# ELABORAREA, CARACTERIZAREA ȘI APLICAREA UNOR ELECTROZI MODIFICAȚI CU ZEOLIT ÎN SCOPUL EVALUĂRII CANTITATIVE A ÎNCĂRCĂRII ORGANICE DIN APĂ

Teză destinată obținerii titlului științific de doctor inginer la Universitatea "Politehnica" din Timișoara în domeniul INGINERIE CHIMICĂ de către

# **Ing. Aniela Carmen POP**

Conducător științific: Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Georgeta BURTICĂ prof.univ.dr.dr.h.c. Joop SCHOONMAN prof.univ.dr.ing. Carmen TEODOSIU prof.univ.dr.ing. Ciprian RADOVAN

Ziua susținerii tezei: 14.10.2008

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- 1. Automatică
- 2. Chimie
- 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații 8. Inginerie Industrială 9. Inginerie Mecanică
- 3. Energetică
- 4. Ingineria Chimică

6. Inginerie Electrică

- 10. Știința Calculatoarelor 5. Inginerie Civilă
  - 11. Știința și Ingineria Materialelor
- Universitatea "Politehnica" din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timisoara, 2008

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității "Politehnica" din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

> România, 300159 Timişoara, Bd. Republicii 9, tel. 0256 403823, fax. 0256 403221 e-mail: editura@edipol.upt.ro

# Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea "Politehnica" din Timișoara.

Doresc să mulţumesc conducătorului de doctorat prof. dr. ing. Georgeta BURTICĂ pentru suportul permanent, încrederea acordată, pentru oportunitatea dea fi membru în echipele proiectelor de certare coordonate de dânsa, și nu în ultimul rând pentru că mi-a dat ocazia să fac parte din colectivul minunat pe care a reușit să îl formeze în jurul său.

Recunoştinţa pentru coordonarea şi împărtăşirea cunoştinţelor cu bucurie şi altruism se îndreaptă către d-na conf. dr. ing. Florica MANEA, un adevărat profesionist şi un om extraordinar de la care am avut atâtea lucruri de învăţat.

Mulţumesc familiei mele pentru dragostea cu care mă înconjoară, pentru sprijinul constant și înțelegere, pentru că au fost "realiști și au făcut imposibilul" ori de câte ori a fost nevoie.

Îi mulțumesc Cristinei FLORIAN, un prieten devotat și un om admirabil.

Mulţumesc colegilor și prietenilor, graţie cărora am avut parte de nenumărate momente de bucurie.

Mulţumesc lui Dumnezeu că am în jurul meu atâţia oameni extraordinari, iar "Cuvântul înainte" nu-l pot încheia decât cu "Cred Doamne, ajută necredinţei mele".

Timişoara, Octombrie 2008

Aniela Carmen POP

Pop, Aniela Carmen

Elaborarea, caracterizarea și aplicarea unor electrozi modificați cu zeolit în scopul evaluării cantitative a încărcării organice din apă

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 18, Editura Politehnica, 2008, 173 pagini, 102 figuri, 12 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-731-5

Cuvinte cheie: electrozi modificați cu zeoliți, detecție electrochimică, electrozi compoziți, 4-clorofenol, uree, glucoză.

Rezumat,

Teza vizează pe de o parte elaborarea unor materiale de electrod, în esență electrozi compoziți pe bază de carbon (grafit expandat) și zeolit modificat chimic, dispersați în matrice izolatoare (rășina epoxi), iar pe de altă parte caracterizarea complexă a acestora cât și utilizarea lor în scopul detecției electrochimice a unei game de specii organice electrochimic active, poluanți prezumtivi dintro anumită categorie de ape reziduale. Având în vedere complexitatea problematicii propuse pentru studiu, ea a fost concepută și abordată ca o preocupare absolut necesară și obligatorie care să preceadă implementarea efectivă a detectoarelor în condiții aplicative de tip industrial și monitorizare on-line a apelor reziduale poluate, respectiv tratate.

# **CUPRINS**

Notații, abrevieri, acronime	7
Lista de tabele	8
Lista de figuri	9
Rezumat extins în limba engleză	17
1. Introducere	69
2. Electrozi modificați cu zeoliți și aplicațiile lor în electroanaliză	72
2.1. Senzori – generalități	72
2.1.1. Electrozi modificați	73
2.2. Implicarea zeoliților în electrochimie	77
2.3. Proiectarea și obținerea electrozilor modificați cu zeoliți	81
2.4. Aplicații electrochimice avansate ale electrozilor modificați cu zeoliți	85
2.4.1. Electrocataliza la electrozii modificați cu zeoliți	85
2.4.2. Preconcentrarea și permselectivitatea	85
2.4.3. Detecția amperometrică indirectă	86
3. Tehnici folosite pentru caracterizarea și aplicarea unor electrozi compoziti	
ca și senzori/detectoare în evaluarea unor specii electrochimic active	88
3.1 Tehnici pentru caracterizarea ex-situ a structurii și a conductivității	
electrice a materialelor de electrod utilizate ca detectoare electrochimice	88
3.1.1 Microscopia de scanare electronică	88
3.1.2 Metoda de determinare a conductivității electrice în patru puncte	89
3.2 Tehnici electrochimice folosite pentru caracterizarea și aplicarea	
electrozilor compoziți pe baza de carbon modificați cu zeoliți în evaluarea	
unor specii electroactive	90
3.2.1. Voltametria ciclică și liniară	90
3.2.2 Voltametria pulsată	99
3.2.3 Tehnicile electrochimice în trepte	103
3.2.4 Spectroscopia de impedanță electrochimică	106
4. Obiective	112
5. Mod de lucru, materiale și metode utilizate	116
5.1. Obţinerea electrozilor	116
5.1.1. Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu	
argint și prinși în matrice de epoxi	116
5.1.2. Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu	
cupru și prinși în matrice de epoxi	117
5.1.3. Electrodul compozit de grafit expandat prins în matrice de epoxi	117
5.2. Analiţi ţintă	118
5.3. Metode utilizate pentru caracterizarea materialelor de electrod	118
5.3.1. Caracterizarea morfologică	118
5.3.2. Caracterizarea electrică	119
5.3.3. Caracterizarea electrochimică și aplicații în electroanaliză ale	
electrozilor compoziți	120
6. Caracterizarea electrozilor compoziți	122
6.1. Caracterizarea morfologică și structurală	122
6.2. Caracterizarea electrică	126
6.3. Caracterizarea electrochimică	128

6.3.1. Caracterizarea electrochimică prin voltametrie ciclică	128
olostrochimică (EIS)	122
6.4. Concluzii	130
7 Anlicatii ale electrozilor compoziti ne bază de carbon în electroanaliză	142
7.1. Detecția electrochimică a clorofenolilor în diferite soluții apoase cu	172
electrozii compoziți pe bază de carbon și zeoliți modificați cu argint	142
7.1.1. Introducere	142
7.1.2. Mod de lucru – detalii	143
7.1.3. Rezultate și discuții	143
7.1.4. Concluzii	164
7.2. Aplicații de detecție a 4-CP la electrozii compoziți EG-Z-Cu-Epoxi în	
mediu alcalin	165
7.2.1. Mod de lucru – detalii	165
7.2.2. Rezultate și discuții	165
7.2.3. Concluzii	176
7.3. Detecția electrochimica a ureei în mediu alcalin	1/9
7.3.1. Introducere	1/9
7.3.2. Mod de lucru – detalii	1/9
	180
7.3.4. Concluzil	190
7.4.1. Jetecția electrochimica a glucozel în mediu alcalin	191
7.4.1. Introducere	191
7.4.2. Mou de lucru - delalli	102
7.4.5. Rezultate și uiscuții	192
7.5. Detectia electrochimică cimultană la electrozii compoziți medificați cu	203
7.5. Delecția electrochimica simultană la electrozii compoziți mounicăți cu	204
7.5.1 Introducere	204
7.5.2. Mod de lucru – detalii	204
7.5.3. Rezultate si discutii	204
7 5 4 Concluzii	204
8. Concluzii generale	212
Bibliografie	218

# **TABLE OF CONTENTS**

Notations, abbreviations, acronyms	7
List of tables	8
List of figures	9
Extended Abstract	17
1. Introduction	69
2. Zeolite-modified electrodes and their application in electroanalysis	72
2.1. Sensors – generalities	72
2.1.1. Modified electrodes	73
2.2. Implication of zeolite in electrochemistry	77
2.3. Design and preparation of zeolite modified electrodes	81
2.4. Advanced electrochemical applications of zeolite modified electrodes	85
2.4.1. Electrocatalysis at the electrodes modified zeolite	85
2.4.2. Preconcentration and permselectivity	85
2.4.3. Indirect amperometric detection	86
3. Methods used for characterization and applying of some composite	
electrodes like sensors/detectors for the evaluation of electrochemical	
active species	88
3.1. Methods for ex-situ characterization of electrode materials structures	
and electrical conductivities used like electrochemical detector	88
3.1.1. Scanning electronic microscopy	88
3.1.2 Metoda de determinare a conductivității electrice în patru puncte	89
3.2. Electrochemical methods used for the characterization and applying of	
zeolite carbon modified composites electrodes for the evaluation of	
electrochemical active species	90
3.2.1. Cyclic and linear sweep voltammetry	90
3.2.2. Pulsed voltammetry	99
3.2.3. Electrochemical step techniques	103
3.2.4 Electrochemical impedance spectroscopy	106
4. Objectives	112
5. Working conditions, materials and methods	116
5.1. The electrodes preparation	116
5.1.1. Expanded graphite-silver-zeolite-epoxy composite electrodes	116
5.1.2. Expanded graphite-copper-zeolite-epoxy composite electrodes	117
5.1.3. Expanded graphite-epoxy composite electrodes	117
5.2. Target analytes	118
5.3. Methods used for characterization of the electrode materials	118
5.3.1. Morphological characterization	118
5.3.2. Electrical characterization	119
5.3.3. Composite electrodes, electrochemical characterization and	
application in electroanalysis	120
6. Composite electrodes characterization	122
6.1. Morphological and structural characterization	122
6.2. Electrical characterization	126
6.3. Electrochemical characterization	128
6.3.1. Electrochemical characterization by cyclic voltammetry	128

6.3.2. Electrochemical characterization by Electrochemical Impedance	
Spectroscopy (EIS)	132
6.4. Conclusions	139
7. Applications of carbon based composite electrodes in electroanalysis	142
7.1. Amperometric detection of chlorophenol at carbon silver-zeolite-epoxy	
composite electrodes in different aqueous solutions	142
7.1.1. Introduction	142
7.1.2. Experimental – details	143
7.1.3. Results and discussions	143
7.1.4. Conclusions	164
7.2. 4-CP detection applications at composite electrodes EG-Z-Cu-Epoxi in	
alkaline medium	165
7.2.1. Experimental – details	165
7.2.2. Results and discussion	165
7.2.3. Conclusions	176
7.3. Electrochemical detection of urea in alkaline medium	179
7.3.1. Introduction	179
7.3.2. Experimental	179
7.3.3. Results and discussion	180
7.3.4. Conclusions	190
7.4. Electrochemical detection of glucose in alkaline medium	191
7.4.1. Introduction	191
7.4.2. Experimental – details	192
7.4.3. Results and discussion	192
7.4.4. Conclusions	203
7.5. Simultaneous electrochemical detection at zeolite modified composite	
electrodes in alkaline medium	204
7.5.1. Introduction	204
7.5.2. Experimental – details	204
7.5.3. Results and discussion	204
7.5.4. Conclusions	211
8. General conclusions	212
References	218

## LISTA DE FIGURI

**Figura 2.1** Aspecte importante în alegerea senzorilor electrochimici pentru monitorizarea mediului.

**Figura 2.2.** Electrocataliză la electrozi modificați; reacția mediată de transfer de electroni între soluția urmărită și catalizatorul legat la suprafață.

Figura 2.3. Diferite situri de adsorbție la EMZ.

**Figura 2.4.** Reprezentarea schematica a EMZ film pe bază de zeolit-polimer. (A) Film zeolit-polimer obținut prin evaporarea particulelor de zeolit suspendate în soluție de polimer; (B) strat monogranular de zeolit acoperit cu un film subțire de polimer; (C) zeolit multistratificat acoperit cu un film subțire de polimer.

**Figura 2.5.** Reprezentarea schematică a EMZ alcătuit din amestec de zeolit și carbon presat pe un grilaj metalic.

**Figura 2.6.** Reprezentare schematică a electrodului pastă de carbon modificat cu zeolit, cu detalierea imaginii de la interfața electrod-soluție.

**Figura 2.7.** Reprezentarea schematică a treptelor succesive aplicate în analiza de preconcentrare pentru detecția electrochimică. R – electrodul de referință, L – electrodul de lucru, iar C – contraelectrodul.

**Figura 3.1.** Schema echipamentului de măsurare a rezistenței electrice în patru puncte, în care: DC – sursa de curent continuu, VM – voltmetru, AM – ampermetru, C1,C2 – surse prin care se aplică curentul asupra materialului, P1,P2 – conductorii pentru măsurarea diferenței de potențial a materialului testat.

**Figura 3.2.** Voltamogramă de baleiere lineară normalizată pentru o reducere reversibilă la un electrod plan.  $E=E_{p/2}$  când  $I=I_{p/2}$ .

Figura 3.3. Voltamograma ciclică pentru un sistem reversibil.

**Figura 3.4.** Voltamogramă de baleiere liniară pentru un sistem ireversibil (O+ne<sup>-</sup> $\rightarrow$ R).

În voltametria ciclică, prin inversarea direcției de baleiere, se obține numai continuarea scăderii curentului (- - - - ).

Figura 3.5. Efectul creșterii ireversibilității asupra formei voltamogramelor ciclice.

**Figura 3.6.** (a) Semnalele de excitare, (b) semnalele intensității de curent obținute în puncte diferite într-o voltamogramă liniară (LSV) corespunzătoare, și (c) voltamogramă - pentru voltametria puls-diferențială.

**Figura 3.7.** (a) Semnalele de excitare, (b) semnalele intensității de curent obținute în puncte diferite într-o voltamogramă liniară (LSV) corespunzătoare, și (c) voltamograma - pentru voltametria cu undă rectangulară.

Figura 3.8. Variația potențialului în cazul voltametriei puls-diferențială.

Figura 3.9 Forma undei rectangulare.

Figura 3.10. Reprezentarea schematică a unei cronoamperograme.

**Figura 3.11.** Evoluția curentului faradaic și capacitiv cu timpul prin aplicarea unui potențial în trepte la un electrod staționar.  $I_f$  este curentul faradaic și  $I_c$  este curentul capacitiv.

Figura 3.12 Circuitul unui condensator legat în serie cu o rezistență.

Figura 3.13. O combinație a elementelor unui circuit electric.

Figura 5.1. Imaginea electrodului EG-Z-Ag-Epoxi.

Figura 5.2. Imaginea electrodului de EG-Epoxi.

**Figura 5.3.** Reprezentarea schematică a electrodului pregătit pentru măsurarea rezistenței electrice a materialelor compozite prin metoda FPP.

Figura 6.1. Imagine SEM a zeolitului dopat cu argint.

Figura 6.2. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1).

10 Lista de figuri

Figura 6.3. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5).

Figura 6.4. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2).

Figura 6.5. Imagine SEM a electrodului EG-Epoxi.

Figura 6.6. Imagine SEM a zeolitului dopat cu cupru.

Figura 6.7. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1).

Figura 6.8. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5).

Figura 6.9. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2).

**Figura 6.10.** Variația liniară a potențialului în funcție de intensitatea curentului aplicată asupra materialelor de electrod.

**Figura 6.11.** Voltamogramele ciclice în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi, cu raportul masic: a) EG:Z-Ag=1:1, b) EG:Z-Ag=1:1,5, b) EG:Z-Ag=1:2, precum și ale electrodului d) EG-Epoxi; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>; domeniul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE.

**Figura 6.12.** Voltamogramele ciclice în electrolit suport NaOH 0,1 M ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi: a) EG:Z-Ag=1:1, b) EG:Z-Ag=1:1,5, c) EG:Z-Ag=1:2, și ale electrodului d) EG-Epoxi; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>, domeniul de potențial de la - 0,25 la +0,8 V/SCE.

**Figura 6.13.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi: 1) EG:Z-Ag=1:1, 2) EG:Z-Ag=1:1,5, 3) EG:Z-Ag=1:2 în două tipuri de electroliți suport soluție: a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și b) NaOH 0,1 M.

**Figura 6.14.** Voltamogramele ciclice în electrolit suport NaOH 0,1 M ale electrozilor EG-Z-Cu-Epoxi, cu raportul masic a) EG:Z-Cu=1:1, b) EG:Z-Cu=1:1,5, b) EG:Z-Cu=1:2, și ale electrodului d) EG-Epoxi; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>; domeniul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE.

**Figura 6.15.** Spectrele de impedanță obținute experimental la cinci valori ale potențialului în Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (electrolit suport) pentru electrozii compoziți: a) EG-Epoxi, b) EG-Z-Ag-Epoxi (1 :2) și c) EG-Z-Cu-Epoxi (1 :2).

**Figura 6.16.** Spectrele de impedanță obținute experimental la cinci valori ale potențialului în NaOH 0,1 M (electrolit suport) pentru electrozii compoziți: a) EG-Epoxi, b) EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) și c) EG-Z-Cu-Epoxi (1:2).

**Figura 6.17.** a) Exemplu de diagrama Nyquist obținută experimental și modelată cu programul Zview a electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în soluție de electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (electrolit suport) (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate) la potențialul E=-0,25 V/SCE. b) Exemplu de diagrame Bode obținute experimental și modelate ale electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), în Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate/modelate).

**Figura 6.18.** a) Exemplu de diagrama Nyquist obținută experimental și modelată cu programul Zview a electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi în NaOH 0,1 M (electrolit suport) (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate) la potențialul E=-0,25 V/SCE. b) Diagramele Bode obținute experimental și modelate ale electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), în NaOH 0,1 M (linia roșie-date experimentale; linia verdedate fitate/modelate).

**Figura 6.19.** Circuit echivalent pentru modelarea rezultatelor EIS obținute pentru electrozii compoziți.

**Figura 7.1.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,4 mM, la potențialul E=+0,8 V/SCE.

**Figura 7.2.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-

0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,8 V/SCE.

**Figura 7.3.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,69V/SCE.

**Figura 7.4.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.5.** a) Voltamograme puls-diferențiale ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) înregistrate la potențial cuprins între OV și +0,8 V/SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de  $0,05Vs^{-1}$  în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,4 mM, la potențialul E=+0,44 V/SCE.

**Figura 7.6.** a) Voltamograme puls-diferențiale ale electrodului EG-Epoxi înregistrate la potențial cuprins între OV și +0,8 V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,25 mM; 4-0,35 mM; 5-0,45 mM; 6-0,55 mM; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,45 mM, la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.7.** a) Voltamograme puls diferențiale ale electrodului EG-Epoxi înregistrate la potențial cuprins între +0,2 și +0,9 V/SCE în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, amplitudinea pulsului : 0,05 V ; viteza de scanare de 0,05 V/s în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM. Interior: curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,7 V/SCE.

**Figura 7.8.** a) Răspunsul cronoamperometric obținut la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) pentru adiții succesive de 4-CP 0,1 mM în soluție electrolit suport de NaOH 0,1 M; potențialul de lucru E=+0,7 V/SCE. Interior: curba de etalonare în domeniul de concentrație 0,1-0,3 mM 4-CP. b) Curba de etalonare a curentului înregistrat după 50 secunde în funcție de concentrația 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM. **Figura 7.9.** a) Răspunsul cronoamperometric obținut la electrodul EG-Epoxi pentru adiții succesive de 4-CP 0,1 mM în soluție electrolit suport de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M; potențialul de lucru: +0,69 V/SCE. b) Curba de etalonare a curentului înregistrat după 50 secunde în funcție de concentrația 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM.

**Figura 7.10,** Voltamogramele liniare înregistrate la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi pentru detecția 4-CP 0,02 mM în soluție de electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.

**Figura 7.11.** Răspunsurile efective ale peak-urilor densităților de curent și factorul de îmbunătățire pentru oxidarea a 4-CP 0,02 mM la cei doi electrozi în funcție de timpul de acumulare: a-electrodul EG-Epoxi, b-electrodul EG-Z-Ag-Epoxi, c-factorul de îmbunătățire.

**Figura 7.12.** Voltamogramele ciclice obținute în soluție de electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,02 mM; 3-0,04 mM; 4-0,06 mM; 5-0,08 mM pentru electrozii a) EG-Z-Ag-Epoxi și b) EG-Epoxi; timpul de acumulare 15 minute; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>. Interior: curbele de etalonare pentru rezultatele CV în domeniul de concentrație 0,02-0,08 mM 4-CP.

#### 12 Lista de figuri

**Figura 7.13.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la potențialul E=+0,8 V/SCE.

**Figura 7.14.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.15.** a) Voltamogramele puls-diferențiale ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.

**Figura 7.16.** a) Răspunsul cronoamperometric obținut la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) pentru adiții succesive de 0,1 mM 4-CP în soluție electrolit suport de NaOH 0,1 M; potențialul de lucru E=+0,5 V/SCE. b) Curba de etalonare a curentului înregistrat după 50 secunde în funcție de concentrația 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM.

**Figura 7.17.** Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport  $Na_2SO_4$  0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.

**Figura 7.18.** Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,8 V/SCE.

**Figura 7.19.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,4 mM, la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.20.** Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.

**Figura 7.21.** Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:1), la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.22.** Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.

**Figura 7.23.** Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5), la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.24.** Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.

**Figura 7.25.** Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.26.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM, 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. Interior: curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.27.** a) Voltamogramele puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1) înregistrate la potențial cuprins între 0 V și +0,8 V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM. Curbele de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul: b) E=+0,35 V/SCE și c) E=+0,44 V/SCE.

**Figura 7.28.** a) Voltamogramele puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5) înregistrate la potențial cuprins între 0 V și +0,8 V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, 7-0,6 mM. Curbele de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM la potențialul: b) E=+0,35 V/SCE și c) E=+0,44 V/SCE.

**Figura 7.29.** a) Voltamogramele puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) înregistrate la potențial cuprins între OV și +0.8V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM. Curbele de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM la potențialul: b) E=+0.35 V/SCE și c) E=+0.44 V/SCE.

**Figura 7.30,** Răspunsurile peak-urilor densităților de curent și factorul de îmbunătățire pentru oxidarea 0,1 mM 4-CP la cei doi electrozi în funcție de timpul de acumulare: a-electrodul EG-Epoxi, b-electrodul EG-Z-Cu-Epoxi, c-factorul de îmbunătățire. Detecția a fost realizată prin DPV în domeniul de potențial de la 0 la +0,8 V/SCE, în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), cu o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup>, la potențialul E=+0,4 V/SCE.

**Figura 7.31.** a) Voltamogramele ciclice obținute la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi în soluție de electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, timpul de acumulare 15 minute; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare pentru rezultatele CV în domeniul de concentrație 0,1-0,4 mM 4-CP, la potențialul E=+0,5 V/SCE.

**Figura 7.32.** Detaliu al voltamogramelor ciclice ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M, domeniul de potențial între -0,5 și +1,25 V/SCE, viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>; 1-4: prima voltamogramă, respectiv repetarea a patra.

**Figura 7.33.** Voltamogramele ciclice obținute la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi în soluție de NaOH 0,1 M; suprafață preformată prin curățire și 3 scanări preliminare; viteza de scanare: 1-0,1 V/s; 2-0,2 V/s; 3-0,3V/s; 4-0,4 V/s; 5-0,6 V/s; 6-0,8 V/s; 7-1 V/s; domeniul de potențial între +0,4 și +0,8 V/SCE.

**Figura 7.34.** a) Dependența Ep de logaritmul vitezei de scanare ; b) dependenta liniară a potențialelor peak-urilor anodice și catodice cu logaritmul vitezei de scanare pentru vitezele: 0,4-1 V/s ; c) dependența densității de curent de radicalul vitezei de scanare.

**Figura 7.35.** Voltamogramele ciclice ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH (1) și în prezență diferitelor concentrații de uree: 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,6 mM; 7-0,8 mM; 8-1 mM; 9-1,2 mM; 10-1,4 mM; 11-1,8 mM; 12-2,2 mM; 13-2,6 mM, viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>; domeniul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE.

**Figura 7.36.** Voltamogramele scanărilor liniare ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M (1) și în prezență de uree la diferite concentrații: 2-0,5 mM; 3-1 mM; 4-2 mM; 5-3 mM; 6-4 mM; viteza de scanare 14 Lista de figuri

0,05 Vs<sup>-1</sup>; domeniul de potențial de la +1,25 la -0,5 V/SCE (săgeata indică sensul scanării).

**Figura 7.37**. Dependența semnalului voltametric de concentrația de uree înregistrata prin LSV, la potențialul E=+0,55 V/SCE.

**Figura 7.38.** Voltamogramele ciclice ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M (1), în prezență de 0,8 mM uree (2) și în prezență de 0,2 mM amoniu (3).

**Figura 7.39.** Voltamogramele puls diferențiale înregistrate la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi cu o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> între 0 și +1V vs. SCE în electrolit suport de NaOH 0,1 M (1) și în prezența concentrațiilor diferite de uree: 2-13: 0,2 - 2,4 mM, pasul de creștere a concentrației de uree de 0,2 mM.

**Figura 7.40.** Dependența semnalului voltametric obținut prin DPV de concentrația de uree, la potențialul E=+0,38 V/SCE.

**Figura 7.41.** a) Voltamogramele cu undă rectangulară înregistrate la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi cu o viteză de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> între 0 și +1 V/SCE în electrolit suport NaOH 0,1 M (1) și în prezență de uree la concentrații diferite: 2-9: 0,2 mM -1,6 mM, pasul de creștere a concentrației de uree de 0,2 mM; b) Dependenta semnalului voltametric cu undă rectangulară de concentrația de uree, la potențialul E=+0,41V/SCE.

**Figura 7.42.** Răspunsul cronoamperometric la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi înregistrat la +0,55 V/SCE, prin adaosuri succesive de 0,4 mM uree (1-electrolit suport NaOH 0,1 M; 2-8: 0,4 mM-2,8 mM uree).

**Figura 7.43.** Curba de etalonare la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi pentru adăugări succesive de 0,4 mM uree în NaOH 0,1 M; potențialul aplicat +0,55 V/SCE, valoarea potențialului de condiționare +1,25 V/SCE timp de 30 secunde. Interior: reprezentarea grafica Lineweaver Burke.

**Figura 7.44.** Răspunsurile densității de curent a peak-ului și factorul de îmbunătățire pentru oxidarea 0,4 mM uree la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi, în funcție de timpul de acumulare, având scăzuta densitatea curentului de fond. Detecția s-a realizat în electrolit suport NaOH 0,1 M prin DPV, la potențialul E=+0,38 V/SCE.

**Figura 7.45.** Voltamogramele ciclice obținute la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi în soluție de electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 2 mM glucoză la diferite viteze de scanare: 1- 0,01 Vs<sup>-1</sup>, 2-0,02 Vs<sup>-1</sup>; 3-0,03 Vs<sup>-1</sup>; 4-0,04 Vs<sup>-1</sup>; 5-0,05 Vs<sup>-1</sup>; 6-0,06 Vs<sup>-1</sup>; 7-0,07 Vs<sup>-1</sup>; 8-0,08 Vs<sup>-1</sup>; 9-0,09 Vs<sup>-1</sup>; 10-0,1 Vs<sup>-1</sup>; 11-0,15 Vs<sup>-1</sup>; 12-0,2 Vs<sup>-1</sup>, în domeniul de potențial de la 0 la +1,25 V/SCE.

**Figura 7.46** Variația înălțimii peak-urilor de curent anodic funcție de v<sup>1/2</sup> la a) Ep<sub>1</sub>,a =+0,6 V/SCE; b) Ep<sub>2</sub>,a =+1,09 V/SCE; interior: dependența liniară a variației înălțimii peak-ului de curent anodic funcție de v<sup>1/2</sup> (Ep,a =+1,09 V/SCE) la vitezele de scanare: 0,02-0,2 Vs<sup>-1</sup>.

**Figura 7.47.** Variația înălțimii peak-ului de curent catodic funcție de  $v^{1/2}$  la Ep,c =+0,3 V/SCE.

**Figura 7.48.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M şi în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM; 6-5 mM; 7-6 mM; 8-7 mM; 9-8 mM; 10-9 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. Curbele de etalonare ale glucozei în domeniul de concentrație 1-9 mM la potențialul de oxidare: b) E=+1 V/SCE şi c) E=+0,57 V/SCE. **Figura 7.49.** a) Voltamograme puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) înregistrate la potențial cuprins între 0 V şi +1.25 V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM; 6-5 mM, 7-6 mM, 8-7 mM. b) Curba de etalonare a glucozei în domeniul de concentrație 1-7 mM la

potențialul de oxidare E=+0,88 V/SCE. Interior: dependența liniară în intervalul de concentrație 1-5 mM glucoză.

**Figura 7.50.** a) Răspunsul cronoamperometric obținut la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) pentru adiții succesive de 1 mM glucoză în soluție electrolit suport de NaOH 0,1 M; potențialul de lucru: E=+0,9 V/SCE. b) Curba de etalonare a curentului înregistrat după 50 secunde în funcție de concentrația de glucoză în domeniul de concentrație 1-7 mM.

**Figura 7.51.** a) Voltamogramele cu undă pătrata ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. Curbele de etalonare ale glucozei în domeniul de concentrație 1-4 mM, la potențialul: b) E=+0,78 V/SCE și c) E=+1,12 V/SCE.

**Figura 7.52.** a) Voltamogramele ciclice obținute în soluție de electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-2 mM; 3-3 mM; 4-4 mM; 5-5 mM la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi cu treapta de preconcentrare; timpul de acumulare 10 minute; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>, scan 1. Curbele de etalonare pentru rezultatele DPV în domeniul de concentrație 0-5 mM glucoză, la potențialul : b) E=+0,88 V/SCE și c) E=+0,57 V/SCE.

**Figura 7.53.** Voltamogramele ciclice obținute în soluție de electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-2 mM; 3-3 mM; 4-4 mM; 5-5 mM la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi cu treaptă de preconcentrare; timpul de acumulare 10 minute; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>, scan 4. b) Curba de etalonare pentru rezultatele DPV în domeniul de concentrație 0-5 mM glucoză, la potențialul E=+0,88 V/SCE.

**Figura. 7.54.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 2,4-DCP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM, și în prezență de concentrații diferite de glucoză : 8-1 mM; 9-2 mM; 10-3 mM; 11-4 mM; 12-5 mM; 13-6 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Voltamogramele 1-7 cu detalierea domeniului de potențial în care se obțin peak-urile corespunzătoare 2,4-DCP. c) Voltamogramele 7-13, interior : curba de etalonare înregistrata la potențialul E=+1 V/SCE în domeniul de concentrație 1-6 mM glucoză și în prezență de 2,4-DCP 0,6 mM.

**Figura 7.55.** Curbele de etalonare înregistrate prin CV la electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în NaOH 0,1 M și în prezență de 2,4-DCP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la potențialul: a) E=+0,37 V/SCE și b) E=+0,57 V/SCE.

**Figura 7.56.** a) Voltamogramele puls-diferențiale ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de uree 2 mM cu timp de adsorbție 10 minute (1) și în prezență de concentrații diferite de glucoză: 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM; viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare înregistrata la electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în NaOH 0,1 M și uree 2 mM în domeniul de concentrație 1-4 mM glucoză, la potențialul E=+0,85 V/SCE.

**Figura 7.57.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 2,4-DCP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM și în prezență de concentrații diferite de glucoză : 8-1 mM; 9-2 mM; 10-3 mM; 11-4 mM; 12-5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Voltamogramele 1-7 cu detalierea domeniului de potențial în care se obține peak-ul corespunzător 2,4-DCP. c) Voltamogramele 7-12.

**Figura 7.58.** Curbe de etalonare înregistrate la electrodului EG-Z-Cu-Epoxi în NaOH 0,1 M și a) în prezență de 2,4-DCP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la

16 Lista de figuri

potențialul E=+0,6 V/SCE; b) în prezență de 0,6 mM 2,4-DCP și în domeniul de concentrație 1-6 mM glucoză, la potențialul E=+1 V/SCE.

**Figura 7.59.** a) Voltamogramele puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 2,4-DCP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM și în prezență de concentrații diferite de glucoză: 8-1 mM; 9-2 mM; 10-3 mM; 11-4 mM; 12-5 mM; 13-6 mM; viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Voltamogramele 1-7 cu detalierea domeniului de potențial în care se obține peak-ul corespunzător 2,4-DCP. c) Voltamogramele 7-13.

**Figura 7.60.** Curbe de etalonare înregistrate la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi în NaOH 0,1 M și a) la potențialul E=+0,37 V/SCE și b) +0,5 V/SCE în prezență de 2,4-DCP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, V/SCE; c) în prezență de 0,6 mM 2,4-DCP și în domeniul de concentrație 1-6 mM glucoză, la potențialul E=+1 V/SCE.

# LISTA DE TABELE

**Tabelul 5.1.** Dimensiunile materialelor de electrod folosite pentru determinarea conductivității electrice prin metoda FPP.

Tabelul 6.1. Conductivitatea electrică a materialelor de electrod.

**Tabelul 6.2.** Valorile parametrilor obținute prin utilizarea modelului EC din spectrele de impedanță pentru electrozii compoziți.

**Tabelul 7.1.** Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți EG-Epoxi și EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) pentru detecția 4-CP.

**Tabelul 7.2.** Influența timpului de acumulare asupra performanțelor electroanalitice ale electrozilor compoziți EG-Epoxi și EG-Z-Ag-Epoxi (1:1), în electrolit suport soluție  $Na_2SO_4 0,1 M$  folosind tehnica CV.

**Tabelul 7.3.** Parametrii analitici pentru detecția amperometrică a 4-CP în doi electroliți suport diferiți la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) folosind mai multe tehnici electrochimice.

**Tabelul 7.4.** Parametrii analitici ai detecției amperometrice a 4-CP în electrolit suport alcalin la electrozii EG-Z-Cu-Epoxi și EG-Epoxi folosind diferite tehnici.

**Tabelul 7.5.** Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți pentru detecția 4-CP.

**Tabelul 7.6.** Performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) pentru detecția ureei în domeniul de concentrație de 0,2-1,4mM.

**Tabelul 7.7.** Performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), pentru detecția glucozei în soluție alcalină NaOH 0,1M.

**Tabelul 7.8.** Performanțele electroanalitice ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) pentru detecția simultană a 2,4-DCP și glucozei.

**Tabelul 7.9.** Performanțele electroanalitice ale electrodului compozit EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) pentru detecția simultană a 2,4-DCP și glucozei.

# NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

% g/g	Procente de masă
2,4-DCP	2,4-diclorfenol
4-CP	4-clorofenol
BIA	Analiza prin injectare în șarjă
CA	Cronoamperometria
CCO	Consumul chimic de oxigen
CE	Contraelectrodul
CME	Electrozii modificați chimic
CV	Voltametria ciclică
CVs	Voltamograme ciclice
DPV	Voltametria puls-diferențială
EC	Electrochimic
EIS	Spectroscopia de impedanță electrochimica
EG-Epoxi	Electrodul compozit de grafit expandat prins în matrice de epoxi
EG-Z-Ag-Epoxi	Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat
	cu argint și prinși în matrice de epoxi
EG-Z-Cu-Epoxi	Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat
	cu cupru și prinși în matrice de epoxi
EMZ	Electrozii modificați cu zeoliți
FPP	Metoda determinării rezistenței electrice a probei în patru puncte
Gl	Glucoza
p.a.	Puritate analitică
RE	Electrodul de referința
LOD	Limita de detecție
LSV	Voltametria de baleiaj liniar
SEM	Microscopie de scanare electronică
SCE	Electrodul saturat de calomel
SWV	Voltametria cu undă rectangulară
UE	Uniunea Europeana
UR	Ureea
USEPA	Agenția pentru Protecția Mediului din Statele Unite ale Americii
Z-Ag	Zeolitul dopat cu argint
Z-Cu	Zeolitul dopat cu cupru
WE	Electrodul de lucru

# **EXTENDED ABSTRACT**

## **I. INTRODUCTION AND OBJECTIVES**

In recent years, increased concerns with the toxic effects of chemicals in the environment have led to the necessity of monitoring pollutant levels at various points in industrial and recycling processes, in effluents and wastewaters, and at industrial, agricultural, and urban sites [1,2]. Electroanalytical chemistry can play a very important role in the protection of our environment. In particular, electrochemical sensors and detectors are very attractive for on-site monitoring of priority pollutants, as well as for addressing other environmental needs. Such devices satisfy many of the requirements for on-site environmental analysis. They are inherently sensitive and selective towards electroactive species, fast and accurate, compact, portable and inexpensive. Such capabilities have already made a significant impact on decentralized clinical analysis. Yet, despite their great potential for environmental monitoring, broad applications of electrochemical sensors for pollution control are still in their infancy [1].

Water quality management usually involves monitoring of key pollutants that serve as indicators of acceptability for a specific use. An important pollutants class for wastewater monitoring is organics, usually expressed as a conventional COD parameter. Due to the chemical methods for evaluating COD require the timeconsuming process and operating skills, a new alternative of unconventional method for COD evaluation could be electrochemical methods, especial direct electrochemical detection. This electrochemical detection method requires appropriate electrode materials types with suitable properties for their use as electrochemical detectors in this task.

The electrode materials elaboration, characterization and their use for quantitative evaluation of organic pollutants necessitate the use of electrochemical and un-electrochemical techniques to study the surface properties of detectors/sensors.

The main objectives of this research have been the following:

- Elaboration of some electrode materials with useful properties for the quantitative evaluation of some organic compounds;
- Electrochemical and un-electrochemical characterization of the electrode materials;
- The evaluation of the electrode materials behaviour in different supporting electrolytes and in the presence of the target organics, which allows to establish the relationship between obtained electrode material and oxidation reaction type of organics (direct, indirect, electrochemical mediated oxidation);
- Detection experiments performance, which provides certain informations, i.e., amperometric detection type; detection potential value; concentration ranges; electrode sensitivity, stability, reproducibility and lifetime; detection limits; calibration; applying the analytical technique of batch injection analysis (BIA) type.

#### 20 Extended Abstract

Two types of zeolite modified electrodes, i.e. expanded graphite-silverzeolite-epoxy composite electrodes (EG-Z-Ag-Epoxy) and expanded graphitecopper-zeolite-epoxy composite electrodes (EG-Z-Cu-Epoxy) with different ratios between composite materials, and a composite electrode of expanded graphiteepoxy composite (EG-Epoxy) were obtained and characterized in order to use for detection of the electrochemical oxidable organics.

For the use of these types of electrodes in electrodetection, of primary interest are anodic reactions that occur with transfer of O-atoms from  $H_2O$  in the active electrochemical organics (analyte) to oxidation products, simultaneously with the obtaining of amperometric signals, which are proportional with organic concentration.

The electrocatalitic factors influence the oxygen transfer mechanism and they are sensitively to the composition and structural changes of the electrode surface. These factors can be controlled during electrode using and they are related to the parallel processes, such as:

- The overpotential for anodic discharge of H<sub>2</sub>O to form the adsorbed hydroxyl radicals (OH ads) that are believed to be the immediate source of O-atoms transferred in these mechanisms;
- The extent of adsorption of reactant species that results in an increased lifetime for the reactant at the electrode surface;
- The presence of surface-bound redox species that can function as electrontransfer mediators in the anodic response mechanism. In anodic electrontransfer mediated response mechanisms, studied for both the zeolite modified electrodes, the surface redox species toggles between two or more oxidation states to achieve oxidation of the reactant species.

Our research was directed on the study of anodic response of simulated organic load, main responsible for COD parameter from wastewaters, including as target analytes the organics from different classes: "priority" pollutants, e.g., chlorophenols (4-chlorophenol(4-CP), 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP); N - containing organics class (urea) and carbohydrates class (glucose), which are found in waters/industrial wastewaters.

Due to the great complexity of the objective proposed for the study, this study was conceived and tackled as a necessary and obligatory stage that to precede the effective implementation of detectors for industrial applications and online monitoring of polluted and treated wastewater.

The basic study for detectors elaboration, characterization and use for sensing is a stage that conditions fundamental and hard criteria of "know-how" for concrete application.

The rapidity of exploitation, sensitivity and the easy of maintenance of the systems of amperometric detector-cell type, including fast regeneration of fouled or exhausted detectors will be an advantage versus the classical method of COD evaluation. This advantage is due to the fact that the complete oxidation of organics (analyte) is not necessary. This type of detection requires the obtaining of fast and simple response in direct detection proportional with global concentration, which is the sum of specific component, or individual concentration as electrochemical oxidable substances.

This research stage developed in the thesis will constitute the premise for accurate selected applicative possibilities.

## **II. ELECTRODE PREPARATION**

# II.1. Expanded graphite-silver-zeolite-epoxy composite electrodes

The expanded graphite-silver-zeolite-epoxy (Z-Ag-EG-Epoxy) composite electrodes were obtained from two-component epoxy resin (LY5052, Araldite) mixed with conductive expanded graphite (EG) filler powder (Conductograph, SGL Carbon) and silver-doped zeolite (clinoptilolite). Silver-modified zeolite (Z-Aq) with a content of 0.008 mg Cu /g zeolite was prepared using natural zeolite from Mirsid, Romania, with 68% wt. clinoptilolite as we previous described [139]. Expanded graphite is a special low density graphite, prepared by thermal expandation of randomly oriented natural graphite [20]. The ratio between the components was chosen to reach 20 weight percent (w/w) content of expanded graphite, and 20 (w/w), 30 (w/w), and 40 (w/w) content of silver-doped zeolite. It was not possible to add the full amount of EG and Z-Ag to the resin matrix directly, due to the high surface area of the graphite flakes. Therefore, the mixing was performed in a roll-mill at room temperature. The two parts of the epoxy were mixed together and the full amount of EG and Z-Aq was added in steps forming a thick paste. Discs with a surface area of 19.63 mm<sup>2</sup> were embedded in polyethylene and electrical contacts were made using a copper wire. Then the epoxy was treated in a hot press at 50 °C for 60 minutes. Simultaneously, the material was shaped in a plate of 1 mm thickness. The plate was cooled down for about 12 h to room temperature.

# II.2. Expanded graphite-copper-zeolite-epoxy composite electrodes

This composite electrode type was obtained from two-component epoxy resin (LY5052, Araldite) mixed with conductive expanded graphite (EG) filler powder (Conductograph, SGL Carbon) and copper-doped zeolite (clinoptilolite). Coppermodified zeolite (Z-Cu) with a content of 0.005 mg Cu /g zeolite was prepared using natural zeolite from Mirsid, Romania, with 68% wt. clinoptilolite as we previous described [139]. The ratio between the components was chosen to reach 20 weight percent (w/w) content of expanded graphite, and three different ratios between the expanded graphite and Cu-modified zeolite were used to obtain the composite electrodes, *i.e.*, 1:1. 1:1.5 and 1:2. It was not possible to add the full amount of EG and Z-Cu to the matrix resin directly, due to the high surface area of the graphite flakes, and therefore, the mixing was performed in a roll-mill at room temperature. The two parts of the epoxy were mixed together and the full amount of the EG and Z-Cu was added in steps forming a thick paste. Discs with a surface area of 19.63 mm<sup>2</sup> were embedded in polyethylene and electrical contacts were made using a copper wire. Then the epoxy was cured in a hot press at 50 ° C for 60 minutes. Simultaneously the material was shaped in a plate of 1 mm thickness. The plate was slowly cooled down (for about 12 h) to room temperature.

