin toate tehnicile electrochimice voltametrice și amperometrice studiate atât în electrolit suport NaOH 0,1 M, cât și Na_2SO_4 0,1 M sunt centralizate în Tabelul 5.1. Tehnica VUP a obținut cea mai bună sensibilitate, LOD și LQ la valori ridicate de potențial de detecție (+0,830 V/ESC). Rezultatele obținute prin AMP testată la

două nivele de potențial de -0,150 V/ESC și +0,300 V/ESC trebuie luate în considerare atât datorită simplității metodei și valorii mai mici a potențialului catodic de detecție care limitează interferențele cât și datorită parametrilor electroanalitici obținuți.

Tabelul 5.1. Performanța electroanalitică a electrodului Ag/GF/BDD utilizat în detecția TC

Electrolit suport	Tehnică	Condiții	E / V vs. ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	R ²	LOD ¹ / μM	LOQ ² / μM	RSD ³ / %
NaOH 0,1 M	VC	$v = 0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	+0,296	3,17	0,990	1,22	4,08	3,15
			+0,550	2,86	0,966	1,10	3,68	4,71
			-0,039	2,16	0,908	0,100	0,330	1,84
	VPD	PP 10 mV, AM 100mV	+0,300	8,01	0,988	0,224	0,748	2,58
			+0,640	15,0	0,918	0,013	0,464	0,768
	VUP	PP 5mV, AM 200mV, f 10 Hz	+0,750	46,6	0,969	0,005	0,017	0,135
	CA	4 nivele	+0,300	0,004	0,927	0,567	1,89	6,25
			+0,500	0,043	0,987	0,500	1,770	9,25
	AMP	t 0,05 s	-0,150	0,643	0,979	0,670	2,22	0,100
		t 0,05 s	+0,300	2,59	0,972	0,160	0,56	0,126
		t 0,05 s	+0,300	0,343	0,951	1,47	4,91	0,145
		t 0,05 s	+1,00	0,714	0,963	1,36	4,54	0,158
Na ₂ SO ₄ 0,1 M	VC	$v = 0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	+0,550	1,24	0,997	1,05	3,51	4,59
			+0,830	4,34	0,999	0,536	1,79	3,79
	VPD	PP 10 mV, AM 100 mV	+0,433	3,01	0,990	0,350	1,17	0,797
			+0,650	5,80	0,955	0,216	0,722	0,763
	VUP	PP 10 mV, AM 100 mV, f 10 Hz	+0,436	2,47	0,982	0,423	2,08	0,483
			+0,670	8,30	0,964	0,155	0,516	0,368
	VUP robinet	PP 10 mV, AM 100 mV, f 10 Hz	+0,436	2,50	0,980	0,194	0,640	0,297
			+0,670	8,24	0,975	0,230	0,768	0,709
	AMP	t 0,05 s t 0,05 s	+0,3V	0,060	0,972	1,89	6,29	0,260
			+1,00V	0,100	0,980	2,45	8,16	0,716

^{1,2} Limită de detecție și, respectiv, limită de cuantificare, determinate în conformitate cu literatura de specialitate ³ Pentru trei replici.

Prin compararea limitei de detecție obținută cu electrodul Ag/GF/BDD prin tehnica electrochimică de VUP cu rezultate raportate în literatura de specialitate și prezentate în Tabelul 5.2. și se poate observa superioritatea procedurii de detecție voltametrică propusă prin utilizarea electrodului modificat de Ag/GF/BDD.

Tabelul 5.2. Compararea limitei de detecție (LOD) obținută în acest studiu cu lucrări raportate în literatura de specialitate

Electrod modificat	LOD/ μM	Referință
Polipirol supraoxidat imprimat (MIOPPY) și nanoparticule de aur (AuNP)	0,650	(Devkota și colab., 2018)
Electrodul pastă de carbon modificat cu o combinație de nanotuburi de carbon cu pereți multifuncțional funcționalizați cu grupări carboxil	0,360	(Wong și colab., 2015)
Senzor de nanoparticule de grafen-aur	0,160	(Osikoya și Govender, 2020)
Nanoparticule multisegmentare	15,2	(Li și colab., 2018)
Nanoparticule reduse de oxid de grafen și magnetită	0,585	(Taghdisi și colab., 2016)
Electrod de diamant dopat cu bor modificat cu CoAl ₂ O ₄	0,500	(Dumitru și colab., 2017)
Nanotuburi de carbon electrodepeuse pe electrod de carbon sticlos acoperit cu aur	0,0945	(Palisoc și colab., 2019)
Electrod compozit grafit-poliuretan	2,80	(Calixto și colab., 2012)
Electrod de carbon sticlos modificat cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT-GCE)	0,810	(Vega și colab., 2007)
Depunerea argintului pe oxidul de grafen redus pe diamant dopat cu bor (Ag/GF/BDD)	0,005	Acest studiu

În cadrul acestui studiu a fost efectuat și testul de recuperare prin analiza a trei probe paralele de apă de suprafață, în care au fost adăugate 10, 50 și 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TC. Testul de recuperare a fost efectuat în același electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M folosind tehnica electrochimică VUP la AM de 100 mV, PP de 10 mV și frecvența de 10 Hz. Valorile de recuperare mai mari de 95% și valorile RSD mai mici de 5% pentru toate cele trei concentrații au indicat o bună recuperare și reproductibilitate a rezultatelor și potențialul mare al Ag/GF/BDD pentru monitorizarea calității apei legat de determinarea cantitativă a tetraciclinei și alte tipuri de aplicații, cum ar fi determinarea cantitativă în formule farmaceutice. Repetabilitatea procedurii de detecție propusă a fost evaluată prin compararea rezultatelor determinării unei soluții cu conținut de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TC timp de trei zile. Abaterea standard relativă mai mică de 5% a demonstrat o repetabilitate bună a procedurii voltametrice de detecție utilizând electrodul Ag/GF/BDD.

Prin realizarea acestui studiu de detecție individuală a TC a fost demonstrată importanța substratului de carbon al electrodului gazdă pentru electrodepunerea de argint în cadrul unui electrod modificat pe bază de BDD caracterizat prin efectul electrocatalitic asupra oxidării TC și reducerea produsului de oxidare, care a determinat detecția acestuia. În plus, rolul electrolitului suport ca pH alcalin sau ușor acid a fost demonstrat în relație directă cu comportamentul electrochimic al argintului pe substratul electrodului de carbon. Rezultatele VC au permis selectarea electrodului BDD modificat cu OGF redus electrochimic și depunerea în continuare cu argint rezultând electrodul denumit Ag/GF/BDD ca fiind cel mai potrivit dintre o serie de electrozi: BDD, OGF redus pe BDD și electrod de argint depus pe electrozi BDD. Toate tehnicile electrochimice voltametrice și amperometrice testate au fost adecvate pentru dezvoltarea procedurii de detecție electrochimică pentru determinarea cantitativă a TC în soluție apoasă alcalină. Cele mai bune rezultate în ceea ce privește sensibilitatea ($46,6 \mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) și cea mai mică limită de detecție (5 nM) au fost obținute utilizând tehnica VUP în condiții de operare: pasul de potențial de 5 mV, amplitudinea de modulare de 200 mV și frecvența de 10 Hz, în mediu alcalin Figura 5.2.

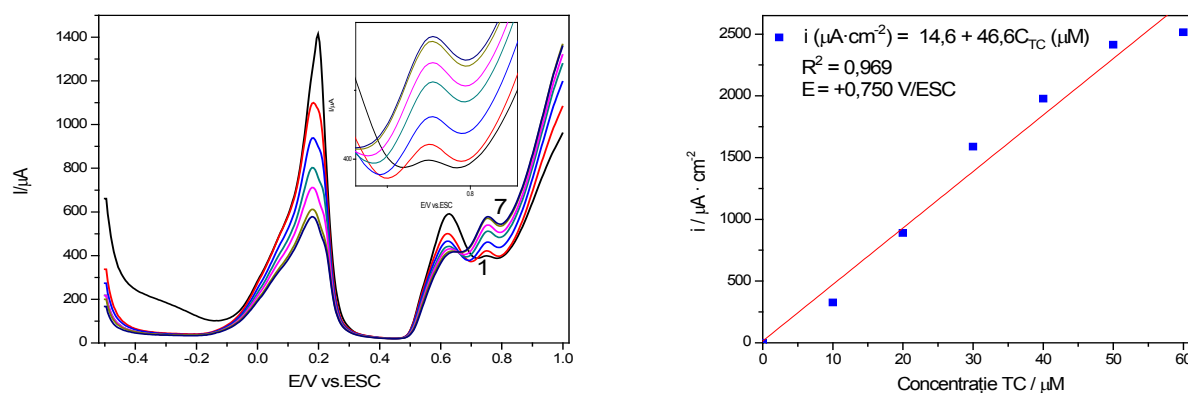


Figura 5.2. a) Voltamogramele cu undă pătrată înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M (curba 1) și în prezența TC: 10-60 μM (curbele 2-7); în condiții optimizate: frecvența de 10 Hz, PP 10 mV și AM 100 mV; domeniul de potențial -0,500 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC; b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare $E = +0,750 \text{ V/ESC}$ vs. concentrațiile de TC.

De asemenea, o tehnică pseudo-AMP redusă la amperometrie simplă cu dublu puls aplicată la două nivele (2 potențiale) de -0,150 V/ESC și +0,300 V/ESC a permis rezultate foarte bune pentru detecția TC. Pentru aplicația de monitorizare a apei, electrodul Ag/GF/BDD poate fi utilizat pentru detecția TC în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M utilizând tehnica VUP în condiții de operare de PP de

10 mV, AM de 100 mV și frecvența de 10 Hz. Pe baza rezultatelor acestui studiu, inclusiv a reproductibilității și repetabilității metodei propuse, se poate concluziona că electrodul BDD modificat cu OGF redus electrochimic, modificat în continuare cu argint este adecvat pentru detecția electrochimică a tetraciclinei în apă folosind electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M dar și din produse farmaceutice folosind electrolit suport NaOH 0,1 M.

În cadrul subcapitolului 5.2. privind *Detecția simultană/ selectivă a TC, DCF, CCB*, **principalul obiectiv** al studiului l-a reprezentat **dezvoltarea unor procedee/protocoale de detecție selectivă/simultană**, ieftine, precise și rapide care să ofere o bună sensibilitate și selectivitate poluanților emergenți de tipul produselor farmaceutice în apă, utilizând tehnici electrochimice voltametrice și amperometrice.

Obiectivele specifice conexe obiectivului general au fost:

- **Evaluarea importanței materialelor de electrod** prin funcționalizarea/ modificarea electrocului de lucru BDD cu GF și Ag utilizate în elaborarea metodelor de detecție individuală/ simultană/ selectivă a trei poluanți emergenți țintă din clase terapeutice diferite – **CCB** - din clasa citostaticelor, **TC** - din clasa antibioticelor și **DCF** din clasa antiinflamatoarelor, considerând rezultatele de detecție individuală a TC prezentate în capitolul anterior;
- **Elaborarea unor procedee/ protocoale/ scheme pentru analiză simultană/ selectivă** pentru detecția electrochimică a poluanților emergenți țintă prin aplicarea tehnicilor voltametrice și amperometrice;
- **Studiul interferențelor** (Cl^-) corespunzătoare matricii apei de suprafață/ apă subterană/ apă uzată pentru procedeul de detecție electrochimică;

Pe baza rezultatelor experimentale obținute în subcapitolul 5.1., s-a constatat că electrocul de BDD modificat electrochimic cu GF electroredus și Ag numit (Ag/GF/BDD), a prezentat rezultate excelente în detecția individuală TC în electrolit suport de NaOH 0,1 M în ceea ce privește sensibilitatea și limită de detecție. Astfel, în cadrul acestui studiu, s-a urmărit performanțele electroanalitice ale aceluiași electrod de Ag/GF/BDD, pentru detecția simultană/ selectivă a trei poluanți emergenți țintă (TC, DCF și CCB).

Poluanții emergenți țintă selectați pentru a arăta performanțele electrocului de Ag/GF/BDD în detecția electrochimică simultană/selectivă au fost: DCF, compus farmaceutic ce face parte din clasa antiinflamatoarelor, CCB, ce face parte din clasa citostaticelor și TC, ce face parte din categoria antibioticelor. În urma experimentelor efectuate prin aplicarea tehnicii de VC, s-a constatat că toți cei trei poluanți (DCF, CCB și TC) au prezentat aceeași valoare a potențialului de detecție (Figurile 5.17, 5.18 și 5.19), iar acest lucru s-a datorat electrolitului suport NaOH 0,1 M. Deși, acest electrolit suport a ajutat la obținerea unor rezultate promitatoare în detecția individuală a TC, în cazul de față, nu este potrivit în detecția simultană a celor trei poluanți utilizând electrocul Ag/GF/BDD, putându-se determina doar suma concentrațiilor celor trei analiti, ca un indice de compuși farmaceutici.

