



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00518

(22) Data de depozit: 06.07.2009

(41) Data publicării cererii:  
28.12.2012 BOPI nr. 12/2012

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN  
CLUJ-NAPOCA,  
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• GLIGOR DELIA MARIA, ALEEA FIRIZA  
NR.2, AP.10, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• VARODI CODRUȚA MIHAELA,  
STR.ȘTEFAN MOȚA NR.2, CLUJ-NAPOCA,  
CJ, RO;  
• MĂICĂNEANU SANDA ANDRADA,  
BD. NICOLAE TITULESCU NR.10, AP.27,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• MUREȘAN LIANA MARIA, ALEEA AZUGA  
NR.4, AP.27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A UNUI SENZOR  
AMPEROMETRIC PENTRU DETECȚIA APEI OXIGENATE, PE  
BAZĂ DE ELECTROD PASTĂ DE CĂRBUNE MODIFICAT CU  
UN ZEOLIT NATURAL ÎMBOGĂȚIT CU CUPRU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor pentru detecția apei oxigenate. Procedeu conform invenției constă din punerea în contact a tufului vulcanic zeolitic, în formă sodică, cu soluții de sulfat de cupru având concentrații de 0,2...0,5 N, în regim static, timp de 24 h, din care rezultă un zeolit natural îmbogățit în cupru, care se amestecă cu grafit pulbere și ulei de

parafină, rezultând pasta de cărbune modificată, care este introdusă în interiorul unui corp de teflon, pentru asamblarea electrozului.

Revendicări: 1  
Figuri: 3



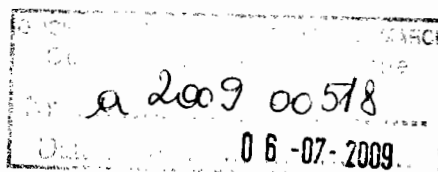
**Procedeu de realizare a unui senzor amperometric pentru detecția apei  
oxigenate, pe bază de electrod pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural  
îmbogățit cu cupru**

**Descriere**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor amperometric pentru detecția apei oxigenate pe bază de electrod pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural îmbogățit cu cupru, ce se poate utiliza pentru măsurarea concentrației de apă oxigenată în domeniul  $10^{-5}$ -  $\cdot 10^{-3}$  M.

Sunt cunoscute mai multe procedee pentru realizarea senzorilor amperometrici pentru apă oxigenată, utilizând diferite variante constructive. Unul dintre aceste procedee constă în utilizarea electrozilor pastă de cărbune, folosind substanțe cu rol de navetă de electroni între electrod și apa oxigenată, (mediatori redox) dar care trebuie fixate pe un suport (de exemplu, un zeolit) pentru a realiza o imobilizare eficientă. În acest fel se atinge o stabilitate în funcționare corespunzătoare, sensibilitate bună, dar aceasta se obține prin creșterea gradului de complexitate a procedurii de obținere, însoțită de scăderea fiabilității produsului.

Scopul prezentei invenții este de a mări stabilitatea în funcționare a senzorilor amperometrici pentru detecția apei oxigenate, realizați pe bază de electrozi pastă de cărbune modificați cu zeolit natural îmbogățit cu cupru, fără a se mări gradul de complexitate a procedurii de obținere și fără a recurge la utilizarea de alte substanțe cu rol de navetă de electroni între electrod și apa oxigenată sau a zeoliților sintetici.



Problema pe care o rezolvă prezenta propunere de invenție este obținerea unei compoziții și a unei structuri optime a zeolitului natural îmbogățit cu cupru precum și a electrodului modificat pe bază de pastă de cărbune, astfel încât senzorul să prezinte o stabilitate în funcționare bună simultan cu o sensibilitate corespunzătoare.

Procedeul de obținere a unui senzor amperometric pentru detecția apei oxigenate, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin acest procedeu fiind obținut un electrod pastă de cărbune modificat cu zeolit natural îmbogățit cu cupru prin amestecarea a 70-100 mg zeolit natural îmbogățit cu cupru cu 20-50 mg grafit pulbere și 10-40  $\mu$ l ulei de parafină. Zeolitul natural îmbogățit cu cupru s-a obținut obținut prin punerea în contact a tufului vulcanic zeolitic (granulație 0,2 – 0,4 mm), adus în prealabil în forma sodică cu clorură de sodiu, cu soluții de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  cu concentrații cuprinse între 0,2 și 0,5 N (6,4 – 16 g  $\text{Cu}^{2+}/\text{dm}^3$ ) în regim static timp de 24 de ore (timp suficient pentru a asigura atingerea echilibrului).

