



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2020** BOPI nr. 1/2020

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

(73) Titular:
• **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, ET.1, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**JEFFREY MORTON, NATHANIEL HAVENS,
AMOS MUGWERU, ADAM K. WANEKAYA,
"DETECTION OF TRACE HEAVY METAL
IONS USING CARBON NANOTUBE -
MODIFIED ELECTRODES", VOL. 21,
PP. 1597-1603, 2009; YANTASEE W., LIN
Y., HONGSIRIKARN K., FRYXELL G. E.,
ADDLEMAN R., TIMCHALK C.,
"ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR
THE DETECTION OF LEAD AND OTHER
TOXIC HEAVY METALS: THE NEXT
GENERATION OF PERSONAL EXPOSURE
BIOMONITORS", ENVIRON HEALTH
PERSPECT, VOL. 115 (12),
PP. 1683-1690, 2007**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI NOU MATERIAL
NANOCOMPOZIT CU APLICARE ÎN DETECȚIA
ELECTROCHIMICĂ A IONILOR DE Pb²⁺**



RO 131442 B1

1 Invenția se referă la procedeul de preparare a unui material compozit pe bază de
2 chitosan și grafene dopate cu atomi de azot, și utilizarea acestuia la modificarea suprafeței
3 unor electrozi metalici de aur folosiți în detecția ionilor Pb^{2+} din soluții apoase. Materialul
4 astfel obținut a fost utilizat pentru modificarea suprafeței unor electrozi de aur, și s-a elaborat
5 un model experimental dedicat detecției ionilor de metale grele din soluții apoase. Procedeul
6 permite detecția selectivă a ionilor de Pb din soluții apoase în domeniul de concentrații
7 cuprins între 1×10^{-7} și 1×10^{-4} M, în prezență de interferenți (Cu^{2+} și Ni^{2+} la concentrații de
8 10^{-6} M și 10^{-5} M).

9 Este cunoscută, din articolul "**Detection of Trace Heavy Metal Ions Using Carbon
10 Nanotube- Modified Electrodes**"- Jeffrey Morton, Nathaniel Havens, Amos Mugweru,
11 Adam K. Wanekaya, **Electroanalysis**, Vol. 21, July 2009, pp. 1597-1603, o metodă
12 voltametrică sensibilă pentru detectarea urmelor de ioni de metale grele folosind nanotuburi
13 de carbon modificate chimic cu cisteină înainte de turnarea pe suprafața electrodului,
14 cisteina fiind un aminoacid cu afinități ridicate față de unele metale grele, ionul de metale
15 grele se acumulează pe suprafața electrodului modificat cu cisteină.

16 De asemenea, sunt cunoscute, din articolul "**Electrochemical sensors for the
17 detection of lead and other toxic heavy metals: the next generation of personal
18 exposure biomonitors**" - Yantasee W., Lin Y., Hongsirikarn K., Fryxell G.E., Addleman
19 R., Timchalk C., **Environ Health Perspect.** 2007 Dec; vol. 115(12): 1683-1690, analizoare
20 metalice pentru detecția volumetrică a Pb, care includ un analizor bazat pe analiza injectării
21 fluxului voltametric, și analizoare de metale libere, care utilizează nanostructuri pe suporturi
22 mezoporoase și nanotuburi de carbon optimizați pentru detecția Pb.

