



Universitatea Babeş-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică



Teză de doctorat

**Electrozi modificați cu nanomateriale pentru aplicații
biomedicale și de protecție a mediului**

-Rezumat-

Conducător doctorat,
Prof. Dr. Liana Maria MUREȘAN

Doctorand,
Aglaia Raluca DEAC

Cluj Napoca
2017

Universitatea Babeş-Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Aglaia Raluca DEAC

Electrozi modificați cu nanomateriale pentru aplicații biomedicale și de protecție a mediului

-Rezumat-

Comisia de doctorat:

Președinte:

Prof. Dr. Tiberiu FRENTIU

Universitatea Babeş-Bolyai, Facultatea de Chimie și
Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

Conducător științific:

Prof. Dr. Liana Maria Mureșan

Universitatea Babeş-Bolyai, Facultatea de
Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

Referenți:

Prof. Dr. Robert Sandulescu

UMF Cluj Napoca

Prof. Dr. Ing. Nicolae Vaszilcsin

Universitatea Politehnică Timișoara

Conf. Dr. Ing. Graziella Turdean

Universitatea Babeş-Bolyai, Facultatea de
Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

Cuprins

Cuprins	7
Introducere	10
Obiectivele tezei	14
Partea I Studiu de literatură	
Capitolul 1 Xerogeluri de carbon	16
1.1. Aspecte generale	16
1.2. Metoda sol-gel de sinteză a nanomaterialelor	19
1.3. Doparea: procesul de îmbunătățire a proprietăților xerogelurilor	27
1.4. Proprietățile xerogelurilor	28
1.5. Aplicații ale xerogelurilor de carbon	30
1.6. Electrozi modificați cu xerogeluri de carbon:	32
1.6.1 Obținerea materialelor de electrod modificate	32
1.6.2 Cerneală conductivă pe bază de xerogeluri dopate cu metale	34
1.7. Metode de caracterizare a electrozilor modificați	40
1.7.1. Metode electrochimice	41
1.7.1.1 Voltametria ciclică	40
1.7.1.2 Voltametria de stripare de undă pătrată	43
1.7.1.3 Spectroscopia de impedanță electrochimică	44
1.7.2. Metode de analiză morfo-structurală	46
1.7.2.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	46
1.7.2.2. Microscopia electronică de transmisie (TEM)	47
1.7.3. Difuzia dinamică a luminii (DLS)	49
1.7.4. Măsurarea vâscozității	51
1.7.5. Măsurarea tensiunii superficiale	52
1.8. Concluzii	53
Capitolul 2. Electrozi modificați pe bază de hemină pentru detecția H ₂ O ₂	54
2.1. Hemina-catalizator pseudo-enzimatic	54
2.2. Electrozi modificați cu grafene și hemină	56

2.2.1 Grafene: Aspecte generale	56
2.2.2 Metode de preparare	59
2.2.3 Proprietățile grafenelor	61
2.2.4 Aplicații ale grafenelor	62
2.2.5 Electrozi modificați cu grafene	63
2.3 Electrozi modificați cu compuși melaminici și hemină	64
2.3.1 Dendrimeri: Aspecte generale	64
2.3.2 Dendrimeri melaminici	67
2.3.3 Electrozi modificați cu dendrimeri	69
2.4 Concluzii	72
Partea a-2-a Contribuții personale	
Capitolul 3. Electrozi modificați cu xerogeluri de carbon dopate cu Bi	74
3.1. Sinteza materialelor de electrod	74
3.2. Caracterizare morfo – structurală a BiCXe-CPE	76
3.3. Electrocul cărbune pastă pentru detecția ionilor de Cd ²⁺ și Pb ²⁺	77
3.3.1. Prepararea electrodului BiCXe-CPE	77
3.3.2. Caracterizare electrochimică a electrodului BiCXe-CPE prin voltametrie ciclică și de undă pătrată	79
3.3.3. Detecția ionilor de Cd ²⁺ cu electrodul BiCXe-CPE	83
3.3.4. Studiul interferențelor la electrodul BiCXe-CPE	86
3.3.5. Detecția Pb ²⁺ cu electrodul de BiCXe-CPE	88
3.4. Concluzii	93
Capitolul 4. Electrozi serigrafiați pe bază de xerogeluri de carbon dopate cu Bi	94
4.1 Prepararea cernelii conductoare	94
4.2 Caracterizarea cernelii	98
4.3 Teste pe hârtie fotografică	106
4.4 Teste electrochimice preliminare	107
4.5 Concluzii	107
Capitolul 5. Electrozi modificați pe bază de hemină pentru detecția H ₂ O ₂	109
5.1 Electrozi modificați pe bază de grafene și hemină	110
5.1.1 Prepararea electrozilor	111

5.1.2 Caracterizarea electrozilor modificați	113
5.1.3 Determinarea H ₂ O ₂ cu electrozii modificați G/rGO/polyHm	123
5.1.3.1 Determinarea concentrației H ₂ O ₂ dintr-o probă reală	127
5.2. Concluzii	128
5.3. Electrozi modificați cu compuși melaminici și hemină	128
5.3.1 Condiții experimentale	128
5.3.2 Prepararea electrozilor modificați	130
5.3.3 Metode de caracterizare a electrozilor modificați	131
5.3.3.1 Analiza FT-IR	131
5.3.3.2 Metode electrochimice	133
5.3.4 Detecția amperometrică a H ₂ O ₂	140
5.4. Concluzii	144
6. Concluzii și perspective	145
7. Bibliografie	147
8. Activitate științifică	164

Cuvinte cheie: electrozi modificați; proces sol - gel; xerogel de carbon impregnat cu bismut; metale grele; reducere apă oxigenată; hemină; compuși melaminici; grafene.

Introducere

Detecția ionilor metalelor grele are o importanță aparte, datorită toxicității acestora, a impactului negativ exercitat asupra calității mediului și datorită prezenței crescute [Wang J., 2005]. În acest context, este necesară dezvoltarea de noi dispozitive și metode ieftine, eficiente pentru evaluarea rapidă a urmelor de metale grele din diferite sisteme [Aragay G., Merkoci A., 2012], [Wang J., 2005] [Rodrigues J.A., et al., 2011].

O altă problemă abordată și dezvoltată în cadrul tezei este detecția amperometrică a apei oxigenate utilizând electrozi pe bază de hemină.

Pe scurt, originalitatea cercetării de față constă în prepararea și testarea electrochimică a unor noi electrozi modificați pe bază de: (i) xerogeluri de carbon dopate cu bismut, pentru detecția unor metale grele precum Cd^{2+} și Pb^{2+} din soluții apoase, ca o alternativă ecologică și mai ieftină la electrozii de Hg; (ii) grafene și hemină (iii) hemină și compuși melaminici, cu scopul de a realiza dispozitive sensibile pentru detecția H_2O_2 .

Lucrarea este structurată în două părți. Prima parte, este intitulată “Studiu de literatură” și cuprinde la rândul ei 2 capitole după cum urmează.

Capitolul 1 “Electrozi modificați pe bază de xerogeluri de carbon”, prezintă cele mai importante date bibliografice în legătură cu aceste materiale, într-o abordare specifică.

Cel de-al doilea capitol intitulat “Electrozi modificați pe bază de hemină pentru detecția H_2O_2 ”, cuprinde la rândul său alte două subcapitole: (i) “electrozi modificați pe bază de grafene și hemină” și cel de-al doilea subcapitol, (ii) „electrozi modificați pe bază de compuși melaminici și hemină”. Această secțiune prezintă noțiuni introductive despre catalizatorul pseudo-enzimatic specificat în titlul capitolului, utilizat pentru detecția apei oxigenate, abordează noțiuni generale despre grafene - materiale inovative, despre compușii melaminici, precum și ultimele noutăți în ceea ce privește electrozii modificați cu aceste materiale.

Partea a 2-a, cea de contribuții personale prezintă cercetările proprii întreprinse în anii de doctorat și este structurată de asemenea în trei capitole.

Capitolul 3 al lucrării, intitulat “Electrozi modificați cu xerogeluri de carbon dopate cu Bi” prezintă rezultatele experimentale obținute cu xerogelul de carbon dopat/nedopat ca material modifier pentru construcția senzorilor cu aplicații în detecția metalelor grele, iar capitolul 4 prezintă rezultatele obținute cu același material folosit și în capitolul anterior, testat însă sub o altă

formă, o cerneală conductoare. Cercetările pe acest subiect sunt la început, ideile urmând să se materializeze în viitorul apropiat, împreună cu echipa de cercetători de la Institutul de Știința Materialelor din Barcelona (ICMAB).

Capitolul 5, intitulat “Electrozi modificați pe bază de hemină pentru detecția H_2O_2 ” este împărțit în două subcapitole: (i) “Electrozi modificați pe bază de grafene” și (ii) “Electrozi modificați cu compuși melaminici”. Ambele capitole fac referire la cele trei tipuri de electrozi asupra cărora s-a lucrat în timpul cercetării, punând la dispoziție o prezentare amplă a metodologiei de laborator, a celei de prelucrare a datelor și o sinteză a rezultatelor obținute.

Teza se încheie cu prezentarea concluziilor generale, urmate de perspective și activitatea științifică a subsemnatei.

Rezultatele obținute reprezintă doar o introducere în studiul acestor materiale de interes electrochimic, studiu care trebuie continuat și aprofundat pentru lărgirea ariei de cunoaștere atât a cercetării experimentale, cât și a dezvoltării teoretice. Un alt scop al acestei lucrări, este acela de a prezenta perspectivele pe care aceste materiale le pot atinge și ceea ce pot ele oferi ca noutate în electrochimia materialelor.

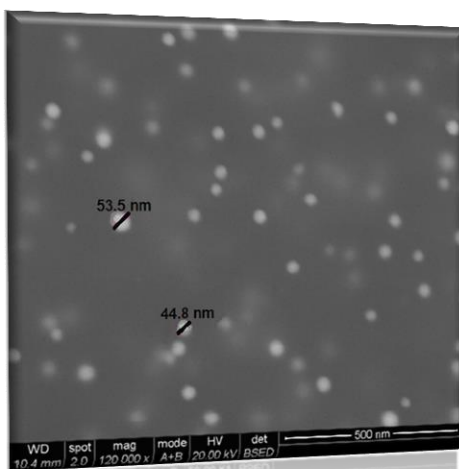
Această teză este o abordare multi-disciplinară ce vizează nanomaterialele, tehnicile de investigare morfo-structurale și senzorii cu potențial mare de aplicare în protecția mediului și sănătate. Acest lucru face ca țara noastră să fie înrolată într-o direcție nouă de cercetare, de interes European: înlocuirea electrodului de mercur pentru aplicații senzoriale, cu materiale compozite de electrod netoxice, pe bază de bismut [Svancara I., 2010], precum și realizarea unor senzori pentru detecția apei oxigenate, ce reprezintă un compus cheie în medicină, în terapiile oxidative, detoxifierea organismului etc.

