



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00593**

(22) Data de depozit: **21/09/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. **4/2022**

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

(72) Inventatori:
• **VODĂ RALUCA DIANA,
STR. VASILE LUCACIU, NR.7, SC.A, ET.2,
AP.9, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **MANEA FLORICA, STR. LUȚĂ IOVIȚĂ,
NR.12, TIMIȘOARA, TM, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A CuBi_2O_4 CU PROPRIETĂȚI DE
DETECȚIE ELECTROCHIMICĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a CuBi_2O_4 cu proprietăți de detecție electrochimică a amoxicilinei (AMX). Procedeu, conform invenției, constă în două etape: sinteza precursorului oxalat de Bi(III)-Cu(II), în reacția de oxidare a 1,2-etandiolului cu azotați metalici și acid azotic în soluție apoasă și etapa de descompunere termică a precursorului la temperaturi de peste 500°C cu formarea oxidului mixt CuBi_2O_4 caracterizat de dimensiune nanometrică și activitate electrochimică

avansată pentru oxidarea AMX în soluții apoasă. CuBi_2O_4 poate fi integrat în compoziția unui electrod pastă de nanofibre de carbon utilizat cu tehnica electrochimică de detecție pentru determinarea AMX în soluții apoase până la o limită de detecție de 0,15 μM .

Revendicări: 1

Figuri: 2



**Procedeu de obținere a CuBi_2O_4
cu proprietăți de detecție electrochimică**

Invenția se referă la elaborarea unui procedeu de obținere a CuBi_2O_4 cu proprietăți electrocatalitice și testarea acestuia în detecția electrochimică a amoxicilinei (AMX) din clasa antibioticelor în soluții apoase pe baza metodelor voltametrice utilizând tehnica de voltametrie puls diferențială.

Bismutul de cupru, material testat pentru detecția electrochimică a antibioticelor (amoxicilina), poate fi obținut prin mai multe metode: metode de coprecipitare [1], metoda solvotermală [2] și hidrotermală [3-5], combustie [6], reacții sonochimice [7], etc.

Procedeu de obținere a bismutului de cupru (CuBi_2O_4), propus în prezenta invenție, constă în două etape: sinteza unui precursor, compus coordinativ de tip oxalat, în reacția de oxidare a 1,2-etandiolului cu azotați metalici și acid azotic în soluție apoasă, și etapa de formare a oxidului mixt CuBi_2O_4 prin descompunerea termică a precursorului la temperaturi peste 500°C .

Pentru detecția amoxicilinei (AMX), antibiotic foarte răspândit utilizat atât în tratamentul oamenilor cât și al animalelor, care a condus la prezența acesteia în mediu și mai ales în apă, fiind considerată poluant emergent, au fost dezvoltate diferite metode de analiză, printre care și metodele electrochimice. Aceste metode atrag tot mai mult atenția datorită simplității acestora, dar performanța acestora este dată de materialele din care este confecționat electrodul detector. Electrozii pe bază de carbon sunt materiale de electrod convenționale utilizate în procedeele de detecție dar performanțele de detecție sunt reduse. Pentru îmbunătățirea performanțelor de detecție materialele de electrod pe bază de carbon sunt modificate cu diferite tipuri de materiale cu proprietăți electrocatalitice care îmbunătățesc parametrii electroanalitici de detecție. Oxizii micști reprezintă o categorie de materiale cu potențial ridicat pentru diferite tipuri de aplicații care includ și detecția electrochimică.

Este cunoscută invenția CN104909427A cu titlul "Construction and application method of photoassisted porous copper bismuthate activated persulfate water treatment high-grade oxidation technology" în care bismutul de cupru cu structură poroasă se obține prin precipitare (din azotați metalici și hidroxid de sodiu) urmată de calcinare și este utilizat ca și fotocatalizator în tehnologia de epurare a apelor uzate.

Dezavantajele acestei metodei ar fi un consum energetic mare și costuri importante de fabricație a catalizatorului iar apoi, în exploatare, soluția este limitată ca aplicabilitate doar pentru epurarea apelor uzate și nu este menționată, ca aplicație, detecția prezenței unui poluant în apă.

Este cunoscut procedeul de obținere prin metoda hidrotermală a bismutatului de cupru cu proprietăți de detecție electrochimică pentru acidul tartric utilizând electrod de carbon sticlos modificat cu bismutat de cupru [8]. Dezavantajul acestei metode constă în necesitatea unui echipament special pentru procesul de sinteză și performanțele de detecție relativ reduse.

De asemenea, se cunoaște și procedeul de detecție a AMX în soluții apoase care utilizează un electrod de carbon pastă modificat cu poli-(o-toluidina) (dodecil sulfat de sodiu)/Cu [9]. Soluția de mai sus prezintă dezavantajul limitării pragului de detecție, de ordinul mM, astfel încât nu este posibilă detecția AMX în ape reale în care concentrația poate fi de ordinul μM .