Poluanții emergenți țintă selectați pentru a arăta performanțele electrocului de Ag/GF/BDD în detecția electrochimică simultană/ selectivă au fost: DCF, compus farmaceutic ce face parte din clasa antiinflamatoarelor, CCB, ce face parte din clasa citostaticelor și TC, ce face parte din categoria antibioticelor. În urma experimentelor efectuate prin aplicarea tehnicii de VC, s-a constatat că toți cei trei poluanți (DCF, CCB și TC) au prezentat aceeași valoare a potențialului de detecție, iar acest lucru s-a datorat electrolitului suport NaOH 0,1 M. Deși, acest electrolit suport a ajutat la obținerea unor rezultate promitatoare în detecția individuală a tetraciclinei (TC), în cazul de față, nu a fost potrivit în detecția simultană a celor trei poluanți utilizând electrocul Ag/GF/BDD, putându-se determina doar suma

concentrațiilor celor trei analiți, ca un indice de compuși farmaceutici. În urma înregistrării voltamogramelor ciclice pentru cei trei compuși farmaceutici (DCF, CCB, TC) s-a constatat că electrolitul suport NaOH 0,1 M nu este potrivit pentru o detecție simultană concomitentă a fiecărui compus, putându-se propune evaluarea unui indice global pentru determinarea compușilor farmaceutici prin efectul cumulativ la potențialul de oxidare (detecție) comun celor 3 compuși farmaceutici (Figurile 5.3-5.5).

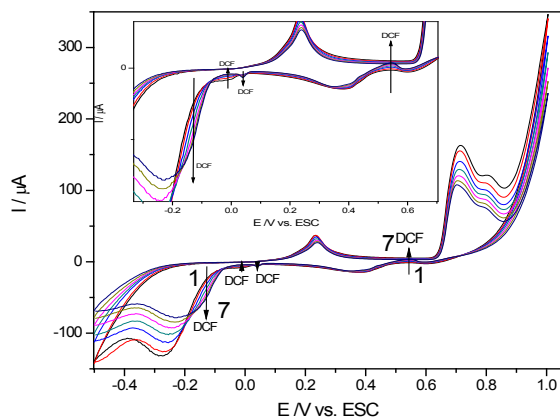


Figura 5.3. Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența DCF: 10-60 μM (curbele 2-7); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ 1,00 V/ESC.

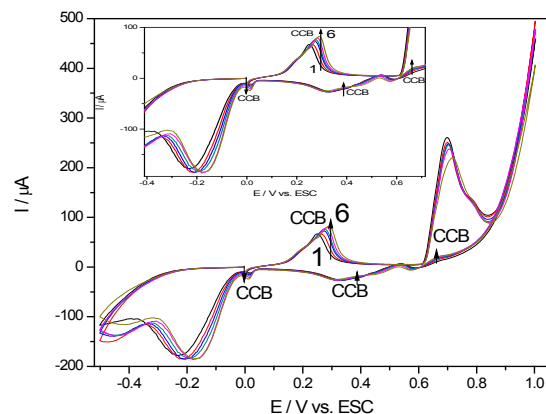


Figura 5.4. Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1 și în prezența CCB: 10-50 μM (curbele 2-6); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ 1,00 V/ESC.

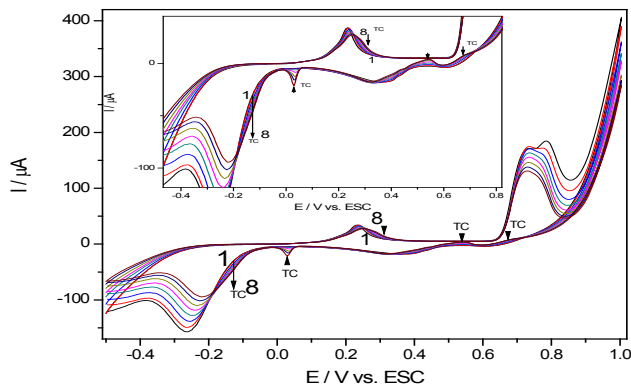


Figura 5.5. Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența TC: 10-70 μM (curbele 2-8); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -0,500 $\rightarrow$ 1,00V/ESC.

Pentru rezolvarea acestui dezavantaj s-a înlocuit electrolitul suport NaOH 0,1 M cu Na_2SO_4 0,1 M. Odată cu schimbarea electrolitului suport, înainte de dezvoltarea/ elaborarea protocoalelor de detecție individuală, simultană, selectivă, s-a impus caracterizarea electrochimică a materialelor de electrod pentru elucidarea comportării acestora în prezența analiților țintă. Caracterizarea și comportarea electrochimică a materialelor de electrod este o etapă importantă în aplicațiile electroanalitice, deoarece oferă informații clare privind semnalul util și eficiența electrodului de lucru în procesele de detecție a fiecărui analit țintă.

Pentru selectarea materialului potrivit utilizat în detecția electrochimică individuală/ simultană/ selectivă, prin aplicarea tehnicii electrochimice de voltametrie ciclică, s-au înregistrat voltamograme ciclice în soluție electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M dar și în prezența poluantului țintă (DCF, CCB, TC). Materialele de electrod supuse selecției în ceea ce privește caracterizarea electrochimică au fost: BDD, GF/BDD, Ag/BDD, Ag/GF/BDD.

Pentru fiecare analit țintă s-au testat comparativ electrozii modificați față de electrodul nemodificat de diamant dopat cu bor (BDD). Rezultatele testării comparative ale electrozilor sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Valorile comparative corespunzătoare potențialelor de detecție și a sensibilităților obținute în urma comportării materialelor de electrod în prezența analitului țintă

Electrod	Poluant - țintă							
	Tip peak	DCF		CCB		Tip peak	TC	
		E/V vs.ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	E/V vs.ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$		E/V vs.ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$
BDD	anodic	+0,660	0,057	-	-	anodic	+0,630	0,006
						anodic	+0,850	0,03
GF/BDD	anodic	-0,110	0,300	-	-	anodic	+0,574	1,41
	anodic	+0,540	0,186					
	catodic	+0,150	0,200			anodic	+0,822	3,86
	catodic	-0,140	0,357					
Ag/BDD	anodic	+0,450	0,114	-	-	anodic	+0,850	0,643
	anodic	+0,660	0,457					
Ag/GF/BDD	anodic	+0,330	4,43	-	-	anodic	+0,550	2,20
	anodic	+0,470	7,46			anodic	+0,800	5,55
	catodic	-0,200	2,07					

- nu s-a observat peak anodic/catodic

În urma înregistrării voltamogramelor ciclice în electrolitul suport Na₂SO₄ 0,1 M dar și a centralizării datelor pentru fiecare material de electrod (BDD, GF/BDD, Ag/BDD, Ag/GF/BDD) testat în prezența poluantului țintă (DCF, CCB și TC) (Figurile 5.21 -5.32), se poate propune o serie: **Ag/GF/BDD > GF/BDD > Ag/BDD > BDD**. Astfel, și în cazul de față, electrodul de Ag/GF/BDD (**2,20 $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^2$** și **5,55 $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^2$**) este cel mai potrivit senzor în obținerea performanțelor electroanalitice de detecție electrochimică a DCF.

De asemenea, electrodul Ag/GF/BDD prezintă un potențial ridicat în studiile electrochimice de elaborare a protocoalelor voltametrice și amperometrice aplicate și în detecția simultană și selectivă, iar acest lucru a fost demonstrat prin detecția individuală a DCF și TC, detecție ce a avut loc la potențiale electrochimice diferite pentru fiecare poluant țintă: **DCF (+0,330V; +0,470V; -0.200V)** iar **TC (+ 0,550V; +0,800V)**.

Detecția individuală a CCB a fost imposibilă pentru toate cele patru materiale testate (BDD, GF/BDD, Ag/BDD, Ag/GF/BDD), astfel poluanții emergenți selectați în elaborarea protocoalelor de detecție simultană/ selectivă prin aplicarea tehnicilor pulsate /amperometrice, au fost doar DCF și TC.

Datorită avantajelor tehnicii de VPD legate de îmbunătățirea semnalului util și creșterea performanței electroanalitice, prezintă interes și în detecția electrochimică simultană/ selectivă a poluanților emergenți, și în special a produselor farmaceutice. Conform rezultatelor obținute în cadrul studiului de cercetare corespunzător subcapitolului 5.1., detecția TC prin VPD, s-a realizat în domeniul de concentrație cuprins între 10-60 μM TC. Înlocuirea electrolitului suport NaOH 0,1 M cu Na₂SO₄ 0,1 M, a permis reducerea domeniului de concentrație în cazul TC, unde, prin înregistrarea voltamogramelor

pulsate, se observă un semnal destul de mare la adăugarea primei concentrații de TC (10 μM), semnal ce nu arată posibilitatea colmatării rapide a electrodului de lucru.

Pentru a evita acest fenomen nedorit, în astfel de cazuri a fost indicat reducerea domeniului de concentrație, aspect dorit considerând detecția în urme. În acest caz, testarea electrodului Ag/GF/BDD în obținerea unei calibrări între semnalul util de detecție și concentrația de poluant, domeniul de concentrație pentru TC a fost de 0,2-1,6 μM . Pentru a păstra o proporție egală a concentrațiilor poluanților țintă (DCF:TC de 1:1), în special în elaborarea protocoalelor de detecție simultană/ selectivă, s-a încercat în primă fază detecția individuală a DCF-ului pe același domeniu de concentrație aferent TC (0,2-1,6 μM). În urma înregistrărilor voltamogramelor ciclice, s-a constatat că detecția DCF, nu a fost posibilă în acest domeniu de concentrație. S-a găsit că domeniul optim de concentrație a DCF a fost de 1 - 5 μM .

Unii dintre anionii principali prezenți în apele de suprafață/ subterană/ uzată, ce intervin în procesul de detecție electrochimică individuală/ simultană/ selectivă sunt NO_3^- , SO_4^{2-} și Cl^- . În cazul de față, în detecția simultană/ selectivă, utilizând electrodul Ag/GF/BDD, spre deosebire de NaOH, electrolitul suport Na_2SO_4 a favorizat detecția simultană a poluanților țintă (DCF și TC), făcând-o posibilă, astfel anionul SO_4^{2-} nu intervine și nu ridică probleme în procesul de detecție electrochimică, chiar dacă este simultană, iar acest lucru este demonstrat prin înregistrarea voltamogramelor și a rezultatelor promițătoare obținute în urma aplicării metodelor analitice. În ceea ce privește anionul NO_3^- , acesta influențează detecția electrochimică doar atunci când are loc la potențiale de detecție în domeniul catodic. În cazul de față, detecția celor doi poluanți țintă (DCF și TC) a avut loc în majoritatea cazurilor, în special prin aplicarea tehnicii pulsate de VUP la potențiale de detecție anodice (oxidare anodică), astfel nici anionul NO_3^- nu interferă în cazul de față în detecția electrochimică.

Cel care a ridicat probleme, a fost anionul Cl^- în situația testării metodei de detecție individuală a tetraciclinei din ape reale. În urma efectuării testelor s-a constatat că rezultatele de detecție pe ape reale comparativ cu cele obținute în urma testării electrodului Ag/GF/BDD în electrolit suport NaOH 0,1 M nu sunt reproductibile. Astfel, a fost necesar înlocuirea electrolitului suport cu Na_2SO_4 0,1 M.

Influența Cl^- asupra detecției simultane prin aplicarea tehnicii de VUP s-a mai nifestat în cazul utilizării parametrilor de operare: $f = 10 \text{ Hz}$, $PP = 5 \text{ mV}$ și $AM = 200 \text{ mV}$, iar înregistrarea voltamogramelor cu unde pătrate a avut loc într-un domeniu de potențial pozitiv ($0 \rightarrow +1,50 \text{ V}$). În urma înregistrărilor efectuate s-a constatat faptul că prezența concentrațiilor de clorură (Cl^-), nu împiedică procesul de detecție simultană al poluanților emergenți (DCF și TC), ceea ce arată că electrodul Ag/GF/BDD prezintă un potențial mare în monitorizarea calității apei în ceea ce privește determinarea cantitativă a DCF și TC în soluție electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M, precum și detecția acestora din ape reale cu conținut ridicat de Cl^- .