### 22 Extended Abstract

### II.3. Expanded graphite-epoxy composite electrode

The expanded graphite-epoxy composite electrode was prepared from two-component epoxy resin (LY5052, Araldite) mixed with conductive expanded graphite (EG) fillers powder (Conductograph, SGL Carbon). It was not possible to add the full amount of EG to the matrix resin directly, due to the high surface area of the graphite flakes, therefore, the mixing was performed in a roll-mill at room temperature. The two parts of the epoxy were mixed together and the full amount of the EG was added in steps forming a thick paste. Then the epoxy was cured in a hot press at 80 ° C for 40 minutes. Simultaneously the material was shaped in a plate of 1 mm thickness. The plate was slowly cooled down (for about 12 h) to the room temperature without removing the applied pressure. Plates with a surface area of 9 mm<sup>2</sup> were cut from all compositions put on a glass supports and electrical contacts were made using a silver paint. The electrodes were isolated on the sides by epoxy resin [20].

## **III. COMPOSITE ELECTRODES CHARACTERIZATION**

## III.1. Morphological and structural characterization

A Scanning Electron Microscope (Philips CM30T) was used for composite electrode surface characterization. SEM imaging has been used to provide qualitative information about the distribution of expanded graphite and silver or copper-doped zeolite zones and some surface features of this composite electrode. Figures 1 to 4 illustrate comparatively SEM images of silver-modified zeolite and EG-Z-Ag-Epoxy composite electrodes and reveals a closely spaced expanded graphite zones with random distribution and orientation due to the irregular shapes of both the expanded graphite particles and Ag-modified zeolite particles in epoxy matrix. A layering parallel to the surface of the conductive filler was observed for EG-Epoxy composite electrode (Figure 5) [20,23,151-157].



Figure 1. SEM image of Ag-modified zeolite [154].



Figure 2. SEM image of EG-Z-Ag-Epoxy (1:1) electrode [154].



**Figure 3.** SEM image of EG-Z-Ag-Epoxy (1:1.5) electrode.



Figure 4. SEM image of EG-Z-Ag-Epoxy (1:2) electrode [157].



Figure 5. SEM image of EG-Epoxy electrode [23].

SEM images of fractured surfaces of the copper-doped zeolite modified carbon based composites are presented in figures 7 to 9. At copper doped zeolite (Figure 5.) can be observed an amorphous aspect of the surface which indicate the presence of the copper-oxides in doped zeolite network. This fact is a benefic one, having in view the copper oxide reactivity, and their role in copper-modified zeolite catalytic activity improvement [139]. At electrode materials can be observed that the carbon flakes and zeolite are well distributed within the organic matrices.



Figure 6. SEM image of Cu-modified zeolite.



**Figure 7.** SEM image of EG-Z-Cu-Epoxy (1:1) electrode.



Figure 8. SEM image of EG-Z-Cu-Epoxy (1:1.5) electrode.



Figure 9. SEM image of EG-Z-Cu-Epoxy (1:2) electrode.

## **III.2. Electrical characterization**

The electrical conductivity electrode materials depends on several factors, i.e. physico-chemical structure of carbon filler, zeolite and organic matrix; carbon filler and zeolite composition and distribution within epoxy matrix, shape of conductive filler particles, as well as the preparation method and conditions. The results obtained by four-point probe resistance measurements (FPP) for electrical characterization of the composite materials are gathered in Table 1.

Electrode material	Electrical conductivity σ (S/cm)
EG-Z-Ag-Epoxy (1:1)	18.28
EG-Z-Ag-Epoxy(1:1.5)	20.51
EG-Z-Ag-Epoxy(1:2)	12.84
EG-Z-Cu-Epoxy(1:1)	12.55
EG-Z-Cu-Epoxy(1:1.5)	16.35
EG-Z-Cu-Epoxy(1:2)	19.88
EG-Epoxy	1.52

**Table 1.** The electrical conductivity electrode materials

Even if zeolite is an insulator material, according to the literature, it can be considered as a solid electrolyte and its conductivity depends on the mobility of the cations. The larger their mobility, the larger is the conductivity of the zeolite [158]. That fact can explain the electrical conductivity differences obtained for the zeolite modified electrodes compared with the one recorded for EG-Epoxy electrode.

### **III.3. Electrochemical characterization**

### III.3.1. Cyclic voltammetry characterization

The electrochemical characterization of all electrodes was conducted by cyclic voltammetry (CV). An electrochemical pre-treatment by three repetitive cyclings from -0.5 V to +1.25 V vs. SCE in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and from -0.5 V to +0.8 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolyte was performed. All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands) controlled with GPES 4.9 software and a three-electrode cell, with a saturated calomel electrode as reference electrode, a platinum counter electrode, and the composite working electrode.

Figure 10 shows the cyclic voltammograms (CVs) of EG-Z-Ag-Epoxy electrode comparatively with CVs of EG-Epoxy in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte. As we expected, the EG-Z-Ag-Epoxy electrode exhibited the oxidative/reductive peak corresponding to redox peaks of the Ag/Ag(I) couple. For this electrode, the background current is higher than for the EG-Epoxy electrode, also a common aspect for the electrocatalytic electrode type.



**Figure 10.** Cyclic voltammograms recorded with a potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup> between 1.25 and -0.5V vs. SCE in a 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte at EG-Z-Ag-Epoxy electrodes, with ratio between EG and Z-Ag a) 1:1; b) 1:1.5; c) 1:2, and at EG-Epoxy electrode (d).



**Figure 11.** Cyclic voltammograms recorded with a potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup> between 0.8 and -0.25 V vs. SCE in a 0.1 M NaOH supporting electrolyte at EG-Z-Ag-Epoxy electrodes, with ratio between EG and Z-Ag a) 1:1; b) 1:1.5; c) 1:2, and at EG-Epoxy electrode (d).

Figure 12 shows the CVs recorded in 0.1M NaOH supporting electrolyte at EG-Z-Cu-Epoxy electrodes with a) 1:1. b) 1:1.5, and c) 1:2 EG:Z-Cu ratios, comparatively with CVs recorded at EG-Epoxy electrode. It was noticed that the modifications of the EG-Epoxy matrix with Z-Cu provided an active electrode surface in alkaline solutions. The voltamograms (Figure 12. a, b, and c) showed a reduction peak at around 0.32 V/SCE due to the electrochemical reduction of  $Cu^{2+}$  to  $Cu^+$  [158]. By using cyclic voltammetry no significant differences were noticed in the voltammetric profiles for the three Cu-zeolite modified electrodes due to the small electrocatalyst amount and the inhomogeneous distribution within the composite material. The background current obtained only in 0.1 M NaOH was much higher for EG-Z-Cu-Epoxy than for EG-Epoxy electrode, mainly due to double layer charging. Also, since the charging currents are proportional to the real area rather than the geometric one, it is likely that EG-Z-Cu-Epoxy electrodes are characterized by a more porous morphology.



**Figure 12.** Cyclic voltammograms recorded with a potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup> between 1.25 and -0.5 V vs. SCE in a 0.1 M NaOH supporting electrolyte at EG-Z-Cu-Epoxy electrodes, with ratio between EG and Z-Cu a) 1:1; b) 1:1.5; c) 1:2, and at EG-Epoxy electrode (d).

# III.3.2. Electrochemical characterization by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Impedance experiments were carried out with an FRA2 module-containing Autolab PGstat EcoChemie 302 system controlled by a PC. The impedance measurements were carried out within a frequency range of 65 kHz – 0.1 Hz. The measurements were made continuously at fixed potential values, correlated with cyclic voltammogram. The fitting of EIS measurements was made by Zview program. All potentials were measured versus saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. The impedance spectra were made at potential values of -0.25; +0.05; +0.35; +0.65; +0.95 and +1.25 V/SCE. These spectra can be analysed with the equivalent circuits (EC) which consisted of: a cell resistance, R1, a constant-

phase element (CPE) in parallel with charge transfer resistance, R2. The values of EC parameters are gathered in Table 2.

**Table 2.** Parameters values obtained by using of the equivalent circuits (EC) model from impedance spectra for composite electrodes

Electrode	E	RΩ	C1	α	R1	
	(V/SCE)	(Ω/ cm²)	(µF/cm²)		(kΩ/cm²)	
Supporting electrolyte 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
EG-Epoxy	-0.25	936.6	17.6	0.964	0.89 <sup>.</sup> 10 <sup>7</sup>	
	0.05	944.1	29.8	0.880	0.45 <sup>.</sup> 10 <sup>5</sup>	
	0.35	911.9	29.0	0.880	0.22·10 <sup>5</sup>	
	0.65	907.8	33.0	0.880	0.12 <sup>.</sup> 10 <sup>5</sup>	
	0.95	891.7	41.7	0.890	0.24·10 <sup>4</sup>	
	1.25	898.4	92.6	0.870	0.39 <sup>.</sup> 10 <sup>4</sup>	
EG-Z-Ag-Epoxy	-0.25	412.7	187.0	0.757	0.10	
(1:2)	0.05	410.0	191.1	0.746	0.28	
	0.35	426.8	42.8	0.970	0.15	
	0.65	426.2	54.5	0.950	0.16	
	0.95	433.9	115.7	0.880	0.92	
	1.25	434.6	387.3	0.770	0.25	
EG-Z-Cu-Epoxy	-0.25	539.6	171.2	0.880	0.41 <sup>.</sup> 10 <sup>7</sup>	
(1:2)	0.05	523.8	162.5	0.870	-	
	0.35	545.2	171.2	0.880	-	
	0.65	546.8	168.7	0.890	0.33 <sup>.</sup> 10 <sup>7</sup>	
	0.95	541.1	208.9	0.880	0.24·10 <sup>6</sup>	
	1.25	569.7	205.9	0.950	0.37·10 <sup>5</sup>	
Supporting electro	olyte 0.1 M Na	ОН				
EG-Epoxy	-0.25	868.3	107.8	0.935	0.46·10 <sup>4</sup>	
	0.05	867.6	103.3	0.939	0.20·10 <sup>5</sup>	
	0.35	869.3	118.9	0.936	0.52·10 <sup>4</sup>	
	0.65	877.4	140.0	0.939	0.12·10 <sup>4</sup>	
	0.95	884.4	108.4	0.990	0.13·10 <sup>6</sup>	
	1.25	871.6	245.6	0.845	$0.15 \cdot 10^{1}$	
EG-Z-Ag-Epoxy	-0.25	356.6	188.5	0.915	0.97·10 <sup>3</sup>	
(1:2)	0.05	354.2	319.4	0.825	0.23·10 <sup>6</sup>	
	0.35	364.0	78.7	0.850	0.29·10 <sup>6</sup>	
	0.65	375.8	146.2	0.870	0.35·10 <sup>5</sup>	
	0.95	389.3	400.5	0.862	$0.49 \cdot 10^{1}$	
	1.25	388.5	671.6	0.720	0.40	
EG-Z-Cu-Epoxy	-0.25	486.5	186.0	0.965	0.46 <sup>.</sup> 10 <sup>3</sup>	
(1:2)	0.05	493.0	184.7	0.971	0.46 <sup>.</sup> 10 <sup>4</sup>	
	0.35	493.2	204.4	0.968	0.90·10 <sup>3</sup>	
	0.65	495.9	229.4	0.972	0.18·10 <sup>3</sup>	
	0.95	495.7	321.3	0.939	0.13 <sup>.</sup> 10 <sup>2</sup>	
	1.25	495.6	272.1	0.902	0.30	

Cell resistance for each electrode type is dependent by the electrode electrical resistance and the electrolyte solution (i.e.,  $0.1 \text{ M} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  and 0.1 M NaOH) ionic

#### 32 Extended Abstract

strength. In the potential range before oxygen release, the charge transfer resistances of the EG-Epoxy and EG-Z-Cu-Epoxy electrodes are very high, considering that it is practically no charge transfer, in this circumstances the electrode is electrochemical inert.

# IV. APPLICATIONS OF COMPOSITE ELECTRODES IN ELECTROANALYSIS

## IV.1. Electrochemical Detection of 4-Chlorophenol on Expanded Graphite-Silver-Zeolite-Epoxy Composite Electrodes

### IV.1.1. Introduction

4-Chlorophenol (4-CP) is a toxic and non-biodegradable organic compound that is used for the production of dyes, drugs, pesticides and fungicides, and can be often found in high quantity in the waste waters from various industrial sectors. In general, the phenolic compounds, common pollutants in many industrial wastewaters are known by their high toxicity level and their persistence and their removal or recovery are required [187-189].

Although phenolic species can be readily oxidized at carbon electrodes, these electrodes are not suitable for electroanalysis due mainly to the electrode passivation by oxidation products. The use of composites based on a conductive phase dispersed within insulating polymer matrices as electrodes represent an attractive approach to the fabrication of electrochemical sensors, whose surface can be renewed by polishing [190-193].

The purpose of this work is to evaluate comparatively the electroanalytical performance of the expanded graphite-silver-zeolite-epoxy composite (EG-Z-Ag-Epoxy) and expanded graphite-epoxy composite (EG-Epoxy) electrodes for the determination of 4-chlorphenol. The electrocatalytic activity and enhancement factor of the current signal of the EG-Z-Ag-Epoxy composite electrode with respect to the preconcentration/voltammetric response of 4-CP has also been explored. Ag-modified Romanian zeolite, which contains clinoptilolite as major mineral component (68%, wt.) and low weight percents of quartz, albite and illite was used to prepare the EG-Z-Ag-Epoxy electrode [154].

#### IV.1.2. Experimental

Prior to use, the working electrode was gradually cleaned, first polished with abrasive paper and then, on a felt-polishing pad by using 0.3  $\mu$ m alumina powder (Metrohm, Switzerland) in distilled water for 5 minutes and rinsing with distilled water. The electrochemical performances of these electrodes were studied by cyclic voltammetry (CV), and differential pulse voltammetry (DPV). DPV is a pulse technique, dependent on applied parameters, i.e., a scan rate of 0.05 V·s<sup>-1</sup>, a pulse modification of 50 mV in amplitude and 50 ms in duration at intervals of 200 ms. An electrochemical pre-treatment by three repetitive cyclings from -0.5 V to +1.25 V vs. SCE in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and from -0.5 V to +0.8 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolyte was performed. All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands) controlled with GPES 4.9 software and a three-electrode cell, with a saturated calomel electrode as reference electrode, a platinum counter electrode and the composite working electrode.

Accumulation was performed at open circuit potential (OCP) in the analyte solution, the electrode was then removed and rinsed with distilled water, and immersed in the detection cell for recording the voltammetric curve. Regeneration was achieved by mechanical polishing and above-mentioned electrochemical pretreatment.

### **IV.I.3.** Results and Discussion

Voltammetric measurements

Figures 13.a) and b) show the cyclic voltammograms of 0.2 mM 4-CP on EG-Epoxy (a) and EG-Z-Ag-Epoxy electrode (b) in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte. As expected, the EG-Z-Ag-Epoxy electrode exhibited the oxidative/reductive peak corresponding to redox peaks of the Ag/Ag(I) couple. For this electrode, the background current is higher than for the EG-Epoxy electrode. In the presence of 4-CP, the oxidation-process overpotential of 4-CP for EG-Z-Ag-Epoxy was 0.05 V smaller than for EG-Epoxy, and the anodic peak of Ag oxidation decreased in the presence of 4-CP, possibly due to an adsorption effect.



**Figure 13.** Cyclic voltammograms in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte (solid line) and in the presence of 0.2 mM 4-CP (dotted line) at: a) EG-Epoxy electrode and b) EG-Z-Ag-Epoxy electrode; scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup>.

Figures 14 a) and b) present the cyclic voltammograms of 0.2 mM 4-CP on EG-Epoxy (a) and EG-Z-Ag-Epoxy electrode (b) in 0.1 M NaOH supporting electrolyte. Compared to the EG-Epoxy electrode the shapes of voltammograms obtained for the EG-Z-Ag-Epoxy electrode are modified, because of the electrochemical behaviour of Ag in aqueous NaOH solutions. On the forward anodic sweep, the voltammogram is characterized by the occurrence of the anodic peaks corresponding to the electroformation of soluble  $[Ag(OH)_2]^-$  complex species (first peak, shoulder), to the electroformation of  $Ag_2O$  (second peak), and to the formation of AgO (third peak). The cathodic part of the cyclic voltammograms is characterized by the occurrence of cathodic peaks, corresponding to the electroreduction of AgO to  $Ag_2O$  and  $Ag_2O$  to Ag, respectively [128,129]. The presence of 4-CP increased all anodic peak currents corresponding to Ag oxidation being involved in oxidation processes. Also, the anodic peak corresponding to 4-CP oxidation on graphite occurred at the similar potential value as EG-Epoxy composite electrode. Hence, the oxygen evolution potential of the EG-Z-Ag-Epoxy was shifted to a more positive potential value. For both electrodes, the oxidation peak potential of 4-CP in alkaline medium was shifted to less positive potentials compared to the peak potential obtained in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

supporting electrolyte.



**Figure 14.** Cyclic voltammograms in 0.1 M NaOH supporting electrolyte (solid line) and in the presence of 0.2 mM 4-CP (dotted line) at: a) EG-Epoxy electrode and b) EG-Z-Ag-Epoxy electrode; scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup>.

Figures 15 a) and b) show examples of the cyclic voltammograms obtained for the EG-Z-Ag-Epoxy composite electrode in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> M and in 0.1 M NaOH the presence of different concentrations of 4-CP. Even if all peaks corresponding to redox processes of silver were influenced by the presence of 4-CP, only the peak current of 4-CP oxidation on graphite and the redox peak currents of AgO increased linearly with increasing 4-CP, due to the electrocatalytic activity of Ag(II) oxide, which acted by continuous electrogeneration-consumption. However, the electrode sensitivities and the correlation coefficients determined at the potential values corresponding to the redox process of AgO were slightly lower compared to the results obtained at the potential value of 4-CP oxidation on graphite. The best electroanalytical performances recorded at the lowest analyte overpotential are gathered comparatively with the EG-Epoxy electrode in Table 3.



Figure 15. Cyclic voltammograms of EG-Z-Ag-Epoxy in the presence of different 4-CP concentrations:1-0 mM; 2-0.1 mM; 3-0.2 mM; 4-0.3 mM; 5-0.4 mM; 6-0.5 mM in a) 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and b) 0.1 M NaOH supporting electrolyte; potential scan rate  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$ 

In Figures 16.a) and b) are shown comparatively the differential pulse voltammograms of the EG-Epoxy and the EG-Z-Ag-Epoxy electrodes in 0.1 M NaOH and in the presence of different 4-CP concentrations, which were ranged between 0.1 and 0.5 mM. For both situations, no linear dependence between current and 4-CP concentrations was reached, probably because of adsorption of reactant/oxidation products on the electrode surface. It has to be mentioned that only for DPV applying at EG-Z-Ag-Epoxy electrode in 0.1 M NaOH to detect 4-CP, the electrode surface needed to be renewed by mechanical polishing and by three cycling scanning from -0.5 V to +0.8 V vs. SCE in supporting electrolyte to reach the reproducible results. Under these conditions, the sensitivity decreased, may be due to the presence of 4-CP hampered the formation of oxidized Ag species. Moreover, no applying cathodic potential range no the regeneration by electroreduction of mobile silver occurred.



**Figure 16.** Differential pulse voltammograms recorded at a potential scan rate of 0.05 Vs<sup>-1</sup>from 0 to +0.8 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) and in the presence of different 4-CP concentrations: (2)-0.1 mM; (3)-0.2 mM; (4)-0.3 mM; (5)-0.4 mM; (6)-0.5 mM; EG-Epoxy electrode (a) and EG-Z-Ag-Epoxy electrode (b).

Under these working conditions, no improvement of electroanalytical performances of the EG-Z-Ag-Epoxy electrode compared with the EG-Epoxy electrode was achieved, as the Ag-modified zeolite did not catalyse the oxidation of 4-CP for better performance. For this reason the further experiments were carried out to apply a preconcentration-voltammetric detection scheme to obtain better electroanalytical performances for 4-CP detection.

### Influence of accumulation time

For using the EG-Z-Ag-Epoxy electrode in a preconcetration-voltammetric detection scheme the accumulation time is very important, because it could influence the degree of adsorption on the electrode surface. An important role that may be played by the zeolite is its availability to concentrate species within its porous structure. This would also increase the amount of species available for reaction. 4-CP is a polarisable specie and should be adsorbed or even interact with more hydrophilic zeolite, although a more hydrophobic zeolite exhibits a higher adsorption capacity. An additional explanation has also been proposed for the oxidation of hydroquinone due to the ability of a zeolite to orient molecules in a way

#### 36 Extended Abstract

to increase the rate of the redox reaction [195]. To determine the enhancement factor as the ratio of the peak current density observed for the EG-Z-Ag-Epoxy electrode to that for the corresponding EG-Epoxy electrode [26], the effect of accumulation time on anodic peak current densities was investigated by CV. Figure 17 shows the dependence of the anodic peak current density corresponding to the 4-CP oxidation and the enhancement factor on the accumulation time for 0.02 mM 4-CP. In the case of the EG-Epoxy electrode no significant enhancement of anodic peak current density was achieved, while for the EG-Z-Ag-Epoxy electrode for an increasing accumulation time up to 12 minutes the amount of 4-CP at the electrode surface increased, leading to the enhancement of anodic peak current density. The enhancement factor of about 16 revealed a very effective concentration effect of the EG-Z-Ag-Epoxy electrode on 4-CP. Also, it is well-known that the kinetics of the accumulation process depends on the nature of the zeolite-modified electrode. The accumulation time of 12 minutes required to reach the equilibrium reveals the presence of a diffusion effect of solution in the bulk of the electrode, which is in relation with the electrode surface porosity [78]. Though, the renewal of the electrode used in 4-CP detection was achieved by chemical polishing, without necessity of the chemical regeneration.



Figure 17. Peak current density responses and enhancement factor for the oxidation of 0.02 mM 4-CP for the two electrodes, as a function of the accumulation time, with background current density subtraction: a-EG-Epoxy electrode, b-EG-Z-Ag-Epoxy electrode, c-enhancement factor; detection was performed in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte by CVs recorded at 0.8 V/SCE, potential scan rate  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$ .

The electroanalytical versatility of this preconcentration-voltammetric detection technique applied to the EG-Z-Ag-Epoxy electrode was proven by CV (Figure 18). The preconcentration step allowed linear calibration in the concentration range 0.02 mM to 1 mM with a better sensitivity of 0.8 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, the lowest limit of detection being ten times smaller (1 $\mu$ M), a correlation coefficient better than 0.99,
and a relative standard deviation of 1.8 %. This modified electrode can be applied to determine low concentrations of 4-CP in aqueous solutions.



**Figure 18.** Cyclic voltammograms of EG-Z-Ag-Epoxy in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supporting electrolyte (1) and in the presence of different 4-CP concentrations:2-0.02 mM; 3-0.04 mM; 4-0.06 mM; 5-0.08 mM; 6-0.1 mM; potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup>. Inset: calibration plots of useful peak current versus 4-CP concentration

#### **IV.1.4.** Conclusions

An expanded graphite-Ag-zeolite-epoxy (EG-Z-Ag-Epoxy) composite electrode was prepared and characterized using electrical, scanning electron microscopy, and electrochemical techniques. Its electrocatalytic property was examined with respect to oxidation of 4-chlorophenol and the assessment for the determination of 4-CP was compared to the corresponding expanded graphite-epoxy composite (EG-Epoxy) electrode.

The electroanalytical performances of the EG-Z-Ag-Epoxy electrode were similarly with those of the EG-Epoxy electrode. However, the detection operation of the EG-Z-Ag-Epoxy electrode in alkaline medium by using CV allowed to detect 4-CP presence at three potential values, one corresponding to the electrocatalytic activity of expanded graphite and the others corresponding to the redox potentials of AgO. Thus, the electroanalytical performances with respect to electrode sensitivity and the lowest limit of detection obtained for 4-CP at the potential values corresponding to the sensitivity of the electrocatalytic activity of AgO were slightly worse compared to those obtained at the potential value corresponding to 4-CP oxidation on expanded graphite.

The EG-Z-Ag-Epoxy composite electrode exhibited useful peculiarities for applying the preconcentration-voltammetric detection technique, and no electrode fouling occurred. Under these last conditions, a better sensitivity and a lower limit of detection were achieved, this electrode being useful to detect low concentrations of 4-CP in aqueous solutions.

Taking into account the 4-CP can be oxidized on graphite-based electrodes, our future research will be focused on the use of EG-Z-Ag-Epoxy electrode to detect organic pollutants, which cannot be determined at graphite electrodes.

# IV.2. Electrochemical Detection of 4-Chlorophenol on Expanded Graphite-Copper-Zeolite-Epoxy Composite Electrodes

#### IV.2.1. Introduction

Modified electrodes with transition-metal oxide catalysts are electrocatalytically active in a range of different analytes according to recent publications [134,135].

The purpose of this work is to evaluate the electroanalytical performance of three different copper-zeolite-expanded graphite-epoxy composite (EG-Z-Cu-Epoxy) and expanded graphite-epoxy composite (EG-Epoxy) electrodes for voltammetric detection of 4-CP. The electrocatalytic activity and the role of the zeolite in accumulation time as preconcentration step of 4-CP on the EG-Z-Cu-Epoxy composite electrode has been explored.

#### **IV.2.2. Experimental**

Prior to use, the working electrode was gradually cleaned, first polished with abrasive paper and rinsed with distilled water.

The electrochemical behaviour of EG-Z-Cu-Epoxy electrodes in the presence of 4-CP was studied by cyclic voltammetry (CV) and differential-pulse voltammetry (DPV). Subsequently, an electrochemical pretreatment by three repetitive cycles between -0.5 V to 1.25 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolytes was performed. All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands) controlled with GPES 4.9 software and a three-electrode cell, with a saturated calomel electrode as reference electrode, a platinum counter electrode and three different EG-Z-Cu-Epoxy working electrodes.

4-Chlorophenol and sodium hydroxide were analytical grade from Merck, and freshly prepared with distilled water.

The enhancement factor of electrode sensitivity for the determination of 4-CP at EG-Z-Cu-Epoxy electrode was determined by applying a chemical preconcentration step prior to voltammetric quantification. Also, a comparison of the electroanalytical performances of the EG-Z-Cu-Epoxy electrodes versus expanded graphite-epoxy (EG-Epoxy) composite electrode was performed.

# IV.2.3. Results and discussion

Electrochemical behaviour

The analytical versatility for 4-CP detection of EG-Z-Cu-Epoxy and EG-Epoxy electrodes requires before detection electrochemical characterization by CV.

Figure 19 shows the cyclic voltammograms recorded in 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) in the presence of 0.5 mM 4-CP (2) and EG-Z-Cu-Epoxy electrodes with 1:1 (A), 1:1.5 (B) and 1:2 (C) EG:Z-Cu ratios. It was noticed that the modifications of the EG-Epoxy matrix with Z-Cu provided an active electrode surface in alkaline solutions. As expected, EG-Z-Cu-Epoxy electrodes exhibited two well-defined oxidative responses for 4-CP at the potential value starting at 0.2 V/SCE, in which Cu(I) and Cu(II) oxide are involved. The voltamograms (a, b, c) showed a reduction peak at around 0.32 V/SCE due to the electrochemical reduction of  $Cu^{2+}$  to  $Cu^+$  [158], which decreased in the presence of 4-CP. By using cyclic voltammetry no significant differences were noticed in the voltammetric profiles for the three Cu-zeolite modified electrodes due to the small electrocatalyst amount and

the inhomogeneous distribution within the composite material. The background current obtained only in 0.1 M NaOH was much higher for EG-Z-Cu-Epoxy than for EG-Epoxy electrode, mainly due to double layer charging. Also, since the charging currents are proportional to the real area rather than the geometric one, it is likely that EG-Z-Cu-Epoxy electrodes are characterized by a more porous morphology.

At the concentration of 0.6 mM 4-CP in hydroxide (the results are not shown), the electrode surface exhibited partial fouling due to the adsorption of intermediate and products and the formation of a non-conductive polymer film [112, 196]. The response to 4-CP (first scan, without mechanical cleaning between successive additions of analyte) in alkaline supporting electrolyte on electrode recorded at around +0.5 V/SCE is linear in the explored concentration range of 0.1 mM-0.5 mM with good correlation coefficients, 0.98 for EG-Epoxy, respectively, 0.99 for EG-Z-Cu-Epoxy electrodes (Table 3).



Figure 19. Cyclic voltammograms recorded with a potential scan rate of  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$  between 0 and +0.8 V vs. SCE in a 0.1 M NaOH supporting electrolyte (curve 1) and in presence of 0.5 mM 4-CP (curve 2) at EG-Z-Cu-Epoxy electrodes with following ratios: EG:Z-Cu=1:1 (a), EG:Z-Cu=1:1.5 (b), EG:Z-Cu=1:2 (c), and at EG:Epoxy electrode (d).

Another technique, differential pulse voltammetry (DPV) used for the 4-CP detection was carried out in the potential range of 0 to 0.8 V vs. SCE. Two peaks at

#### 40 Extended Abstract

about 0.35 and 0.44 V vs. SCE were observed, corresponding to the electrochemical oxidation of 4-CP catalysed by Cu(I) and Cu(II) oxide. In comparison with CV, the DPV peak of 4-CP is much more pronounced. However, the electrode sensitivities and the correlation coefficients determined at the potential values corresponding to the redox process of CuO (Figures 20.a, b and c) were slightly lower compared to the results obtained at the potential value corresponding to 4-CP oxidation on graphite. The explanation could be that DPV did not allow the electroformation of catalyst, after its consumption during the electrochemical detection of 4-CP. The best electroanalytical performances recorded at the lowest analyte overpotential are gathered comparatively with EG-Epoxy electrode in Table 3.



**Figure 20.** Differential pulse voltammograms recorded with a potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup> between 0.8 V and 0 V vs. SCE in a 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) and in the presence of different 4-CP concentrations; (2)-0.1 mM; (3)-0.2 mM; (4)-0.3 mM; (5)-0.4 mM; (6)-0.5 mM; at EG-Z-Cu-Epoxy electrodes with following ratios: a) EG:Z-Cu=1:1, b) EG:Z-Cu=1:1.5, c) EG:Z-Cu=1:2, and at d) EG-Epoxy electrode.

The LOD was determined using the equation [192]:  

$$LOD = \frac{3S_d}{h}$$
(1)

where  $S_d$  is the standard deviation of the blank and b the slope of the calibration equation plots.

Under these working conditions, no significant improvement of electroanalytical performances of EG-Z-Cu-Epoxy compared with EG-Epoxy electrode subjected to electrode sensitivity for 4-CP detection was achieved. Though, the copper presence exhibited its catalytic effect by the lower overpotential of 4-CP oxidation at 0.25 V/SCE. In order to enhance the electronalaytical response for 4-CP detection, the further experiments were carried out to apply a preconcentration-voltammetric detection scheme.

#### Influence of accumulation time

In this study, the electroanalytical performances of EG-Z-Cu-Epoxy with the ratio EG:Z-Cu =1:1.5 and EG-Epoxy electrodes were compared. Tacking into account the influence of the accumulation time on the degree of adsorption on the electrode surface, a preconcetration-voltammetric detection scheme was used.

To determine the enhancement factor as the ratio of the peak current density observed at the EG-Z-Cu-Epoxy electrode to that at the corresponding EG-Epoxy electrode [197], the effect of accumulation time on the anodic peak current densities were investigated by DPV. Figure 21 shows the dependence of the useful signal corresponding to the anodic peak current corresponding of 4-CP oxidation and enhancement factor on the accumulation time for 0.1 mM 4-CP. In the case of the EG-Epoxy electrode no significant enhancement of useful signal was achieved, while for the EG-Z-Cu-Epoxy electrode by increasing accumulation time up to 30 minutes the amount of 4-CP at electrode surface increased and led to the enhancement of the useful signal. The enhancement factor of about 6.5 revealed a very effective concentration effect of the EG-Z-Cu-Epoxy electrode on 4-CP. Also, it is well-known that the kinetics of the accumulation process depends on the nature of zeolitemodified electrode. The accumulation time of 15 minutes required to reach the equilibrium informed about a diffusion effect of the solution in the bulk of the electrode and may be ascribed to the electrode surface porosity [25]. Though, the memory effect of the electrode used in 4-CP detection was removed by chemical polishing, without necessity of the chemical regeneration.



**Figure 21.** Peak current density responses (a, b) and enhancement factor (c) for the oxidation of 0.1 mM 4-CP for two electrodes, as a function of the accumulation time, with background current density subtraction (a) EG-Z-Cu-Epoxy electrode and (b) EG-Epoxy electrode. Detection was performed in 0.1 M NaOH supporting electrolyte by DPVs recorded at 0.4 V/SCE, potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup>.

The electroanalytical versatility of this preconcentration-voltammetric detection technique applied for EG-Z-Cu-Epoxy electrode was proved by CV (Figure 22). The preconcentration step allowed the linear calibration in the concentration range 0.1 mM to 0.5 mM 4-CP, with a better sensitivity of 0.56 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, the lowest limit of detection by three times lower ( $6\mu$ M), a correlation coefficient better than 0.99 and a relative standard deviation of 1.9 %. This modified electrode can be applied to determine the low concentrations of 4-CP in aqueous solutions.



Cyclic Figure 22. voltammograms of EG:Z-Cu=1:1.5, in 0.1 M NaOH supporting electrolyte and the presence of different 4-CP concentrations: 1-0 mM; 2-0.1 mM; 3-0.2 mM; 4-0.3 mM; 5-0.4 mM; 6-0.4 mM; accumulation time potential 15 minutes; scan rate 0.05 Vs-1.

The three composite electrodes with different ratios, *i.e.*, 1:1. 1:1.5 and 1:2 between the expanded graphite and Cu-modified zeolite showed similar electrochemical behaviour. The anodic current increased in the presence of 4-CP starting with the potential value of 0.2 V/SCE. Also, the partial electrode fouling occurred at a lower concentration of 0.6 mM 4-CP by CV than by the DPV technique, *i.e.*, 0.7 mM.

Taking into account the molecular sieve properties of zeolite, the lowest limit of detection was achieved by applying a chemical preconcentration step prior to the voltammetric determination.

4-CP was accumulated on zeolites prior to electrochemical detection by maintaining EG-Z-Cu-Epoxy (i.e., EG:Z-Cu =1:1.5) electrode at open circuit. For this electrode sensitivity increased and lower detection limits were achieved by applying a chemical preconcentration step prior to voltammetric quantification. For the EG-Epoxy electrode, no significant preconcentration occurred. The enhancement factor of about 5.13 after 15 minutes and 6.58 after 30 minutes revealed a very effective concentration effect of the EG-Z-Cu-Epoxy electrode on 0.1 mM 4-CP.

#### **IV.2.4.** Conclusions

In this study the electrochemical detection of 4-CP in 0.1 M NaOH supporting electrolyte at three types of EG-Z-Cu-Epoxy composite electrodes was assessed and compared with an EG-Epoxy composite electrode. The three composite electrodes with different ratios *i.e.*, 1:1. 1:1.5 and 1:2 between the expanded graphite and Cu-modified zeolite showed similar electrochemical behaviour. Compared with EG-Epoxy electrode, the Cu presence showed the electrocatalytic activity by the smaller overpotential for electro-oxidation of 4-CP. All tested electrodes exhibited useful features for the voltammetric determination of 4-CP, related to their mechanical resistance, very low cost, simple preparation, and easy renewal of the active electrodes surface, with better performance of the EG-Z-Cu-Epoxy composite electrodes. By applying a chemical preconcentration step prior to the voltammetric determination of 4-CP an enhancement response signal was achieved.

In Table 3. are gathered the electroanalytical performances of all tested electrodes for detection of 4-CP.

		2						
Peak	Electrode type	Supporting	Used technique	Concentration	Sensitivity	Correlation	DO	RSD
potential		electrolyte		range (mM)		coefficient	(MM)	(%)
(V/SCE)		(0.1mM)			(mA·mM <sup>-⊥</sup> ·cm <sup>-∠</sup> )	(R <sup>2</sup> )		
0.69	EG-Epoxy	$Na_2SO_4$	BIA	0.1-0.5	0.05	0.992	0.001	3.0
0.8	EG-Epoxy	$Na_2SO_4$	cV	0.1-0.5	0.39	0.982	0.01	2.7
0.7	EG-Epoxy	$Na_2SO_4$	DPV	0.1-0.5	0.4	0.986	0.01	2.9
0.8	EG-Epoxy	$Na_2SO_4$	LSV	0.1-0.5	0.47	0.991	0.001	1.6
0.8	EG-Epoxy	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Preconcentration/ CV	0.02-0.08	0.35	0.994	0.007	23.8
0.8	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1)	$Na_2SO_4$	S	0.1-0.4	0.32	0.997	0.02	1.8
0.74	EG-Z-Aa-Epoxv (1:1)	Na, SO,	Preconcentration/ CV	0.02-0.08	0.79	0.992	0.001	1.8
0.8	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1.5)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV	0.1 - 0.6	0.31	0.99	0.007	3.2
0.75	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1.5)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DPV	0.1 - 0.5	0.21	0.97	0.01	3.2
0.8	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1.5)	$Na_2SO_4$	LSV	0.1 - 0.6	0.22	0.99	0.01	3.2
0.8	EG-Z-Ag-Epoxy (1:2)	$Na_2SO_4$	cV	0.1 - 0.5	0.24	0.97	0.007	2.7
0.5	EG-Epoxy	NaOH	CV	0.1-0.5	0.24	0.982	0.006	2.8
0.42	EG-Epoxy	NaOH	DPV	0.1-0.45	0.27	0.986	0.006	2.7
0.7	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1)	NaOH	BIA	0.1-0.3	0.09	0.987	0.01	2.7
0.5	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1)	NaOH	CV	0.1-0.5	0.22	0.983	0.01	2.4
0.7	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1)	NaOH	C	0.1-0.5	0.19	0.742	0.05	5.0
0.5	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1.5)	NaOH	BIA	0.1 - 0.5	0.11	0.97	0.013	4.3
0.5	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1.5)	NaOH	C	0.1 - 0.5	0.24	0.99	0.006	4.3
0.5	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1.5)	NaOH	DPV	0.1 - 0.5	0.1	0.97	0.014	4.3

**Table 3.** Electroanalytical performance of composite electrodes for the detection of 4-CP

44 Extended Abstract

Peak	Electrode type	Supporting	Used technique	Concentration	Sensitivity	Correlation	DO	RSD
potential (V/SCE)		electrolyte (0.1mM)		range (mM)	(mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	coefficient (R <sup>2</sup> )	(MM)	(%)
0.7	EG-Z-Ag-Epoxy (1:1.5)	NaOH	LSV	0.1 – 0.5	0.19	0.98	0.008	4.3
0.5	EG-Z-Ag-Epoxy (1:2)	NaOH	c	0.1 - 0.4	0.38	0.997	0.003	2.3
0.5	EG-Z-Cu-Epoxy (1:1)	NaOH	C	0.1-0.6	0.27	0.99	0.013	3.0
0.35	EG-Z-Cu-Epoxy (1:1)	NaOH	DPV	0.1 - 0.5	0.12	0.94	0.007	0.7
0.44	EG-Z-Cu-Epoxy (1:1)	NaOH	DPV	0.1 - 0.5	0.15	0.996	0.015	1.8
0.5	EG-Z-Cu-Epoxy (1:1.5)	NaOH	C	0.1 - 0.6	0.3	0.99	0.019	3.0
0.36	EG-Z-Cu-Epoxy (1:1.5)	NaOH	DPV	0.1 - 0.6	0.12	0.93	0.001	0.5
0.43	EG-Z-Cu-Epoxy (1:1.5)	NaOH	DPV	0.1 - 0.6	0.18	0.98	0.006	2.5
0.5	EG-Z-Cu-Epoxy (1:1.5)	NaOH	Preconcentration/ CV	0.1-0.4	0.56	0.991	0.019	1.1
0.5	EG-Z-Cu-Epoxy (1:2)	NaOH	S	0.1 - 0.6	0.29	0.99	0.024	2.7
0.38	EG-Z-Cu-Epoxy (1:2)	NaOH	DPV	0.1 - 0.5	0.1	0.92	0.005	0.3
0.44	EG-Z-Cu-Epoxy (1:2)	NaOH	DPV	0.1 - 0.5	0.13	0.98	0.006	0.2

# IV.3. Electrochemical Detection of Urea in Alkaline Medium on Expanded Graphite-Silver-Zeolite-Epoxy Composite Electrode

#### **IV.3.1. Introduction**

The determination of urea is essential for a number of applications, including clinical diagnosis, food processing, agricultural process and environmental protection [198-202]. Because of very fast and high expansion of industrial and farming activity, the presence of urea in water is increasing. Also, high quantity of urea is present in municipal wastewaters because in fresh urine about 80% the nitrogen is bound in urea [203].

Several analytical procedures have been developed for the analysis of urea in aqueous sample. The most of these investigations on the determination of urea have been based on measuring the changes of ammonia enzimatically released during the hydrolysis of urea. There are several analytical procedure based on the optical methods [204,205] and electrochemical techniques. In general, the assay of urea by electrochemical techniques means the use of enzyme-modified electrodes by potentiometric and amperometric methods [198,200,201]. Though, a nonenzimatic amperometric detection of urea in aqueous solution at poly (Ni-cyclam) film-modified glassy carbon electrode was reported by Ferrer [199].

Zeolite-modified electrodes (ZMEs) have been drawing attention as chemically modified electrodes (CMEs) because of synergistic combination of zeolite features with electrochemical interfaces [25,78]. ZME can be exploited as electrochemical sensors in relation with zeolite's properties, e.g., ion-exchange capacity, molecular selectivity, and catalyst-assisted reactivity. Moreover, metal ion-doped zeolites allow exploitation of ion-exchange capacity of zeolite for the development of electrochemical sensors for the sensing non-electroactive inorganic or organic species [25,78]. Also, the zeolite-supported electrocatalyst can be exploited to improve the performance of analytical sensing device. For the electrochemical determination of urea, the clinoptilolite has been exploited for the preparation of biosensors by covalent binding of enzymes to the surface of an ion-sensitive membrane made up of a zeolite-polymer matrix [83]. In this situation, the electrochemical strategy was based on the clinoptilolite affinity for ammonium to determine urea using urease. The main disadvantages of the ammonium sensor were its long response time and the limited stability of the urease layer.

In the present study, expanded graphite-Ag-modified zeolite-epoxy composite (EG-Ag-Z-Epoxy) electrode were prepared from Romanian natural zeolitic volcanic tuff modified with silver, and electrochemically characterized for urea detection. The catalytic electrochemical oxidation of urea on (EG-Ag-Z-Epoxy) electrode was investigated. The kinetic parameters for the heterogeneous electron transfer at EG-Ag-Z-Epoxy electrode (the rate constant and the transfer coefficient) were estimated using Laviron's treatment [206]. The electrode was examined for its electrocatalytic activity toward urea oxidation by cyclic voltammetry (CV), liner-scan voltammetry (LSV), differential-pulse voltammetry (DPV), square-wave voltammetry (SWV), and chronoamprometry (CA).

#### IV.3.2. Experimental

The electrochemical behaviour/performance of the electrode was studied by cyclic voltammetry (CV), linear-scan voltammetry (LSV), square-wave voltammetry

(SWV), differential pulse voltammetry (DPV) and chronoamperometry (CA). Subsequently, an electrochemical pre-treatment by three repetitive cyclings between -0.5 V to 1.25 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolyte was performed. All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands) controlled with GPES 4.9 software and a three-electrode cell, with a saturated calomel electrode as reference electrode, a platinum counter electrode and the composite working electrode. DPV is a pulse technique, dependent on applied parameters, i.e., a scan rate of 25 mV·s<sup>-1</sup> a pulse modification of 50 mV in amplitude and 50 ms in duration at intervals of 200 ms. Also, SWV is a pulse technique and the parameters applied was the frequency of 10 Hz, amplitude of 0.45 mV, and the scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.