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, pe baza figurilor 1-3, care reprezintă:

Fig.1. Schema electrodului pastă de cărbune modificat cu zeolitul natural îmbogățit cu cupru. 1- zeolit îmbogățit cu cupru în pasta de carbune; 2- pasta de carbune; 3- corp de teflon; 4- izolator; 5- contact.

Fig. 2. Curba de calibrare pentru apa oxigenată rezultată ca medie a curbelor de calibrare corespunzătoare la trei electrozi modificați cu zeolitul natural îmbogățit cu cupru preparați în mod identic și domeniul liniar al acestora (în figura interioară). Condiții experimentale: potențialul aplicat, -150 mV vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ; electrolitul suport, soluție tampon fosfat 0,1 M, pH 7; viteza de rotație, 800 rpm.

Fig. 3. Dependența de timp a curentului catalitic pentru reducerea apei oxigenate corespunzător electrodului pastă de cărbune modificat cu zeolitul natural îmbogățit cu cupru. Condiții experimentale: potențialul aplicat,  $-150 \text{ mV vs. Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ ; electrolitul suport, soluție tampon fosfat  $0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 7$ ; viteza de rotație,  $800 \text{ rpm}$ ; soluție apă oxigenată  $0,05 \text{ mM}$ .  $I_{\text{cat, ziua}}$  și  $I_{\text{cat, ziua } 1}$  reprezintă curentul catalitic măsurat în diferite zile, respectiv cel măsurat în prima zi.

Exemplu: Procedul de obținere a unui senzor amperometric pentru detecția apei oxigenate pe bază de electrod pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural îmbogățit cu cupru, conform invenției, constă în amestecarea a  $80 \text{ mg}$  zeolit natural modificat cu cupru cu  $40 \text{ mg}$  grafit pulbere și  $10\text{-}40 \mu\text{l}$  ulei de parafină. Zeolitul natural modificat cu cupru s-a obținut prin punerea în contact a tufului vulcanic zeolitic în forma sodică cu soluții de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  cu concentrații cuprinse între  $0,2$  și  $0,5 \text{ N}$  în regim static timp de  $24$  de ore.

Asamblarea electrodului a constat în introducerea pastei de cărbune modificate în interiorul unui cilindru de teflon, contactul electric fiind realizat cu ajutorul unei bare de grafit pirolitic.

Din analiza curbei de calibrare din figura 2, se poate observa că domeniul de concentrații în care senzorul funcționează optim este  $10^{-5}\text{-}3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . De asemenea, senzorul prezintă o limită de detecție de  $10^{-5} \text{ M}$ , un domeniu liniar cuprins între  $10^{-5} \text{ M}$  și  $10^{-3} \text{ M}$ , un timp de răspuns de  $30 \text{ s}$  și o sensibilitate de  $0,59 \text{ mA/M}$ .

Procedul de obținere a senzorului, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- conferă senzorului o sensibilitate bună la detecția apei oxigenate;

- senzorul are o stabilitate în funcționare foarte bună, astfel încât nu necesită reetalonări frecvente, iar durata de funcționare corectă este de minim 15 zile

- procedeul de obținere este relativ simplu și nu implică utilizare de alte substanțe cu rol de navetă de electroni între electrod și substrat.

-este posibilă reînnoirea suprafeței de lucru a electrodului aflată în contact cu soluția prin înlocuirea porțiunii de amestec pastă de cărbune-zeolit cu amestec proaspăt, ori de câte ori este nevoie.

### Revendicare

Procedeu de obținere a senzorului amperometric pentru apă oxigenată, pe bază de electrod pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural îmbogățit cu cupru constă în utilizarea unui zeolit natural (conținut în tuful vulcanic zeolitic colectat din perimetrul Măciș, jud. Cluj) îmbogățit cu cupru, care s-a obținut prin punerea în contact a tufului vulcanic zeolitic în forma sodică cu soluții de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  cu concentrații cuprinse între 0,2 și 0,5 N în regim static timp de 24 de ore. Pentru obținerea electrodului pastă de cărbune modificat cu un zeolit natural îmbogățit cu cupru s-au amestecat 70-100 mg zeolit natural îmbogățit cu cupru cu 20-50 mg grafit pulbere și 10-40  $\mu\text{l}$  ulei de parafină. Asamblarea electrodului a constat în introducerea pastei de cărbune modificate în interiorul unui cilindru de teflon, contactul electric fiind realizat cu ajutorul unei bare de grafit pirolitic.

