



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00208**

(22) Data de depozit: **05/04/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2021** BOPI nr. 7/2021

(41) Data publicării cererii:
30/10/2017 BOPI nr. 10/2017

(73) Titular:

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

(72) Inventatori:

• **COROȘ MARIA, STR. VIDRARU NR. 1,
BL. 98, AP. 4, ET.1, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **SOCACI CRINA-ANCA,
STR. FABRICII DE ZAHĂR, NR.5, AP.5,
CLUJ, CJ, RO;**
• **PRUNEANU STELA-MARIA, STR. HOREA
NR. 37-39, AP. 43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **POGĂCEAN FLORINA, STR. CALISTRAT
HOGAȘ NR. 4, AP. 1, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;**
• **ROȘU MARCELA-CORINA,
CALEA DOROBANȚILOR NR. 109, BL.16,
AP. 60, CLUJ- NAPOCA, CJ, RO;**
• **MĂGERUȘAN LIDIA, STR. PORII NR. 152,
CORP 7, SC. I, AP. 15, FLOREȘTI, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**KEMP K. C., GEORGAKILAS V., OTYEPKA
M., BOURLINOS A. B., CHANDRA V., KIM
N. ET AL., "FUNCTIONALIZATION OF
GRAPHENE: COVALENT AND
NON-COVALENT APPROACHES,
DERIVATIVES AND APPLICATIONS",
CHEMICAL REVIEWS, VOL. 112(11),
PP. 6156-6214, 2012; MUNUERA J. M.,
PAREDES J. I., VILLAR-RODIL S.,
AYAN-VARELA M., MARTINEZ-ALONSO
A., TASCÓN J. M. D., "ELECTROLYTIC
EXFOLIATION OF GRAPHITE IN WATER
WITH MULTIFUNCTIONAL
ELECTROLYTES: EN ROUTE TOWARDS
HIGH QUALITY, OXIDE-FREE GRAPHENE
FLAKES", PP. 2982-2998, 2016; CHEN K.,
ZHANG ZAI-LI, LIANG Y.-M. AND WEI LIU,
"A GRAPHENE-BASED
ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR
RAPID DETERMINATION OF PHENOLS IN
WATER", SENSORS, VOL. 13,
PP. 6204-6216, 2013**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL
NANOCOMPOZIT PE BAZĂ DE GRAFENE ȘI PORFIRINĂ
UTILIZAT PENTRU MODIFICAREA UNUI ELECTROD
PENTRU DETECȚIA PIROCATECHINEI DIN SOLUȚII
APOASE**



Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material nanocompozit utilizat pentru modificarea unui electrod pentru detecția pirocatechinei din soluții apoase.

Invenția este legată de domeniul nanotehnologiei, mai precis de prepararea electrochimică a unui nou material nanocompozit pe bază de grafene și porfirină. Materialul nanocompozit obținut a fost utilizat apoi la îmbunătățirea performanțelor electrochimice ale unui electrod de cărbune vitros pentru detectarea unor compuși fenolici (pirocatechina). Invenția poate fi folosită cu succes la scalarea preparării grafenelor funcționalizate, fiind simplă, eficientă, ecologică, ieftină și relativ rapidă comparativ cu alte metode de preparare a materialelor compozite pe bază de grafene.

Este cunoscut din articolul **Kemp K. C., Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra V., Kim N., et al., "Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications", Chem. Rev. 2012; 112(11): pag. 6156-6214** faptul că funcționalizarea grafenelor se realizează prin exfolierea electrochimică a grafitului, creșterea depunerii de vapori (CVD) și reducerea chimică, electrochimică, termică sau fotocatalitică a oxidului de grafen la grafen care prezintă caracteristici superioare de natură electronică, mecanică, optică și de transport care includ efectul câmpului ambipolar, rezistență mecanică îmbunătățită, suprafață specifică mare.

De asemenea este cunoscută din articolul **Munuera J. M., Paredes J. I., Villar-Rodil S., Ayân-Varela M., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., "Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes", Nanoscale, 2016, pag. 2982-2998** o metodă electrochimică ca mod de preparare a grafenelor care utilizează o soluție conductoare (electrolit), o sursă de curent (DC) și bare, tije, plăci sau sârme de grafit ca și electrozi.

Este cunoscut din articolul **Chen K., Zhang Z. L., Liang Y. M., Liu W., "A graphene-based electrochemical sensor for rapid determination of phenols in water", Sensors (Switzerland), 2013; 13: pag. 6204-6216** faptul că un electrod de carbon sticlos (GCE) acoperit cu o peliculă de grafen/polimer a fost investigat pentru determinarea rapidă a fenolilor în soluții apoase.

