

REZUMAT

asupra tezei de doctorat ”METODE ELECTROCHIMICE DE DEGRADARE ȘI DE DETECȚIE A COMPUȘILOR FARMACEUTICI DIN APĂ UTILIZÂND ELECTROZI PE BAZA DE CARBON”, în vederea obținerii titlului de doctor în domeniu ”Inginerie chimică”.

Sorina MOȚOC

Asigurarea apei curate pentru creșterea calității vieții reprezintă un deziderat care atrage tot mai mult atenția cercetătorilor, ținând cont de potențialul aplicării nanoștiinței și a nanotehnologiilor de mediu pentru soluționarea problemelor tehnice asociate cu îndepărtarea și monitorizarea contaminanților din apă. Se consideră că aceste nanomateriale și nanotehnologii constituie modalități mai eficiente, durabile și accesibile pentru îndepărtarea diferitelor tipuri de poluanți din apă, reprezentând în același timp baza aplicării senzorilor inteligenți pentru detecția contaminanților din apă.

În ultimii ani a existat o preocupare crescândă pentru prezența compușilor farmaceutici în apă. Acești compuși sunt incluși în așa-numita clasă de poluanți emergenți. Prezența lor poate fi explicată atât din perspectiva folosirii lor în medicină, cât și a ineficienței sistemelor de purificare a apei pentru îndepărtarea acestora.

Caracterul dual pe care îl posedă metodele electrochimice în ceea ce privește pe de o parte detecția iar pe de altă parte, degradarea poluanților denotă potențialul aplicării bifuncționale a acestora în tehnologia de îndepărtare a poluanților din apă și în monitorizarea acestora. Aceste metode folosesc electronul ca agent principal, dar necesită în plus prezența unui electrolit suport. În general, electrolitul suport este prezent în compoziția apelor reziduale care sunt supuse tratării, dar nu întotdeauna în concentrațiile necesare. Aceste procese pot opera la temperatura mediului fără a fi necesar controlul temperaturii. Aplicarea tehnologiilor electrochimice la tratarea apelor reziduale sunt avantajoase din punctul de vedere al versatilității, compatibilității cu mediu și a eficacității costurilor, comparativ cu alte metode. Materialul de electrod este cel mai important parametru în procesul electrochimic și reprezintă cheia performanței procesului electrochimic.

Scopul acestui studiu îl reprezintă explorarea caracterului dual al tehnicilor electrochimice și al materialelor de electrod pentru aplicații în tratarea și controlul calității apelor conținând produși farmaceutici. Trebuie subliniat faptul că materialele de electrod care se pretează a fi folosite în monitorizarea calității apelor sunt din punct de vedere conceptual

foarte asemănătoare celor folosite la degradarea poluanților din ape, prin urmare, dezvoltarea materialelor de electrod și optimizarea tehnicilor electrochimice implică o adaptare relativ ușoară dintr-un domeniu în altul, luând în considerare particularitățile de aplicare (geometria electrodului, modelul și condițiile de operare pentru aplicațiile de degradare).

Studiu de cercetare efectuat în cadrul tezei de doctorat a fost condus în două direcții principale. Prima direcție de cercetare a avut ca scop obținerea, caracterizarea electrică, structurală și morfologică a unor electrozi compozit pe bază de carbon modificați și/sau nemodificați cu argint, vizând testarea acestora pentru degradarea și monitorizarea compușilor farmaceutici din apă.

Mai multe tipuri de electrozi compozit pe bază de carbon (electrod compozit de nanotuburi de carbon prins în matrice epoxi (CNT), electrod compozit de nanotuburi de carbon modificat cu zeolit dopat cu argint (AgZCNT), electrod compozit de nanofibra de carbon modificat cu zeolit dopat cu argint (AgZCNF), electrod compozit de nanofibra de carbon decorat cu argint (AgCNF), electrod compozit de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu argint (AgZEG), au fost obținuți cu succes prin procedura de presare cu doi tamburi.