Datorită stabilității sale termice și mecanice excelente, în cadrul studiului de cercetare s-a urmărit efectul unei membrane (nafion) depusă pe suprafața electrodului Ag/GF/BDD printr-o simplă imersare timp de 15 s în procesul de detecție simultană. Deși prin aplicarea tehnicii de VUP, electrodul Ag/GF/BDD a permis detecția simultană a celor doi compuși farmaceutici DCF și TC, s-a constatat că depunerea acestei membrane pe suprafața electrodului de lucru, îl face selectiv doar pentru detecția TC, lucru ce este favorabil dacă se dorește detecția selectivă a poluantului țintă (TC) dintr-o apă cu mai mulți compuși farmaceutici (poluanți emergenți).

Performanțele electrodului de Ag/GF/BDD raportate la rezultatele aferente parametrilor analitici în funcție de metoda electrochimică aplicată: VC, VPD, VUP și AMP în urma optimizării condițiilor de operare sunt prezentate în Tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. Parametri analitici obținuți utilizând electrodul Ag/GF/BDD și tehnicile VC, VPD, VUP, AMP în detecția simultană/ selectivă a DCF și TC

Tip detecție	Tehnică/ Condiții	Analit	E/ V vs. ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A}/\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$	R^2	RSD/ %	LOD/ μM	LOQ/ μM
Simultană	VC	DCF	-0,105 (pa)*	7,86	0,991	8,24	0,275	0,918
			+0,330 (pa)	4,07	0,978	8,27	0,517	1,72
			+0,130 (pa)	1,86	0,986	6,37	0,602	2,01
			-0,130 (pc)*	3,57	0,998	4,96	0,558	1,86
		TC	+0,820 (pa)	5,17	0,970	1,57	0,219	0,731
Simultană	VPD PP 5 mV, AM 100 mV $v 0,05\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ $0,500\text{V} \rightarrow +1,00\text{V}$	DCF	-0,09 (pa)	2,29	0,995	0,080	0,076	0,252
			+0,213 (pa)	2,92	0,961	0,060	0,053	0,178
			+0,500 (pa)	1,17	0,990	1,73	1,68	5,58
		TC	+0,800 (pa)	12,2	0,987	0,360	0,048	0,158
Simultană	VUP PP 20 mV, AM 200 mV $v 0,1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ f 50 Hz $v 0,1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ $0,500\text{V} \rightarrow +1,00\text{V}$	DCF	+0,293 (pa)	391	0,990	0,520	0,013	0,040
		TC	+0,815 (pa)	85,7	0,987	0,620	0,020	0,094
Selectivă	VPD PP 50 mV, AM 100 mV $v 0,05\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ $0,500\text{V} \rightarrow +1,00\text{V}$	TC	+0,800 (pa)	29,7	0,989	0,820	0,090	0,299
Selectivă	AMP 2 nivele	DCF	I: -0,200 (pc)	1,50	0,993	0,707	0,700	2,34

*peak anodic; peak catodic

În cadrul acestui studiu a fost demonstrată importanța substratului de carbon al electrodului BDD pentru electrodepunerea de OGF și Ag caracterizat prin efectul electrocatalitic asupra oxidării poluantului țintă. Rezultatele VC au permis selectarea electrodului BDD modificat cu OGF redusă electrochimic și modificat în continuare cu Ag - electrod Ag/GF/BDD, utilizat ulterior în dezvoltarea/ elaborarea protocoalelor de detecție simultană și selectivă. Toate tehnicile voltametrice testate au fost adecvate pentru dezvoltarea procedurii de detecție simultană/ selectivă electrochimică pentru determinarea cantitativă a DCF și TC în soluție apoasă de Na_2SO_4 0,1 M (Figura 5.4.)

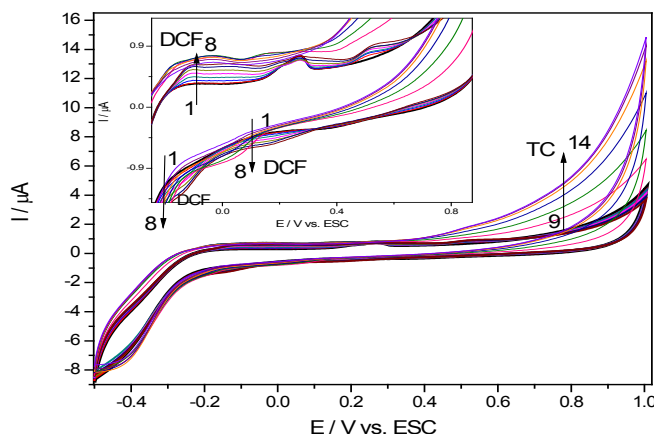


Figura 5.4. Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul Ag/GF/BDD, în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M (curba 1) și în prezența concentrațiilor de DCF: 2-14 μM (curbele 2-8) și TC: 2-12 μM (curbele 9-14); viteza de scanare $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: $-0,500 \rightarrow 1,00 \text{ V/ESC}$.

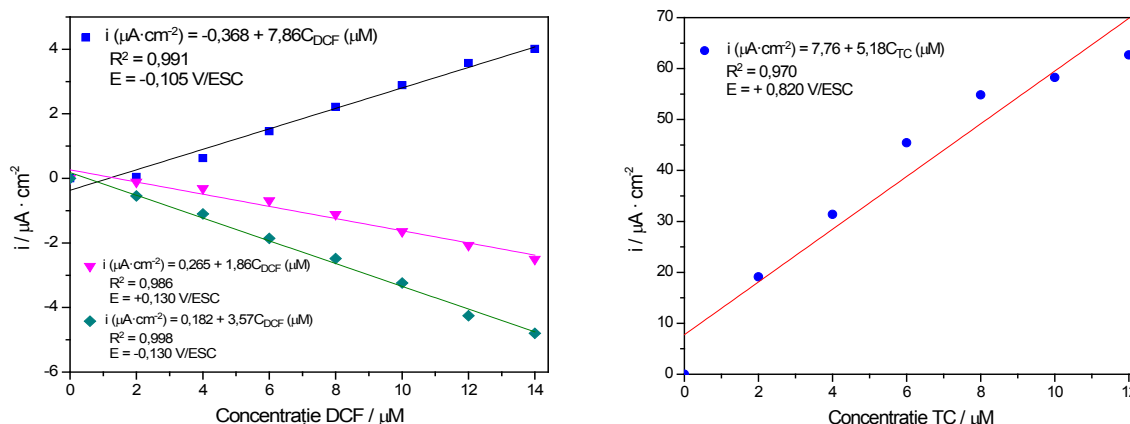


Figura 5.4. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-urilor de oxidare la $E_1 = -0,105 \text{ V/ESC}$, $E_2 = +0,130 \text{ V/ESC}$ și $E_3 = -0,130 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de DCF (μM). c) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare la $E = +0,820 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de TC (μM).

Tehnicle electrochimice amperometrice testate au fost adecvate în detecția selectivă a poluanților țintă. Cele mai bune rezultate de detecție simultană în ceea ce privește sensibilitatea ($391 \mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) și cea mai mică limită de detecție ($0,013 \mu\text{M}$) corespunzătoare poluantului emergent-DCF și respectiv sensibilitatea ($85,7 \mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) și LOD ($0,020 \mu\text{M}$) aferentă poluantului TC au fost obținute utilizând VUP în condițiile de operare: PP de 2 mV, AM de 200 mV și frecvența de 50 Hz (Figura 5.5).

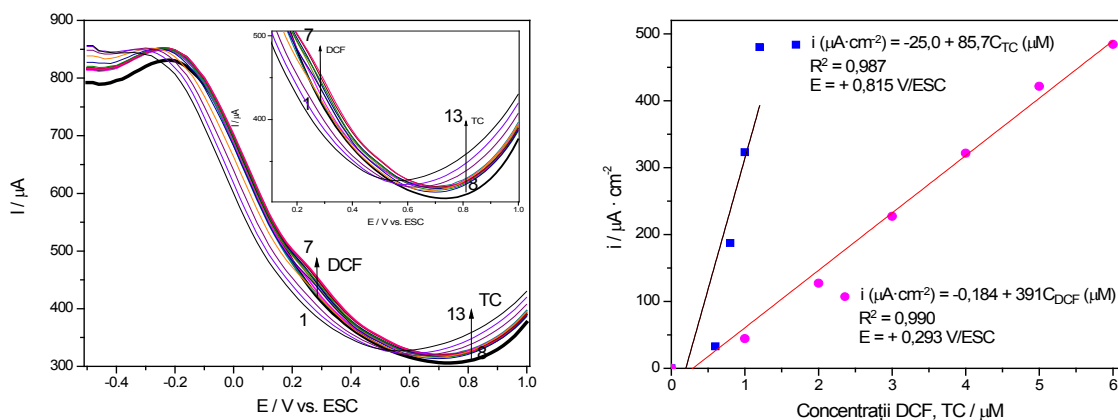


Figura 5.5. a) Voltamogramele cu undă pătrată înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M (curba 1) și în prezența DCF: 1-6 μM (curbele 1-7) și TC: 0,2-1,2 μM (curbele 8-13); în condiții optimizate: frecvența de 50 Hz, PP 20 mV, AM 200 mV și viteza de scanare $1,00 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial $-0,500 \rightarrow +1,00 \text{ V/ESC}$.

Figura 5.5. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-urilor de oxidare $E = +0,293 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația DCF respectiv la $E = +0,815 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de TC

Utilizarea electrodului de Ag/GF/BDD și aplicarea metodelor electrochimice în mediu alcalin pentru monitorizarea apei este limitată de prezența clorurii care interferează în detecția DCF, CCB și TC, însă acest dezavantaj a fost eliminat prin schimbarea electrolitului suport cu Na₂SO₄ 0,1 M, electrolit ce a permis detecția voltametrică simultană a doi poluanți țintă DCF și TC.

Prin operarea tehnicilor avansate voltametrice și amperometrice s-au elaborat metode selective de determinare a TC în prezența DCF prin tehnici voltametrice VPD și utilizarea Nafionului în prezența DCF și metodă selectivă de determinare a DCF în prezența TC prin tehnica de AMP (Figura 5.6).

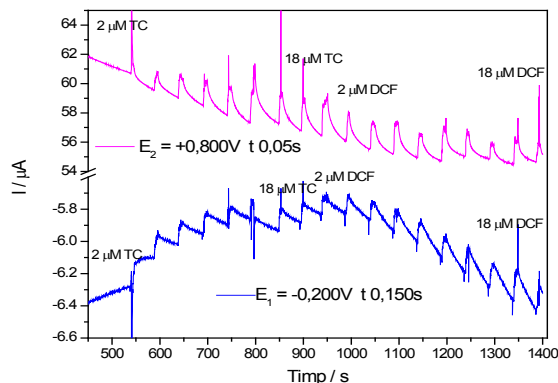


Figura 5.6. a) Amperogramele multiple pulsate pentru 2 nivele $E_1 = -0,200$ V/ESC și $E_2 = +0,800$ V/ESC, înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în timpul adăugării concentrațiilor de TC (2-18 μM) și DCF (2-18 μM), timp de 900s.

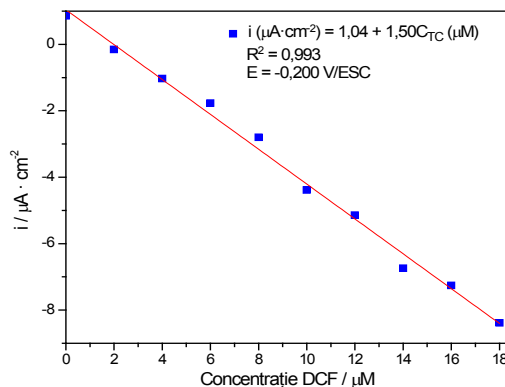


Figura 5.6. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-ului catodic vs. concentrația de DCF la o valoare a potențialului de -0,200 V/ESC.

În conformitate cu rezultatele studiilor experimentale realizate în detecția simultană/ selectivă, utilizând electrodul de BDD obținut electrochimic prin modificare GF și particule metalice - Ag: **Ag/GF/BDD** dar și în condițiile stabilite în urma optimizării parametrilor de operare ai tehnicilor analitice de detecție voltametrică și amperometrică (VC, VPD, VUP, CA și AMP), se propun următoarele:

- **procedeu voltametric de detecție simultană pentru poluanții emergenți - DCF și TC** utilizând tehnică avansată de VUP în condițiile de operare de $f = 50$ Hz, $PP = 20$ mV, $AM = 200$ mV, $v = 0,10$ V $\cdot$ s⁻¹ și domeniul de potențial -0,500 V/ESC $\rightarrow$ +1,00 V/ESC (Figura 5.7.);

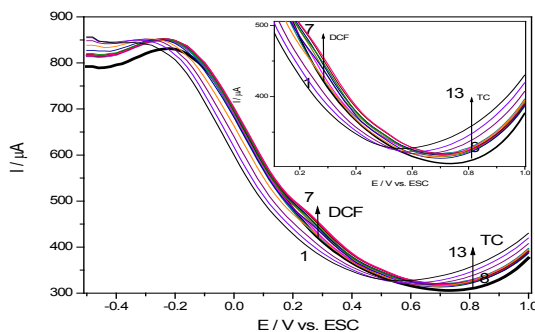


Figura 5.7. a) Voltamogramele cu undă pătrată înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în electrolit suport Na₂SO₄ 0,1 M (curba 1) și în prezența DCF: 1-6 μM (curbele 1-7) și TC: 0,2-1,2 μM (curbele 8-13); în condiții optimizate: frecvența de 50 Hz, PP 20 mV, AM 200 mV și viteza de scanare 1,00 V $\cdot$ s⁻¹; domeniul de potențial -0,500 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC.

