

UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

-REZUMAT-

Studentă-doctorandă:

Belcovici Alexandra

Conducător științific:

Prof.Habil.Dr.Ing Turdean Graziella- Liana

Cluj-Napoca

2026

UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT
NANO/MATERIALE CU APLICAȚII ÎN DETECȚIA
UNOR ANALIȚI IMPORTANȚI PENTRU
CALITATEA VIETII
- REZUMAT -

Studentă-doctorandă:

Belcovici Alexandra

Conducător științific:

Prof.Habil.Dr.Ing Turdean Graziella- Liana

Cluj-Napoca

2026

Cuprins

1. Introducere.....	Error! Bookmark not defined.
I. STUDIUL DE LITERATURA	Error! Bookmark not defined.
2. Electrozi chimic modificați	Error! Bookmark not defined.
2.1. Definiție	Error! Bookmark not defined.
2.2. Metode de modificare a ECM	Error! Bookmark not defined.
2.2.1 Metode fizice de modificare a ECM	Error! Bookmark not defined.
2.2.2. Metode chimice de modificare a ECM	Error! Bookmark not defined.
2.3. Tehnici de modificare a ECM	Error! Bookmark not defined.
2.4. Proprietăți ale electrozilor chimic modificați.....	Error! Bookmark not defined.
2.5. Aplicații ale electrozilor chimic modificați	Error! Bookmark not defined.
2.6. Exemple de electrozi chimic modificați pentru detecția metalelor grele	Error! Bookmark not defined.
2.6.1. Reglementari legislative	Error! Bookmark not defined.
2.6.2. Materiale utilizate pentru dezvoltarea de ECM pentru determinarea metalelor grele	Error! Bookmark not defined.
2.6.2.1. Nanomateriale pe baza de carbon	Error! Bookmark not defined.
2.6.2.2. Nanomateriale metalice.....	Error! Bookmark not defined.
2.7. Exemple de electrozi chimic modificați pentru detecția de substanțe cu caracter antioxidant.....	Error! Bookmark not defined.
2.7.1. Reglementari legislative	Error! Bookmark not defined.
2.7.2. Materiale utilizate pentru dezvoltarea de ECM pentru determinarea substanțelor organice cu caracter antioxidant	Error! Bookmark not defined.
2.8. Metode experimentale de investigare a electrozilor chimic modificați	Error! Bookmark not defined.
2.8.1 Voltametrie ciclică	Error! Bookmark not defined.
2.8.1.1. Sistem redox reversibil	Error! Bookmark not defined.
2.8.1.2. Sistem redox ireversibil	Error! Bookmark not defined.
2.8.2. Voltametrie unda-patrată (SWV)	Error! Bookmark not defined.
2.8.3. Voltametrie puls-diferențială (DPV).....	Error! Bookmark not defined.
2.8.4. Spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).....	Error! Bookmark not defined.
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE	Error! Bookmark not defined.
3. Obiectivele generale ale tezei	Error! Bookmark not defined.
4. Contribuții originale. Partea experimentală	Error! Bookmark not defined.

4.1. <i>Materiale, reactivi, aparatura, metode de modificarea electrodului</i>	Error! Bookmark not defined.
4.2. <i>Metode fizico-chimice de caracterizare morfo-structurală a materialului utilizat ca modificador de electrod</i>	Error! Bookmark not defined.
5. Prepararea electrodului modificat ZnO-NP-Nafion/GCE	Error! Bookmark not defined.
5.1. <i>Introducere</i>	Error! Bookmark not defined.
5.2. <i>Metode de preparare a nanoparticulelor de ZnO</i>	Error! Bookmark not defined.
5.3. <i>Caracterizarea morfo-structurală a ZnO-NPs</i>	Error! Bookmark not defined.
5.4. <i>Caracterizarea din punct de vedere electrochimic a electrodului chimic modificat (estimare parametrii electrochimici: influența vitezei de baleiaj, pH, arie activa, măsuratori EIS)</i>	Error! Bookmark not defined.
5.4. <i>Caracterizarea din punct de vedere analitic a electrodului chimic modificat ZnO-NP-Nafion/GCE</i>	Error! Bookmark not defined.
5.4.1. Optimizarea parametrilor operaționali	Error! Bookmark not defined.
5.4.2. Detecție simultană	Error! Bookmark not defined.
5.5. <i>Repetabilitatea și reproductibilitatea</i>	Error! Bookmark not defined.
5.6. <i>Aplicație analitică a electrodului modificat ZnO-NP-Nafion/GCE în proba reală</i> Error!	Bookmark not defined.
5.7. <i>Concluzii parțiale</i>	Error! Bookmark not defined.
6. Prepararea electrodului modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE	Error! Bookmark not defined.
6.1. <i>Introducere</i>	Error! Bookmark not defined.
6.2. <i>Metoda de preparare a electrodului modificat ZIF-8</i>	Error! Bookmark not defined.
6.3. <i>Caracterizarea morfo-structurală a materialului ZIF-8</i> ..	Error! Bookmark not defined.
6.4. <i>Caracterizarea din punct de vedere electrochimic a electrodului chimic modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE</i>	Error! Bookmark not defined.
6.5. <i>Caracterizarea din punct de vedere analitic a electrodului chimic modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE</i>	Error! Bookmark not defined.
6.5.1. Studiul interferențelor	Error! Bookmark not defined.
6.5.2. Detecția simultană	Error! Bookmark not defined.
6.6. <i>Reproductibilitate și repetabilitate</i>	Error! Bookmark not defined.
6.7. <i>Aplicare analitică a electrodului modificat în proba reală</i>	Error! Bookmark not defined.
6.8. <i>Concluzii parțiale</i>	Error! Bookmark not defined.

7. Prepararea electrodului modificat PEDOT/GCE și PEDOT-MB/GCE	Error! Bookmark not defined.
7.1. Introducere	Error! Bookmark not defined.
7.2. Caracterizarea morfo-structurală a filemlor depuse prin electropolimerizare pentru obținerea electrozilor modificați PEDOT/GCE și PEDOT-MB/GCE	Error! Bookmark not defined.
7.3. Prepararea electrodului prin electropolimerizare	Error! Bookmark not defined.
7.4. Caracterizarea din punct de vedere electrochimic a electrodului chimic modificat PEDOT-MB/GCE	Error! Bookmark not defined.
7.5. Caracterizarea din punct de vedere analitic a electrodului chimic modificat	Error! Bookmark not defined.
7.6. Măsuratori în proba reală	Error! Bookmark not defined.
7.7. Concluzii parțiale	Error! Bookmark not defined.
8. Concluzii generale.....	Error! Bookmark not defined.
Valorificarea rezultatelor	Error! Bookmark not defined.
9. Referințe bibliografice.....	Error! Bookmark not defined.

1. Introducere

Pe plan mondial, poluarea cu metale grele a devenit o problemă de mediu din ce în ce mai gravă, detectarea acestora fiind esențială pentru protejarea sănătății publice și mai ales a mediului înconjurător. Poluarea cu metale grele (de ex., Pb, Hg, Cd, As, Cr, Cu, Zn și U) provine în principal din emisiile/deversări industriale (din sectoare precum metalurgia, producția de substanțe chimice și producția de electronice), scurgeri agricole și eliminare necorespunzătoare a deșeurilor [1]. O altă categorie de substanțe cu potențiale efecte negative asupra sănătății umane sunt compușii organici, pentru că atât excesul, cât și concentrațiile reduse din aceste compuși în corpul uman pot conduce la apariția de boli severe. De exemplu, dopamina (DA) este unul dintre neurotransmițătorii cheie în sistemul nervos central (SNC) al mamiferelor și joacă un rol important în funcționarea sistemului nervos central, renal și cardiovascular. Un alt exemplu de neurotransmițător este noradrenalina (NA). Acesta este eliberat în sânge din glanda suprarenală. La nivel uman, este administrat sub formă de medicament pentru tratarea astmului bronșic, hipertensiunii, infarctului miocardic, insuficienței cardiace și altor boli ale inimii (rupturi de ADN în celulele mioblaste cardiace), precum și a bolilor sistemului nervos, boală Parkinson și diabet [4]. În prezent, multe metode analitice, precum spectroscopie de fluorescență atomică, spectroscopie