Dintre compușii fenolici, pirocatechina, utilizată în industria cosmetică, a coloranților, cauciucurilor, precum și pentru producerea materialelor sintetice și a insecticidelor [Michalowicz J., Duda W., "Phenols - Sources and toxicity", Polish J. Environ Stud, 2007; 16: pag. 347-362], a fost identificată, de asemenea, ca și una dintre componentele principale din fumul de țigară [Bermudez E., Stone K., Carter K. M., Pryor W. A., "Environmental tobacco smoke is just as damaging to DNA as mainstream smoke", Environ Health Perspect, 1994; 102: pag. 870-874].

S-a demonstrat că expunerea la pirocatechină duce la creșterea tensiunii arteriale, iritarea căilor respiratorii superioare, la disfuncții renale iar în doze ridicate chiar la convulsii [Olson K. R., "Poisoning and drug overdose"; Fourth edition 2004]; Datorită toxicității sale crescute și a efectului negativ asupra mediului înconjurător și a sănătății umane detecția pirocatechinei este foarte importantă. Metodele convenționale de detecție cum sunt chemiluminescența [Zhao L., Lv B., Yuan H., Zhou Z., Xiao D., "A sensitive chemiluminescence method for determination of hydroquinone and catechol", Sensors 2007; 7: pag. 578-588], cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC) [Risner C H., Journal of Liquid Chromatography, "The quantification of hydroquinone, catechol, cresol in indoor air samples by High-Performance Liquid Chromatography", 1993: pag. 4117-4140] sau gaz cromatografia/spectrometria de masă [Moldoveanu S. C.,

Kiser M., "Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke", *J. Chromatogr. A* 2007; 1141: pag. 90-97] sunt relativ scumpe, necesită timp îndelungat și sunt destul de complicate. Metodele electrochimice de detecție a pirocatechinei reduc timpul de analiză și sunt mai ieftine. Electrozii nemodificați au o sensibilitate scăzută la detecția pirocatechinei datorită colmatării acestora cu produși de oxidare, motiv pentru care este necesară modificarea lor cu diverse materiale (nanomateriale, polimeri conductori sau molecule biologice) [SoJoducho J., Cabaj J., "Phenolic compounds hybrid detectors", *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, 2013; 4: pag. 17-27], [Sakthinathan S., Chen S. M., "Graphene supported nanocomposite for electrochemical detection of pollutant materials: A short review", *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015; 10: pag. 6527-6536], [Gonzalez-Rivera J. C., Preciado J.E., Osma J. F., Chapter 5 - "Phenolic compounds determination in water by enzymatic-based electrochemical biosensors", In M. Stoytcheva and J. F. Osma (Eds.). *Biosensors: Recent Advances and Mathematical Challenges*. Barcelona: Espana, OmniaScience 2014: 111-127].

Dintre aceste materiale, grafenele s-au dovedit a fi foarte eficiente la detecția compușilor fenolici. Grafenele, materiale bidimensionale formate din atomi de carbon hibridizați sp^2 asamblați într-o rețea cristalină hexagonală, sunt printre cele mai cercetate nanomateriale din ultimii ani. Datorită suprafeței specifice mari, a stabilității chimice precum și a proprietăților electrice și mecanice deosebite, grafenele se numără printre cele mai deosebite nanomateriale utilizate în domeniul electrochimiei [Yang W., Ratnac K. R., Ringer S. R., Thordarson P., Gooding J. J., Braet F., "Carbon nanomaterials in biosensors: Should you use nanotubes or graphene", *Angew Chemie - Int Ed* 2010; 49: pag. 2114-2138].

Dintre numeroasele tehnici de preparare a grafenelor (clivajul micromecanic, creșterea epitaxială, depunerea chimică în faza de vapori, reducerea chimică/termică a oxidului de grafenă [Gong J. R., "Graphene - Synthesis, characterization, properties and applications", 2011; Chen K., Xue D., "Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical exfoliation", *J. Colloid Interface Sci* 2014; 436: pag. 41-46], exfolierea electrochimică a grafitului s-a dovedit a fi o metodă ușoară, rapidă și ecologică. De asemenea, este realizabilă într-o singură etapă, se folosesc reactivi ieftini, reacțiile au loc la temperatura camerei și la presiune atmosferică. Ca și electroliți s-au folosit preponderent lichidele ionice și soluțiile acide [Coroș M., Pogăcean F., Roșu M. C., Socaci C., Borodi G., Magerușan L., et al., "Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods", *RSC Adv* 2016; 6: pag. 2651-2661]; prepararea electrochimică a grafenelor în condiții blânde a fost raportată mai rar [Parvez K., Wu Z. S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., et al. "Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts", *J. Am. Chem. Soc.*, 2014; 136: pag. 6083-6091].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în îmbunătățirea performanțelor electrochimice ale unui electrod de cărbune vitros prin modificarea suprafeței acestuia cu noul material nanocompozit, facilitându-se astfel detecția pirocatechinei din soluții apoase.