Accumulation was performed at open circuit potential (OCP) in the analyte solution, the electrode was then removed and rinsed with distilled water, and immersed in the detection cell for recording the voltammetric curve. Regeneration was achieved by mechanical polishing and above-mentioned electrochemical pretreatment.

# IV.3.3. Results and discussion

Voltammetric measurements

Figure 23 depicts a detail of CVs of EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode in 0.1 M NaOH supporting electrolyte involving repetitive the first scans. It can be seen that the EG composite electrode Romanian zeolite with small amount of Ag<sup>+</sup> cations distributed randomly in the zeolite structure displays complex behaviour with several electrochemically distinct species. The anodic part of the voltammogram is characterized by the occurrence of the anodic peaks corresponding to the electroformation of soluble [Ag(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> complex species (the first peak, shoulder), to the electroformation of Ag<sub>2</sub>O (the second peak), and to the formation of AgO (the third peak) [128,131]. The cathodic part of the cyclic voltammograms is characterized by the occurrence of cathodic peaks corresponding to the electroreduction of AgO to Ag<sub>2</sub>O, the reduction of Ag<sup>+</sup> located in different sites of zeolite [26]. However, it must be noticed that the anodic current is very stable, while the cathodic current is stable up to the reduction of Ag<sup>+</sup> species.



**Figure 23.** Detail of repetitive cyclic voltammograms (CVs) of EG-Ag-Z-composite electrode in 0.1 M NaOH supporting electrolyte; potential range of -0.5 to 1.25 V/SCE; scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup>; 1-4: initial CV-the fourth repetition of CV

The investigation of the effect of the scan rate on the peaks currents and potentials corresponding to the redox AgO/Ag<sub>2</sub>O couple was carried out (the results are not presented here). The linear proportionality of the current peak vs. scan rate and square root of the scan rate indicated that the process was generally diffusion step controlled and the practically zero intercepts suggested that adsorption steps and surface interactions were negligible. Also, from the variation of peak potentials with scan rate, using the treatment proposed by Laviron [206], kinetics parameters for the heterogeneous electron transfer at EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode were determined in relation with redox couple of Ag(II) and Ag(I) oxides. Taking into account the for scan rate higher than 300 mVs<sup>-1</sup> difference from anodic and cathodic peak was higher than 200 mV, and the values of  $\Delta E = Ep - E^{\circ}$  were proportional to the logarithm of scan rate, the transfer coefficient ( $\alpha$ ) and the apparent charge transfer rate constant  $(k_s)$  for electron transfer between the electrode and surface deposited layer were determined. A plot of Ep=f(logv) yields two straight lines with slope equal to 2.3RT/ $\alpha$ nF and 2.3 RT/(1- $\alpha$ )nF for the cathodic and anodic peak. Using such a plot and the equation:

$$\log k_{s} = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha) \log \alpha - \log(RT / nFv) - \alpha(1-\alpha)nF\Delta Ep / 2.3RT$$
(2)

the values of  $\alpha$  and k<sub>s</sub>were 0.42 and 0.36 s<sup>-1</sup> respectively, for EG-Z-Ag-Epoxy in the presence of 0.1 M NaOH subjected to AgO /Ag<sub>2</sub>O couple.

A series of resultant CVs obtained directly over the concentration range 0.1 mM – 2.6 mM for urea standard solution, corresponding to curves 1-13, is illustrated in Figure 24. The anodic current peaks corresponding to AgO formation increased progressively linearly with urea concentration. Also, the two cathodic current peaks recorded at about 0 and 0.2 V vs. SCE increased with urea concentrations but the

current within this potential range was not considered due to it was not stable in the absence of urea (see Figure 23) reduction of AgO to  $Ag_2O$  on backward scanning in cathodic sense, which increased also linearly with urea concentration.



**Figure 24.** Cyclic voltammograms of EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode in 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) and in the presence of different urea concentrations: 2-0.1 mM; 3-0.2 mM; 4-0.3 mM; 5-0.4 mM; 6-0.6 mM; 7-0.8 mM; 8-1 mM; 9-1.2 mM; 10-1.4 mM; 11-1.8 mM; 12-2.2 mM; 13-2.6 mM; potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup>; potential range: -0.5 to 1.25 V.

The anodic current from forward branches of CVs recorded at +0.68 V/SCE depends linearly on the urea concentration in the range 0.1-2.6 mM, with the sensitivity of 0.033 mA·mM<sup>-1</sup>. Also, under the same conditions, the current recorded on backward scan at the potential about +0.55 V vs. SCE showed a better sensitivity, as 0.042 mA·mM<sup>-1</sup>. For both potential values, the linear calibration plots of the current peaks vs. concentration with very good correlation parameter higher than 0.99 were obtained. The linear voltammetric data recorded on both direct and reverse scanning were obtained in the presence of different urea concentrations. As example, in Figure 25 is presented the linear scan voltammograms obtained on reverse scanning (from 1.25 V to -0.5 V vs. SCE), and a non-linear dependence of the current peak height vs. urea concentration was reached (Figure 26). This unexpected behaviour could be the result of continuously remove of the surface layers of Ag<sub>2</sub>O in the presence of ammonium as a product of catalyzed hydrolysis of urea with formation of soluble complex of diammine silver  $(Ag(NH_3)_2^+)$ , thus allowing the oxidation to proceed as the electrode is not oxidized in depth [132]. The CVs shown in Figure 27 present the comparative results in the presence of urea and ammonium ions and the behaviour similarity, as increase of the secondary oxidation peak, support this affirmation.



**Figure 25.** Linear scan voltammograms of EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode in 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) and in the presence of different urea concentrations: 2-0.5 mM; 3-1 mM; 4-2 mM; 5-3 mM; 6-4 mM; potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup>; potential range: +1.25 to-0.5 V (arrow indicates the scanning direction).



Figure 26. The dependence of linear scan voltammetric signal recorded at +0.55 V/SCE vs. urea concentrations



**Figure 27.** Cyclic voltammograms of EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode in 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) in the presence of 0.8 mM urea (2) and in the presence of 0.2 mM ammonium (3)

#### Electrocatalytic voltammetric/amperometric determination of urea

In Figures 28 and 29 are shown the results obtained by using the differential pulse voltammetry on EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode in 0.1 M NaOH and in the presence of different urea concentrations, and the variation of pulsed voltammetric peaks with urea concentrations. The electroanalytical parameters for the concentration ranges where linear proportionality was reached are gathered also, in table 4. It has to be mentioned that analytical signals were recorded after preliminary conditioning at the potential value of +1.25 V/SCE for 30 seconds in the presence of urea. No analytical signals occurred without preconditioning, aspect that strengthen that the signal corresponds to soluble complex of diammine silver.



**Figure 28.** Differential pulse voltammograms recorded on EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode with a potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup> between 0 and 1 V vs. SCE in a 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) and in the presence of different urea concentrations: 2-13: 0.2 mM -2.4 mM, urea concentration adding step of 0.2 mM



Figure 29. The dependence of differential pulsed voltammetric signal recorded at +0.38 V/SCE vs. urea concentrations

Differential pulsed voltammetric experiments show that at the peaks corresponding to the electroformation of soluble  $[Ag(OH)_2]^-$  complex species and

the electroformation of  $Ag_2O$  is influenced by increasing urea concentration. This may be the result of the competitive adsorption between ammonium and hydroxyl ion or a change in mechanism. The both peaks results from the formation of a soluble complex between ammonium and silver species.

The similar results were obtained also by using and square-wave voltammetry, and the voltammograms in relation with urea concentrations are presented in Figure 30. For whole concentrations range studied no linear increase of the amperometric signal vs. concentration was reached (Figure 31). However, it has to be mentioned that shape of square-wave voltammograms is different versus differential-pulsed voltammograms, and the presumptive electroformation of soluble  $[Ag(OH)_2]^-$  complex species was not evidenced.



**Figure 30.** Square-wave voltammograms recorded on EG-Z-Ag-Epoxy electrode with a potential scan rate 0.05 Vs<sup>-1</sup> between 0 and 1V vs. SCE in a 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) and in the presence of different urea concentrations: 2-9: 0.2 mM -1.6 mM, urea concentration adding step of 0.2 mM.



Figure 31. The dependence of square-wave voltammetric signal recorded at +0.41 V/SCE vs. urea concentrations

Batch amperometric measurements at constant applied potential (+0.55 V vs. SCE) prove that EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode works well as amperometric sensor for urea determination. A typical example of amperometric response to successive adding of 0.4 mM urea is presented in Figure 32. When the concentration of urea was higher than 1.4 mM, a response platform, as a "catalytic saturation", was observed, showing a characteristic in a formal accordance of with the Michaelis-Menten catalytic kinetic mechanism. The kinetic parameters could be obtained from the electrochemical version of the Lineweaver-Burk equation [207]. The apparent Michelis-Menten type constant,  $K'_{\rm M}$ , and  $I_{max}$  were determined by analysis of the slope and intercept of the plot of the reciprocals of the steady-state current recorded at 50 seconds versus urea concentration. The  $K'_{\rm M}$  value of the EG-Ag-Z-Epoxy electrode was 1.6 mM and  $I_{max}$ =0.05 mA. Also, the sensitivity calculated as  $I_{max}/K'_{\rm M}$  ratio was 0.03 mA·mM<sup>-1</sup>.



Figure 32. Chronoamperometric response of EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode recorded at +0.55 V/SCE to successive adding of 0.4 mM urea (1-0.1 M NaOH supporting electrolyte; 2-8: 0.4 mM-2.8 mM urea).



**Figure 33.** Calibration plot of EG-Z-Ag-Epoxy electrode for successive adding of 0.4 mM urea in 0.1 M NaOH; applied potential +0.55 V vs. SCE, conditioning at potential value of +1.25 V vs. SCE for 30 seconds; Inset: Lineweaver Burke plot.

#### 56 Extended Abstract

Under these working conditions, electroanalytical performances of EG-Z-Ag-Epoxy for urea determination was reached. Based on sorption properties of clinoptilolite for urea [208], the further experiments were carried out to apply a preconcentration-voltammetric detection scheme to get the better electroanalytical performances for urea detection.

#### Influence of accumulation time

For using EG-Z-Ag-Epoxy electrode in a preconcetration-voltammetric detection scheme the accumulation time is very important, because it could influence the degree of adsorption on the electrode surface. An important role that may be played by zeolite is its availability to concentrate species within its porous structure [133]. This would also increase the amount of species available for reaction. To determine the enhancement factor as the ratio of peak current after and before sorption process, the effect of accumulation time on anodic peak current densities were investigated by DPV. Figure 34 shows the dependence of the useful signal corresponding to the anodic peak current corresponding to urea determination and enhancement factor on the accumulation time for 0.4 mM urea. By increasing accumulation time up to 15 minutes the amount of urea at electrode surface increased leading to the enhancement of useful signal. The enhancement factor of about 3 revealed an effective concentration effect of EG-Z-Ag-Epoxy electrode on urea. Also, it is well-known that the kinetics of the accumulation process depends on the nature of zeolite-modified electrode. The accumulation time of 15 minutes request to reach the equilibrium informed about a diffusion effect of the solution in the bulk of the electrode, may be due to the electrode surface porosity [25]. The better electroanalytical performance obtained by using preconcetration - differential pulsed voltammetric detection scheme is gathered also in Table 4.



Figure 34. Peak current density responses and enhancement factor for the oxidation of 0.4 mM urea for EG-Z-Ag-Epoxy electrode, as a function of the accumulation time, background with current densitv subtraction. Detection was performed in 0.1 M NaOH supporting electrolyte by DPVs recorded at 0.38 V/SCE

The equations of the linear dependencies of the current vs. urea concentration, with corresponding characteristic parameters, working conditions and techniques applied in various situations are gathered in Table 4. Good sensitivities and correlation coefficients were associated with the suitable electroanalytical conditions.

Table	4.	Electroanalytical	performance	of	EG-Z-Ag-Epoxy	electrode	for	the
detection	on o	f urea for the conc	entration rang	e of	0.2 to 1.4 mM			

Peak	Technique used	Sensitivity (mA·mM <sup>-1</sup> )	Correlation coefficient
+0.68	CV	0.033	0.994
+0.55*	CV	0.044	0.993
+0.41	SWV	0.058	0.990
+0.38	DPV	0.044	0.991
+0.55	CA	0.030	0.999
+0.38	Preconcentration/DPV	0.065	0.990

\* recorded on the reverse scanning of CV

#### IV.3.4. Conclusions

EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode prepared from Romanian natural zeolitic volcanic tuff displayed a complex behaviour in 0.1 M NaOH supporting electrolyte with several electrochemically distinct species, involving the redox couple of AgO and  $Ag_2O$ . The moderate apparent charge transfer rate across the modified electrode interface within the potential range of two types of silver oxides should be correlated with particular structural characteristics of Ag-modified zeolite and suggests a charge transfer mechanism partially based on surface-mediated electron transfer [26].

This modified electrode exhibited an electrocatalytic effect via redox couple of AgO and Ag<sub>2</sub>O towards urea oxidation allowing its determination in aqueous solution. The results obtained by all techniques used, *i.e.*, CV, LSV, DPV, SWV, CA supposed that the mechanism of urea determination by EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode in 0.1 M NaOH was the result of continuously remove of the surface layers of Ag<sub>2</sub>O in the presence of ammonium as a product of catalyzed hydrolysis of urea with formation of soluble complex of diammine silver (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>.

The electronalytical sensitivity for the determination of urea at EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode ranged from 0.030 to 0.065 mA $\cdot$ mM<sup>-1</sup> function of the technique used.

A moderate enhancement of electroanalytical sensitivity for the determination of urea at EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode was reached by applying a chemical preconcentration step prior to voltammetric/amperometric quantification.

Taking into account that the application of this sensor in the electroanalysis of real water/wastewater samples, our future research will be focused on the evaluation the influence of urea-associated chemicals as potential interfering agents.

# IV.4. Electrochemical Detection of Glucose in Alkaline Medium on Expanded Graphite-Copper-Zeolite-Epoxy Composite Electrode

#### **IV.4.1. Introduction**

In the last years, development of glucose electrochemical detection method has attracted a growing attention [167-185]. The oxidation processes on coppermodified electrodes in strongly alkaline solution have received considerable attention in order to their application for the detection of organic pollutants. The amperometric detection of glucose on various electrode materials, e.g. Au, Pt, Ni, Cu and modified electrode materials continues to be interest as these materials can be used as detection systems. Copper in alkaline media can acts as an electrocatalyst for the oxidation of organic species, which are mainly responsible for COD [183].

#### **IV.4.2.** Experimental

The electrochemical behaviour of the EG-Z-Cu-Epoxy electrode was studied by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). Subsequently, an electrochemical pretreatment by five repetitive cyclings between 0 V to +1.25 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolyte was performed. All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands) controlled with GPES 4.9 software and a three-electrode cell with a saturated calomel electrode as reference electrode, a platinum counter electrode and the composite working electrode. DPV applied parameters were: a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>, a pulse modification of 50 mV in amplitude and 50 ms in duration at intervals of 200 ms.

Accumulation was performed at open circuit potential (OCP) in the analyte solution, the electrode was then removed and rinsed with distilled water, and immersed in the detection cell for recording the voltammetric curve. Regeneration was achieved by mechanical polishing and above-mentioned electrochemical pretreatment.

# IV.4.3. Results and discussion

Cyclic voltammetry

Figure 35 shows the cyclic voltammograms for a EG-Z-Cu-Epoxy electrode (with initially cleaned surface). The study of scan rates influence on current peaks and potentials of Cu/Cu(I) and Cu(I)/Cu(II) redox couples was made in NaOH 0.1 M and glucose 2 mM solutions.



**Figure 35.** Cyclic voltammograms: EG-Z-Cu-Epoxy electrode; 0.1M NaOH and in presence of 2 mM glucose at different scan rate: 1-0.01 Vs<sup>-1</sup>; 2-0.02 Vs<sup>-1</sup>; 3-0.03 Vs<sup>-1</sup>; 4-0.04 Vs<sup>-1</sup>; 5-0.05 Vs<sup>-1</sup>; 6-0.06 Vs<sup>-1</sup>; 7-0.07 Vs<sup>-1</sup>; 8-0.08 Vs<sup>-1</sup>; 9-0.09 Vs<sup>-1</sup>; 10-0.1 Vs<sup>-1</sup>; 11-0.15 Vs<sup>-1</sup>; 12-0.2 Vs<sup>-1</sup> between 0 and +1.25 V vs. SCE.

For the two anodic responses a non-linear dependence was found between the current signals and square root of scan rate in unstirred solution. This fact indicates that the overall oxidation process is not controlled by the diffusion step. Though, a linear relationship between 0.02-0.2 V/s scan rates was found for the peak recorded at +1 V/SCE. In addition, the cathodic peak could be attributed to the reduction of Cu (II) to Cu (I) in possible association with reduction process of glucose oxidation generated species of soluble copper species during the reverse scanning [28] (see Figure 35). In fact, in the presence of glucose, the cathodic peak is slightly moved at a more negative potential compared with the cathodic peak recorded in supporting electrolyte.

#### Glucose detection

We supposed that global oxidation process of glucose could be complex mediated by the Cu (I), Cu (II) species, in the potential range from 0 to  $\pm 1.25$ V/SCE, at EG-Z-Cu-Epoxy electrode. The CVs recorded at EG-Z-Cu-Epoxy electrode in 0.1 M NaOH supporting electrolyte and in the presence of glucose in the 1 to 9 mM concentration range are presented in Figure 36.



b)

c)

Figure 36. a) Cyclic voltammograms of EG-Z-Cu-Epoxy (1:2) electrode recorded at a potential scan rate of 0.05 Vs<sup>-1</sup> from 0 to +1.25 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) and in the presence of different glucose concentrations: 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM; 6-5mM, 7-6mM, 8-7mM, 9-8 mM; 10-9 mM. Calibration plot of useful peak current versus glucose in the concentration range 1 to 9 mM at potential a) E=+1 V/SCE and c) E=+0.57 V/SCE.





**Figure 37.** a) Differential pulse voltammograms of EG-Z-Cu-Epoxy (1:2) electrode recorded at a potential scan rate of 0.05 Vs<sup>-1</sup> from 0 to +1.25 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolyte (1) and in the presence of different glucose concentrations: 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM; 6-5mM, 7-6mM, 8-7mM. b) Calibration plot of useful peak current versus glucose in the concentration range 1-7 mM at potential E=+0.88 V/SCE. Inset: Linear dependence in glucose concentration range 1 to 5 mM.

Amperometric response of EG-Z-Cu-Epoxy (1:2) electrode recorded during 1 mM glucose successive addition in alkaline medium using batch injection analyses (BIA) at +0.9 V/SCE applied potential is presented in Figure 38.a. For the studied concentration ranges electrode fouling did not occur using the BIA technique. By

#### 62 Extended Abstract

using square wave voltammetry (SWV) technique, electrode fouling occurred at 4 mM glucose. The electroanalytical performances of composite electrodes for the detection of glucose are gathered in Table 5.





Based on obtained results, especially by second oxidation peak appearance at more positive potentials, and by analogy with the date from literature [209], the

glucose oxidation mechanism which involve also the redox couple Cu(III)/Cu(II) should not be viewed as a simple mediated electrochemical process. Electrocatalytic activity of copper-based electrodes in alkaline solutions probably involves adsorbed hydroxyl radical (HO<sup>•</sup>)<sub>ads</sub>. This highly reactive species, generated through the anodic discharge of hydroxide ion by Cu(II) oxide sites, represents an intermediate product of the oxygen evolution [209]. Thus, in electrocatalytic process the source of O atoms transferred to the oxidation products is probably a labile (HO<sup>•</sup>)<sub>ads</sub> species.

#### Influence of accumulation time

For using EG-Z-Cu-Epoxy electrode in a preconcetration-voltammetric detection scheme the accumulation time is very important, because it could influence the degree of adsorption on the electrode surface. An important role that may be played by zeolite is its availability to concentrate species within its porous structure [132]. To determine the enhancement factor as the ratio of peak current after and before sorption process, the effect of accumulation time on anodic peak current densities were investigated by DPV. In this case, by applying a preconcentration scheme at EG-Z-Cu-Epoxy in presence of glucose the enhancement of useful signal was not achieved, the electroanalytical performances being similar with the ones obtained without preconcentration step. The enhancement factor of about 1.14 practically demonstrates the absence of an effective concentration effect of EG-Z-Cu-Epoxy electrode on glucose. Therefore, using a preconcentration-detection scheme is not justified for this analyte at EG-Z-Cu-Epoxy electrode.

**Table 5.** Electroanalytical performance of EG-Z-Ag-Epoxy electrode for thedetection of glucose in 0.1 M NaOH alkaline solution

Peak potential (V/SCE)	Technique used	Concentration range (mM)	Sensitivity (mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	Correlation coefficient (R <sup>2</sup> )	(MM)	RSD (%)
+1.00	CV	1-9	0.42	0.997	0.37	2.6
+0.57	CV	1-4	0.10	0.993	0.18	5.6
+0.88	DPV	1-5	0.10	0.993	0.5	2.7
+0.90	BIA	1-7	0.12	0.990	0.06	2.1
+0.78	SWV	1-4	0.002	0.983	0.8	1.1
+0.88	Preconcentration/ DPV	1-5	0.12	0.996	0.4	2.7
+0.57	Preconcentration/ DPV	1-5	0.045	0.997	0.4	2.7

# IV.4.4. Conclusions

By using the EG-Z-Cu-Epoxy electrode an anodic activation specific effect appear in the presence of glucose, comparatively with the EG-Epoxy electrode which is passive in the same conditions. We supposed that global oxidation process of glucose could be complex mediated by the Cu (I), Cu (II) species, in the potential range from 0 to +1.25 V/SCE, at EG-Z-Cu-Epoxy electrode in carbohydrates detection (e.g. glucose).

#### 64 Extended Abstract

The good electrochemical detection of glucose on EG-Z-Cu-Epoxy electrode for high glucose concentrations (1-9 mM) was obtained. Electrode fouling did not occur using the CV technique for the studied concentration ranges. For potential value of +1 V/SCE the relationship between amperometric signal and glucose was linear, with a sensitivity of 0.42 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> and correlation coefficient of 0.997. For all used techniques i.e. CV, DPV, BIA and SWV, the calibration plots were obtained with good correlation coefficient better than 0.98. By applying a pre-concentration scheme at EG-Z-Cu-Epoxy in presence of glucose the enhancement of useful signal was not achieved, so direct detections of carbohydrates at this electrode is recommended.

# **IV.5.** Simultaneous and selective electrochemical detection at zeolite-modified composite electrodes in alkaline medium

## IV.5.1. Introduction

In this study, EG-Z-Ag-Epoxy(1:2) and EG-Z-Cu-Epoxy(1:2) were applied for simultaneous detection of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) and glucose in aqueous solution. Simultaneous determination of organic pollutants at modified zeolitegraphite composite electrodes was achieved by using cyclic voltammetry (CV) and differential pulsed voltammetry (DPV).

2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP) is a priority pollutant from chlorophenols class that is found in many industrial wastewaters known by its high toxicity level and persistence, and the glucose can be regarded as a representative carbohydrate from wastewaters. The both were chosen as target pollutants for simultaneous detection from the perspective of their presence in wastewaters.

#### IV.5.2. Experimental

The electrochemical behaviour of the both electrodes was studied by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). Subsequently, an electrochemical pretreatment by five repetitive cyclings between -0.5 V to +1.25 V vs. SCE in 0.1 M NaOH supporting electrolyte was performed. All measurements were carried out using an Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302 (Eco Chemie, The Netherlands) controlled with GPES 4.9 software and a three-electrode cell, with a saturated calomel electrode as reference electrode, a platinum counter electrode and the composite working electrodes. DPV applied parameters were: a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>, a pulse modification of 50 mV in amplitude and 50 ms in duration at intervals of 200 ms.

2,4-Dichlorophenol, glucose, urea and sodium hydroxide were analytical grade from Merck, and freshly prepared with distilled water.

#### IV.5.3. Results and discussion

Electrochemical behaviour

The comparative CVs of 2,4-DCP and the mixture of 2,4-DCP and glucose on the EG-Z-Ag-Epoxy electrode (Figure 39) and EG-Z-Cu-Epoxy (Figure 40) indicate that the glucose oxidation response at around 1 V/SCE is distinguishable when 2,4-DCP is present in aqueous solutions. At the both electrodes, the anodic current recorded at +1 V vs. SCE increases with increasing glucose concentration in the mixture, and the anodic current depends linearly on the glucose concentration in the range 1-6 mM with a correlation coefficient ( $R^2$ ) better than 0.99 (Table 5).



Figure 39. Cyclic voltammograms of the EG-Z-Ag-Epoxy electrode (a) in the 0.1 M NaOH supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of different concentrations of 2,4-DCP, curves 2-7: 0.1 mM to 0.6 mM; inset: detail of Fig. 39.a, and (b) the mixture of 0.6 mM 2,4-DCP and different concentrations of glucose, curves 7-13: 1 mM to 6 mM potential scan rate 0.05 V·s<sup>-1</sup>; inset: the calibration plot of the currents recorded at +1 V/SCE vs. glucose concentration using CV.



Figure 40. Cyclic voltammograms of the EG-Z-Cu-Epoxy electrode (a) in the 0.1 M NaOH supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of different concentrations of 2,4-DCP, curves 2-7: 0.1 mM to 0.6 mM, inset: detail of Fig. 4.28.a, and (b) the mixture of 0.6 mM 2,4-DCP and different concentrations of glucose, curves 7-13: 1 mM to 6 mM potential scan rate 0.05 V·s<sup>-1</sup>. Inset b): the calibration plot of the currents recorded at +0.95 V/SCE vs. glucose concentration using CV

Another technique, i.e., DPV used for the simultaneous detection of 2,4-CP and glucose, was carried out in the potential range of 0 to 1.25 V vs. SCE at EG-Z-Cu-Epoxyelectrode. At about 0.37 and 0.57 V vs. SCE two peaks were observed,

#### 66 Extended Abstract

corresponding to the differential pulse voltammograms of 2,4-DCP. The useful current signal corresponding to glucose was observed at about 1 V vs. SCE. Peak separations of 0.43 V between 2,4-DCP and glucose allow us to detect them simultaneously by using DPV. Figure 41 presents the comparative results obtained for the determination of glucose in the presence of 2,4-DCP. In CV the peak corresponding to glucose did not appear, however the anodic current at the potential value of +1 V vs. SCE increased.



**Figure 41.** Differential pulse voltammograms of the EG-Z-Cu-Epoxyelectrode (a) in the 0.1 M NaOH supporting electrolyte (curve 1) and in the presence of different concentrations of 2,4-DCP, curves 2-7: 0.1 mM to 0.6 mM; inset: detail of Fig. 41. a, and (b) the mixture of 0.6 mM 2,4-DCP and different concentrations of glucose, curves 7-13: 1 mM to 6 mM; potential scan rate 0.05 V·s<sup>-1</sup>.

**Table 6.** The analytical parameters of simultaneous detection of 2,4-DCP and glucose in 0.1M NaOH supporting electrolyte at composite electrodes using different techniques

Peak	Used	Analyte	Concentration	Sensitivity	R <sup>2</sup>
potential	technique		range (mM)	(mA·mM <sup>-</sup> ·cm <sup>-</sup> 2)	
Ag-Z-EG-E	роху				
+0.37	CV	2,4-DCP	0.1-0.6	0.08	0.986
+0.57	CV	2,4-DCP	0.1-0.6	0.20	0.995
+1.00	CV	Glucose	1.0-6.0	0.19	0.999
Cu-Z-EG-E	роху				
+0.60	CV	2,4-DCP	0.1-0.5	0.27	0.977
+1.00	CV	Glucose	1.0-6.0	0.23	0.997
+0.37	DPV	2,4-DCP	0.1-0.5	0.15	0.961
+0.50	DPV	2,4-DCP	0.1-0.5	0.12	0.961
+1.00	DPV	Glucose	1.0-6.0	0.07	0.990

RSD was determined for four replicates and LOD using the equation (1).

#### **IV.5.4.** Conclusions

Simultaneous determination of 2,4-DCP and glucose was achieved by using Ag and Cu modified zeolite-expanded graphite-epoxy composite electrodes. Large useful signals separation between 2,4-DCP and glucose allowed us to detect them simultaneously over different concentrations ranges by using CV and DPV without electrode fouling. For all measurements, there was no need for a renewed surface between successive determinations. The electrode analytical results demonstrated the possibility of the practical utility of EG-Z-Cu-Epoxyelectrode using DPV technique to determine 2,4-DCP and glucose in water samples, under the conditions of both presences.

# **V. CONCLUSIONS**

- The research and original contributions of the thesis are related to the elaboration of voltammetric/amperometric detectors, which involve both the detailed characterization of electrode materials and its application to detect some electrochemical active organics species, as possible pollutants for wastewaters.
- Three expanded graphite-silver-zeolite-epoxy (EG-Z-Ag-Epoxy) composite electrodes were prepared and characterized using electrical, scanning electron microscopy, and electrochemical techniques. Their electrocatalytic properties were examined with respect to oxidation of 4-CP and the assessment for the determination of 4-CP was compared to the corresponding expanded graphite-epoxy composite (EG-Epoxy) electrode.
- EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode prepared from Romanian natural zeolitic volcanic tuff displayed a complex behaviour in 0.1 M NaOH supporting electrolyte with several electrochemically distinct species, involving the redox couple of AgO and Ag<sub>2</sub>O. The moderate apparent charge transfer rate across the modified electrode interface within the potential range of two types of silver oxides should be correlated with particular structural characteristics of Ag-modified zeolite and suggests a charge transfer mechanism partially based on surface-mediated electron transfer [26].
- The electroanalytical performances of the EG-Z-Ag-Epoxy electrodes were comparable with those of the EG-Epoxy electrode. However, the detection operation of the EG-Z-Ag-Epoxy electrodes in alkaline medium by using CV allowed to detect 4-CP presence at three potential values, one corresponding to the electrocatalytic activity of expanded graphite and the others corresponding to the redox potentials of AgO. Thus, the electroanalytical performances with respect to electrode sensitivity and the lowest limit of detection obtained for 4-CP at the potential values corresponding to the electrocatalytic activity of AgO were slightly worse compared to those obtained at the potential value corresponding to 4-CP oxidation on expanded graphite.
- The EG-Z-Ag-Epoxy composite electrode exhibited useful peculiarities for applying the preconcentration-voltammetric detection technique, and no electrode fouling occurred. Under these last conditions, a better sensitivity and a lower limit of detection were achieved, this electrode being useful to detect low concentrations of 4-CP in aqueous solutions.
- The electrochemical detection of 4-CP in 0.1 M NaOH supporting electrolyte was also attended at three types of EG-Z-Cu-Epoxy composite electrodes was assessed and compared with an EG-Epoxy composite electrode. The three composite electrodes with different ratios *i.e.*, 1:1. 1:1.5 and 1:2 between the expanded graphite and Cu-modified zeolite showed similar electrochemical behaviour. Compared with EG-Epoxy electrode, the Cu presence showed the electrocatalytic activity by the smaller overpotential for electro-oxidation of 4-CP. All tested electrodes exhibited useful features for the voltammetric determination of 4-CP, related to their mechanical resistance, very low cost, simple preparation, and easy renewal of the active electrode surface, with better performance of the EG-Z-Cu-Epoxy composite

electrodes. By applying a chemical preconcentration step prior to the voltammetric determination of 4-CP an enhancement response signal was achieved.

- Taking into account the 4-CP can be oxidized on graphite-based electrodes, our future research will be focused on the use of EG-Z-Ag-Epoxy and EG-Z-Cu-Epoxy electrodes to detect organic pollutants, which cannot be determined at graphite electrodes.
- This modified electrode exhibited an electrocatalytic effect via redox couple of AgO and Ag<sub>2</sub>O towards urea oxidation allowing its determination in aqueous solution. The results obtained by all techniques used, *i.e.*, CV, LSV, DPV, SWV, CA supposed that the mechanism of urea determination by EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode in 0.1 M NaOH was the result of continuously remove of the surface layers of Ag<sub>2</sub>O in the presence of ammonium as a product of catalyzed hydrolysis of urea with formation of soluble complex of diammine silver (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>.
- The electronalytical sensitivity for the determination of urea at EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode ranged from 0.030 to 0.065 mA⋅mM<sup>-1</sup> function of the technique used.
- A moderate enhancement of electroanalytical sensitivity for the determination of urea at EG-Ag-Z-Epoxy composite electrode was reached by applying a chemical preconcentration step prior to voltammetric/amperometric quantification.
- By using the EG-Z-Cu-Epoxy electrode an anodic activation specific effect appear in the presence of glucose, comparatively with the EG-Epoxy electrode which is passive in the same conditions. We supposed that global oxidation process of glucose could be complex mediated by the Cu (I), Cu (II) species, in the potential range from 0 to +1.25V/SCE, at EG-Z-Cu-Epoxy electrode in carbohydrates detection (e.g. glucose).
- The good electrochemical detection of glucose on EG-Z-Cu-Epoxy electrode for high glucose concentrations (1 – 9 mM) was achieved. For the studied concentration ranges electrode fouling did not occur using the CV technique. For potential value of +1 V/SCE the relationship between amperometric signal and glucose was linear, with a sensitivity of 0.42 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> and correlation coefficient of 0.997. For all used techniques i.e. CV, DPV, BIA and SWV, the calibration plots were obtained with good correlation coefficient better than 0.98. By applying a pre-concentration scheme at EG-Z-Cu-Epoxy in presence of glucose the enhancement of the useful signal was not achieved, so direct detections of carbohydrates at this electrode is recommended.
- Simultaneous determination of 2,4-DCP and glucose was achieved by using Ag and Cu modified zeolite-expanded graphite-epoxy composite electrodes without further modification of the electrode. Large peak separation between 2,4-DCP and glucose allowed us to detect them simultaneously over different concentrations ranges by using CV and DPV without electrode fouling. For all measurements, there was no need for a renewed surface between successive determinations. The electrode analytical results demonstrated the possibility of the practical utility of EG-Z-Cu-Epoxy electrode using DPV technique to determine 2,4-DCP and glucose in water samples, under the conditions of both presences.
- Due to the great complexity of the objective proposed for the study, this study was conceived and tackled as a necessary and obligatory stage that to

# 70 Extended Abstract

precede the effective implementation of detectors for industrial applications and on-line monitoring of polluted and treated wastewater.

- The basic study for detectors elaboration, characterization and use for sensing is a stage that conditions fundamental and hard criteria of "know-how" for concrete application.
- The rapidity exploitation, sensitivity and the easy of maintenance of the systems of amperometric/voltammetric detector-cell type, including fast regeneration of fouled or exhausted detectors will be an advantage versus the classical analysis methods of organics. This advantage is due to the fact the complete oxidation of organics (analyte) is not necessary. This type of detection requires the obtaining of fast and simple response proportional with global concentration, which is the sum of specific component, as electrochemical oxidable substances.
- Due to these elaborated sensors can be used for many applications, e.g., environmental protection, process control, clinical diagnosis, food etc, the sensor composition, shape and dimension is function of its application. In general, regarding sensing stage, these sensors can be used for certain conditions, which are not appropriate for other detection variants. Thus, electrochemical sensors and electroanalysis should be regarded as very interesting and actual alternative techniques, being complementary to other analytical techniques.

# **1. INTRODUCERE**

În ultimii ani, domeniul electroanalizei și aplicațiile sale au cunoscut o amploare și dezvoltare deosebită în cele mai diverse sectoare ale civilizației contemporane, începând cu mediul, implicațiile biologice, medicină, produse farmaceutice, produse alimentare etc. [1,2]. Această dezvoltare a aplicațiilor a fost și este strâns corelată cu aspecte fundamentale privind utilizarea tehnicilor electroanalitice clasice, perfectionarea și rafinarea lor, elaborarea unor tehnici noi, dar mai ales elaborarea și caracterizarea unor senzori electrochimici (specifici sau cu spectru extins), prin tehnologii de elaborare din ce în ce mai diversificate și performante. Chimia electroanalitică poate juca un rol important în protecția mediului. În particular, senzorii electrochimici și detectorii sunt foarte atractivi pentru monitorizarea on-site a poluantilor prioritari și nu numai, precum și pentru alte aplicații în mediu. Aceste dispozitive satisfac mai multe cerinte ale analizelor de mediu on-site, prezintă o sensibilitate și selectivitate crescută pentru speciile electroactive, dau răspunsuri rapide și precise, sunt compacți, portabili și ieftini. În prezent, în ciuda potențialului lor crescut pentru monitorizarea mediului, aplicațiile senzorilor electrochimici în controlul poluării sunt încă puțin dezvoltate [1].

Dintre senzorii folosiți în prezent pentru monitorizarea mediului, la cei voltametrici curentul este înregistrat în funcție de potențialul aplicat, putând fi detectate simultan mai multe specii electroactive care reacționează la potențiale diferite aplicate în cadrul aceluiași experiment, fără a fi necesară separarea. Pot fi atinse limite de detecție sub nivel picomolar folosind tehnici adecvate și preconcentrarea analitului la suprafața electrodului. În folosirea practică a mai multor senzori și detectori după separare prin cromatografie de lichide de înaltă presiune, electroforeza capilară sau pentru detectori în flux continuu, după investigarea profilului voltametric, pot fi utilizați senzorii amperometrici la un potențial fixat.

Folosirea detecției voltametrice pentru monitorizarea mediului prezintă următoarele avantaje:

- Un potențial aplicat asupra unui senzor voltametric poate conduce la obținerea unor sensibilități și selectivități crescute. Fiecare specie chimică precum și fiecare element sau stare de oxidare au un potențial specific de oxidare și reducere. Asemenea specificitate nu este posibilă folosind alte tehnici analitice.
- Alegerea materialului de electrod poate conduce la o anumită selectivitate, în particular la electrozii ion-selectivi. În cazul senzorilor voltametrici şi a câtorva materiale de electrod, anumite specii nu reacționează, şi astfel pot fi rezolvate problemele de interferență.
- Aparatura electrochimică modernă, în particular cea cu potenţial controlat, asociată cu senzorii voltametrici, conduc la sensibilităţi crescute şi la limite de detecţie scăzute, dacă sunt folosite programe complexe cu potenţial aplicat împreună cu acumularea speciilor ce urmează a fi măsurate la suprafaţa electrodului.
- Există posibilitatea furnizării nu numai a rezultatelor, dar şi a prelucrării datelor în timp real sau aproape în timp real, folosind controlul computerizat şi în particular utilizând sistemele în flux pentru monitorizarea on-line.

- Utilizarea senzorilor portabili, alimentați de la baterii, care pot fi folosiți și în afara laboratorului.
- Utilizarea senzorilor miniaturizați în situații în care senzorii de dimensiuni obișnuite nu pot fi folosiți pentru anumite aplicații [2].

Monitorizarea este în strânsă legătură cu oricare dintre alternativele tehnologice pentru epurarea apelor uzate și pentru recirculare. Dezvoltarea sistemelor de senzori care înlocuiesc sistemele tradiționale de analiza indicatorilor de calitate a apelor uzate reprezintă din acest punct de vedere una dintre alternativele utilizate pe plan internațional.

Printr-o tratare electrochimică poate fi atinsă atât reducerea parțială a toxicității cât și descompunerea completă a poluanților. Descompunerea completă a compusului organic înseamnă oxidarea la dioxid de carbon, și ca o consecință, consumul specific de energie este relativ ridicat. Materialul de electrod este un parametru important în oxidarea electrochimică a compușilor organici deoarece mecanismul și produșii unor reacții anodice se știe că depind de materialul anodului [3-9].

Materialele pe bază de carbon precum grafitul, fibră de carbon, carbonul pasta, etc. au fost utilizați recent ca fază conductivă în materialele compozite adecvate pentru senzorii electrochimici [10-12]. Folosirea materialelor compozite constând în combinarea a două sau mai multe materiale, în care fiecare componentă individuală își păstrează natura sa originală, ar trebui să fie privite ca un întreg cu particularități distinctive chimice, mecanice și fizice. Electrozii obținuți prin folosirea unui amestec de o anumită fază conductivă de carbon și o matrice izolatoare reprezintă un mod atractiv de abordare în obținerea senzorilor electrochimici a căror suprafață poate fi reînnoită prin curățare mecanică [12,13]. Un interes în creștere pentru cercetători îl reprezintă faza izolatoare, în scopul descreșterii rezistenței sale electrice și a îmbunătățirii comportamentului electrochimic al compozitului [14].

În general, electrozii pe bază de carbon se bucură de un interes crescut în electroanaliză, datorită proprietăților lor utile pentru aplicații de detecție [1,10-12,15-20]. În ciuda faptului că uneori electrozii pe bază de carbon prezintă viteze mici de transfer de electroni, tipul de carbon și metodele de pretratare au un efect crescut asupra performențelor analitice. Electrodul compozit grafit-epoxi este unul dintre cei mai populari electrozi de carbon folosiți în electroanaliză [13,21,22], dar numai câteva lucrări au fost raportate în literatura de specialitate cu privire la folosirea electrodului pe bază de grafit expendat. Grafitul expandat este un grafit special cu densitate mică, obținut prin expandarea termică a grafitului natural cu orientare haotică [23].

Pentru câțiva electrozi compoziți pe bază de carbon a fost demonstrată electroactivitatea heterogenă cu microzone distincte ce prezentau activități electrochimice semnificativ crescute [13]. Uneori răspunsurile voltametrice ale electrozilor compoziți pe bază de carbon sunt similare cu cele obținute la rețele de microelectrozi, cu îmbunătățirea curentului Faradaic. Aceste materiale structurate nu sunt rețele riguroase, ci mai degrabă ansambluri dezordonate, foarte variate ca mărime, formă și separare inter-microelectrod. Ansamblurile dezordonate de microelectrozi pot avea un comportament de rețea în anumite situații [13]. La obținerea compozitelor pe bază de carbon cu comportare de rețea de microelectrozi, trebuie îndeplinite mai multe cerințe importante. Cea mai importantă cerință este ca golurile dintre microzonele de carbon conductiv să fie mult mai largi decât raza lor, astfel difuzia sferică domină transportul de masă. Rețelele cu microzone de carbon aflate la distanțe mici se vor comporta similar cu un macroelectrod (difuzie liniară controlată de transport de masă) datorită suprapunerii stratului de difuzie [13,24].
Electrozii modificați cu zeoliți pot fi utilizați ca senzori electrochimici, având în vedere proprietățile zeoliților precum: capacitatea de schimb ionic, selectivitatea moleculară și reactivitatea asistată de catalizator. Mai mult, zeoliții dopați cu ioni metalici permit exploatarea capacității de schimb ionic a zeolitului pentru dezvoltarea senzorilor electrochimici pentru detecția speciilor neelectroactive anorganice și organice [25,26]. De asemenea, electrocatalizatorii pe suport de zeolit pot fi exploatați în scopul îmbunătățirii performanțelor senzorilor analitici.

O clasă importantă de poluanți relevantă pentru monitorizarea apelor uzate este cea a poluanților organici, de obicei reprezentați prin parametrul consumul chimic de oxigen (CCO). Datorită faptului că metodele chimice de determinare a CCO necesită perioade lungi de timp și abilități deosebite de operare, noi alternative pentru determinarea neconvențională a CCO pot fi metodele electrochimice prin utilizarea senzorilor/ detectorilor electrochimici.