de absorbție atomică și spectroscopie de masă cuplată inductiv au fost utilizate pentru detecția 5 metalelor grele și a compușilor organici [6]. De obicei, aceste metode necesită aparate scumpe de înaltă performanță și personal calificat în manipularea acestora. Alternativa la metodele analitice foarte performante și standardizate în diferite laboratoare sunt metodele electrochimice bazate pe electrozi chimic modificați (ECM) care au sensibilități ridicate, răspuns rapid, simplitate, costuri reduse și capacități de detectare in situ. Prezenta teza de doctorat a avut ca obiectiv principal dezvoltarea de electrozi chimic modificați, bazați pe utilizarea unor nanomateriale, pentru detecția fie a metalelor grele, fie a unor substanțe organice cu efect antioxidant (dopamina, noradrenalina). Teza este împărțită în două mari părți: una care prezintă un studiu de literatură asupra realizării și aplicării electrozilor chimic modificați și a doua parte care prezintă rezultate și discuții asupra utilizării acestor ECM pentru determinarea diferiților analiți [2]. În *capitolul 2* sunt prezentate principalele aspecte teoretice referitoare la realizarea și aplicațiile electrozilor chimic modificați, cu accent pe utilizarea lor în detecția ionilor de metale grele (HMI) și a substanțelor cu caracter antioxidant. Astfel, au fost discutate conceptele fundamentale legate de principiile de funcționare, materialele utilizate pentru modificarea electrozilor, precum și avantajele și limitările diverselor strategii de funcționalizare. Un subcapitol distinct a fost dedicat prezentării metodelor experimentale aplicate pentru investigarea electrozilor chimic modificați, incluzând tehnici electrochimice (voltametrie ciclica, voltametrie unda-patrata, voltametrie puls-diferențiale, spectroscopie de impedanță electrochimică). Astfel, capitolul își propune să ofere un cadru teoretic solid care să susțină partea experimentală a tezei de doctorat, contribuind la înțelegerea mecanismelor prin care modificarea electrozilor permite îmbunătățirea performanțelor senzorilor electrochimici.

În *capitolul 3* sunt prezentate obiectivele generale ale cercetării, care au stat la baza elaborării prezentei teze de doctorat. Aceste obiective au fost formulate în concordanță cu necesitatea dezvoltării unor electrozi chimic modificați cu performanțe superioare pentru detecția ionilor de metale grele și a substanțelor cu caracter antioxidant, având în vedere atât impactul major al acestor compuși asupra sănătății umane și a mediului, cât și cerințele actuale privind tehnicile de analiză rapidă, sensibilă și selectivă.

Capitolul 4 detaliază procesul de obținere a nanoparticulelor de ZnO, caracterizarea acestora și integrarea lor într-un electrod modificat. Sunt prezentate rezultatele investigațiilor

electrochimice și analitice, precum și aplicabilitatea în probe reale. Capitolul se încheie cu concluzii parțiale privind performanțele electrodului ZnO/Nafion/GCE.

În *capitolul 5* sunt descrise metodele de sinteză și caracterizare pentru materialul ZIF-8 și nanocompozitul său cu rGO. Se analizează comportamentul electrochimic și performanțele analitice ale electrodului obținut, cu accent pe sensibilitate, selectivitate și aplicabilitate practică. Rezultatele sunt sintetizate în concluzii parțiale.

Capitolul 6 prezintă procesul de electropolimerizare pentru obținerea filmelor de poli (3,4-etilendioxitiofen) (PEDOT) și polimer-albastru de metilen (MB) (adica PEDOT-MB) pe suprafața electrodului, precum și influența condițiilor de polimerizare asupra răspunsului electrochimic. Sunt discutate performanțele electrozilor din punct de vedere electrochimic și analitic, stabilitatea și efectele interferențelor, urmate de măsurători în probe reale și concluzii parțiale.

Teza se încheie cu Concluziile generale și Referințe bibliografice.

3. Obiectivele generale ale tezei.

Obiectivele generale ale prezentei teze de doctorat au fost:

1. sinteza și caracterizarea unor nanomateriale cu proprietăți redox
2. utilizarea de nanomateriale pentru determinarea unor analiți cu importanță în domeniul protecției mediului (metale grele) și în domeniul sănătății (dopamina, noradrenalina)
3. aplicarea și validarea metodelor electrochimice care utilizează electrozi modificați cu metode standardizate.

Pentru realizarea acestor obiective generale au existat *obiective specifice* care sunt menționate la începutul fiecărui capitol al părții de „II. Contribuții originale”.

Demonstrarea îndeplinirii obiectivelor s-a făcut prin realizarea de experimente fizico-chimice de caracterizare morfo-structurală, cum ar fi: FTIR, izoterme de adsorbție-desorbție a N₂, SEM, XRD etc., și prin metode electrochimice cum ar fi: voltametrie ciclică (CV), voltametrie de undă pătrată (SWV), voltametrie de undă pătrată cu stripare anodică (SWASV) și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).

5. Prepararea electrodului modificat ZnO-NP-Nafion/GCE

În acest capitol s-au urmarit atingerea următoarelor *obiective specifice*:

1. Prepararea de nanoparticule de ZnO (ZnO-NP) prin metoda precipitării utilizând diferiți agenți precipitanți.
2. Utilizarea ZnO-NP pentru realizarea unui electrod modificat (ZnO-NP-Nafion/GCE).
3. Estimarea parametrilor electrochimici și analitici ai electrodului modificat ZnO-NP-Nafion/GCE.
4. Aplicarea electrodului modificat ZnO-NP-Nafion/GCE în determinarea metalelor grele din probe de apa, probe reale.

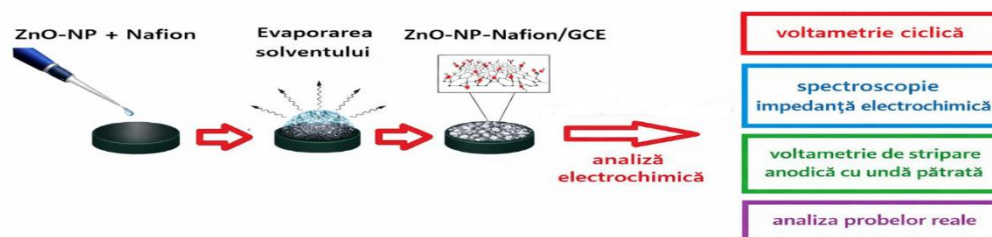


Figura 5.1. Reprezentare schematică a procesului de obținere a electrodului modificat ZnO-NP-Nafion/GCE și a tehnicilor electrochimice utilizate pentru caracterizarea acestuia.

Pentru prepararea electrodului modificat **ZnO-Nafion/GCE**, s-a preparat 1 mL de suspensie de modifikator cu următorul conținut: 2 mg ZnO-NP, 0.5mL Nafion în etanol și 0.5 mL H₂O.

Pentru prepararea electrodului modificat **ZIF-8-rGO-Nafion/GCE** s-a preparat 1.5 mL de suspensie de modifikator cu următorul conținut: 1 mg ZIF-8, 1 mg rGO, 0.5 mL Nafion și 1 mL de apă distilată.

5.4. Caracterizarea din punct de vedere electrochimic a electrodului chimic modificat (estimare parametrii electrochimici: influența vitezei de baleiaj, pH, arie activa, măsuratori EIS)

În Figura 5.3 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate într-o soluție 0.1 M KCl care conține 5 mM [Ru(NH₃)₆]³⁺, având următorii electrozi de lucru: GC, Nafion/GCE și ZnO-Nafion/GCE. Așa cum era de așteptat, se observă o pereche de vârfuri corespunzătoare reacției redox cvasi-reversibile a complexului [Ru(NH₃)₆]^{3+/2+}. Parametrii electrochimici estimați din