Rezultatele caracterizării electrice, structurale și morfologice ale electrozilor compozit pe bază de carbon au arătat că materialele conductare, cum sunt: grafitul expandat, nanotuburile și nanofibrele de carbon sunt bine distribuite și dispersate în matricea epoxi, ținând cont de metoda specifică de preparare care implică dispersia prin sonicare a materialelor într-un solvent corespunzător. De asemenea, prezența argintului sub forma zeolitului natural dopat cu argint, dispersat în compoziția de carbon, a fost pus în evidență de imagini ale microscopiei de scanare electronică (SEM).

Pe baza rezultatelor măsurătorilor conductivității electrice, se poate observa că pentru aceeași cantitate de material conductor (20 %), conductivitatea electrică scade după cum urmează: AgZEG>AgZCNT>AgZCNF>CNT>AgCNF. Aceste rezultate ar trebui să fie în strânsă legătură cu proprietățile electrice ale materialelor conductoare și de asemenea cu gradul de omogenitate și de dispersie în matricea epoxi a materialelor conductoare. Prezența în compoziție a zeolitului natural dopat cu argint a îmbunătățit proprietățile electrice datorită prezenței argintului. Toți electrozii compozit pe bază de carbon preparați sunt caracterizați prin conductivități electrice adecvate pentru aplicații electrochimice.

Comportarea electrochimică a sistemului redox standard feri/ ferocianură de potasiu a permis determinarea ariei suprafeței electroactive a acestor electrozi compozit. Pe baza raportului dintre aria suprafeței electroactive și cea geometrică, se poate concluziona că electrozii compozit pe bază de nanotuburi de carbon prezintă cele mai bune proprietăți

electroactive. De asemenea, proprietăți electroactive bune prezintă și electrozii compozit pe bază de nanofibră de carbon. În plus, au fost discutate aspecte legate de procesele de adsorbție și de control prin difuzie, care pot decurge la suprafața electrodului.

A doua direcție importantă de cercetare a avut ca scop detecția și degradarea electrochimică a ibuprofenului (IBP), care a fost considerat poluant „țintă” aparținând clasei compușilor farmaceutici. IBP este considerat al treilea cel mai popular medicament din lume, fiind un medicament care nu necesită prescripție medicală, el este utilizat în tratarea febrei, migrenelor, durerilor musculare, artritei reumatoide, durerilor de dinți și a osteoartritei ca și analgezic, anti-inflamator și antipiretic. IBP și primii săi produși biotici (hidroxi și carboxi-ibuprofen), au fost frecvent detectați pe lângă alți poluanți farmaceutici, în apele reziduale, efluenți și în apele de suprafață. Numeroase kilotone de IBP sunt produse în fiecare an în întreaga lume, dintre care o parte este evacuată în efluenți, iar poluarea industrială se produce datorită evacuării acestor efluenți netratați. Prin urmare, IBP și produșii săi metabolizați ajung în apă prin intermediul stațiilor de tratare a apelor reziduale. Au fost studiați mai mulți electrozi compozit pe bază de carbon (CNT, AgZCNT, AgZCNF, AgCNF și AgZEG), comparativ cu electrodul convențional comercial de carbon vitros (GC) și electrodul de diamant dopat cu bor (BDD) pentru oxidarea avansată a ibuprofenului din soluții apoase. În ceea ce privește detecția IBP, electrozii utilizați au fost AgZCNT, AgZCNF, AgCNF și AgZEG. De asemenea, diclofenacul sodic (DCF) a fost selectat pentru a studia performanțele electrodului privind detecția simultană a compușilor farmaceutici (IBP și DCF) din apă.

Studiul comparativ privind comportarea electrochimică a IBP pe electrozii compozit pe bază de carbon (CNT, AgZCNT și AgZEG) testați în acest studiu, au permis selectarea condițiilor de lucru pentru degradarea/mineralizarea IBP din soluții apoase. În plus, comportarea electrochimică a IBP utilizând electrozi compozit pe bază de carbon a fost comparată cu cea a electrodului comercial de GC și a electrodului de BDD.

