



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00311**

(22) Data de depozit: **04/05/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/10/2016 BOPI nr. **10/2016**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONATH NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **MĂGERUȘAN LIDIA, STR. PORII NR. 152,
CORP 7, SC. I, AP. 15, FLOREȘTI, CJ, RO;**
• **SOCACI CRINA-ANCA,
STR. FABRICII DE ZAHĂR NR. 5, AP. 5,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **COROȘ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,
BL. 98, AP. 4, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **ROȘU MARCELA-CORINA,
CALEA DOROBANȚILOR NR. 109, BL. 16,
AP. 60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **POGĂCEAN FLORINA,
STR. CALISTRAT HOGAȘ NR. 4, AP. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **PRUNEANU STELA- MARIA,
STR. HOREA NR. 37-39, AP. 43,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE ȘI APLICARE ÎN DETECȚIA
ELECTROCHIMICĂ A UNUI NOU MATERIAL
NANOCOMPOZIT PE BAZĂ DE CHITOSAN ȘI GRAFENE
DOPATE CU ATOMI DE AZOT**

(57) Rezumat:

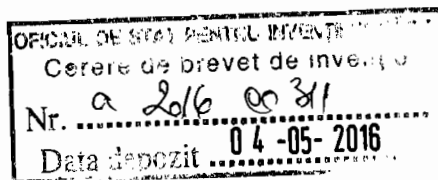
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material nanocompozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot, utilizat pentru modificarea suprafeței unor electrozi de aur, pentru detecția ionilor de Pb din soluții apoase. Procedeu conform invenției constă în dizolvarea chitosanului într-o soluție de acid acetic, dispersia grafenei N-dopată în soluția rezultată, ultrasonarea amestecului timp de 15 min, agitarea

magnetică la temperatura camerei timp de 24 h, urmată de ultrasonarea amestecului timp de 30 min, din care rezultă un material compozit cristalin, cu puritate și compoziție structurală determinate prin metode specifice.

Revendicări: 2
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





20

PROCEDEU DE PREPARARE ȘI APLICARE ÎN DETECȚIA ELECTROCHIMICĂ A UNUI NOU MATERIAL NANOCOMPOZIT PE BAZĂ DE CHITOSAN ȘI GRAFENE DOPATE CU ATOMI DE AZOT

Prezenta invenție se referă la prepararea unui nou material nanocompozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot. Materialul astfel obținut a fost utilizat pentru modificarea suprafeței unor electrozi de aur și s-a elaborat un model experimental dedicat detecției ionilor de metale grele din soluții apoase. Procedul dezvoltat permite detecția selectivă a ionilor de Pb din soluții apoase în domeniul de concentrații cuprins între 1×10^{-7} și 1×10^{-4} M, în prezență de interferenți (Cu^{2+} și Ni^{2+} la concentrații de 10^{-6} M și 10^{-5} M).