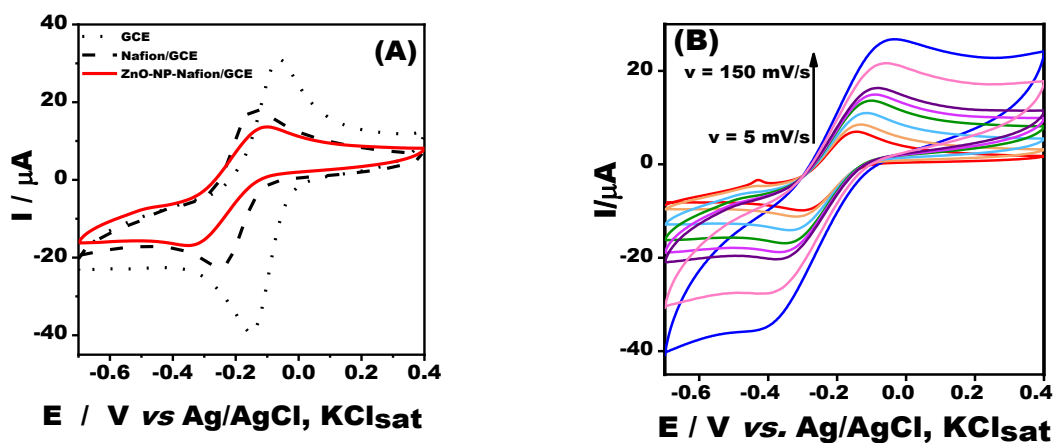
voltamogramele ciclice obținute utilizând cele trei tipuri de electrozi au fost următoarele: potențialul de separare între vârfuri ($E_p = E_{pa} - E_{pc}$), potențialul formal ($E^{\circ'}$, calculat ca media aritmetică a potențialelor vârfurilor anodic și catodic, $(E_{pa} + E_{pc})/2$) și raportul intensităților de vârf I_{pa}/I_{pc} . Valorile obținute sunt prezentate în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Parametrii electrochimici ai electrozilor GC, Nafion/GCE și ZnO-Nafion/GCE în soluție 0.1 M KCl conținând 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Tip de electrod de lucru	$\Delta E_p /$ V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat}	$E^{o'} /$ V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat}	I_{pa}/I_{pc}
GC	0.082	-0.109	0.914
Nafion/GCE	0.108	-0.193	1.235
ZnO-Nafion/GCE	0.237	-0.237	1.294

Datele din tabel arată că potențialul de separare între vârfuri crește, iar intensitatea curentului de vârf anodic sau catodic scade, odată cu introducerea în matricea modificatoare de pe suprafața electrodului a ZnO-NP. Acest comportament sugerează că prezența ZnO-NP influențează cvasi-reversibilitatea reacției redox studiate și creează o barieră de difuzie pentru specia redox (adică $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$), împiedicând transferul de electroni și transportul de masă, așa cum se arată în Figura 5.3.A.

Influența vitezei de baleiaj asupra comportamentului electrochimic al $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a fost studiată în intervalul 5 - 150 mV s^{-1} . În Figura 5.3 B se poate observa că perechile de vârfuri de oxidare/reducere ale cuplului redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ se deplasează ușor către valorile pozitive și negative ale potențialului pe măsură ce valoarea vitezei de baleiaj crește.



Figură 5.3. Voltamogramă ciclică pe electrozii modificați GC, Nafion/GCE și ZnO-NP-Nafion/GCE (A). Influența vitezei de baleiaj asupra comportamentului electrodului modificat ZnO-NP-Nafion/GCE (B). Condiții experimentale: electrolit, soluție de 0.1 M KCl conținând 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; viteză baleiaj, 50 mV s^{-1} (A), vezi legenda (B); potențial de pornire, -0.7 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}.

5.4.2. Detecție simultană

Unul dintre scopurile acestui studiu a fost detectarea metalelor grele în apa potabilă provenită din forajele din zona minieră montană (bogată în Pb^{2+} și Cu^{2+}), unde probabilitatea prezenței poluanților organici – susceptibili să fie oxidați la valori foarte pozitive ale potențialului de stripare – este foarte scăzută. De aceea, s-a efectuat detectarea simultană a tuturor cationilor studiați, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} și Fe^{3+} .

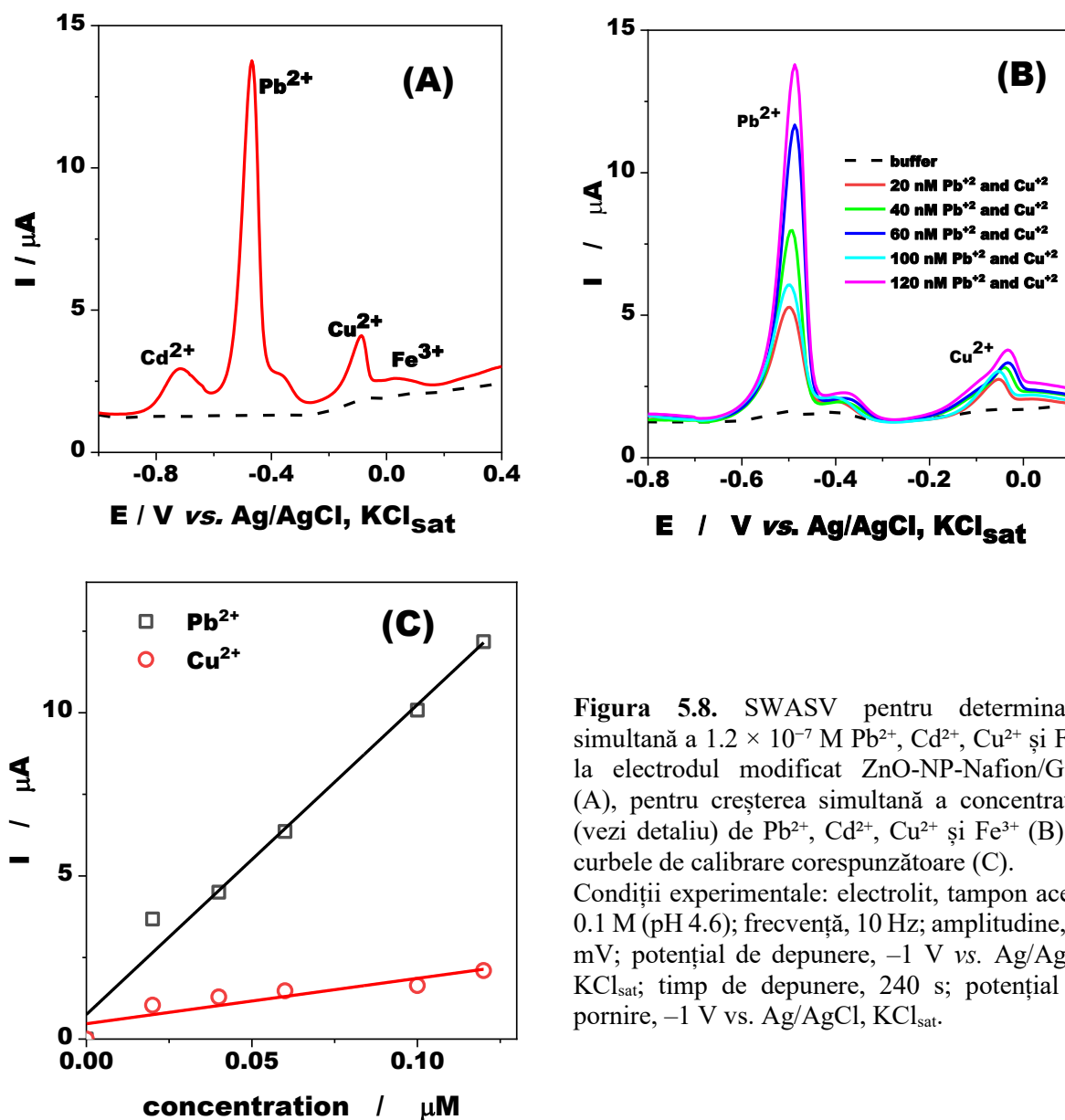


Figura 5.8. SWASV pentru determinarea simultană a $1.2 \times 10^{-7} \text{ M Pb}^{2+}$, Cd^{2+} , Cu^{2+} și Fe^{3+} la electrodul modificat ZnO-NP-Nafion/GCE (A), pentru creșterea simultană a concentrației (vezi detaliu) de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} și Fe^{3+} (B), și curbele de calibrare corespunzătoare (C).

Condiții experimentale: electrolit, tampon acetat 0.1 M (pH 4.6); frecvență, 10 Hz; amplitudine, 25 mV; potențial de depunere, $-1 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$; timp de depunere, 240 s; potențial de pornire, $-1 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$.

5.5. Aplicație analitică a electrodului modificat ZnO-NP-Nafion/GCE în proba reală

În condițiile experimentale maxime obținute, electrodul modificat ZnO-NP-Nafion/GCE a fost utilizat pentru determinarea simultană a metalelor grele, în probe reale de apă de foraj dintr-o regiune minieră din România (judetul Alba). Rezultatele obținute cu electrodul modificat ZnO-NP-Nafion/GCE au fost comparate cu metoda standard de spectroscopie de adsorbție atomică (AAS), iar datele au fost prezentate în Tabelul 5.3. Rezultatele prezentate arată o corelație bună între concentrațiile de metale grele obținute prin metoda electrochimică cu electrodul modificat ZnO-NP-Nafion/GCE și cele obținute cu metoda standard AAS.