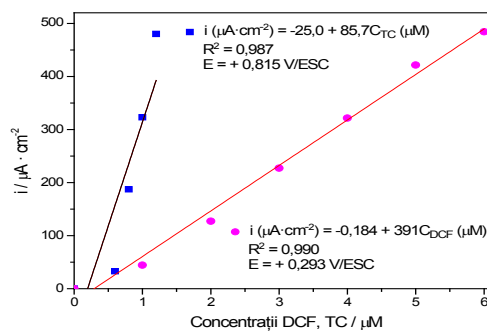


Figura 5.7. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-urilor de oxidare $E = +0,293$ V/ESC vs. concentrația DCF respectiv la $E = +0,815$ V/ESC vs. concentrația de TC.

➤ **procedeu amperometric de detecție selectivă pentru poluantul emergent - DCF** utilizând tehnică amperometrică de AMP în condițiile de operare de 2 nivele/ potențiale $E_1 = -0,200$ V, $t = 0,150$ s, $E_2 = +0,800$ V, $t = 0,05$ s, (Figura 5.8.);

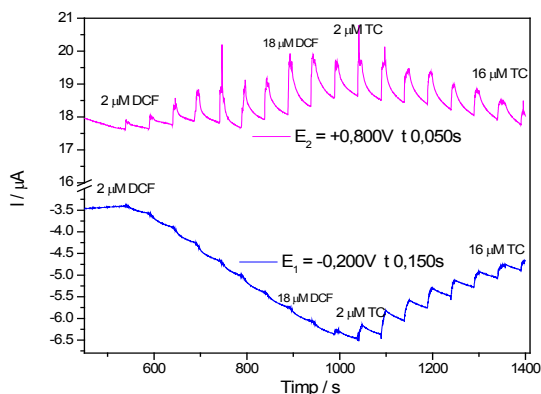


Figura 5.8. a) Amperogramele multiple pulsate pentru 2 nivele $E_1 = -0,200$ V/ESC și $E_2 = +0,800$ V/ESC, înregistrate cu electrodul de Ag/GF/BDD în timpul adăugării concentrațiilor de DCF (2-18 μ M) și TC (2-16 μ M), timp de 900s.

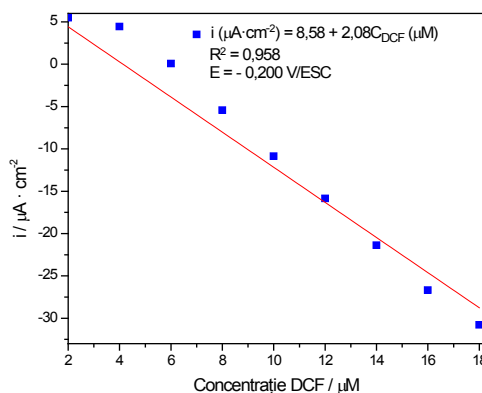


Figura 5.8. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-ului catodic vs. concentrația de DCF la o valoare a potențialului de $E = -0,200$ V/ESC.

➤ **procedeu voltametric de detecție selectivă pentru poluantul emergent –TC** utilizând tehnica pulsată de VPD în condițiile de operare de $PP = 5$ mV, $AM = 100$ mV, $v = 0,05$ V · s⁻¹ și domeniul de potențial -0,500 V/ESC → 1,00 V/ESC (Figura 5.9.).

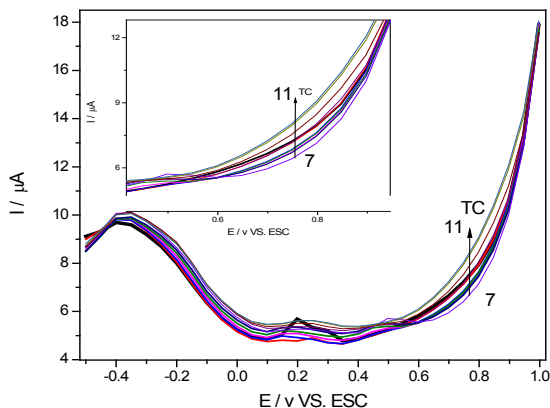


Figura 5.9. a). Voltamogramele puls diferențiale înregistrate cu electrodul Ag/GF/BDD în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M (curba 1) și în prezența DCF: 1-5 μ M (curbele 1-6) și TC: 0,2-1 μ M (curbele 7-11); PP 50 mV; AM 100 mV; domeniul de potențial: -0,500 → +1,00 V/ESC.

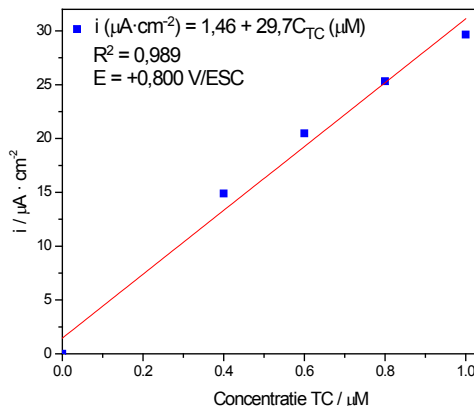


Figura 5.9. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-urilor de oxidare $E = +0,800$ V/ESC vs. concentrația de TC.

Pe baza rezultatelor acestui studiu, inclusiv a reproductibilitatii și repetabilității metodelor propuse, se poate concluziona că electrodul BDD modificat cu OGF redus electrochimic și modificat cu argint este adecvat pentru detecția electrochimică simultană/ selectivă a DCF și TC din apă.

CAPITOLUL 6. TESTAREA ȘI APLICAREA UNOR SUBSTRATURI DE ELECTROD MODIFICATE CU MATERIALE PEROVSKITICE ÎN DEZOLTAREA UNOR PROTOCOALE DE DETECȚIE A UNOR POLUANȚI EMERGENȚI ÎN APĂ

În prezent, oxizii de tip perovskit au căpatat o atenție mai sporită datorită diversității și performanței lor în diferite aplicații datorită proprietăților optice, magnetice, electrice și chimice: senzori chimici și biosenzori, dispozitive electronice, procese de degradare, pigmenți ecologici, etc. În acest studiu s-au testat mai multe tipuri de perovskiti în vederea îmbunătățirii performanțelor de detecție a produselor farmaceutice - poluanți emergenți în apă, prezentați în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Perovskiti utilizați în modificarea substraturilor/ materialelor de electrod

Perovskit	Analit țintă (produs farmaceutic)	Substrat (material de electrod)
Cobaltită de nichel (NiCo_2O_4)	DCF	GC (electrod comercial)
Ferită de lantan (LaFeO_3)	CCB	BDD (electrod comercial)
Aluminat de cobalt (CoAl_2O_4)	TC	GC, BDD, CNT/CNF - electrozi compoziți
Bismutat de cupru (CuBi_2O_4)	AMX	CNF - electrod pastă

S-au ales diferite tipuri de materiale de electrod pe bază de carbon (comerciale convenționale/ neconvenționale și obținute în laborator) pentru a stabili o relație dintre substrat și materialul perovskitic pentru proprietățile electrocatalitice de oxido-reducere a produselor farmaceutice care se transpune în parametrii electroanalitici de detecție.

Utilizarea cobaltitei de nichel (NiCo_2O_4) ca și modificador pentru electrodul comercial GC a permis detecția DCF prin VC, VPD, VUP și AMP. Pe baza rezultatelor obținute prin aplicarea VC în electrolit suport de NaOH 0,1 M și concentrații diferite de DCF (Figura 6.2.a). S-a constatat că în prima fază DCF este adsorbit pe suprafața oxidului observându-se o ușoară colmatare, dar creșterea concentrației la suprafața electrodului asigură condiții de oxidare în cea de-a doua etapă în care intervine sistemul redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Se observă o dependență liniară între concentrațiile DCF și valoarea curenților peak-urilor anodice și catodice (Interior Figura 6.2. b).

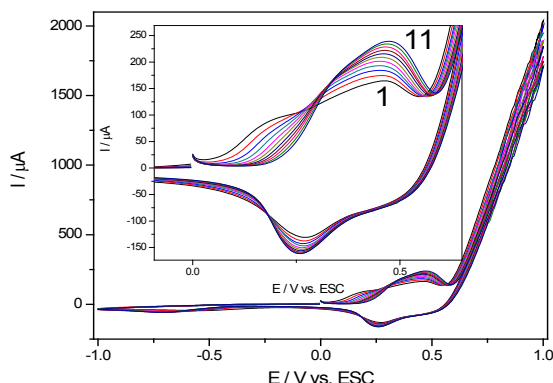


Figura 6.2. a) Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GC}$ în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența DCF: 3,39-33,9 μM (curbele 2-11); viteza de scanare 0,05 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniul de potențial: -1,00 $\rightarrow$ +1,00V/ESC

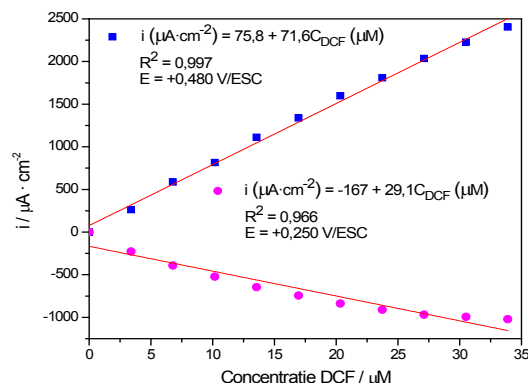


Figura 6.2. b) Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-urilor de oxidare anodică/catodică la $E_1 = +0,480 \text{ V/ESC}$ și $E_2 = +0,250 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația de DCF (μM)

Performanțe electroanalitice privind sensibilitatea, limită de detecție și limita de cuatificare obținute în urma testării electrodului $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GC}$ pentru fiecare metodă electrochimică aplicată sunt prezentate în tabelul 6.2.

Tabelul 6.2. Parametrii analitici obținuți utilizând electrodul $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GC}$ și tehnicile VC, VPD, VUP, AMP în detecția a DCF

Tehnică	Condiții	E/ V vs. ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	R^2	RSD/ %	LOD/ μM	LOQ/ μM
VC	$v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	+0,250	29,1	0,966	0,880	0,100	0,360
		+0,480	71,6	0,997	0,330	0,020	0,080
VPD	$v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, PP 50 mV, AM 100 mV	+0,650	330	0,982	7,60	0,320	1,07
	$v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, PP 50 mV, AM 100 mV	+0,630	1835	0,999	1,55	0,020	0,050
	$v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, PP 70 mV, AM 100 mV	+0,630	1271	0,999	1,02	0,015	0,050
	$v = 0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, PP 50 mV, AM 200 mV	+0,730	3057	0,971	11,4	0,080	0,270
VUP	$v = 0,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, PP 50 mV, AM 100 mV f 10Hz	+0,600	206	0,994	0,770	0,100	0,610
AMP	+0,450 V; t 0,05s +0,200 V; t 0,05s -0,750 V; t 0,05s	+0,200	7,83	0,978	0,570	0,030	0,100

Cele mai bune performanțe electroanalitice privind sensibilitatea și limită de detecție s-au obținut pentru VPD în condițiile de operare (PP 50 mV, AM 200 mV). În aceste condiții s-au obținut sensibilitatea de $3050 \mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ și limită de detecție de $0,291 \mu\text{M}$ (Figura 6.3.).