Principalele grupe de substanțe organice regăsite în apele reziduale sunt:

- compuşi care conţin carbon, oxigen, azot şi uneori sulf (CHONS) (40-60%).
   În această categorie intră proteinele, aminoacizii, ureea, tioureea etc
- carbohidraţi (25-50%) conţin carbon, hidrogen şi oxigen. Exemplul cel mai uzual de astfel de substanţe îl constituie zaharurile, de exemplu: glucoză, fructoză, manoză etc.
- grăsimi şi uleiuri (10%) conţin carbon, hidrogen şi puţin oxigen. Aceste substanţe sunt foarte puţin solubile în apă, dar solubile în solvenţi organici.

Alături de substanțele mai sus amintite, apa reziduală conține în cantități mici numeroși compuși organici de sinteză cu structuri simple sau complexe, precum: surfactanții, compușii organici volatili, pesticidele și poluanții organici prioritari periculoși.

Oxidarea substanțelor organice pe electrod poate fi: directă, când potențialul de oxidare a substanței organice este mai mic decât potențialul de descărcare al oxigenului pe electrodul respectiv și indirectă, când potențialul de oxidare al substanței respective este mai mare decât potențialul de descărcare al oxigenului. În cel de-al doilea caz, substanțele organice pot fi oxidate chiar de către oxigenul descărcat pe electrod. Astfel, un rol important în oxidarea substanțelor organice atât în scopul depoluării cât și al monitorizării apei îl are alegerea materialului de electrod, urmărindu-se atingerea unei oxidări directe [4-6].

## 2. ELECTROZI MODIFICAȚI CU ZEOLIȚI ȘI APLICAȚIILE LOR ÎN ELECTROANALIZĂ

#### 2.1. Senzori – generalități

Prima decadă a secolului XXI a fost numită de unii ca "Decada Senzorilor". Cu o creștere spectaculoasă în domeniul cercetării și dezvoltării senzorilor și a aplicațiilor acestora în ultimii 15 ani, senzorii sunt în mod cert postați pe scara revoluției tehnologice la un nivel similar cu cel la care s-au aflat microcomputerele în anii 1980. Progrese uimitoare s-au realizat în tehnologia senzorilor și multe altele se află la orizont [27].

Electroanaliza poate juca un rol foarte important în protecția mediului înconjurător. În particular, senzorii și detectorii electrochimici sunt foarte atractivi pentru monitorizarea on-site a poluanților, adresându-se și altor aplicații de mediu. Ca și dispozitive, satisfac multe din cerințele pentru analiza de mediu on-site [28]. Sunt inerent senzitivi și selectivi față de speciile electroactive, rapizi și preciși, compacți, portabili și ieftini. Ca și capacități, au avut deja un impact semnificativ asupra analizelor clinice descentralizate. În ciuda potențialului lor mare pentru monitorizarea mediului, aplicațiile largi ale senzorilor electrochimici pentru controlul poluării sunt încă în fază începătoare.

În figura 2.1. sunt prezentate câteva aspecte importante în alegerea senzorilor electrochimici pentru monitorizarea mediului:



**Figura 2.1** Aspecte importante în alegerea senzorilor electrochimici pentru monitorizarea mediului [2].

Câteva dispozitive electrochimice cum sunt electrozii de pH și oxigen s-au utilizat în mod obișnuit de ani de zile în analiza de mediu. Progresul recent în tehnologia senzorilor electrochimici va mări cu siguranță preocupările acestei

tehnologii față de un domeniu larg de contaminanți organici și anorganici și va facilita rolul senzorilor în analiza acestora. Avantajele includ introducerea electrozilor modificați sau a ultramicroelectrozilor, proiectarea unor straturi de recunoaștere biologice, a dispozitivelor moleculare sau a sistemului de senzori, și dezvoltări în domeniile microfabricării instrumentelor computerizate și detectorilor în flux.

Scopul senzorilor chimici este de a furniza informații de încredere despre compoziția chimică a mediului dimprejurul lor. Ideal ar fi ca acest dispozitiv să fie capabil să răspundă continuu și reversibil și să nu perturbe proba. Aparatele pot consta dintr-un element traductor acoperit cu un strat de recunoaștere chimic sau biologic. În cazul senzorilor electrochimici, informația analitică este obținută din semnal electric care rezultă din interacțiunea soluției de analizat cu stratul de recunoaștere. Diferite aparate electrochimice pot fi utilizate pentru obiectivul monitorizării mediului (depinzând de natura soluției de analizat, caracterul matricei simple și sensibilitatea sau selectivitatea cerută).

Măsurătorile electrochimice pentru scopuri analitice pot fi realizate în condiții de echilibru (curent zero) cu senzori potențiometrici sau în afara echilibrului (trecerea curentului) cu senzori amperometrici sau voltametrici.

#### 2.1.1. Electrozi modificați

Conceptul electrozilor modificați este unul al dezvoltărilor actuale în domeniul chimiei electroanalitice, în special pentru utilizarea lor ca senzori amperometrici și senzori voltametrici.

Un electrod modificat este un electrod care are suprafața electrodului modificată prin legături chimice, adsorbție și prin acoperirea cu specii specifice. Rezultatul este blocarea accesului direct la electrod, inhibând unele procese de electrod și favorizând altele. În mod normal, stratul modificat este electroactiv, acționând ca un mediator între soluție și electrod-substrat în transferul electronic. Motivațiile modificărilor suprafeței electrodului sunt: îmbunătățirea electroanalizei, libertatea de a "murdări" suprafața și prevenirea reacțiilor nedorite competitive din punct de vedere cinetic cu procesele dorite [29].

Prin legătură chimică, suprafaţa electrodului este modificată prin imobilizarea unei specii electroactive pe suprafaţa electrodului. Adsorbţia poate fi reversibilă sau ireversibilă. Această metodă a fost folosită în particular pentru prepararea electrozilor modificaţi cu polimeri. O soluţie de polimer este întinsă pe electrod şi solventul este evaporat sau electrodul este imersat într-o soluţie de polimer.

Adsorbția la un potențial de electrod aplicat determină electroadsorbția. Cantitatea depusă este funcție de timpul de depunere, fiind posibilă formarea unui multistrat.

Prin atacul deliberat al reactivilor chimici la suprafața electrodului, se poate întâmpla ca electrozii modificați chimic (chemical modified electrode-CME) să ia proprietățile chimice ale reactivului atacant. Din controlul suprafeței CME bazat pe reactiv, totodată, CME include caracteristici dorite ca: viteze ridicate de transfer electronic rapide, selectivitate, imunitate la adsorbție și îmbâcsirea/colmaterea electrodului și accesul la noi proprietăți, ca și stări electronice optice. Pe baza acestor proprietăți, CME sunt utilizați pentru aplicații de senzori. Alte aspecte ale acestor sisteme sunt relevanța utilizării la electrocataliză, fotoelectrochimie, determinări clinice.

Manipularea compoziției moleculare a electrodului permite astfel ca aceștia să croiască răspunsul la nevoile de detecție specifice întâlnite. Suprafețele noi "fără

mercur" adresează de asemenea creșterea preocupărilor asociate cu aplicațiile electrodului picurător de mercur clasic. În timp ce senzorii bazați pe electrozi modificați sunt încă în fază începătoare din punct de vedere al timpului de viață, prepararea interfețelor structurate au un real potențial pentru monitorizarea mediului. Există direcții diferite prin care electrozii modificați rezultanți pot îmbunătăți analizele de mediu, incluzând accelerarea reacțiilor cu transfer de electroni, acumularea preferențială sau transportul permselectiv.

O evaluare recentă a preparării electrozilor modificați implică încorporarea unui mediator redox în volumul materialelor compozite precum: carbon pastă, grafit-epoxi, grafit/polietilenă, grafit/polivinil clorură. De un interes considerabil în electroanaliză este buna dispersie a microparticulelor metalelor nobile sau a oxidului lor pe suprafețele inerte ale electrozilor sau a matricilor polimerului într-o configurație tridimensională cu suprafață mare a catalizatorului. Astfel, depunerea catalizatorilor metalici dispersați puternic și metodele pentru prepararea lor prezintă atât un mare interes analitic și tehnologic cât și teoretic. Depunerea metalelor sau a complecsilor lor pe suprafete de electrod inerte prin tehnici electrochimice reprezintă o procedură simplă și eficientă de obținere a unor filme foarte subțiri și uniforme cu grad mare de aderență și acoperire a suprafeței. În plus, caracteristicile filmului (grosime, porozitate, compoziție chimică etc.) pot fi ușor modificate prin intermediul parametrilor care afectează procesele de electrodepunere ca: limitele potențialului și formele potențialului particular, timpul de electroliză, compoziția chimică și soluțiile electrolizate. Astfel, metalele tranziționale depuse pe substraturi de grafit sau metalele nobile depuse în matrici polimerice prin proceduri electrochimice au fost folositoare și utilizate cu succes ca electrozi de detecție față de oxidarea electrocatalitică a câtorva clase de compuși organici [30,31].

Caracterizarea electrozilor modificați poate fi realizată prin metode electrochimice, spectroscopice și microscopice. Cele mai utilizate metode electrochimice pentru electrozii modificați sunt: voltametrie ciclică, cronoculometrie și spectroscopie de impedanță, metode care informează despre comportarea compusului de analizat (comportare redox), conductivitatea filmului, cinetica proceselor de electrod etc.

În principiu, aproape toate materialele de electrod vor putea fi utilizate ca suporturi pentru straturile de suprafață modificate chimic.

Deseori, reacția de electrod dorită are suprapotențial mare; reacția decurge cu viteză apreciabilă numai la potențiale substanțial mai mari decât potențialul redox termodinamic. Reacțiile pot fi catalizate prin atacul suprafeței de către un mediator de transfer de electroni. Informații despre cinetica soluțiilor omogene corespunzătoare unui cuplu redox (reversibil) sunt utile pentru selectarea unui catalizator. Pentru stratul de suprafață modificat chimic, mediatorul funcționează prin lovirea sarcinii între soluția de analizat și suportul electrodului:

$$M_{os} + n e^{-} \rightarrow M_{red}$$

$$M_{red} + A_{os} \rightarrow M_{os} + A_{red}$$

(2.1)

unde M este mediator și A este soluția de analizat. Transferul electronilor are loc acum între electrod și mediator și nu direct între electrod și soluția de analizat. A două reacție este heterogenă, analoagă reacției redox (omogenă) între  $M_{red}$  și  $A_{ox}$ . În multe cazuri, este utilizat ca mediator un cuplu redox cu un electron și un catalizator

de depozitare multielectron (de exemplu Pt, RuO<sub>2</sub>) este utilizat în plus pentru lovirea sarcinii între soluție și electrod. În mod clar, CMS oferă o modalitate eficientă de asamblare, la nivel molecular, în sisteme multicomponente cu funcții complementare [32].

Electrocataliza implică o mediere de transfer de electroni între soluția de analizat urmărită și suprafață, printr-un catalizator imobilizat (figura 2.2). Acțiunea catalitică favorizează reacții de electrod mai rapide la potențiale de operare mai scăzute. Diferite suprafețe catalitice au fost astfel utilizate pentru facilitarea detecției în soluții studiate din punct de vedere al protecției. Printre acestea se numără : determinarea electrocatalitică a hidrazinelor, nitrozaminelor la electrozi îmbrăcați cu filme de ruteniu cu valență mixtă, monitorizarea aldehidelor alifatice la carbon pastă modificat cu paladiu, detecția nitritului la un electrod de carbon modificat cu cupru, monitorizarea peroxizilor organici la electrozi de carbon pastă conținând cobalt-ftalocianină și a apei oxigenate la un electrod îmbrăcat în cupruheptaciano-nitroprusiat de sodiu.





Preconcentrarea la electrozilor modificați poate fi de asemenea folositoare în detecție în domeniu protecției mediului. În acest caz, un reactiv imobilizat (de exemplu liant, schimbător de ioni) oferă deprinderi preferențiale ale soluției de analizat. Acest mod de abordare conduce la obținerea unei sensibilități ridicate datorită procedurii de preconcentrare. Un al doilea avantaj major se referă la dimensiunea adăugată a selectivității, care este îmbunătățită de cerințele chimice ale interacțiunilor modificator-substanță de urmărit. Drept îmbunătățiri s-au căutat pentru măsurarea nichelului, mercurului sau ionilor de aluminiu la electrozi carbon pastă, conținând dimetilglioxină, eteri coroană, sau alizarină, respectiv, pentru monitorizarea nitritului, cromului sau ionilor de uraniu la electrozi modificați schimbători de ioni și a cuprului la electrozi modificați cu alge. Reacțiile covalente pot fi folosite pentru colectarea/determinarea analoagă a substanțelor urmărite organice, monitorizând aldehidele la electrozi carbon pastă conținând amine.

Tipuri diferite de electrozi modificați au fost studiați pentru detecția compușilor organici în apă. Un exemplu binecunoscut este anodul de dioxid de plumb dopat cu  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ . S-a demonstrat că dioxidul de plumb pur electrodepus prezintă o activitate catalitică moderată față de diferite reacții anodice în mediu acid. Această activitate poate fi îmbunătățită prin încorporarea unor ioni. Un alt electrod modificat se bazează pe  $SnO_2$ , dopat special cu Sb, iar ultimele cercetări au studiat utilizarea diamantului dopat cu bor pentru detecția compușilor organici [3,4].

Recent, un număr mare de lucrări au prezentat utilizarea electrodului modificat chimic la oxidarea unor compuși importanți biologic, ca și NADH și acidul ascorbic. Pe baza studiilor oxidării electrocatalitice a ascorbatului cu izomeri dihidroxibenzaldehidă s-a dezvoltat un senzor pentru determinarea ascorbatului fără interferența NADH [33].

Conceptul unui nou prototip de senzor electrochimic apare prin imobilizarea unui receptor redox molecular prin electropolimerizarea derivaților pirolului substituit pe suprafața electrodului. Receptorii moleculari au multe aplicații în tehnologia senzorilor electrochimici. Aceste sisteme sunt capabile de evaluarea electrochimică a complexării speciilor noi prin interacțiunea spațială între centrul redox și site-ul receptor. În particular, în soluții omogene s-a atins aprecierea electrochimică și detecția cationilor metalelor din grupa I și II prin intermediul eterilor coroană [34,35].

O altă cale de acces promițătoare este acoperirea suprafeței de detecție cu un film permselectiv apreciabil.

Acoperirile discriminante bazate pe mecanisme de transport diferite (bazate pe mărimea componentului urmărit, sarcina sau polaritatea) pot fi astfel utilizate pentru adresarea selectivității limitate ale probelor controlate de potențial în matricele de mediu complexe. Proprietățile de excludere prin mărime ale electrozilor îmbrăcați în polimeri oferă detecție selectivă ridicată a moleculelor mici de peroxid de hidrogen și de hidrazină. În plus, pasivarea suprafeței (datorită adsorbției macromoleculelor prezente în apele naturale) poate fi prevenită prin acțiunea protectivă a acestor filme.

Dispozitive de detecție mult mai puternice pot rezulta din cuplarea câtorva funcții (permselectivitate, preconcentrare sau cataliză) pe aceeași suprafață. Avantaje suplimentare pot fi obținute prin proiectarea electrozilor modificați independent, fiecare îmbrăcat cu un modificator diferit, fiind astfel sensibil față de un grup particular de analizat. Răspunsul analizei rezultat oferă un model cu o amprentă unică a speciilor individuale și de asemenea analize de multicomponente (în legătură cu proceduri statistice și de apreciere-model). Utilizarea acoperirilor diferite permselective sau a suprafețelor catalitice promite a avea aplicabilități însemnate pentru monitorizarea multiparametrică a mediului. În direcția dezvoltării senzorilor electrochimici există dispozitive moleculare noi bazate pe acoperirea cu polimeri conductori. Eventual, se așteaptă să apară dispozitive moleculare în care sunt formate componente individuale prin molecule discrete. Modificarea bucăților de senzori miniaturizate pot fi de asemenea realizate prin includerea reactivului dorit (de exemplu liant, catalizator) în cerneala utilizată în procesele de micro-fabricare [28].

#### 2.2. Implicarea zeoliților în electrochimie

Creșterea interesului pentru folosirea sitelor moleculare zeolitice în electrochimie se datorează combinării sinergetice a proprietăților atractive ale acestor materiale cu interfețele electrochimice. Caracteristicile atractive ale zeoliților care ar putea să influențeze reacțiile de transfer de electroni la o interfață electrod-soluție sunt: (a) selectivitatea mărimii și formei datorată structurii rigide de pori și canale a dimensiunilor moleculare; (b) capacitatea de schimb cationică crescută prin compensarea sarcinii învelișului aluminosilicat încărcat negativ de către cationii mobili din afara rețelei și (c) proprietățile catalitice intrinseci și extrinseci ale materialelor microporoase. Aceste caracteristici au încurajat proiectarea, prepararea și folosirea diferiților electrozi modificați cu zeoliți (EMZ), care formează o sub-categorie a electrozilor modificați chimic (CME) [26].

Conceptul CME a fost introdus de Murray în anul 1980 [36]. El constă în modelarea inteligentă a suprafeței electrozilor convenționali pentru control sau pentru îmbunătățirea răspunsului asupra unei reacții electrochimice selectate, prin combinarea proprietarilor intrinseci ale "modificatorului". Multe dintre aplicațiile tradiționale și avansate ale CME sunt bazate pe abilitatea unor sisteme chimice integrate de a-și împărți proprietățile catalitice între suprafața electrodului și încorporarea selectivă a unui analit țintă, înainte de detecția electrochimică senzitivă a acestuia. Electrocataliza și electroanaliza sunt două scopuri majore care au condus la proiecțarea reușită a suprafeței CME [37].

În ultima decadă au apărut mai multe lucrări ample care trec în revistă implicarea zeoliților în electrochimie [38-52]. Acestea ilustrează activitatea intensă a EMZ prin combinarea proprietăților zeoliților cu procesele de electrod. Datorită caracterului izolator electronic al zeoliților, implicarea lor în electrochimie necesită un contact strâns cu un material conductor electronic. Acest pas în crearea unei interfaze conținând un electrod și un zeolit nu este trivială, parțial datorită formei granulară/pulbere a aluminosilicatului, precum și strategiilor diverse care au fost aplicate în prepararea EMZ din particule de zeoliți și materiale de electrod convenționale. Comportarea electrochimică a EMZ depinde de: (a) natura speciei electroactive "oaspete" și natura și structura zeolitului "gazdă"; (b) tipul EMZ; (c) natura și concentrația electrolitului suport (în special mărimea cationului și sarcina) în soluția din jurul suprafeței EMZ; (d) locația și mobilitatea "oaspetelui" electroactiv în interiorul solidului microporos; (e) timpul de contact dintre EMZ și soluția electrolit; (f) temperatura și (g) solventul (majoritatea experimentelor electrochimice au fost realizate în mediu apos, iar câteva au fost conduse în solvenți organici). În urma cercetărilor efectuate de specialiștii din acest domeniu [40,42,53-57] s-a stabilit că de răspunsul electrochimic al EMZ sunt răspunzătoare în mare măsură, două componente majore: speciile electroactive extrazeolitice și/sau speciile electroactive localizate în, sau blocate în cuștile sau canalele situate la suprafața particulelor zeolitice, în contact cu suprafața electrodului. Greutatea relativă a acestor specii în răspunsul electrochimic este controlată de interjocul dintre procesele de transfer de sarcină și transport de masă ce au loc la EMZ, care poate fi foarte diferită în funcție de parametrii experimentali.



Figura 2.3. Diferite situri de adsorbție la EMZ [58].

Pe lângă studiile fundamentale efectuate în scopul înțelegerii comportării EMZ, au fost realizate mai multe aplicații avansate prin îmbinarea chimiei zeoliților cu electrochimia. Printre acestea se numără electrocataliza directă pentru detecție sau sinteze organice, aspecte variate ale electroanalizei (preconcentrare și permselectivitate, detecție amperometrică indirectă, potențiometrie, biosenzori), electroliză de dispersie, electroliți solizi pentru surse de tensiune, fotoelectrochimie, precum și exploatarea tehnicilor electrochimice pentru caracterizarea schimbului ionic și a proceselor de difuzie în zeoliți.

Primul raport privind utilizarea zeoliților în scopuri electrochimice datează din anul 1939 aparținându-i lui Marshall [59] și tratează răspunsul potențiometric al electrozilor membrane, conținând zeoliți pentru diferiți cationi mono- și divalenți. Acest pionierat a fost urmat apoi de Barrer și James [60] în anul 1960, furnizând un tratament cantitativ al potențialului membranei zeolitice și analizând relația dintre acesta și selectivitate, raportat la amestecul cationic din soluție. Câțiva ani mai târziu, conductivitatea ionică a stării solide a zeoliților a fost utilizată în electrochimie la proiectarea de baterii în stare solidă [61,62] și a celulelor galvanice [63,64], cu particulele de zeolit comportându-se ca electrolit solid și ca gazdă pentru catolit (în baterii) sau pentru electroreactanți sau apă (în celulele galvanice). La sfârșitul anilor 1970, Susic și Petranovic [65-68] au investigat comportarea electrochimică a cristalelor de zeolit uscate la temperatura de peste 200°C, unde zeolitul uscat a prezentat conductivitate ionică în stare solidă [69].

Domeniile moderne de investigare cu privire la "intersecția" zeolitelectrochimie au fost abordate începând din anii 1980, iar din 1988 s-au început cercetări considerabile asupra EMZ. Multe dintre studiile efectuate în acea perioadă au sugerat tipuri de aplicații precum și configurații de electrozi. Câteva dintre aceste studii vor fi amintite mai jos:

Pereira-Ramos şi colaboratorii [70,71] au preparat catalizatori metalici pe suport zeolitic folosind tehnici electrochimice. Cu ajutorul unui electrod compozit presat, preparat din grafit şi particule de mordenit cu ioni de argint, au reuşit să producă electrochimic câţiva clusteri de argint metalic în particulele de mordenit, şi cristalite sau depozite dendritice pe particulele de grafit.

- Un an mai târziu, Murray şi colaboratorii săi [72] a dezvoltat învelişuri electrogenerate incluzând zeoliţi, prin ciclarea continuă a potenţialului la un electrod disc rotativ (Pt sau C) într-un solvent organic conţinând particule fine de zeolit în suspensie şi un electroreactant solubil potrivit.
- Concurent şi competitiv cu studiul mai sus amintit este cel de depunere prin evaporare a unui strat compozit zeolit-polistiren pe suprafeţe de electrod solide, care a fost realizat cu soluţii de polimer şi zeolit pudră, în care au fost încorporaţi şi complecşi metal-porfirină, cercetându-se proprietăţile electrocatalitice. În acest caz zeolitul a fost folosit pentru creşterea stabilităţii chimice a catalizatorului [73].
- Hernandez şi colaboratorii [74] descriu primul electrod carbon-pastă modificat cu zeolit, prin amestecarea particulelor de grafit cu zeolit natural din Insulele Canare, şi a unui ulei mineral ca liant, precum şi aplicațiile acestuia în analize voltmetrice ale Hg<sup>II</sup> după acumulare chimică prin schimb ionic în zeolit.
- Echipa de cercetători a lui Shaw [75,76] a fost iniţiatoarea uneia dintre cele mai mari provocări a electrochimiei EMZ, anume: determinarea şi dacă e posibil, controlul factorilor care afectează comportamentul EMZ, precum şi înţelegerea originii răspunsului electrochimic al EMZ prin propunerea unui model de mecanism pentru transferul de sarcină.
- Un pas înainte în proiectarea EMZ a constat în combinarea a doua tehnici: sol-gel şi screen-printing pentru prepararea unor noi electrozi compoziţi din carbon pentru măsurarea pH-ului [77]. Metoda sol-gel este utilizată pentru imobilizarea zeolitului, care se comportă ca un receptor de protoni în membrana electrodului, iar tehnica screen-printing este folosită la construirea senzorilor disponibili. Stratul rezultat de hidro-silicagel este similar cu cel al electrozilor din sticlă. În acest caz are loc un proces de schimb ionic similar cu cel produs la EMZ când se află în soluţie. Compararea performanţelor EMZ cu cele ale unui electrod de sticlă din comerţ au arătat că diferenţele dintre rezultate nu sunt mai mari de 0,1 unităţi de pH.
- EMZ au fost dezvoltați nu numai pentru specii anorganice, ci şi pentru analiți organici. Compuşi diverşi precum: zahăr, erbicide, surfactanți, neurotransmiţători şi substanţe farmaceutice pot fi determinate folosind acest tip de senzori. De exemplu, electrodul de carbon screen-printed modificat cu zeolit a fost aplicat cu succes la determinarea erbicidelor prin aplicarea unei scheme de preconcentrare-detectie voltametrică[78]. Şi în acest studiu, schimbul ionic în particulele de zeolit a fost folosit pentru a explica îmbunătăţirea performanţelor EMZ comparativ cu cele prezentate de electrozii obişnuiţi.
- Arvand şi colaboratorii [79] folosesc albastru de metilen imobilizat pe mordenit, cu rol de mediator de electroni în EMZ, pentru detecţia amperometrică a acidului ascorbic. Studiile efectuate prin voltametrie ciclică au demonstrat stabilitatea chimică şi reproductibilitatea, şi s-a arătat că pHul nu influenţează în intervalul 2-7 sensibilitatea EMZ. Aceste avantaje au fost atribuite faptului că albastru de metilen a pătruns bine în canalele zeolitului. Cea mai bună performanţă analitică a senzorului a fost selectivitatea pentru acidul ascorbic ceea ce a permis efectuarea analizelor pentru tablete, siropuri şi supozitoare fără a fi nevoie de un tratament prealabil aplicat probelor.
- Transferul de sarcină în interiorul filmelor de zeoliţi poate fi atribuită proceselor de delaminare care provoacă o dezordine în învelişuri şi în

#### 82 Electrozi modificați cu zeoliți și aplicațiile lor în electroanaliză - 2

consecință permit accesul către canale. Acest fenomen poate fi realizat prin mai multe strategii, de exemplu prin folosirea unor particule mai mici de zeolit, agenți de stâlpuire (alumina, silicat) pentru obținerea unei heterostructuri zeolitice poroase sau prin intercalarea moleculelor (surfactanți sau polimeri). Studii în această direcție au fost efectuate de Carrero și León [80] și de Falaras și colaboratorii săi [81].

- Abilitatea de a determina un analit în prezenţa speciilor cu potenţial interferent în condiţii fiziologice este foarte importantă în toate ariile chimiei medicale. Zeoliţii pot să acţioneze nu numai ca site moleculare ci şi ca materiale selective în funcţie de sarcină. Domenech împreună cu colaboratorii [82] folosind tehnica "ship-in-the-bottle" care se bazează pe difuzia precursorilor sintetici mici în zeolit Y, având încapsulaţi ioni de substanţă organică "oaspete" - 2,4,6-trifenilpirilium. Scopul studiului a constat în detecţia selectivă a dopaminei în prezenţa ionilor de ascorbat la pH-uri fiziologice. Autorii au preparat un electrod film polimer-zeolit care a fost aşezat pe un glassy-carbon şi un electrod compozit grafit-polistirentrifenilpirilium. Experimentele voltametrice au arătat că numai trifenilpirilium aflat în stratul extern al zeolitului a fost electroactiv. Astfel a putut fi detectată dopamina în intervalul de concentraţie 1-250 µM în prezenţa de 1 mM ascorbat.
- De asemenea au fost studiați biosenzorii preparați prin legarea covalentă a enzimelor la suprafața membranelor ion-selective realizate din zeolit în matrice de polimer. De exemplu, Hamlaoui şi colaboratorii [83] au propus o strategie electrochimică care exploatează afinitatea clinoptilolitului pentru ionii NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pentru determinarea ureei folosind urează. Stratul biocatalizator constă în tranzistori câmp-efect ion selectivi acoperiți cu o membrană enzimatică peste membrana senzitivă zeolit NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Astfel ureea a putut fi determinată în intervalul de concentrație 3·10<sup>-5</sup> 5·10<sup>-3</sup> M. Dezavantajele principale au constat în faptul că senzorii de amoniu au un timp mare de răspuns de 5 minute şi stabilitate limitată a stratului de urează. Cu toate acestea, limita de detecție (LOD) a fost determinată ca fiind de ordinul 10<sup>-8</sup> M, obținându-se selectivitatea aşteptată.
- Electrooxidarea fenolului cu ajutorul electrozilor compoziţi zeolit-grafit a fost studiată de Carvalho şi colaboratori [84] prin voltametrie ciclică. Când concentraţia fenolului este suficient de mică, electrodul nu se colmatează prin procese electrochimice şi sarcina în concentraţia fenolului induce o sarcină reversibilă în intensitatea undei de oxidare. La concentraţii mai mari ale fenolului apar depuneri ale produşilor de oxidare pe suprafaţa electrodului ceea ce duce la inactivarea electrodului. Procesul per ansamblu pare a se datora oxidării speciilor care se află în interiorul volumului poros al electrodului şi nu procesului controlat de difuzie în soluţie.

Studiile descrise mai sus demonstrează că inovația în domeniul EMZ este în prezent axată pe dezvoltarea de senzori care să prezinte selectivitate, sensibilitate și stabilitate, care par să fie provocările majore rămase de îmbunătățit înainte ca acești electrozi să poată fi scoși pe piață. Diversitatea analiților, zeoliților folosiți ca gazdă, mediatorilor de electroni, tehnicilor de imobilizare, metodelor de preparare și mecanismelor senzor-răspuns fac din aceasta o arie deschisă cercetării și extinderii aplicațiilor pe probe reale.

#### 2.3. Proiectarea și obținerea electrozilor modificați cu zeoliți

Începerea unui studiu electrochimic cu particule de zeolit izolatoare electronic implică limitarea prezenței lor la suprafața electrodului.

Acest pas în realizarea lor ar trebui să fie relativ ușor și să confere EMZ proprietăți conductive bune, stabilitate mecanică mare, durabilitate pe termen lung, precum și reproductibilitate (atât pentru procedurile de fabricare, cât și pentru răspunsul lor electrochimic). Bineînțeles, nu sunt ușor de atins asemenea condiții ideale care ar duce la obținerea de electrozi modificați chimic de înaltă calitate care ar da semnale electrochimice adecvate când zeolitul este folosit ca modificator al electrodului. Aceasta se datorează caracterului său izolator, care va influența negativ conductivitatea electrodului, iar cristalele solide individuale de dimensiuni micrometrice și structura rigidă vor avea ca efect compoziția heterogenă și configurația materialului de electrod modificat. De asemenea, ar putea conferi stabilitate mecanică scăzută în condiții de agitare ca urmare a posibilei levigări a particulelor de solid în soluție. Acestea sunt câteva dintre motivele pentru care multe eforturi au fost directionate spre găsirea celor mai bune strategii de preparare a EMZ. În ciuda dificultătilor, unele mentionate mai sus, au fost obtinuti câtiva EMZ cu proprietăți satisfăcătoare, proiectarea electrozilor fiind cel mai adesea dictată de aplicația vizată.

Majoritatea EMZ sunt preparați după două metode principale [26]: (a) filme zeolit-polimer care îmbracă suprafața electrodului solid, (b) compozite zeolit-carbon sau zeolit-carbon-liant, sau eventual o combinație a acestor două metode.

În cele ce urmează va fi descrisă pe scurt proiectarea câtorva dintre EMZ obținuți până în prezent, cu accent pe avantajele și limitările acestora.

O metodă clasică de modificare chimică a suprafeței unui electrod constă în acoperirea acesteia cu un strat adeziv de agent modificator. Această metodă a fost aplicată cu succes la obținerea electrozilor modificați cu polimeri, dar în acest caz trebuie avut în vedere că particulele de zeoliți nu aderă singure la suprafața electrozilor convenționali. Este nevoie de un liant pentru coeziune. Aceasta motivează dezvoltarea filmelor zeolit-polimer care învelesc suprafața electrodului solid.

Câteva cazuri au fost publicate și sunt prezentate schematic în figura 2.4.



**Figura 2.4.** Reprezentarea schematica a EMZ film pe bază de zeolit-polimer. (A) Film zeolit-polimer obținut prin evaporarea particulelor de zeolit suspendate în soluție de polimer; (B) strat monogranular de zeolit acoperit cu un film subțire de polimer; (C) zeolit multistratificat acoperit cu un film subțire de polimer[26].

Aceste filme dense trebuie să fie suficient de robuste pentru a putea fi utilizate în condiții de agitare [42]. Deși sunt uneori folosite în medii neapoase, filmele zeolit-polimer sunt mult mai stabile în soluții apoase datorită posibilei dizolvări lente a lianților polimerici în solvenți organici.

O metodă alternativă de producere a filmelor cu particule de zeolit înglobate într-un liant organic constă in fixarea zeolitului într-o matrice organică prin electrodepunere. Filmele compozite realizate din zeolit dispersat într-un polimer conductor electrogenerat a fost sintetizat prin electropolimerizarea unei soluții de monomer conținând particule de zeolit în suspensie [85-87]. Prin acest proces compozitele zeolit-polimer vor avea o conductivitatea mai bună comparativ cu învelişurile corespunzătoare de zeolit-polistiren. Trebuie de asemenea amintit că membranele zeolit-polimer neconductive realizate prin dispersia zeolitului într-o rășină organică inertă [59,60,88-92], se pretează la măsurători potențiometrice prin exploatarea conductivității ionice a zeolitului.

O altă modalitate de îmbunătățire a conductivității EMZ preparat din două elemente rezistive: polistiren și zeolit, este prin adăugarea de carbon pulbere în film. Carbonul a fost folosit pentru creșterea ariei conductorului electric aflat în contact direct cu zeolitul în filme dense acoperite cu un strat subțire de polistiren [55]. Dacă rezistența acestor filme a fost mai mică comparativ cu cea a celor fără carbon, trebuie scos în evidență că, capacitanța EMZ a crescut semnificativ datorită suprafeței mult mai mari a electrodului [26].

In figura 2.5 sunt prezentați schematic EMZ fără lianți, constand in discuri subțiri de zeolit-carbon, obtinuți prin presarea unui amestec uscat de grafit și zeolit pe un grilaj de oțel inoxidabil [26]. Configurația acestui electrod caracterizată de absența oricărui liant organic a fost intens studiată de grupul de cercetare a lui Bedioui în investigații conduse în medii neapoase [51,56,71,73,93-99]. Un astfel de electrod previne complicațiile provocate de reacțiile cu liantul și permite soluției externe să umple întregul volum al electrodului și astfel tot zeolitul poate participa la procesele electrochimice [42]. Principalul său dezavantaj este stabilitatea mecanică scăzută, care duce la un fenomen de fărâmițare în soluția supusă agitării.



**Figura 2.5.** Reprezentarea schematică a EMZ alcătuit din amestec de zeolit și carbon presat pe un grilaj metalic [26].

Zeolitul compactat fără grafit a fost utilizat la prepararea EMZ, exploatânduse proprietățile de electrolit solid ale materialului. Discurile de zeolit s-au aflat între doi electrozi de platină, iar sistemul rezultat a fost plasat într-un cuptor tubular pentru a facilita studiul electrochimiei zeoliților la o temperatură de peste 200°C [65-67]. Când au fost folosite ca electrolit solid în baterii particulele de zeolit au fost compactate între doi acumulatori de curent [61,62]. Contactul mecanic între materialul de electrod și discul de zeolit s-a realizat prin depunerea chimică a unui înveliş metalic (Au) pe suprafața discului [100].

Cea mai utilizată metodă de preparare a EMZ constă în încorporarea particulelor de zeolit în pasta de carbon. Aceasta constă într-un amestec omogen de carbon pulbere și lichid de pastifiere [101].

Această matrice ocupă un rol important în dezvoltarea electrozilor modificați chimic datorită proprietăților electrochimice bune și a modificării simple cu o gamă largă de substanțe chimice și biochimice [102]. Nu este surprinzător așadar că mai multe investigații asupra EMZ s-au realizat folosind electrozi din pasta de carbon modificați cu zeoliți [74,76,103,104]. Suprafața lor poate fi reînnoită prin simpla curățare mecanică, care constituie un avantaj net față de EMZ sub formă de film, care necesită fabricarea unui nou electrod pentru fiecare măsurare, mai puțin în cazul electrozilor care pot fi supuși unei regenerări chimice. Totuși, pentru o reproductibilitate bună a electrozilor curățați mecanic se cere o omogenitate în

#### 86 Electrozi modificați cu zeoliți și aplicațiile lor în electroanaliză - 2

compoziția pastei modificată cu zeolit. În principiu, numai particulele de zeolit localizate la interfața electrod-soluție ar trebui să fie implicate în procesele electrochimice deoarece acestea sunt singurele în contact cu soluția electrolit. În practică însă, caracterul hidrofil al particulelor de zeolit și compactarea imperfectă a compozitului permite soluției cu care se află în contact cu soluția electrolit [105]. Acest aspect limitează câteva aplicații practice ale acestui tip de electrod din cauza efectului de memorie care crește datorită analitului rămas în interiorul electrodului între măsurări succesive.



**Figura 2.6.** Reprezentare schematică a electrodului pastă de carbon modificat cu zeolit, cu detalierea imaginii de la interfața electrod-soluție [26].

O realizare mai recentă privind compozitele zeolit-carbon-polimer exploatează tehnologia screen-printing pentru prepararea EMZ de unică folosință [106,107]. Procesul constă în dispersia particulelor de zeolit în cerneala de carbon, care este depusă subsecvențial pe un substrat ceramic. După evaporarea solventului se obține un film compozit cu grosimea de cca. 200  $\mu$ m, conținând particule de zeolit în matrice carbon-polimer. Acest tip de electrod poate fi manufacturiat în serie, iar rezultatele obținute în studiile de laborator îl recomandă pentru utilizarea în analize de rutină.

# 2.4. Aplicații electrochimice avansate ale electrozilor modificați cu zeoliți

Studiile fundamentale de caracterizare a comportamentului electrochimic al EMZ au scos în evidență mai multe aspecte cu privire la efectele de limitare și/sau proprietățile de schimb ionic ale agentului redox din rețeaua moleculară zeolitică.

Cele mai mari beneficii rezultate din îmbinarea chimiei zeoliților cu electrochimia au fost obținute în două domenii principale: electroanaliză și electrocataliză [40-43,49,50].

#### 2.4.1. Electrocataliza la electrozii modificați cu zeoliți

Activitatea electrochimică atât a speciilor ionice schimbate, cât și a complecșilor încapsulați în zeoliți au fost exploatate prin transformări catalitice. Exemple de electrocataliză care să implice EMZ sunt disponibile în domeniul chimiei organice (oxidare-electroasistata sau reducerea substraturilor organice) și chimiei analitice (îmbunătățirea sensibilității sau selectivității detecției electrochimice în prezența unui catalizator suport).

Pentru complecșii metalici încapsulați în zeoliți s-au găsit aplicații utile în domeniul catalizării oxidării heterogene, având ca avantaj fixarea fizică a catalizatorilor în spațiile microporoase ale zeolitului [108]. Majoritatea reacțiilor sunt induse chimic, dar au fost raportate câteva investigații referitoare la implicarea electrochimiei EMZ în oxidarea sau reducerea electro-asistată [94,96,108,109].

Catalizatorii zeolit-suport pot fi utilizați pentru îmbunătățirea performanțelor analitice ale senzorilor. Două dintre acțiunile catalizatorului constau în: (a) creșterea intensității curentului de peak prin consumul electrogenerator continuu al compușilor intermediari activi, și (b) scăderea suprapotențialului analitului urmărit.

#### 2.4.2. Preconcentrarea și permselectivitatea

În electrochimie pot fi obținute sensibilități crescute și limite de detecție scăzute prin aplicarea unui pas de preconcentrare electrochimică înaintea detecției voltametrice. Principiul general al preconcentrării implică în mod obișnuit patru pași (Figura 2.7).



**Figura 2.7.** Reprezentarea schematică a treptelor succesive aplicate în analiza de preconcentrare pentru detecția electrochimică. R – electrodul de referință, L – electrodul de lucru, iar C – contraelectrodul [26].

În prima etapă, electrodul de lucru este menținut în circuit deschis (fără aplicarea vreunui stimul electric) în soluție omogenizată conținând analitul urmărit, pentru o anumită perioadă de timp, în scopul asigurării acumulării analitului în, și pe electrodul modificat aflat în contact cu soluția. După spălarea electrodului doar cu apă distilată în a doua treaptă, cea de-a treia implică transferul electrodului modificat într-o celulă electrochimică conținând un electrolit suport adecvat, pentru a determina cantitatea speciilor acumulate anterior. Ultima treaptă este de obicei necesară pentru realizarea de analize succesive, constând în regenerarea suprafeței electrodului, care se face prin tratare într-o soluție omogenă conținând un agent de regenerare adecvat.

La EMZ, acumularea are loc prin schimb ionic a analitului electroactiv cationic în particulele de zeolit aflate la suprafața electrodului. Regenerarea se poate realiza prin reacția reversibilă de schimb ionic, în urma imersării electrodului într-o soluție conținând co-cationul zeolitului inițial (cel mai adesea Na<sup>+</sup>). Aceste reacții de schimb ionic sunt simple intrinsec, dar implementarea lor poate deveni complicată datorită impregnării soluțiilor adânc în structura electrodului (creându-se efectele de memorie).

În ciuda proprietăților de site moleculare, capacității de adsorbție și în mod special a capacității lor de schimb ionic, zeoliții au fost utilizați în metodele de separare analitice. Spre exemplu, zeoliții naturali de tip clinoptilolit pot fi utilizați pentru sorbția și preconcentrarea anumitor ioni din apele naturale (arsenit sau arsenat), înainte de determinarea instrumentală a acestor ioni [111].

#### 2.4.3. Detecția amperometrică indirectă

Zeoliții prezintă avantaje certe față de schimbătorii de ioni, deoarece ei combină într-un singur material atât proprietățile de schimbători de ioni, cât și pe cele legate de selectivitatea mărimii. Această combinare a generat una dintre cele mai "elegante aplicații electroanalitice" ale EMZ [26]: detecția amperometrică indirectă a speciilor care nu pot fi detectate în mod curent prin amperometrie.

Detecția amperometrică indirectă la EMZ a fost aplicată în medii apoase pentru analiza metalelor alcaline, alcalino-pământoase și a ionilor de amoniu, atât prin tehnici în șarjă cât și prin injecție în flux, folosind metilviologen sau cupru (II) ca mediator și diferite tipuri de zeoliți [112]. În toate cazurile, răspunsul electrodului a crescut cu sarcina pozitivă a ionului și cu descreșterea dimensiunii ionilor hidratați. Astfel, mediatorii care contribuie efectiv la semnalul electrochimic sunt îndeosebi sau exclusiv aceia stabiliți în rețeaua de canale largi a zeolitului. Seria de selectivitate Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> nu este afectată de natura zeolitului folosit [113]. Procesul de detecție indirectă este controlat în primul rând de cinetica asociată cu schimbul ionic și de difuzia în matricea zeolitului, și mai puțin de termodinamica legată de afinitatea zeolitului pentru un cation sau altul. Acest fapt este confirmat de efectul porozității și al dimensiunii particulelor de zeoliți asupra răspunsului amperometric: peak-ul amperometric crește cu porozitatea zeolitului și descrește cu micșorarea particulelor [113]. În plus, prin folosirea unui mediator mai mobil precum Ag<sup>+</sup>, în locul Cu<sup>2+</sup> rezultă o creșterea dublă a peak-ului de curent [26].

### 3. TEHNICI FOLOSITE PENTRU CARACTERIZAREA ȘI APLICAREA UNOR ELECTROZI COMPOZITI CA ȘI SENZORI/DETECTOARE ÎN EVALUAREA UNOR SPECII ELECTROCHIMIC ACTIVE

# 3.1 Tehnici pentru caracterizarea ex-situ a structurii și a conductivității electrice a materialelor de electrod utilizate ca detectoare electrochimice

#### 3.1.1 Microscopia de scanare electronică

Microscopia electronică, cel mai obișnuit folosită ca și microscopie electronică de scanare (scanning electron microscopy - SEM), este un instrument larg utilizat în examinarea morfologiei suprafețelor în condiții de vid și a suprafețelor electrozilor de lucru, ex-situ în context electrochimic [114].