S-au obținut grade de regăsire a concentrației de metal greu adăugat de 98.38% pentru Cu (II) și 101.5% pentru Pb (II). Astfel, se poate afirma că electrodul modificat ZnO-NP-Nafion/GCE ar putea fi utilizat ca dispozitiv alternativ în aplicații practice, metoda electrochimică fiind o metodă suficient de sensibilă de detecție a metalelor grele în probe reale de apă, de foraj.

Tabelul 5.3. Determinarea comparativă a Pb^{2+} și Cu^{2+} în probe de apă.

Proba	$[HM]_{AAS} / M$	$[HM]_{SWASV} / M$		Grad de regăsire/ %
		adăugat	regăsit	
Apa, Cu^{2+}	8.05×10^{-8}	8.0×10^{-8}	7.87×10^{-8}	98.38
Apa, Pb^{2+}	3.97×10^{-8}	4.0×10^{-8}	4.06×10^{-8}	101.5

6. Prepararea electrodului modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE

În acest capitol s-a urmărit atingerea următoarelor obiective specifice:

1. Utilizarea ZIF-8 pentru realizarea unui electrod modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE.
2. Estimarea parametrilor electrochimici și analitici ai electrodului modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE.
3. Aplicarea electrodului modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE în determinarea unor substanțe cu caracter oxidant (dopamină).

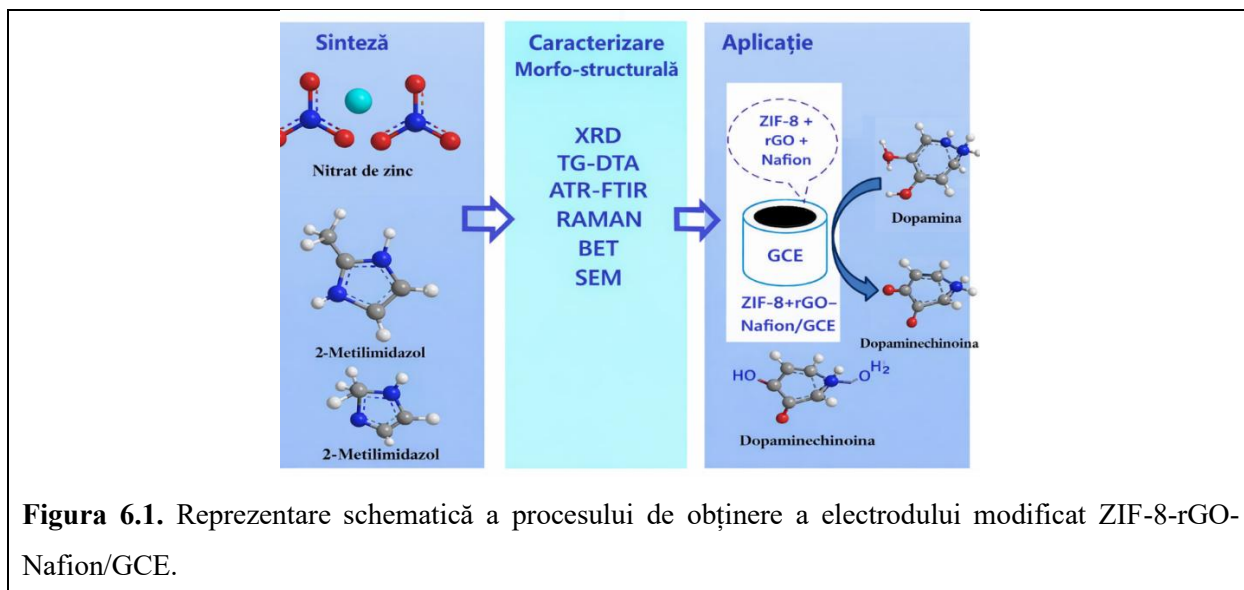


Figura 6.1. Reprezentare schematică a procesului de obținere a electrodului modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE.

6.4. Caracterizarea din punct de vedere electrochimic a electrodului chimic modificat ZIF 8-rGO-Nafion/GCE

Comportamentul electrochimic a dopaminei (în concentrație de 10^{-4} M) la interfața a diferitor tipuri de electrozi (adică Nafion-rGO/GCE, ZIF-8-Nafion/GCE și ZIF-8-rGO-Nafion/GCE) este prezentat în Figura 6.4.A. După cum era de așteptat, voltamogramele ciclice prezintă o pereche de vârfuri atribuită reacției redox cvasi-reversibilă, atunci când ZIF-8 este prezent în matricea de modificare a electrodului. Parametrii electrochimici calculați sunt: separarea de potențial (ΔE_p) ca diferența dintre E_{pa} și E_{pc} ; potențialul formal (E^0) ca media aritmetică a E_{pa} și E_{pc} ; și raportul I_{pa}/I_{pc} . Valorile obținute sunt sumarizate în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Parametrii electrochimici ai electrozilor ZIF-8-Nafion/GCE și ZIF-8-rGO-Nafion/GCE în soluție 10^{-4} M dopamina.

Tip de electrod	$\Delta E_p /$ V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat}	$E^0 /$ V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat}	I_{pa}/I_{pc}
ZIF8-Nafion/GCE	+0.452	+0.278	0.85
ZIF8-rGO-Nafion/GCE	+0.260	+0.230	0.63

Pentru a estima suprafața electrochimic activă a electrozilor modificați ZIF-8-rGO-Nafion/GCE, au fost înregistrate voltamograme ciclice cu electrodul imersat într-o soluție 0.1 M KCl care conținea 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$, la diferite viteze de baleiaj (Figura 6.4.B).

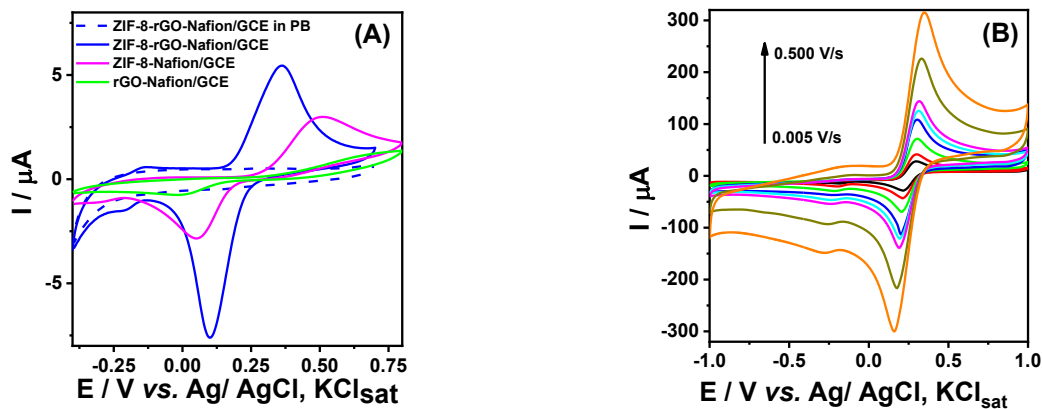


Figura 6.4 (A) Voltamograme ciclice la diferiți electrozi modificați (vezi detaliu): în absența (linie întreruptă) și în prezența (linie continuă, colorată) a 10^{-4} M dopamina. (B) Influența vitezei de baleiaj (vezi detaliu) la electrodul modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE. Condiții experimentale: electrolit, soluție 0.1 M PBS (pH 7) (A), soluție 0.1 M KCl conținând 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ (B); viteza de baleiaj, 0.05 V/s (A), vezi detaliu (B); potențialul de pornire, -0.4 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat} (A), -1 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat} (B).

6.5. Caracterizarea din punct de vedere analitic a electrodului chimic modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE

Performanțele electroanalitice ale electrodului modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE au fost investigate prin experimente de voltametrie de undă pătrată (SWV) pentru determinarea cantitativă a dopaminei. Figura 6.9.A arată că intensitatea curentului de vârf crește pe măsură ce concentrația de dopamină din soluție crește. Curbele de calibrare corespunzătoare arată o zonă liniară în intervalul 0.5 – 1.4 μ M (Figura 6.9.B).