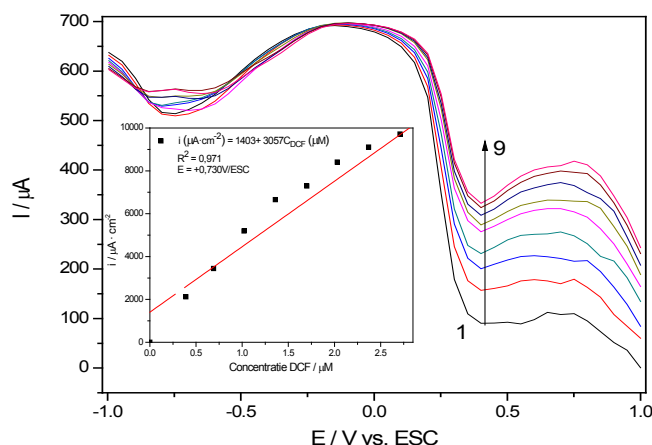


Figura 6.3. Voltamogramele puls diferențiale înregistrate cu electrodul $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GC}$ în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența DCF: 0,339-3,39 μM (curbele 2-9); PP 50 mV; AM 200 mV; domeniul de potențial: -1,00 $\rightarrow$ +1,00 V/ESC; Interior: Curba de calibrare a densității de curent corespunzătoare peak-ului de oxidare la $E = +0,630 \text{ V/ESC}$ vs. concentrația DCF.

Utilizarea feritei de lantan (LaFeO_3) ca și modificator pentru electrodul comercial BDD a permis detecția CCB prin VC, VPD, VUP și AMP. Comportarea electrochimică a electrodului de $\text{LaFeO}_3/\text{BDD}$ a fost studiată în prezența diferitelor concentrații de CCB care au variat între 2,5 - 22,5 μM și s-a putut observa o creștere a curentului odată cu creșterea concentrației CCB pentru două valori de potențial, care pot fi considerate potențiale de detecție (Figura 6.4).

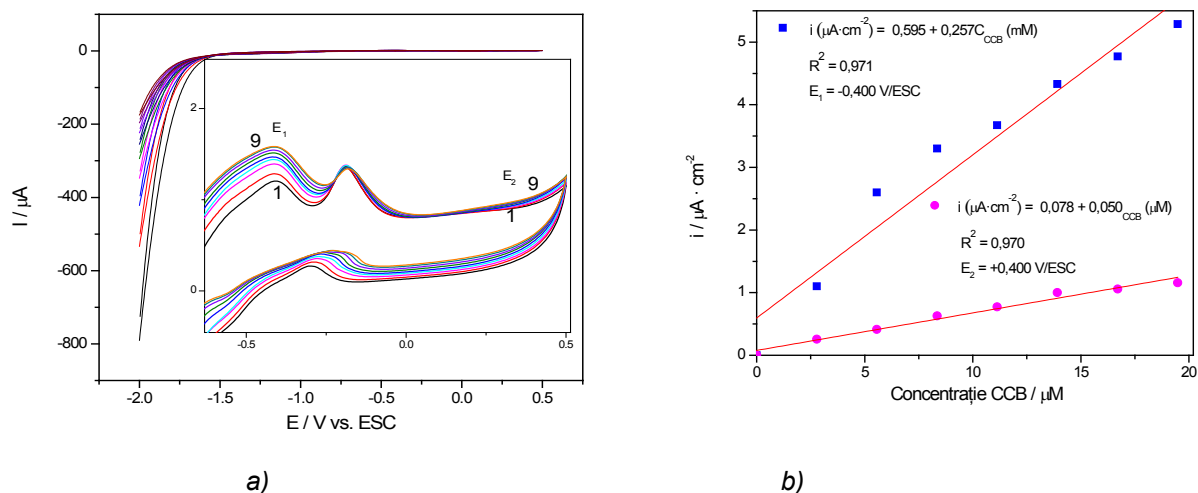


Figura 6.4. a) Voltamogramele ciclice înregistrate cu electrodul $\text{LaFeO}_3/\text{BDD}$ în NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența diferitelor concentrații de CCB: 2,5-22,5 μM (curbele 2-9), viteza de scanare de 0,05 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. b) Curbele de calibrare a densității de curent anodic vs. concentrațiile de CCB (2,5-22,5 μM).

Parametrii electroanalitici obținuți pentru detecția CCB, fiecare tehnică aplicată sunt prezentați în Tabelul 6.3.

Tabelul 6.3. Parametri electroanalitici obținuți în detecția CCB folosind electrodul $\text{LaFeO}_3/\text{BDD}$

Tehnică	Detecția mecanismului	E/ V/ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	R^2	LOD*/ μM	LOQ/ μM	RSD** %
VC	oxidarea CCB	-0,400	0,257	0,971	0,021	0,038	0,100
		+0,400	0,050	0,966	0,590	1,970	1,02
VPD	reducerea CCB	-1,02	111 (Concentrație CCB < 2,5 μM)	0,990	0,010	0,250	2,50
			11,43 (Concentrație CCB > 2,5 μM)	0,960	0,734	2,446	2,50
AMP	oxidarea și reducerea CCB	-1,10	3,040	0,985	0,158	0,527	0,840
		-0,400	0,314	0,989	0,103	0,343	0,680

* Limită de detecție măsurată sub 3·Sb/m. ** abaterea standard relativă pentru trei replici

Comparativ cu rezultatele raportate legate de detecția electrochimică a CCB prezentate în Tabelul 6.4., s-a observat superioritatea electrodului $\text{LaFeO}_3/\text{BDD}$ în raport cu limita de detecție (LOD) foarte bună și având în vedere disponibilitatea acestuia fie pentru oxidarea CCB, fie pentru reducerea CCB cu menținea că în literatura de specialitate a fost raportată doar procedura de detecție bazată pe reducerea CCB.

Tabelul 6.4. Valorile comparative ale limitei de detecție pentru detecția electrochimică CCB folosind materiale de electrod diferite

Electrod	LOD/ μM	Referințe
Glassy carbon	0,113	(Kalanur și colab., 2008)
ZnO/MWCNT/CPE	0,030	(Madrakian și colab., 2016)
AuNPs/SGNF/GCE	0,017	(Zhang și colab., 2008)
LaFeO ₃ /BDD	0,010	Acest studiu

Cea mai bună performanță analitică a fost atinsă utilizând VPD bazată pe mecanismul de reducere a CCB (Figura 6.5.).

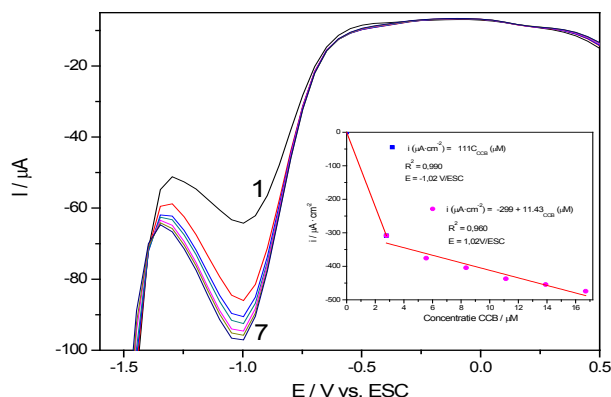


Figura 6.5. Voltamogramele puls diferențiale înregistrate cu electrodul LaFeO₃/BDD în electrolit suport NaOH 0,1 M (curba 1) și în prezența diferitelor concentrații de CCB: 2,5-17 (curbele 2-7) μM (voltamogramele 2-7), viteza de scanare de 0,05 V·s⁻¹, AM 200 mV și PP 50 mV.

Amperometria multi puls aplicată la trei potențiale a implicat oxidarea CCB și un mecanism de reducere, care a permis detecția CCB în același timp la cele două valori de potențiale de -1,10 V/ESC și -0,400 V/ESC corespunzătoare reducerii CCB și oxidării respective. Rezultatele performanței electroanalitice pentru detecția CCB și flexibilitatea sa pentru detecția anodică și/sau catodică au făcut ca electrodul LaFeO₃/BDD să aibă un potențial mare pentru detecția selectivă sau simultană a CCB în soluții apoase.

Utilizarea materialului perovskitic CoAl₂O₄ în modificarea unor substraturi de electrod convenționale (GC), neconvenționale (BDD) și compozite (CNT, CNF) a permis detecția TC

Electrodul compozit de tip epoxi din CNF a fost selectat și modificat printr-o simplă imersare în suspensie de CoAl₂O₄ pentru detecția electrochimică a TC – poluant emergent în apă. Parametrii optimi de funcționare au fost stabiliți luând în considerare VC, VPD, VUP și CA.

Performanțele electroanalitice obținute pentru detecția TC prin toate tehnicile electrochimice voltametrice și amperometrice aplicate sunt centralizate în Tabelul 6.5. Prin tehnica VUP s-a obținut cea mai bună sensibilitate la o valoare de potențial de +0,830 V/ESC), în timp ce prin utilizarea VPD, cele mai bune LOD și LQ au fost obținute la o valoare a potențialului de +0,640 V/ESC.

Table 6.5 Parametri electroanalitici obținuți în detecția TC utilizând electrodul $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ prin aplicarea tehnicilor electrochimice

Tehnică	Condiții	E/ V vs. ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	R^2	RSD/ %	LOD/ μM	LOQ/ μM
VC	v 0,05 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$	1,10	6,98	0,990	4,83	0,529	1,764
VPD	PP 50 mV, AM 200mV	0,64	6,89	0,949	0,413	0,009	0,030
		1,00	8,36	0,961	0,777	0,159	0,532
VUP	PP 5mV, MA 200mV, f 10 Hz	0,83	13,20	0,991	4,87	0,858	2,862
		1,10	10,40	0,986	2,58	1,142	3,809
CA	$E_1=+1,1\text{V}$	1,10	0,620	0,992	0,523	0,211	0,705

Valorile comparative ale limitei de detecție obținute prin aplicarea VPD testând electrodul modificat de $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ cu alte rezultate raportate în literatura de specialitate au fost prezentate în Tabelul 6.6., și se poate observa superioritatea procedurii de detecție voltametrică propusă în acest studiu de cercetare.

Tabel 6.10. Limita de detecție obținută în acest studiu comparativ cu cele raportate în literatură

Electrod modificat	LOD/ μM	Referență
Electrod compozit grafit-poliuretan	2,80	(Calixto și colab., 2012)
Electrod compozit nanofibră de carbon-epoxidice	0,045	(Ardelean și colab., 2017)
Electrod de pastă de carbon modificat cu oxid de grafen/ nanotuburi de carbon funcțional (CPE GO/MWCNT-COOH)	0,810	(Vega și colab., 2007)
Nanoparticule reduse de oxid de grafen și magnetit	0,585	(Taghdisi și colab., 2016)
Nanotuburi de carbon electrodepeuse pe un electrod de carbon sticlos acoperit cu aur	0,0945	(Palisoc și colab., 2019)
$\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{CNF}$	0,009	Acest studiu

Utilizarea materialului perovskitic CuBi_2O_4 în obținerea unui electrod pastă ($\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CNF}$) a permis detecția amoxicilinei (AMX). Activitatea electrocatalitică a CuBi_2O_4 a fost testată prin modificarea unui electrod tip pastă din nanofibră de carbon CuBi_2O_4 pentru a îmbunătăți detecția electrocatalitică a amoxicilinei (AMX).

VC a fost aplicată pentru a caracteriza comportamentul electrochimic al electrodului CuBi_2O_4 în comparație cu electrodul de pastă CNF în electrolit suport de Na_2SO_4 0,1 M și în prezența diferitelor concentrații AMX. Prezența CuBi_2O_4 pe suprafața electrodului a determinat o creștere semnificativă a curentului de fond datorită componentei capacitive legată de proprietățile morfostructurale și de suprafață electroactivă. Se poate observa că oxidarea AMX a început la valoarea potențialului de +0,500 V/ESC pentru ambii electrozi, iar peak-ul curentului anodic a crescut liniar cu concentrația AMX (Figura 6.6 a, b). Liniaritatea dintre curentul anodic înregistrat la valoarea potențialului de +0,540 V/ESC și concentrația AMX a permis determinarea sensibilității de detecție, care este mai mare pentru CuBi_2O_4 modificat ($181 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) comparativ cu electrodul de pastă nemodificat CNF ($133 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Răspunsul electrochimic s-a bazat pe peak-ul de oxidare a AMX care a implicat transferul unui electron în reacția de oxidare a substituentului fenolic la gruparea carbonil respectivă de pe lanțul lateral al moleculei AMX. În plus, s-a observat prezența unui peak catodic corespunzător peak-ului anodic, care s-a datorat unui proces de reducere pe $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CNF}$ în comparație cu electrodul CNF care nu a prezentat peak-ul catodic în acest interval de potențial anodic.