Alterarea mediului de viață (prin poluarea aerului, apei și solului) constituie una dintre cele mai complexe probleme ale omenirii datorită urmărilor (în marea majoritate a cazurilor ireversibile și cronice), cu repercursiuni negative asupra celui mai de preț atribut al omului: *sănătatea*. Unul dintre factorii de mediu cei mai afectați de poluare este apa. Prin poluarea industrială (secțiunile galvanice, întreprinderile de extracție minieră, metalurgia feroasă și neferoasă, uzinele constructoare de mașini) o serie de ioni metalici (Cu, Ni, Cd, Cr, Pb, Hg, Zn, Co, etc.) ajung în sursele de apă potabilă. Aceste metale sunt considerate a fi poluanți deosebit de periculoși, datorită dezechilibrelor și bolilor pe care le determină, chiar la concentrații mici, dar și datorită efectului lor cumulativ în organism. O mare provocare în domeniul detecției ionilor de metale grele o constituie dezvoltarea de noi tehnici și dispozitive robuste, selective, ușor de utilizat, cu limite de detecție scăzute, care să permită o analiză rapidă. Deși metodele de detecție convenționale, inclusiv spectrometria de absorbție atomică (AAS) [1], spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP) [2], voltametria anodică de „stripping” [3] și spectrometria de fluorescență atomică [4], asigură o sensibilitate ridicată, ele nu sunt potrivite pentru detecția rapidă la fața locului, datorită echipamentelor sofisticate pe care le implică și tratamentelor premergătoare costisitoare. De-a lungul timpului, s-au dezvoltat diverse tehnici optice și electrochimice pentru detecția ionilor Pb^{2+} din soluții apoase prin utilizarea de electrozi modificați cu: molecule mici de tipul peptidelor sau proteinelor [5, 6], „DNAzyme” [7, 8, 9, 10, 11, 12], oligonucleotide [13], polimeri [14, 15, 16, 17] și nanoparticule funcționale [18, 19, 20]. Deși sensibilitatea electrozilor deja existenți pe piață este ridicată metodele de obținere ale acestora sunt costisitoare, necesită timp îndelungat și sunt destul de complicate; în plus, de cele

mai multe ori selectivitatea este o adevărată problemă, electrozii permițând detecția simultană, nediferențiată a mai multor ioni metalici [21]. Prin urmare, este necesară dezvoltarea unor metode simple, sensibile și necostisitoare pentru detecția poluanților de ioni ai metalelor grele din ape. Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este de îmbunătățire a unui electrod de aur prin modificarea acestuia cu un material nanocompozit nou, facilitându-se astfel detecția ionilor de Pb din soluții apoase. Noul material nanocompozit se bazează pe asocierea grafenelor dopate cu atomi de azot și biopolimerul chitosan.

Grafenele sunt materiale bidimensionale cu proprietăți unice, excepționale care derivă din structură și dimensionalitate, ceea ce i-a conferit titulatura de „material minune” - este mai dur decât diamantul, dar se întinde precum cauciucul; este, practic, invizibil, dar conduce electricitatea și căldura mai bine decât orice fir de cupru; în plus, are o greutate aproape de zero. Doparea grafenelor este o metodă eficientă prin care proprietățile materialului carbonic pot fi modificate. În special, doparea cu atomi de azot duce la îmbunătățirea proprietăților electrochimice ale materialului carbonic [22, 23, 24].

Chitosanul este o polizaharidă obținută din chitina rezultată în urma procesului de tratare cu hidroxid de sodiu a carapacelor de creveți, precum și a altor crustacee. Acest biopolimer prezintă o plajă largă de aplicabilitate, de la agricultură la medicină, iar pe scară industrială este des utilizat în procesele de filtrare a apei. Recent s-au dezvoltat nanocompozite pe bază de chitosan cu aplicabilitate în detecția și adsorbția metalelor grele din apele reziduale. S-a dovedit că aceste materiale prezintă o capacitate de adsorbție crescută și o mai bună rezistență la mediul acid [25, 26].

Primul material nanocompozit pe bază de grafene și polimeri a fost raportat în 1994 [27]. În general este cunoscut faptul că adsorbția metalelor pe cărbune, sau oricare din formele sale, se bazează pe principiul adsorbției fizice, cauzată de forțe relativ slabe, de tip Van der Waals. Există de asemenea mai multe lucrări care raportează combinarea unor cantități reduse de oxid de grafenă cu chitosan, pentru a crea nanocompozite pe bază de grafenă și polimeri, cu proprietăți biodegradabile și biocompatibile [28, 29, 30].

În documentarea efectuată, până la depunerea cererii de brevet, nu a fost identificat nici un alt brevet referitor la prepararea de materiale nanocompozite pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot.



Invenția se referă la procedeul de preparare a unui nou material compozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot și utilizarea acestuia la modificarea suprafeței unor electrozi metalici de aur folosiți în detecția ionilor Pb^{2+} din soluții apoase.

Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a noului materialului compozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu azot este simplu și necostisitor. Prepararea se realizează prin adăugarea a 0.1 g grafenă N-dopată în 2 ml soluție de chitosan (obținută prin dizolvarea a 0.02 g chitosan pudră în 2 ml soluție acid acetic 2%, sub agitare magnetică, la temperatura camerei, timp de 4 ore). Amestecul astfel rezultat s-a ultrasonat 15 minute (într-o baie de ultrasonare cu putere de 1000 W) apoi a fost pus în baie de apă, pe plită, sub agitare magnetică, la temperatura camerei, pentru alte 24 de ore, după care s-a mai ultrasonat încă 30 de minute. Natura cristalină și puritatea nanocompozitului dar și a materialelor folosite pentru obținerea acestuia (chitosan și grafenă dopată cu atomi de azot) a fost confirmată prin difracție de raze X. În vederea stabilirii morfologiei s-a utilizat microscopia electronică de scanare (SEM) și microscopia electronică prin transmisie (TEM), iar pentru determinarea compoziției structurale s-a folosit spectroscopia fotoelectronică în domeniul razelor X (XPS).

Invenția se referă la dezvoltarea și îmbunătățirea metodei de detecție electrochimică a ionilor Pb^{2+} din soluții apoase prin utilizarea drept senzor a unui electrod metalic de aur a cărui suprafață a fost modificată cu noul material compozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot. S-a dovedit că electrodul astfel modificat prezintă selectivitate crescută pentru ionii de Pb^{2+} în detrimentul altor specii de ioni metalici prezente în soluțiile de lucru (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}). Conform acestei invenții, modificarea electrodului utilizat în detecția ionilor de Pb^{2+} , presupune următoarele etape:

- electrodul metalic, curățat în prealabil mecanic și apoi electrochimic, s-a modificat cu materialul compozit prin tehnica „drop-casting” (5 μ L din suspensia coloidală de chitosan și grafenă dopată cu atomi de azot în soluție de acid acetic 2%);
- electrodul astfel modificat s-a lăsat să se usuce, la temperatura camerei, timp de 24 h;
- după uscare, înaintea efectuării oricărui experiment, electrodul modificat a fost imersat în apă ultrapură și lăsat cel puțin 24 h pentru a-i conferi polimerului timpul necesar de expansiune.

Conform invenției, este prezentat în continuare un exemplu de aplicare a noului material nanocompozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot pentru detecția ionilor

metalelor grele folosindu-se un electrod modificat. Metoda de detecție a ionilor de Pb^{2+} este selectivă, rapidă, ușoară, sensibilă și economică.

Măsurătorile de voltametrie ciclică și liniară s-au efectuat cu un aparat Autolab 302N Potentiostat/Galvanostat (EcoChemie, Netherlands) conectat la o celulă electrochimică, controlat și interfațat prin intermediul softului *NOVA 1.11*. Electrozii de lucru au fost electrozi de Au modificați cu noul material nanocompozit iar drept contra-electrod s-a utilizat un electrod de Pt având o suprafață mai mare (aproximativ 2 cm^2), referința fiind un electrod de tipul Ag/AgCl.

Este important de subliniat faptul că electrodul de aur nemodificat nu are proprietatea de detecție a ionilor metalici de interes. În intervalul de concentrații ($1 \times 10^{-7} \div 4 \times 10^{-5}$) M nu se observă nici un răspuns voltametric (anodic sau catodic) asociat fenomenului de oxidare/reducere a ionilor de Pb^{2+} pe suprafața electrodului nemodificat. La 4×10^{-5} M apare un peak catodic situat la aproximativ -0.65 V a cărui intensitate crește ne semnificativ odată cu creșterea concentrației iar poziția lui se deplasează ușor spre potențiale negative. De asemenea, nu apare nici un maxim anodic asociat fenomenului de oxidare a atomilor de Pb^{2+} pe suprafața electrodului de aur nemodificat.