Capitolul 3. Electrozi modificați cu xerogeluri de carbon dopate cu Bi^{3+}

3.1. Sinteza materialelor de electrod

Procesul de obținere a xerogelurilor de carbon dopate, prin intermediul procesului sol-gel, include: **prepararea solului:** proces bazat pe reacția de policondensare a rezorcinolului cu formaldehida (F) în prezența catalizatorului bazic NH_4OH și a glicerolului formal și **maturarea solului (gelifierea):** în etuvă 60°C , 3 zile, în recipiente de sticlă închise ermetic. Acest proces este urmat de **doparea gelului RF** rezultat cu sarea de Bi^{3+} ; **spălarea gelului:** în acid acetic; **uscarea** în condiții ambientale (la temperatura camerei) și **tratamentul termic:** piroliza ($550^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{Ar}$ - în atmosferă inertă).

3.2. Caracterizare morfo – structurală



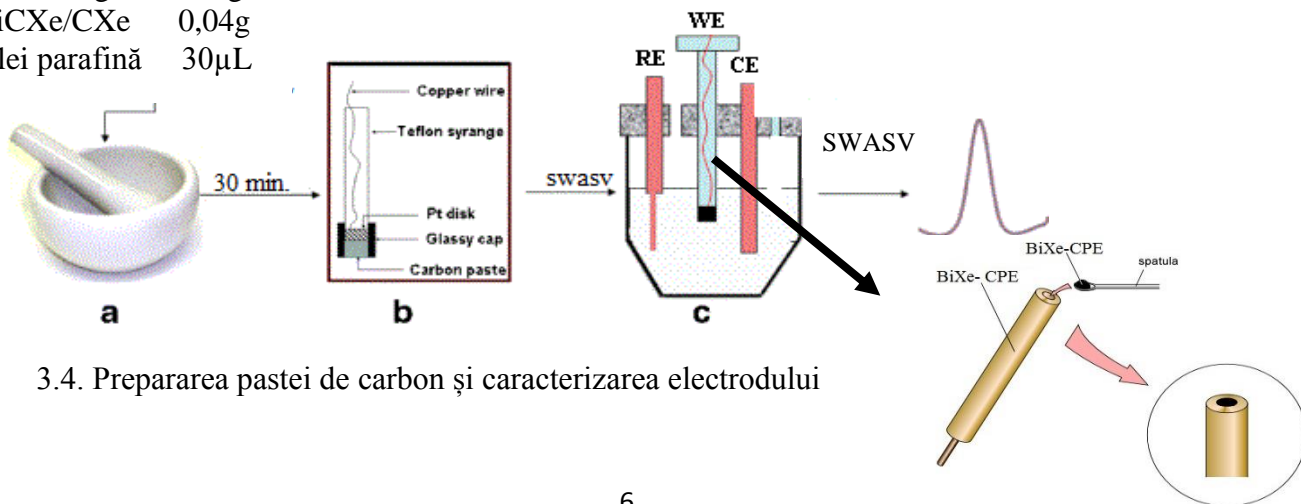
Investigațiile SEM efectuate pe xerogelul de C dopat cu $\text{Bi}(\text{BiCXe})$ dezvăluie prezența nanoparticulelor sferice de bismut cu o medie a diametrului în jurul valorii de 50 nm, dispersate uniform în structura materialului poros (figura 3.2).

Figura 3.2. Imaginea SEM a xerogelului de carbon impregnat cu bismut (BiCXe-CPE)

3.3. Electrozul cărbune pastă pentru detecția ionilor Cd^{2+} și Pb^{2+}

3.3.1. Prepararea electrodului BiCXe-CPE

Pudră de grafit 0,02g
 BiCXe/CXe 0,04g
Ulei parafină 30 μL



3.4. Prepararea pastei de carbon și caracterizarea electrodului

Atât electrozii fabricați din pastă de carbon nedopată- CXe-CPE (*blank*) cât și electrozii din pastă de carbon dopată cu bismut- BiCXe-CPE au fost preparați astfel: pudra de grafit (0.02 g), CXe sau BiCXe-CPE (0.04 g) și uleiul de parafină (30 μ L) au fost amestecate cu grijă într-un mojar, până la omogenizare completă, timp de 30 min. Pastele astfel obținute au fost introduse într-un suport cilindric, suprafața electrodului putând fi astfel lustruită, pe o hârtie albă, și reînnoită cu una proaspătă după fiecare experiment. Electrocul astfel obținut a fost utilizat fără nici un pretratament chimic sau electrochimic.

3.3.2. Caracterizarea electrochimică a electrodului BiCXe-CPE prin voltametrie ciclică și de undă pătrată

Voltamogramele ciclice înregistrate pentru electrocul de BiCXe-CPE comparate cu cele obținute pentru electrocul de CXe-CPE, prezintă o pereche de picuri foarte bine definite atribuite procesului redox, demonstrând totodată și absența Bi^{3+} la xerogelurile nedopate respectiv prezența Bi^{3+} la xerogelurile dopate, în matricea compozitului. De asemenea și curentul de fond se poate observa a fi mai mare în cazul electrodului BiCXe-CPE decât în cazul electrodului CXe-CPE, ceea ce dovedește proprietățile conductive ale matricii gazdă BiCXe-CPE sau poate fi vorba despre diferențe importante între porozitățile celor două materiale [Fort C.I. *et al.*, 2013]. Comportamentul redox al BiCXe-CPE este reprezentat de un proces cvasi-reversibil care la $v = 50$,V/s este plasat la potențialul de -0.05 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat} (oxidare), respectiv -0.58 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat} (reducere), cu o separație de pic (ΔE , care se definește ca diferența dintre potențialele picurilor anodice și catodice) a cărei valoare este 0.53 V și raportul dintre curenții picului anodic și a picului catodic $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1.78$. Un comportament redox similar al BiCXe-CPE a fost observat și în cazul voltamogramelor de undă pătrată, unde oxidarea anodică poate fi observată mult mai bine, oxidarea picului bismutului fiind plasată la potențialul de -0.12 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat} , (figura 3.7 B).

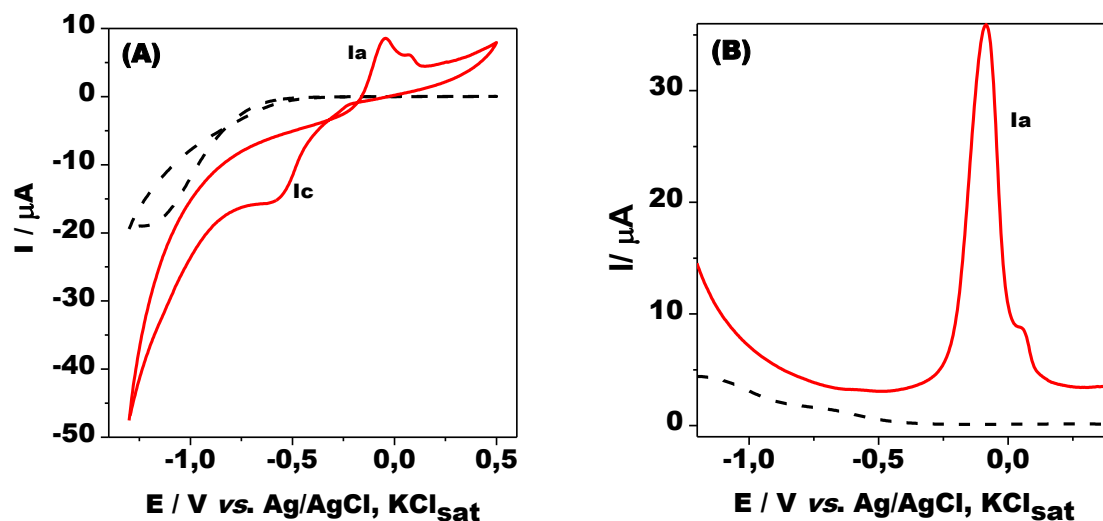


Figura 3.7. Voltamogramele ciclice (A) și de undă pătrată (B) pentru CXe-CPE (linie întreruptă) și BiCXe-CPE (linie continuă). Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M tampon acetat (pH 4.5); frecvență, 25 Hz; amplitudine, 0.05 V; pas al potențialului, 0.004 V; potențial de start, -1.2 V; echilibrare, 10 s fără agitare

3.3.3. Detectia ionilor de Cd^{2+} cu electrodul BiCXe-CPE

În continuare electrodul BiCXe-CPE a fost examinat, înregistrându-se SWASVs în prezența ionilor de Cd^{2+} (figura 3.9). Voltamogramele înregistrate prezintă un semnal bine definit, nedistorsionat, atât pentru picurile specifice Cd^{2+} , cât și pentru Bi^{3+} , cu potențialele plasate la valoarea de -0.750 V, respectiv -0.12 V vs Ag/AgCl, KCl_{sat} ; aceste valori se află în concordanță cu cele raportate de alți autori [Hocevar S.B. et al., 2005]. Odată cu creșterea concentrației ionilor de Cd^{2+} la 20 μM , potențialul picurilor specifice pentru Cd^{2+} și Bi^{3+} , este mutat spre valori mult mai pozitive, -0.665 V ($\Delta E = 0.085$ V), respectiv -0.063 V vs Ag/AgCl, KCl_{sat} ($\Delta E = 0.039$ V). a fost studiată influența timpului de depunere a 2 μM Cd^{2+} între 30-360 s asupra curentului de răspuns. În detaliul figurii 3.9 se poate observa o dependență liniară a intensității curentului în funcție de timpul de depunere, cu panta de $1.6 \cdot 10^{-2} \pm 0.02 \cdot 10^{-2} \mu\text{A/s}$ ($R = 0.9994$, $n = 7$). Prin urmare a fost ales un timp de depunere a ionilor metalici de 120 s, compromis între sensibilitate și durata totală a experimentului.

