

## SENZORI AMPEROMETRICI CU APLICAȚII ÎN MEDIU PE BAZĂ DE ELECTROZI MODIFICAȚI

Prezenta teză de abilitare prezintă rezultatele obținute de autoare referitoare la obținerea și caracterizarea de noi senzori amperometrici cu aplicații de mediu, pe bază de electrozi modificați. Acești senzori au fost utilizați pentru detecția a trei analiți importanți: forma redusă a  $\beta$  nicotinamid adenin dinucleotidei (NADH), apa oxigenată ( $H_2O_2$ ) și nitriți. Electrozii modificați au fost obținuți utilizând adsorbția sau electropolimerizarea diferiților mediatori (sintetizați sau disponibili comercial) pe electrozi solizi (grafit sau cărbune sticlos), sau prin încorporarea unor mediatori în pasta de cărbune, utilizând adsorbția pe zeoliți sau argile.

Deoarece peste 300 dehidrogenaze necesită coenzime pe bază de nicotinamide ca și cofactori, oxidarea electrocatalitică a  $\beta$ -nicotinamid adenin dinucleotidei (NADH) este de interes deosebit. Este o co-enzimă prezentă în mod natural în toate celulele vii, fiind necesară pentru dezvoltarea celulară și pentru producerea de energie la nivel celular. În plus, dezvoltarea unor astfel de electrocatalizatori cu activitate electrocatalitică față de oxidarea NADH poate conduce la obținerea de biosenzori pentru determinarea a numeroase specii. Detecția apei oxigenate ( $H_2O_2$ ) prezintă importanță deosebită pentru multe domenii, printre care analizele clinice, ale alimentelor, farmaceutice și de mediu, deoarece  $H_2O_2$  este o substanță chimică periculoasă pentru mediu și este implicată în reacțiile enzimatice. O mulțime de dehidrogenaze dependente de  $NAD^+$  și oxidaze generatoare de apă oxigenată sunt utilizate pentru realizarea de biosenzori amperometrici pentru monitorizarea mediului. Acesta este motivul pentru care obținerea unor senzori amperometrici performanți pentru detecția NADH și  $H_2O_2$  este utilă pentru aplicații de mediu.

Nitritul ( $NO_2^-$ ) reprezintă o sursă importantă de azot în plantele verzi și reducerea lui completă este realizată în natură de enzima nitrat reductază. Este utilizat ca aditiv în unele tipuri de alimente și este prezent în cantități mari în soluri, ape, alimente și sisteme fiziologice. Prezența nitritului în exces în legume, apă potabilă și produși alimentari constituie o amenințare pentru sănătatea omului. Nitritul produce oxidarea ireversibilă a hemoglobinei și reduce capacitatea sângelui de-a transporta oxigen. De asemenea, poate

interacționa în stomac cu amine și amide, formând unele N-nitrozoamine cancerigene. Astfel, determinarea nitriților este de o importanță deosebită pentru securitatea mediului și sănătatea publică. Deși se utilizează multe metode analitice pentru detecția nitriților, metodele electrochimice pe bază de senzori amperometrici sunt intens folosite, datorită răspunsului rapid, prețului de cost scăzut, siguranței și simplității în utilizare.

În primul capitol al tezei sunt prezentați senzori amperometrici pentru detecția NADH, pe bază de șase tipuri de electrozi modificați: (1) electrod cărbune sticlos modificat cu un film electropolimerizat al unui derivat fenotiazinic sintetizat (bis-fenotiazin-3-il metan; BPhM); (2) electrod de cărbune sticlos modificat cu un film electropolimerizat de poli-hematoxină; (3) electrod de grafit modificat cu un derivat fenotiazinic, polifenotiazin formaldehidă (PPF); (4) electrozi de grafit modificați cu doi derivați fenotiazinici, 3,7-di(m-aminofenil)-10-etil-fenotiazina (DAEP) și 3,7-di(m-hidroxifenil)-10-etil-fenotiazina (DHEP); (5) electrozi pastă de cărbune pe bază de zeolit sintetic (de tip 13X) și un mineral argilos (bentonită), ambele impregnate cu derivatul fenotiazinic nou sintetizat, DAEP; (6) electrozi pastă de cărbune modificați cu un derivat fenoxazinic, Albastru de Meldola și un derivat fenotiazinic, Verde de Metilen, ambele adsorbite pe un zeolit sintetic și utilizând pulbere de cărbune sticlos (Sigradur K) sau nanotuburi de carbon cu un singur perete ca material de electrod conductor.