Microscopia de scanare electronică (SEM) este o tehnică capabilă să dea informații despre morfologia și aglomerarea particulelor, mărimea, forma și distribuția acestora prin realizarea și analiza ulterioară a unor imagini micrografice. Această tehnică utilizează electroni în locul luminii pentru a forma o imagine. SEM permite la un moment dat focalizarea unei cantități mari de probă. Într-o analiză SEM electronii emiși de la un catod (wolfram sau LaB<sub>6</sub>) ajung la un anod. Apoi ei sunt focalizați prin lentilele unui condensator primar și a unuia secundar într-o radiație cu mărimea spotului de 50 Å. Radiația este reflectată deasupra unei suprafețe rectangulare a suprafeței urmărite prin răsucirile scanării poziționate la lentilele obiectivului. Radiațiile au energii cuprinse în intervalul de la câteva mii la 50 keV, valoarea obișnuită fiind de 30 keV.

Când radiația electronică străbate proba sunt emise atât semnale fotonice cât și electronice. Semnalele cel mai utilizate sunt electroni secundari, electroni împrăștiați înapoi și raze X. Electronii secundari sunt produși prin interacțiunea dintre electronii radiației energetice și electronii din banda de conducție slab legați în metale sau electronii din banda de valență a izolatorilor și semiconductorilor. Ei sunt definiți ca și electroni emiși de către speciile cu energii mai mici decât 50 keV. Există o mare diferență între cantitatea de energie conținută de electronii radiației comparativ cu electronii speciilor respective. Din această cauză, numai o mică parte din energia cinetică poate fi transferată la electronii secundari.

Un detector de electroni constă dintr-o combinație de scintilatorfotomultiplicator și este folosit la convertirea semnalului electronic prin procesarea lui într-un semnal electric pentru manipulare și afișare. Electronul energetic acționează materialul scintilator și această coliziune produce fotoni care sunt conduși la fotomultiplicator. Acești fotoni sunt acum în formă de lumină și pot parcurge mediul de vid și fereastra de cuarț. Fotonii sunt convertiți înapoi în curent rezultând electroni. Totodată, electronii sunt colectați și pot fi detectați. În timpul utilizării SEM, coloana trebuie totdeauna să fie vidată, deoarece gazele din mediu pot reacționa cu sursa electronică rezultând o aprindere. De asemenea, gazele pot crea o mare instabilitate în radiație, cauzând ionizarea electronilor [28].

Analizele SEM au fost făcute în scopul obținerii de informații cu privire la structura și morfologia materialelor de electrod, precum și a zeolitului folosit pentru modificarea electrozilor.

## 3.1.2 Metoda de determinare a conductivității electrice în patru puncte

Una dintre cele mai utilizate metode de măsurare cu precizie a rezistivității electrice a unei probe este tehnica în patru puncte (four-point probe method – FPP) [115]. Un curent de valoare cunoscută (I) trece prin materialul de investigat, iar potențialul (E) este citit folosind două fire fixate de o parte de alta a materialului supus analizei. Voltmetrul trebuie să aibă o rezistență (R) electrică mare.

$$R = \frac{E}{I} \tag{3.1}$$

Rezistențele firelor conductoare nu au efect asupra măsurătorilor și produc erori numai dacă au o rezistență comparabilă cu rezistența internă a voltmetrului.

Dispozitivul clasic constă în aranjarea liniară a patru fire ca electrozi, cu aplicarea unui curent în material prin cei doi electrozi exteriori (figura 3.1).



**Figura 3.1.** Schema echipamentului de măsurare a rezistenței electrice în patru puncte, în care: DC – sursa de curent continuu, VM – voltmetru, AM – ampermetru, C1,C2 – surse prin care se aplică curentul asupra materialului, P1,P2 – conductorii pentru măsurarea diferenței de potențial a materialului testat.

Tehnica măsurării rezistenței în patru puncte a fost dezvoltată inițial de Wenner în 1916 pentru măsurarea rezistivității pământului [116]. În prezent această metodă este folosită în:

- măsurătorile de precizie a rezistivității electrice;
- măsurarea rezistențelor mici sau în cazul în care rezistențele de contact sunt mari;
- măsurarea rezistenței pentru metale, lichide, semiconductori.

Avantajul folosirii acestei tehnici constă în eliminarea problemei rezistenței conductorilor, care este prezentă în măsurarea rezistenței cu un multimetru, indiferent de precizia acestuia.

#### 3.2 Tehnici electrochimice folosite pentru caracterizarea și aplicarea electrozilor compoziți pe baza de carbon modificați cu zeoliți în evaluarea unor specii electroactive

Tehnicile folosite pentru electroanaliza electrozilor compoziți au fost voltametria ciclică (CV – cyclic voltammetry) și liniară (LSV - liniar sweep voltammetry), cronoamperometria (CA - chronoamperometry) și analiza prin injectare în șarjă (BIA – batch injection analysis), utilizată în special pentru realizarea experimentelor de detecție, precum și tehnicile pulsate: voltametria puls-diferențială (DPV – differential pulse voltammetry), voltametria cu undă rectangulară (SWV - square wave voltammetry) și spectroscopia de impedanță electrochimica (EIS – electrochemical impedance spectroscopy).

#### 3.2.1. Voltametria ciclică și liniară

Voltametria de baleiaj liniar (LSV) și voltametria ciclică (CV) au fost raportate pentru prima dată în anul 1938 și descrise teoretic în anul 1948 de către Randles și Sevcik [117]. Pentru a obține mai mult decât monitorizarea răspunsului unui sistem electrochimic la o schimbare de potential periodică de amplitudine mică, ca și în cazul impedanței în curent alternativ, în LSV și CV asupra sistemului este impusă o schimbare de potențial periodică mare. În LSV, potențialul este baleiat între două limite găsite, la o viteză staționară v și curentul este monitorizat; o voltamogramă liniară este atunci chiar un punct al curentului în funcție de potențial (dependent de timp). Voltametria ciclică (CV) este la fel ca și voltametria de scanare liniară (LSV), exceptând faptul că potențialul este baleiat înainte și înapoi între două limite găsite, o dată sau de mai multe ori și curentul este monitorizat continuu. În ultimele decenii, cele două tehnici au cunoscut o importantă creștere a popularității, astfel că obtinerea unei CV sau LSV a unui sistem electrochimic nou este chiar primul experiment realizat de electrochimist, dând informatii inestimabile referitoare la prezența speciilor electroactive în soluție sau la suprafața electrodului. De obicei, celula electrochimică constă dintr-un vas care poate fi etanșat pentru a preveni intrarea aerului în soluție, cu porți de intrare și ieșire pentru a permite saturarea cu un gaz inert, de exemplu N<sub>2</sub> sau Ar. Îndepărtarea oxigenului este de obicei necesară pentru a preveni apariția curenților care apar datorită reducerii oxigenului, curenți care interferă cu răspunsul sistemului studiat. Configurația celulei standard constă din trei electrozi imersați în electrolit: electrodul de lucru (WE - working

electrode), contraelectrodul (CE – counter electrode) și electrodul de referință (RE - reference electrode). Potențialul la electrodul de lucru este monitorizat și controlat foarte precis în raport cu electrodul de referință prin Potentiostat; acesta poate fi controlat la râdul său prin interfața cu un computer. Forma undei dorite este impusă la potențialul electrodului de lucru printr-un generator de unde. Trecerea curentului între WE și CE este de obicei măsurată ca și cădere de potențial printr-un rezistor R (de unde I = E/R), ultimul fiind conectat în serie cu doi electrozi.

Tratarea teoretică a transferului de masă în LSV și CV ia în considerare numai fenomenul de difuzie. Concentrațiile electrolitului suport de ordinul a 0,1 M sunt în general folosite pentru concentrații ale substratului de ordinul a 10<sup>-3</sup> M, care ar trebui să preîntâmpine necesitatea considerării transferului de masă prin migrare. Aici se presupune că sunt utilizați electrozi staționari plani, în aceste condiții se poate considera că difuzia este difuzie liniară semi-infinită. Alte tipuri de electrozi cresc difuzia sferică, cilindrică și aceste cazuri trebuie tratate separat.

Atât profilele de concentrație cât și de curent ale oxidantului (O) și reducătorului (R) sunt determinate de difuzie la și de la electrod. Aceste cantități sunt obținute din calcule, folosind legile de difuzie a lui Fick. Prima lege a lui Fick:

$$-J_0(x,t) = D_0 \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x}$$
(3.2)

descrie fluxul  $J_0(x, t)$ , a speciilor O ca o funcție de distanță (x) și timp (t) și este egal cu coeficientul de difuzie ( $D_0$ ) multiplicat de gradientul de concentrație,  $\partial C_0(x,t)/\partial x$ . Când x=0, la suprafața electrodului, curentul este dat de:

$$-J_0(0,t) = \frac{I}{FA}$$
(3.3)

unde F este constanta lui Faraday și A este suprafața electrodului, în cm<sup>2</sup>. Profilele de concentrație ale speciilor O și R pot fi obținute prin rezolvarea celei de-a doua legi a lui Fick :

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2}$$
(3.4)

care este o ecuație diferențială de ordinul doi, în care este dată modificarea concentrației O ca funcție de timp. Fluxul speciilor R,  $J_R(0,t)$ , la suprafața electrodului este egal dar de semn opus cu  $J_0(0,t)$ .

În scopul de a rezolva ecuațiile de difuzie pentru speciile care iau parte în reacția de electrod, este necesar să se specifice: condițiile inițiale, condițiile limită și relația între  $C_0/C_R$  la suprafața electrodului și potențialul electrodului.

Condițiile inițiale se referă la natura soluției electrolitului în volum. Pentru cazul în care are loc reacția:  $O + ne^- = R$ , condițiile inițiale sunt:

- $C_0(x, 0) = C_0^*$  (pentru toate valorile lui x), unde  $C_0^*$  este concentrația în volum
- C<sub>R</sub> (x, 0) = 0 (pentru toate valorile lui x).

Prima condiție se referă la faptul că inițial soluția este uniformă peste tot, iar a doua stare se referă la faptul că specia R este inițial absentă.

Condițiile limită se referă la faptul că în orice caz gradienții de concentrație în timpul electrolizei ajung la pereții celulei. Pentru aplicațiile LSV și CV uzuale, celula este așa de mare în comparație cu grosimea stratului de difuzie, că difuzia poate fi considerată semi-infinită și la distanțe mari, concentrațiile ating următoarele valori constante:

 $C_0^*$  când

$$\lim_{x \to \infty} C_0(x,t) = C_0^* \text{ (pentru toate valorile lui t)}$$
(3.5)

si 0 când

$$\lim_{x \to \infty} C_R(x,t) = 0 \text{ (pentru toate valorile lui t)}$$
(3.6)

Concentrațiile la suprafața electrodului ale lui O și R vor depinde de potențialul electrodului

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = f(E)$$
(3.7)

unde f(E) depinde de natura cineticii electrodului.

Reacțiile electrodului pot fi clasificate, funcție de constanta de viteză eterogenă adimensională ( $\Lambda$ ) în:

-reversibile (Nernstian)  $\Lambda \geq 15$ 

-cvasi-reversibile  $15 \ge \Lambda \ge 10^{-2(1+\alpha)}$ 

-ireversibile  $\Lambda \leq 10^{\text{-2(1+}\alpha\text{)}}$ 

A fost definită de Matsuda și Ayabe ca:

$$\Lambda = \frac{k^0}{D^{1/2} (nF/RT)^{1/2} v^{1/2}}$$
(3.8)

unde  $k^0$  este constanta de viteză eterogenă și D este coeficientul de difuzie, presupunând  $D_0=D_R=D$ .

~

#### 3.2.1.1. Sistem reversibil

Condiția limită finală pentru un sistem reversibil este dată de ecuația lui Nernst:

$$\frac{[O]_{*}}{[R]_{*}} = \exp\left[\frac{nF}{RT}\left(E - E^{\theta'}\right)\right]$$
(3.9)

Soluția ecuațiilor de difuzie conduce la un rezultat în domeniul Laplace, și după o inversare numerică, soluția este:

$$I = -nFA[O]_{\infty}(\pi D_0 \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t)$$
(3.10)

unde 
$$\sigma = \left(\frac{nF}{RT}\right)v$$
 (3.11)

si 
$$\sigma t = \frac{nF}{RT}(E_i - E)$$
 (3.12)

Curentul este dependent de rădăcina pătrată a vitezei de baleiere. Valorile lui  $\pi^{1/2}\chi(\sigma t)$  sunt tabelate.

Curba obținută prin voltametrie de baleiere lineară este prezentată în figura 3.2.



Figura 3.2. Voltamogramă de baleiere lineară normalizată pentru o reducere reversibilă la un electrod plan.  $E=E_{p/2}$  când  $I=I_{p/2}$ 

Prin atingerea potențialului la care începe să decurgă reacția de electrod, curentul crește ca într-o voltamogramă stare-staționară. Totuși, prin crearea unui gradient de concentrație și prin consumul speciilor electroactive, prin continuarea baleierii potențialului de la o valoare oarecare chiar înaintea valorii maxime a curentului (peak-ul curentului), furnizarea speciilor electroactive începe să scadă. Datorită epuizării, curentul începe apoi să scadă urmând un profil proporțional cu t<sup>-1/2</sup>, similar cu cel după aplicarea unei trepte de potențial. Din datele tabelate pot fi deduse: funcția curent, peak-ul curentului și diferența de potențial dintre potențialul corespunzător jumătății înălțimii peak-ului ( $E_{p/2,c}$ ) și potențialul corespunzător peak-ului  $E_{p,c.}$ 

Dacă direcția de scanare este inversată după depășirea peak-ului pentru o reacție de reducere, atunci se obține o voltamogramă ciclică. O prezentare schematică a unei voltamograme ciclice este prezentată în figura 3.3.



Figura 3.3. Voltamograma ciclică pentru un sistem reversibil.

Informațiile obținute din CV și LSV se referă la :  $I_p \propto v^{1/2}$ ;  $E_p$  independent de v;  $|E_p - E_{p/2}| = 56.6/n mV$ 

şi numai pentru CV:  $E_{p,a} - E_{p,c} = 57.0/n \text{ mV}$   $(E_{\Lambda} << E_{p,c} \text{ sau } E_{\Lambda} >> E_{p,a}); |I_{p,a}/I_{p,c}| = 1$ Uneori, şi acesta este unul din dezavantajele analizelor convenționale ale voltamogramelor ciclice, nu este posibilă măsurarea liniei de bază cu precizie suficientă în scopul măsurării  $I_{p,a}$ . Totuși, o bună aproximare este aplicarea expresiei următoare în termenii curentului peak-ului măsurat din axele curentului  $(I_{p,a})_0$  și curentul măsurat la potențialul de inversare  $(I_{\lambda})_0$ 

$$\left|\frac{I_{p,a}}{I_{p,c}}\right| = \frac{(I_{p,a})_0}{I_{p,c}} + \frac{0.485(I_\lambda)_0}{I_{p,c}} + 0.086$$
(3.13)

Trebuie luată în considerare contribuția capacitivă a curentului total. Scriind  $I_{f}{=}I_{\text{p,c}}$  rezultă:

$$\left|\frac{I_C}{I_{p,c}}\right| = \frac{C_d v^{1/2} 10^{-5}}{2.69 n^{3/2} D_O^{1/2} [O]_{\infty}}$$
(3.14)

Substituind valorile tipice (C<sub>d</sub>=20  $\mu$ Fcm<sup>-2</sup>, D<sub>0</sub>= 10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, [O]<sub> $\infty$ </sub>= 10<sup>-7</sup> mol cm<sup>-3</sup>(10<sup>-4</sup>M), si n=1) obţinem:

$$\frac{I_C}{I_{p,c}} = 0.24 v^{1/2} \tag{3.15}$$

Acest raport este 0,1 pentru v=0,18 Vs<sup>-1</sup>; dacă  $[O]_{\infty}$  este de ordin de mărime mai mare, de exemplu 10<sup>-3</sup>M, atunci raportul este numai 0,01. Aceasta arată avantajul utilizării unor concentrații cât mai ridicate posibil, concentrațiile milimolare reprezentând limita superioară.

Rezistența soluției conduce la o schimbare în potențialul electrodului de lucru al  $I_pR_{\Omega}$  unde  $R_{\Omega}$  este rezistența (necompensată) a soluției. Se observă o separare a peak-urilor, practic, se observă o separare mai mare între  $E_{p,a}$  si  $E_{p,c}$ 

decât teoretic, peak-urile curenților sunt mai mici. Deoarece peak-ul curentului crește cu viteza de baleiere, acest factor devine mult mai important pentru valori mari ale vitezei v.

#### 3.2.1.2. Sistem ireversibil

În cazul unei reacții ireversibile de tipul O + ne<sup>-</sup>  $\rightarrow$ R, aplicarea tehnicilor de voltametrie liniară și ciclică conduc la aceeași formă voltametrică, deoarece prin inversarea direcției de scanare nu apare peak-ul invers. În acest caz, soluția ecuației de difuzie este:

$$I_{C} = -nFA[O]_{\infty}D_{O}^{1/2}v^{1/2}\left(\frac{\alpha_{c}n'F}{RT}\right)^{1/2}\pi^{1/2}\chi(bt)$$
(3.16)

Curba voltametrică este arătată în figura 3.4.



Figura 3.4. Voltamogramă de baleiere liniară pentru un sistem ireversibil (O+ne<sup>-</sup>→R). În voltametria ciclică, prin inversarea direcției de baleiere, se obține numai continuarea scăderii curentului (- - - - ).

Față de sistemul reversibil, undele sunt deplasate la potențiale mai negative (de reducere),  $E_p$  depinzând de viteza de baleiere. Peak-urile sunt mai mici și mai întinse.

#### 3.2.1.3. Sisteme cvasi-revesibile

Pentru sistemele cvasi-reversibile, cinetica reacțiilor de oxidare și de reducere trebuie să fie considerată simultan.

Gradul ireversibilității crește o dată cu creșterea vitezei de baleiere, în timp ce există o scădere a peak-ului curentului față de cazul reversibil și o accentuare a separării între peak-urile anodice și catodice (figura 3.5).



Figura 3.5. Efectul creșterii ireversibilității asupra formei voltamogramelor ciclice.

Forma peak-ului și parametrii asociați sunt exprimați în mod convențional printr-un parametru,  $\Lambda$ , care este o măsură cantitativă a reversibilității, fiind efectiv raportul dintre cinetică și transport,

$$\Lambda = k_0 / \left( D_O^{\alpha_a} D_R^{\alpha_c} \sigma \right)^{1/2} = k_0 / \left( D_O^{(1-\alpha_c)} D_R^{\alpha_c} \sigma \right)^{1/2}$$
(3.17)

când,  $D_R = D_O = D$ 

$$A = k_0 D^{-1/2} \sigma^{-1/2} \tag{3.18}$$

arătând că  $\Lambda$  corespunde unor viteze v mari.

Dacă reactantul sau produsul de reacție al unei reacții de electrod este adsorbit puternic sau slab pe electrod, forma voltamogramei este modificată. În acest caz trebuie găsită o izotermă de adsorbție sau, alternativ, trebuie să se presupună că există un echilibru de adsorbție înainte de începerea experimentului. Pot exista următoarele situații:

- viteza de reacție a speciilor adsorbite este mult mai mare decât a speciilor în soluție
- se consideră atât reacțiile speciilor adsorbite cât și a celor din soluție.

Pentru o reacție reversibilă, în care numai speciile adsorbite O și R contribuie la curentul total, curba curent – potențial pentru O adsorbit inițial și pentru cinetica de electrod rapidă este dată de:

$$I_{C} = \frac{-nF\sigma A\Gamma_{O,i}(b_{O}/b_{R})\theta}{[1+(b_{O}/b_{R})\theta]^{2}}$$
(3.19)

unde  $\Gamma_{O,i}$  este concentrația la suprafață a speciei adsorbite O, înaintea începerii experimentului, pe o suprafață a electrodului A,  $\sigma = (nF/RT)v$ , b<sub>o</sub> și b<sub>R</sub> exprimă energia de adsorbție a speciilor O și respectiv, R și  $\theta = exp\left[\frac{nF}{RT}\left(E - E^{\theta'}\right)\right]$ 

peak-ul de curent pentru reducere,  $I_{p,c}$ , este obținut când  $(b_0/b_R)\theta=1$ , și este

$$I_{p,c} = \frac{-n^2 F^2 v A \Gamma_{O,i}}{4RT}$$
(3.20)

Potențialul peak-ului este:

$$E_{p} = E^{\theta'} - \frac{RT}{nF} ln \left( \frac{b_{O}}{b_{R}} \right)$$
(3.21)

Valoarea lui  $E_p$  este aceeași și pentru reducere și pentru oxidare. Dacă izoterma de adsorbție este de tip izoterma lui Langmuir și  $(b_0/b_R)=1$ , atunci forma voltamogramei este descrisă de funcția  $\theta(1+\theta)^{-2}$ .

Pentru un electrod sferic, expresia curentului este aceeași ca și pentru electrozii plani, ținându-se cont de corecția sferică. Pentru un sistem reversibil, expresia curentului este:

$$I = I_{planar} - \frac{nFAD_O[O]_{\infty}\phi(\sigma t)}{r_0}$$
(3.22)

r<sub>0</sub> este raza electrodului și  $\phi(\sigma t)$  o funcție a curentului diferită de  $\chi(\sigma t)$ .

Aplicarea CV asupra microelectrozilor conduce la curentul datorită difuziei perpendiculare superimpuse de o contribuție difuzională radială, ultima fiind independentă de viteza de scanare. Pentru viteze v mici (0,1 Vs<sup>-1</sup>) se obține o stare staționară, voltamograme independente de viteza de scanare și pentru viteze v mari (>10 Vs<sup>-1</sup>) se obține o voltamogramă ciclică convențională. Reversibilitatea este mai mică decât la macroelectozi, datorită transportului de masă mai mare. Aceasta duce la constante de viteză mai mari pentru transferul electronilor sau pot fi determinate reacții omogene cuplate. Voltametria ciclică la viteze mari poate fi făcută la microelectrozi, crescând domeniul constantelor de viteză accesibile prin această tehnică. Aceasta se datorează contribuției capacitive reduse la microelectrozi - au fost raportate viteze de baleiere la microelectrozi până la  $10^6$ Vs<sup>-1</sup>. Totuși, scăderea curentului capacitiv este esențială la aceste viteze și pot apărea artefacte instrumentale, care trebuie luate în considerare.

În soluția care conține mai mult decât o specie apar unde voltametrice diferite. La fel se întâmplă dacă există o etapă secundară (sau într-adevăr mai multe etape) în reacția de electrod: una sau două unde vor apărea, depinzând de tipul etapei secundare, și anume, dacă este mai ușoară sau mai dificilă decât prima. Formarea diferitelor specii în vecinătatea electrodului permite reacția lor inversă prin inversarea direcției de scanare. Prin alegerea potențialelor de inversare diferite, după prima undă și înainte de a doua, este posibil să se vadă care undă apare prin inversarea scanării și care corespunde baleierii inițiale. Acest procedeu permite identificarea speciilor prezente în soluție și deduceri cu privire la mecanisme [118].

Aproape toate analizele voltamogramelor de baleiaj liniar și ciclic se fac prin peak-uri de curent și potențial. S-au realizat simulări digitale și trasarea curbei prin ajustarea parametrilor, toate informațiile conținute în afara undei sunt ignorate; aceasta aducând probleme de acuratețe și precizie. Pe lângă aceasta, trebuie să fie propus un model cinetic înainte ca rezultatele să fie analizate. Soluția este transformarea răspunsului de baleiere lineară într-o formă, care este gata analizabilă. Sunt două metode: tehnica convoluției de Saveant și tehnica semiintegrării de Oldham. Convoluția implică calculul integralelor de tipul:  $I = \begin{bmatrix} t \\ \int 0 I(\eta)(t-\eta)^{-1/2} d\eta \end{bmatrix} / \pi^{1/2}$ , semi-

integrarea este definită de:  $\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}}I(t) = m(t)$  și rezultatele teoretice sunt aceleași

pentru ambele tehnici.

Una din cele mai importante aplicații ale voltametriei ciclice este pentru diagnosticarea calitativă a reacției chimice care precede sau succede procesul redox. Mecanismele reacției electrochimice sunt în mod obișnuit clasificate prin utilizarea literelor E și C (pentru fazele redox și respectiv, chimică) în ordinea fazelor în schema de reacție. Decurgerea reacției chimice, care influențează direct concentrația disponibilă la suprafață a speciilor electroactive este obișnuită proceselor redox a multor compuși organici și anorganici. Schimbările survenite în forma voltamogramei, rezultând din competiția chimică pentru reactantul sau produsul electrochimic, pot fi extrem de folositoare pentru elucidarea acestor căi de reacție și pentru furnizarea unor informații chimice de încredere despre intermediarii reactivi.

De exemplu, când un sistem redox este perturbat de o reacție chimică următoare, este vorba de un mecanism EC:

$$D + ne^- \leftrightarrow R \rightarrow Z$$
 (3.23)

Voltamograma ciclică va prezenta un peak reversibil mai mic (deoarece produsul R este îndepărtat chimic de pe suprafață). Raportul dintre peak-ul curentului invers și peak-ul curentului rezultat la baleierea directă va fi astfel mai mic decât unitatea, valoarea exactă va fi folosită la estimarea constantei de viteză a etapei chimice. În cazul extrem, reacția chimică poate decurge atât de rapid încât tot produsul R va fi convertit la Z, fără să se observe un peak pentru scanarea inversă.

Informații suplimentare asupra acestor reacții chimice cuplate (și altele) pot fi furnizate prin schimbarea vitezei de scanare (ajustarea timpului de lucru experimental). În particular, viteza de scanare controlează timpul petrecut între potențialul de manevrare și potențialul peak-ului (în timpul decurgerii reacției chimice). De aici încolo este raportul constantei de viteză (a etapei chimice) pentru scanarea care controlează raportul peak-urilor. Cele mai folositoare informații se obțin când timpul de reacție se întinde pe toată durata timpului experimental. Pentru viteze de scanare cuprinse între 0,02 și 200V/s (în mod obișnuit cu electrozi convenționali), timpul experimental accesibil este în jur de 0,1-1000 ms. Ultramicroelectrozii oferă utilizarea unor viteze de scanare mult mai rapide și totodată posibilitatea de schimbare a limitei superioare a constantelor de viteză măsurabile prin voltametrie ciclică. De exemplu, reactivitate ridicată, generată de transfer de electroni și care trăiește 25 ns, poate fi detectată utilizând o viteză de scanare de 10<sup>6</sup> V/s. Pot fi caracterizate o largă varietate de reacții rapide (incluzând izomerizarea și dimerizarea). Folosirea unor informații obișnuite necesită eliminarea curentului de fond pentru a corecta contribuția curentului de sarcină mare asociat cu viteze de scanare ultrarapide.

Un caz special al mecanismului EC este regenerarea catalitică a lui O în timpul etapei chimice:

$$O + ne^{-} \leftrightarrow R \tag{3.24}$$

$$R + A \to 0 \tag{3.25}$$

#### Raportul peak-urilor pentru o reacție catalitică este întotdeauna 1.

Alte mecanisme de reacție pot fi elucidate într-un mod asemănător. De exemplu, pentru un mecanism CE, unde transferul electronilor este precedat de o reacție chimică lentă, raportul peak-urilor este în general mai mare decât 1, și se aproximează 1 cu scăderea vitezei de scanare. Peak-ul invers nu este de obicei afectat de reacția cuplată, în timp ce peak-ul rezultat din scanarea directă nu este proporțional cu rădăcina pătrată a vitezei de scanare.

Procesele ECE, cu o etapă chimică între două etape de transfer de electroni,  $O + ne^- \leftrightarrow R_1 \rightarrow O_2 + ne^- \rightarrow R_2$  (3.26)

sunt de asemenea ușor de explorat prin voltametrie ciclică deoarece cele două cupluri redox pot fi observate separat. Constanta de viteză a etapei chimice poate fi astfel estimată din mărimea relativă a două peak-uri voltametrice ciclice [119].

#### 3.2.2 Voltametria pulsată

Această tehnică realizează o minimizare a efectelor zgomotului de fond, în special ale celui adus de curentul capacitiv. În puls-voltametria normală, fiecare nou pas începe de la aceeași valoare (o valoare la care nu există curent faradaic), iar amplitudinea fiecărui pas consecutiv crește, față de cel anterior, cu incremente mici [3].

Interfaţa electrod – soluție se comportă în acest caz ca un capacitor, şi poate fi definită pentru acesta o capacitanţă dublu-strat –  $(C_{ds})$ . Capacitanţa este în mod normal de ordinul a 10-40 mF/cm. Totuşi, spre deosebire de un capacitor real, această capacitanţă este independentă de potenţialul care o traversează,  $C_{ds}$ . Curentul de trecere, I(t), la o anumită treaptă de potențial este dat de relaţia :

$$I(t) = \frac{E}{R_s} \cdot e^{-t/R_s C_{ds}}$$
(3.27)

În această situație este presupus un comportament ohmic, iar curentul inițial, I(0), este dat de raportul E / R<sub>s</sub>. Produsul R<sub>s</sub>C<sub>ds</sub> are dimensiune de timp și este denumit *constantă de timp*,  $\sigma$ . Așadar curentul descrește la 37% din valoarea sa inițială la un timp t =  $\sigma$ , și la 5% din valoarea sa inițială la t = 3  $\sigma$ .

(a)



(b)



**Figura 3.6.** (a) Semnalele de excitare, (b) semnalele intensității de curent obținute în puncte diferite într-o voltamogramă liniară (LSV) corespunzătoare, și (c) voltamogramă - pentru voltametria puls-diferențială [3].



**Figura 3.7.** (a) Semnalele de excitare, (b) semnalele intensității de curent obținute în puncte diferite într-o voltamogramă liniară (LSV) corespunzătoare, și (c) voltamograma - pentru voltametria cu undă rectangulară [3].

Pentru un experiment în care se variază potențialul, cum este voltametria, curentul este dat de relația:

$$I = vC_{ds} + \left[ \left( \frac{E_i}{R_s} - vC_{ds} \right) e^{-t/R_s C_{ds}} \right]$$
(3.28)

unde E<sub>i</sub> este potențialul inițial.

Ecuațiile (3.27) și (3.28) sunt caracteristice numai pentru componenta capacitivă ( $I_{nf}$ ) a curentului total. Ecuația (3.28) este suma componentelor Faradaice și capacitive :

$$I = I_f + I_{nf} \tag{3.29}$$

Dependența de timp a  $\mathrm{I}_{\mathrm{f}}$  la o anumită treaptă de potențial este dată de ecuația Cottrell :

$$I = \frac{nFAD^{1/2}C^{*}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$
(3.30)

Din compararea ecuațiilor (3.27) și (3.28) cu ecuațiile (3.29) și (3.30) reiese motivul pentru care tehnicile potențiometrie, cum este voltametria ciclică, au o sensibilitatea analitică mai scăzută, iar metodele timp-stabilit cum este voltametria pulsată au o sensibilitate analitică crescută. Astfel, la concentrații foarte mici ale analitului și la viteze relativ mari de scanare, I<sub>nf</sub> va crește influența lui I<sub>f</sub> asupra intensității totale a curentului. Astfel, componenta faradaică acționează timpi mai îndelungați decât curentul capacitiv. Dacă curentul este urmărit la un timp mai avansat în pulsul potențialului, raportul I<sub>f</sub>/I<sub>nf</sub> poate fi crescut, și astfel sensibilitatea analitică poate fi îmbunătățită. Acesta este raționamentul care stă în spatele metodelor de voltametrie pulsată.

Cele mai importante metode de voltametrie pulsată sunt voltametria puls diferențială și voltametria cu undă rectangulară. Figurile 3.8 și 3.9 ilustrează semnalele de excitare, răspunsurile intensității de curent și voltamogramele pentru cele două tehnici. Limitele de detecție pentru aceste tehnici sunt de  $10^{-7} - 10^{-9}$  M din cauza diferențierii mai bune a curenților capacitivi de cei faradaici, comparativ cu voltametria ciclică în care limita de detecție este de ordinul  $10^{-5}$  M.

În voltametria pulsată cu unda pătrată sau voltametria puls diferențială (DPV), curentul determinat constituie diferența dintre curentul măsurat la sfârșit și cel măsurat înainte de pulsul de tensiune. Apoi aceste diferențe sunt reprezentate în funcție de tensiunea amintită, având forma unui peak – reprezentând de fapt diferențiala unei unde în formă de S. Înălțimea peak-urilor obținute constituie parametrul cantitativ al semnalului, iar poziția maximului, cel calitativ, adică echivalentul potențialului de semiundă.





Voltametria cu undă rectangulară (SWV) s-a dovedit a fi o metodă utilă de investigare a reacțiilor redox cu unde suprapuse.

Curba înregistrată în timpul unei analize este diferența dintre media curenților de înaintare și pulsul opus. Cel mai important avantaj al acestei tehnici față de voltametria puls-diferențială este numărul crescut de probe, permițând viteze de scanare mai mari în timpul reținerii unei bune rezoluții pe axa potențialului.

Implementarea diferă față de alte tehnici voltametrice. În acest caz, intervalul de timp este implicit determinat prin *frecvența reciprocă a undei rectangulare.* 

Fiecare punct de pe curbă corespunde curentului măsurat la nivelul înalt, din care se scade curentul la nivel scăzut. Durata sau timpul de obținere a analizei sunt determinat de regulile explicate anterior, luând jumătate din perioada undei rectangulare ca durată a pulsului.

Amplitudini rezonabile sunt cuprinse între valori de 5-25 mV. La amplitudini mai mari se obține un răspuns mai larg, dar peak-urile faradaice vor fi îngrădite și rezoluția potențialului se va pierde la amplitudini foarte mari [3].



Figura 3.9 Forma undei rectangulare.

#### 3.2.3 Tehnicile electrochimice în trepte

Suplimentar folosirii tehnicilor LSV și CV pentru scanarea unui domeniu de potențial, pot fi obținute informații mecanice și cinetice, prin variația în potențialul peak-ului și înălțimii acestuia, ca funcție de viteza de baleiere. Informații de natura cinetica, precum și alte informații, ca: numărul de electroni implicați în proces, coeficienții de difuzie și capacitățile dublului strat pot fi obținute din alte metode de perturbare. Aceste metode includ variația treptată a potențialului la valori selectate și măsurarea curentului în funcție de timp (cronoamperometrie), și variația în trepte a curentului și măsurarea potențialului în funcție de timp (cronopotențiometrie) [120].

Aceste metode aparțin tehnicilor în trepte și impuls. O treaptă în potențialul sau curentul aplicat reprezintă o schimbare instantanee a sistemului electrochimic. Analiza evoluției sistemului după această perturbare permite deducerea reacției de electrod și a vitezei acestora. Echivalentul în cinetica omogenă ar trebui să fie variația temperaturii și presiunii. Variația în trepte a potențialului și curentului dă informații complementare, datorită: în primul caz, schimbarea potențialului dă un peak de curent capacitiv scurt, în timp ce în al doilea caz, o parte a curentului aplicat (valoare care probabil variază cu timpul) este întotdeauna folosit pentru încărcarea dublului strat la schimbarea potențialului. Un alt punct important este efectul convecției naturale la electrozii macroscopici care începe să fie simțită de la 20 s la 300 s după începerea experimentului, depinzând de grija cu care se face experimentul [28].

#### 3.2.3.1. Variația potențialului în trepte: cronoamperometria

Studiul variației răspunsului curentului cu timpul sub control potențiostatic îl reprezintă cronoamperometria. Cronoamperometria implică variația potențialului electrodului de lucru de la o valoare la care nu decurge nici o reacție faradaică la un potențial la care concentrația la suprafață a speciilor electroactive devine efectiv zero. În acest caz, se folosesc soluții neagitate și electrod de lucru staționar. Dependența de timp a curentului rezultant este monitorizată. Deoarece transportul de masă în aceste condiții decurge numai prin difuzie, curba curent-timp reflectă schimbările gradientului de concentrație în vecinătatea suprafeței. Aceasta implică o expansiune a stratului de difuzie asociată cu epuizarea reactantului și totodată, cu panta descrescătoare a profilului concentrație în timp. În concordanță cu aceasta, curentul (la un electrod plan) scade cu timpul (figura 3.10), după cum este dat de ecuația lui Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2}$$
(3.31)



Figura 3.10. Reprezentarea schematică a unei cronoamperograme.

Totuși, când potențialul este schimbat, dublul strat trebuie să fie încărcat, dând naștere la un curent capacitiv,  $I_{C.}$  Cronoamperograma, conținând ambii curenți (faradaic și capacitiv) este prezentată în figura 3.11.



**Figura 3.11.** Evoluția curentului faradaic și capacitiv cu timpul prin aplicarea unui potențial în trepte la un electrod staționar.  $I_f$  este curentul faradaic și  $I_c$  este curentul capacitiv.

Utilizând potențiostate cu componente de bună calitate,  $I_c$  scade la zero în mai puțin de 50  $\mu$ s, și astfel poate fi neglijat pentru timpi mai mari.

Când este studiat un proces de electrod rapid și 50  $\mu$ s este un timp experimental prea mare, utilizarea microelectrodului este recomandată. Pentru o variație în trepte a potențialului,  $\Delta E$ , aplicat la un element conținând RC legate în serie

$$I_{C} = \frac{\Delta E}{R} \exp(-t / RC)$$
(3.32)

Într-o celulă electrochimică, R este rezistența soluției,  $R_{\Omega}$ , independent de suprafața electrodului, C este capacitatea dublului strat,  $C_d$ , dependent direct de

suprafața electrodului. Astfel,  $I_C$  este proporțional exponențial cu suprafața electrodului. Deoarece  $I_f$  este proporțional cu suprafața electrodului, raportul  $I_f/I_C$  crește cu scăderea suprafeței electrodului [118].

În cazul unui electrod sferic, ecuația i(t) are un termen suplimentar, care conține influența câmpului difuzional sferic:

$$i(t) = nFACD\left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r}\right]$$
 (3.33)

unde r este raza electrodului.

Cronoamperometria este deseori utilizată pentru măsurarea coeficientului de difuzie a speciilor electroactive sau aria suprafeței electrodului de lucru. Aplicațiile analitice ale cronoamperometriei se bazează pe pulsarea potențialului electrodului de lucru în mod repetat la intervale de timp fixate. Cronoamperometria poate fi de asemenea aplicată pentru studiul mecanismelor proceselor de electrod. Atractive pentru acest scop în mod particular sunt experimentele cronoamperometrice cu variație în trepte duble inversabile (unde treapta a doua este folosită pentru determinarea procesului la care sunt supuse speciile generate în prima treaptă). Această metodă poate fi aplicată pentru detecția amperometrică pulsată (PAD - pulsed amperometric detection), care este aplicabilă pentru determinarea cantitativă a numeroșilor compuși organici care se adsorb la electrozii de metale nobile dar nu pot fi detectați satisfăcător prin amperometrie convențională la potențial aplicat constant [121]. Răspunsul curentului în stare staționară la diferite concentrații la electrozi modificați depinde sau nu de îmbâcsirea suprafeței prin produșii de oxidare, care sunt răspunzători de colmatarea suprafeței [121].

Cronoamprometria cu baleierea liniară a potențialului, utilizând un electrod de grafit impregnat cu ceară furnizează o metodă rapidă, sensibilă și selectivă pentru măsurarea clorului liber. Această metodă poate măsura clorul liber la nivele de sub-mg/L în prezența diizocianaților clorurați și a acidului cianhidric. Fiind o metodă nedistructivă, nu poate perturba echilibrul între speciile clorului liber și combinat în timpul măsurătorii. Astfel, poate furniza o metodă de măsurare a concentrației clorului liber cu o acuratețe bună [122].

În scopul obținerii informațiilor privind îmbâcsirea electrodului de glassy carbon pentru durată mică de folosire, pentru electrooxidarea diclorofenolilor, s-a folosit tehnica cronoamperometriei, rezultând informații folositoare pentru elucidarea mecanismului. Electrooxidarea clorofenolilor începe cu formarea radicalilor fenoxi și continuă prin două căi posibile: o cale produce specii cu structură chinonică și o alta este formarea polimerilor insolubili care pasivează suprafața electrodului. Vitezele relative a celor două căi depind de concentrația clorofenolilor, concentrații ale clorofenolilor mai mari favorizând adsorbția pe suprafața electrodului și concentrații ale clorofenolilor mai mici favorizând oxidarea speciilor chinonice [4].

#### 3.2.4 Spectroscopia de impedanță electrochimică

Utilizarea perurbației sinusoidale, atât a curentului cât și a potențialului, este probabil cea mai populară și mai penetrantă metodă de studiu al proceselor care decurg la interfața electrochimică [123].

Spectroscopia de impedanță implică dependența impedanței de o lungime de undă și totodată, de frecvență. În acest caz, frecvența nu este cea a unei radiații de lumină incidente ci a unui curent alternativ aplicat la o celulă. Conceptul impedanței
#### 3.2 Tehnici electrochimice folosite pentru caracterizarea și aplicarea electrozilor 109

este deseori încadrat în teoria circuitelor electrice, unde funcția de transfer este obținută prin trecerea curentului prin circuit ca semnal de intrare, iar căderea potențialului prin circuit este considerată semnal de ieșire. Totuși, conceptul nu este limitat la circuitele electrice. Pentru definire unei funcții de transfer ca un sistem stabil, cauzal și linear, ca o impedanță (sau o admitanță) trebuie ca teoria de sistem linear să fie relevantă sistemului (linearitate) și sistemului să i se poate da o interpretare fizică (cauzalitate, stabilitate) [124]. Cel mai bine este să se privească impedanța ca o "rezistență generalizată". Impedanța este termenul dat de E/I pentru alte sisteme decât rezistorii metalici. Cantitatea E/I pentru aceste alte sisteme (incluzând interfețele electrod/soluție ale diferitelor tipuri) conține două feluri de informații. Una este o amplitudine-aici este vorba de rezistență- dar există și altceva numit " diferența de fază", și aceasta se referă la unghiul prin care " curentul conduce potențialul ". Unghiul implicat se referă la mărimea lui ot, unde  $\omega = 2\pi \upsilon$ , și  $\upsilon$  este frecvența curentului alternativ aplicat sistemului, t este timpul în care unul din ciclurile oscilațiilor sinusoidale ale curentului este aplicat sistemului. Acest unghi de fază  $\alpha$ , poate să se modifice de la zero (curentul și potențialul sunt în fază) la 90°( curentul conduce potențialul prin unghiul dat de  $\omega t = \pi/2$ , astfel încât curentul și potențialul nu sunt în aceeași fază prin acest unghi).

Această impedanță cantitativă (Z) dă analize detaliate, care conțin caracteristicile variației sale cu frecvența, despre proprietățile reacției care decurge la interfața electrod/soluție. De exemplu, dacă reacția care decurge are ca etapă determinantă de viteză transferul electronic, atunci variația impedanței cu frecvența va avea caracteristici sigur diferite de cele arătate în punctul Z-log  $\omega$ , dacă etapa determinantă de viteză este difuzia soluției. Arătând cum variază Z cu log  $\omega$  în cazul unei ipoteze a unui mecanism găsit, A; atunci arătând cum ar trebui să varieze Z în funcție de  $\omega$  în cazul unei ipoteze a unui mecanism alternativ B; și comparând comportarea reală, observată cu presupunerea comportării bazate pe A și B, se poate găsi care (sau daca ambele) din cele două ipoteze sunt reale. Astfel, analiza de impedanță joacă un rol important în cinetica de electrod. Aparatura modernă lucrează de la 0,01 cps la aproximativ 100 kHz.