Detectia ionilor de Cd^{2+} înregistrată prin SWASVs în domeniul cuprins între 0-30 μM Cd^{2+} (figura 3.10.) permite obținerea unei curbe de calibrare corespunzătoare (figura 3.10 B). Domeniul liniar este 0 - 3 μM Cd^{2+} (figura 3.10. B în detaliu) cu o pantă de 17.39 ± 0.07 A/M ($R = 0.99983$, $n = 21$ puncte). Limita de detecție obținută (LOD) a fost 0.045 $\mu\text{M/L}$ (sau 5 $\mu\text{g/L}$) (raport semnal/zgomot = 3).

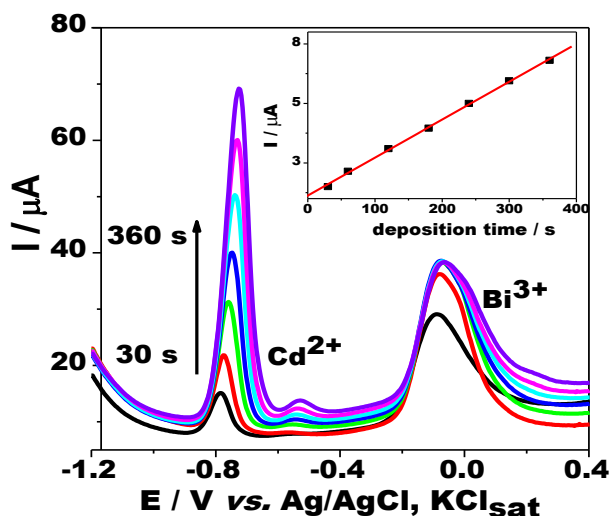


Figura 3.9. SWASVs pentru $20 \mu\text{M Cd}^{2+}$ utilizând electrodul BiCXe-CPE pentru timpi diferiți de depunere. În detaliu se poate observa dependența curentului de pic de timpul de depunere. Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M tampon acetat (pH 4.5); frecvență, 25 Hz; amplitudine, 0.05 V; pas al potențialului, 0.004 V; potențialul de start, -1.2 V; potențialul de depunere -1.2 V; timpul de depunere, 30 s to 360s sub agitare continuă la 500 rpm; echilibrare, 10 s fără agitare; condiționare electrod (potențial de curățare), +0.3 V; durată, 30 s sub condiții de agitare continuă la 500 rpm

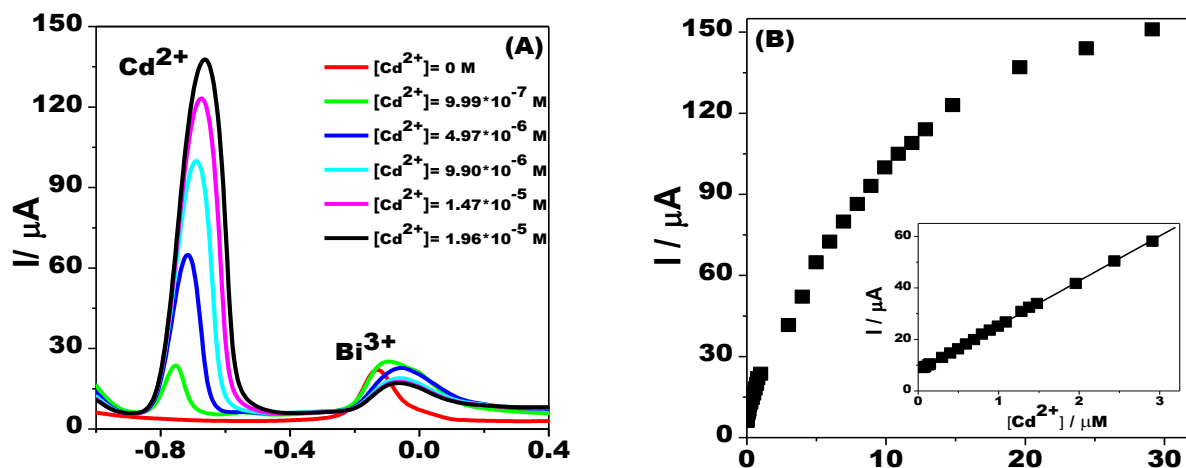


Figura 3.10. SWASVs înregistrate cu BiXe-CPE pentru detecția ionilor de Cd^{2+} (A) și curba de calibrare corespunzătoare (B). Condiții experimentale: vezi figura 3.9.

Valoarea LOD este situată sub nivelul maxim de contaminant permis în apa de băut, valoare cerută și impusă de legislația EU și USA [US Environmental Protection Agency] [Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998].

Una dintre cele mai importante caracteristici de performanță a acestui senzor este reproductibilitatea, exprimată ca deviația standard (RSD) a curentului de pic sau a potențialului de

pic. În cazul efectuării a 3 măsurători succesive pentru $2 \mu\text{M Cd}^{2+}$ cu BiCXe-CPE în 0.1 M tampon acetat pH 4.5, media intensității de pic este $2.66 \cdot 10^{-5} \pm 8.38 \cdot 10^{-8} \text{ A}$, cu RSD de 0.31%, respectiv media potențialului de pic $-0.753 \pm 0.006 \text{ V vs Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$, cu RSD of 0.8%. Valorile RSD obținute indică o bună reproductibilitate a senzorului fabricat, recomandând electrodul BiCXe-CPE ca senzor pentru detecția Cd^{2+} .

3.3.4. Determinarea simultană a ionilor de Cd^{2+} , Pb^{2+} cu BiCXe-CPE

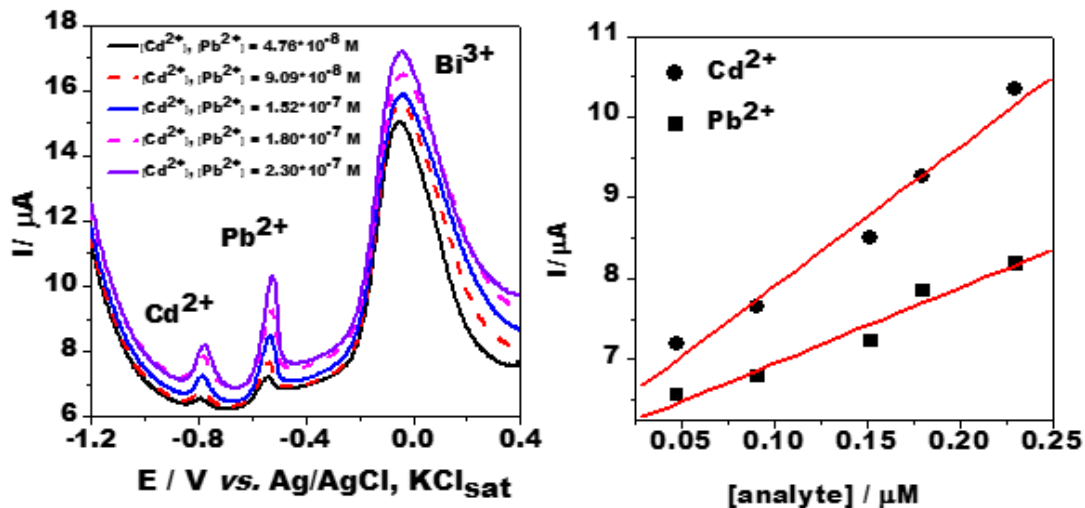


Figura 3.12. SWASVs pentru concentrații crescătoare de Cd^{2+} și Pb^{2+} (A) și curbele de calibrare corespunzătoare (B) pentru electrodul BiCXe-CPE. Condiții experimentale: potențial de start, $-1.3 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$; timp de depunere 120 s sub agitare continuă; alte condiții: vezi figura 3.9.

Din curbele de calibrare pentru ioni de Cd^{2+} și Pb^{2+} (figura 3.12 B) sensibilitățile calculate sunt: $9.36 \pm 1.13 \text{ A/M}$ pentru Cd^{2+} ($R = 0.980$, $n = 5$) și $17.31 \pm 1.68 \text{ A/M}$ pentru Pb^{2+} ($R = 0.986$, $n = 5$). Electrocul de BiCXe-CPE a fost suficient de selectiv pentru detecția ionilor de Pb^{2+} , așadar acesta poate fi aplicat nu numai în determinarea individuală a ionilor de Cd^{2+} , ci și în determinarea simultană a ionilor de Cd^{2+} și Pb^{2+} [Deac A.R. et al., 2015].

3.3.5. Detecția ionilor de Pb^{2+} cu electrodul BiCXe-CPE

După cum era de așteptat, curentul de pic atribuit ionilor de Pb^{2+} crește liniar în momentul în care potențialul de depunere este mărit de la -0.9 la $-1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$, așa cum este arătat în figura 3.13 B, respectând o dependență descrisă de ecuația: $I/\text{A} = (10.7 \cdot 10^{-6} \pm 1.8 \cdot 10^{-6}) - (25.5$

$10^{-6} \pm 1.53 \cdot 10^{-6}$) E_{dep}/V , $R = 0.9929$, $n = 6$. Pentru obținerea unei intensități maxime de pic în detecția ionilor de Pb^{2+} a fost aplicat un potențial de depunere de $-1.3 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$ în experimentele ulterioare.