S-a prezentat comportarea electrochimică a tuturor electrozilor modificați obținuți în diferite condiții experimentale (valori de pH și viteze de baleiaj) și s-a calculat constanta de viteză de transfer electronic eterogen,  $k_s$ . Unele din constantele  $k_s$  obținute au avut valori foarte mari ( $50 \text{ s}^{-1}$ ), fiind una din cele mai mari valori prezentate în literatură.

De asemenea, toți electrozii modificați obținuți au prezentat efect electrocatalitic față de oxidarea NADH. Constantele de viteză electrocatalitice pentru oxidarea NADH,  $k_{\text{obs},[\text{NADH}]=0}$ , estimate din măsurători cu electrodul disc-rotitor, au avut valori mari pentru unii electrozi modificați, în jur de  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , fiind una din cele mai mari valori prezentate în literatură și indică posibilitatea utilizării acestor mediatori performanți pentru obținerea de biosenzori pentru detecția unei mari varietăți de compuși în mediu. Acești electrozi au fost utilizați ca senzori amperometrici pentru detecția NADH, cu limite de detecție și sensibilități bune. S-a studiat efectul fotoelectrocatalitic față de

oxidarea NADH pentru unii electrozi modificați și s-a obținut o creștere semnificativă a efectului electrocatalitic în prezența luminii.

În al doilea capitol al tezei este prezentată o altă direcție de cercetare bazată pe obținerea de electrozi modificați cu efect electrocatalitic bun față de reducerea  $H_2O_2$ , prin utilizarea de zeoliți ca adsorbenți pentru derivatul fenotiazinic Verde de Metilen sau prin utilizarea a două tufuri vulcanice zeolitice naturale îmbogățite cu fier și unul îmbogățit cu cupru și încorporarea ulterioară în pasta de cărbune. Acești electrozi au fost caracterizați din punct de vedere fizico-chimic și electrochimic și au fost utilizați ca senzori amperometrici pentru detecția  $H_2O_2$ , cu caracteristici electroanalitice bune.

Al treilea capitol al tezei prezintă obținerea unor electrozi de cărbune sticlos modificați cu poli(Albastru de Toluidin O) (CS/poli-AT) și nanotuburi de carbon cu un singur perete (NC), pentru oxidarea electrocatalitică a nitriților. Electrozii CS/poli-AT au fost preparați prin electropolimerizare și utilizați ca atare sau după imobilizarea de nanotuburi de carbon pe filmul polimeric pentru a obține electrodul CS/poli-AT-NC. Comportarea electrochimică și catalitică a ambilor electrozi a fost studiată comparativ. S-a observat că prezența nanotuburilor de carbon a contribuit la mărirea răspunsului electrocatalitic pentru oxidarea nitriților, măsurat prin amperometrie la +0.92 V vs. Ag|AgCl/KCl<sub>sat</sub> și pH 7. Răspunsul a fost liniar cu concentrația de nitrit în domeniul 0.001 – 4 mM, cu o limită de detecție de 0.37  $\mu$ M (pe baza raportului semnal / zgomot de 3) pentru CS/poli-AT-NC. Metoda propusă a fost de asemenea aplicată pentru determinarea nitriților într-o probă de apă reziduală.

Pe baza experienței științifice acumulate în ultimii ani și ținând cont de progresele importante înregistrate în obținerea a numeroși senzori/biosenzori amperometrici performanți cu aplicații de mediu, strategia de dezvoltare a carierei mele științifice se va focaliza pe obținerea și caracterizarea de noi electrozi modificați, pe care intenționez să-i utilizez ca senzori/biosenzori amperometrici pentru detecția diferiților analiți ce se găsesc în mediu, ca nitriți, nitrați, sulfuri, amoniu, metale, etc. Intenționez să utilizez diferite materiale de electrod pe bază de (i) compuși organici nou sintetizați, nanoparticule sau materiale polimerice; (ii) diferite materiale adsorbante. Toți acești senzori/biosenzori vor fi utilizați pentru monitorizarea diferitelor probe de apă, sol, vegetație. În plus, îmi

propun obținerea unui sistem pentru monitorizarea on-line a diferiților compuși toxici din mediu.