Potențialul curentului alternativ poate fi reprezentat de ecuația:

$$V = V_0 \sin \omega t \tag{3.34}$$

Variația lui  $\omega$  de la 0 la  $2\pi$  radiani (0 la 360°) corespunde rotației unui vector și când se proiectează, relația lui V în funcție de t pentru  $\omega$  constantă (sau frecvența) reprezintă bine-cunoscuta formă a unei variații sinusoidale. Ecuația 3.34 poate fi scrisă ca:

$$V = V_0 e^{i\omega t} \tag{3.35}$$

Din teorema lui Moirre:

 $V = V_0(\cos\omega t + i\sin\omega t)$ (3.36)

Această ecuație arată că răspunsul potențialului la curentul aplicat are două părți, o parte nu-l conține pe i și un alt termen care îl conține. Partea care îl conține pe i este partea "imaginară". Totuși, nu este corect să se creadă că partea expresiei matematice care îl conține pe i este ireală într-un sens fizic, întrucât aceasta este la fel de reală ca și prima parte.

Impedanța este un vector și este caracterizat de un unghi de fază  $\alpha$ ; astfel că poate fi împărțită în două componente, componenta impedanței în fază cu potențialul celulei și componenta impedanței la 90° de potențial, care este denumită partea imaginară a impedanței. Într-adevăr o metodă de studiere a impedanței unui circuit electrochimic este determinarea lui Z ca o funcție de frecvență și apoi

împărțirea ei în  $Z_{real}$  și  $Z_{imag}$ . Apoi se pot reprezenta  $Z_{real}$  funcție de log  $\omega$ , sau  $Z_{imag}$  funcție de log  $\omega$  (punctul Bode) și fiecare din aceste puncte vor avea o formă caracteristică fenomenelor care se întâmplă la electrodul din celulă. Alternativ, se pot reprezenta  $Z_{real}$  în funcție de  $Z_{imag}$ , fiecare punct de pe grafic utilizând valorile lui  $Z_{real}$  și  $Z_{imag}$ , pentru aceeași frecvență (punctul Cole-Cole).

Circuitul unui condensator legat în serie cu o rezistență este prezentat în figura 3.12

Figura 3.12 Circuitul unui condensator legat în serie cu o rezistență.

Z poate fi scrisă ca:

$$z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I}$$
(3.37)  

$$I = \frac{dQ}{dt}; C = \frac{Q}{V}; I = \frac{CdV}{dt}$$
  

$$V = V_0 e^{i\omega t}; I = Ci\omega V_0 e^{i\omega t}$$
  

$$Z = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{Ci\omega V_0 e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C}$$
(3.38)

Impedanța rezistenței și condensatorului se însumează algebric. Deci,

$$Z_{R+Cserie} = R + \frac{1}{i\omega C}$$
(3.39)

Această expresie arată că odată cu creșterea frecvenței, rezistența devine dominantă (impedanța capacitivă tinde la zero). Și la frecvențe mici, devine dominantă impedanța capacitivă. Într-adevăr, când  $\omega \rightarrow 0$ ,  $Z \rightarrow \infty$ ; ceea ce înseamnă că pentru curent continuu ( $\omega$ =0), curentul nu trece prin condensator, care devine atunci o rezistență infinită. Inversa impedanței este denumită admitanță Y:

$$Y = \frac{1}{V}; \quad I = V \cdot Y$$

$$I = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{R + \frac{1}{i\omega C}} = \frac{V_0 e^{i\omega t} i\omega C}{1 + \frac{1}{i\omega C}}$$
(3.40)

Trecând print-un număr de pași algebrici, se găsește:

$$I = \frac{V}{(|Z|)} e^{i\omega t + \alpha}$$
(3.41)

$$E(t) = \Delta E \sin \omega t \tag{3.42}$$

Răspunsul este

 $I(t) = \frac{\Delta E}{|Z|} \sin(\omega t + \phi)$ 

(3.43)

Variabilele importante pot fi luate direct din figura Lissajous.

Orice celulă electrochimică poate fi reprezentată în termenii unui circuit electric echivalent care cuprinde o combinație a rezistenței și capacității (inductanța numai pentru frecvențe foarte ridicate). Acest circuit ar trebui să conțină cel puțin componentele: dublu strat: un condensator pur, cu capacitatea Cd; impedanța procesului faradaic  $Z_f$ ; o rezistență necompensată,  $R_{\Omega}$ , care este, de regulă, rezistența soluției între electrozii de lucru și de referință.

Combinația acestor elemente este arătată în figura 3.13 cu Z<sub>f</sub> și C<sub>d</sub> legate în paralel.



Figura 3.13. O combinație a elementelor unui circuit electric.

Impedanța Z<sub>f</sub> poate fi împărțită în două moduri echivalente:

- o rezistență R<sub>s</sub>, legată în paralel cu un pseudo-condensator de capacitate C<sub>s</sub>, pe baza schemei
- o rezistență măsurând rezistența la transferul de sarcină, R<sub>ct</sub>, și o impedanță care măsoară dificultatea transportului de masă a speciilor electroactive, numită impedanța Warburg, Zw

Astfel, pentru reacții favorizate cinetic  $R_{ct} \rightarrow 0$  predomină  $Z_w$ , și pentru reacții dificile  $R_{ct} \rightarrow \infty$  predomină  $R_{ct}$ . Aceasta se referă în mod obișnuit la circuitul Randles. Când în procesul de electrod sunt implicate și alte etape, omogene sau eterogene, trebuie să se utilizeze circuite mult mai complicate.

Pentru un proces de electrod simplu, cu reacție de transfer de sarcină:  $O + ne^{-} \rightarrow R$ ; impedanța Warburg, Zw, a circuitului Randles constă dintr-o rezistență și un condensator legate în serie și unde componentele în fază  $Z_w^{'}$  și cele care nu sunt în fază  $Z_w''$ , cu Z=Z' + iZ'', sunt date de:

$$Z_{W'} = R_W = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}}$$
(3.44)

$$Z_{W''} = -(\omega C_W)^{-1} = -\sigma \omega^{-\frac{1}{2}}$$
(3.45)

În termenii impedanței faradaice Z<sub>f</sub>: Z<sub>f</sub>'= R<sub>ct</sub>+ $\sigma\omega^{-1/2}$ ; Z<sub>f</sub>''= - $\sigma\omega^{-1/2}$ O reprezentare a Z<sub>f</sub>' și a - Z<sub>f</sub>'' funcție de  $\omega^{-1/2}$  ar trebui să dea linii drepte cu panta  $\sigma$ și o ordonata la origine R<sub>ct</sub> pentru componentul în fază corespunzând frecvenței infinite. Explicația fizică pentru o ordonata la origine este că la frecvențe foarte mari, durata experimentului este prea mică, astfel că difuzia nu poate influența curentul, fiind dependent numai de cinetică. Dacă liniile obținute nu sunt paralele, atunci nu poate fi aplicată nici o teorie sau partea experimentală nu este corectă.

Experimental, impedanța este întotdeauna obținută ca rezultatul legării în serie a unei rezistențe și a unui condensator. Componentele impedanței în fază și cele care nu sunt în fază sunt:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}}{\left(\sigma \omega^{1/2} C_d + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}\right)^2}$$
(3.46)

$$-Z'' = \frac{\omega C_d \left(R_{ct} + \sigma \omega^{1/2}\right)^2 + \sigma^2 C_d + \sigma \omega^{-1/2}}{\left(\sigma \omega^{1/2} C_d + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}\right)^2}$$
(3.47)

Aceste componente sunt reprezentate de un punct plan complex (punctul Sluyters sau Cole-Cole), într-o formă similară cu reprezentarea numerelor complexe (figura 24).



**Figura 3.14**. Reprezentarea impedanței în planul complex a unui sistem electrochimic simplu:  $O + ne^- \rightarrow R$ 

Se pot considera două forme limită ale acestor ecuații:

$$\omega \to 0$$

$$Z' = R_{\omega} + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}$$
(3.48)

$$z'' = -\sigma \omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_d \tag{3.49}$$

#### 3.2 Tehnici electrochimice folosite pentru caracterizarea și aplicarea electrozilor 113

Limita la frecvență mică este o linie dreaptă cu panta egală cu 1, care extrapolată la axele reale dă o intersecție la  $(R_{\Omega}+R_{ct}-2\sigma^2C_d)$ . Linia corespunde unei reacții controlate numai de difuzie iar impedanța este o impedanță de tip Warburg.  $\omega \rightarrow \infty$ . La limita la frecvență ridicată, controlul este pur cinetic, și  $R_{ct} >> Z_w$ . Analogia electrică este o combinare a RC legate în paralel. Astfel,

$$(Z'-R_{\Omega}-\frac{R_{ct}}{2})^{2}+(Z'')^{2}=\left(\frac{R_{ct}}{2}\right)^{2}$$
(3.50)

Această expresie este ecuația cercului de rază  $R_{ct}/2$  care intersectează axa Z' în  $R_{\Omega}(\omega {\rightarrow} \infty)$  și în  $R_{\Omega}{+}R_{ct}$  ( $\omega {\rightarrow} 0$ ). Este importantă înțelegerea motivelor fizice pentru existența acestui semicerc. Pentru frecvențe foarte mari Z<sup>″</sup> (=-1/ $\omega$ C<sub>d</sub>) este foarte mică, dar crește când frecvența scade. Pentru frecvențe foarte mici, C<sub>s</sub> dă o reactanță mare dar curentul trece predominant prin R<sub>ct</sub>, Z'crescând și Z<sup>″</sup>micșorânduse.

Când un proces de electrod implică câteva etape, câteodată se obține o succesiune de semicercuri, corespunzătoare combinațiilor RC legate în paralel, care sunt legate în serie și cu alte constante de timp RC, din care, dacă este posibil se deduc parametrii corespunzători.

Tehnica impedanței electrochimice a fost folosită alături de tehnica CV pentru studiul calitativ al interfeței electrod compozit – electrolit suport, fiind subliniată importanța structurii suprafeței electrodului, a proprietăților electrozilor poroși. Măsurătorile de impedanță includ atât rezistența electrică cât și rezistența datorată stării morfologice a materialelor.

# 4. OBIECTIVE

Teza de doctorat vizează senzorii electrochimici destinați monitorizării de mediu și în particular a detecției poluanților din ape, ape uzate și reziduale, cu accent marcat pus pe evaluarea unor indicatori globali de poluare și după caz a unor indicatori specifici. Făcând referire la managementul calității apei, se impune monitorizarea unor poluanți cheie care servesc ca indicatori pentru utilizări specifice. Din această categorie de poluanți fac parte poluanții oxidabili, evaluați prin parametru convențional CCO (consum chimic de oxigen). Deoarece metoda clasică de determinare a CCO este o metodă laborioasă, consumatoare de timp și reproductibilitatea acestei metode este dependentă subiectiv și direct de îndemânarea operatorului, se impune necesitatea găsirii unei alte metode, mai simplă, pentru evaluarea poluanților oxidabili din ape, în special pentru apele reziduale. O alternativă ar putea-o constitui detecția electrochimică a acestor poluanți, care impune elaborarea și caracterizarea materialelor de electrod utilizabile în acest scop.

Aspectele cheie de care se ține cont în alegerea unor senzori electrochimici – detectoare pentru monitorizarea poluării mediului sunt: selectivitate și specificitate, sau indicatori globali, acuratețe și sensibilitate pentru domenii de concentrație definite și pe cât posibil împinse spre limite inferioare, cu posibilități de etalonare, timp de răspuns scurt și posibilități de asigurare a periodicității măsurătorii în regim continuu sau cvasi-continuu, posibilități de evitare a colmatării-dezactivării și respectiv de reînnoire și reutilizare ușoară, curățire/activare simplă, operativă. În prezent, utilizarea detectoarelor electrochimice oferă câteva avantaje legate de instrumentație și echipamente existente, de rafinarea tehnicilor voltametrice și de tranzient, avantaje oferite și de miniaturizare/microelectrozi (cu simplificări privind pregătirea probelor), dar și dezavantaje privind degradarea suprafeței electrozilor în flux, posibilități de colmatare sau otrăvire a suprafeței, necesități de curățire și regenerare, etc.

Obiectivul general al tezei vizează pe de o parte elaborarea unor materiale de electrod, în esență electrozi compoziți pe bază de carbon (grafit expandat) și zeolit modificat chimic, dispersați în matrice izolatoare (rășina epoxi), iar pe de altă parte caracterizarea complexă a acestora cât și utilizarea lor în scopul detecției voltametrice/amperometrice a unei game de specii organice electrochimic active, poluanți prezumtivi dintr-o anumită categorie de ape reziduale, cum sunt apele reziduale menajere și apele reziduale din industria celulozei și hârtiei și industria alimentară.

Obiectivele principale pentru atingerea scopului propus în cadrul tezei au fost:

- Elaborarea unor materiale de electrod cu proprietăţi adecvate pentru evaluarea cantitativă a unor compuşi organici;
- Caracterizarea morfologică, electrică şi electrochimică a materialelor de electrod obţinute;
- Evaluarea comportării materialelor de electrol în electroliţi suport şi în prezenţa substanţelor organice ţintă, pentru a permite stabilirea relaţiei dintre materialul de electrod obţinut şi tipul reacţiei de oxidare a compuşilor organici (oxidare directă, indirectă şi mediată electrochimic);

 Aplicarea materialelor de electrod obținute în laborator prin realizarea unor experimente de detecție, care furnizează informații cu privire la: tipul de detecție voltametrică/amperometrică, stabilirea potențialului de detecție, domenii de concentrație, sensibilitatea, stabilitatea si reproductibilitatea electrodului, limite de detecție, stabilirea curbelor de etalonare, posibilitatea aplicării ca tehnică analitică amperometrică de tip analiză de injecție în şarjă (BIA).

Originalitatea acestui studiu constă atât în condițiile de obținere a electrozilor pe bază de carbon și implicarea zeoliților naturali autohtoni modificați cu specii electrocatalitice (argint și cupru), cât și în aplicarea lor în scopul detecției simultane. Scopul final este de a obține un mod de detecție cât mai simplu, timp de răspuns scurt, sensibilitate ridicată, aplicabil pentru detecția simultană a mai multor poluanți, pentru volume mici și în curgere (on-site), nefiind necesară adăugarea altor reactivi chimici pentru evaluarea încărcării organice din ape reziduale.

Astfel, gradul de inovare al prezentei teze este dat atât de obținerea cat și de aplicarea unor senzori inteligenți cu proprietăți catalitice pentru detecția substanțelor organice, proprietate materializată prin obținerea unor semnale amperometrice direct proporționale (într-un mod liniar) cu concentrațiile substanțelor organice.

Gradul de originalitate și complexitate este susținut prin condițiile de obținere a electrozilor din material compozit pe bază de carbon și zeolit dopat; prin stabilirea selectivității, specificității, limitei de detecție, domeniului de concentrație, acurateții măsurătorilor, interferențelor și condițiilor de colmatare/curățire a electrozilor obținuți pentru detecția simultană a compușilor organici din ape reziduale și compararea comportamentului acestor electrozi modificați cu zeoliți cu cel al electrodului compozit de grafit expandat în matrice de epoxi.

În cadrul tezei au fost elaborate 3 tipuri de electrozi:

- electrozi de tip compozit pe bază de carbon expandat şi zeolit dopat cu argint în matrici de epoxi, la trei rapoarte masice între grafitul expandat şi zeolitul dopat cu argint: 1:1, 1:1,5 şi 1:2.
- electrozi de tip compozit pe bază de carbon expandat şi zeolit dopat cu cupru în matrici de epoxi, la trei rapoarte masice între grafitul expandat şi zeolitul dopat cu cupru: 1:1, 1:1,5 şi 1:2.
- electrod de tip compozit pe bază de carbon expandat prins în matrice de epoxi.

Caracterizarea structurală s-a realizat folosind microscopia de scanare electronică (SEM) pentru obținerea de informații asupra morfologiei materialului de electrod și modului de dispersie a materialului conductiv în matricea izolatoare.

Caracterizarea electrochimică a electrozilor elaborați a fost realizată prin două tehnici electrochimice: voltametrie ciclică (CV) și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) în doi electroliți suport diferiți: sulfat de sodiu 0,1M și hidroxid de sodiu 0,1M. Prin aplicarea tehnicii CV s-a urmărit stabilirea ferestrei de potențial, evaluarea proceselor de oxidare și reducere în domeniul ferestrei de potențial, evaluarea curentului de fond, delimitarea contribuției modificărilor de oxidaresuprafeței electrodului. Spectroscopia reducere datorate de impedantă electrochimică este o metodă complementară CV, de studiu a proceselor care decurg la interfața electrochimică și care permit evaluarea unor date cinetice a procesului de oxidare răspunzător de semnalul voltametric/amperometric. Corelate cu rezultatele obținute prin alte tehnici specifice, în special cu cele de CV pentru proprietățile electrochimice și cu cele de SEM pentru proprietățile de suprafață și cu cele ale rezistenței măsurate în patru puncte (FPP) pentru proprietățile electrice, datele și modelele EIS pot certifica suplimentar datele legate de elaborarea senzorilor și aplicarea lor. Pentru caracterizarea electrică a fost folosită tehnica măsurării rezistenței în patru puncte (FPP).

În cazul aplicării acestor tipuri de electrozi în scop electroanalitic, prezintă un interes crescut reacțiile anodice care decurg prin intermediul transferului atomilor de O din  $H_2O$  la compușii organici electrochimic activi - ca analit, rezultând produșii de oxidare concomitent cu manifestarea unor semnale de tip amperometric proporționale cu concentrația. Factorii electrocatalitici care pot fi controlați în procesul utilizării electrozilor și care intervin în mecanismul transferului de oxigen, în general pot fi sensibili la modificările de compoziție și structură ale suprafeței electrodului și de obicei se referă la procese paralele, favorabile sau competitive și caracteristici cum sunt [28]:

- Suprapotenţialul evoluţiei anodice a O<sub>2</sub> din H<sub>2</sub>O în scopul formării radicalilor hidroxil (OH ads) despre care se crede că este sursa imediată de atomi de O transferaţi în acest mecanism;
- Gradul de adsorbţie al speciilor reactante pe durata reacţiilor care au loc pe suprafaţa electrodului;
- Prezenţa speciilor redox în materialele de electrod care pot acţiona ca şi mediatori de transfer de electroni pentru mecanismul răspunsului anodic inclus în cadrul mecanismelor mediate de transfer de electroni. Asemenea specii, cu funcţia de mediatori redox, oscilează între două sau mai multe stări de oxidare şi permit în acest fel oxidarea electrocatalitică a speciilor reactante.

Mecanisme de acest tip, adică cu mediere, au fost studiate în literatură atât pentru electrozii modificați chimic cât și pentru electrozii acoperiți cu filme de oxizi [125-135].

Atât CV cât și LSV dau informații privind caracterizarea electrochimică a comportării electrozilor în diferite medii și în prezența substanțelor organice. O proprietate importantă este fereastra de potențial a electrodului, care se obține din voltamogramele liniare sau ciclice și care dau informații despre posibilitatea oxidărilor directe pe electrodul respectiv în domeniul care precede evoluția oxigenului, cu o semnificație mare pentru detecția amperometrică [136,137].

Utilizarea electrozilor la potential controlat ca detectoare de tip amperometric (urmărirea curentului de răspuns în funcție de timp apare ca o cronoamperogramă, CA de durată scurtă sau relativ lungă) a stat în atenția noastră în concordanță cu tehnica analitică de tip analiză prin injectare în șarjă, BIA (batch injection analysis) ca preocupare de perspectivă la posibilitatea aplicării în pilot industrial [120]. BIA este o tehnică simplă, accesibilă și ușor de utilizat. În acest caz substanța de analizat este injectată practic la/pe suprafața electrodului de lucru/detectorului, sistemul ca atare rămânând nemișcat (electrod static, soluție nemișcată). Curentul de răspuns de tip CA dă atât informații analitice cât și date despre posibilitatea colmatării detectorului (de exemplu o colmatare sau "murdărire" care se datorează mai ales produșilor de oxidare pe electrod sau blocării suprafetei active cu specii coloidale [138]. S-a estimat utilitatea corelării, ca obiectiv de studiu, a rezultatelor obtinute prin CA cu cele obtinute prin CV, respectiv LSV, care furnizează informații suplimentare de detaliu legate de posibilitatea "reactivării" electrodului de lucru/detectorului și dacă este cazul și despre necesitatea unei pretratării electrochimice a acestuia înainte de utilizare.

Astfel, în cercetarea noastră, pentru realizarea experimentelor de elaborare a tipurilor de materiale de electrozi, caracterizarea electrochimică a comportării acestora în diferite medii, cât și aplicarea materialelor de electrod în electroanaliză s-au utilizat tehnicile electrochimice de tip CV, LSV, DPV, SWV, CA, CA-BIA, cât și studiul interfeței electrod-soluție prin EIS. Caracterizarea morfologică a electrozilor testați ca și detectoare a fost studiată prin intermediul tehnicilor SEM, iar cea electrica prin FPP. Detalii legate de aparatura utilizată, modul de lucru și reactivii utilizați vor fi prezentate în capitolele următoare.

Cercetarea a fost direcționată asupra studiului răspunsului anodic a încărcării organice simulate, în principal responsabilă pentru CCO din apele reziduale, incluzând ca și substanțe țintă următoarele substanțe organice din: clasa derivaților fenolici clorurați (4-clorofenol și 2,4-diclorfenol), ca poluanți prioritari; clasa compușilor organici CHONS (ureea), și clasa carbohidraților (glucoza).

Având în vedere complexitatea problematicii propuse pentru studiu, ea a fost concepută și abordată ca o preocupare absolut necesară și obligatorie care să preceadă implementarea efectivă a detectoarelor în condiții aplicative de tip industrial la controlul tehnologiilor de epurare și la monitorizarea on-line a apelor reziduale poluate, respectiv tratate (epurate).

Rapiditatea în exploatare, sensibilitatea cât și ușurința întreținerii sistemelor de tip detector amperometric – celulă și de regenerare rapidă a detectoarelor colmatate sau epuizate vor constitui indiscutabil un avantaj comparativ cu tehnica uzuală greoaie a măsurării indicatorului clasic CCO. Acest avantaj rezidă mai ales din faptul că nu se impune oxidarea completă sau cât mai completă a speciilor organice analit, ci este suficientă obținerea simplă și rapidă a unui semnal amperometric care poate fi proporțional cu concentrația globală, ca sumă de "conținuturi" individuale – exprimate simplificat ca și conținut de substanțe oxidabile electrochimic.

# 5. MOD DE LUCRU, MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE

### 5.1. Obținerea electrozilor

# 5.1.1. Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu argint și prinși în matrice de epoxi

Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu argint și prinși în matrice de epoxi (EG-Z-Ag-Epoxi) s-au obținut din grafitul expandat (EG) (Conductograph, SGL Carbon), care s-a adăugat în proporție de 20% procente de masă (% g/g) împreună cu zeolitul dopat cu argint (Z-Ag) într-o rășină epoxi bicomponent: Araldite LY5052 – rășină epoxi cu vâscozitate scăzută (72,5% g/g) și Aradur 5052 – amestec de poliamine (27,5% g/g). Zeolitul s-a adăugat în trei proporții diferite, raportul masic între EG și Z-Ag fiind de 1:1, 1:1,5, respectiv 1:2.

Zeolitul folosit pentru dopare a fost zeolit natural, având un conținut de clinoptilolit de 68% [139], provenit din comuna Mirşid, judeţul Sălaj. Zeolitul dopat cu argint a fost obținut în urma agitării timp de 3 ore la temperatura camerei, a 20 grame zeolit în forma sodiu cu 40 ml soluție AgNO<sub>3</sub> 0,1 M. După filtrare, zeolitul dopat a fost spălat cu apă distilată pentru a se îndepărta excesul ionilor de argint, după care a fost uscat în etuvă la o temperatura de  $105^{\circ}C$  [140]. Pentru stabilizarea zeolitului dopat cu argint, acesta a fost supus unui tratament termic la o temperatură de  $500^{\circ}C$  în mediu reducător. Cantitatea de argint reținută în zeolitul stabilizat a fost de 8 µg Ag/g zeolit [141].

Electrodul compozit s-a obținut prin amestecarea filerului de grafit expandat cu zeolitul dopat cu argint și cu rășina epoxi. Adăugarea întregii cantități de grafit expandat și zeolit, direct în matricea rășinoasă nu a fost posibilă datorită ariei suprafeței ridicate a filerelor de grafit. Din această cauză amestecarea s-a realizat într-un laminor cu doi tamburi având viteza de rotație de 10 rpm, la temperatura camerei. În componenta cu vâscozitate scăzută (Araldite LY5052) a rășinii epoxi sau adăugat treptat aproximativ 70% din cantitatea de grafit expandat și zeolit. Apoi s-a adăugat cea de-a doua componentă rășinoasă – Aradur 5052, și treptat restul de grafit și zeolit, continuându-se amestecarea aproximativ 10 minute. În final s-a obținut o pastă groasă. O parte din aceasta a fost folosită la pregătirea electrozilor, prin umplerea cavității goale lăsată la una dintre extremitățile electrodului (figura 5.1), obținându-se astfel un disc de material compozit cu suprafața de 19,63 mm<sup>2</sup>. Suportul pentru materialul de electrod a fost făcut din polietilenă, iar contactul electric a fost realizat cu ajutorul unui fir de cupru cu diametrul de 1 mm. Electrozii au fost introduși apoi în etuvă la temperatura de 50°C timp de 50 minute, pentru solidificarea matricii epoxi. Simultan, cealaltă parte din materialul compozit a fost presată la 150kN (presa Fontijne), la o temperatură de 50º C timp de 50 minute. Placa având grosimea de aproximativ 1 mm a fost lăsată apoi să se răcească timp de aproximativ 12 ore la temperatura camerei, fără îndepărtarea presiunii aplicate.

Prepararea electrozilor, caracterizarea morfologică și electrică au fost realizate în timpul stagiului efectuat la Universitatea Tehnica din Delft, Olanda.



**Figura 5.1.** Imaginea electrodului EG-Z-Ag-Epoxi și a cavitații de polietilenă în care a fost introdus amestecul compozit.

# 5.1.2. Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu cupru și prinși în matrice de epoxi

Procedeul în urma căruia a fost obținut zeolitul dopat cu cupru este : 20 grame zeolit de granulație 315-500  $\mu$ m în forma sodiu a fost pus în contact cu 80 ml soluție CuSO<sub>4</sub> 0,05 M și agitat timp de 5 ore la temperatura camerei pentru a se realiza schimbul ionic. După filtrare, zeolitul în forma cupru a fost spălat cu apă distilată pentru a se îndepărta excesul ionilor de cupru, după care a fost uscat în etuvă la o temperatură de 105°C [140]. Pentru a se obține o formă stabilizată a zeolitului modificat cu cupru, acesta a fost supus unui tratament termic la temperatura de 500°C în mediu reducător [139]. Cantitatea de cupru reținută în zeolitul stabilizat termic a fost de 5 $\mu$ g Cu/g zeolit [141].

Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu cupru și prinși în matrice de epoxi (EG-Z-Cu-Epoxi) au fost preparați în condiții identice cu cele prezentate în cazul electrozilor compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu argint și prinși în matrice de epoxi, folosindu-se în locul zeolitului dopat cu argint, zeolitul dopat cu cupru (Z-Cu). Au fost păstrate aceleași proporții între materialele componente, raportul masic între EG și Z-Cu fiind de 1:1, 1:1,5, respectiv 1:2.

# 5.1.3. Electrodul compozit de grafit expandat prins în matrice de epoxi

Electrodul compozit de grafit expandat prins în matrice de epoxi (EG-Epoxi) s-a obținut din grafitul expandat (Conductograph, SGL Carbon), care s-a adăugat în proporție de 20% (g/g) într-o rășină epoxi bicomponent: Araldite LY5052 – rășina epoxi cu vâscozitate scăzută (72,5% g/g) și Aradur 5052 – amestec de poliamine (27,5% g/g). Electrodul compozit s-a obținut prin amestecarea filerului de grafit expandat cu rășina epoxi. Adăugarea întregii cantități de grafit expandat direct în matricea rășinoasă n-a fost posibilă datorită ariei suprafeței ridicate a filerelor de grafit, iar amestecarea s-a realizat într-un laminor la temperatura camerei. Cele

#### 118 Mod de lucru, materiale și metode utilizate - 5

două părți de epoxi au fost amestecate și întreaga cantitate de grafit expandat a fost adăugată în trepte formând o pastă groasă. Apoi, pasta obținută a fost ținută într-o presă fierbinte la temperatura de 80° C pentru 40 minute, formându-se o placă de 1 mm grosime. Placa a fost lăsată să se răcească timp de aproximativ 12 ore, la temperatura camerei fără îndepărtarea presiunii aplicate.

Pentru îmbunătățirea conductivității materialului compozit și mai exact, pentru realizarea contactelor electrice, materialul compozit a fost acoperit pe o parte cu argint și apoi fixat pe sticlă, care în prealabil a fost acoperită cu o peliculă de aur. Acoperirea s-a realizat prin intermediul echipamentului S150 A SPUTTER COATER. Pentru izolarea materialului s-a folosit rășină epoxi [20].



Figura 5.2. Imaginea electrodului de EG-Epoxi.

# 5.2. Analiți țintă

În contextul tezei s-au selectat ca specii electrochimic active (electrooxidabile), susceptibile de a fi detectate și evaluate amperometric, adică specii țintă, următoarele substanțe organice:

- 4-clorofenol (4-CP) şi 2,4-diclorfenol (2,4-DCP), din clasa derivaţilor fenolici cloruraţi;
- ureea (UR), dintre compușii organici cu conținut de N;
- glucoza (Gl), din clasa carbohidraților.

# 5.3. Metode utilizate pentru caracterizarea materialelor de electrod

### 5.3.1. Caracterizarea morfologică

Morfologia suprafeței materialelor de electrod s-a realizat prin microscopie de scanare electronică (SEM) folosind un microscop electronic de scanare Philips XL20. Cu ajutorul acestei tehnici a fost analizată suprafața și distribuția materialelor componente în electrozi.

### 5.3.2. Caracterizarea electrică

Capacitatea materialelor de electrod obținute de a permite transportul sarcinilor electrice a fost măsurată folosind metoda determinării rezistenței electrice a probei în patru puncte (FPP).

### 5.3.2.1. Pregătirea probelor

Pentru această determinare au fost folosite materiale compozite obținute prin presare. Din fiecare tip de material au fost pregătite plăcuțe dreptunghiulare de dimensiuni apropiate (tabelul 5.1).

Tabelul	5.1.	Dimensiunile	materialelor	de	electrod	folosite	pentru	determinarea
conductiv	/ității	electrice prin	metoda FPP					

Material de electrod	Raport masic	Dim	Dimensiune material				
		l (cm)	L (cm)	h (cm)			
EG-Z-Ag-Epoxi	EG:Z-Ag=1:1	1,561	1,516	0,152			
EG-Z-Ag-Epoxi	EG:Z-Ag=1:1,5	1,519	2,502	0,162			
EG-Z-Ag-Epoxi	EG:Z-Ag=1:2	1,508	2,506	0,142			
EG-Z-Cu-Epoxi	EG:Z-Cu=1:1	1,573	2,487	0,230			
EG-Z-Cu-Epoxi	EG:Z-Cu=1:1,5	1,488	2,498	0,143			
EG-Z-Cu-Epoxi	EG:Z-Cu=1:2	1,511	2,518	0,142			

Contactul electric s-a realizat cu ajutorul unor fire subțiri de cupru, lipite pe fâșiile acoperite cu aur (aproximativ 1 mm), care delimitau suprafața electrodului (a=1 cm) (figura 5.3). Acoperirea cu aur s-a realizat prin intermediul echipamentului S150 A SPUTTER COATER.



**Figura 5.3.** Reprezentarea schematică a electrodului pregătit pentru măsurarea rezistenței electrice a materialelor compozite prin metoda FPP.

#### 5.3.2.2. Descrierea echipamentului folosit

Dispozitivul de mắsurare a rezistenței electrice a materialelor de electrod prin FPP a constat dintr-un ampermetru (FLUKE8010A), o sursă de curent continuu (DC) (HP6181C) și un voltmetru (KEITHLY195). Diferența de potențial pentru fiecare probă a fost măsurată la diferite intensități ale curentului cuprinse între -10mA și 10 mA. În urma reprezentării grafice a diferenței de potențial înregistrată în funcție de intensitatea curentului, din panta dreptei a fost determinată rezistența electrică a materialelor de electrod.

# 5.3.3. Caracterizarea electrochimică și aplicații în electroanaliză ale electrozilor compoziți

Comportarea electrochimică a electrozilor compoziți obținuți a fost urmărită în doi electroliti suport diferiti: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M și NaOH 0,1M cu ajutorul unui potențiostat de tip AUTOLAB PGSTAT 302 - EcoChemie, având module adiționale FI 120, ADC 750 și SCANGEN, controlat de PC și un software GPES (General Purpose Electrochemical System) versiunea 4.9. Celula utilizată pentru realizarea tuturor experimentelor electrochimice a fost de tip Metrohm, echipată cu un sistem de trei electrozi, alcătuit din: electrod disc staționar orizontal sau pătrat vertical (electrod de lucru) cu o suprafată variabilă, un contraelectrod de platină și respectiv, un ESC (electrod saturat de calomel) folosit ca si electrod de referintă. Caracterizarea electrochimică a fost realizată folosind tehnicile CV și EIS. Înainte de utilizare, electrozii de lucru au fost curătati mai întâi mecanic folosind hârtie abrazivă fină si pudră de alumină 0.3 µm (Metrohm, Elveția) în apa distilată timp de 5 minute, apoi fiind spălați cu apă distilată. A fost de asemenea aplicat un pretratament electrochimic prin trei ciclări repetate în domeniul de potențial -0,5 și +1,25 V/SCE în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M și între -0,25 și +0,8 V/SCE în soluție de NaOH 0,1M la electrozii EG-Z-Ag-Epoxi și EG-Epoxi. Întrucât aplicațiile pentru electrozii compoziți EG-Z-Cu-Epoxi au fost realizate numai în soluție alcalină de NaOH 0,1M caracterizarea electrochimică prin CV a fost realizată numai în acest electrolit suport. Si la acesti electrozi, după curătarea mecanică s-a aplicat un pretratament electrochimic prin trei ciclări repetate în domeniul de potențial -0.5 și +1.25 V/SCE.

Experimentele de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) s-au efectuat de asemenea cu ajutorul sistemului AUTOLAB PGstat EcoChemie, echipat cu un modul de impedanță FRA 2. Măsurătorile EIS au fost făcute continuu, pentru fiecare valoare propusă a potențialului în domeniul de potențial cuprins între –0.25 V şi +1.25 V/SCE pentru domeniul de frecvență cuprins între 65 kHz - 0,1 Hz şi corelate cu voltamogramele ciclice. Modelarea/fitarea rezultatelor de EIS s-a realizat cu ajutorul programului Zview.

Tehnicile folosite pentru electroanaliza electrozilor compoziți au fost voltametria ciclică (CV) și liniară (LSV), cronoamperometria (CA), utilizată în special pentru realizarea experimentelor de detecție: analiza prin injectare în șarjă (BIA), precum și tehnicile pulsate: voltametria puls-diferențială (DPV) și voltametria cu undă rectangulară (SWV). Detalii cu privire la parametrii de lucru pentru fiecare aplicație vor fi redate în capitolul 7.

Ca și electrolit suport pentru caracterizarea și aplicarea materialelor de electrod pentru detecție au fost  $Na_2SO_4$  0,1 M și NaOH 0,1M.

Pentru a obține suprafața electrodului de lucru proaspătă înaintea utilizării, aceasta a fost curățată mecanic cu hârtie abrazivă fină și apoi cu pulbere de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

umectată cu apă bidistilată.  $Al_2O_3$  a fost apoi îndepărtat de pe suprafața electrodului prin spălarea cu apă bidistilată. Electrodul astfel pregătit a fost folosit pentru realizarea experimentelor în variantele: electrod de lucru proaspăt curățit și electrod de lucru pre-format electrochimic.

Substanțele organice folosite în caracterizarea electrochimică a electrozilor și a aplicațiilor acestora: 4-clorfenol, uree, glucoza și 2,4-diclorfenol, precum și soluțiile de electrolit suport: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și NaOH 0,1M, au fost proaspăt preparate cu apă distilată. Toate substanțele chimice au fost substanțe p.a., achiziționate de la firmele Fluka sau Merck.

# **6. CARACTERIZAREA ELECTROZILOR COMPOZIȚI**

## 6.1. Caracterizarea morfologică și structurală

Analizele SEM realizate pentru materialele compozite au furnizat informații cu privire la distribuția grafitului expandat și a zeolitului dopat cu argint, și respectiv cupru în masa electrodului, precum și câteva caracteristici ale suprafeței electrozilor compoziți.

În figurile 6.1-6.5. sunt prezentate comparativ imagini obținute pentru zeolitul dopat cu argint (Z-Ag), electrozii EG-Z-Ag-Epoxi și electrodul EG-Epoxi. Studiul morfologic al zeolitului modificat cu argint de granulație cuprinsă între 315-500  $\mu$ m indică prezența unor cristale cu muchii bine definite, printre care se află zone amorfe care s-ar putea datora prezenței oxizilor de argint la suprafața zeolitului [139]. La materialele de electrod (Figura 6.2.-6.5 și 6.7-6.9) pot fi observate zone de grafit cu o distribuție și orientare dezordonată, datorită formei neregulate atât a grafitului expandat, cât și a particulelor de zeolit dopat cu argint prinse în matricea de rășină epoxi. Particulele de zeolit dopat cu argint nu sunt vizibile la suprafața materialului de electrod compozit deoarece acestea sunt complet încastrate în rășina epoxi, fiind expuse rar la suprafața electrodului. La electrodul compozit EG-Epoxi se constată o stratificare paralelă la suprafață a filerelor conductive de carbon [20,23,151-157].



Figura 6.1. Imagine SEM a zeolitului dopat cu argint [154].

6.1. Caracterizarea morfologică și structurală 123



**Figura 6.2.** Imagine SEM a electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) [154].



Figura 6.3. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5).

### 124 Caracterizarea electrozilor compoziți - 6



Figura 6.4. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) [157].



Figura 6.5. Imagine SEM a electrodului EG-Epoxi [23].

Imaginile SEM ale suprafeței materialelor compozite pe bază de carbon modificate cu zeolit dopat cu cupru sunt prezentate în figurile 6.7-6.9. La zeolitul modificat cu ioni de cupru se constată un aspect amorf al suprafeței care indică apariția oxizilor de cupru în rețeaua zeolitului, în procesul de obținere. Acest aspect este de dorit deoarece oxizii de cupru sunt mult mai reactivi și îmbunătățesc activitatea catalitică a zeolitului modificat cu cupru [139]. La materialele de electrod se poate constata o distribuție bună a grafitului expandat și a particulelor de zeolit în matricea organică.

## 6.2. Caracterizarea electrică 125



Figura 6.6. Imagine SEM a zeolitului dopat cu cupru.



Figura 6.7. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1).

### 126 Caracterizarea electrozilor compoziți - 6



Figura 6.8. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5).



Figura 6.9. Imagine SEM a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2).

### 6.2. Caracterizarea electrică

Conductivitatea electrică a materialelor de electrod este dependentă de numeroși factori, anume: structura fizico-chimică a filerului de carbon, a zeolitului și a matricii organice, compoziția și distribuția filerului și zeolitului în matricea epoxi, forma și mărimea particulelor de filer conductiv, precum și de metoda și condițiile de obținere.

Rezultatele obținute prin metoda FPP sunt prezentate în tabelul 6.1.

Din dependența liniară obținută între intensitatea curentului aplicat și diferența de potențial înregistrată se constată (figura 6.10) că toate materialele

testate au comportare ohmică. Rezistența electrică a fost calculată din panta dreptei, iar apoi s-a determinat conductivitatea electrică a materialelor. În figura 6.10 sunt prezentate rezultatele obținute pentru electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:1).



Figura 6.10. Variația liniară a potențialului în funcție de intensitatea curentului aplicată asupra materialelor de electrod.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \tag{6.1}$$

unde R – rezistența electrică ( $\Omega$ ),  $\rho$  – rezistivitatea electrică ( $\Omega$ m), I – lungimea materialului (m), secțiunea transversală a materialului (m<sup>2</sup>). Conductivitatea (Sm<sup>-1</sup>) a fost calculata cu ajutorul relației:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{6.2}$$

unde  $\rho$  – rezistivitatea electrică ( $\Omega$ m), calculată din relația (1).

Tabelul 6.1. Conductivitatea electrică a materialelor de electrod					
Material de electrod	Conductivitatea electrică σ				
	(S/cm)				
EG-Z-Ag-Epoxi (1:1)	18,28				
EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5)	20,51				
EG-Z-Ag-Epoxi (1:2)	12,84				
EG-Z-Cu-Epoxi (1:1)	12,55				
EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5)	16,35				
EG-Z-Cu-Epoxi (1:2)	19,88				
EG-Epoxi	1,52				

Chiar dacă zeolitul este un material izolator, el poate fi considerat, potrivit literaturii de specialitate, ca un electrolit solid, iar conductivitatea sa depinde de mobilitatea cationilor din structura. Cu cât este mai mare mobilitatea acestora, cu atât este mai mare conductivitatea zeolitului [158]. Acest fapt poate explica diferente de conductivitate obtinute pentru cele sase tipuri de electrozi care au în compoziția lor zeoliți, comparativ cu electrodul de grafit expandat în matrice de epoxi. De asemenea, o influentă importantă asupra conductivității materialului compozit o are proporția fazei izolatoare (rășina epoxi) în compoziția electrozilor. Raportul masic de 20% al grafitului expandat (faza conductivă) a fost menținut constant în compoziția tuturor electrozilor, iar prin adăugarea zeolitului a fost substituită în proporție de 20%, 30%, respectiv 40% cantitatea de rășină epoxi. Se poate observa o creștere a conductivității (tabelul 6.1) materialelor de electrod cu creșterea cantității de zeolit și implicit scăderea celei de rășină epoxi. Excepție s-a înregistrat la electrodul cu cantitatea cea mai mare de zeolit dopat cu argint (EG:Z-Ag=1:2). O explicație ar putea fi că datorită cantității mari de zeolit, filerele de grafit expandat s-au fărâmițat în timpul omogenizării pastei compozite, ceea ce ar putea determina o scădere a conductivității materialului.

### 6.3. Caracterizarea electrochimică

#### 6.3.1. Caracterizarea electrochimică prin voltametrie ciclică

Pentru caracterizarea electrochimică a electrozilor modificați cu zeolit comparativ cu zeolitul compozit de grafit expandat în matrice de epoxi, a fost evaluat răspunsul voltametric în domeniul de potențial –0,5 și +1,25 V/SCE în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și între –0,25 și +0,8 V/SCE în soluție alcalină de NaOH 0,1 M.

Figura 6.11. prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți modificați cu zeolit dopat cu argint, comparativ cu electrodul de grafit expandat în matrice de epoxi într-o soluție de electrolit suport de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. Conform așteptărilor, electrozii având în compoziția lor zeolit dopat cu argint au prezentat un peak oxidare/reducere corespunzător peak-urilor redox ale cuplului Ag/Ag(I). Pentru



acești electrozi, curentul de fond este mai mare decât pentru electrodul EG-Epoxi, aspect normal pentru electrozii cu comportare electrocatalitică.

**Figura 6.11.** Voltamogramele ciclice în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi, cu raportul masic: a) EG:Z-Ag=1:1, b) EG:Z-Ag=1:1,5, b) EG:Z-Ag=1:2, precum și ale electrodului d) EG-Epoxi; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>;

domeniul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE.

