

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00508

(22) Data de depozit: 24/07/2017

(41) Data publicării cererii:
30/01/2019 BOPI nr. 1/2019

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
DIN TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:
• POP ANIELA CARMEN,
STR. AVRAM IANCU NR. 58, SC. A, ET. 3,
AP. 10, SATU MARE, SM, RO;

• MANEA FLORICA,
STR. SURORILE MARTIR CACEU NR. 14,
BL. C4/A, AP. 17, TIMIȘOARA, TM, RO;
• VODĂ RALUCA DIANA,
STR. BABA DOCHIA, BL. D1, SC. A, AP. 15,
TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **ELECTROD ȘI PROCEDEU DE DETECȚIE VOLTAMETRICĂ
SIMULTANĂ ȘI SELECTIVĂ A CARBARILULUI
ȘI PARAQUATULUI DIN SOLUȚII APOASE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un electrod și la un procedeu de detecție voltametrică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului din soluții apoase, cele două pesticide aflându-se pe lista substanțelor prioritare periculoase. Electrocul conform invenției este obținut modificând suprafața unui electrod (1) comercial BDD prin electrodepunerea pe suprafața disc a acestuia a grafenului (2) la un potențial de -1,2 V/SCE, timp de 60 s, folosind o soluție apoasă de oxid de grafen într-un mediu reducător de KClO_4 0,1 M, urmată de electrodepunerea pe suprafața electrodului obținut în prima etapă a unor particule (3) de cobalt cu rol de electrocatalizator, pentru detecția carbarilului și paraquatului din apă, obținându-se astfel electrodul (4) de diamant dopat cu bor modificat cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt BDD/G/Co. Procedeu conform invenției utilizează un ansamblu format dintr-un potențiosat (5) galvanostat conectat la o celulă (6) electrochimică cu trei electrozi: electrodul (7) de lucru BDD/G/Co, un contraelectrod (8) de platină și electrodul (9) de referință, electrozii fiind imersați într-un electrolit format dintr-o soluție tampon de acid acetic și acetat de sodiu, iar prin aplicarea tehnicii de voltametrie ciclică au fost detectați atât simultan, cât și selectiv, cei doi analiți țintă, paraquatul și carbarilul, selectivitatea pentru cele două pesticide fiind conferită de domeniul de potențial aplicat la suprafața electrodului modificat, care conține potențialul de oxidare a carbarilului $E = +1,48$ V/SCE, respectiv potențialul de reducere a paraquatului $E = -0,76$ V/SCE.

Revendicări: 2
Figuri: 2

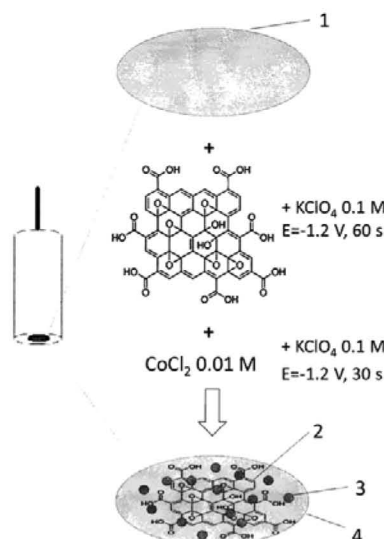


Fig. 1



ELECTROD ȘI PROCEDEU DE DETECȚIE VOLTAMETRICĂ SIMULTANĂ ȘI SELECTIVĂ A CARBARILULUI ȘI PARAQUATULUI DIN SOLUȚII APOASE

Invenția se referă la elaborarea unui procedeu de detecție simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului din soluții apoase, două pesticide aflate pe lista substanțelor prioritar periculoase. Procedeu de detecție implică obținerea unui nou electrod de diamant dopat cu bor (BDD) modificat cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt (BDD|G|Co), prin metode electrochimice în vederea îmbunătățirii performanțelor electroanalitice de detecție în prezența celor două pesticide. Electrocul modificat va putea fi aplicat în detecția altor analiți țintă din clasa pesticidelor, dar și a altor micropoluanti organici prezenți în apă, dată fiind sensibilitatea electroanalitică crescută a electrodului înregistrată pentru analiții țintă ce fac obiectul acestei invenții.