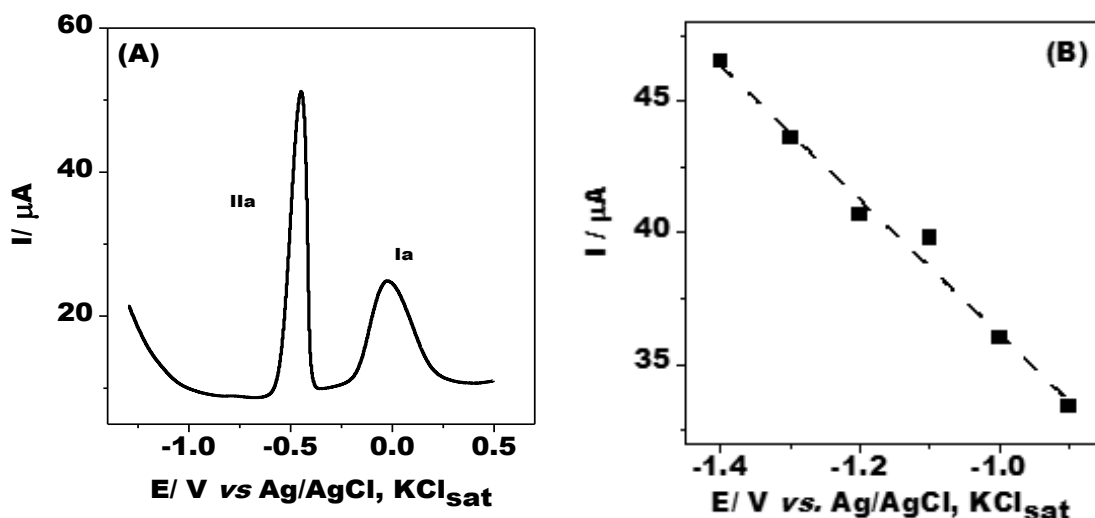


Figura 3.13 SWASV pentru detecția ionilor de Pb^{2+} cu electrodul BiCXe-CPE (A) și influența potențialului de depunere pentru detecția a $2 \mu\text{M Pb}^{2+}$ cu electrodul BiCXe-CPE prin SWASVs (B). Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M tampon acetat (pH 4.5); potențial de start, $-1.3 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$; frecvență, 25 Hz; amplitudine, 0.05 V; pas al potențialului, 0.004 V; potențial depunere $-0.9 \text{ to } -1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$; timp depunere, 120 s sub agitare continuă la 500 rpm; echilibrare, 10 s fără agitare; conditionare electrod, $+0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$, durată, 30 s sub agitare continuă la 500 rpm

După cum se poate observa în figura 3.14, este prezentată o dependență liniară a curentului de pic la intervale de timp de acumulare mai mici decât 200 s, având o valoare a pantei de 200 nA/s ($R = 0.999$, $n = 5$), demonstrând o selectivitate mai ridicată decât cea obținută în cazul electrozilor de argint fabricați dintr-un compact disc inscriptibil (ACD), în cazul căruia a fost raportată o pantă cu o valoare de 180 nA/s ($R^2 = 0.998$) [Honeychurch K.C., 2013]. În cazul aplicării unui timp de acumulare mai mare decât 200 s, este observată o nivelare treptată la 500 s a intensității curentului de pic datorată probabil saturației care se produce la suprafața electrodului [Li D. et al., 2010].

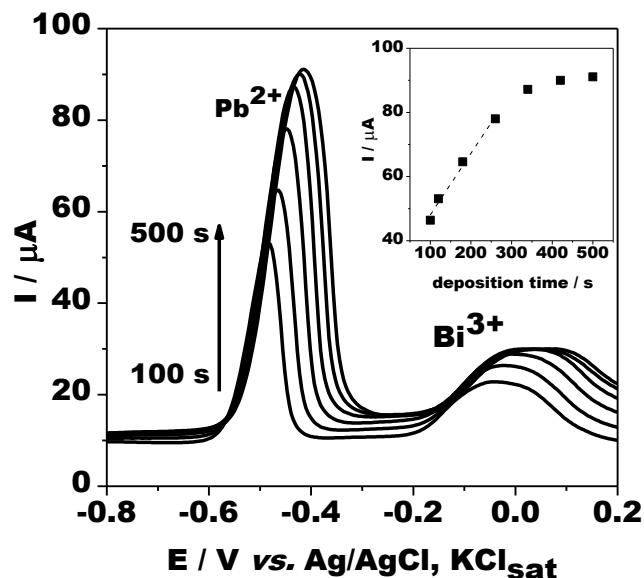


Figura 3.14. Influența timpului de acumulare în detecția prin SWASV a 2 μM Pb^{2+} cu electrodul de BiCXe-CPE. În detaliu: Dependența intensității curentului de pic al Pb^{2+} vs. timpul de depunere. Condiții experimentale: vezi figura 3.13

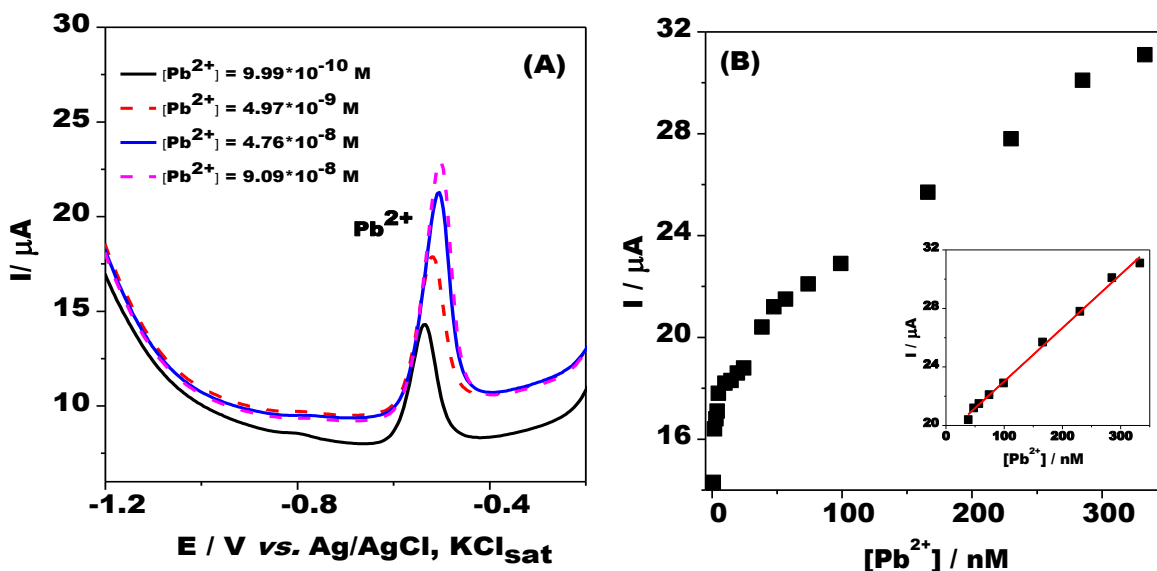


Figura 3.15 SWASVs pentru determinarea ionilor de Pb^{2+} cu electrodul de BiCXe-CPE(A) și curba de calibrare corespunzătoare (B). Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M tampon acetat (pH 4); potențial de start, -1.3 V vs. $Ag/AgCl, KCl_{sat}$; frecvență, 25 Hz; amplitudine, 0.05 V; pas al potențialului, 0.004 V; potențial de depunere -1.3 V vs. $Ag/AgCl, KCl_{sat}$; timp de depunere, 120 s sub agitare continuă la 500 rpm; echilibrare, 10 s fără agitare; condiționarea electrodului ,+0.3 V vs. $Ag/AgCl, KCl_{sat}$, durată, 20 s sub condiții de agitare la 500 rpm

Tabelul 3.1 Parametrii analitici pentru detecția ionilor de Pb^{2+} cu BiCXe-CPE. Condiții experimentale: vezi fig 3.15

Domeniul liniar Nm	Sensibilitate A/M	LOD / M	LOD/μl	R/n
$2 \cdot 10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-9}$	453.06 ± 59.96	$8.81 \cdot 10^{-10}$	0.18	0.9829 /6
$5 \cdot 10^{-9} \div 2.5 \cdot 10^{-8}$	49.66 ± 4.63	$4.28 \cdot 10^{-9}$	0.88	0.9872 /5
$2.5 \cdot 10^{-8} \div 3.5 \cdot 10^{-7}$	37.95 ± 1.56	$4.12 \cdot 10^{-8}$	8.55	0.9933/10

* LOD calculat după formula $3 \cdot SD/panta$; panta ecuației $I/A = a + b [Pb^{2+}]/M$

Voltamogramele SWASV înregistrate pentru diferite concentrații de ioni metalici Pb^{2+} în condițiile experimentale optime stabilite, prezintă o formă a picului foarte bine definită, pic care corespunde oxidării $Pb(0)$ acumulat pe suprafața electrodului BiCXe-CPE (figura 3.15 A). Curba de calibrare rezultată are un domeniu liniar între $2 \cdot 10^{-9}$ și $5 \cdot 10^{-9}$ M Pb^{2+} , descris de ecuația $I/A = (1.54 \cdot 10^{-5} \pm 2.19 \cdot 10^{-7}) + (453.06 \pm 59.96) [Pb^{2+}]/M$ ($R = 0.9829$, $n = 6$) (figura 3.15 B și detaliu).

Limita de detecție estimată, pentru raportul semnal/zgomot= 3 a fost $0.18 \mu g/l Pb^{2+}$. Această valoare este mult mai mică decât $1.3 \mu g/l Pb^{2+}$, valoare obținută pentru un electrod similar, mai exact un electrod din cărbune vitros (sticlos) modificat cu xerogeluri de carbon pe bază de bismut și Nafion (GC/Bi-xerogel/Nafion) utilizat de Dimovasilis și Prodromidis [Dimovasilis P.A., Prodromidis M.I., 2013].

Capitolul 4. Electrozi serigrafiați pe bază de xerogeluri de carbon dopate cu Bi^{3+}

Această parte a lucrării este destinată experimentelor axate pe realizarea unei cerneli care să poată fi utilizată la prepararea unor electrozi serigrafiați.

4.2. Caracterizarea cernelii

Pentru studiul caracteristicilor soluțiilor preparate în vederea imprimării s-au luat în considerare mai multe eșantioane, de diferite compoziții prezentate în tabelul 4.2.