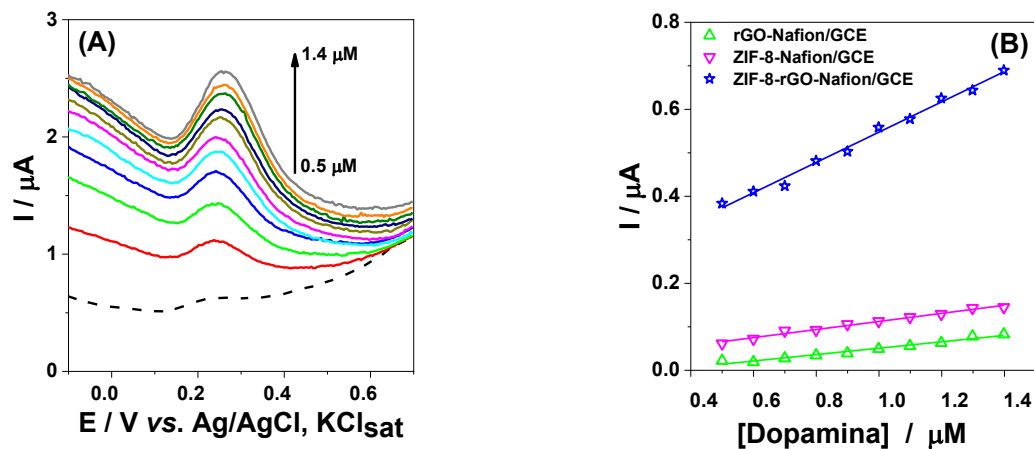


Figura 6.9. SWV pentru electrodul modificat ZIF-8-rGO-Nafion/GCE în absența (linie întreruptă, negru) și în prezența diferitelor concentrații de dopamină (linii continue, colorate) (A) și curbele de calibrare corespunzătoare (B). Condiții experimentale: electrolit, 0,1 M TF (pH = 7); frecvență, 10 Hz; amplitudine, 0.05 mV; potențial de treaptă, 0.0045 mV; potențial de pornire, -0.4 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat} ; soluție stoc de analit, 10^{-4} M dopamină.

6.6. Aplicare analitică a electrodului modificat în proba reală

Pentru a demonstra aplicabilitatea practică a electrodului dezvoltat, a fost testată determinarea dopaminei în fiole injectabile. În acest scop, au fost înregistrate voltamograme SWV (voltametrie cu undă pătrată) prin aplicarea metodei adaosului standard, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 6.4.

Tabelul 6.4. Rezultatele analizei probelor reale prin metoda adaosului standard.

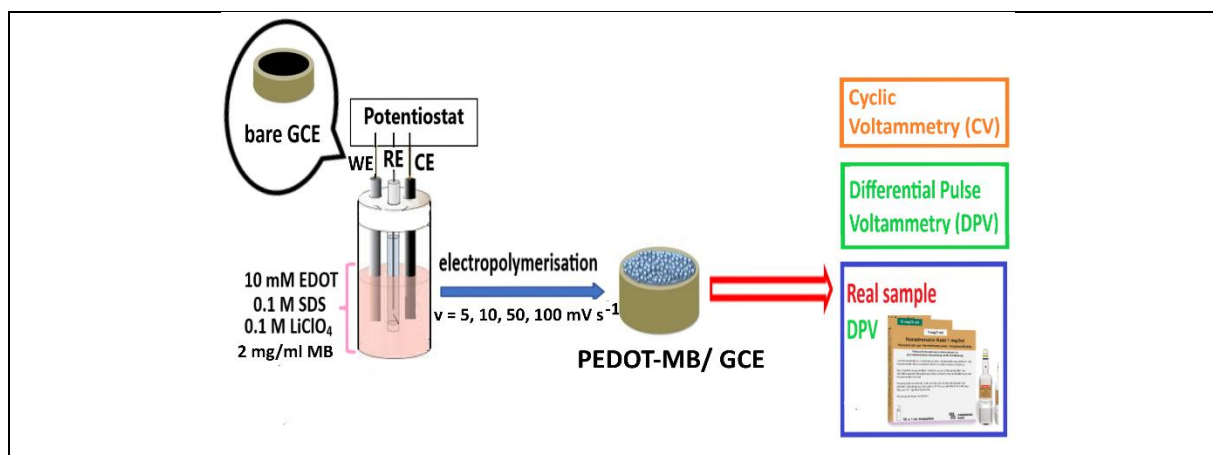
Proba	[DA] _{adăugată} / μM	[DA] / μM	Gradul de regăsire / %
1	0.5	0.554	110.8
2	0.5	0.559	111.8
3	0.5	0.563	112.6
mean	0.5	0.56 ± 0.003	112.0

Gradele de regăsire cuprinse între 110.8% și 112.6% sunt, probabil, datorate prezenței unei cantități mici de acid maleic, care ar putea fi adsorbit și oxidat la nivelul matricei electrodului [47]. Totuși, valorile regăsirii mai mici de 120% sunt considerate acceptabile în industria farmaceutică [48], astfel că se poate concluziona că electrodul modificat ZIF-8-rGO–Nafion/GCE demonstrează eficiență și fiabilitate în analiza probelor reale.

7. Prepararea electrodului modificat PEDOT/GCE și PEDOT-MB/GCE

În acest capitol s-au urmărit atingerea următoarelor obiective specifice:

1. Realizarea unui electrod modificat (PEDOT-MB/GCE) prin electropolimerizarea dintr-o soluție a unui monomer (EDOT, care conduce la obținerea unui polimer conductor, PEDOT) împreună cu un colorant albastru de metilen (MB, methylene blue), PEDOT-MB/GCE.
2. Estimarea parametrilor electrochimici și analitici ai electrodului modificat PEDOT-MB/GCE în prezența analitului noradrenalina (NA).
3. Aplicarea electrodului modificat PEDOT-MB/GCE în determinarea NA din produse farmaceutice.



7.4. Caracterizarea din punct de vedere electrochimic a electrodului chimic modificat

PEDOT-MB/GCE

În vederea caracterizării din punct de vedere electrochimic a electrodului PEDOT/GCE și PEDOT-MB/GCE pentru determinarea NA s-au trasat voltamogramele ciclice (CV) (Figura 7.9. A) și puls-diferențiale (DPV) (Figura 7.9. B) pe electrodul ne/modificat în absența și prezența NA. Perechea de picuri observată în voltamogramele ciclice (Figura 7.9. A) corespunde oxidării/reducerii NA, la o-chinona corespunzătoare.

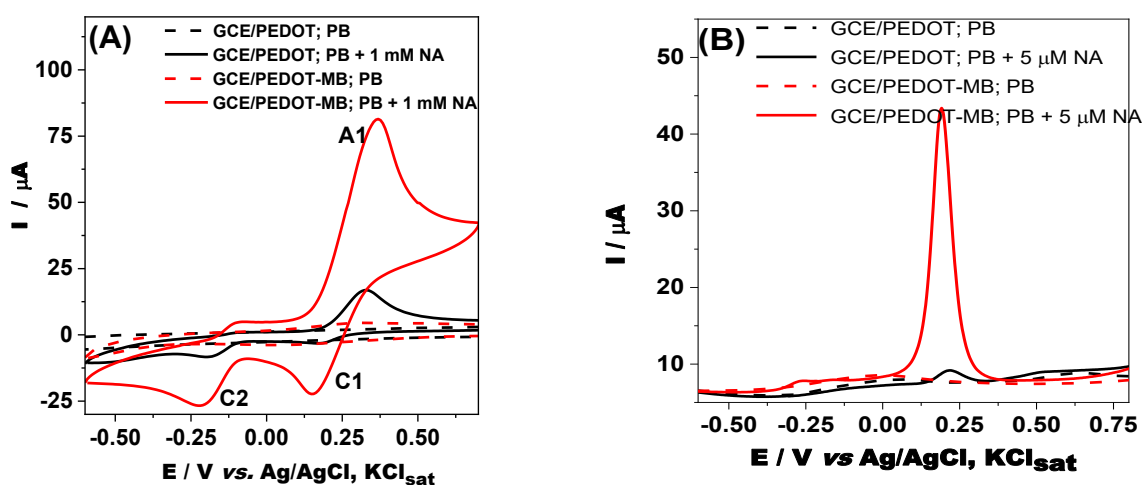


Figura 7.9. Voltamograma ciclică (A) și voltamograma puls-diferențială (B) ale electrodului modificat PEDOT/GCE și PEDOT-MB/GCE în absența și în prezența a 1 mM (A) și 5 μM (B). Condiții experimentale: electrolit, tampon fosfat 0.1 M (pH=7); viteză de baleiaj, 50 mV/s (A); potențial de pornire, -0.6 V vs. $Ag/AgCl, KCl_{sat}$ (A, B); treapta de potențial, 0.005 V (B); amplitudinea, 0.,05 V (B); treapta de timp 0.05 s (B); interval de timp 0.1 s (B).

