

REFERAT
asupra tezei de doctorat „DETECȚIA ELECTROCHIMICĂ A
ANUMITOR POLUANȚI SPECIFICI DIN APĂ FOLOSIND
ELECTROZI COMPOZITI PE BAZĂ DE CARBON
NANOSTRUCTURAT”, elaborată de doamna Anamaria Simona
SCHEAU (BACIU), în vederea obținerii titlului de doctor în domeniul
„Inginerie chimică”

În prezent, cele mai multe cercetări sunt focalizate pe îmbunătățirea calității vieții, care poate fi asociată cu starea mediului, precum și cu controlul sănătății și a siguranței alimentelor. În ceea ce privește abordarea din punct de vedere al mediului, creșterea cantității de substanțe chimice deversate în mediu și a efectului toxic pe care acestea îl exercită conduce la stabilirea unui program de monitorizare pentru cei trei factori de mediu, care necesită îmbunătățirea metodelor de determinare cantitativă a poluanților vizați. Datorită impactului negativ asupra mediului și a sănătății umane pe care atât poluanții organici cât și metalele grele le exercită, crearea unui sistem de control al acestora în apă reprezintă o prioritate globală.

Aceste cerințe motivează cercetările pentru dezvoltarea de metode rapide, precise și accesibile pentru determinarea cantitativă a poluanților din apă. În acest context, electroanaliza și aplicațiile ei au cunoscut o mare extindere și dezvoltare în ultimii ani. Dezvoltarea aplicațiilor electroanalitice este direct dependentă de aspectele fundamentale privind folosirea tehnicilor electroanalitice clasice, îmbunătățirea continuă a acestora, elaborarea de noi tehnici, dar mai ales elaborarea și caracterizarea unor senzori electrochimici caracterizați prin specificitate mare sau prin posibilități de detecție simultană, sensibilitate mare și limite de detecție scăzute.

De-a lungul ultimelor decenii, electrozii pe bază de carbon au prezentat o atenție ridicată în electroanaliză datorită proprietăților lor utile pentru aplicații de detecție. În pofida vitezelor mici de transfer de electroni înregistrate la anumiți electrozi pe bază de carbon, tipul de carbon și metodele de pretratare joacă un rol important asupra performanțelor analitice ale electrodului. Materialele pe bază de carbon, precum grafitul, nanotuburile de carbon (CNT), nanofibra de carbon (CNF), pasta de carbon, etc. sunt cele

mai folosite faze conductive în materialele compozite adecvate pentru senzori electrochimici.

Folosirea unui amestec dintr-o anumită fază conductivă de carbon și a unei matrici izolatoare reprezintă o manieră atractivă de obținere a senzorilor electrochimici cu suprafața care poate fi reînnoită prin simpla curățire mecanică. În plus, modificarea suprafeței electrodului contribuie la îmbunătățirea răspunsului și/sau optimizarea senzorilor electrochimici. Modificarea electrozilor de carbon cu zeoliți a căpătat o atenție specială din această perspectivă datorită combinației sinergetice a proprietăților zeoliților cu reacțiile de transfer de electroni.

În acest context, au fost stabilite următoarele obiective specifice ale tezei:

- ✓ Elaborarea și obținerea unor materiale de electrod composite pe bază de carbon cu proprietăți utile pentru detecția electrochimică a poluanților organici persistenți din apă;
- ✓ Elaborarea și obținerea materialelor composite pe bază de carbon modificate cu zeolit dopat cu argint care se pretează pentru detecția electrochimică a arsenului din apă;
- ✓ Caracterizarea morfologică, electrică și electrochimică a materialelor de electrod;
- ✓ Evaluarea comportamentului materialelor de electrod în diferiți electroliți suport în prezența de analiți țintă, pentru stabilirea relației dintre materialele de electrod obținute și tipul de reacție care are loc;
- ✓ Stabilirea performanței experimentelor de detecție individuală, care oferă informații specifice precum tipul de detecție voltametrică/amperometrică, valoarea potențialului de detecție, domeniul de concentrație, sensibilitatea electrodului, stabilitatea, reproductibilitatea și durata de viață, limite de detecție, calibrare, în vederea elaborării protocolului de detecție;
- ✓ Exploatarea caracteristicilor specifice ale tehnicilor voltametrice/amperometrice pentru îmbunătățirea performanțelor electroanalitice cu scopul detectării poluanților din apă;
- ✓ Determinarea performanței experimentelor de detecție simultană pentru elaborarea unui protocol specific de detecție simultană.