Tabel 4.2. Soluțiile analizate și concentrațiile folosite

Proba	Conc (C-Bi) _{CS}	Conc TX-100	Conc IPA	H ₂ O
IK4	0,0021 g / 0,05%	4,10 ml / 36,95%	4,29 ml / 27%	4,5 ml / 36%
IK8	0,012 g / 0,1%	2,69 ml / 24%	5,25 ml / 33%	5,25 ml / 42,9%
IK9	0,0125 g / 0,1%	1,40 ml / 12,9%	5,88 ml / 37%	6,25 ml / 50%
IK11	0,012 g / 0,1%	2,34 ml / 23,3%	5,25 ml / 34,6%	5,37 ml / 42%

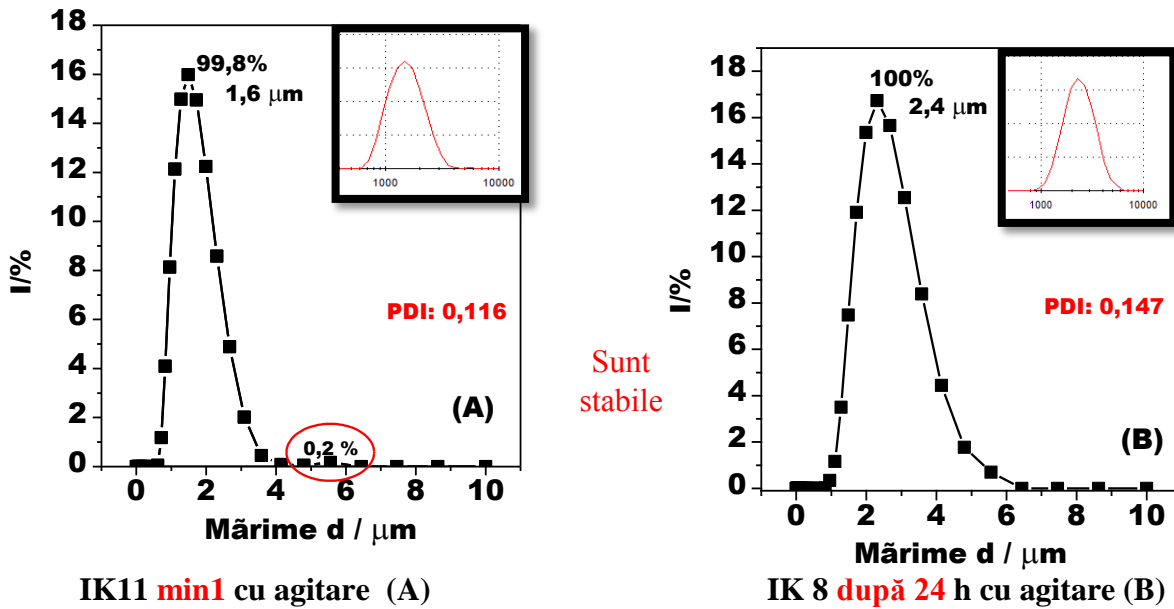


Figura 4.4. DLS pentru stabilirea tipului de sistem monodispers (A) și (B)

Tabel 4.3. Clasificarea sistemelor după gradul de dispersie al particulelor

Sistem	monodispers		polidispers
Tip	Uniform	îngust	Larg
PDI	0.0	0.0-0.1	> 0.4

După cum se poate observa, din figura 4.4. indicele PDI al ambelor soluții testate are o valoare de 0,1. În cazul primului sistem, IK 11 analizată în primul minut, apare o ușoară sedimentare, de 0,2% în care apar particule ale căror dimensiuni variază între 4,5 și 6 μm. Acest aspect este unul caracteristic, se pare, pentru sistemele analizate în primul minut după fabricarea

soluției; acest detaliu a fost observat și în cazul sistemului IK 9 (figura 4.3.); în schimb această soluție este destul de stabilă.

În cazul soluției IK8, soluție analizată după 24 de ore, se constată că aceasta are caracteristicile care permit parcurgerea următoarelor etape pentru fabricarea unui electrod serigrafiat.

Pentru a exprima o valoare corectă a vâscozității s-au efectuat trei măsurători consecutive, pentru aceeași soluție. Astfel s-au obținut următoarele valori ale vâscozității: $\eta = 10$ mPa.s, $\eta = 9,66$ mPa, $\eta = 9,69$ mPa.s. Valoarea finală s-a calculat prin media aritmetică a celor trei măsurători; vâscozitatea media obținută fiind de 9,78 mPa.s.

Pentru început, cerneala cu caracteristicile considerate a fi cele mai bune s-a imprimat pe hârtie fotografică prin serigrafie. În urma efectuării testelor scotch, adeziunea soluției pe hârtia fotografică s-a dovedit a fi bună.

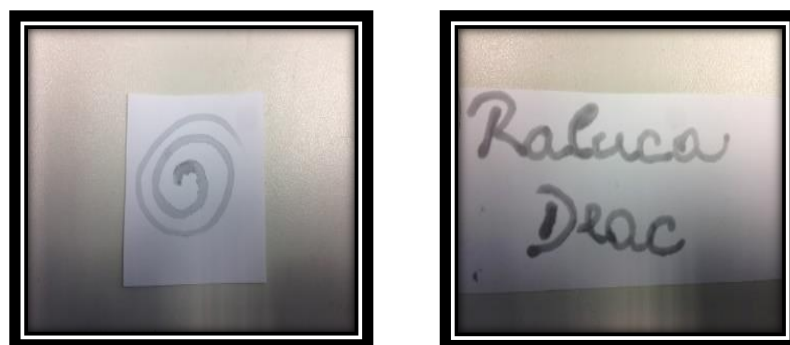


Figura 4.11. Serigrafie manuală pe hârtie

Capitolul 5. Electrozi modificați pe bază de hemină pentru detecția H_2O_2

În acest context, unul din obiectivele tezei a fost obținerea unor electrozi modificați cu hemina, având stabilitate ridicată. Creșterea stabilității s-a realizat în două moduri:

- Prin polimerizarea electrochimică a heminei pe electrod, simultan cu reducerea oxidului de grafene;
- Prin incorporarea heminei într-un dendrimer melaminic.

Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în cele ce urmează.

5.1. Electrozi modificați pe bază de oxid de grafene și hemină

5.1.1. Prepararea electrozilor modificați

A fost preparată o soluție stoc de oxid de grafene GO/TRIS, prin dizolvarea a 10 mg de material solid în 10 ml de soluție 0.05 M TRIS. A fost pregătită și o soluție de 0.5 mM Hm prin dizolvarea unei cantități corespunzătoare de hemină în soluție de 0.05 M TRIS.

Modificarea electrodului G/rGO/polyHm implică o procedură ce are la bază două etape: *drop-casting-ul* constă în depunerea pe suprafața electrodului de grafit a 5 μL de suspensie GO/TRIS, uscată un flux de aer cald și *ciclarea* electrodului în domeniul de potențial cuprins între +0.2 și -1.0 V *vs.* Ag/AgCl, KCl_{sat} în soluție de 0.5 mM Hm. Această ciclare produce în mod simultan atât reducerea oxidului de grafene, cât și formarea straturilor de hemină polimerizată. Scopul a fost de a obține o matrice redox stabilă. Electrocul de lucru a fost utilizat fără a se aplica un alt tratament chimic sau electrochimic.

5.1.2. Caracterizarea electrozilor modificați: caracterizarea electrochimică

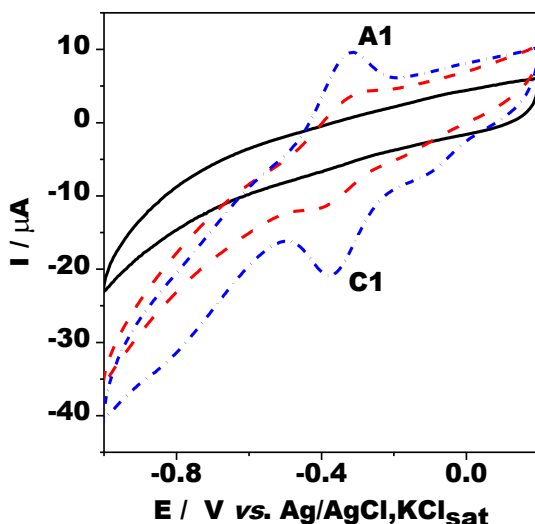
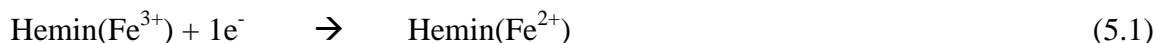


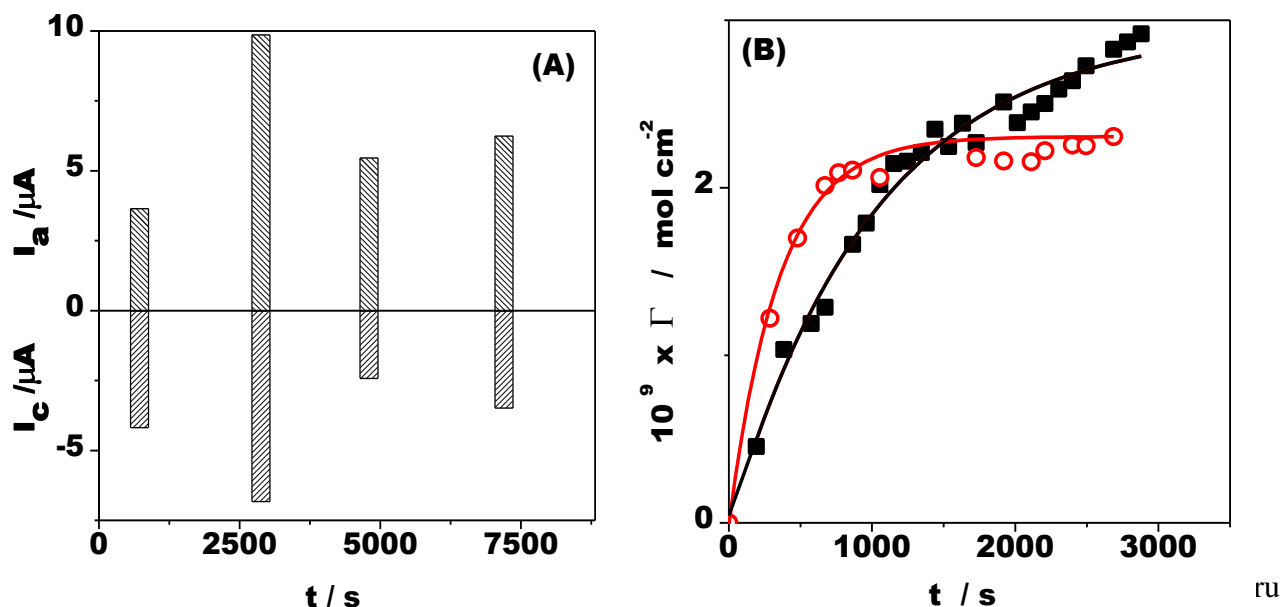
Figura 5.3. Voltamogramele ciclice pentru electrozii G (linie continuă, neagră), G/polyHm (linie întreruptă, roșie) și G/rGO/polyHm (linie punctată, albastră). Condiții experimentale: electrolit, tampon fosfat 0.1 M (pH 7); viteza de baleiaj, 0.050 V s^{-1} ; potențial de start, +0.2 V *vs.* Ag/AgCl, KCl_{sat}; prepararea electrodului prin electropolimerizare: electrolit, 0.05 mM Hm în 0.5 M TRIS; viteza de baleiaj, 0.025 V s^{-1} , 30 cicluri.