7.5. Caracterizarea din punct de vedere analitic a electrodului chimic modificat

Pentru trasarea curbelor de calibrare ale electrozilor modificați PEDOT/GCE și PEDOT-MB/GCE (Figura 7.14. C) s-au trasat voltamogramele puls-diferențiale (Figura 7.14. A, B) pentru concentrații crescătoare de NA

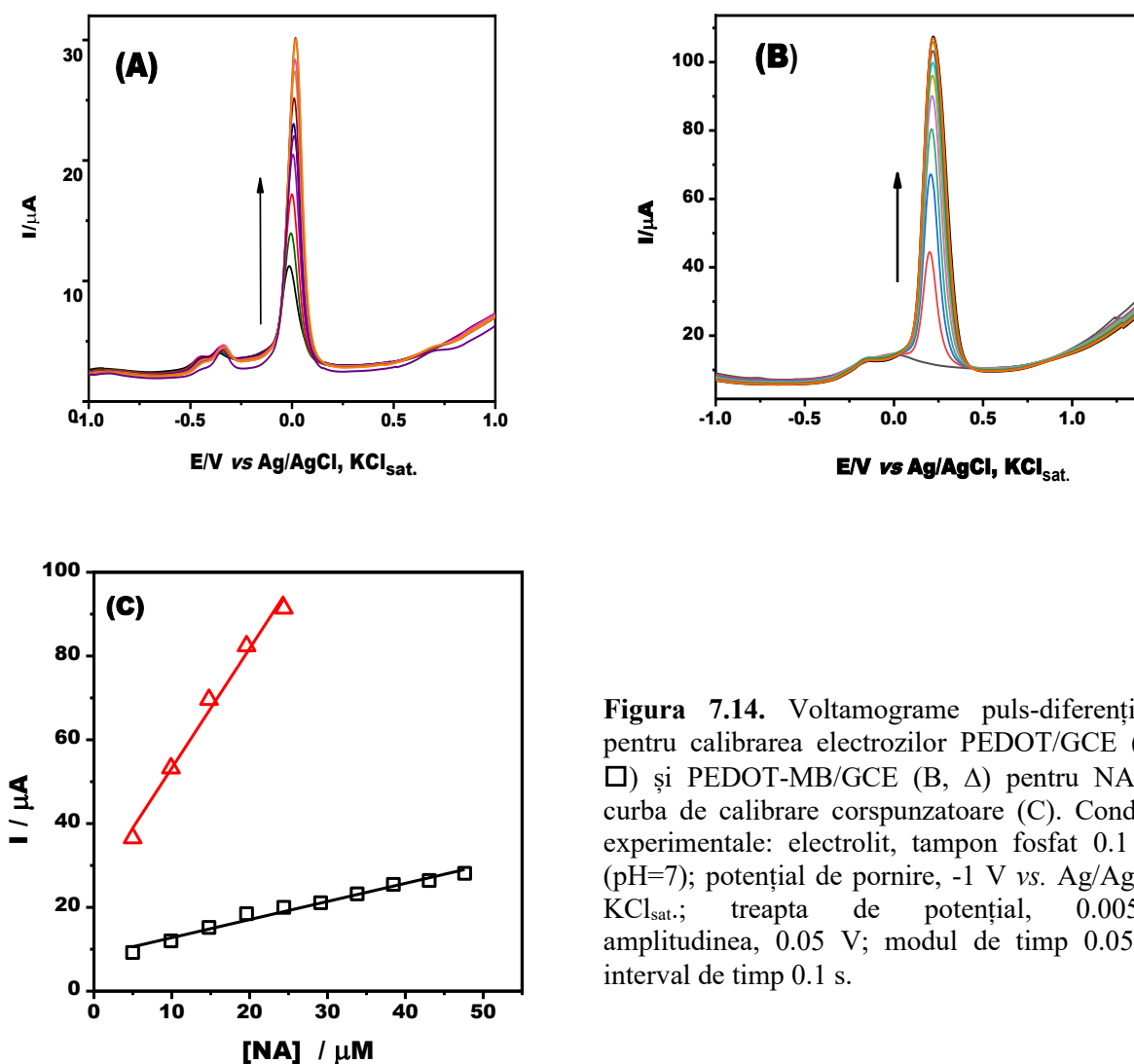


Figura 7.14. Voltamograme puls-diferențiale pentru calibrarea electrozilor PEDOT/GCE (A, $\square$) și PEDOT-MB/GCE (B, Δ) pentru NA și curba de calibrare corespunzătoare (C). Condiții experimentale: electrolit, tampon fosfat 0.1 M (pH=7); potențial de pornire, -1 V vs. Ag/AgCl, $KCl_{sat.}$; treapta de potențial, 0.005V; amplitudinea, 0.05 V; modul de timp 0.05 s; interval de timp 0.1 s.

Parametrii analitici ai curbei de calibrare sunt sintetizați în tabelul următor:

Tabelul 7.3. Parametrii curbei de calibrare a electrozilor modificați.

	GCE/PEDOT	GCE/PEDOT-MB
Sensibilitate (A/M)	0.43 ± 0.02	2.86 ± 0.18
Domeniu de liniaritate / M	$4.98 \times 10^{-6} \div 38.5 \times 10^{-6}$	$4.98 \times 10^{-6} \div 25 \times 10^{-6}$
Limita de detecție* / M	4.67×10^{-6}	3.15×10^{-6}

* Limita de detecție s-a calculat pentru un raport semnal/zgomot = 3, cu formula $LD = 3 \times s_a / \text{sensibilitate}$, unde s_a este eroarea standard a interceptului curbei de calibrare.

Din curba de calibrare și din tabelul 7.3 se observă că prezența colorantului MB pe suprafața electrozului conduce la o mărire de aproximativ 6.6 ori a sensibilității, dar și la o micșorare a limitei superioare a domeniului de liniaritate (de la aprox. $38.5 \mu\text{M}$ la $25 \mu\text{M}$) sau a limitei de detecție (cu 48 %). Îmbunătățirea parametrilor analitici ar putea fi realizată prin exploatarea domeniului de concentrații mici (sub $4.975 \times 10^{-6} \text{ M}$).

7.6. Măsuratori în proba reală

Electrozii modificați PEDOT/GCE și PEDOT-MB/GCE au fost utilizați pentru determinarea concentrației de adrenalină din fiole de noradrenalină Kabi (1 mg/ml, concentrat pentru soluție perfuzabilă, producător FRESSENIUS KABI, Germania), prin voltametrie puls-diferențială, aplicând metoda adosului standard.

Metoda adosului standard a constat în înregistrarea curenților de oxidare generați la electrozii modificați studiați de proba de medicament, urmată de înregistrarea curenților corespunzători adosului a câte 5 volume de soluție standard de 10^{-3} M NA .