Prima etapă a cercetărilor din cadrul tezei de doctorat a avut ca scop obținerea și caracterizarea unor tipuri de electrozi pe bază de carbon compozit cu epoxi, iar în etapa a

doua, a acestei cercetări s-a avut în vedere testarea și aplicarea electrozilor compoziți pe bază de carbon pentru detecția electrochimică a două tipuri de poluanți din apă, pentaclorofenolul, care face parte din clasa poluanților organici prioritari și arsenul care face parte din clasa metalelor grele.

În cadrul acestui studiu au fost obținuți cu succes mai mulți electrozi compoziți pe bază de carbon nemodificați sau modificați cu argint folosind metoda omogenizării amestecului compozit cu ajutorul unui malaxor cu doi tamburi, anume: grafit expandat - epoxi (EG-Epoxy), nanofibra de carbon - grafit expandat - epoxi (CNF-EG-Epoxy), nanotuburi de carbon - epoxi (CNT-Epoxy), nanofibră de carbon - epoxi (CNF-Epoxy), nanotuburi de carbon - zeolit natural/sintetic dopat cu argint - epoxi (CNT-ZN/ZA-Ag Epoxy), nanofibră de carbon - zeolit natural dopat cu argint - epoxi (CNF-ZN-Ag-Epoxy), nanotuburi de carbon decorate chimic cu argint - epoxi (CNT-Ag), nanotuburi de carbon - epoxi decorat electrochimic cu argint (CNT-Epoxy(Ag)).

Pe baza rezultatelor caracterizării morfologice, structurale și electrice a materialelor compozite din componența electrozilor prezentați, s-a demonstrat că, componenta conductivă de carbon (grafit expandat, nanotuburi de carbon și nanofibră de carbon) este bine distribuită și dispersată în matricea epoxidică, luând în considerare metodele de preparare specifice, și ținând cont de dispersia prin sonicare în solvenții adecvați.

Prezența argintului în diverse substraturi, precum: zeolit natural/sintetic modificat cu argint, precum și particule de argint depuse chimic sau electrochimic au fost evidențiate prin imaginile de microscopie de scanare electronică (SEM).

Conductivitatea electrică a electrodului compozit depinde de tipul, încărcarea și distribuția fillerului conductiv de carbon în matricea epoxidică. De asemenea, conținutul de argint și distribuția în compoziția materialului au contribuit la îmbunătățirea proprietăților electrice ale materialului compozit.

Toți electrozii compoziți pe bază de carbon sunt caracterizați prin conductivități electrice adecvate aplicațiilor electrochimice.

Determinarea ariei suprafețelor electroactive ale acestor electrozi a fost realizată prin investigarea comportării electrochimice a bine-cunoscutului sistem redox standard de feri/ferrocianură. Toți electrozii compoziți pe bază de carbon testați prezintă aria suprafeței electroactive mai mare sau cel puțin egală cu aria geometrică. Electrocul compozit de grafit expandat-epoxi prezintă cea mai mică arie electroactivă iar prezența

carbonului nanostructurat în compoziția compozitului îmbunătățește aria suprafeței electroactive. Cea mai bună arie a suprafeței electroactive a fost obținută pentru electrodul compozit de nanotuburi de carbon-epoxi.

Pentru detecția electrochimică a pentaclorofenolului, utilizat în mod obișnuit ca un conservant pentru lemn, având proprietăți atât de antifungicid cât și de insecticid, comportarea electrochimică a acestuia a fost studiată cu scopul de a-l detecta. Pentaclorofenolul a fost de altfel utilizat într-o gamă largă de domenii, ca și antibacterian, ierbicid general, antifungicid, atât în activitățile industriale cât și în cele de consum. Pentaclorofenolul prezintă toxicitate și persistență în apă și sol, cu un impact negativ puternic asupra mediului și sănătății umane, incluzând toxicitatea acută și efectul carcinogen. Pentru selectarea unei scheme optime de detecție a pentaclorofenolului din apă au fost testați electrozii compoziți pe bază de carbon, precum: grafit expandat - epoxi (EG-Epoxy), nanofibră de carbon - grafit expandat - epoxi (CNF-EG-Epoxy), nanotuburi de carbon - epoxi (CNT-Epoxy), comparativ cu electrozii comerciali clasici de carbon sticlos și diamant dopat cu bor.

Toți electrozii compoziți pe bază de carbon nemodificați au prezentat disponibilitate pentru oxidarea anodică a pentaclorofenolului, conferindu-le un potențial real pentru detecția amperometrică/voltametrică a acestuia.