23 Alterarea mediului de viață (prin poluarea aerului, apei și solului) constituie una dintre
24 cele mai complexe probleme ale omenirii, datorită urmărilor (în marea majoritate a cazurilor
25 ireversibile și cronice), cu repercusiuni negative asupra celui mai de preț atribut al omului:
26 sănătatea. Unul dintre factorii de mediu cei mai afectați de poluare este apa. Prin poluarea
27 industrială (secțiile galvanice, întreprinderile de extracție minieră, metalurgia feroasă și
28 neferoasă, uzinele constructoare de mașini) o serie de ioni metalici (Cu, Ni, Cd, Cr, Pb, Hg,
29 Zn, Co etc.) ajung în sursele de apă potabilă. Aceste metale sunt considerate a fi poluanți
30 deosebit de periculoși, din cauza dezechilibrelor și bolilor pe care le determină, chiar la
31 concentrații mici, dar și din cauza efectului lor cumulativ în organism. O mare provocare în
32 domeniul detecției ionilor de metale grele o constituie dezvoltarea de noi tehnici și dispozitive
33 robuste, selective, ușor de utilizat, cu limite de detecție scăzute, care să permită o analiză
34 rapidă. Deși metodele de detecție convenționale, inclusiv spectrometria de absorbție atomică
35 (AAS) [L. Yang, S. S. Saavedra, **Chemical sensing using sol-gel derived planar
36 waveguides and indicator phases**, **Anal. Chem.** 67: 1307-1314, (1995)], spectrometria de
37 masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP) [E. Webb, D. Amarasiriwardena, **Inductively
38 coupled plasma-mass (ICP-MS) and atomic emission spectrometry (ICP-AES):
39 versatile analytical techniques to identify the archived elemental information in human
40 teeth**, **Microchem. J.** 81: 201-208, (2005)], voltametria anodică de „stripping”
41 [A. T. Maghasi, S. D. Conklin, T. Shtoyko, et al., **Spectroelectrochemical sensing based
42 on attenuated total internal reflectance stripping voltammetry. Determination of
43 mercury and lead**, **Anal. Chem.** 76: 1458-1465 (2004)] și spectrometria de fluorescență
44 atomică [E. Wagner, W. Smith, J. D. Winegardner, **Ultrasensitiv determination of lead in
45 whole blood using electrothermal atomization laser-excited atomic fluorescence
46 spectrometry**, **Anal. Chem.** 68: 3199-3203, (1996)], asigură o sensibilitate ridicată, acestea
47 nu sunt potrivite pentru detecția rapidă la fața locului, din cauza 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 [S. Deo, H. A. Godwin, A selective, ratiometric fluorescent sensor for Pb^{2+} , J. Am. Chem. Soc, 122: 174-175, (2000), 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)], „DNAzyme” [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), 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), J. Li, Y. Lu, A highly sensitive and selective catalytic DNA biosensor for lead ions, J. Am. Chem. Soc. 122: 10466-10467(2000), J. Liu, Y. Lu, A colorimetric lead biosensor using DNAzyme-directed assembly of gold, Y. Xiao, A. A. Rowe, K. W. Plaxco, Electrochemical detection of parts-per-billion lead via an electrode-bound DNAzyme assembly, J. Am. Chem. Soc, 129: 262-263, (2007), oligonucleotide [C. W. Liu, C. C. Huang, H. T. Chang, Highly selective DNA-based sensor for lead (II) and mercury (II) ions, Anal. Chem., 81: 2383-2387, (2009), polimeri [C.D. Geary, I. Zudans, A.V. Goponenko, et al., Electrochemical investigation of Pb^{2+} binding and transport through a polymerized crystalline colloidal array hydrogel containing benzo-18-crown-6, Anal. Chem. 77: 185-192, (2005), C. M. McGraw, T. Radu, A. Radu, D. Diamond, Evaluation of liquid- and solid-contact, Pb^{2+} - Selective polymer-membrane electrodes for soil analysis, Electroanalysis 20(3): 340-346, (2008), W. Feng, L. Hong-Wei, Y. Xin, C. Di-Zhao, GS-Nafion-Au nanocomposite film modified SPCEs for simultaneous determination of trace Pb^{2+} and Ca^{2+} by DPSV, Int. J. Electrochem. Sci. 8: 7702-7712, (2013), Y. Q. Chen, L. B. Chen, H. Bai, L. Li, Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification, J. Mater. Chem. A 1: 1992-2001 (2013)] și nanoparticule funcționale [J. H. Kim, S. H. Han, B. H. Chung, Improving Pb^{2+} detection using DNAzyme-based fluorescence sensors by pairing fluorescence donors with gold nanoparticles, Biosensors Bioelectron. 26: 2125-2129, (2011), Y. Li, X. R. Liu, X. H. Ning, C. C. Huang, J. B. Zheng, J. C. Zhang, An ionic liquid supported CeO_2 nanoparticles-carbon nanotubes composite-enhanced electrochemical DNA-based sensor for the detection of Pb^{2+} , Journal of Pharmaceutical Analysis 1(4): 258-263, (2011)]. Deși sensibilitatea electrozilor deja existenți pe piață este ridicată, metodele de obținere a 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 [L. Pujol, D. Evrard, K. Groenen-Serrano, M. Freyssinier, A. Ruffien-Cizsak, P. Gros, Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups' contribution, Front. Chem. 2: 19, (2014)]. 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 invenția constă în modificarea electrozilor de aur cu material nanocompozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot.