Figura 6.12. prezintă voltamogramele ciclice ale electrozilor compoziți modificați cu zeolit dopat cu argint, comparativ cu electrodul de grafit expandat în matrice de epoxi în soluție de electrolit suport de NaOH 0,1 M. Comparativ cu electrodul EG-Epoxi, forma voltamogramelor obținute pentru electrozii EG-Z-Ag-Epoxi este modificată datorită comportării electrochimice a Ag în soluția alcalină de NaOH. În partea anodică, voltamograma este caracterizată de apariția unui peak anodic, corespunzător electroformării speciilor complexului solubil  $[Ag(OH)_2]^-$  (umărul primului peak), electroformării Ag<sub>2</sub>O (al doilea peak), și formării AgO (al treilea peak). Partea catodică a voltamogramelor ciclice este caracterizată de apariția peak-urilor catodice, corespunzătoare electroreducerii AgO la Ag<sub>2</sub>O, respectiv a Ag<sub>2</sub>O la Ag [128,129].



**Figura 6.12.** Voltamogramele ciclice în electrolit suport NaOH 0,1 M ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi: a) EG:Z-Ag=1:1, b) EG:Z-Ag=1:1,5, c) EG:Z-Ag=1:2, și ale electrodului d) EG-Epoxi; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>, domeniul de potențial de la -0,25 la +0,8 V/SCE.



**Figura 6.13.** Voltamogramele ciclice ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi: 1) EG:Z-Ag=1:1, 2) EG:Z-Ag=1:1,5, 3) EG:Z-Ag=1:2 în două tipuri de electroliți suport soluție: a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și b) NaOH 0,1 M.

În cadrul tezei, pentru caracterizarea electrochimică cercetările au fost direcționate asupra evaluării răspunsului anodic al electrozilor EG-Z-Cu-Epoxi în soluție alcalină de NaOH 0,1 M în intervalul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE, deoarece se știe că efectul catalitic al cuprului se manifestă în mediu alcalin prin intermediul filmelor de oxizi formate.

În figura 6.14 sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute în electrolit suport NaOH 0,1 M la electrozii EG-Z-Cu-Epoxi cu rapoartele masice EG:Z-Cu a) 1:1, b) 1:1,5 și c) 1:2, comparativ cu electrodul EG-Epoxi. Voltamogramele din figurile 6.14 a), b) și c) prezintă un peak de reducere în jurul valorii de 0,32 V/SCE datorită reducerii electrochimice a Cu<sup>2+</sup> la Cu<sup>+</sup> [158]. Prin folosirea voltametriei ciclice nu s-au constatat diferențe semnificative în profilele voltamerice pentru cei trei electrozi modificați cu zeolit dopat cu cupru datorită cantității mici de electrocatalit și a neomogenității distribuției în materialul compozit. Curentul de fond obținut în electrolit suport NaOH 0,1 M este mult mai mare pentru electrozii EG-Z-Cu-Epoxi, față de electrodul EG-Epoxi, în principal datorită încărcării dublului strat, prin formarea filmelor de oxizi de cupru.



**Figura 6.14.** Voltamogramele ciclice în electrolit suport NaOH 0,1 M ale electrozilor EG-Z-Cu-Epoxi, cu raportul masic a) EG:Z-Cu=1:1, b) EG:Z-Cu=1:1,5, b) EG:Z-Cu=1:2, și ale electrodului d) EG-Epoxi; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>; domeniul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE.

# 6.3.2. Caracterizarea electrochimică prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

Comportamentul electrochimic al electrozilor compoziți în soluții de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și NaOH 0,1 M s-au studiat și prin măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică. Pentru caracterizare prin EIS s-au selectat electrozii compoziți modificați cu zeoliți, care conțin raportul cel mai mare de zeolit dopat cu Ag și respectiv, Cu. Măsurătorile EIS au fost efectuate cu pași de polarizare de 200 mV, pornind de la potențial negativ (-0,25 V/SCE, ca valoare negativă la care începe slab descărcarea hidrogenului/formarea oxidului de cupru) până la potențialele pozitive care preced/includ degajarea oxigenului, în domeniul de frecvență cuprins în intervalul: 65 kHz - 0,1 Hz. Caracterizarea electrochimică a electrozilor compoziți EG-Z-Ag-Epoxi, EG-Z-Cu-Epoxi, comparativ cu electrodul EG-Epoxi prin tehnica EIS s-a efectuat pentru valori ale potențialului de: -0,25; +0,05; +0,35; +0,65; +0,95 și +1,25 V/SCE. Înaintea măsurătorilor de impedanță electrodul a fost pre-format prin CV (10 scanări) în electrolitul suport în care s-a realizat studiul și detecția propriu-zisă.

Spectrele de impedanță (tip Nyquist) rezultate la cele 5 valori ale potențialului în soluții apoase de  $Na_2SO_4$  0,1 M și NaOH 0,1 sunt prezentate în figurile 6. 16 și 6.17.

Domeniul de potențial s-a ales pe baza ferestrei de potențial determinate prin CV pentru electrodul EG-Epoxi, urmărindu-se în special domeniul anodic, care să cuprindă inclusiv descărcarea oxigenului, și mai puțin domeniul catodic. Circuitul echivalent folosit pentru fitarea spectrelor de impedanță s-a ales pe baza literaturii de specialitate în ceea ce privește electrozii pe bază de carbon în general [159], și a posibilității de a utiliza un singur circuit echivalent relativ simplu și potrivit ajustării celor mai multe date obținute la potențiale diferite pentru toate tipurile de electrozi. Circuitul echivalent (EC) utilizat este prezentat în Figura 6.20 și constă din: rezistența celulei, R1, un element fază-constantă, CPE1 în paralel cu rezistența la transfer de sarcină, R2. Un CPE este un element de circuit dependent de frecvență, care ține cont de neregularitățile interfaciale și în volum (porozitate, rugozitate, muchiile cristalelor). Impedanța acestuia se exprimă astfel:

 $Z_{CPE} = C \cdot (j\omega)^{-\alpha}$  (C-reprezintă mărimea lui CPE și  $\alpha$  este termenul exponențial al CPE), unde coeficientul C este o combinație a proprietăților legate atât de suprafață, cât și de speciile electroactive. Dacă  $\alpha$ =0, CPE corespunde unui rezistor, 1 corespunde unui condensator, iar 0,5 poate fi atribuit fenomenelor de difuzie (element Warburg) [160-166]. De asemenea, CPE se presupune că are rolul unui condensator neideal, cu factor de rugozitate,  $\alpha$ . Când  $\alpha$  =1 se consideră suprafața perfect netedă, iar  $\alpha$  =0,5 pentru un electrod poros [159].





c)











**Figura 6.16.** Spectrele de impedanță obținute experimental la cinci valori ale potențialului în NaOH 0,1 M (electrolit suport) pentru electrozii compoziți: a) EG-Epoxi, b) EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) și c) EG-Z-Cu-Epoxi (1:2).

În Figurile 6.17 și 6.18 sunt prezentate exemple ale rezultatelor spectrelor EIS modelate cu programul Zview pentru electrozii de EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) și EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) în soluții electrolit de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și respectiv, NaOH 0,1 M. Valorile parametrilor obținute prin modelare sunt prezentate în Tabelul 6.2.



**Figura 6.17.** a) Exemplu de diagrama Nyquist obținută experimental și modelată cu programul Zview a electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (electrolit suport), (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate) la potențialul E=-0,25 V/SCE. b) Exemplu de diagrame Bode obținute experimental și modelate ale electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), în Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate).



a)
 b)
 Figura 6.18. a) Exemplu de diagrama Nyquist obținută experimental și modelată cu programul Zview a electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi în NaOH 0,1 M (electrolit suport) (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate) la potențialul E=-0,25 V/SCE. b) Diagramele Bode obținute experimental și modelate ale electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), în NaOH 0,1 M (linia roșie-date experimentale; linia verde-date fitate/modelate).



Figura 6.19. Circuit echivalent pentru modelarea rezultatelor EIS obținute pentru electrozii de tip compozit.

Tabelul 6.2. Valoril	e parametrilor	obţinı	ite prin	utilizarea	mo	delului	EC dir	n spectrele
de impedanță pentru	u electrozii de	tip cor	npozit					

Electrod	E	R1	R1 C1		R2			
	(V/SCE)	(Ω/cm²)	(μ <b>F/cm</b> <sup>2</sup> )		(kΩ/ cm <sup>2</sup> )			
Electrolit suport Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M								
EG-Epoxi	-0,25	936,6	17,6	0,964	0,89 <sup>.</sup> 10 <sup>7</sup>			
	0,05	944,1	29,8	0,880	0,45·10 <sup>5</sup>			
	0,35	911,9	29,0	0,880	0,22·10 <sup>5</sup>			
	0,65	907,8	33,0	0,880	0,12·10 <sup>5</sup>			
	0,95	891,7	41,7	0,890	0,24·10 <sup>4</sup>			
	1,25	898,4	92,6	0,870	0,39·10 <sup>4</sup>			
EG-Z-Ag-Epoxi	-0,25	412,7	187,0	0,757	0,10			
(1:2)	0,05	410,0	191,1	0,746	0,28			
	0,35	426,8	42,8	0,970	0,15			
	0,65	426,2	54,5	0,950	0,16			
	0,95	433,9	115,7	0,880	0,92			
	1,25	434,6	387,3	0,770	0,25			
EG-Z-Cu-Epoxi	-0,25	539,6	171,2	0,880	0,41·10 <sup>7</sup>			
(1:2)	0,05	523,8	162,5	0,870	-			
	0,35	545,2	171,2	0,880	-			
	0,65	546,8	168,7	0,890	0,33·10 <sup>7</sup>			
	0,95	541,1	208,9	0,880	0,24·10 <sup>6</sup>			
	1,25	569,7	205,9	0,950	0,37·10 <sup>5</sup>			
Electrolit suport N	аон 0,1 м							
EG-Epoxi	-0,25	868,3	107,8	0,935	0,46 <sup>.</sup> 10 <sup>4</sup>			
	0,05	867,6	103,3	0,939	0,20·10 <sup>5</sup>			
	0,35	869,3	118,9	0,936	0,52·10 <sup>4</sup>			
	0,65	877,4	140,0	0,939	0,12 <sup>.</sup> 10 <sup>4</sup>			
	0,95	884,4	108,4	0,990	0,13 <sup>.</sup> 10 <sup>6</sup>			
	1,25	871,6	245,6	0,845	0,15 <sup>.</sup> 10 <sup>1</sup>			
EG-Z-Ag-Epoxi	-0,25	356,6	188,5	0,915	0,97·10 <sup>3</sup>			
(1:2)	0,05	354,2	319,4	0,825	0,23·10 <sup>6</sup>			
	0,35	364,0	78,7	0,850	0,29·10 <sup>6</sup>			
	0,65	375,8	146,2	0,870	0,35·10 <sup>5</sup>			
	0,95	389,3	400,5	0,862	0,49·10 <sup>1</sup>			
	1,25	388,5	671,6	0,720	0,4			
EG-Z-Cu-Epoxi	-0,25	486,5	186,0	0,965	0,46 <sup>.</sup> 10 <sup>3</sup>			
(1:2)	0,05	493,0	184,7	0,971	0,46 <sup>.</sup> 10 <sup>4</sup>			
	0,35	493,2	204,4	0,968	0,90·10 <sup>3</sup>			
	0,65	495,9	229,4	0,972	0,18·10 <sup>3</sup>			
	0,95	495,7	321,3	0,939	0,13 <sup>.</sup> 10 <sup>2</sup>			
	1,25	495,6	272,1	0,902	0,3			

Rezistențele celulei pentru fiecare tip de electrod au depins atât de rezistențele electrice ale acestora cât și de tăria ionică conferită de către soluțiile electrolit în care s-au realizat măsurătorile,  $Na_2SO_4$  0,1 M și respectiv, NaOH 0,1 M.

Valori mai ridicate ale capacităților condensatorilor s-au obținut pentru electrozii compozit modificați cu zeolit dopat cu Ag și respectiv, Cu, comparativ cu capacitățile obținute pentru electrodul compozit de EG-Epoxi, aspect care este în concordanță cu rezultatele obținute prin CV. Valori mici ale capacității condensatorilor se datorează unui dublu strat mai puțin compact, care este răspunzător de curentul capacitiv pe care îl prezintă electrozii. În fereastra de potențial corespunzătoare celor două tipuri de electrozi compozit modificați cu zeolit, și care este determinată de descărcarea oxigenului și a hidrogenului, pe lângă componenta capacitivă, o importanță deosebită o are și cea faradaică datorată proceselor de oxidare a celor două specii, Ag sau Cu, și care decurg bineînțeles la valori mai scăzute ale potențialelor față de potențialul la care se descarcă oxigenul. Această componentă faradaică este pusă în evidență prin valorile rezistenței la transfer de sarcină, R1. Astfel, pe domeniul de potențial până la descărcarea oxigenului (până la 0,95 V vs. SCE) rezistențele la transfer de sarcină pentru electrozii de EG-Epoxi și EG-Z-Cu-Epoxi sunt foarte mari, în ultimul caz fiind de ordinul a  $10^{17}$  k $\Omega$ , considerându-se practic că nu există transfer de sarcină, în aceste condiții electrodul fiind inert din punct de vedere electrochimic. Electrodul de EG-Z-Ag-Epoxi a prezentat rezistențe la transfer de sarcină mici chiar în domeniul de potențial înainte de descărcarea oxigenului, datorită procesului de oxidare a speciilor de Ag la Ag(I), aspect care este în concordanță cu cele obținute prin voltamogramele ciclice.

Comparativ cu electrolitul suport de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, în electrolitul suport de NaOH 0,1 M toți electrozii au prezentat rezistențe la transfer de sarcină mult mai reduse, ceea ce informează asupra favorizării formării filmelor de oxizi în mediu alcalin. Diferențe mari s-au obținut în special pentru electrodul de EG-Z-Cu-Epoxi, valorile mici ale rezistenței de transfer de sarcină putându-se explica prin formarea filmelor de oxizi de cupru în mediu alcalin. Chiar dacă prin CV nu s-au identificat prezența peak-urilor corespunzătoare formarii speciilor cuprului solubile și insolubile, valorile atât de mici ale rezistenței specifice la transfer pot confirma prezența acestora, care joacă un rol esențial în comportarea cuprului ca electrocatalizator pentru oxidarea și detecția anodică a unor specii organice [158-186].

Potrivit datelor din literatura de specialitate, electrochimia cuprului în mediu alcalin este complexă deoarece sunt produse atât specii solubile cât și insolubile [125, 168-186]. În general, în timpul scanării anodice s-au identificat două stări de oxidare (Cu(I) și Cu(II)), iar o a treia stare de oxidare, Cu(III) a fost propusă/postulată că s-ar institui la potențiale mai pozitive, apropiate de domeniul degajării oxigenului. Speciile Cu(II) și Cu(III) rezultate la potențiale pozitive pot fi prezente pe suprafața electrodului ca și hidroxizi și oxizi în echilibru cu specii din soluție, iar hidroxizii formați inițial pot fi transformați în oxizii corespunzători prin îmbătrânire. De asemenea, s-a postulat că specia Cu(III) poate fi formată doar când soluția este puternic alcalină, respectiv concentrația OH<sup>-</sup> este 0,1 M sau mai mare. S-a constatat de asemenea că pentru soluțiile în care  $[OH^-] > 0,1$  M raportul dintre sarcinile anodice și catodice au fost mai mari decât 1, constatare atribuită formării speciilor solubile în proporții crescute [169-185].

Legat de oxidarea cuprului în mediu alcalin, au fost propuse scheme de reacție complexe care implică specii ale cuprului la diferite stări de oxidare care există preferențial sau concomitent pe suprafața electrodului. În cazul Cu (I) s-a postulat existența următoarelor specii prezente pe suprafață: Cu\*, Cu, Cu\*OH,

CuOH, Cu<sup>\*</sup><sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O și în soluție speciile: Cu<sub>2</sub>O.OH, Cu<sub>2</sub>(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>, CuO.OH<sup>-</sup>, Cu(O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>. Asteriscul indică atomii de cupru (adatomii) de pe suprafața electrodului care nu sunt incluși în rețeaua cristalină a metalului. S-a considerat că speciile Cu(II) și Cu(6) formate la potențiale pozitive pot exista ca hidroxizi și oxizi, respectiv hidroxizii trec prin îmbătrânire în oxizi pe suprafața electrodului, specii în echilibru cu speciile din soluție [169].

Din studiile efectuate și aplicațiile electrozilor de cupru sau având cupru în compoziția lor s-a apreciat că prezența filmelor de oxizi ( $Cu_2O$ , CuO,  $Cu_2O_3$ ) formate pe electrod în soluție alcalină la diferite valori ale potențialului de electrod. A fost demonstrat un mecanism de electrocataliză mediată, răspunsul anodic al electrodului fiind dictat de prezența speciilor redox de suprafață care pot funcționa ca și mediatori de transfer de electroni. De exemplu, You și colab. [126] au susținut că starea superioară de oxidare a cuprului Cu(III) (de exemplu CuO(OH)) este responsabilă pentru procesul de electrooxidare al glucozei în soluții alcaline. Legat de acest aspect s-a considerat că reacțiile care au loc în timpul scanării anodice ar putea fi [126, 169]:

Etapa primară, oxidarea Cu la Cu(I):

$$Cu + OH^- \rightarrow CuOH + e^-$$
 (6.3)

$$2CuOH \leftrightarrow Cu_2O + H_2O \tag{6.4}$$

Tranziția Cu/Cu(II), precum și Cu(I)/Cu(II) poate avea loc astfel:

$$Cu + 2OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_{2} + 2e^{-}$$
(6.5)

$$Cu(OH)_2 \leftrightarrow CuO + H_2O$$
 (6.6)

şi

$$Cu_2O + 2OH^- + H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 + 2e^-$$
 (6.7)

$$Cu_2O + 2OH^- \rightarrow 2CuO + H_2O + 2e^-$$
 (6.8)

sau

$$Cu(OH)_2 \leftrightarrow CuO + H_2O \tag{6.9}$$

Formarea speciei Cu(III) în timpul scanării anodice a fost postulată că poate decurge după reacțiile [169]:

$$Cu(OH)_2 + 2OH^- \leftrightarrow CuO_2^- + 2H_2O + e^-$$
(6.10)

şi/sau

$$2CuO + 2OH^- \leftrightarrow Cu_2O_3 + H_2O + e^- \tag{6.11}$$

ori

$$CuO + H_2O \rightarrow CuO(OH) + H^+ + e^-$$
(6.12)

şi

$$Cu(OH)_2 \to CuO(OH) + H^+ + e^-$$
(6.13)

Filmele de oxizi formate pe electrod în soluție alcalină, constituite din Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în funcție de condițiile potențialului de electrod, sunt în general oxizi de tip p [178]. Deși mecanismul detaliat al oxidării electrocatalitice a substanțelor organice la electrodul de Cu nu este pe deplin clarificat, studii recente au susținut și subliniat faptul că filmele de oxizi de pe suprafața electrodului joacă un rol esențial pentru procesul de electrod [168-186].

 $\hat{I}n$  ceea ce privește factorul de rugozitate  $\alpha$ , nu există diferențe semnificative. Totuși, pentru electrodul de EG-Z-Cu-Epoxi valorile factorului  $\alpha$  mai

mari decât 0,9 la toate valorile de potențial la care s-au efectuat măsurătorile, dă informații despre o suprafață mai puțin poroasă decât a celorlalți electrozi, ceea ce s-ar putea explica prin formarea filmelor de oxizi de cupru care mai netezesc suprafața electrodului. Suprafața cea mai poroasă a prezentat-o electrodul de EG-Z-Ag-Epoxi, care la anumite valori ale potențialelor a fost mai mic decât 0,8. Aceste valori mici ale factorului de rugozitate  $\alpha$  s-au obținut la valorile extreme ale potențialelor, la valoarea negativă gradul de neuniformitate mai ridicat a suprafeței electrodului putându-se datora reducerii diferitelor clustere de Ag(I) la Ag. La valori ridicate ale potențialului, înainte și în domeniul descărcării oxigenului mărirea porozității suprafeței s-ar putea datora oxidării Ag(I) la AgO, dar care nu decurge pe toată suprafața electrodului și a descărcării oxigenului.

Se poate sublinia că rezultatele de spectroscopie de impedanță electrochimică sunt în concordanță cu datele voltametrice, ba chiar în cazul electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi s-a putut evidenția existența proceselor de oxidare a speciilor cuprului cu formarea filmelor de oxizi, chiar dacă prin CV nu s-au putut identifica peak-urile corespunzătoare speciilor oxidate ale cuprului/filmele de oxizi, care sunt responsabile de activitate catalitică în procesele de oxidare, proprietate evidențiată în continuare pentru oxidarea/detecția glucozei (vezi subcapitolul 7.3). Lipsa peak-urilor corespunzătoare obținerii filmelor de oxizi se datorează probabil cantității reduse de Cu reținută de zeolit (5µg/g zeolit).

## 6.4. Concluzii

Toți electrozii compoziți obținuți : EG-Epoxi, EG-Z-Ag-Epoxi (1 :1), EG-Z-Ag-Epoxi (1 :1,5), EG-Z-Ag-Epoxi (1 :2), EG-Z-Cu-Epoxi (1 :1), EG-Z-Cu-Epoxi (1 :1,5) si EG-Z-Cu-Epoxi (1 :2) au fost caracterizați morfologic folosind microscopia de scanare electronică, precum și electric prin tehnica măsurării rezistenței în patru puncte.

Prin imaginile SEM au fost observate la electrozii modificați cu zeolit, zone de grafit cu o distribuție și orientare dezordonată, datorită formei neregulate a grafitului expandat pe de-o parte, iar pe de-alta a prezenței particulelor de zeolit dopat cu argint în matricea de rășină epoxi. Comparativ cu electrozii modificați cu zeolit la electrodul EG-Epoxi se constată la suprafață o stratificare paralelă a filerelor conductive de carbon.

Studiul morfologic al zeolitului modificat cu argint de granulație cuprinsă între 315-500 μm care a fost folosit in compoziția electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi indică prezența unor cristale cu muchii bine definite, printre care se află zone amorfe care s-ar putea datora prezenței oxizilor de argint la suprafața zeolitului. La zeolitul modificat cu ioni de cupru se constată un aspect amorf al suprafeței care indică apariția oxizilor de cupru în rețeaua zeolitului, în procesul de obținere. Acest aspect este de dorit deoarece oxizii de cupru sunt mult mai reactivi și îmbunătățesc activitatea catalitică a zeolitului modificat cu cupru.

Prin măsurătorile FPP efectuate s-a confirmat dependența conductivității electrice a materialelor de electrod de compoziția și distribuția filerului de carbon și zeolitului în matricea epoxi, precum și de mobilitatea cationilor din structura materialului. S-a constat o creștere a conductivității materialelor de electrod cu creșterea cantității de zeolit și implicit scăderea celei de rășină epoxi. Excepție s-a înregistrat la electrodul cu cantitatea cea mai mare de zeolit dopat cu argint, EG-Z-Ag-Epoxi (1:2). O explicație ar putea fi că datorită cantității mari de zeolit, filerele de grafit expandat s-au fărâmițat în timpul omogenizării pastei compozite, ceea ce ar putea determina o scădere a conductivității materialului.

Pentru caracterizarea electrochimică a electrozilor compoziți a fost evaluat răspunsul voltametric în domeniul de potențial -0.5 și +1.25 V/SCE în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M și între -0.25 și +0.8 V/SCE în soluție alcalină de NaOH 0.1 M. Conform așteptărilor, în soluție apoasa de sulfat de sodiu 0.1 M, electrozii având în compoziția lor zeolit dopat cu argint au prezentat un peak oxidare/reducere corespunzător peak-urilor redox ale cuplului Ag/Ag(I). Pentru acești electrozi, curentul de fond este mai mare decât pentru electrodul EG-Epoxi.

În soluție alcalină de NaOH, forma voltamogramelor obținute pentru electrozii EG-Z-Ag-Epoxi comparativ cu electrodul EG-Epoxi, este modificată datorită comportamentului electrochimic al Ag. În partea anodică, voltamograma este caracterizată de apariția unui peak anodic, corespunzător electroformării speciilor complexului solubil [Ag(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (umărul primului peak), electroformării Ag<sub>2</sub>O (al doilea peak), și formării AgO (al treilea peak). Partea catodică a voltamogramelor ciclice este caracterizată de apariția peak-urilor catodice, corespunzătoare electroreducerii AgO la Ag<sub>2</sub>O, respectiv a Ag<sub>2</sub>O la Ag.

Pentru electrozii EG-Z-Cu-Epoxi evaluarea răspunsului anodic s-a realizat în soluție alcalină de NaOH 0,1 M în intervalul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE prin voltametrie ciclică. Nu s-au constatat diferențe semnificative în profilele voltamerice pentru cei trei electrozi modificați cu zeolit dopat cu cupru datorită cantității mici de electrocatalit și a neomogenității distribuției în materialul compozit. Curentul de fond obținut în electrolit suport NaOH 0,1 M este mult mai mare pentru electrozii EG-Z-Cu-Epoxi față de electrodul EG-Epoxi, în principal datorită încărcării dublului strat.

Alături de tehnica CV, pentru caracterizarea electrochimică a electrozilor compoziți au fost efectuate măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică în soluții de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și NaOH 0,1 M pentru electrozii modificați cu zeolit cu conținutul cel mai mare de ioni metalici: EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) si EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), comparativ cu electrodul EG-Epoxi.

Domeniul de potențial s-a ales pe baza ferestrei de potențial determinate prin CV pentru electrodul EG-Epoxi, urmărindu-se în special domeniul anodic, care să cuprindă inclusiv descărcarea oxigenului, și mai puțin domeniul catodic. Circuitul echivalent folosit pentru fitarea/modelarea spectrelor de impedanță s-a ales pe baza literaturii de specialitate în ceea ce privește electrozii pe bază de carbon în general și a posibilității de a utiliza un singur circuit echivalent relativ simplu și potrivit ajustării celor mai multe date obținute la potențiale diferite pentru toate tipurile de electrozi. Circuitul echivalent (EC) utilizat constă din: rezistența celulei, R1, un element fază-constantă, CPE1 în paralel cu rezistența la transfer de sarcină, R2. Rezistențele celulei pentru fiecare tip de electrod au depins atât de rezistențele electrice ale acestora cât și de tăria ionică conferită de către soluțiile electrolit în care s-au realizat măsurătorile,  $Na_2SO_4$  0,1 M și respectiv, NaOH 0,1 M.

Pe domeniul de potențial până la descărcarea oxigenului (până la 0,95 V vs. SCE) rezistențele la transfer de sarcină pentru electrozii de EG-Epoxi și EG-Z-Cu-Epoxi sunt foarte mari, în ultimul caz fiind de ordinul a  $10^{17} k\Omega$ , considerându-se practic că nu există transfer de sarcină, în aceste condiții electrodul fiind inert din punct de vedere electrochimic. Electrodul de EG-Z-Ag-Epoxi a prezentat rezistențe la transfer de sarcină mici chiar în domeniul de potențial înainte de descărcarea oxigenului, datorită procesului de oxidare a speciilor de Ag la Ag(I), aspect care este în concordanță cu informațiile obținute din voltamogramele ciclice.

Comparativ cu electrolitul suport de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, în electrolitul suport de NaOH 0,1 M toți electrozii au prezentat rezistențe la transfer de sarcină mult mai reduse, ceea ce informează asupra favorizării formării filmelor de oxizi în mediu alcalin.

Se poate sublinia că rezultatele de spectroscopie de impedanță electrochimică sunt în concordanță cu datele voltametrice, ba chiar în cazul electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi s-a putut evidenția existența proceselor de oxidare a speciilor cuprului cu formarea filmelor de oxizi, chiar dacă prin CV nu s-au putut identifica peak-urile corespunzătoare speciilor oxidate ale cuprului/filmelor de oxizi, care sunt responsabile de activitate catalitică în procesele de oxidare. Lipsa peak-urilor corespunzătoare obținerii filmelor de oxizi se datorează probabil cantității reduse de Cu reținută de zeolit (5µg/g zeolit).

# 7. APLICAȚII ALE ELECTROZILOR COMPOZIȚI PE BAZĂ DE CARBON ÎN ELECTROANALIZĂ

În contextul tezei, cercetările au fost direcționate asupra evaluării răspunsului electrochimic al electrozilor compoziți pe bază de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu argint sau cupru, și comparării acestora cu cel obținut la electrodul de EG-Epoxi, în condițiile detecției încărcării organice simulate, apreciată ca responsabilă pentru CCO din apele reziduale. În acest scop, în mod convențional, s-au selectat ca specii țintă, speciile electrochimic active (electrooxidabile), susceptibile de a fi detectate și evaluate amperometric/voltametric din următoarele categorii de substanțe organice:

- din clasa derivaţilor fenolici cloruraţi mono şi disubstituiţi s-au ales ca reprezentanţi: 4-clorofenol (4-CP) şi 2,4-diclorfenol (2,4-DCP), clasificaţi ca poluanţi prioritari ;
- compușii organici cu conținut de N, luându-se ca reprezentant ureea (UR);
- carbohidrați, luându-se ca reprezentant glucoză (Gl).

## 7.1. Detecția electrochimică a clorofenolilor în diferite soluții apoase cu electrozii compoziți pe bază de carbon și zeoliți modificați cu argint

### 7.1.1. Introducere

Derivații fenolici clorurați sunt cunoscuți ca și compuși cu largi utilizări în industrie, fiind prezenți și în apele naturale, cu efect toxic asupra sănătății umane. Dintre aceștia, atât 4-clorofenolul, cât și 2,4-diclorfenol sunt clasificați ca și poluanți prioritari atât de către Uniunea Europeana (UE) [142], cât și de Agenția pentru Protecția Mediului din Statele Unite ale Americii (USEPA – United State Environmental Protection Agency)[143]. Potrivit atât UE cât și USEPA limita admisă în prezent pentru fenoli în apa potabilă este de 0,5  $\mu$ gL<sup>-1</sup> pentru conținutul individual de fenoli, în timp ce în efluenții reziduali este de 5  $\mu$ gL<sup>-1</sup> [144]. Toxicitatea lor depinde de gradul de clorinare și de poziția atomilor de clor față de gruparea hidroxil, aceasta crescând cu îndepărtarea atomilor de clor față de prezența altor compuși alături de ei în mediu [145-147].

4-clorfenolul (4-CP) este un compus organic toxic și nebiodegradabil folosit pentru producerea de coloranți, medicamente, pesticide și fungicide, și poate fi găsit des în cantități mari în apele reziduale din sectoare variate ale industriei. Pentru compușii fenolici, cunoscuți ca și poluanții obișnuiți în multe ape reziduale industriale datorită nivelului lor înalt de toxicitate și persistenței lor, este necesară îndepărtarea/recuperarea și determinarea concentrației lor [187-189].

Derivații fenolici pot fi oxidați la potențiale anodice relativ scăzute, ceea ce îi face adecvați pentru detecția electrochimică directă. Totuși, adsorbția ireversibilă pe suprafața electrodului a reactanților, a produșilor intermediari și finali de oxidare ai

acestora, ca oligomeri și/sau polimeri care se comportă ca filme polimerice neconductive, conduc la colmatarea suprafeței electrodului. Până în prezent au fost
folosite mai multe metode de tratare pentru reînnoirea suprafeței electrodului, precum și câteva tehnici de îmbunătățire a semnalului util [190-193]. În acest context, folosirea electrozilor compoziți reprezintă un mijloc de îmbunătățire a performanțelor electrozilor solizi în scopul detecției acestor compuși. În plus, electrozii modificați cu zeolit au atras atenția în ultimul timp tot mai mult pentru utilizări în electroanaliză datorită proprietăților pe care le posedă: schimb ionic, site moleculare, adsorbție, proprietăți electrocatalitice, etc. [25,26].

Scopul acestui studiu experimental este de a evalua comparativ performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți EG-Z-Ag-Epoxi și EG-Epoxi pentru detecția 4-CP [154].

# 7.1.2. Mod de lucru - detalii

Toate experimentele de detecție au fost efectuate cu ajutorul unui potențiostat/galvanostat Autolab - PGSTAT 302 (Eco Chemie), controlat cu un program GPES 4.9, utilizând o celulă cu trei electrozi: electrodul saturat de calomel ca electrod de referință, contraelectrodul de platină și electrozii de lucru din materiale compozite. Electrozii compoziți pe bază de carbon modificați cu zeolit dopat cu argint au fost: EG-Z-Ag-Epoxi (1 :1), EG-Z-Ag-Epoxi (1 :1,5), EG-Z-Ag-Epoxi (1 :2). Înainte de utilizare, electrodul de lucru a fost curățat mai întâi mecanic folosind hârtie abrazivă fină, apoi tot mecanic folosind o suspensie de pudră de alumină 0,3  $\mu$ m (Metrohm, Elvetia) în apă distilată timp de 5 minute, iar în final fiind spălat cu apă distilată. Înainte de aplicare, electrozilor de lucru li s-a aplicat o pretratare electrochimică prin trei ciclări repetate în domeniul de potențial -0,5 și +1,25 V/SCE în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și între -0,5 și +0,8 V/SCE în soluție de NaOH 0,1 M. Performanțele electrochimice ale acestui electrod au fost studiate prin CV și DPV.

Pentru stabilirea unei scheme de preconcentrare – detecție, s-a urmărit influența timpului de acumulare la potențialul de circuit deschis (open circuit potential – OCP) corespunzător fiecărui electrod, în soluția de analizat. Electrodul preformat electrochimic a fost lăsat un timp prestabilit în contact cu soluția apoasă de electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP 0,02 mM. Regenerarea electrodului a fost făcută prin curățare mecanică și pretratare electrochimică, conform descrierii de mai sus.

# 7.1.3. Rezultate și discuții

#### 7.1.3.1. Aplicațiile electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1 :1)

## Studii de voltametrie ciclică

În figurile 7.1.a și 7.2.a sunt prezentate comparativ voltamograme ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) cu ale electrodului compozit EG-Epoxi în electrolit suport soluție de  $Na_2SO_4$  0,1 M și în prezența de 4-CP la diferite concentrații. Pentru ambele tipuri de electrozi s-au obținut dependențe liniare între curentul peak-ului anodic corespunzător oxidării 4-CP (figura 7.1.b și figura 7.2.b) și concentrația acestuia în soluție.

Cu toate că pentru electrodul EG-Z-Ag-Epoxi curentul de fond a fost mai mare decât cel înregistrat la EG-Epoxi, aspect întâlnit la electrozii modificați, activitatea electrocatalitică s-a manifestat prin deplasarea suprapotențialului de oxidare a 4-CP cu 0,05 V și prin îmbunătățirea semnalului util (creșterea înălțimii peak-ului anodic), care rezidă în îmbunătățirea sensibilității electrodului.

Prezență 4-CP crește intensitatea curentului tuturor peak-urilor, ceea ce indică faptul că oxidarea Ag este implicată în procesele de oxidare. De asemenea, peak-ul anodic corespunzător oxidării 4-CP pe grafit apare la o valoare similară a potențialului, după cum se observă în voltamogramele obținute la electrodul EG-Epoxi (figura 7.2).



**Figura 7.1.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,4 mM, la potențialul E=+0,8 V/SCE.



b)

**Figura 7.2.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,8 V/SCE.

În figurile 7.3.a și 7.4.a. sunt prezentate voltamogramele ciclice ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi și EG-Epoxi, obținute în electrolit suport soluție de NaOH 0,1 M și în prezența diferitelor concentrații de 4-CP. Și în acest caz s-a obținut o dependență liniară între peak-urile anodice și concentrația 4-CP. Trebuie subliniat faptul că în cazul aplicării electrodului de EG-Z-Ag-Epoxi în mediu alcalin sunt implicate în procesul de oxidare al 4-CP atât grafitul expandat, precum și oxizii argintului (AgO și Ag<sub>2</sub>O), manifestându-și astfel activitatea electrocatalitică.



**Figura 7.3.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,69 V/SCE.



**Figura 7.4.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,5 V/SCE.

La electrozii de tip EG-Z-Ag-Epoxi, variația potențialului de evoluție a oxigenului a fost deplasată la valori ale potențialului mai pozitive. Pentru toți electrozii, potențialul peak-ului de oxidare a 4-CP-ului în mediu alcalin a fost deplasat la potențiale mai puțin pozitive comparativ cu peak-urile obținute în electrolit suport  $Na_2SO_4$  0,1 M.

#### Voltametrie puls-diferențială

În figurile 7.5.a și 7.6.a sunt prezentate comparativ voltamogramele puls diferențiale ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi și EG-Epoxi în soluție apoasă de NaOH 0,1 M și în prezență 4-CP de concentrații diferite. De menționat este faptul că numai la folosirea tehnicii DPV, suprafața electrodului EG-Z-Ag-Epoxi a trebuit să fie curățată mecanic și apoi formată prin trei scanări ciclice în intervalul  $-0,5 \rightarrow +0,8$  V/SCE în electrodului a scăzut, probabil datorită faptului că prezență 4-CP îngreunează formarea speciilor oxidate ale argintului, iar lipsa potențialului catodic nu permite electroregenerarea formei reduse a argintului mobil din rețeaua zeolitică.



Figura 7.5. a) Voltamograme puls-diferențiale ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) înregistrate la potențial cuprins între 0 V şi +0,8 V/SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteză de scanare de 0,05Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,4 mM, la potențialul E=+0,44 V/SCE.



**Figura 7.6.** a) Voltamograme puls-diferențiale ale electrodului EG-Epoxi înregistrate la potențial cuprins între OV și +0,8 V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,25 mM; 4-0,35 mM; 5-0,45 mM; 6-0,55 mM; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,45mM, la potențialul E=+0,5 V/SCE.



**Figura 7.7.** a) Voltamograme puls diferențiale ale electrodului EG-Epoxi înregistrate la potențial cuprins între +0.2 și +0.9 V/SCE în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, amplitudinea pulsului: 0,05 V, viteza de scanare de 0,05 V/s în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM. Interior: curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,7 V/SCE.

## Analiza de injecție în șarjă (BIA)

În figurile 7.8.a și 7.9.a sunt prezentate răspunsurile amperometrice de injectare în șarjă BIA - cronoamperogramele electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi în soluție apoasă de NaOH 0,1 M și EG-Epoxi în soluție apoasă de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații. De menționat este faptul că numai la folosirea

tehnicii BIA, suprafaţa electrodului EG-Z-Ag-Epoxi a început să se colmateze la concentraţia de 0,3 mM, în aceste condiţii, sensibilitatea electrodului a scăzut, probabil datorită faptului că prezenţa 4-CP îngreunează formarea speciilor oxidate ale argintului, iar lipsa potenţialului catodic nu permite electroregenerarea formei reduse a argintului mobil. Răspunsul electrodului este liniar în domeniul de concentrație 0,1-0,3 mM (interior figura 7.8.b).



b)

**Figura 7.8.** a) Răspunsul cronoamperometric obținut la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) pentru adiții succesive de 4-CP 0,1 mM în soluție electrolit suport de NaOH 0,1 M; potențialul de lucru E=+0,7 V/SCE. Interior: curba de etalonare în domeniul de concentrație 0,1-0,3 mM 4-CP. b) Curba de etalonare a curentului înregistrat după 50 s în funcție de concentrația 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM.

Răspunsul amperometric la electrodul EG-Epoxi a fost obținut prin adăugări succesive și continue de 4-CP 0,1mM în soluție de  $Na_2SO_4$  0,1 M la un potențial aplicat de +0,69 V vs. SCE stabilit prin DPV, cum este prezentat în figura 7.7. Răspunsul electrodului este liniar în domeniul de concentrație 0,5 - 2,5 mM 4-CP.



**Figura 7.9.** a) Răspunsul cronoamperometric obținut la electrodul EG-Epoxi pentru adiții succesive de 4-CP 0,1 mM în soluție electrolit suport de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M; potențialul de lucru: +0,69 V/SCE. b) Curba de etalonare a curentului înregistrat după 50 secunde în funcție de concentrația 4-CP în domeniul de concentrație 0,5-2,5 mM.

În condițiile adăugării continue de 4-CP, fără reînnoirea suprafeței electrodului s-a înregistrat o scădere a sensibilității electrodului de aproximativ 10 ori față de alte tehnici în cazul electrodului EG-Epoxi în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, respectiv de 2 ori în cazul electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) în soluție

alcalină NaOH 0,1 M. Acest fenomen ar putea fi explicat prin procesul secundar de electropolimerizare care ar conduce la o viteză mică de oxidare a 4-CP, difuzie scăzută și aderare puternică la suprafața electrodului [188, 194, 195].

**Tabelul 7.1.** Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți EG-Epoxi și EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) pentru detecția 4-CP

Potențialul peak-ului	Electrolitul suport/ Tipul de electrod	Tehnica folosită	Domeniul de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	Coeficientul de corelare (R <sup>2</sup> )	(mM)	RSD (%)
	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
+0,8	EG-Epoxi	CV	0,1-0,5	0,39	0,982	0,01	2,7
+0,7	EG-Epoxi	DPV	0,1-0,5	0,40	0,986	0,01	2,9
+0,7	EG-Epoxi	BIA	0,5-2,5	0,05	0,992	0,001	2,9
+0,8	EG-Z-Ag-Epoxi	CV	0,1-0,4	0,33	0,997	0,02	1,8
	0,1 M NaOH						
+0,5	EG-Epoxi	CV	0,1-0,5	0,24	0,982	0,01	2,8
+0,5	EG-Epoxi	DPV	0,1-0,45	0,27	0,986	0,01	2,7
+0,5	EG-Z-Ag-Epoxi	CV	0,1-0,5	0,22	0,983	0,01	2,4
+0,7	EG-Z-Ag-Epoxi	CV	0,1-0,5	0,19	0,742	0,05	5,0
+0,7	EG-Z-Ag-Epoxi	BIA	0,1-0,3	0,09	0,987	0,01	2,7

În aceste condiții de lucru, nu s-a înregistrat o îmbunătățire a performanțelor electroanalitice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi comparativ cu electrodul EG-Epoxi, deoarece zeolitul dopat cu argint nu a catalizat oxidarea 4-CP în vederea obținerii unor performanțe mai bune. Din acest motiv au fost efectuate studii pentru aplicarea unei scheme de detecție voltametrică cu preconcentrare pentru îmbunătățirea performanțelor de detecție a 4-CP.

## Influența timpului de acumulare

Pentru folosirea electrodului EG-Z-Ag-Epoxi într-o schemă de preconcentrare-detecție, timpul de acumulare este foarte important, deoarece acesta poate influența gradul de adsorbție pe suprafața electrodului. Un rol important pe care îl poate juca zeolitul este disponibilitatea de a concentra speciile cu care se află în contact în interiorul structurii sale poroase. Aceasta va crește de asemenea cantitatea speciilor disponibile pentru reacții. 4-CP este o specie polarizabilă și ar trebui să fie adsorbită sau chiar să interacționeze mai mult cu zeoliții hidrofili, deși zeoliții hidrofobi prezintă o capacitate de adsorbție mai mare. O explicație suplimentară a fost propusă pentru oxidarea hidrochinonei datorită abilității zeolitului de a orienta moleculele într-o direcție care să crească viteza reacției redox [195]. Factorul de îmbunătățire definit ca raport al densității de curent a peak-ului înregistrat la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi și cea corespunzătoare electrodului EG-Epoxi [26], a fost determinat prin folosirea tehnicii LSV pentru a urmări efectul timpului de acumulare asupra densităților de curent anodic corespunzător peak-ului de oxidare. Figura 7.11 prezintă dependența densității de curent corespunzătoare oxidării 4-CP și factorul de îmbunătățire în funcție de timpul de acumulare a 4-CP de concentrație 0,02 mM. În cazul electrodului EG-Epoxi nu a fost obținută o creștere semnificativă a densității de curent a peak-ului anodic, în timp ce în cazul electrodului EG-Z-Ag-Epoxi pentru un timp de acumulare mai mare de 12 minute, crește cantitatea de 4-CP la suprafața electrodului, conducând la o creștere a densității de curent a peak-ului anodic. Factorul de îmbunătățire de aproximativ 16 ori, demonstrează un efect al concentrării 4-CP foarte accentuat la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi. De asemenea, este cunoscut faptul că cinetica procesului de acumulare depinde de natura electrodului modificat cu zeolit. Un timp de acumulare de 12 minute necesar pentru atingerea echilibrului indică manifestarea efectului difuziei moleculelor soluției în interiorul electrodului, ceea ce potrivit literaturii de specialitate poate fi atribuit porozității suprafeței electrodului [78]. Reînnoirea suprafeței electrodului folosit pentru detecția 4-CP a fost realizată prin curățare mecanică și chimică, nefiind necesară regenerarea chimică.