Chiar dacă mai multe caracteristici ale electrooxidării directe a pentaclorofenolului sunt comune tuturor electrozilor compoziți pe bază de carbon, particularitățile specifice ale structurii carbonului le oferă performanțe diferite pentru detecția pentaclorofenolului.

Performanțele electrozilor testați pentru detecția pentaclorofenolului în funcție de sensibilitatea acestora se prezintă astfel: CNT-Epoxy>CNF-EG-Epoxy>EG-Epoxy. De asemenea, cea mai scăzută limită de detecție și de cuantificare a fost obținută pentru electrodul CNT-Epoxy.

Totuși, valoarea potențialului de detecție de -0.2 V/ESC determinat pentru electrodul compozit grafit expandat-epoxi (EG-Epoxy) este foarte promițător pentru aplicații practice pentru determinarea selectivă a PCP-ului din soluții apoase prin tehnici voltametrice. Această valoare a potențialului de detecție a fost găsită doar pentru electrodul GE-Epoxy pe baza peakului de oxidare anodică a PCP-ului care crește liniar cu concentrația sa. Această valoare a potențialului de detecție nu apare datorită activității electrocatalitice a electrodului, ci datorită modificării suprafeței electrodului în timpul

procesului de electrooxidare a PCP-ului. Modificarea suprafeței electrodului nu este dorită în timpul proceselor de detecție, dar în această situație a fost exploatată într-un mod pozitiv, permițând detecția selectivă a PCP-ului.

Înlocuirea unei părți de grafit expandat cu nanofibră de carbon a îmbunătățit puțin atât sensibilitatea cât și limita de detecție și de cuantificare, în timp ce înlocuirea totală a grafitului expandat cu nanotuburi de carbon a îmbunătățit parametrii electroanalitici de detecție a pentaclorofenolului.

Exploatarea tehnicilor voltametrice/amperometrice pulsate au permis îmbunătățirea parametrilor electroanalitici pentru detectarea pentaclorofenolului.

Prezența carbonului nanostructurat în materialul compozit a condus la o creștere a activității electrocatalitice numai prin îmbunătățirea semnalului util și a fondului, dar nu și prin deplasarea potențialului de oxidare la valori mai puțin pozitive.

Selectia tipului de electrod, a tehnicii electrochimice și a condițiilor de operare se impune a fi făcută având în vedere cerințele specifice impuse de aplicațiile practice.

O altă direcție de cercetare a fost focalizată asupra detecției arsenului (III) din apă, un element aflat de obicei în urme, caracterizat de proprietățile sale foarte toxice și în consecință, cu un impact negativ puternic asupra sănătății umane. Apa potabilă, în special cea provenită din subteran, este principala cale de expunere a oamenilor la arsen. Speciile anorganice principale prezente în apă sunt ionul arsenat (As^{V}) și ionul arsenit (As^{III} , H_2AsO_4 or HAsO_4^-). Prezența ionului de arsenit este favorizată de un mediu reductor, care este foarte obișnuit în cazul apei potabile subterane. De asemenea, această formă este mai solubilă decât ionul arsenat și de aproximativ 50 de ori mai toxic. Principalul rol al acestei direcții de cercetare a constituit-o elaborarea unor protocoale pentru detecția individuală a arsenului (III) folosind electrozii compoziți pe bază de carbon, *i.e.*, nanotuburi de carbon - zeolit natural/sintetic dopat cu argint - epoxi (CNT-ZN/ZA-Ag Epoxy), nanofibră de carbon - zeolit natural dopat cu argint - epoxi (CNF-ZN-Ag-Epoxy), nanotuburi de carbon decorate chimic cu argint - epoxi (CNT-Ag), nanotuburi de carbon - epoxi decorat electrochimic cu argint (CNT-Epoxy(Ag)) impunându-se metoda specifică de voltametrie anodică de stripare. În plus, în cadrul acestui studiu s-a urmărit elaborarea unui protocol de detecție simultană a arsenului (III) și a plumbului (II) din apă.

De asemenea, și electrozii compoziti nanotuburi de carbon - epoxi (CNT-Epoxy) și nanofibră de carbon - epoxi (CNF-Epoxy), au fost testați pentru detecția arsenului (III)

din apă, dar nici un semnal corespunzător oxidării și reducerii arsenului nu a fost observat pe acești electrozi.

Electrozii compoziți pe bază de carbon nanostructurat cu argint încorporat prezintă activitate electrocatalitică față de reducerea și oxidarea arsenului (III) în soluție apoasă acidă.