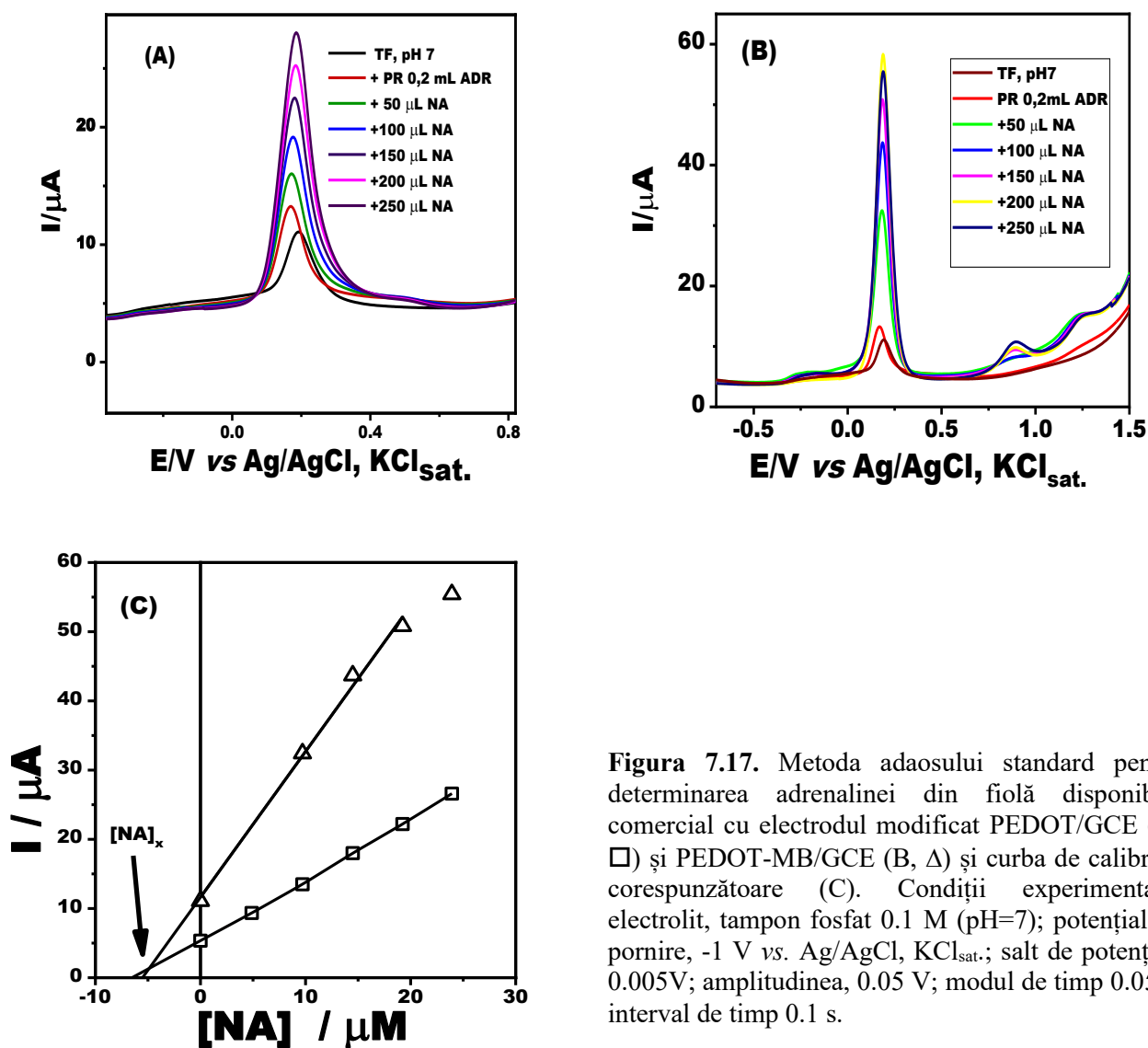


Figura 7.17. Metoda adaosului standard pentru determinarea adrenalinei din fiolă disponibilă comercial cu electrodul modificat PEDOT/GCE (A, $\square$) și PEDOT-MB/GCE (B, Δ) și curba de calibrare corespunzătoare (C). Condiții experimentale: electrolit, tampon fosfat 0.1 M (pH=7); potențial de pornire, -1 V vs. $Ag/AgCl, KCl_{sat.}$; salt de potențial, 0.005V; amplitudinea, 0.05 V; modul de timp 0.05 s; interval de timp 0.1 s.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 7.5.

Tabelul 7.5. Determinarea noradrenalinei în produse farmaceutice..

Tip de electrod	[NA] din fiolă	[NA] găsită prin metoda DPV	Grad de regăsire / %
PEDOT-MB/GCE	5.91 μM	5.51 μM	93.2
PEDOT/GCE/		5.72 μM	96.7

8. Concluzii generale

În vederea atingerii obiectivelor generale ale prezentei teze de doctorat au fost realizate experimente pentru realizarea unor obiective specifice, iar din rezultatele obținute s-au formulat următoarele concluzii.

(a) Printr-o metodă simplă și ieftină de precipitare, la temperatura camerei, s-au preparat diferite tipuri de nanoparticule de ZnO (simbolizate ZnO-NP) folosind diferiți agenți de precipitare, cum ar fi: surfactanți cationici (bromură de cetiltrimetilamoniu, CTAB)), surfactanți neionici (Tween 20, heptaetilen glicol monododecil eter) și agenți pe bază de silan (3-aminopropil trietoxisilan, tetraetoxisilan). Probele obținute au fost caracterizate prin XRD, FTIR, Raman, SEM, TEM, izoterme de adsorbție-desorbție (metoda BET), spectroscopie de rezonanță paramagnetică de electroni (electron paramagnetic resonance spectroscopy, EPR) și spectre de emisie (pentru proprietățile de luminescență). Studiul probelor obținute a evidențiat interacțiunea diferiților aditivi cu suprafața de ZnO (prin legături covalente, electrostatice și de hidrogen) și influența acestor aditivi asupra stării defectului, responsabil pentru emisia luminescentă. Toate probele au prezentat proprietăți de luminescență, iar cele obținute folosind ca aditiv CTAB au prezentat o intensitate a emisiei cu 40% mai ridicată.

(b) Nanomaterialele sintetizate sau filmele obținute au fost caracterizate din punct de vedere morfo-structural prin FTIR, izoterme de adsorbție-desorbție (metoda BET), XRD, SEM (ZnO-NP-Nafion/GCE, cap. 5; ZIF-8-rGO-Nafion/GCE, cap. 6; PEDOT-MB/GCE, cap. 7), TGA, Raman (ZIF-8-rGO-Nafion/GCE, cap. 6) și AFM (PEDOT-MB/GCE, cap. 7).

(c) Au fost preparați diferiți electrozi chimic modificați: ZnO-NP-Nafion/GCE (cap. 5), ZIF-8-rGO-Nafion/GCE (cap. 6) și PEDOT-MB/GCE (cap. 7). Metoda de preparare a electrozilor chimic modificați a fost cea de tip „drop casting” pentru electrozii ZnO-NP-Nafion/GCE (cap. 5), ZIF-8-rGO-Nafion/GCE (cap. 6). Aceasta a constat în depunerea unui volum cunoscut dintr-o soluție care conținea cantități cunoscute de nanoparticule (ZnO-NP, ZIF-8 și rGO) și Nafion. Pentru electrodul PEDOT-MB/GCE (cap. 7) s-a utilizat electropolimerizarea (prin voltametrie ciclică) dintr-o soluție care conținea simultan PEDOT și MB. În toate cazurile s-a obținut un film modificator pe suprafața electrodului de carbune vitros (GCE) utilizat ca electrod suport.

(d) Electrozii chimic modificați au fost utilizați pentru detecția de metale grele (ZnO-NP-Nafion/GCE, cap. 5), oxidarea dopaminei (ZIF-8-rGO-Nafion/GCE, cap. 6) și oxidarea noradrenalinei (PEDOT-MB/GCE, cap. 7).

(e) Pentru electrozii ZnO-NP-Nafion/GCE (cap. 5), ZIF-8-rGO-Nafion/GCE (cap. 6), prin voltametrie ciclică, s-au estimat aria electrochimic activă, folosind un sistem redox de tip $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (în cazul ZnO-NP-Nafion/GCE) și $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (în cazul ZIF-8-rGO-Nafion/GCE), precum și ecuația Randles-Sevcik. De asemenea studiile de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) au permis evidențierea rezistenței la transferul de electroni pentru acești electrozi studiați (în soluție de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

(f) Tot prin voltametrie ciclică, pentru electrozii ZIF-8-rGO-Nafion/GCE (cap. 6) și PEDOT-MB/GCE (cap. 7) s-au estimat parametri electrochimici ai proceselor redox ale analiților studiați (dopamina, respectiv noradrenalina), cum ar fi: diferența între potențialele de pic ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$), potențialul formal standard (E_0') și raportul I_{pa}/I_p . De asemenea s-a studiat influența vitezei de baleiaj și a pH-ului electrolitului asupra oxidării dopaminei, respectiv NA, stabilindu-se în fiecare caz cinetica mecanismului reacției redox (cvasi-reversibil) și valoarea pH la care se obține maximul intensității de curent.

(g) În vederea obținerii valorilor maxime ale parametrilor necesari unei detecții sensibile a anilor, s-au optimizat parametri operaționali, în cazul detecției metalelor grele prin SWV (adică, potențialul de acumulare/depunere, timpul de acumulare, pH-ul electrolitului) la electrodul ZnO-NP-Nafion/GCE (cap. 5), sau viteza de electropolimerizare în cazul detecției NA prin DPV la electrodul PEDOT-MB/GCE (cap. 7).

(h) Pentru caracterizarea din punct de vedere analitic a electrozilor chimic modificat preparați, au fost utilizate metode performante de investigație, adică SWV versiunea cu stripare la electrodul ZnO-NP-Nafion/GCE (cap. 5), SWV la electrodul ZIF-8-rGO-Nafion/GCE (cap. 6), și DPV la electrodul PEDOT-MB/GCE (cap. 7). Din voltamogramele înregistrate la adaosul de diferite concentrații de analit s-au trasat curbele de calibrare, din care s-au estimat parametri analitici: limita de detecție, domeniu liniar și sensibilitate. Pentru toate tipurile de electrozi a fost verificată repetabilitatea, reproductibilitatea detecției analiților, obținându-se valori ale RSD sub 10%, valori acceptate în literatura. În cazul electrozilor ZIF-8-rGO-Nafion/GCE (cap. 6) și PEDOT-MB/GCE

(cap. 7) s-a studiat prezența diferențelor interferențe, posibil prezente în medii biologice naturale (cum ar fi paracetamol, acid citric, K^+ , Na^+ , glucoză – în cazul dopaminei și acid uric, acid ascorbic – în cazul NA). Detecția simultană de analiți a fost investigată cu succes în cazul electrozilor ZnO-NP-Nafion/GCE (cap. 5, metale grele: Pb^{2+} , Cu^{2+}), și ZIF-8-rGO-Nafion/GCE (cap. 6, dopamina, acid citric, paracetamol).