Grafenele sunt materiale bidimensionale cu proprietăți unice, excepționale, care derivă din structură și dimensionalitate, ceea ce i-a conferit titlatura 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.

RO 131442 B1

1 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
3 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
5 nanocompozite pe bază de chitosan, cu aplicabilitate în detecția și absorbția metalelor grele
din apele reziduale. S-a dovedit că aceste materiale prezintă o capacitate de adsorbție
7 crescută, și o mai bună rezistență la mediul acid.

În general este cunoscut faptul că adsorbția metalelor pe cărbune, sau oricare dintre
9 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
11 cantități reduse de oxid de grafenă cu chitosan, pentru a crea nanocompozite pe bază de
grafenă și polimeri, cu proprietăți biodegradabile și biocompatibile.

13 Procedeu de preparare a materialului compozit pe bază de chitosan și grafene
dopate cu azot, conform invenției, este simplu, se realizează prin adăugarea a 0,1 g grafenă
15 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 h).
17 Amestecul astfel rezultat s-a ultrasonat 15 min (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
19 camerei, pentru alte 24 h, după care s-a mai ultrasonat încă 30 min. Natura cristalină și
puritatea nanocompozitului, dar și a materialelor folosite pentru obținerea acestuia (chitosan
21 și grafenă dopată cu atomi de azot) a fost confirmată prin difracție de raze X. În vederea
stabilirii morfologiei s-au utilizat microscopia electronică de scanare (SEM) și microscopia
23 electronică prin transmisie (TEM), iar pentru determinarea compoziției structurale s-a folosit
spectroscopia fotoelectronică în domeniul razelor X (XPS).

25 Dezvoltarea și îmbunătățirea metodei de detecție electrochimică a ionilor Pb^{2+} din
soluții apoase, conform invenției, se realizează prin utilizarea drept senzor a unui electrod
27 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
29 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+}).

31 Modificarea electrodului utilizat în detecția ionilor de Pb^{2+} , conform invenției,
presupune următoarele etape:

33 - 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
35 și grafenă dopată cu atomi de azot în soluție de acid acetic 2%);

37 - electrodul astfel modificat s-a lăsat să se usuce la temperatura camerei, timp de
24 h;

39 - 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.

41 În continuare este prezentat un exemplu de aplicare a noului material nanocompozit
pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot, pentru detecția ionilor metalelor
43 grele folosindu-se un electrod modificat.

Măsurătorile de voltametrie ciclică și liniară s-au efectuat cu un aparat Autolab 302N
45 Potentiostat/Galvanostat, 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
47 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.

RO 131442 B1

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 niciun 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 nesemnificativ odată cu creșterea concentrației, iar poziția lui se deplasează ușor spre potențiale negative. De asemenea, nu apare niciun 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 (figura). 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...-0,25 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.

Metoda de detectare a ionilor de Pb, conform invenției, se realizează prin modificarea suprafeței electrozilor metalici cu noul material compozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot, și conduce la obținerea unui electrod de detecție extrem de fiabil, care este selectiv pentru ionii de Pb^{2+} din soluții apoase.

Principalele avantaje ale invenției sunt:

- electrodul metalic modificat conform invenției are calități de detecție net superioare electrodului de aur nemodificat, precum limita de detecție mai scăzută, și activitate electro-catalitică 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+}).

RO 131442 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unui material nanocompozit pe bază de chitosan și grafene dopate cu atomi de azot, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

5

- dizolvarea chitosanului într-o soluție de acid acetic;

- dispersarea grafenei N-dopată în soluția rezultată;

7

- ultrasonarea amestecului timp de 15 min;

- agitarea magnetică la temperatura camerei timp de 24 h;

9

- ultrasonarea amestecului timp de 30 min.

11

2. Material nanocompozit, obținut conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează pentru modificarea suprafeței unui electrod de aur în vederea obținerii unui electrod selectiv pentru detecția ionilor de Pb^{2+} din soluții apoase.