Încorporarea argintului în electrozii compoziți pe bază de CNT și CNF prin doparea zeolitului natural/sintetic cu ioni de argint sau direct prin reducerea chimică ca și argint metalic direct pe suprafața carbonului a condus la obținerea unui răspuns în prezența arsenului (III). Acest răspuns corespunde cu striparea anodică a arsenului de la suprafața electrodului aplicat după pasul de depunere în care arsenul (III) este redus la arsen pe suprafața electrodului la potențiale nu foarte negative.

Toți electrozii compoziți pe bază de carbon nanostructurat cu argint încorporat testați au permis detecția voltametrică de stripare anodică a arsenului (III) din soluții apoase cu parametrii electroanalitici diferiți în relație directă cu compoziția și structura electrodului. Electrocul de nanotuburi de carbon - zeolit sintetic dopat cu argint – epoxi a oferit cea mai bună performanță electroanalitică pentru detecția voltametrică de stripare anodică a arsenului (III) utilizând tehnica de voltametrie ciclică (CV), fiind selectat pentru optimizarea condițiilor de operare.

electrodul de nanotuburi de carbon - zeolit sintetic dopat cu argint – epoxi a condus la obținerea celor mai buni parametri electroanalitici pentru detecția As (III) în relație cu sensibilitatea și cea mai mică limită de detecție. Atât cea mai mică limită de detecție cât și limita de cuantificare sunt mai mici decât concentrația maximă admisibilă impusă pentru apa potabilă, ceea ce denotă potențialul de utilizare practică a acestuia.

Electrodepunerea argintului a dus la îmbunătățirea conținutului de argint prin suprafața electrodului de CNT-ZAAg-Epoxi. Optimizarea electrodepunerii argintului pe electrodul de CNT-ZAAg-Epoxi constă în aplicarea unui potențial de depunere la -0.4 V/ESC pentru un timp de depunere de 10 secunde. În condiții de operare și electrodepunere optime, au fost îmbunătățiți parametrii electroanalitici pentru detecția arsenului (III), obținându-se o sensibilitate de $128.15 \text{ mA} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ și o limită de detecție de $0.02 \text{ } \mu\text{M}$.

De asemenea, argintul a fost electrodepus pe electrozii CNT/CNF și pe cei compoziți cu zeolit modificat și acești electrozi sunt adecvați pentru detecția arsenului (III) din apă.

După procedura de optimizare pentru detecția arsenului (III), schema de detecție optimă utilizând electrodul de CNF-Epoxi (Ag) a fost propusă astfel:

Pasul 1: - Depunerea: $\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0$, care are loc la valoarea de potențial de -0.4 V/ESC timp de 60 de secunde;

Pasul 2: - Striparea anodică: $\text{As}^0 \rightarrow \text{As}^{3+} + 3\text{e}^-$, care are loc la valoarea de potențial de +0.09 V/ESC în timpul aplicării voltametriei undei-pătrate.

Condițiile optime de operare a tehnicii de voltametrie cu unde pătrate au fost găsite la o valoare a pasului de potențial de 0.02 V, amplitudinea de modulare de 0.2 V și o frecvență de 10 Hz.

Mai mult, electrodul CNF-Epoxi (Ag) a fost utilizat cu succes pentru detecția simultană a As (III) și a Pb (II) din soluții apoase pe baza schemei de detecție:

Pasul 1: - Depunerea: $\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0$, care are loc la valoarea de potențial de -0.4 V/ESC timp de 60 de secunde;

Pasul 2: - Depunerea: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$, care are loc la valoarea de potențial de -0.7 V/ESC timp de 60 de secunde;

Pasul 3: - Striparea anodică: $\text{As}^0 \rightarrow \text{As}^{3+} + 3\text{e}^-$, și $\text{Pb}^0 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$, care are loc în timpul aplicării voltametriei undei-pătrate.

Performanțele electroanalitice înregistrate pentru electrodul compozit nemodificat nanotuburi de carbon – epoxi la detecția pentaclorofenolului folosind tehnici electrochimice voltametrice / amperometrice și pentru electrodul de nanofibră de carbon modificat prin electrodepunere cu argint la detecția arsenului folosind tehnicile voltametrice, le conferă acestora un potențial mare pentru aplicații practice. Sensorii electrochimici și electroanaliza trebuie priviți așadar ca o alternativă analitică foarte interesantă și actuală.

Ținând seama de complexitatea acestui studiu, elaborarea, caracterizarea și utilizarea materialului de electrod ca senzor, se impune ca o etapă preliminară pentru aplicarea practică în domeniul senzorilor. Studiile viitoare vor fi direcționate în vederea stabilirii interferențelor și a duratei de viață a senzorilor selectați pentru aplicații practice, atât pentru detecția pentaclorofenolului cât și a arsenului din ape reale.