Prin procedeul descris conform invenției se obțin grafene funcționalizate prin exfolierea electrochimică a grafitului în prezența unei porfirine, într-o soluție de clorură de sodiu. Materialul astfel obținut este utilizat la modificarea unui electrod de cărbune vitros folosit apoi la detecția pirocatechinei din soluții apoase.

Fiecare proces de preparare a nanocompozitelor pe bază de grafene are limitările sale, astfel încât este nevoie de o strategie ușoară și eficientă pentru producerea cu randamente mari a unor materiale de calitate. Factorii limitatori sunt reprezentați de randamentul relativ scăzut ale procedeelelor prin care se obțin grafenele cu un singur strat, precum și de incapacitatea metodelor de sinteză de a împiedica interacțiunile n-n dintre straturi, care duc la formarea grafitului.

Procedeul utilizează o soluție conductoare (electrolit), o sursă de curent (DC) și bare, tije, plăci sau sârme de grafit ca și electrozi. Avantajele procedeuului constau în: ușurința de operare și control pe parcursul întregului proces și randament de exfoliere relativ ridicat. Deși exfolierea electrochimică este o metodă ușoară de obținere a grafenelor, dezavantajul său major este reprezentat de utilizarea unor produse chimice concentrate și periculoase. În prezent, numeroase studii au fost axate pe exfolierea electrochimică a grafitului în diverși electroliți cum sunt lichidele ionice, soluțiile acide sau soluții de săruri anorganice, comparativ cu producția electrochimică de grafene funcționalizate cu polimeri, nanoparticule metalice sau diverse molecule organice (exemplu: derivați ai pirenului). Moleculele aromatice, precum porfirinele, s-au dovedit a fi asistenți eficienți în procesul de exfoliere a grafitului rezultând noi materiale hibride cu proprietăți interesante. Până în prezent, s-au preparat grafene prin exfolierea grafitului în prezența unei porfirine în N-metil-pirolidonă sau direct, prin ultrasolare, folosind o tetraalchilporfirină în tetrahidrofuran.

Aplicare a materialului conform invenției, se bazează pe utilizarea metodei electrochimice atât pentru obținerea materialelor nanocompozite cât și pentru detecția pirocatechinei. Avantajul principal constă în utilizarea ca și electrolit a soluției de clorură de sodiu, în acest mod înlăturându-se produsele chimice concentrate și periculoase. De asemenea, electrodul modificat conform invenției are calități superioare de detecție a pirocatechinei comparativ cu electrodul nemodificat, precum activitate electrocatalitică mai bună și limita de detecție mai scăzută.

Procedeul conform invenției de obținere a materialului compozit pe bază de grafene în prezența porfirinei este simplu, necostisitor, reproductibil, iar materialele obținute sunt de calitate, cu puține grupări funcționale și au o conductivitate electrică bună. Exfolierea electrochimică a barelor de grafit de înaltă puritate (99,995%) s-a realizat prin conectarea acestora la o sursă de curent și amplasarea lor în vasul de reacție în care a fost adăugată soluția de electrolit, care constă din soluție apoasă 0,2 M de NaCl și 5, 10, 15, 20-tetra(4-piridil) porfirina - TPyP (6×10^{-6} M) dizolvată în prealabil, prin ultrasolare, în 3 mL de etanol. La aplicarea unei tensiuni (7-9 V) a început exfolierea electrochimică a barelor de grafit, suprafața acestora a devenit neuniformă în timp și materialul s-a răspândit în soluție. Ca și probă martor s-a efectuat exfolierea în aceleași condiții dar fără porfirina, observându-se că în absența porfirinei exfolierea nu are loc. După 7 h, materialul grafitic exfoliat s-a spălat cu apă bidistilată, pentru a se îndepărta sarea, iar apoi a fost ultrasonat timp de 2 h în aproximativ 200 mL de apă. În continuare, soluția ultrasonată s-a filtrat pe o hârtie de filtru cu retenție medie (bandă roșie) pentru a separa particulele mari de grafit de cele fine (care au trecut prin filtru). Uscarea prin liofilizare a reprezentat ultima etapă în obținerea materialului final. Grafenele obținute au fost caracterizate cu ajutorul microscopiei electronice de transmisie (TEM), a difracției de raze X pe pulbere (XRD), a spectroscopiei Raman, a spectroscopiei UV-Vis și a spectroscopiei fotoelectronice în domeniul razelor X (XPS) confirmându-se astfel morfologia acestora, compoziția structurală, natura cristalină și puritatea nanocompozitelor precum și depunerea unei mici cantități de porfirină pe suprafața grafenelor.