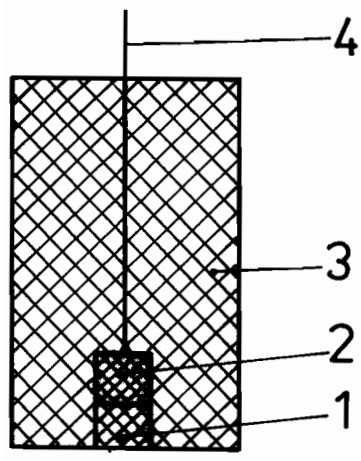


Fig.1

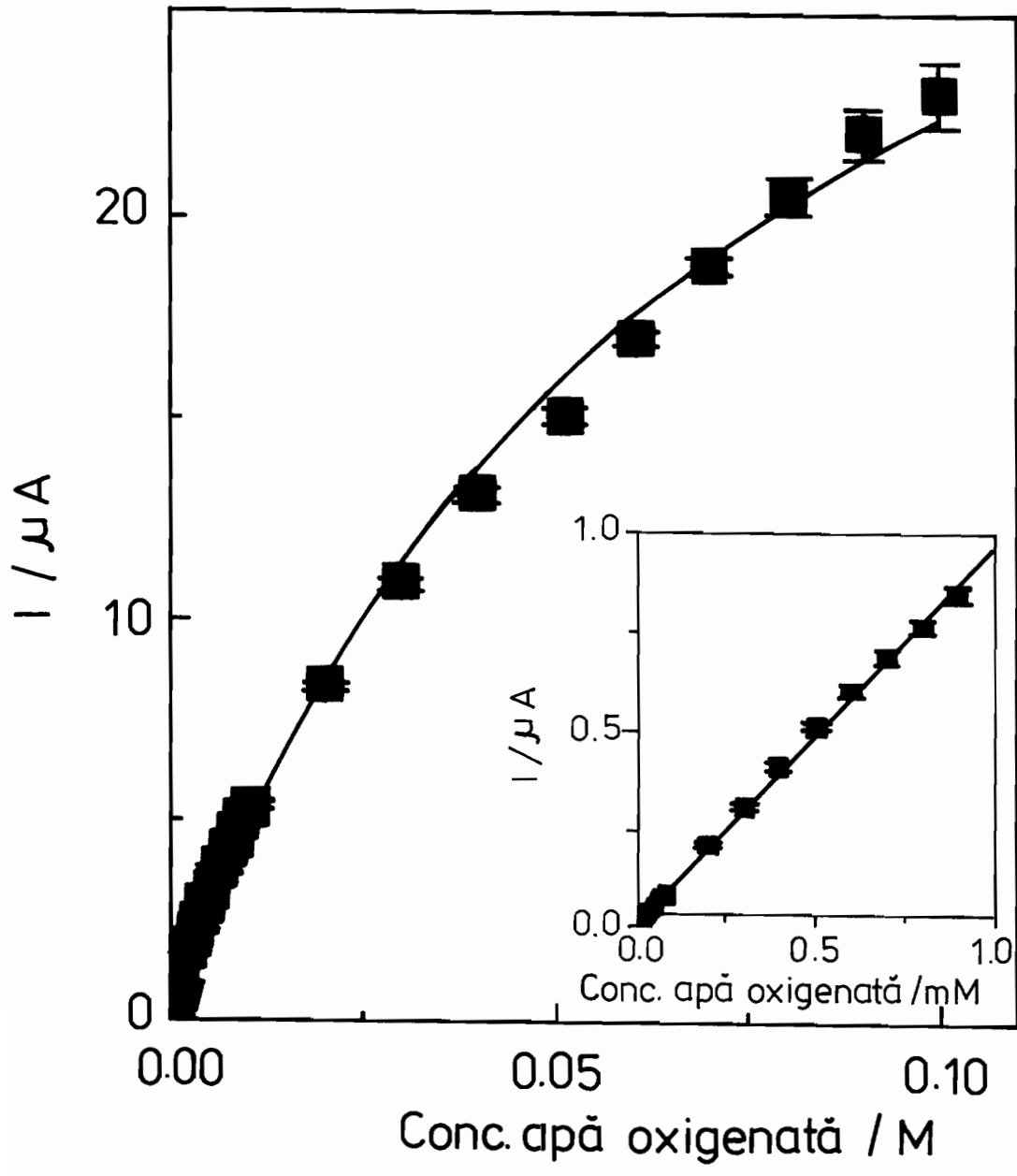