Detecția electrochimică individuală a celor doi analiți țintă a fost raportată în literatura de specialitate folosind ca și electrod de lucru diamantul dopat cu bor. Astfel, detecția individuală a carbarilului din apă a fost realizată cu o limită de detecție de $8,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, folosind electrocul comercial de BDD (Codognoto L., Tanimoto S.T., Pedrosa V.A., Suffredini H.B., Machado S.A.S., Avaca L.A., *Electroanalysis*, 2005, 18(3), 253). Un alt studiu raportează efectuarea cu succes a detecției directe a paraquatului folosind electrocul de BDD, cu atingerea unei limite de detecție de $1,5 \text{ nM}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tyszcuk-Rotko K., Bęczkowska I., Nosal-Wiercińska A., *Diamond & Related Materials*, 2014, 50, 86). Modificarea materialului de electrod diamant dopat cu bor cu particule metalice și/sau materiale nanostructurate carbonice (grafen și nanotuburi de carbon) în vederea creșterii substanțiale a activității electrocatalitice a electrodului modificat este prezentată într-o invenție recentă, CN106435518(A)-2017, cu recomandări din partea autorilor pentru potențiale aplicații în detecția electrochimică.

Îmbunătățirea performanțelor electroanalitice pentru detecția individuală a carbarilului a fost realizată prin modificarea suprafeței electrodului de carbon sticlos (GC) cu materiale nanostructurate pe bază de carbon (nanotuburi de carbon) și cu ftalocianină de cobalt, atingându-se astfel o limită de detecție de $5,46 \text{ nM}\cdot\text{L}^{-1}$ (Moraes F.C., Mascaro L.H., Machado S.A.S., Brett C.M.A., *Talanta*, 2009, 79, 1406). De asemenea, în invenția CN105136887(A)-2015, prin detecția enzimatică a carbarilului la electrocul GC modificat cu oxid de grafen și chitosan s-a reușit atingerea unei limite de detecție de $3,3 \text{ nM}\cdot\text{L}^{-1}$. Deși folosirea biosenzorilor pe bază de grafen s-a dovedit a da posibilitatea obținerii unor performanțe de detecție foarte bune, în special în ceea ce privește selectivitatea, în același timp prezintă dezavantaje majore în ceea ce privește reproductibilitatea imobilizării enzimelor, riscul de inactivare a enzimelor, precum și costul ridicat. În urma studierii literaturii de specialitate, până în prezent nu a fost raportată detecția simultană și/sau selectivă a carbarilului și paraquatului prin metode electrochimice de analiză pentru detecția acestora în concentrații foarte mici, „în urme” din ape.

Prezenta invenție propune ca rezolvare a problemei detecției selective a analiților țintă mai sus amintiți din clasa pesticidelor, anume carbarilul și paraquatul, cu performanțe electroanalitice

Handwritten signature:
Vodun

superioare celor raportate până în prezent, prin elaborarea unui procedeu de obținerea a unui nou electrod prin modificarea suprafeței electrodului de lucru, urmat de aplicarea tehnicii electrochimice voltametrie ciclică pentru determinarea cantitativă și calitativă a celor două pesticide din soluții apoase la concentrații foarte scăzute.