Perechea de picuri foarte bine definite din voltamogramele prezentate în figura 5.3 (A1/C1), au fost asociate transferului monoelectronic cvasi-reversibil între cuplul redox Hemină(Fe^{3+})/Hemină(Fe^{2+})

prezent în interiorul heminei, conform ecuației 5.1.:



Cu scopul de a optimiza obținerea electrodului modificat G/rGO/polyHm, electropolimerizarea heminei a fost realizată la diferite viteze de baleiaj (0.010, 0.025 și 0.100 V s⁻¹), efectuând 30 sau 50 cicluri, între 0.2 V și -1.0 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}, în 0.5 mM Hm în 0.05 M TRIS-Cl (pH 8), electrodul astfel modificat fiind apoi testat în tampon fosfat (pH 7). După cum se poate observa în figura 5.4. A, intensitățile curenților de pic ajung la un maximum pentru ambele procese, atât pentru cel anodic, cât și pentru cel catodic, la 2700 s, ceea ce înseamnă o viteză de baleiaj de 0.025 mV s⁻¹, timp de 30 cicluri. Viteza de baleiaj scăzută aplicată în cazul nostru asigură timpul necesar pentru reducerea simultană a oxidului de grafene și polimerizarea heminei. .



electrodul G/rGO/polyHm testat în tampon fosfat (A) și variația concentrației superficiale a heminei polimerizate, Γ , cu timpul de obținere a filmului de polihemină pe electrozi G/polyHm (●) și G/rGO/polyHm (■) în soluția de tampon fosfat (B). Condiții experimentale: (A) electropolimerizarea: electrolit, 0.05 mM Hm în 0.5 M TRIS; viteza de baleiaj, 0.010, 0.025 și 0.1 V s⁻¹ în timpul efectuării 30 sau 50 cicluri; testarea electrodului: electrolit, 0.1 M tampon fosfat (pH 7); viteza de baleiaj 0.05 V s⁻¹; potențial de start, +0.2 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}; (B) prepararea electrodului prin electropolimerizare: electrolit, 0.05 mM Hm în 0.5 M TRIS; viteza de baleiaj, 0.025 V s⁻¹, 30 cicluri

În urma studiului efectuat pentru a studia influența vitezei de baleiaj s-a ajuns la concluzia că indiferent de ce valoare se utilizează pentru obținerea electrozilor modificați valorile pantelor

reprezentării log I – log v apropiate de 1 arată o bună imobilizare a poliheminei pe suprafața electrodului în prezența rGO.

Tabel 5.1. Dependența I versus viteza de baleiaj. Condiții experimentale: vezi figura 5.5

Tipul electrodului	panta log I vs v R/n	
	Anodic	catodic
G/polyHm (0,025 V/s)	$\frac{0.760 \pm 0.016}{0.9980/11}$	$\frac{1.007 \pm 0.039}{0.9933/11}$
G/rGO/polyHm (0,025 V/s)	$\frac{0.884 \pm 0.011}{0.9993/11}$	$\frac{1.567 \pm 0.118}{0.9754/11}$
G/polyHm (0,1V/s)	$\frac{0.868 \pm 0.016}{0.9980/14}$	$\frac{0.831 \pm 0.014}{0.9983/14}$
G/rGO/polyHm (0,1 V/s)	$\frac{0.914 \pm 0.024}{0.99572/14}$	$\frac{0.918 \pm 0.022}{0.9964/14}$

Stabilitatea poliheminei adsorbite pe electrodul G/rGO/polyHm a fost investigată în condiții potențiodinamice, prin înregistrarea voltamogramelor ciclice succesive în tampon fosfat 0.1 M (pH 7)) în absența și în prezența a 0.025 mM H₂O₂. Din punct de vedere calitativ, voltamogramele înregistrate rămân practic neschimbate

5.1.3. Determinarea H₂O₂ cu electrozii modificați G/rGO/poly Hm

5.1.3.1. Determinarea concentrației H₂O₂ dintr-o probă reală

În condițiile experimentale optimizate, cu scopul de a dovedi posibilitatea utilizării electrodului G/rGO/polyHm pentru analiza unor probe reale, a fost efectuată detecția H₂O₂ dintr-un produs comercial farmaceutic, prin metoda adaosului standard.

Cu electrodul realizat G/rGO/polyHm s-a estimat o concentrație de 0,165 mM H₂O₂ pentru proba farmaceutică necunoscută. Aceasta valoare se află într-o concordanță foarte bună cu valoarea concentrației indicate de producător (0.170 mM).

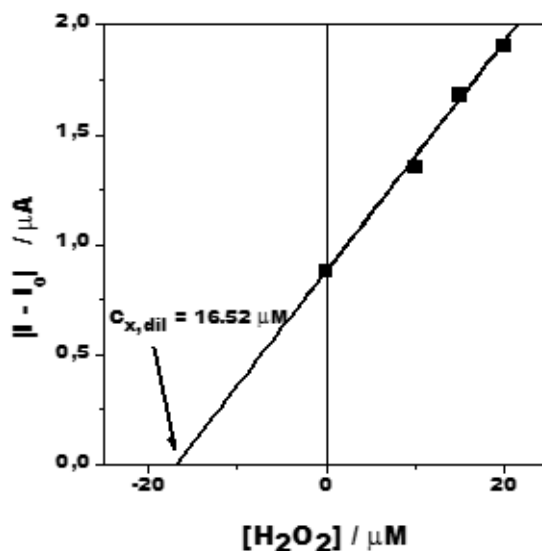


Figura 5.10 Reprezentarea curbei pentru metoda adaosului standard obținută pentru electrodul G/rGO/polyHm în detecția H₂O₂ din soluție dezinfectantă farmaceutică prin voltametrie de undă pătrată. Condiții experimentale: o injecție a probei reale diluate, urmată de 3 injecții ale unei soluții standard de 10⁻² M H₂O₂; pentru alte condiții (figura 5.9.)

5.3.1. Electrozi modificați cu compuși melaminici și hemină

O altă cale de a crește stabilitatea și eficiența electrozilor modificați cu hemină constă în încorporarea ei într-o matrice organică.

5.3.2. Prepararea electrozilor modificați

Soluțiile stoc de concentrație 10⁻³ M pentru **Dim**, **Den** și **Hm** au fost preparate individual prin dizolvarea acestora în DMSO. Soluțiile standard de 5 mM **Hm-Dim** și **Hm-Den** au fost preparate prin dizolvarea cantității corespunzătoare de hemină în soluțiile stoc ale compușilor melaminici. Suprafața electrodului de cărbune sticlos a fost apoi modificată prin depunerea a 10μL din amestecurile omogene menționate anterior și supusă unui tratament cu aer cald pentru evaporarea solventului. Electrocul astfel obținut a fost gata de utilizare fără să mai fie necesare alte proceduri chimice sau electrochimice ulterioare.

Analizele vibraționale, FT-IR, arată interacțiuni intramoleculare, în stare solidă, între moleculele de hemină și compușii melaminici, respectiv Dim și Den. Aceste interacțiuni pot fi grupate în: interacțiuni intramoleculare între legăturile de H, inter-schimbările de protoni și interacțiuni π - π .

5.3.3.2. Metode electrochimice

În absența heminei (**Hm**), nu se observă apariția nici unui proces redox. Existența heminei pe electrod determină apariția clară a unei perechi de picuri redox, care poate fi atribuită cuplului redox Fe(II)/Fe(III) existent în interiorul moleculei de hemină.

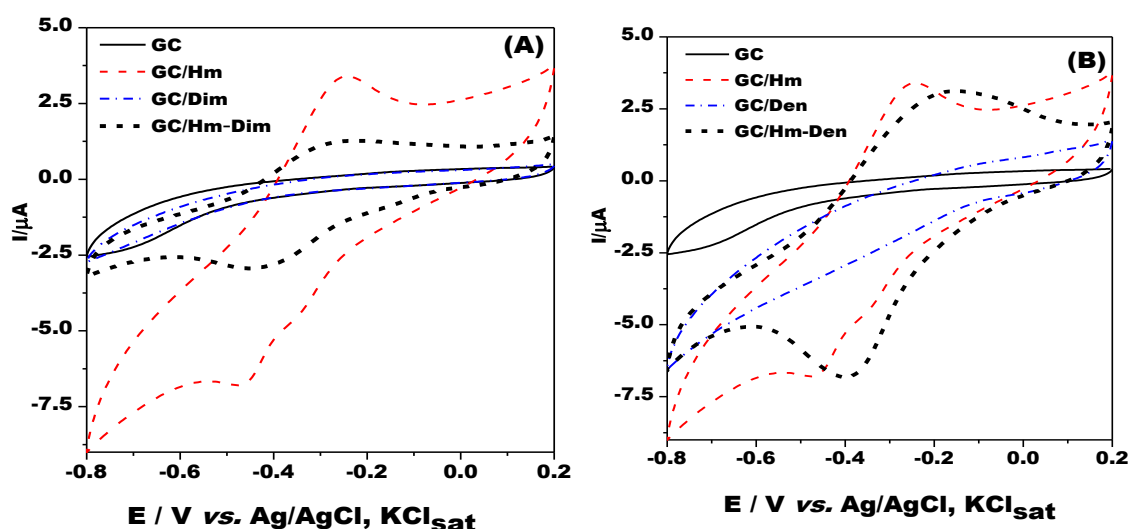


Figura 5.13. (A) Voltamogramele ciclice pentru GC, GC-Hm, GC/Dim, GC/ Hm-Dim și (B) voltamogramele ciclice pentru GC, GC-Hm, GC/Den, GC/ Hm -Den. Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M, tampon fosfat (pH 7); viteza de baleiaj, 50 mV s^{-1} ; potențial de start, 0.2 V

Din tabelul 5.4. se poate observa gradul de acoperire a suprafeței electrodului care are o valoare mai mare decât cea care corespunde mono-stratului de hemină ($7.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$) prezentată de Brusova și Magner [Brusova Z., Magner E. , 2009], fapt ce indică formarea a mai mult de un monostrat de hemină.