Fig. 2



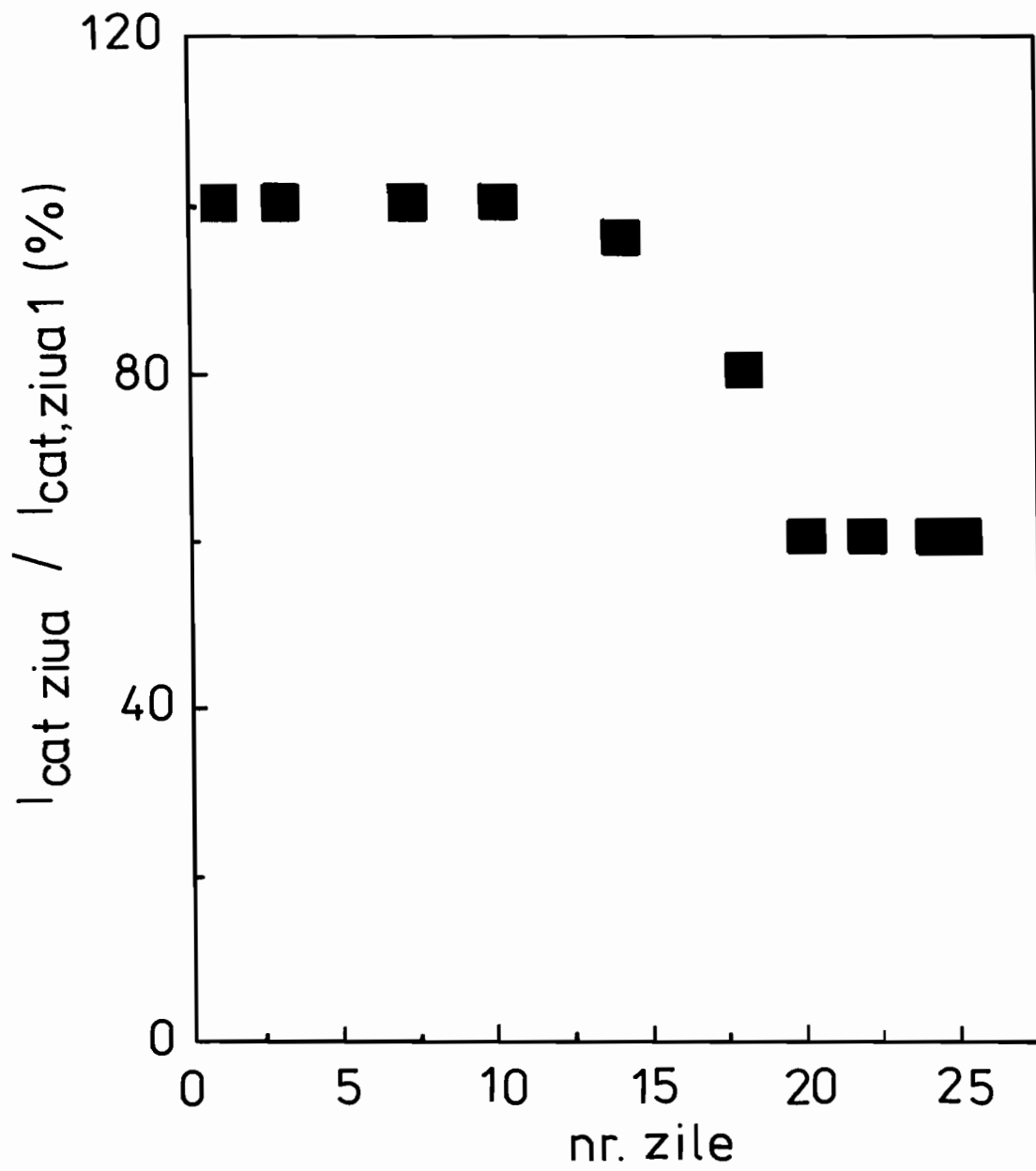


Fig. 3