Rezultatele voltametriei ciclice (CV) au arătat că la electrozii de GC și BDD și de asemenea, la electrodul compozit de nanotuburi de carbon prins în matrice epoxi (CNT), crește curentul anodic în prezența ibuprofenului fără apariția peakului de oxidare corespunzător. De asemenea, au fost relatate mai multe informații privind activitatea electrochimică de oxidare directă pentru electrooxidarea IBP, cea mai bună fiind determinată pentru electrodul compozit de CNT. Fenomenul de colmatare a electrodului a apărut la electrodul de BDD în domeniul de concentrație de la 10 la 50 mgL⁻¹ ibuprofen. În cazul electrozilor compozit de AgZCNT și AgZEG, prezența argintului în compoziția electrodului a condus la un comportament diferit. Prin utilizarea tehnicii de voltametrie ciclică a fost găsit

un peak anodic corespunzător oxidării IBP, ceea ce ne poate da informații despre un posibil proces de oxidare controlat de difuzie. Cel mai evident peak a fost determinat pentru electrodul compozit de AgZEG, dar cea mai bună sensibilitate pentru oxidarea IBP a fost determinată pentru electrodul compozit de AgZCNT.

Tehnicile de cronoamperometrie (CA) și amperometrie multi-puls (MPA) au fost utilizate pentru simularea electrolizei în condiții potențostatice, luând în considerare posibilitatea reactivării “*in-situ*” a electrodului utilizând tehnica MPA. Selectarea condițiilor de lucru pentru tehnicile CA și MPA au avut la bază rezultatele voltametriei ciclice. Nu a putut fi realizată oxidarea electrochimică directă a IBP în domeniul stabilității apei datorită colmatării electrodului însoțit de pierderea activității acestuia. Toate experimentele electrolitice au fost realizate în domeniul potențialului de descompunere al apei, unde radicalii hidroxil sunt generați ducând la un proces de electrooxidare avansată, dar cu un consum ridicat de energie datorită degajării secundare a oxigenului.

Determinarea performanței electrodului privind gradul de reducere a absorbantei, încărcării organice și a carbonului organic total (TOC) și în ceea ce privește eficiențele electrochimice (care iau în considerare sarcina trecută în timpul procesului electrochimic), a arătat că electrodul de BDD a prezentat cele mai bune performanțe pentru degradarea/mineralizarea IBP în comparație cu electrodul de GC. Utilizarea practică a electrodului de BDD pentru degradarea/mineralizarea IBP a fost dovedită și prin electroliza în volum utilizând condițiile de lucru în regim galvanostatic optime (densitatea de curent de 10 mA cm⁻²).

Influența prezenței clorurii în scopul de a genera “*in-situ*” agent de oxidare (hipoclorit și/sau clor), nu a îmbunătățit semnificativ eficiența procesului și în plus eficiența electrochimică a fost influențată negativ datorită unui exces de sarcină consumată pentru generarea agenților oxidanți.

Aplicarea tehnicii MPA pe electrodul compozit de CNT a îmbunătățit puțin eficiența de proces, dar eficiența electrochimică a scăzut. Pe baza criteriilor tehnico-economice, în aceste condiții de lucru, nu este indicată aplicarea tehnicii MPA pentru degradarea/mineralizarea IBP comparativ cu aplicarea tehnicii CA.

Electrozii compozit de AgZCNT și AgZEG au prezentat o performanță foarte bună pentru mineralizarea efectivă a IBP în comparație cu electrodul compozit de CNT, electrodul de BDD și GC, pentru care mineralizarea efectivă nu a fost atinsă.

Particularitățile electrodului compozit de AgZEG în relație cu procesul de electrooxidare controlat de difuziune au fost exploatate pentru detecția IBP, sugerând o

utilizare duală a acestui electrod atât pentru degradarea cât și pentru monitorizarea IBP utilizând tehnica de voltametrie ciclică.

Toți electrozii compozit testați cu conținut de argint (AgZCNT, AgZCNF, și AgCNF) au prezentat disponibilitate pentru oxidarea anodică directă a IBP, dându-le un potențial real pentru detecția amperometrică/voltametrică a IBP.

Chiar dacă mai multe caracteristici sunt comune pentru toți electrozii compozit pe bază de argint în ceea ce privește electrooxidarea directă a IBP, trăsăturile specifice privind structura carbonului le oferă performanțe diferite pentru detecția IBP. De asemenea, conținutul și forma argintului influențează performanța electrodului pentru detecția IBP.