Răspunsul electrozilor modificați în cazul detecției de ioni metalici Pb^{2+} din soluții apoase pe bază de $Pb(NO_3)_2$ a fost investigat în intervalul de concentrații al ionilor de Pb^{2+} : $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$ M observându-se încă de la concentrația inițială apariția unor maxime anodice și catodice bine definite situate la -0.6 V , respectiv -0.65 V (vezi Figura 1). Intensitatea acestora crește progresiv pe măsură ce concentrația ionilor de Pb^{2+} din soluția analizată este mai mare. Ca și electrolit suport s-a utilizat KCl 0.2 M. Atât voltamogramele ciclice cât și cele liniare au fost înregistrate în intervalul $-1 \dots -0.25\text{ V vs Ag/AgCl}$, viteza de baleiaj fiind de 50 mV/s . S-au testat în paralel mai mulți electrozi modificați și s-a analizat capacitatea lor de detecție față de anumiți ioni metalici (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} și Co^{2+}), recunoscuți pentru potențialul toxic ridicat și pentru problemele legate de protecția mediului care decurg de aici. Modelul experimental dezvoltat a dovedit o foarte bună eficiență și selectivitate în cazul detecției ionilor metalici Pb^{2+} din soluții apoase de azotat pe plumb obținându-se limite de detecție scăzute (de ordinul a 10^{-7} M) și reproductibilitate crescută.

Prezenta invenție furnizează o metodă eficientă de detectare a ionilor de Pb. Modificarea suprafeței electrozilor metalici cu noul material compozit pe bază de chitosan și grafene dopate



cu atomi de azot conduce la obținerea unui electrod de detecție extrem de fiabil care este selectiv pentru ionii de Pb^{2+} din soluții apoase.

Principalele avantaje ale acestei invenții sunt:

- metodă de preparare ușoară și necostisitoare a unui nou material nanocompozit;
- electrodul metalic modificat conform invenției are calități de detecție net superioare electrodului de aur nemodificat, precum limita de detecție mai scăzută și activitate electrocatalitică mai bună;
- electrodul modificat, conform invenției, prezintă selectivitate pentru detecția ionilor de Pb din soluții apoase în prezența unor interferenți de ioni metalici (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}).

Mulumiri

Acest brevet a fost finanțat de Autoritatea Națională Română pentru Cercetare Științifică, Proiect Nucleu **PN16-30 02 01/ 2016**.

Bibliografie

- [1] L. Yang, S. S. Saavedra, *Chemical sensing using sol-gel derived planar waveguides and indicator phases*, Anal. Chem. 67: 1307–1314 (1995)
- [2] E. Webb, D. Amarasiriwardena, *Inductively coupled plasma-mass (ICP-MS) and atomic emission spectrometry (ICP-AES): versatile analytical techniques to identify the archived elemental information in human teeth*, Microchem. J. 81: 201–208 (2005)
- [3] A. T. Maghasi, S. D. Conklin, T. Shtoyko, et al., *Spectroelectrochemical sensing based on attenuated total internal reflectance stripping voltammetry. 2. Determination of mercury and lead*, Anal. Chem. 76: 1458–1465 (2004)
- [4] E. Wagner, W. Smith, J. D. Winegardner, *Ultratrace determination of lead in whole blood using electrothermal atomization laser-excited atomic fluorescence spectrometry*, Anal. Chem. 68: 3199–3203 (1996)
- [5] S. Deo, H. A. Godwin, *A selective, ratiometric fluorescent sensor for Pb^{2+}* , J. Am. Chem. Soc., 122: 174–175 (2000)
- [6] L. Marbella, B. Serli-Mitasev, P. Basu, *Development of a new fluorescent Pb^{2+} sensor*, Angew Chem Int Ed Engl. 48(22): 3996–3998 (2009)
- [7] X. Yang, J. Xu, X. Tang, H. Liu, D. Tian, *A novel electrochemical DNAzyme sensor for the amplified detection of Pb^{2+} ions*, Chem. Commun. 46: 3107-3109 (2010)
- [8] Y. Liana, M. Yuan, H. Zhao, *DNA wrapped metallic single-walled carbon nanotube sensor for Pb (II) detection*, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 22(5): 510-518 (2014)
- [9] J. Li, Y. Lu, *A highly sensitive and selective catalytic DNA biosensor for lead ions*, J. Am. Chem. Soc. 122: 10466–10467 (2000)
- [10] J. Liu, Y. Lu, *A colorimetric lead biosensor using DNAzyme-directed assembly of gold*