Se dă exemplul de realizare a invenției prin prezentarea protocolului de obținere a electrodului modificat BDD|G|Co în figura 1 și a ansamblului de detecție simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului în figura 2, care reprezintă:

Fig.1. Schema de obținere a electrodului de diamant dopat cu bor modificat cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt

Fig.2. Schema simplificată a ansamblului de detecție voltametrică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului

Astfel, modificarea suprafeței electrodului s-a realizat în două etape succesive:

1. Pe suprafața sub formă de disc a electrodului comercial de BDD (1) s-a procedat la electrodepunerea grafenului (2) la un potențial de -1,2 V, timp de 60 secunde, folosind o soluție apoasă de oxid de grafen dispersat în apă (concentrație 4 mg/mL) și KClO_4 0,1 M (pentru asigurarea unui mediu reducător).
2. În a doua etapă a avut loc electrodepunerea particulelor de cobalt (3), aceasta s-a efectuat la un potențial de -1,2 V, timp de 30 secunde, utilizând o soluție de CoCl_2 10 mM și KClO_4 0,1 M.

În urma celor două etape s-a obținut electrodul de diamant dopat cu bor cu suprafața modificată cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt (BDD|G|Co) (4).

Procedeul de obținere a electrodului se referă la modificarea succesivă a suprafeței electrodului de diamant dopat cu bor prin depunere electrochimică.

Ansamblul de detecție pentru realizarea procedurii de detecție (Fig.2) este constituit din potențiosstatul (5) conectat la o celulă electrochimică cu trei electrozi (6): electrodul de lucru de diamant dopat cu bor modificat cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt (BDD|G|Co) (7), contraelectrodul de platină (8) și electrodul de referință - electrod saturat de calomel (SCE) (9).

Procedeul de detecție a implicat alte două etape: cea de stabilizare a suprafeței electrodului și cea de detecție voltametrică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului din soluție.

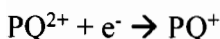
Electrodul de lucru BDD|G|Co (7) a fost stabilizat printr-o serie de 20 scanări prin voltametrie ciclică în domeniul de potențial între -1,00 și +1,75 V/SCE folosind ca și electrolit suport soluție tampon acid acetic/acetat de sodiu la pH=5,6. Compoziția electrolitului suport constă din 27,215 g acetat de sodiu, 6 ml acid acetic glacial și 200 ml acetonitril, diluate la un volum de 1000 ml cu apă distilată.

Aplicarea tehnicii de voltametrie ciclică a oferit informații referitoare la mecanismul care permite detecția selectivă a celor doi analiți țintă. Astfel, detecția carbarilului (CR) la suprafața electrodului

BDD|G|Co se realizează datorită procesului de oxidare care decurge la valoarea potențialului de electrod de +1,48 V/SCE, conform reacției (Morales F.C., Mascaro L.H., Machado S.A.S., Brett C.M.A., Talanta, 2009, 79, 1406):



Detecția paraquatului (PQ) la suprafața electrodului este posibilă datorită procesului de reducere care decurge la valoarea potențialului de electrod de -0,76 V/SCE, pe baza reacției (Li J., Lei W., Xu Y., Zhang Y., Xia M., Wang F., Electrochimica Acta, 2015, 174, 464):



Folosirea tehnicii de voltametrie ciclică a permis detecția voltametrică simultană a CR și PQ din soluția apoasă, cu limite de detecție foarte scăzute anume, o limită de detecție pentru CR de 2,3 nM, iar pentru PQ de 0,2 nM prin tehnica de voltametrie ciclică. Domeniul de potențial pentru care se aplică tehnica de voltametrie ciclică reprezintă parametrul de operare care permite detecția simultană sau detecția selectivă a unui analit în prezența celuilalt. Detecția selectivă a carbarilului în prezența unei concentrații de 1.2 μM PQ s-a realizat pentru domeniul de potențial cuprins în intervalul -1.00 și 0 V/SCE, iar detecția selectivă a PQ în prezența unei concentrații de 6 μM CR s-a realizat în domeniul de potențial cuprins în intervalul +0.5 și +1,75 V/SCE. Utilizarea domeniului extins de potențial, de la -1,00 la +1,75 V/SCE, asigură detecția simultană a celor doi analiți.