Performanța electrodului pentru detecția IBP, în relație cu sensibilitățile obținute, a crescut după cum urmează: AgZCNT>AgZEG>AgZCNF>AgCNF. De asemenea, cea mai bună limită de detecție și de cuantificare a fost obținută utilizând electrodul compozit de AgZCNT. Totuși, reproductibilitatea foarte bună a electrodului compozit de AgZEG și aspectul economic conferă acestui electrod un potențial mare pentru aplicații practice.

Exploatarea tehnicilor amperometrice/voltametrice a permis îmbunătățirea parametrilor electroanalitici pentru detecția IBP.

Selectarea tipului de electrod, a tehnicilor electrochimice și a condițiilor de lucru se va face ținând cont de cerințele specifice impuse de utilizarea practică.

Pentru realizarea detecției simultane a ibuprofenului și a diclofenacului sodic, s-au efectuat studii preliminare pentru această etapă, direcționate spre detecția individuală a diclofenacului sodic și se poate concluziona că, toți electrozii pe bază de carbon testați în acest studiu (CNT, AgZCNT, AgZEG, și BDD) au prezentat proprietăți utile pentru detecția voltametrică a DCF în soluții apoase, excepție făcând electrodul de GC. Electrooxidarea DCF a avut loc direct pe suprafața electrodului, în timp ce prezența catalizatorului de argint nu a îmbunătățit performanța electrodului pentru detecția DCF. Totuși, pentru detecția simultană a DCF și IBP este necesară prezența catalizatorului de argint și doar electrozii compozit dopați cu argint sunt potriviți pentru acest tip de aplicații, electrozii compozit de AgZEG și AgZCNT au fost selectați pentru detecția simultană a acestor compuși farmaceutici.

Atât electrodul compozit de AgZEG cât și electrodul compozit de AgZCNT au prezentat proprietăți utile pentru oxidarea anodică simultană directă a DCF și IBP fără a exista interferențe între cei doi compuși farmaceutici, oferindu-le potențial real pentru detecția voltametrică/amperometrică simultană a acestor compuși.

Exploatarea tehnicilor voltametrice pulsate a permis îmbunătățirea parametrilor electroanalitici pentru detecția simultană a IBP și DCF. Fiecare compus a fost adăugat

consecutiv și continuu fără curățarea electrodului între rulările tehnicii de voltametrie puls diferențiată (DPV) pentru fiecare concentrație în cadrul unei serii. Pe baza valorilor sensibilităților obținute pentru detecția individuală (14.7 mgL^{-1} pentru IBP și 7.26 mgL^{-1} pentru DCF) cât și cele obținute pentru detecția simultană (16.4 mgL^{-1} pentru IBP și 5.48 mgL^{-1} pentru DCF) se poate concluziona că acești compuși farmaceutici nu au interferat unul cu celalalt. Diferența de aproximativ 500 mV dintre cele două peakuri obținute, este considerată mai mult decât suficientă pentru detecția simultană a acestor compuși farmaceutici. Cea mai scăzută limită de detecție obținută pentru detecția simultană a IBP și DCF a fost de 0.12 mgL^{-1} pentru IBP și 0.27 mgL^{-1} pentru DCF.

Datorită complexității obiectivelor propuse, acest studiu a fost conceput ca o etapă preliminară care precede dezvoltarea unei noi tehnologii electrochimice verzi pe baza nanomaterialelor îmbunătățite pentru tratarea avansată a apei și a controlului calității acesteia. Materialele de electrod care ating obiectivele specifice, în relație cu degradarea/ mineralizarea efectivă a IBP și detecția acestuia, sunt electrozii compozit de AgZEG și AgZCNT. De asemenea, acești electrozi prezintă abilități pentru detecția simultană a IBP și DCF. Aplicațiile acestor electrozi în procesul de degradare/ mineralizare a compușilor farmaceutici ar putea fi limitate de criteriul economic în relație cu consumul specific de energie. Totuși, trebuie avut în vedere că aspectele economice se vor îmbunătăți prin integrarea procesului electrochimic într-un flux tehnologic de tratare convențional, înainte sau după treapta biologică în concordanță cu cerințele practice, pentru îmbunătățirea biodegradabilității compușilor organici refractari sau pentru mineralizarea acestora.