REVENDICĂRI

1. Metoda de preparare a unui nou material nanocompozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot **caracterizată prin aceea că:** (1) se dizolvă chitosanul într-o soluție de acid acetic; (2) se dispersează grafena N-dopată în această soluție; (3) se ultrasonează amestecul obținut suficient timp pentru o bună dispersare și omogenizare a materialului; (4) se agită magnetic la temperatura camerei iar după amestecare este supus unui nou proces de ultrasonare.
2. Noul materialul nanocompozit obținut conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prin utilizarea lui în modificarea suprafeței unui electrod de aur se obține un electrod selectiv pentru detecția ionilor de Pb din soluții apoase.



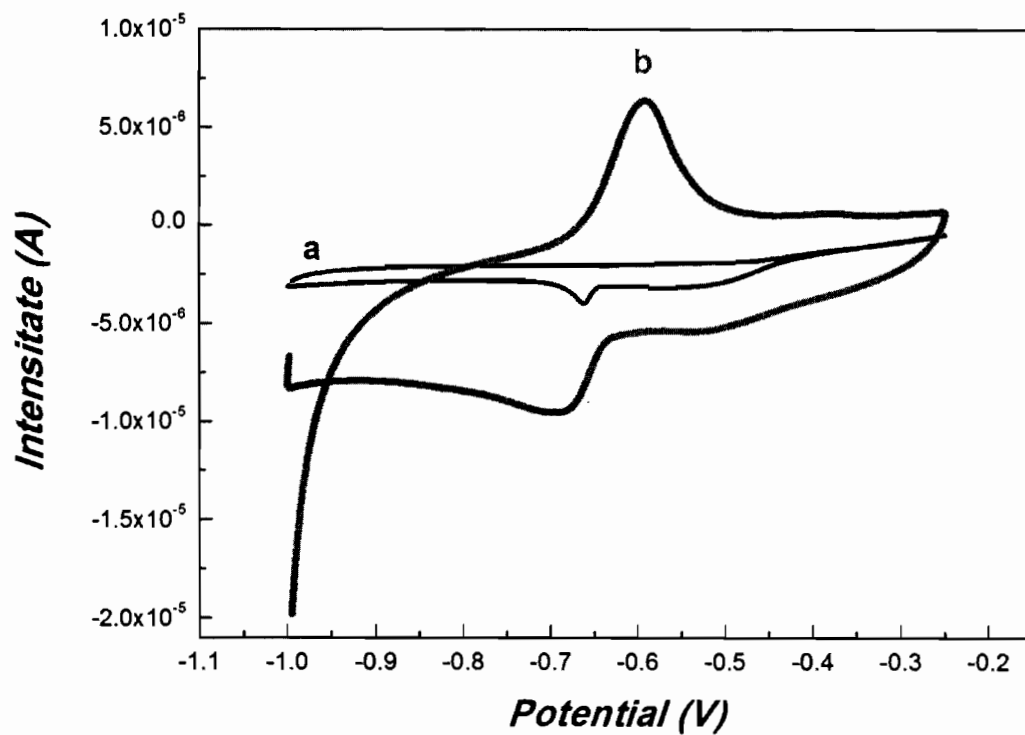


Figura 1. Comparație între voltamogramele ciclice înregistrate utilizând atât electrodul de Au nemodificat (a) cât și electrodul de Au având suprafața modificată cu noul material nanocompozit (b) într-o soluție apoasă de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentrație 1×10^{-4} M