Conform invenției, este prezentat în continuare un exemplu de aplicare a materialului nanocompozit pe bază de grafene și porfirine pentru detecția pirocatechinei folosindu-se un electrod modificat. Metoda de detecție a pirocatechinei este rapidă, sensibilă și ușoară dar electrodul modificat nu este specific pentru pirocatechină.	1 3
Conform prezentei invenții, modificarea electrodului utilizat pentru determinarea pirocatechinei presupune următoarele etape:	5
- se dispersează materialul compozit într-un solvent cu grad de evaporare scăzut (ca de exemplu, dimetilformamida); concentrația finală este de 1 mg/mL;	7
- amestecul obținut se ultrasonează timp suficient pentru o bună dispersie;	9
- se modifică electrodul de cărbune vitros prin tehnica „drop-casting” apoi se lasă să se usuce la temperatura camerei timp de 24 h.	11
Măsurătorile de voltametrie ciclică și liniară s-au efectuat cu un aparat Autolab 302N Potentiostat/Galvanostat (EcoChemie, Netherlands) conectat la o celulă electrochimică, controlat prin intermediul softului NOVA 1.11. Electrozii de lucru au fost electrozi de cărbune vitros modificați cu noul material nanocompozit iar ca și contraelectrod s-a utilizat un electrod de Pt având o suprafață mai mare (aproximativ 2 cm ²), referința fiind un electrod de Ag/AgCl.	13 15
În cazul electrodului modificat s-a observat accelerarea procesului de oxidare-reducere al pirocatechinei, comparativ cu electrodul nemodificat. Electrodul de cărbune vitros nemodificat are o sensibilitate mai scăzută față de pirocatechină și o limită de detecție ridicată în timp ce, în cazul electrodului modificat cu noul material nanocompozit, crește sensibilitatea electrodului iar limita de detecție scade.	17 19 21

Revendicări

1

3

5

7

9

11

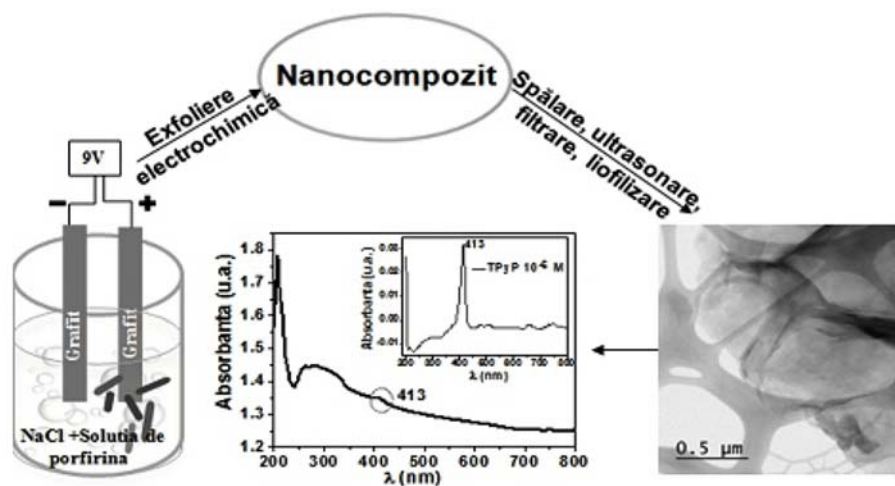
13

1. Procedeu de obținere a unui material nanocompozit pe bază de de grafene și porfirină utilizat pentru modificarea unui electrod pentru detecția pirocatechinei din soluții apoase, **caracterizat prin aceea că**, constă în exfolierea electrochimică a unor bare de grafit de puritate ridicată prin conectarea acestora la o sursă de curent și amplasarea în vasul de reacție în prezență de electrolit o soluție apoasă de clorură de sodiu și o porfirină - dizolvată în prealabil, prin ultrasonare în etanol, aplicarea unei tensiuni de 7...9 V timp de 7 h, după care materialul grafitic exfoliat este spălat cu apă bidistilată, se ultrasonează timp de 2 h pentru finalizarea exfolierii, se separă prin filtrare și se usucă prin liofilizare.

2. Procedeu de obținere a unui material nanocompozit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, materialul nanocompozit este utilizat pentru obținerea unui electrod pentru detecția pirocatechinei din soluții apoase.

(51) Int.Cl.

B82B 1/00 (2006.01);
C01B 32/19 (2017.01);
G01N 27/26 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 314/2021