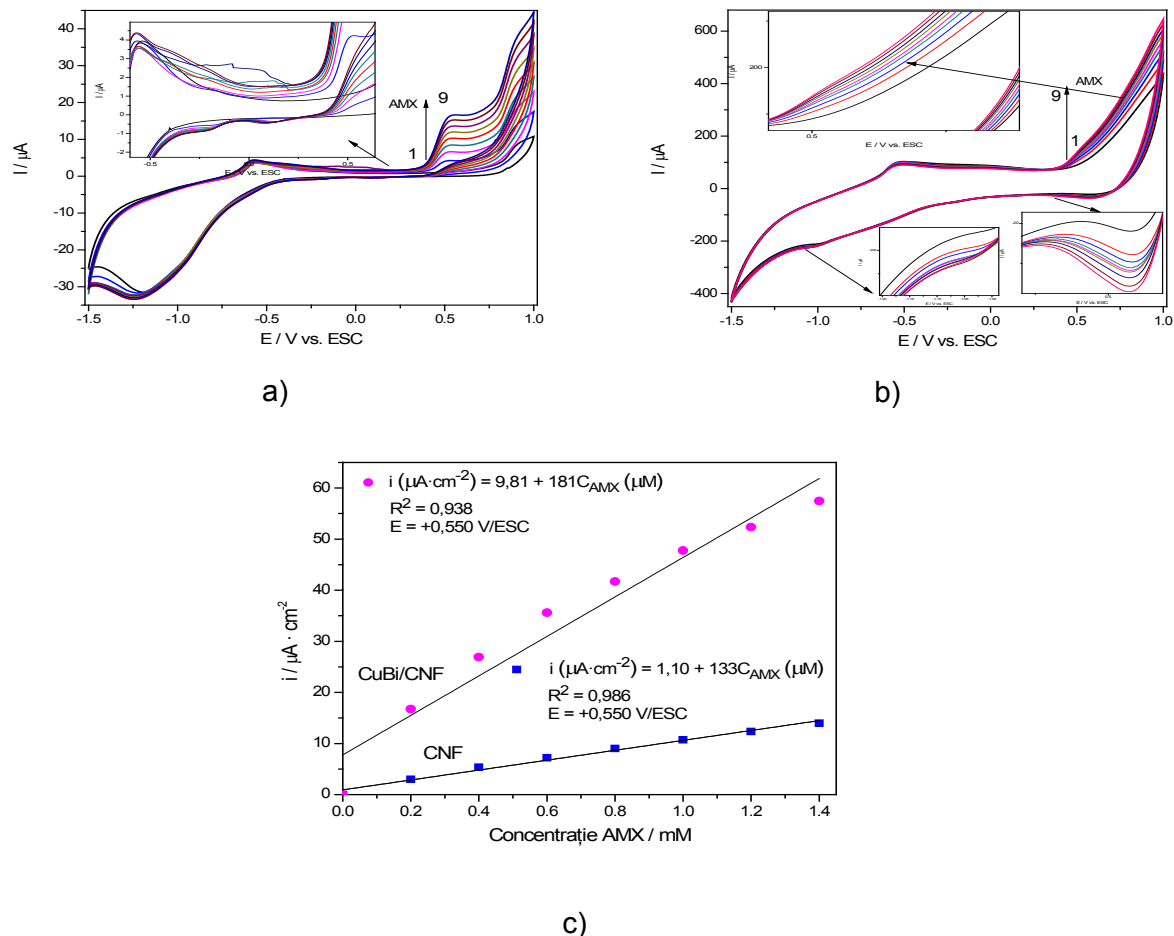


Figura 6.6. Voltamograme ciclice înregistrate la o viteză de scanare de $0,500 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ cu electrodul de pastă CNF (a) și electrodul de pastă modificat CuBi_2O_4 (b) în electrolit suport Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ și în prezența diferitelor concentrații de AMX ($0,2$ - $1,6 \text{ mM}$). Curbele de calibrare comparative corespunzătoare densității de curent obținute în detecția AMX în intervalul de concentrație ($0,2$ - $1,4 \text{ mM}$), înregistrate la valoarea potențialului de $+0,550 \text{ V/ESC}$ (c).

Toate rezultatele obținute în procesul de detecție sunt prezentate în Tabelul 6.7. și se poate observa că electrodul CuBi_2O_4 este foarte promițător în detecția AMX din soluție apoasă.

Tabelul 6.7. Parametri electroanalitici pentru detecția electrochimică a AMX folosind electrodul CuBi_2O_4

Tehnică	Parametrii de lucru	E/ V vs.ESC	Sensibilitate/ $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	R^2	LOD/ μM	LOQ/ μM
VC	$v = 0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	+0,550	181	0,938	0,965	3,22
		-1,00	78,5	0,920	1,31	4,80
VPD	PP 20 mV AM 100 mV $v = 0,200 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	+0,500	538	0,946	0,150	0,520
VUP	PP 20 mV AM 100 mV $f = 20 \text{ Hz}$; $v = 0,200 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	+0,500	653	0,945	1,60	5,33
CA	1 nivel de potențial	+0,750	70,9	0,984	5,87	19,6
AMP	2 nivele de potențial, timpul pulsului $0,100 \text{ s}$	+0,750	503	0,983	2,43	8,12
		-1,00	183	0,937	4,74	15,8

Aplicarea practică analitică a electrodului pastă CuBi_2O_4 folosind metoda VPD a fost demonstrată pentru detecția AMX dintr-o probă de apă. Pentru testul de recuperare, au fost selectate trei probe paralele de apă de la robinet îmbogățite cu 35 și 70 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AMX.

Recuperarea bună și reproductibilitatea rezultatelor au fost găsite pe baza valorilor minime de recuperare de 95% și a valorilor deviației standard relative maxime (RSD) de 6% pentru ambele concentrații. Gradul de recuperare de 95% și valoarea maximă a deviației standard relativă (RSD) de 6% a arătat ca rezultatele sunt reproductibile.

Aceste rezultate confirmă potențialul mare al electrodului cu pastă CuBi_2O_4 de a fi utilizat pentru detecția amoxicilinei în soluție apoasă prin procesul de electrooxidare și electroreducere, care ar trebui exploatat în continuare pentru detecția selectivă/ simultană a amoxicilinei într-o matrice multi componentă, având în vedere o etapă prealabilă de concentrare care poate fi separată sau inclusă în protocolul de detecție prin simpla adsorbție pe suprafața electrodului.

CAPITOLUL 7. CONCLUZII GENERALE

Pornind de la scopul general al acestui studiu care vizează dezvoltarea unor noi senzori electrochimici de tip voltametric și amperometric pentru elaborarea unor metodologii de detecție individuală, simultană și selectivă a unor produse farmaceutice din clasa poluanților emergenți din apă, care necesită îmbunătățirea performanțelor electroanalitice legate de sensibilitate ridicată și limita de detecție cât mai joasă, s-au avut în vedere două aspecte care conferă **originalitatea acestui studiu**.

Astfel, primul aspect a luat în considerare existența unor electrozi pe bază de carbon comerciali, simpli de utilizat ca senzori voltametrici și amperometrici, care au fost caracterizați electrochimic și testați pentru determinarea performanței lor în detecția individuală a unor compuși farmaceutici, în speță, tetraciclina și diclofenacul. S-au stabilit condițiile în care pot fi utilizați senzorii comerciali fără nici o modificare.

Cel de-al doilea aspect a vizat modificarea unor electrozi comerciali pentru îmbunătățirea performanțelor de detecție individuală și elaborarea unor metode de detecție simultană sau selectivă a poluanților emergenți testați. Tot în acest context, s-au testat diferite materiale perovskitice sintetizate în laborator prin diferite metode cu proprietăți electrocatalitice diferite ca și modificatori pentru diferite tipuri de electrozi pe bază de carbon (comerciali sau de tip pastă) care permit obținerea unor parametri electroanalitici îmbunătățiți (sensibilitate, selectivitate, limită de detecție). Spectrul larg de materiale utilizate pentru modificare electrozilor pe bază de carbon necesită condiții de operare ale tehnicilor electrochimice specifice fiecărei compoziții de electrod/senzor pentru elaborarea metodei optime de detecție.

Noile compoziții de electrod/ senzor corelate cu tehnicile electrochimice convenționale (voltametrie ciclică și cronoamperometrie) și avansate (voltametrie puls diferențială, voltametrie cu unde pătrate) pentru dezvoltarea metodelor specifice de detecție individuală, simultană sau selectivă aduc următoarele **elementele de noutate** în acest studiu:

- cuplarea a două etape de electrodepunere a doi componenți (grafen și particule metalice) pentru modificarea unor electrozi comerciali convenționali (grafit și carbon sticlos) și neconvenționali (diamant dopat cu bor) în vederea obținerii unui senzor cu performanțe electroanalitice avansate pentru detecția tetraciclinei din apă;
- corelarea tehnicilor electrochimice avansate cu compoziția senzorului pentru a îmbunătăți performanțele electroanalitice ale senzorului;

- stabilirea relației dintre caracteristicile morfo-structurale cu cele electrochimice și de detecție voltametrică și amperometrică;
- propunerea unor mecanisme de reacție care stau la baza procesului de detecție;
- elaborarea unor metode de detecție individuală, simultană/ selectivă bazate pe tipul tehnicii (voltametrică și amperometrică) și parametrii de operare ai tehnicii respective.

Studiile realizate în cadrul tezei de doctorat intitulate ”**Senzori voltametrici și amperometrici pentru detecția poluanților emergenți din apă**” au ca obiectiv principal dezvoltarea unor noi senzori electrochimici de tip voltametric și amperometric pentru propunerea unor metodologii de detecție individuală, simultană și selectivă a unor produse farmaceutice din clasa poluanților emergenți din apă, care necesită îmbunătățirea performanțelor electroanalitice legate de sensibilitate ridicată și limită de detecție cât mai joasă.

Acești senzori corelați cu metodologiile dezvoltate ar trebui să aibă o contribuție foarte importantă în dezvoltarea metodelor analitice avansate pentru realizarea unui screening și monitoring al poluanților emergenți în toate corpuile de apă și implicit, în managementul resurselor de apă cu obiective legate de poluanții emergenți.

Într-un mod concludiv sunt prezentate principalele rezultate:

În **Capitolul 1** sunt discutate aspecte legate de stadiul actual al dezvoltării senzorilor electrochimici voltametrici și amperometrici, centrat pe importanța materialului de electrod și tehnicile electrochimice, în special cele avansate (voltametrice și amperometrice). S-au prezentat avantajele și dezavantajele materialului de electrod pe bază de carbon convenționale (GR și GC) și neconvenționale (BDD), precum și impactul integrării carbonului nanostructurat în compoziția materialului de electrod. În plus, sunt prezentate avantajele modificării/ funcționalizării materialului de electrod cu impact ridicat asupra îmbunătățirii performanțelor electroanalitice de detecție.

În cea de-a doua parte este prezentată situația poluanților emergenți – produse farmaceutice în apă corelată cu aspecte legislative naționale și internaționale, descriindu-se câteva tipuri de produse farmaceutice care s-au studiat în partea experimentală (antibiotice, antiinflamatoare, antibiotic).

Capitolul 2 prezintă detaliat tipurile de materiale de electrozi modificați cu un spectru larg de materiale cu potențial ridicat de a prezenta activitate electrocatalitică în procesele de oxidare și reducere a poluanților emergenți, cu efect asupra parametrilor analitici de detecție electrochimică.

Sunt utilizați atât electrozi comerciali convenționali (GC) și neconvenționali (BDD) cât și electrozi compoziți de carbon nanostructurat puși în matrice de epoxi (nanotuburi de carbon și nanofibre de carbon), care au fost modificați fie prin electrodepunere cu particule/ filme de Ag/ Au/ Pt și grafen, fie prin simplă imersare cu materiale perovskitice obținute prin metode de sinteză noi (NiCo_2O_4 , LaFeO_3 , CoAl_2O_4 , și CuBi_2O_4).

De asemenea este prezentat schematic studiul experimental și tehnicile electrochimice voltametrice (VC, VPD, VUP) și amperometrice (CA, AMP).

Rezultatele experimentale obținute prin aceste studii sunt prezentate în capitolele 3-6, structurate și prezentate într-o formă logică și etapizată pentru a răspunde obiectivelor specific acestui studiu:

- Evaluarea materialelor de electrod comerciale convenționale și neconvenționale în scopul detecției electrochimice a unor poluanți emergenți (TC și CCB). Selectarea celui mai bun material de electrod ca senzor electrochimic pentru detecția electrochimică.

- Evaluarea materialelor de electrod comerciale convenționale ca substrat potrivit modificării ulterioare pentru obținerea unui senzor electrochimic cu proprietăți de detecție îmbunătățite.
- Testarea și dezvoltarea unui senzor electrochimic îmbunătățit bazat pe substrat de electrod de diamant dopat cu bor modificat electrochimic cu grafen și Ag pentru proiectarea unor metode de detecție electrochimică individuală, selectivă și simultană a unor poluanți emergenți.
- Testarea capacității de sensing a unor materiale perovskitice prin modificarea unor electrozi pe bază de carbon pentru detecția electrochimică a unor poluanți emergenți din apă.