(I) Toți electrozii preparați și studiați au confirmat că pot fi utilizați cu limite de detecție suficient de mici, în detecția de metale grele din ape de foraj, electrodul ZnO-NP-Nafion/GCE (cap. 5), de dopamină și noradrenalină din preparate farmaceutice la electrodul ZIF-8-rGO-Nafion/GCE (cap. 6) și, respectiv, PEDOT-MB/GCE (cap. 7). În toate cazurile s-a folosit metoda adaosului standard pentru a evita efectul de matrice, în cazul măsurătorilor în probe reale complexe. Rezultatele au fost în concordanță cu cele obținute prin metoda standard (în cazul apelor de foraj) sau cu cele declarate de producător, în cazul produselor farmaceutice (cu grade de regăsire între 93 și 112%).

Valorificare rezultatelor

Articole

1. **Belcovici A.**, Fort I. C., Mureșan L. E., Perhaița I., Borodi G., Turdean G. L., Zinc oxide nanostructured platform for electrochemical detection of heavy metals, *Electroanalysis*, **2023**, 35, e202200395, <https://doi.org/10.1002/elan.202200395>; **IF/2024: 2.3, quartila Q3**
2. I. Perhaița, L.E. Mureșan, **A. Belcovici**, A. Popa, G. Borodi, A. Mesaroș, and L. Barbu Tudoran, “Influence of different additives on the morphology, defect state and luminescence of ZnO nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2024**, 684, 133102. doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.133102; **IF/2024: 5.4, quartila Q1**
3. **Belcovici A.**, Tocco D., Fratini E., Salis A., Turdean G. L., Composite material based on ZIF-8, reduced graphene oxide, and Nafion as electrode modifier for dopamine electrooxidation, *Microchemical Journal*, **2025**, 216, 114769, DOI: 10.1016/j.microc.2025.114769; WOS:001555663400002; **IF/2024: 5.1, quartila Q1**
1. **A. Belcovici**, C. I. Fort, G. L. Turdean, Highly sensitive determination of noradrenaline at a Methylene Blue–PEDOT modified glassy carbon electrode, **2026**, manuscris trimis spre publicare.

Comunicari stiintifice la manifestari nationale si internationale

1. Cotolan N., **Belcovic A.**, Turdean G. L., Determination of noradrenaline using a conductive polymer based on a modified electrode, Electrochemistry for Nano & Nano for Electrochemistry Elecnano9 – November 23 - 24, 2020, Paris, France, (prezentare orală).
2. **Belcovic A.**, Muresan L. E., Perhaita I. M., Turdean G. L., Heavy metals electrochemical detection using zinc oxide nanoparticles, ISE Regional Meeting, Praga (Czech Republic), 15-19 August **2022**, (oral presentation).
3. **Belcovic A.**, Fort I. C., Mureșan L. E., Perhaița I., Borodi G., Turdean G. L., *Electrochemical detection of lead at zinc oxide nanostructure-based modified electrode*, 28th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, University of Szeged, Szeged (Hungary), 14-15 November **2022**, (poster presentation).
4. **Belcovic A.**, Carmen Ioana Fort, Nicoleta Cotolan, Graziella Liana Turdean, *Nanostructured-based chemically modified electrode for heavy metals detection in water*, Water and Wastewater Treatment in the Industry 2023- Challenges of circular water management, Ernő Soós Research and Development Center, Zalakaros (Hungary), 18-19 October **2023**, (oral presentation).
5. **Belcovic A.**, Davide Tocco, Andrea Salis, Graziella Liana Turdean, *Metal-organic frameworks as electrode's modifier for dopamine detection*, 30th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, ISAEP 2024, Szeged, Hungary, 7 - 8 October **2024**.
6. **Belcovic A.**, Fort C. I., Cotolan N., Turdean G. L., *Sustainable water management: clean water using chemically modified electrodes for heavy metal detection*, XII International Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty (Kazakhstan), 4-6 December **2024** (oral presentation).

Contracte

Membru în echipa de execuție a contractului de cercetare oferit de Ministerului Cercetării, Inovării și Digitalizării, CCCDI - UEFISCDI, Programul PNCDI III, proiect numărul PN-III-P2-2.1-PED 2021-2421 .

Bibliografie selectiva:

- [1] A. T. Le, S.-Y. Pung, S. Sreekantan, A. Matsuda, and D. P. Huynh, "Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles", *Heliyon*, **2019**, 5, 1440. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.
- [2] G. Padmalaya, B. S. Sreeja, P. Senthil Kumar, and M. Arivanandhan, "Chitosan anchored zinc oxide nanocomposite as modified electrochemical sensor for the detection of Cd(II)

- ions”, *Desalin. and Water Treat.*, **2017**, *97*, 295–303. doi: 10.5004/dwt.2017.21612.
- [3] M. Nie, S. Lu, D. Lei, C. Yang, and Z. Zhao, “Rapid Synthesis of ZIF-8 Nanocrystals for Electrochemical Detection of Dopamine”, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, H952–H957. doi: 10.1149/2.1521713jes.
- [4] A. Galvan and T. Wichmann, “Pathophysiology of Parkinsonism”, *Clinical Neurophysiology*, **2008**, *119*, 1459–1474. doi: 10.1016/j.clinph.2008.03.017.
- [5] M. Taei and M. S. Jamshidi, “A voltammetric sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, noradrenaline, acetaminophen and tryptophan”, *Microchem. J.*, **2017**, *130*, 108–115. doi: 10.1016/j.microc.2016.08.011.
- [6] A. Moutcine, C. Laghlimi, Y. Ziat, M. A. Smaini, S. E. El Qouatli, M. Hammi, and A. Chtaini, “Preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection toward Cd (II) and Hg(II) of a phosphate/zinc oxide modified carbon paste electrode”, *Inorg. Chem. Commun.*, **2020**, *116*, 107911. doi: 10.1016/j.inoche.2020.107911.
- 7] G. A. Edwards, A. J. Bergren, and M. D. Porter, “Chemically Modified Electrodes”, in “Handbook of Electrochemistry”, C. G. Zoski (ed.), Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, **2007**, 295-327.
- [8] R. A. Durst, A. J. Baumner, R. W. Murray, R. P. Buck, and C. P. Andrieux, “Chemically modified electrodes: recommended terminology and definitions” *Pure & Appl. Chem.*, **1997**, *69*, 1317-1323.
- [45] A. Belcovi, C. I. Fort, L. E. Mureşan, I. Perhaită, G. Borodi, and G. L. Turdean, “Zinc oxide nanostructured platform for electrochemical detection of heavy metals,” *Electroanalysis*, **2023**, *35*, 323–335. doi: 10.1002/elan.202200395.
- [47] W. Zhang, Y. Xu, and X. Zou, “ZnO-RGO modified electrode coupled to microwave digestion for determination of trace cadmium and lead in six species fish”, *Analytical Methods*, **2017**. doi: 10.1039/C7AY01574G.
- [48] A. Karim, M. Yasser, A. Ahmad, H. Natsir, A.W. Wahab, St. Fauziah, P. Taba, I. Pratama, Rosalin, A. Rajab, A.N.F. Abubakar, T.W. Putri, R. Munadi, A.F. Majid, A. Nur, Fadliah, A. Rifai, and M. Syahrur, “A review: Progress and trend advantage of dopamine

- electrochemical sensor,” *J. Electroanal. Chem.*, **2024**, *959*, 118157. doi: 10.1016/j.jelechem.2024.118157.
- [58] I. Perhația, L.E. Mureșan, A. Belcovici, A. Popa, G. Borodi, A. Mesaroș, and L. Barbu Tudoran, “Influence of different additives on the morphology, defect state and luminescence of ZnO nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2024**, *684*, 133102. doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.133102.
- [63] A. Belcovici, D. Tocco, E. Fratini, A. Salis, and G.L. Turdean, “Composite material based on ZIF-8, reduced graphene oxide, and Nafion as electrode modifier for dopamine electrooxidation”, *Microchemical J.*, **2025**, *216*, 114769. doi: 10.1016/j.microc.2025.114769.