Este cunoscut procedeul de detecție electrochimică a AMX în soluții apoase care folosește senzor electrochimic compozit pe bază de oxid de grafenă redus, nanoparticule de aur și polipirol supraoxidat imprimat molecular [10]. Dezavantajul acestei metode aplicată în condiții diferite de operare este tehnologia laborioasă, costul ridicat pentru obținerea electrodului și performanțe de detecție limitate.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este realizarea unui procedeu de obținere a CuBi_2O_4 , caracterizat de dimensiune nanometrică și activitate electrocatalitică avansată astfel încât poate fi folosit pentru modificarea compoziției unui electrod pastă de nanofibre de carbon conferindu-i sensibilitate ridicată de detecție electrochimică a AMX și a altor compuși din clasa antibioticelor la concentrații de ordinul μM și chiar nM în soluții apoase. Procedeul de modificare a compoziției electrodului testat pentru detecția AMX constă în amestecarea CuBi_2O_4 în compoziția pastei de nanofibre de carbon.

Procedeul de obținere a CuBi_2O_4 conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- randamentul reacției redox de obținere a compusului coordinativ este de peste 90%;
- se obține oxidul metalic complex la temperaturi începând cu 500°C , viteza de încălzire $10^\circ\text{C min}^{-1}$ și menținere pe palier timp de o oră;

- procedeul propus este ușor de aplicat, nu necesită tehnologie costisitoare și oferă rezultate reproductibile;
- procedeul propus permite obținerea unui compus de dimensiuni nanometrice cu caracteristici electroanalitice avansate (sensibilitate, reproductibilitate, acuratețe) care îl recomandă pentru determinarea AMX în soluții apoase până la o limită de detecție de 0,15 μM ;
- procedeul propus permite obținerea unui compus versatil și poate fi utilizat pentru detecția altor produse farmaceutice din apă și pentru aplicații biomedicale.

Se dă în continuare un exemplu de utilizare în detecția electrochimică voltametrică a AMX a compusului propus, CuBi_2O_4 , conform invenției, prin electrodul modificat și tehnica de voltametrie puls diferențială, în legătură cu figurile care reprezintă:

- Figura 1, Serie de răspunsuri electrochimice ca și voltamograme puls diferențiale în prezența diferitelor concentrații de AMX înregistrate la electrodul conform invenției;
- Figura 2, Variația densităților de curent cuantificate ca și răspunsuri electrochimice utile funcție de concentrația amoxicilinei, determinate pe baza voltamogramelor puls diferențiale prezentate în Figura 1 înregistrate la electrodul de lucru.

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției după cum urmează:

Procedeu de obținere a CuBi_2O_4 cu proprietăți de detecție electrochimică conform invenției presupune mai întâi sinteza precursorului care, apoi, într-o a doua etapă este transformat în oxidul mixt folosit pentru obținerea unui electrod cu proprietăți electrocatalitice avansate.

Pentru obținerea precursorului $\text{Bi}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ se parcurg următoarele etape:

- 1). 2,425 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,604 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 4,25 mL soluție 1,2-etandiol 3M și 6,675 mL soluție HNO_3 2M sunt introduse într-o capsulă de porțelan.
- 2). Soluția se omogenizează prin agitare la rece timp de jumătate de oră.
- 3). Amestecul astfel obținut se încălzește, temperatura de reacție este ridicată la 100°C , timp de o oră pe o baie de apă.
- 4). Produsul solid obținut, precursorul, se purifică cu acetonă.
- 5). Prin calcinarea precursorului la 700°C se obține ca fază unică CuBi_2O_4 .

Compusul astfel obținut, conform invenției, este folosit pentru obținerea unui electrod pastă pentru detecția electrochimică a amoxicilinei din soluții apoase prin amestecarea nanofibrelor de carbon cu CuBi_2O_4 și ulei de parafină în raport masic 1:2:1,65.

Deteția și determinarea concentrației de amoxicilină se face prin voltametrie utilizând tehnica de voltametrie puls diferențială și constă în citirea semnalului electrochimic obținut în timpul scanării la valoarea potențialului de +0,46 V față de electrodul saturat de calomel.

În Figura 1 se prezintă o serie de voltamograme puls diferențiale înregistrate pentru diferite concentrații de amoxicilină cuprinse în intervalul de concentrații 0,2-1,6 mM la electrodul pastă de nanofibre de carbon modificat cu CuBi_2O_4 prin aplicarea unui potențial relativ față de electrodul saturat de calomel în domeniul de potențial cuprins între 0,00 V și +0,8 V. Dependența liniară între concentrația AMX și curentul înregistrat pentru fiecare concentrație de AMX permite obținerea curbei de calibrare pentru procedeul de detecție propus, prezentată în Figura 2, folosită ca referință pentru determinări ulterioare și care pune în evidență sensibilitatea procedeeului de detecție $538 \mu\text{Acm}^{-2}\text{mM}^{-1}$ și limita de detecție de $0,15 \mu\text{M}$.