Electrodul obținut și procedeul de detecție selectivă a carbarilului și paraquatului din soluții apoase conform invenției prezintă următoarele avantaje:

-oxidul de grafen a fost redus la suprafața electrodului atât prin menținerea potențialului de electrodepunere ales la -1,2 V/SCE, timp de 60 secunde, proces favorizat prin asigurarea mediului reducător de către KClO_4 0,1M. Rolul stratului intermediar de grafen este de creștere a sensibilității și scădere a limitei de detecție pentru pesticidele analizate.

-particulele de cobalt acoperă stratul intermediar de grafen prin electrodepunere în aceleași condiții selectate pentru depunerea oxidului de grafen, însă pentru un timp mai scurt, anume 30 secunde pentru a se evita acoperirea completă a grafenului cu particule de cobalt. Cobaltul are rolul de catalizator de suprafață pentru reacțiile de oxido-reducere, îmbunătățind de asemenea sensibilitatea și limita de detecție pentru detecția carbarilului și paraquatului.

-simultaneitate sau selectivitate pentru detecția celor două pesticide din soluții apoase. Selectivitatea este conferită de domeniul de potențial aplicat care conține potențialul de oxidare sau/și de reducere a celor doi analiți țintă.

-performanțe electroanalitice superioare (în termeni de limită de detecție și sensibilitate) la detecția carbarilului și paraquatului din soluții apoase.

-raspuns rapid (comparativ cu tehnicile cromatografice folosite în prezent pentru detecția reziduurilor de pesticide).

atm R
chy
Voiten



-versatilitate, dată de posibilitatea aplicării și pentru alți compuși din clasa pesticidelor prezenți în concentrații foarte scăzute în diferite tipuri de ape, precum și pentru analiza reziduurilor de pesticide din produse alimentare (sucuri naturale).

Am R
dy
Vodur

4.

REVENDICARI

1. Electrode nou caracterizat prin aceea că este ușor de obținut prin modificarea suprafeței în următoarele etape:
 - (I) s-a procedat la electrodepunerea pe suprafața disc a electrodului comercial de BDD (1) a grafenului (2) la un potențial de $-1,2 \text{ V/SCE}$, timp de 60 secunde, folosind o soluție apoasă de oxid de grafen în mediu reductor de KClO_4 $0,1 \text{ M}$ pentru îmbunătățirea performanțelor electroanalitice ale electrodului;
 - (II) electrodepunerea pe suprafața electrodului obținut în etapa I a particulelor de cobalt (3) cu rol de electrocatalizator pentru detecția carbarilului și paraquatului din apă. Astfel se obține electrode de diamant dopat cu bor modificat cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt (BDD|G|Co) (4).

2. Procedeu de detecție voltametrică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului din soluții apoase caracterizat prin aceea că folosește un ansamblu format dintr-un potențostat galvanostat (5) conectat la o celulă electrochimică (6) cu trei electrozi: electrode de lucru (BDD|G|Co) (7), contraelectrode de platina (8) și electrode de referință (9). Electrolițul suport utilizat a fost o soluție tampon acid acetic/acetat de sodiu, iar prin aplicarea tehnicii voltametrie ciclică au fost detectați atât simultan cât și selectiv cei doi analiți țintă, anume paraquatul și carbarilul. Selectivitatea pentru cele două pesticide este conferită de domeniul de potențial aplicat care conține potențialul de oxidare a carbarilului ($E=+1,48\text{V/SCE}$), respectiv de reducere a paraquatului ($E=-0,76\text{V/SCE}$) la suprafața electrodului modificat.