Tabelul 5.4. Parametrii electrochimici ai răspunsului voltametric pentru electrozii modificați **GC/Hm**, **GC/Hm-Dim** și **GC/Hm-Den**. Condiții experimentale: vezi figura 5.14.

Electrod	ΔE_p (V)	E_{FWHM} (V)		$E^{0'}$ (V/Ag/AgCl/KCl)	Ia/Ic	Acoperirea suprafeței* (mol cm ⁻²)	
		anodic	catodic			anodic	catodic
GC/Hm	0.194	0.218	0.173	-0.358	-1.948	2.33*10 ⁻⁹	8.51*10 ⁻¹⁰
GC/Hm-Dim	0.140	0.169	0.128	-0.349	1.189	1.27*10 ⁻⁹	7.66*10 ⁻¹⁰
GC/Hm-Den	0.177	0.117	0.210	-0.271	0.933	3.21*10 ⁻⁹	2.30*10 ⁻⁹

*calculat cu Γ_{1a} : $\frac{Q}{zFA\nu}$ unde Q= aria de sub pic (în C) înregistrată în timpul măsurătorilor de VOC (50 mV)

Pentru ambii electrozi **GC/Hm-Dim** și **GC/Hm-Den**, forma voltamogramelor rămâne invariantă în timpul ciclării, demonstrându-se în acest fel o stabilitate bună și doar o mică variație de concentrație pe suprafața electrodului, precum ilustrează și figura 5.15 pentru electrodul **GC/Hm-Den**. Curentul celui de-al 50-lea ciclu reprezintă 84% din curentul picului anodic și 95% din curentul catodic al primului ciclu.

Măsurătorile de impedanță electrochimică (EIS)

Cu scopul de a determina activitatea electrozilor modificați au fost înregistrate, diagrame de impedanță Nyquist în prezența soluției [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ (Figura 5.16). Se poate observa faptul că sistemul prezintă un comportament dominat de difuzie la frecvențe joase. În mod nesurprinzător, prezența compușilor **Dim** și **Den** pe suprafața electrodului aduce o creștere semnificativă a componentei imaginare a impedanței, ceea ce sugerează ca melaminele adsorbite la suprafața electrodului împiedică accesul cuplului redox [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ spre electrod, datorită conductivității scăzute, hemina adsorbită contribuie de asemenea la creșterea impedanței, idee susținută și de Laviron în 1979 [Laviron E., 1979].

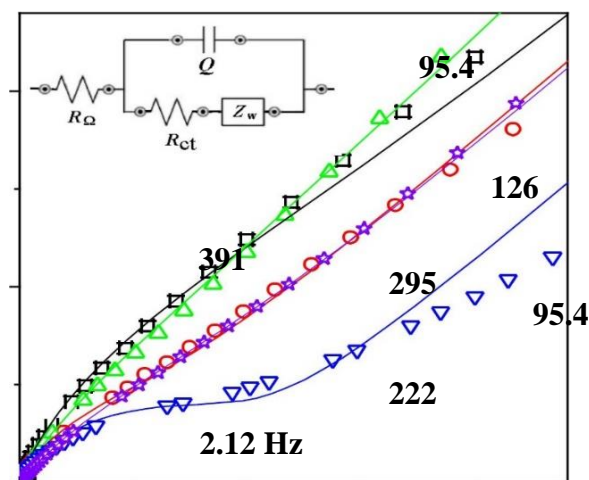


Figure 5.16 The Nyquist impedance spectra for modified electrodes GC (\square), GC / Dim (\circ), GC / Hm-Dim (\triangle), GC / Den (∇) and GC / Hm-Den (\star) recorded in the open circuit after immersion in the 0.1 M KCl + 0.05 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (In detail: equivalent electric circuit $R_r(Q(R_{ct}W))$), used for modeling modified or unmodified electrodes)

5.3.4. Detectia amperometrică a H_2O_2

Cu scopul de a verifica activitatea electrocatalitică a electrozilor **GC/Hm-Dim** și **GC/Hm-Den** față de reducerea H_2O_2 , a fost înregistrat răspunsul lor electrochimic în absența și în prezența a 5×10^{-5} M H_2O_2 (figura 5.17).

Se observă o creștere semnificativă a curentului picului catodic la electrozii **GC/Hm-Dim** și **GC/Hm-Den**, comparativ cu electrozii **GC** și **CG/Dim** sau **CG/Den**, demonstrând efectul electrocatalitic al electrozilor modificați.

Eficiența catalitică a electrozilor modificați [calculată ca $\text{CE} (\%) = (I_{\text{pc},\text{H}_2\text{O}_2} - I_{\text{pc},0})/I_{\text{pc},0}$, unde: $I_{\text{pc},0}$ este curentul picului catodic înregistrat în absența H_2O_2 și $I_{\text{pc},\text{H}_2\text{O}_2}$ este curentul picului catodic înregistrat în prezența H_2O_2] a fost de 77.66% pentru **GC/Hm-Dim** și 64.98% pentru **GC/Hm-Den**. Mărimea acestor valori prezintă faptul că hemina, ca și peroxidază, are o activitate intrinsecă catalitică bună, activitate ce poate facilita reducerea H_2O_2 .

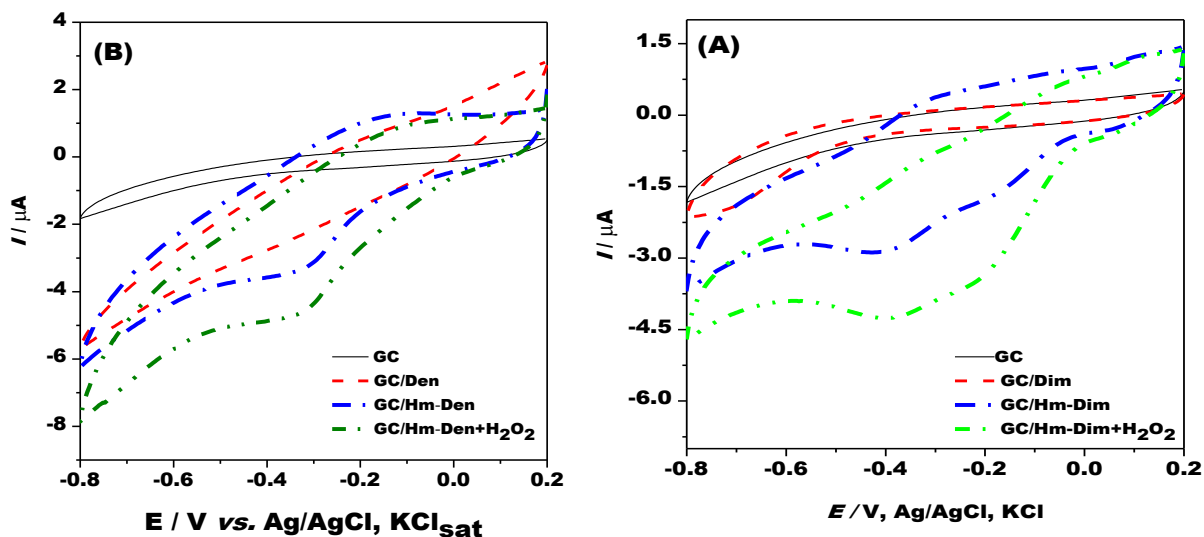


Figura 5.17 Voltamogramele ciclice în prezența a 0.05 mM H₂O₂ pentru electrozii GC (A, B, linie continuă), GC/Dim (A, linie întreruptă), GC/Den (B, linie punct), GC/Hm-Dim (A, linie cu 2 puncte) și pentru electrozii GC/Hm-Den (B) în absența H₂O₂. Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M, tampon fosfat (pH 7); viteza de baleiaj, 50 mV s⁻¹; potențial de start, 0.2 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}

Amperometria

Figura 5.18. prezintă curbele tipice de calibrare obținute cu electrozi diferiți, aplicând un potențial constant de -0.35 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat} și adăugând concentrații succesive de H₂O₂. Valorile parametrilor analitici arată faptul că prezența heminei în matricea compozită pe suprafața electrodului îmbunătățește sensibilitatea și scade limita de detecție pentru H₂O₂, în comparație cu electrozii nemodificați. Cei mai buni parametri electroanalitici au fost obținuți în cazul electrodului **GC/Hm-Dim**, datorită probabil orientării sterice mult mai convenabile a unităților de hemină pe suprafața electrodului, ce permite să aibă loc o bună comunicare între centrele redox și substratul de cărbune sticlos.

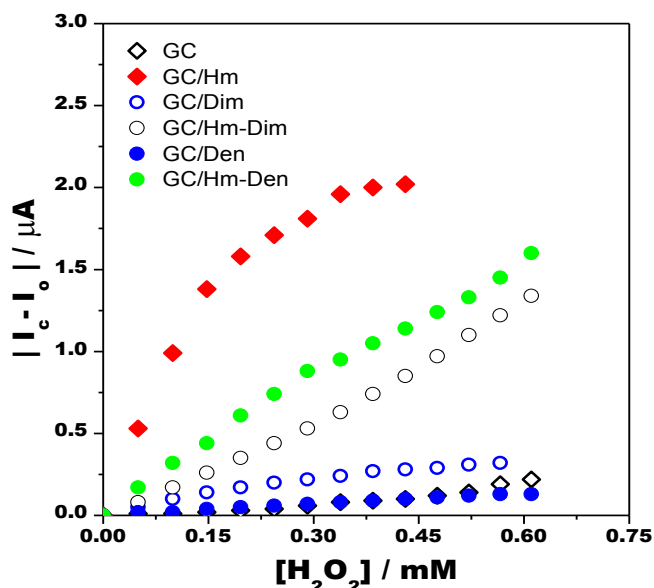
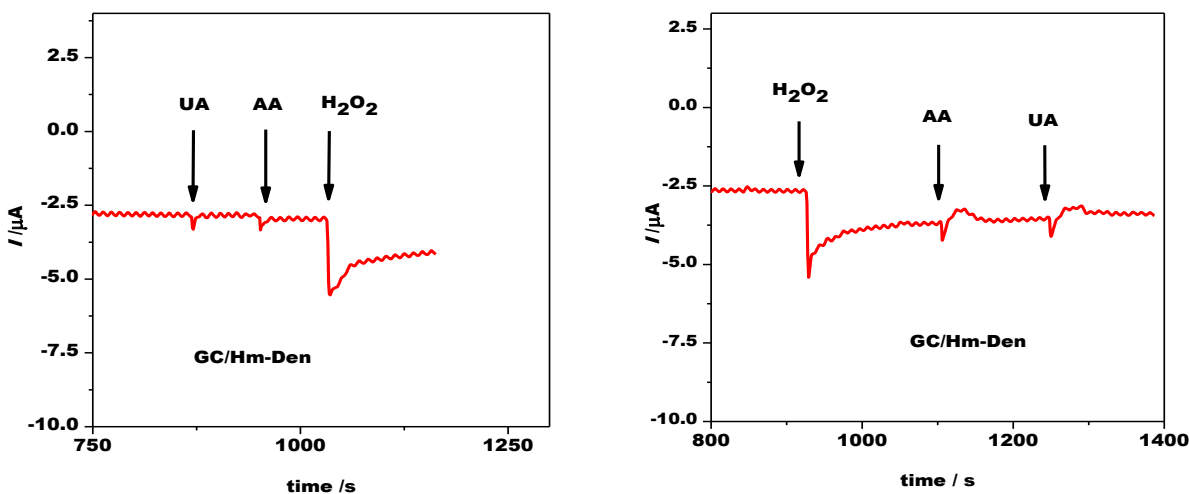