Capitolul 3 intitulat *“Testarea preliminară a electrozilor convenționali și neconvenționali”*, a contribuit prima etapă a acestui studiu în care s-au testat preliminar o serie de materiale de electrozi comerciali convenționali (GC) și neconvenționali (BDD) în vederea detecției voltametrice a TC și CCB prin utilizarea tehnicii de VC, care permite și evaluarea comportării electrochimice a unor analiți țintă pe materialul de electrod și diferiți electroliți suport selectați pentru a fi cât mai apropiați de matricea reală a apei. În această etapă s-au urmărit două aspecte, primul legat de capacitatea directă a materialului de electrod comercial convențional și neconvențional să detecteze poluanții emergenți (TC și CCB), iar cel de-al doilea aspect se referă la selectarea acestor electrozi ca și substrat pentru modificări ulterioare care îmbunătățesc performanța de detecție.

Rezultatele obținute au arătat ca detecția directă a CCB este posibilă doar pe electrodul de BDD dar sensibilitatea este foarte mică. În ceea ce privește detecția TC, toate materialele de electrod testate au dat semnal, cele mai bune sensibilități s-au obținut pentru electrozii convenționali de GR și GC dar cea mai bună limită de detecție a fost obținută pentru electrodul de BDD. Pe baza acestor rezultate s-au selectat toți electrozii testați pentru a fi în continuare modificați.

Capitolul 4 prezintă **rezultatele obținute prin modificarea electrozilor comerciali convenționali de GR și GC cu particule/ filme de Pt, Au, Ag și cu un strat intermediar de grafen.** Chiar dacă toate compozițiile de electrozi modificați au prezentat semnale de detecție mai bune decât electrozii nemodificați, totuși doar electrozii GF/GR, Ag/GR, Au/GR, Pt/GR, Ag/GF/GC, Au/GF/GC, Pt/GF/GC au permis dezvoltarea procolului de detecție a TC, deoarece pentru ceilalți electrozi nu s-a obținut o dependență liniară între semnalul util și concentrația TC, probabil datorită prezenței unor procese de suprafață care se manifestă mai puternic funcție de proprietățile morfostructurale ale compozițiilor de electrozi.

Cea mai bună limită de detecție a TC s-a obținut pentru Ag/GF/GC, electrod care a arătat două peak-uri de detecție a TC. De asemenea, Au/GF/GC a prezentat un comportament interesant, diferit de cel al GF/GC și de cel al Au/GC, prin apariția unui peak catodic de reducere a produșilor de oxidare a TC, ceea ce arată că electrodul modificat are proprietăți noi și nu un cumul al proprietăților materialului din compoziție.

Capitolul 5 este dedicat **caracterizării și modificării electrodului de BDD în scopul dezvoltării unor procedee de detecție avansată individuală/ selectivă și/ sau simultană** a unor poluanți emergenți din apă. S-au evaluat comparativ patru compoziții de electrod pe bază de BDD: GF/BDD, Ag/BDD și Ag/GF/BDD în vederea îmbunătățirii performanțelor de detecție a TC. Deși, așa cum s-a sesizat și pentru electrozii convenționali de GF și GC, depunerea grafenului nu a adus îmbunătățiri din punct de vedere a detecției, totuși utilizarea lui ca și strat intermediar utilizat ca suport pentru depunerea Ag a permis obținerea unui peak catodic suplimentar pentru detecția TC.

Chiar dacă suprafața electroactivă a materialului de electrod nu a fost îmbunătățită prin depunerea separată a GF și foarte puțin prin codepunerea Ag totuși performanțele de detecție sunt îmbunătățite atât din punct de vedere a potențialelor de detecție cât și a sensibilității obținute.

Rezultatele obținute pentru dezvoltarea detecției individuale a TC pe electrodul Ag/GF/BDD au arătat ca:

1. Electrolitul suport influențează procesul de detecție, mediul alcalin fiind favorabil întrucât permite obținerea in-situ a oxizilor de Ag cu activitate electrocatalitică mai ridicată. Deși mediul alcalin favorizează procesul de detecție, totuși, utilizarea lui pentru detecția produsilor farmaceutici în apă este limitată deoarece favorizează și generarea Cl_2 din anionul Cl^- , care interferează în procesul de detecție. Astfel NaOH 0,1 M poate fi utilizat ca electrolit suport pentru determinarea substanței active în produsele farmaceutice, iar pentru determinarea cantitativă ca poluant emergent în apă se utilizează Na_2SO_4 0,1 M ca electrolit suport.

2. S-au elucidat aspecte privind mecanismul procesului de oxidare în două etape a TC, care a permis optimizarea unor condiții de operare a tehnicilor electrochimice utilizate. S-a identificat prezența unui peak catodic care poate fi considerat pentru o posibilă detecție selectivă a TC.

3. Exploatarea caracteristicilor tehnicilor avansate voltametrice și amperometrice pe baza reperelor date de rezultatele VC legate de mecanismul procesului de electrod au permis dezvoltarea unor procedee voltametrice avansate de detecție cu tehnica VUP care a permis atingerea limitei de detecție de 0,005 μM , limită mult mai bună decât cele raportate în literatură pentru compozițiile de electrod modificate cu carbon nanostructurat și nanoparticule metalice. În plus, exploatarea caracteristicilor AMP a condus la dezvoltarea unui procedeu amperometric avansat de detecție a TC.

4. Metodele propuse au fost validate prin testare în apă de robinet "îmbunătățită" cu concentrații cunoscute de TC și prin comparare cu alte metode de detecție (spectrofotometrie), iar rezultatele obținute au arătat ca metoda este acurată și reproductibilă.

În ceea ce privește detecția selectivă și/ sau simultană, studiile efectuate au arătat:

- **Importanța electrolitului suport a fost pusă în evidență.** Mediul alcalin permite detecția individuală a celor trei produse farmaceutice (TC, DCF și CCB) la aceeași valoare de potențial ceea ce arată că este posibilă o determinare a unui indicator global care arată suma produselor farmaceutice, fără a fi posibilă identificarea fiecăruia. Utilizarea Na_2SO_4 0,1 M ca electrolit suport nu a permis detecția CCB dar a permis detecția concomitentă simultană a TC și DCF.

- **Condițiile de operare ale tehnicilor voltametrice avansate corelate cu domeniul de potențial selectat au permis dezvoltarea metodelor de detecție selectivă a protocoalelor de oxidare a TC și DCF.**

Astfel, a fost posibilă detecția selectivă a TC în prezența DCF dar nu și invers. Totuși, în condiții de operare optimizate a fost posibilă dezvoltarea de metode de detecție simultană a TC și DCF utilizând electrodul de Ag/GF/BDD. De asemenea, utilizarea membranei de tip *Nafion* a fost eficientă pentru detecția selectivă a TC în prezența DCF.

În concluzie, utilizarea electrodului de Ag/GF/BDD a făcut posibilă dezvoltarea de metode avansate de: detecție individuală a TC, DCF și CCB; detecție selectivă a TC în prezența DCF; detecție simultană și concomitant a TC și DCF; determinarea unui indice global de produse farmaceutice.

În **Capitolul 6** sunt prezentate rezultatele testării unor materiale perovskitice (NiCo_2O_4 , LaFeO_3 , CoAl_2O_4 , și CuBi_2O_4) ca și modificador pentru un spectru larg de material de electrod pe bază de carbon de la electrozi comerciali convenționali (GC) și neconvenționali (BDD) la materiale compozite pe bază

de carbon nanostructurat prins în matrice epoxy și electrozi de tip pastă în detecția unor produse farmaceutice selectate ca analit țintă (DCF, CCB, TC, AMX).

Obiectivul general al acestui capitol a fost **testarea capacității de sensing a unor materiale perovskitice obținute prin metode noi metode de sinteză**. Astfel, aceste materiale s-au testat doar pentru detecția individuală a unor produse farmaceutice.

Testarea electrozilor modificați cu materiale perovskitice comparativ cu cei nemodificați au arătat ca:

- toate materialele perovskitice au prezentat proprietăți electrocatalitice procesele de oxido-reducere a analiților țintă, în care s-au implicat sistemele redox generate de fiecare material perovskitic.
- s-au elucidat aspect legate de mecanismul procesului de oxido-reducere (detecție) care au construit repere pentru optimizarea metodelor de detecție.
- s-au dezvoltat metode de detecție avansată individuală pentru fiecare analit țintă, caracterizate prin limite de detecție mult mai bune decât cele raportate în literatură.

Gradul de noutate al acestui studiu se reflectă în toată partea experimentală și se exprimă prin procedeele și metodele de detecție avansate utilizând compozițiile de electrod atât comerciale cât și modificate explorând caracteristicile specifice tehnicilor voltametrice și amperometrice avansate care permit dezvoltarea metodelor electroanalitice avansate, imperios necesare pentru determinarea unor poluanți emergenți prezenți chiar în concentrații la nivel de “urme” în corpurile de apă.

Pentru anumite compoziții de electrod, cercetările au fost finalizate concludându-se clar aplicabilitatea lor limitată în dezvoltarea procedeele de detecție electrochimică, iar pentru altele s-au obținut rezultate parțiale, unele dintre ele deschizând în continuare direcții de cercetare aplicativă în domeniul dezvoltării senzorilor pentru determinarea cantitativă a poluanților emergenți.

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

Nr. crt.	Articole ISI (autor principal)	FI
1	Sorina-Claudia Negrea , Anamaria Baci, Raluca Voda, Florica Manea, Electrochemical Detection of Tetracycline as Emergent Pollutant in Water Using Carbon Nanofiber-CoAl ₂ O ₄ Electrode, Environmental Engineering and Management Journal, Vol.20, No. 3, 449-458, 2021.	0.916
2	Sorina Negrea , Lidia Ani Diaconu, Valeria Nicorescu, Sorina Moțoc (m. Ilies), Corina Orha, Florica Manea, Graphene Oxide Electroreduced onto Boron-Doped Diamond and Electrodecorated with Silver (Ag/GO/BDD) Electrode for Tetracycline Detection in Aqueous Solution, Nanomaterials Journal, Vol.11, 1566, 2021, https://doi.org/10.3390/nano11061566 .	5.076
3	Sorina Negrea , Adelina A. Andelescu, Sorina Ilies (b. Motoc), Carmen Cretu, Liliana Cseh, Mircea Rastei, Bertrand Donnio, Elisabeta I. Szerb, Florica Manea, Design of nanostructured hybrid electrodes based on a liquid crystalline Zn(II) coordination complex-carbon nanotubes composition for the specific electrochemical sensing of uric acid, Nanomaterials Journal, 12, 4215, 2022, https://doi.org/10.3390/nano12234215 .	5.719
Nr. crt.	Articole ISI (coautor)	
1	Raluca Dumitru, Florica Manea, Lavinia Lupa, Cornelia Pacurariu, Adelina Ianculescu, AnaMaria Baci, Sorina Negrea , Synthesis, characterization of nanosized CoAl ₂ O ₄ and its electrocatalytic activity for enhanced sensing application, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 128, 1305-1312, 2017.	2.209
2	Raluca Dumitru (m.Vodă), Sorina Negrea , Cornelia Păcurariu, Adrian Surdu, Adelina Ianculescu, Aniela Pop, Florica Manea, CuBi ₂ O ₄ Synthesis, Characterization, and Application in Sensitive Amperometric/ Voltammetric Detection of Amoxicillin in Aqueous Solutions, Nanomaterials Journal, 11, 740, 2021, https://doi.org/10.3390/nano11030740 .	5.076