AMR
chy
Valer

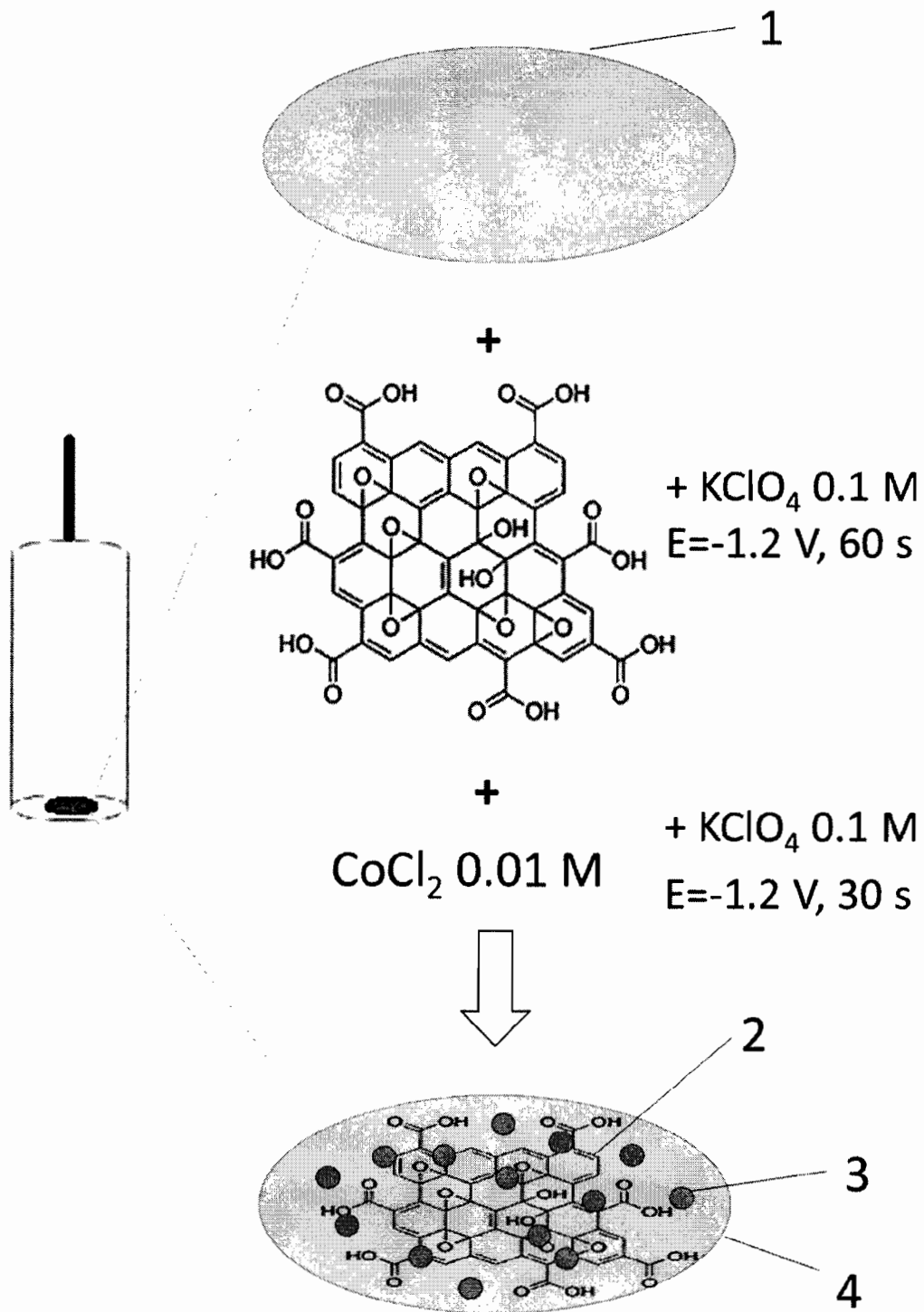


Figura 1

Handwritten signature:
A. P.
M.
V. L.