Figura 5.18. Curbele de calibrare pentru detecția H_2O_2 cu electrozii GC (A, B), **GC/Hm** (A, B), **GC/Dim** (A), **GC/Den** (B), **GC/Hm-Dim** (A) și **GC/Hm-Den** (B). Adaosuri succesive de concentrații diferite de H_2O_2 . Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M, tampon fosfat (pH 7); potențial aplicat, $-0.35 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$; concentrație stoc de H_2O_2 , 10^{-2} M ; agitare continuă

În ceea ce privește selectivitatea electrodului, s-au analizat răspunsurile amperometrice înregistrate după adaosul a $500 \mu\text{L}$ de soluție de concentrație 10^{-2} M acid uric și acid ascorbic și $500 \mu\text{L}$ de soluție de concentrație 10^{-2} M H_2O_2 în 10 mL de soluție tampon, la un potențial aplicat de $-0.35 \text{ V vs Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$. Amperogramele rezultate nu prezintă existența vreunei variații a intensității de curent corespunzătoare H_2O_2 (figura 5.18).



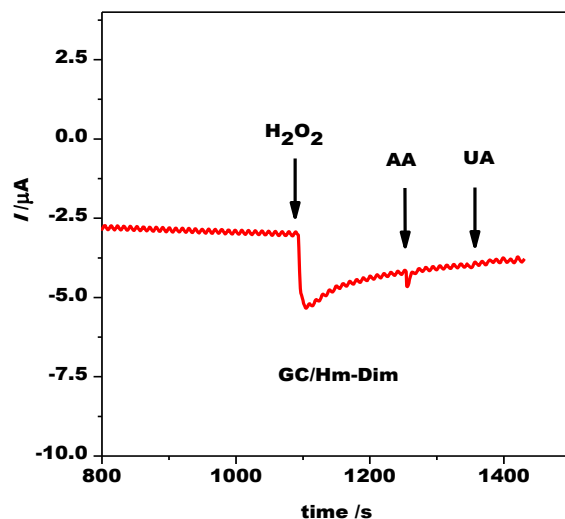


Figura 5.18. Răspunsul amperometric al electrozilor modificate GC/Hm-Dim și GC/Hm-Den în prezența adărilor succesive de H_2O_2 , acid uric (UA) și acid ascorbic (AA). Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M, tampon fosfat (pH 7), concentrația finală 0.5 mM analit soluțiile stoc 10^{-2} M; potențial aplicat, -0.35 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}

Concluzii generale și perspective

1. S-au preparat noi nano-materiale compozite pe bază de xerogeluri de carbon și bismut printr-o metodă sol-gel în vederea utilizării lor ca materiale de electrod pentru detecția ionilor metalici de Cd^{2+} și Pb^{2+} .
3. Domeniul liniar al electrozilor modificate (BiCXe-CPE) la detecția a ionilor metalelor grele Cd^{2+} , Pb^{2+} este $10^{-8} - 10^{-5}$ M respectiv $10^{-10} - 10^{-5}$ M, limita de detecție fiind 10^{-8} M Cd^{2+} respectiv 10^{-10} M Pb^{2+} . Aceste performanțe recomandă electrodul BiCXe-CPE pentru detecția ionilor Cd^{2+} , și Pb^{2+} din probe reale.
4. S-a elaborat și caracterizat o cerneală conductoare pe bază de xerogel de C modificat cu Bi, în vederea realizării unui electrod serigrafat modificat, utilizabil în detecția metalelor grele, cu care s-au efectuat teste preliminare pe hârtie fotografică.
5. S-au preparat și caracterizat (prin metode specifice morfo structurale (SEM, FT-IR, XRD) și electrochimice (voltametrie ciclică, spectroscopie de impedanță electrochimică) două tipuri noi de electrozi modificate cu hemină:

-Un electrod de grafit modificat cu polihemină și grafene prin reducerea electrochimică simultană a oxidului de grafene (GO) și electropolimerizarea heminei;

-Un electrod de cărbune sticlos modificat cu hemină și doi compuși melaminici noi sintetizați în departamentul de chimie organică al facultății: un dimer G-0 și un dendrimer G-2 (2,4,6-triamino-1,3,5 triazină).

7. Electrozii noi preparați au fost testați cu succes în procesul de detecție a H_2O_2 (pentru electrodul GC/Hm-Dim, eficiența catalitică 77,66%, iar pentru GC/Hm-Den 64,98%; pentru electrodul G/rGO/polyHm pentru proba reală a fost identificată o valoare de 0,165 mM H_2O_2 , iar pentru electrodul G/polyHm testat doar în soluție de tampon fosfat limita de detecție este 13.3 μ M, față de valoarea obținută cu electrodul G/rGO/polyHm de 8.88 μ M).

Bibliografie selectivă

45. **Deac A.R.**, Coteț L.C., Turdean G.L., Mureșan L.M., Carbon paste electrode modified with Bi^{3+} - impregnated carbon xerogel for Pb^{2+} determination by square wave anodic stripping voltammetry, *Revue Roumaine de Chimie*, 60(7-8), pag 697-705, 2015 a.

46. **Deac A.R.**, Coteț L.C., Turdean G.L., Mureșan L.M., Determination of Cd(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode containing Bi- impregnated carbon xerogel, *Studia Univ. Babeș Bolyai Chem.*,1, 2015 b.

47. **Deac A.R.**, Cristina Morar, Graziella Liana Turdean, Mircea Darabantu, Emese Gal, Liana Maria Muresan, Glassy carbon electrode modified with hemin and new melamine compounds for H_2O_2 amperometric detection, *Journal of solid state electrochemistry*, 2016, p 1-11.

48. **Deac A.R.**, Liana Maria Muresan, Liviu Cosmin Cotet, Lucian Baia, Graziella Liana Turdean, Hybrid composite material based on graphene and polyhemin for electrochemical detection of hydrogen peroxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 802C, 2017, pp. 40-47

60. Fort C.I., Coteț L.C. , Vulpoi A. , Turdean G.L., Danciu V., Baia L., Popescu I.C., Bismuth doped carbon xerogel nanocomposite incorporated in chitosan matrix for ultrasensitive voltammetric detection of Pb(II) and Cd(II), *Sens. Actuators, B*, Vol 220, 2015, pag 712–719.

62. Frelinger S.N., Ledvina M.D., Kyle J.R., Zhao D., *Ore Geology Reviews*, Scanning electron microscopy cathodoluminescence of quartz: Principles, techniques and applications in geology, 65, pag 840-852, 2015.

70. Gu T.T., Wu X.M., Dong Y.M., Wang G.L., Novel photoelectrochemical hydrogen peroxide sensor based on hemin sensitized nanoporous NiO based photocathode, *J. Electroanal. Chem*, 759, pag 27-31, 2015.
79. Hench L.L., West J.K., The sol-gel process, *Chem Rev*, 90(1), pag 33–72, 1990.
83. Hotărârea de Guvern nr. 699/2003
84. Hotărârea de Guvern nr. 735/2006
85. H.G. nr 371 din 14.10.2010.
107. Laviron E., The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 100, pag 263-270, 1979.
119. Lindfors T., Österholm A., Kauppila J., Gyurcsányi R.E. , Enhanced electron transfer in composite films of reduced graphene oxide and poly(N-methylaniline), *Carbon Volume 63*, pag 588–592, 2013.
120. Liu L., Song Y., Wang L., Yuan H., Zhang M., Xiang Y., et al., Architecture of DNA–multiwalled carbon nanotubes–silver nanoparticles composites–modified glassy carbon electrode for hydrogen peroxide detection, *Environ. Eng. Sci.*, 29, pag 59–63, 2012
136. Miao X., Yang C., Leung C.H., Ma D.L., Application of iridium(III) complex in label-free and non-enzymatic electrochemical detection of hydrogen peroxide based on a novel “on-off-on” switch platform, *Scientific reports 6*, article number 25774, pag 1-8, 2016.
151. Perez del Pino A., Gyogya E., Coteț L.C., Baia L., Logofatu C., Laser-induced Chemical Transformation of Free-standing Graphene Oxide Membranes in Liquid and Gas Ammonia Environments, *RSC*, 1-3, 2016.
166. Sealy C., Carbon-based membranes fill the gap, *Materials today*, 19 (10), pag 558, 2016.
208. Wang L, Yang H., He J., Zhang Y., Yu J., Song Y., Cu-hemin metal organic frameworks/chitosan reduced graphene oxide nanocomposites with peroxidase like bioactivity for electrochemical sensing, *Electrochim. Acta*, 231, pag 691-697, 2016.
226. Zang P., Shuangyan G., Dang L., Zonghuai L., Zhibin L., Green synthesis of holey graphene sheets and their assembly into aerogel with improved ion transport property, *Electrochim. Acta*, 212(10) pag 171–178, 2016.
228. Zhao G., Yin Y., Wang H., Liu G., Wang Z., Sensitive stripping voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) by a Bi/multi-walled carbon nanotube-emeraldine base polyaniline-Nafion composite modified glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta*, 2008, Vol 220, pag 267–275, 2016.

link 19-

Encyclopedia Britannica, visited 29.09.2016- accesat în data de 26.08.2017;