Electrodul obținut în modul descris anterior, a fost testat ca și detector electrochimic într-o celulă clasică cu 3 electrozi, pe probe de apă de suprafață în care s-au adăugat 50 și 100 μM amoxicilină și pentru tablete de amoxicilină obținându-se grad de regăsire în domeiul 99,2-102%. Conform studiilor noastre acest electrod poate fi utilizat cu aparatura de detecție nemodificată și pentru detecția altor poluanți din apă (produse farmaceutice) cât și pentru alte aplicații în domeniul farmaceutic, medical și alimentară (analiza produșilor farmaceutici, analize clinice de laborator).

Revendicări

Procedeu de obținere a CuBi_2O_4 cu proprietăți de detecție electrochimică, **caracterizat prin aceea că** acest oxid mixt este obținut în 2 etape : prima, în care se obține precursorul $\text{Bi}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ astfel: 2,425 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,604 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 4,25 mL soluție 1,2-etandiol 3M și 6,675 mL soluție HNO_3 2M sunt introduse într-o capsulă de porțelan, soluția se omogenizează prin agitare la rece timp de jumătate de oră, după care temperatura de reacție este ridicată la 100°C , timp de o oră pe o baie de apă, iar produsul solid obținut se purifică cu acetonă, în a doua etapă, precursorul este calcinat la 700°C timp de o oră, oxidul final rezultat fiind CuBi_2O_4 , un produs la dimensiuni nanometrice cu caracteristici electroanalitice avansate (sensibilitate, reproductibilitate, acuratețe) care îl recomandă pentru obținerea electrodului folosit la detecția AMX în soluții apoase, chiar la concentrații reduse de sub $0,15 \mu\text{M}$.

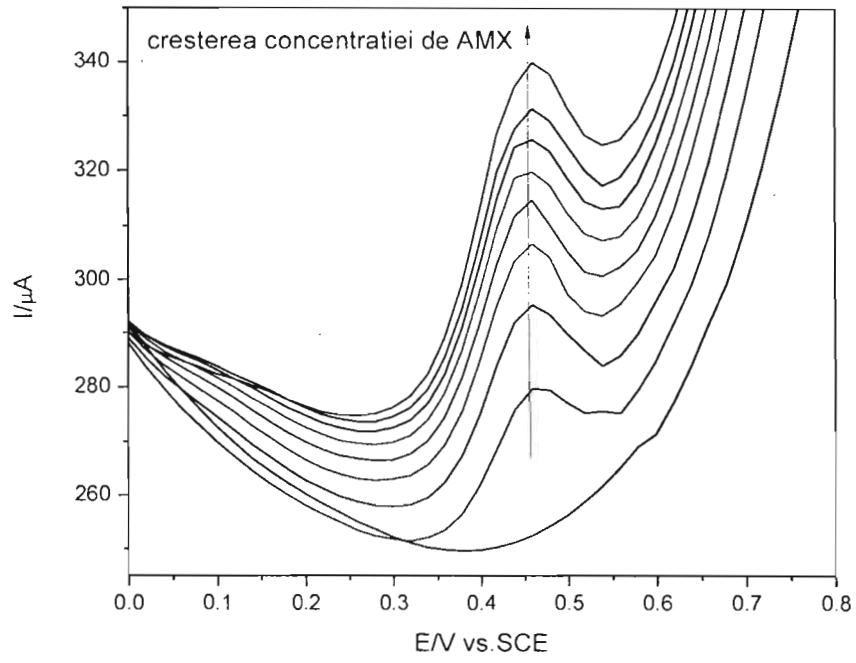


Figura 1

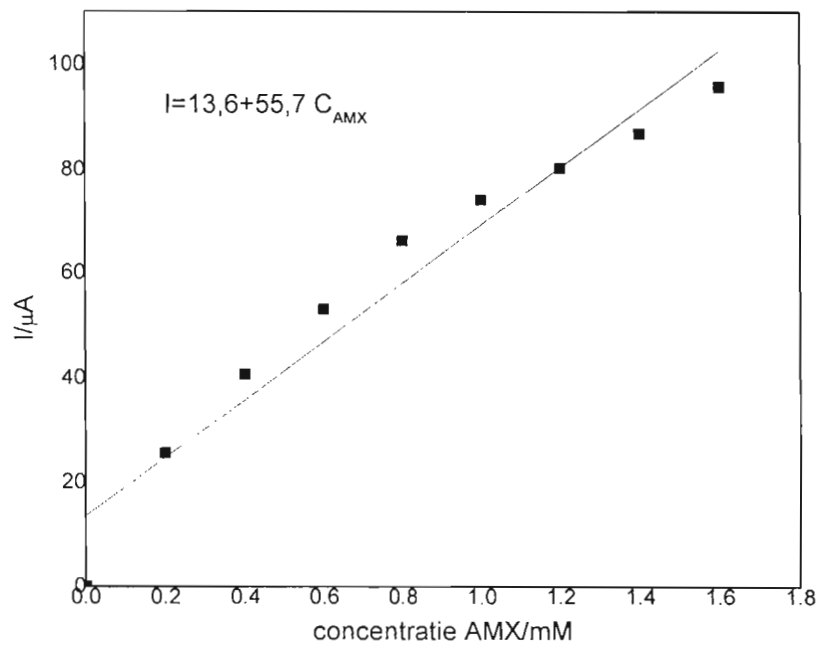


Figura 2