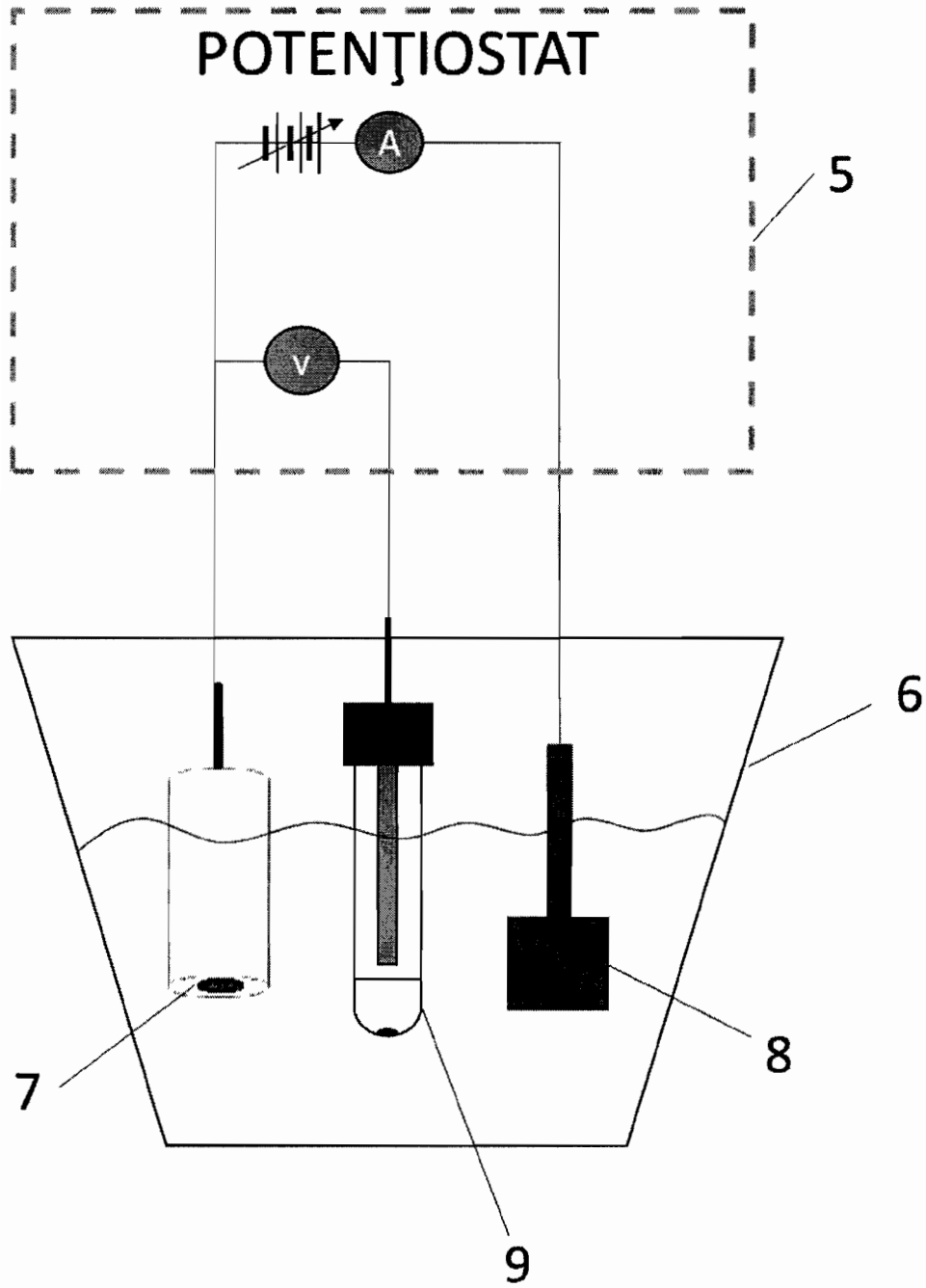


Figura 2

Handwritten signature:
A. P.
ch
Vodur