3	Sorina Moțoc Ilies, Bianca Schinteie, Aniela Pop, <u>Sorina Negrea</u> , Carmen Cretu, Elisabeta I. Szerb, Florica Manea, Graphene Quantum Dots and Cu(I) Liquid Crystal for Advanced Electrochemical Detection of Doxorubicine in Aqueous Solutions, Nanomaterials Journal from MDPI, 11, 2788, 2021, https://doi.org/10.3390/nano11112788 .	5.076	
4	Raluca Dumitru (m.Vodă), <u>Sorina Negrea</u> , Adelina Ianculescu, Cornelia Păcurariu, Bogdan Vasile, Adrian Surdu, Florica Manea, Lanthanum Ferrite Ceramic Powders: Synthesis, Characterization and Electrochemical Detection Application, Materials (Basel), 13(9):2061, 2020, https://doi.org/10.3390/ma13092061 .	3.623	
5	Adelina Andelescu, Sorina Ilies, Carmen Cretu, Evelyn Popa, Sorin Marinescu, Benoît Heinrich, Florica Manea, <u>Sorina Negrea</u> , Bertrand Donnio, Elisabeta I. Szerb, Pentacoordinated Liquid Crystalline Zn (II) Complex Organized in Smectic Mesophase: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties, Applied Sciences, 12, 8306, 2022, https://doi.org/10.3390/app12168306 .	2.838	
Nr. crt.	Articole BDI (autor principal)		
1	<u>Sorina-Claudia Negrea</u> , Lidia Ani Diaconu, Valeria Nicorescu, Anamaria Baci, Aniela Pop, Florica Manea, Copper-Modified Boron-Doped Diamond (Cu/Bdd) Electrode for the Electrochemical Detection of Paclitaxel and Oxaliplatin, Revista de Chimie, ISSN: 0034-7752, 2019.		
2	<u>Sorina Claudia Negrea</u> , Lidia Ani Diaconu, Valeria Nicorescu, Dorian Neidoni, Comparative testing of Ag/Au/Pt/graphene electromodified electrodes in electrochemical detection of tetracycline- emerging pollutant, Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry, 2(2), p. 193-201, 2020 https://doi.org/10.21698/rjeec.2020.219 .		
3	<u>Sorina-Claudia Negrea</u> , Lidia Ani Diaconu, Stefania Gheorghe, Dorian Neidoni, Sorina Moțoc (M. Ilies), Florica Manea, Simultaneous detection of sodium diclofenac and tetracycline from aqueous solution, Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry - în recenzie.		
Nr. crt.	Articole BDI (coautor)		
1	Valeria Nicorescu, Ladislau Andres, <u>Sorina Claudia Negrea</u> , Dorian Gabriel Neidoni, Carol Blaziu Lehr, Sustainable Sludge Management - its use for Remediation of Degraded Lands, Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry, ISSN on-line: 2668-8530, ISSN-L: 2668-5418, 2(2), p. 193-201, 2020, https://doi.org/10.21698/rjeec.2020.224 .		
2	Dorian-Gabriel Neidoni, Valeria Nicorescu, Ladislau Andres, <u>Sorina Negrea</u> , Lidia Diaconu, Database with pollution sources and impact assessment in bega and timis river basins, Romanian Journal of Ecology & Environmental Chemistry, 2668-8530, 24, p. 99-100, 2021, https://doi.org/10.21698/simi.2021.ab41 .		
Nr. crt.	Capitole carti		
1	Anamaria Baci, <u>Sorina Negrea</u> , Florica Manea, Capitolul 8. Electrocatalytic Degradation of Organic Pollutants from Water, Photocatalysts and Electrocatalysts in Water Remediation: From Fundamentals to Full Scale Applications, First Edition, Edited by Prasenjit Bhunia, Kingshuk Dutta, și S. Vadivel, 2023 John Wiley & Sons Ltd. Published 2023 by John Wiley & Sons Ltd – în curs de publicare.		
Nr. crt.	Participări la conferințe internaționale		
1	<u>Sorina-Claudia Negrea</u> , Anamaria Baci, Raluca Voda, Florica Manea, Electrochemical detection of tetracycline as emergent pollutant in water using CoAl ₂ O ₄ modified carbon nanofiber-epoxy composite electrode/ 10 th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM 10), September, 18 -21, 2019, Iasi, Romania.	Abstract	Prezentare orală
2	<u>Sorina-Claudia Negrea</u> , Laura Cochei, Lidia Ani Diaconu, Valeria Nicorescu, Anamaria Baci, Florica Manea, Enhanced detection of bicalutamide – cytostatic in water at layered double hydroxide – modified carbon nanofiber paste electrode, 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, Environmental Engineering for a Clean and Healthy Planet (ICEEM 11), September 8-10, 2021, Muttentz, Switzerland.	Abstract	Prezentare orală
3	Corina Orha, Cornelia Bandas, Carmen Lazau, Mina Ionela Popescu, Mircea Nicolaescu, <u>Sorina Negrea</u> , Aniela Pop, Florica Manea, Tin oxide onto titanium substrate for advanced degradation of cytostatics from water, 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, Environmental Engineering for a Clean and Healthy Planet (ICEEM 11), September 8-10, 2021, Muttentz, Switzerland.	Abstract	Prezentare orală

4	Sorina Moțoc, Elisabeta I. Szerb, Aniela Pop, <u>Sorina Negrea</u> , Florica Manea, Nanostructured carbon-based electrode for enhanced determination of sodium diclofenac in water, 11th International Conference on Environmental Engineering and Management, Environmental Engineering for a Clean and Healthy Planet , September 8-10, 2021, Muttentz, Switzerland.	Abstract	Prezentare orală
Nr. crt.	Manifestări științifice	Full paper/abstract	Prezentare orală/Poster
1	<u>Sorina Claudia Negrea</u> , Anamaria Baciuc, Aniela Pop, Florica Manea, Determination Of Cytostatics In Water Using Boron-Doped Diamond Electrode, Aquadematica 2018: Aquadematica International Conference 2018, Politechnica University of Timisoara Library, Timisoara, Romania, October 11-12.	Abstract	Poster
2	<u>Sorina Negrea</u> , Monica Ilios, Mihaela Dragalina, Dorian Neidoni, Florica Manea, Development of groundwater management by using electrocoagulation for removal of fluoride and coexisting anions, Proceedings of 24 th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary October 8-9, 2018, (ISBN 978-963-306-623-2).	Full paper	Poster
3	Dorian-Gabriel Neidoni, Valeria Nicorescu, Ladislau Andres, Monica Ilios, Mihaela Dragalina, Iuliana Iordache, Izabela Siminic, <u>Sorina-Claudia Negrea</u> , Lidia Ani Diaconu, Influence of phosphorus and nitrates on the species development of Lemna minor L., Proceedings of 24 th International Symposium on Analytical and Environmental Problems Szeged, Hungary, October 8-9, 2018, (ISBN 978-963-306-623-2).	Full paper	Poster
4	<u>Sorina-Claudia Negrea</u> , Monica Ilios, Mihaela Dragalina, Dorian Neidoni, Florica Manea, Electrochemical denitrification of water for drinking purpose/, Proceedings of 25 th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, October 7-8, 2019, Szeged, Hungary.	Full paper	Poster
5	<u>Sorina Claudia Negrea</u> , Lidia Ani Diaconu Valeria Nicorescu, Dorian Neidoni Voltammetric detection of tetracycline in water at boron-doped diamond electrode, Proceedings of 26 th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 2020, (ISBN 978-963-306-771-0).	Full paper	Poster
6	<u>Sorina Claudia Negrea</u> , Lidia Ani Diaconu, Valeria Nicorescu, Dorian Neidoni, Carbon-Based Electrodes Modified With Perovskite Materials International Symposium "The Environment And The Industry", Simi 2020, Book Of Abstracts.	Abstract	Poster
7	Dorian-Gabriel Neidoni, Valeria Nicorescu, <u>Sorina Negrea</u> , Lidia-Ani Diaconu, Dan-Alin Pop, Stefania Milarez, Iuliana Iordache, Diatoms and Their Role in Aquatic Ecosystems, 26 th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 2020, PROCEEDINGS OF THE (ISBN 978-963-306-771-0).	Full paper	Poster
8	Sorina Moțoc (m. Ilios), Florica Manea, Elisabeta Szerb, <u>Sorina Negrea</u> , Claudia Delcioiu, Aniela Pop, Enhanced electroanalytical performance for diclofenac detection through optimizing voltammetric operating conditions, Proceedings of 26 th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 2020, PROCEEDINGS OF THE (ISBN 978-963-306-771-0).	Full paper	Poster
9	<u>Sorina-Claudia Negrea</u> , Lidia Ani Diaconu, Valeria Nicorescu, Dorian-Gabriel Neidoni, Adina Pacala, Sorina Moțoc, Florica Manea, Electrochemical Detection of Capecitabine Using an Ag/ Graphene/ Glassy Carbon Electrode, Book of Abstracts of 24 th International Symposium Environment and Industry (E-SIMI 2021), ISSN-L: 1843-5831.	Abstract	Poster
10	<u>Sorina-Claudia Negrea</u> , Valeria Nicorescu, Dorian Neidoni, Adina Pacala, Anamaria Baciuc, Sorina Moțoc (m. Ilios), Florica Manea, Simultaneous/selective voltammetric detection of diclofenac and tetracycline in water on graphene modified-boron-doped diamond electrode, Proceedings	Full paper	Poster

	of the 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged 2021, ISBN 978-963-306-835-9.			
11	Dorian-Gabriel Neidoni, Valeria Nicorescu, Sorina Negrea , Lidia Diaconu, Adina Pacala, The influence of temperature on the accumulation capacity of zinc in the plant/ Salvinia Natans (L.) All./, Book of abstract of 24th International Symposium "Environment And Industry" Simi 2021, Issn-L: 1843-5831.		Abstract	Poster
12	Dorian-Gabriel Neidoni, Valeria Nicorescu, Lidia Diaconu, Sorina Negrea , Adina Pacala, The role of temperature in the bioaccumulation processes of mangan from surface water, in species Salvinia natans (L.) All., Proceedings of the 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged 2021, ISBN 978-963-306-835-9.		Full paper	Poster
13	Simultaneous detection of sodium diclofenac and tetracycline from aqueous solution, Sorina-Claudia Negrea , Stefania Gheorghe, Lidia Ani Diaconu, Dorian-Gabriel Neidoni, Adina Pacala, Sorina Moțoc, Florica Manea, The 25th International Symposium "Environment And Industry" SIMI 2022.		Full paper	Prezentare orală
Nr. Crt.	Contribuție la realizarea proiectelor de cercetare naționale			
1	- responsabil faza	Program Nucleu Metode și tehnici avansate pentru evaluarea calității apelor (ECOSENZ); Program Nucleu, contract nr. 20 N/2019, AA4/2019, cod proiect PN 19 04 01 02 Faza 2. Elaborarea unor noi electrozi pe bază de carbon modificați chimic / electrochimic pentru detecția poluanților emergenți din ape (2019).		
2		Faza 4. Testarea/ elaborarea materialelor de electrod modificate pentru detecția individuală a compușilor farmaceutici – poluanți emergenți în apă (2020).		
3		Faza 6. Elaborarea unor procedee de detecție simultană/selective voltametrică/ amperometrică a unor poluanți emergenți din ape (2021).		
4		Faza 8. Validarea procedeeelor de detecție individuală/ selectivă/ simultană a unor poluanți emergenți (2022).		
1	- membru colectiv	Program Nucleu Metode și tehnici avansate pentru evaluarea calității apelor (ECOSENZ); Program Nucleu, contract nr. 20 N/2019, AA4/2019, cod proiect PN 19 04 01 02 Faza 1. Influența factorilor antropici asupra unor bazine hidrografice din zona de vest a României (2019).		
2		Faza 3. Utilizarea de biosenzori (diatomee) ca metodă de evaluare a ecosistemelor acvatice (2020).		
3		Faza 5. Studiul comparativ între diferite specii de plante bioacumulative de metale grele (2021).		
4		Faza 7. Validarea modelelor experimentale de utilizare a biosenzorilor pentru monitorizarea apelor de suprafață (2022).		
5		Proiect experimental demonstrativ PN-III-P2-2.1-PED-2016-0265. Sistem de filtrare asistat fotocatalitic pe baza de carbune activ si zeolit modificate cu nanoparticule de tio2 dopat cu argint activat in lumina solara pentru tratarea apei (WATICAZ) (2017).		
6		Proiect de cercetare exploratorie PN-III-P4-ID-PCE-2020-1958. Nanorețele Avansate Hibride Auto-organizate cu Poziții Inter-nanoelectrozi Controlabile pentru Detecție Ultrasensibilă în Aplicații Medicale (SHIN-PULS) (2021).		
7		Proiect de dezvoltare instituțională a INCD-ECOIND cod proiect 024PFE-CDI (ECOEFIND) (2022).		
Nr. Crt.	Propuneri proiecte de cercetare naționale			
1	- membru colectiv	PN-III-CERC-CO-PED-2-2019, Platformă de metode analitice inovatoare și avansate bazate pe tehnici spectrofotometrice, cromatografice și electrochimice pentru evaluarea poluanților emergenți în apele uzate reale și în apele de suprafață (WIP-ASCET).		
2		PN-III-CERC-CO-PED-3-2021, Senzorii ultrasensibili electrochimici pentru detecția individuală/ simultană/ selectivă a produselor farmaceutice din apă, bazați pe valorificarea deșeurilor de BIOmasă și PET în oxid de grafen (GO) și rețele metalo-organice (MOF) ca materiale nanostructurate avansate pentru proiectareasenzorilor ((BIO)PET-SENS).		