**Figura 7.10,** Voltamogramele liniare înregistrate la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi pentru detecția 4-CP 0,02 mM în soluție de electrolit suport  $Na_2SO_4$  0,1 M, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.



**Figura 7.11.** Răspunsurile efective ale peak-urilor densităților de curent și factorul de îmbunătățire pentru oxidarea a 4-CP 0,02 mM la cei doi electrozi în funcție de timpul de acumulare: a-electrodul EG-Epoxi, b-electrodul EG-Z-Ag-Epoxi, c-factorul de îmbunătățire.

Figurile 7.12.a și b prezintă comparativ voltamogramele ciclice obținute pentru cele două tipuri de electrozi în soluție apoasă de  $Na_2SO_4$  0,1 M și concentrații diferite de 4-CP, după aplicarea timpului de acumulare de 12 minute.







**Figura 7.12.** Voltamogramele ciclice obținute în soluție de electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,02 mM; 3-0,04 mM; 4-0,06 mM; 5-0,08 mM pentru electrozii a) EG-Z-Ag-Epoxi și b) EG-Epoxi; timpul de acumulare 15 minute; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>. Interior: curbele de etalonare pentru rezultatele CV în domeniul de concentrație 0,02-0,08mM 4-CP.

b)

Tab	<b>elul 7.2.</b> In	fluența tim	pului de ac	um	iulare asupra pei	rforman	iţelo	or electroa	nalitice
ale	electrozilor	compoziți	EG-Epoxi	şi	EG-Z-Ag-Epoxi	(1:1),	în	electrolit	suport
solu	iție Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> C	),1 M folosiı	nd tehnica	CV					

	Domeniul de	Sensibilitatea	Coeficientul	LOD	RSD
Tipul	concentrație	electrodului	de corelare	(mM)	(%)
electrodului	4-CP (mM)	(mA∙mM⁻¹∙cm⁻²)	(R <sup>2</sup> )		
EG-Epoxi	0,02 - 0,08	0,35	0,99	0,007	23,8
EG-Z-Ag-Epoxi	0,02 - 0,08	0,79	0,99	0,001	1,8

Versatilitatea analitică a tehnicii de detecție voltametrică cu preconcentrare aplicată electrodului EG-Z-Ag-Epoxi a fost demonstrata prin CV. Pasul de preconcentrare a permis o calibrare liniară în domeniul de concentrație 0,02-0,08 mM cu o sensibilitate de 0,79 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, limita de detecție de 10 ori mai mare (1µM), un coeficient de corelare mai mare de 0,99 și o abatere standard relativă de 1,8 %. Acest electrod modificat are aplicabilitate în detecția concentrațiilor scăzute de 4-CP din soluții apoase.

#### 7.1.2.3. Concluzii

Performanţele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi cu raportul masic între EG şi Z-Ag de 1:1, au fost comparate cu cele ale electrodului EG-Epoxi. Detecția electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în mediu alcalin folosind tehnica CV a permis detectarea prezenţei 4-CP la două valori ale potenţialului diferite, una corespunzătoare activităţii electrocatalitice a grafitului expandat, iar cealaltă

corespunzătoare potențialului redox al AgO. Totuși, performanțele electroanalitice precum sensibilitatea electrodului și limita de detecție obținute pentru 4-CP la valori ale potențialului corespunzătoare activității electrocatalitice a AgO au fost ușor mai slabe comparativ cu cele obținute la valori ale potențialului corespunzător oxidării 4-CP pe grafit expandat.

Electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) a prezentat particularități utile pentru aplicarea schemei de detecție voltametrică cu preconcentrare, prin implicarea zeoliților în faza de preconcentrare. În aceste condiții, performanțele metodei de detecție, utilizând acest electrod s-au îmbunătățit foarte mult, înregistrându-se o sensibilitate mai bună, limită de detecție foarte joasă, acest electrod fiind așadar adecvat pentru detecția 4-CP la concentrații mici în soluțiile apoase.

## 7.1.3.2. Aplicațiile electrodului de EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5)

Voltametria ciclică a fost folosită și pentru studierea comportării electrochimice a electrodului compozit pe bază de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu argint (EG-Z-Ag-Epoxi), cu raportul masic între grafitul expandat și zeolitul dopat cu argint de 1:1,5, în prezență de 4-CP, în două tipuri de electroliți suport : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și respectiv NaOH 0,1 M. Voltamogramele ciclice obținute pentru electrodul EG-Z-Ag-Epoxi în prezență 4-CP de concentrații diferite sunt prezentate în figurile 7.13 și 7.14. Forma voltamogramelor este modificată în prezență 4-CP, iar peak-ul cel mai bine evidențiat a fost înregistrat în jurul valorii de +0,8 V/SCE în Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în jur de +0,5 V/SCE în NaOH 0,1 M. La concentrația de 0,7 mM 4-CP în sulfat, și 0,6 mM în hidroxid, suprafața electrodului era parțial colmatată datorită adsorbției produșilor intermediari și a formării unui film neconductiv de polimeri [196]. Răspunsul de curent net util pentru 4-CP (primul scan, fără curățare mecanică între adaosuri succesive de analit), în ambii electroliți suport, înregistrat la +0,8 V/SCE și respectiv +0,5 V/SCE este liniar în domeniul cuprins între 0,1-0,6 mM, cu un coeficient de corelare peste 0,99.



**Figura 7.13.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la potențialul E=+0,8 V/SCE.



**Figura 7.14.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 V/s. b) Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,5V/SCE.

Răspunsul amperometric al acestui electrod compozit în prezență 4-CP a fost înregistrat și prin tehnicile DPV și BIA. Voltamogramele DPV prezintă creșteri succesive ale peak-ului de curent cu creșterea concentrației 4-CP (figura 7.15). Curba de etalonare în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM 4-CP, la potențialul E=+0,75 V/SCE este descrisă de ecuația y=-0,012+0,21x, unde y reprezintă densitatea de curent (j), exprimată în mA·cm<sup>-2</sup>, iar x reprezintă sensibilitatea electrodului exprimată în mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> cu un coeficient de corelare de 0,97.



**Figura 7.15.** a) Voltamogramele puls-diferențiale ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.

Răspunsul amperometric al electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) obținut pentru adăugarea succesivă și continuă a 4-CP 0,1 M în soluție alcalină de NaOH 0,1 M prin analiza de injecție în șarjă (BIA – batch injection analysis) la aplicarea unui potențial de +0,5 V/SCE este prezentat în figura 7.16.a. Răspunsul electrodului este liniar în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM (figura 7.16.b).





Rezultatele comparative ale detecției 4-CP prin tehnicile CV, LSV, DPV și BIA obținute din curbele de etalonare: coeficientul de corelare, limita de detecție și abaterea standard relativă (RSD) sunt prezentate în tabelul 7.3. RSD a fost determinată pentru patru ciclări succesive cu relația [192]:

$$LOD = \frac{3S_d}{b} \tag{7.1}$$

unde:  $S_d$  este abaterea standard obținută pentru 5 repetări în fond, iar b este panta dreptei de etalonare.

**Tabelul 7.3.** Parametrii analitici pentru detecția amperometrică a 4-CP în doi electroliți suport diferiți la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) folosind mai multe tehnici electrochimice.

Tehnica folosită	Domeniul de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	Coeficientul de corelare (R <sup>2</sup> )	LOD (mM)	RSD (%)
Electrolit supor	t Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M				
CV	0,1 - 0,6	0,31	0,99	0,007	3,2
LSV	0,1 - 0,6	0,22	0,99	0,010	3,2
DPV	0,1 - 0,5	0,21	0,97	0,010	3,2
Electrolit supor	t NaOH 0,1 M				
CV	0,1 - 0,5	0,24	0,99	0,006	4,3
LSV	0,1 - 0,5	0,19	0,98	0,008	4,3
DPV	0,1 - 0,5	0,10	0,97	0,014	4,3
BIA	0,1 - 0,5	0,11	0,97	0,013	4,3

Performanțele de detecție ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi pentru 4-CP în ambii electroliți suport au fost comparate, obținându-se rezultate sensibil mai bune pentru toate tehnicile folosite în electrolit suport  $Na_2SO_4$  0,1 M. În soluție alcalină (NaOH 0,1 M) a fost obținut oxidul de argint cu caracteristici catalitice mai bune, însă nu au fost înregistrate rezultate mai bune deoarece 4-CP este ușor oxidabil, iar procesul de oxidare a avut loc pe grafit. Totuși, capacitatea zeolitului de a scădea limita de detecția s-a manifestat în timpul electroanalizei, datorită proprietăților sale adsorbante.

#### Concluzii

Performanțele electrocatalitice ale acestui electrod au fost studiate prin tehnicile CV, LSV, DPV și BIA. Pentru toate aceste tehnici au fost obținute drepte de etalonare cu coeficienți buni de corelare, cu valori mai mari de 0,97. Limita de detecție obținută a variat în intervalul 0,006-0,014 mM în ambii electroliți suport, iar cea mai bună sensibilitate a fost obținută prin CV (0,31 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>). Cu toate că a avut loc formarea unor filme de polimeri neconductive, acest fenomen conducând la colmatarea electrodului în timpul oxidării 4-CP la concentrații mai mari de 0,6 mM, analizele cantitative la concentrații mai mici au putut fi efectuate fără curățarea suprafeței electrodului între determinări succesive.

## 7.1.3.3. Aplicațiile electrodului de EG-Z-Ag-Epoxi (1:2)

Pentru studierea comportamentului electrochimic al electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) în prezență de 4-CP s-a folosit voltametria ciclică. Testele de detecție au fost conduse și în acest caz în cele două tipuri de electroliți suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și respectiv NaOH 0,1 M. În electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, rezultatele pentru acest electrod au fost similare cu cele obținute în cazul electrozilor cu conținut mai mic de zeolit dopat cu argint. Din acest motiv sunt date spre exemplificare doar rezultatele obținute prin CV (figurile 7.17 și 7.19). În mediu alcalin, sensibilitatea obținută față de prezența 4-CP la potențialul peak-ului de +0,5 V/SCE a fost de 0,38 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, comparativ cu 0,24 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> obținută la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5), respectiv 0,22 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) (tabelul 7.5). Din acest motiv acest electrod a fost ales pentru efectuarea testelor în mediu alcalin și în prezența unui alt poluant prioritar din clasa clorofenolilor, anume 2,4-DCP, precum și pentru aplicații de detecție simultană. Aceste rezultate vor fi prezentate detaliat în subcapitolul 7.5.



**Figura 7.17.** Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.



**Figura 7.18.** Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,8 V/SCE.



a)



b)

**Figura 7.19.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>; b) curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,4 mM, la potențialul E=+0,5 V/SCE.

# 7.1.4. Concluzii

Performanțele electroanalitice ale electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi au fost comparate cu cele ale electrodului EG-Epoxi. Electroanaliza la electrozii EG-Z-Ag-Epoxi în mediu alcalin folosind tehnica CV a permis detectarea prezenței 4-CP la două valori ale potențialului diferite, una corespunzătoare activității electrocatalitice a grafitului expandat, iar cealaltă corespunzătoare potențialului redox al AgO. Totuși, performanțele electroanalitice, precum și sensibilitatea electrodului și limita de detecție obținute pentru 4-CP la valori ale potențialului corespunzătoare activității electrocatalitice a AgO au fost ușor mai slabe comparativ cu cele obținute la valori ale potențialului corespunzător oxidării 4-CP pe grafit expandat.

Electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) a prezentat particularități utile pentru aplicarea schemei de detecție voltametrică cu preconcentrare, în care nu a avut loc colmatarea electrodului în faza de preconcentrare. În aceste condiții s-au înregistrat o sensibilitate mai bună și o limită de detecție mai mică, acest electrod fiind așadar adecvat pentru detecția de concentrații mici de 4-CP din soluțiile apoase.

# 7.2. Aplicații de detecție a 4-CP la electrozii compoziți EG-Z-Cu-Epoxi în mediu alcalin

# 7.2.1. Mod de lucru - detalii

În contextul tezei, cercetarea a fost focalizată pe evaluarea performanțelor analitice a celor trei tipuri de electrozi compoziți grafit expandat - zeolit dopat cu cupru – epoxi (EG-Z-Cu-Epoxi) pentru detecția 4-CP, comparativ cu cele obținute la electrodul compozit grafit expandat-epoxi (EG-Epoxi). Au fost studiate activitatea electrocatalitică a cuprului și rolul zeolitului în acumularea 4-CP ca treaptă de preconcentrare la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi.

Întrucât Cu îşi exercită efectul catalitic prin oxizii de cupru pe care îi formează în mediul alcalin [183], testele de detecție au fost realizate numai în electrolit suport soluție de NaOH 0,1 M.

Comportamentul electrochimic al electrozilor EG-Z-Cu-Epoxi în prezență de 4-CP a fost studiat prin tehnicile CV și DPV. O pretratare electrochimică a fost aplicată subsecvențial prin trei ciclări repetate de la -0,5 la +1,25 V vs. SCE în electrolit suport de NaOH 0,1 M. Toate măsurătorile au fost efectuate folosind un potențiostat/galvanostat Autolab - PGSTAT 302 (Eco Chimie), controlat printr-un program GPES 4,9 și o celulă cu trei electrozi, având ca electrod de referință electrodul saturat de calomel, contraelectrodul de platină și trei electrozi de lucru EG-Z-Cu-Epoxi diferiți, cu raportul masic între EG și Z-Cu de 1:1, 1:1,5 și respectiv 1:2.

4-Clorfenolul și hidroxidul de sodiu Merck utilizați au fost de tip p.a., și au fost proaspăt preparați cu apă distilată.

Factorul de îmbunătățire a sensibilității electrodului pentru detecția 4-CP la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi a fost determinată prin aplicarea unei trepte de preconcentrare chimică înainte de analiza voltametrică. De asemenea, a fost realizată o comparare a performanțelor electroanalitice ale electrozilor modificați cu zeolit dopat cu cupru cu cele ale electrodului compozit de grafit expandat în matrice de epoxi.

## 7.2.2. Rezultate și discuții

Studii de voltametrie ciclică

În figurile 7.20, 7.22, 7.24 sunt prezentate voltamogramele ciclice înregistrate în electrolit suport de NaoH 0,1 M și în prezență de 4-CP în concentrații diferite la electrozii EG-Z-Cu-Epoxi cu rapoartele masice între EG și Z-Cu de: a) 1:1, b) 1:1,5 și c) 1:2. S-a observat că datorită prezenței Z-Cu în matricea EG-Epoxi apar modificări ale suprafeței active a electrodului în soluție alcalină. Conform așteptărilor, electrozii EG-Z-Cu-Epoxi prezintă două răspunsuri oxidative bine definite în prezența 4-CP la valori ale potențialului începând cu +0,2 V/SCE, în care sunt implicați oxizii de Cu(I) și Cu(II). Voltamogramele din figurile 7.20, 7.22, 7.24, prezintă un peak de reducere în jurul valorii de +0,32 V/SCE datorită reducerii Cu<sup>2+</sup> la Cu<sup>+</sup> [158], care scade în prezență 4-CP. Prin folosirea voltametriei ciclice nu s-au înregistrat diferențe semnificative în profilele voltametrice pentru cei trei electrozi de lucru studiați, datorită cantității mici de electrocatalizator și a distribuției neomogene în materialul compozit.

La concentrația de 0,7 mM 4-CP în hidroxid (rezultatele nu sunt prezentate), suprafața electrodului este colmatată parțial, datorită adsorbției produșilor intermediari și finali de oxidare și formarea filmului de polimeri neconductiv [112,196]. Răspunsul electrozilor pentru 4-CP (primul scan, fără curățare mecanică între adaosuri succesive de analit) în soluție apoasă alcalină, înregistrat la valori ale potențialului în jur de +0,5 V/SCE este liniar în domeniul de concentrație 0,1 – 0,5 mM, cu un coeficient de corelare bun, 0,98 pentru EG-Epoxi, respectiv de 0,99 pentru electrozii EG-Z-Cu-Epoxi (tabelul 7.4).



**Figura 7.20.** Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM, 6-0,5 mM; 7-0,6 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.



Figura 7.21. Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:1), la potențialul E=+0,5 V/SCE.



**Figura 7.22.** Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM, 6-0,5 mM; 7-0,6 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.



**Figura 7.23.** Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5), la potențialul E=+0,5 V/SCE.



**Figura 7.24.** Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM, 6-0,5 mM; 7-0,6 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>.



Figura 7.25. Curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), la potențialul E=+0,5 V/SCE.



**Figura 7.26.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM, 6-0,5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. Interior: curba de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM la potențialul E=+0,5 V/SCE.

# Studii de voltametrie puls - diferențială

O altă tehnică folosită pentru detecția 4-CP a fost DPV, care a fost exploatată în domeniul de potențial de la 0 la +0,8 V/SCE. Se pot observa două

peak-uri în jurul valorilor de +0,35 și respectiv +0,44 V/SCE, corespunzătoare oxidării electrochimice a 4-CP catalizată de oxizii de Cu(I) și Cu(II). Sensibilitatea și coeficienții de corelare obținuți la valorile corespunzătoare procesului redox a CuO (figurile 7.25, 7.26, 7.27) au fost sensibil mai mici comparativ cu cele obținute la valori ale potențialului corespunzătoare oxidării 4-CP pe grafit. Explicația ar putea fi că prin DPV nu are loc electroformarea catalizatorului, după consumul său în timpul detecției electrochimice a 4-CP. Performanțele electroanalitice ale electrozilor modificați cu zeolit dopat cu cupru sunt prezentate în tabelul 7.4, comparativ cu cele obținute la electrodul EG-Epoxi.



**Figura 7.27.** a) Voltamogramele puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1) înregistrate la potențial cuprins între OV și +0,8 V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteză de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM. Curbele de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul: b) E=+0,35 V/SCE și c) E=+0,44 V/SCE.



Figura 7.28. a) Voltamogramele puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5) înregistrate la potențial cuprins între OV şi +0,8V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM. Curbele de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM la potențialul: b) E=+0,35 V/SCE şi c) E=+0,44 V/SCE.



Figura 7.29. a) Voltamogramele puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) înregistrate la potențial cuprins între 0 V şi +0,8 V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> în prezență de 4-CP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5mM. Curbele de etalonare a 4-CP în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM, la potențialul: b) E=+0,35 V/SCE şi c) E=+0,44 V/SCE.

suport alcalin la electrozii EG-Z-Cu-Epoxi și EG-Epoxi folosind diferite tehnici.								
Tipul electrodului	Tehnica folosită	Domeniul de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM <sup>-1.</sup> .cm <sup>-2</sup> )	Coeficientul de corelare (R <sup>2</sup> )	LOD (MM)	RSD* (%)		
EG-Epoxi E = 0,5V EG-Epoxi	CV	0,1-0,5	0,24	0,98	0,006	2,8		
E = 0,42V	DPV	0,1-0,45	0,27	0,99	0,006	2,7		
EG:Z-Cu=1:1 F = 0.5V/SCF	CV	0,1 - 0,6	0,27	0,99	0,013	3,0		
EG:Z- Cu=1:1, F=0.35V	DPV	0,1 - 0,5	0,12	0,94	0,007	0,7		
EG:Z- Cu=1:1, E=0,44V	DPV	0,1 - 0,5	0,15	0,996	0,015	1,8		
EG:Z-Cu =1:1,5 E = 0,5V	CV	0,1 - 0,6	0,30	0,99	0,019	3,0		
EG:Z- Cu=1:1,5, E=0,35V	DPV	0,1 - 0,6	0,12	0,93	0,001	0,5		
EG:Z- Cu=1:1,5, E=0,44V	DPV	0,1 - 0,6	0,18	0,98	0,006	2,5		
EG:Z-Cu =1:2 E = 0,5V	CV	0,1 - 0,6	0,29	0,99	0,024	2,7		
EG:Z- Cu=1:2, E=0.35 V	DPV	0,1 - 0,5	0,10	0,92	0,005	0,3		
EG:Z- Cu=1:2, E=0,44V	DPV	0,1 - 0,5	0,13	0,98	0,006	0,2		

7.2. Aplicații de detecție a 4-CP la electrozii compoziți EG-Z-Cu-Epoxi 173

Tabelul 7.4. Parametrii analitici ai detecției amperometrice a 4-CP în electrolit

\*pentru trei repetări

În aceste condiții de lucru nu a fost înregistrată o îmbunătățire semnificativă a performanțelor electrozilor EG-Z-Cu-Epoxi față de electrodul EG-Epoxi pentru detecția 4-CP. Totuși, prezența cuprului dă un efect catalitic în oxidarea 4-CP la potențialul de +0,35 V/SCE. În scopul obținerii unui răspuns analitic mai bun pentru 4-CP au fost efectuate și în acest caz, analize în care s-a aplicat o schemă de detecție voltametrică cu preconcentrare.

#### Influența timpului de acumulare

În acest studiu au fost comparate performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5), cu cele ale electrodului EG-Epoxi în condițiile aplicării unei scheme de preconcentrare-detecție. Pentru determinarea factorului de îmbunătățire ca raport al densității de curent a peak-ului anodic la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi cu cea corespunzătoare electrodului EG-Epoxi [197], efectul timpului de acumulare asupra densității peak-urilor anodice de curent a fost investigat prin tehnica DPV. Figura 7.30 prezintă dependența semnalului util al peak-ului de curent anodic corespunzător oxidării 4-CP, precum și factorul de îmbunătățire a sensibilității electrodului pentru o concentrație de 0,1 mM 4-CP. În cazul electrodului EG-Epoxi prin aplicarea treptei de preconcentrare nu a fost înregistrată o creștere semnificativă a semnalului util, în timp ce pentru electrodul modificat cu zeolit dopat cu cupru, prin creșterea timpului de acumulare mai mult de 30 de minute, cantitatea de 4-CP la suprafața electrodului a crescut și a condus la îmbunătățirea semnalului util. Obținerea unui factor de îmbunătățire de aproximativ 6,5 demonstrează eficiența efectului de concentrare a 4-CP la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi.

Este binecunoscut faptul că cinetica procesului de acumulare depinde de natura electrodului modificat cu zeolit. Un timp de acumulare de 15 minute necesar atingerii echilibrului dă informații cu privire la un efect de difuzie a soluției în masa electrodului și poate fi atribuit porozității suprafeței electrodului [25]. În timpul realizării experimentelor, reînnoirea suprafeței electrodului folosit pentru detecția 4-CP a constat doar în curățare mecanică cu hârtie abrazivă și pulbere de alumină, fără a fi necesară regenerarea chimică.



**Figura 7.30.** Răspunsurile peak-urilor densităților de curent și factorul de îmbunătățire pentru oxidarea 0,1 mM 4-CP la cei doi electrozi în funcție de timpul de acumulare: a-electrodul EG-Epoxi, b-electrodul EG-Z-Cu-Epoxi, cfactorul de îmbunătățire. Detecția a fost realizată prin DPV în domeniul de potențial de la 0 la +0,8 V/SCE, în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), cu o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup>, la potențialul E=+0,4 V/SCE.

Performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:1,5) prin metoda detecției voltametrice cu preconcentrare au fost demonstrate prin tehnica CV (figura 7.31). Treapta de preconcentrare a permis obținerea unei curbe de etalonare liniare în domeniul de concentrație 0,1 – 0,4 mM 4-CP, obținându-se o sensibilitate de 0,56 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, o limită de detecție (6 $\mu$ M), mai mică de trei ori decât cea obținută fără preconcentrare, un coeficient de corelare mai mare de 0,99 și o deviație standard relativă de 1,09 %. Așadar acest electrod poate fi folosit pentru detecția unor concentrații mici de 4-CP din soluții apoase.



Figura 7.31. a) Voltamogramele ciclice obţinute la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi în soluţie de electrolit suport NaOH 0,1 M şi în prezenţă de 4-CP la diferite concentraţii: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; timpul de acumulare 15 minute; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare pentru rezultatele CV în domeniul de concentraţie 0,1-0,4mM 4-CP, la potenţialul E=+0,5 V/SCE.

## 7.2.3. Concluzii

Cei trei electrozi modificați cu zeolit dopat cu cupru cu rapoarte masice între grafitul expandat și zeolitul dopat cu cupru de: 1:1, 1:1,5 și 1:2 au avut un comportament electrochimic asemănător. Creșterea curentului anodic în prezență de 4-CP începe de la valoarea potențialului de +0,2 V/SCE. Colmatarea parțială a electrodului a apărut la concentrația de 4-CP 0,7 mM.

Având în vedere proprietățile de site moleculare ale zeoliților, sensibilitatea cea mai bună, precum și limita minimă de detecție au fost obținute prin aplicarea treptei de preconcentrare chimică înainte de detecția electrochimică. Factorul de îmbunătățire a sensibilității electrodului EG-Z-Cu-Epoxi de 5,13 după 15 minute, și respectiv de 6,58 după 30 minute demonstrează un efect benefic asupra concentrării 4-CP 0,1mM la suprafața electrodului.

La electrodul EG-Epoxi, preconcentrarea nu avut un efect de îmbunătățire a performanțelor electrodului.

Se poate concluziona că toți electrozii compoziți testați prezintă caracteristici utile pentru detecția voltametrică a 4-CP, printre care: rezistență mecanică, preparare simplă, sensibilitate electrochimica bună, limite de detecție scăzute, precum și reînnoire ușoară a suprafeței active a electrodului. În tabelul 7.5 sunt prezentate performanțele electroanalitice ale celor 7 electrozi compoziți testați prin diferite tehnici electrochimice și în electroliți suport diferiți.

4-CP		-						-
Potentjalul peak-ului (V/SCE)	Tipul de electrod	Electrolitul suport (0,1mM)	Tehnica folosită	Domeniul de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	Coeficientul de corelare (R <sup>2</sup> )	(MM)	RSD (%)
0,69	EG-Epoxi	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BIA	0,1-0,5	0,05	0,992	0,001	3,0
0,80	EG-Epoxi	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV	0,1-0,5	0,39	0,982	0,01	2,7
0,70	EG-Epoxi	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DPV	0,1-0,5	0,4	0,986	0,01	2,9
0,80	EG-Epoxi	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LSV	0,1-0,5	0,47	0,991	0,001	1,6
0,80	EG-Epoxi	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Preconcen- trare/ CV	0,02- 0,08	0,35	0,994	0,007	23,8
0,80	EG-Z-Ag- Epoxi (1:1)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV	0,1-0,4	0,32	0,997	0,02	1,8
0,74	EG-Z-Ag- Epoxi (1:1)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	trare/ CV	0,02- 0,08	0,79	0,992	0,001	1,8
0,80	EG-Z-Ag- Epoxi (1:1,5)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV	0,1-0,6	0,31	0,99	0,007	3,2
0,75	EG-Z-Ag Epoxi (1:1,5)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DPV	0,1-0,5	0,21	0,97	0,01	3,2
0,80	Eg-Z-Ag-	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LSV	0,1-0,6	0,22	0,99	0,01	3,2
0,80	Epoxi (1:2)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV	0,1-0,5	0,24	0,97	0,007	2,7
0,50	EG-Epoxi	NaOH	CV	0,1-0,5	0,24	0,982	0,006	2,8
0,42	EG-Epoxi	NaOH	DPV	0,1- 0,45	0,27	0,986	0,006	2,7
0,70	EG-Z-Ag- Epoxi (1:1)	NaOH	BIA	0,1-0,3	0,09	0,987	0,01	2,7
0,50	EG-Z-Ag- Epoxi (1:1)	NaOH	CV	0,1-0,5	0,22	0,983	0,01	2,4
0,70	EG-Z-Ag- Epoxi (1:1)	NaOH	CV	0,1-0,5	0,19	0,742	0,05	5,0
0,50	Eg-Z-Ag- Epoxi (1:1,5)	NaOH	BIA	0,1-0,5	0,11	0,97	0,013	4,3
0,50	Egozi (1:1,5)	NaOH	CV	0,1-0,5	0,24	0,99	0,006	4,3
0,50	Egozi (1:1,5)	NaOH	DPV	0,1-0,5	0,1	0,97	0,014	4,3
0,70	Egozi (1:1,5)	NaOH	LSV	0,1-0,5	0,19	0,98	0,008	4,3
0,50	Epoxi (1:2)	NaOH	CV	0,1-0,4	0,38	0,997	0,003	2,3

7.2. Aplicații de detecție a 4-CP la electrozii compoziți EG-Z-Cu-Epoxi 177

Tabelul 7.5. Performanțele electroanalitice ale electrozilor compoziți pentru detecția

\_\_\_\_

Potențialul peak- ului (V/SCE)	Tipul de electrod	Electrolitul suport (0,1mM)	Tehnica folosită	Domeniul de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	Coeficientul de corelare (R <sup>2</sup> )	(Mm)	RSD (%)
0,50	EG-Z-Cu- Epoxi (1:1)	NaOH	cv	0,1-0,6	0,27	0,99	0,013	3,0
0.35	EG-Z-Cu- Epoxi (1:1)	NaOH	DPV	0.1-0.5	0.12	0.94	0.007	0.7
0,44	EG-Z-Cu- Epoxi (1:1)	NaOH	DPV	0,1-0,5	0,15	0,996	0,015	1,8
0,50	EG-Z-Cu- Epoxi (1:1,5)	NaOH	CV	0,1-0,6	0,3	0,99	0,019	3,0
0,35	EG-Z-Cu- Epoxi (1:1,5)	NaOH	DPV	0,1-0,6	0,12	0,93	0,001	0,5
0,44	EG-Z-Cu- Epoxi (1:1,5)	NaOH	DPV	0,1-0,6	0,18	0,98	0,006	2,5
0,50	EG-Z-Cu- Epoxi (1:1,5)	NaOH	Preconcen- trare/ CV	0,1-0,4	0,56	0,991	0,019	1,1
0,50	EG-Z-Cu- Epoxi (1:2)	NaOH	CV	0,1-0,6	0,29	0,99	0,024	2,7
0,35	EG-Z-Cu- Epoxi (1:2)	NaOH	DPV	0,1-0,5	0,1	0,92	0,005	0,3
0,44	EG-Z-Cu- Epoxi (1:2)	NaOH	DPV	0,1-0,5	0,13	0,98	0,006	0,2

178 Aplicații ale electrozilor compoziți pe bază de carbon în electroanaliză - 7
# 7.3. Detecția electrochimică a ureei în mediu alcalin

# 7.3.1. Introducere

Detecția ureei este esențială pentru un număr de aplicații, printre care diagnosticările clinice, procesarea alimentelor, lucrări agricole și protecția mediului [198-202]. Datorită dezvoltării foarte rapide a industriei și a activităților agricole, prezența ureei în apă este în creștere. De asemenea, cantități foarte mari de uree sunt prezente în apele menajere orășenești, deoarece aproximativ 80% din azotul prezent în urina proaspătă se transformă în uree [203]. Până în prezent au fost dezvoltate mai multe procedee analitice pentru analiza ureei în probe de soluții apoase. Majoritatea acestor investigații asupra determinării ureei au fost bazate pe măsurarea modificărilor concentrației amoniului eliberat în timpul hidrolizei enzimatice a ureei. Sunt cunoscute mai multe proceduri analitice bazate pe metode optice [204,205] și tehnici electrochimice. În general, testarea ureei prin tehnici electrochimice implică utilizarea electrozilor modificați cu enzime prin metode potențiometrice și amperometrice [198,200,201]. Totuși, detecția amperometrică neenzimatică a ureei în soluții apoase la electrodul de glassy carbon modificat cu film poli(Ni-ciclam) a fost raportată de Ferrer [199].

Electrozii modificați cu zeoliți pot fi utilizați ca senzori electrochimici, având în vedere proprietățile zeoliților precum: capacitatea de schimb ionic, selectivitatea moleculară și reactivitatea asistată de catalizator. Mai mult, zeoliții dopați cu ioni metalici permit exploatarea capacității de schimb ionic a zeolitului pentru dezvoltarea senzorilor electrochimici pentru detecția speciilor neelectroactive anorganice și organice [25,78]. De asemenea, electrocatalizatorii pe suport de zeolit pot fi exploatați în scopul îmbunătățirii performanțelor senzorilor analitici. Pentru detecția electrochimică a ureei, clinoptilolitul a fost utilizat la obținerea biosenzorilor prin legarea covalentă a enzimelor de suprafața membranei ion-selective realizată dintr-o matrice zeolit-polimer [83]. În această situație, strategia electrochimică s-a bazat pe afinitatea clinoptilolitului pentru ionii amoniu, în scopul determinării ureei folosind urează. Dezavantajul principal al senzorilor de amoniu a fost timpul lung de răspuns și stabilitatea limitată a stratului de urează.

#### 7.3.2. Mod de lucru - detalii

În cadrul tezei, studiul pentru detecția ureei s-a efectuat la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi cu raportul masic între EG și Z-Ag de 1 :2. A fost investigată oxidarea electrochimică catalitică a ureei pe electrodul compozit. Parametrii cinetici pentru transferul heterogen de electroni la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (constanta de viteza și coeficientul de transfer de sarcină) au fost estimați folosind tratamentul Laviron [206]. A fost testată activitatea electrocatalitică a electrodului pentru oxidarea ureei prin tehnicile: CV, LSV, DPV, SWV și CA. Înainte de folosire, electrodul a fost supus unei pretratări electrochimice prin trei scanări ciclice repetate în intervalul de potențial de la -0,5 V la +1,25 V/SCE în electrolit suport NaOH 0,1 M. Dintre metodele de testare electrochimică, DPV este o tehnică pulsată, dependentă de parametrii de lucru stabiliți, care au fost: o viteză de scanare de 25 mVs<sup>-1</sup>, o modificare a pulsului în amplitudine de 50 mV și o durată de 50 ms la intervale de 200 ms. SWV este o altă tehnică pulsată folosită în studiu, iar parametrii aplicați au fost: frecvența de 10 Hz, amplitudinea de 0,45 mV și viteza de scanare de 50 mVs<sup>-1</sup>.

Influența timpului de acumulare a fost studiată la potențialul de circuit deschis (open circuit potențial - OCP) în soluție de analit, electrodul a fost îndepărtat din soluție, clătit cu apă distilată și apoi imersat în celula de detecție pentru înregistrarea curbei voltametrice. Regenerarea s-a realizat prin curățare mecanică și pretratare electrochimică (descrise anterior).

Soluția standard de uree și cea de hidroxid de sodiu au fost preparate din reactiv p.a. (Merck) în apă distilată.

#### 7.3.3. Rezultate și discuții

#### Comportarea voltametrică

Figura 7.32. prezintă un detaliu al voltamogramelor ciclice înregistrate prin patru scanări repetate la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport de NaOH 0,1 M. Poate fi observat că electrodul compozit de grafit expandat modificat cu zeolit clinoptilolitic românesc conținând cantități mici de cationi Ag<sup>+</sup> distribuiți haotic în structura zeolitului prezintă un comportament complex datorită prezenței mai multor specii distincte electrochimice. Partea anodică a voltamogramelor este caracterizată de apariția peak-urilor anodice corespunzătoare electroformării speciilor complexe solubile de  $[Ag(OH)_2]^-$  (umărul primului peak), electroformarea Ag<sub>2</sub>O (peak-ul al doilea) și formarea AgO (peak-ul al treilea) [128,131]. Partea catodică a voltamogramelor ciclice este caracterizată de apariția peak-urilor catodice corespunzătoare electroreducerii AgO la Ag<sub>2</sub>O, reducerea Ag<sup>+</sup> localizat în diferite zone ale zeolitului [26]. Trebuie remarcată însă stabilitatea foarte bună a curentului anodic, în timp ce curentul catodic este stabil numai după reducerea speciilor de Ag<sup>+</sup>.



**Figura 7.32.** Detaliu al voltamogramelor ciclice ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M, domeniul de potențial între -0,5 și +1,25 V/SCE, viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>; 1-4: prima voltamogramă, respectiv repetarea a patra.

Investigarea efectului vitezei de scanare asupra peak-urilor de curent și potențialelor corespunzătoare cuplului redox AgO/Ag<sub>2</sub>O s-a realizat în soluție electrolit suport NaOH 0,1 M, iar voltamogramele obținute sunt prezentate în figura 7.33.



Figura 7.33. Voltamogramele ciclice obţinute la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi în soluţie de NaOH 0,1 M; suprafaţă preformată prin curăţire şi 3 scanări preliminare; viteza de scanare: 1-0,1 V/s; 2-0,2 V/s; 3-0,3V/s; 4-0,4 V/s; 5-0,6 V/s; 6-0,8 V/s; 7-1 V/s; domeniul de potenţial între +0,4 şi +0,8 V/SCE.



b)



**Figura 7.34.** a) Dependența Ep de logaritmul vitezei de scanare; b) dependența liniară a potențialelor peak-urilor anodice și catodice cu logaritmul vitezei de scanare pentru vitezele: 0,4-1 V/s; c) dependența densității de curent de radicalul vitezei de scanare.



Dependenţa liniară a peak-urilor de curent de viteza de scanare şi radicalul vitezei de scanare (figura 7.34) arată ca procesul a fost controlat în general de treapta de difuzie, iar neexistenţa ordonatei la origine sugerează că paşii de adsorbţie şi interacţiunile la suprafaţă au fost neglijabile. De asemenea, din variaţia potenţialelor peak-urilor cu viteza de scanare, folosind tratamentul propus de Laviron [206], parametrii cinetici pentru transferul heterogen de electroni la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi a fost determinat în relaţie cu cuplul redox al oxizilor Ag(II) şi Ag(I). Luând în considerare o viteză de scanare mai mare de 300 mVs<sup>-1</sup>, diferenţa dintre peak-ul anodic şi cel catodic a fost mai mare de 200 mV, iar valoarea  $\Delta E = Ep-E^{\circ'}$  a fost proporţională cu logaritmul vitezei de scanare. De asemenea au fost determinate coeficientul de transfer de sarcină ( $\alpha$ ) şi constanta vitezei de transfer de sarcină aparent (k<sub>s</sub>) pentru transferul de electroni între electrod şi filmul de oxizi de la suprafaţa electrodului. Figura 7.34 prezintă dependenţa Ep de logaritmul vitezei de scanare. Din reprezentarea grafică Ep=f(logv) s-au obţinut două drepte cu panta egală cu 2,3RT/(anF pentru peak-ul catodic şi 2,3RT/(1-\alpha)nF pentru cel anodic. Din acest grafic şi din ecuația :

$$\log k_{\rm S} = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha) \log \alpha - \log(RT / nFv) - \alpha(1-\alpha)nF\Delta Ep / 2.3RT$$
(7.2)

la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi în prezență de NaOH 0,1 M pentru cuplul AgO/Ag<sub>2</sub>O au fost determinate valorile pentru  $\alpha$  ca fiind 0,42, iar pentru k<sub>s</sub> de 0,36 s<sup>-1</sup>.

În figura 7.35 sunt ilustrate o serie de voltamograme ciclice obținute în intervalul de concentrație 0,1 mM – 2,6 mM pentru soluții standard de uree, corespunzătoare curbelor 1-13. Peak-urile de curent anodic corespunzătoare formării AgO au crescut liniar progresiv cu concentrația ureei. De asemenea, peak-urile de curent catodic înregistrate în jurul valorilor 0 și +0,2 V/SCE au crescut cu concentrația ureei, dar intensitatea curentului în acest interval de potențial nu a fost analizată datorită instabilității manifestate la ciclările efectuate în absența ureei (Figura 7.32). Se constată de asemenea apariția unui peak neașteptat și neobișnuit de oxidare, imediat după reducerea AgO la  $Ag_2O$  pe curba inversă a scanării în sensul catodic, care crește de asemenea liniar cu concentrația ureei.



**Figura 7.35.** Voltamogramele ciclice ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH (1) și în prezența diferitelor concentrații de uree: 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,6 mM; 7-0,8 mM; 8-1 mM; 9-1,2 mM; 10-1,4 mM; 11-1,8 mM; 12-2,2 mM; 13-2,6 mM, viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>; domeniul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE.

Curentul anodic înregistrat la +0,68 V/SCE depinde liniar de concentrația de uree în domeniul de concentrație 0,1-2,6 mM, cu o sensibilitate de 0,17 mA·mM<sup>-</sup> <sup>1</sup>·cm<sup>-2</sup>. De asemenea, în aceleași condiții, curentul înregistrat pe direcția de întoarcere la un potențial în jur de +0,55 V/SCE a prezentat o sensibilitate mai bună, anume 0,22 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Pentru ambele valori ale potențialului au fost obținute drepte de etalonare ale peak-urilor de curent în funcție de concentrație, cu coeficienți de corelare de peste 0,99. În prezența concentrațiilor diferite de uree au fost obținute dependențe liniare pe ambele sensuri de scanare. De exemplu, în figura 7.36 sunt prezentate voltamogramele scanării liniare obținute pe sensul invers de scanare (între +1,25 și -0,5V/SCE), fiind înregistrată o dependență neliniară a înălțimii peak-ului de curent cu concentrația ureei (figura 7.37). Această comportare neașteptată poate fi rezultatul îndepărtării continue a straturilor de Ag<sub>2</sub>O de la suprafață, în prezență de amoniu ca un produs al hidrolizei catalitice a ureei cu formarea unui complex solubil de diaminoargint (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, acesta permițând producerea oxidării astfel încât electrodul să nu fie oxidat în profunzime [132].

Voltamogramele ciclice din figura 7.38 prezintă rezultatele comparative în prezența ureei și a ionilor de amoniu, iar similaritatea comportamentului prin creșterea peak-ului secundar de oxidare susține această afirmație.



**Figura 7.36.** Voltamogramele scanărilor liniare ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M (1) și în prezență de uree la diferite concentrații: 2-0,5 mM; 3-1 mM; 4-2 mM; 5-3 mM; 6-4 mM, viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>; domeniul de potențial de la +1,25 la -0,5 V/SCE (săgeata indică sensul scanării).



**Figura 7.37**. Dependența semnalului voltametric de concentrația de uree înregistrată prin LSV, la potențialul E=+0,55 V/SCE.



**Figura 7.38.** Voltamogramele ciclice ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi în electrolit suport NaOH 0,1 M (1), în prezență de 0,8 mM uree (2) și în prezență de 0,2 mM amoniu (3).

# Detecția voltametrică/amperometrică electrocatalitică a ureei

În figura 7.39 sunt prezentate rezultatele obținute prin DPV la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi în NaOH 0,1 M și în prezență de uree la concentrații diferite, iar variația peak-urilor voltametrice cu concentrația de uree este redată în figura 7.40. Parametrii electroanalitici pentru domeniile de concentrație în care dependența a fost una liniară sunt prezentate în tabelul 7.6. Trebuie menționat că semnalele analitice au fost înregistrate după o condiționare preliminară a electrodului la valoarea potențialului de +1,25 V/SCE pentru 30 secunde, în prezența ureei. Fără precondiționare nu a apărut nici un semnal analitic, aspect care confirmă faptul că semnalul corespunde complexului solubil diaminoargint.



**Figura 7.39.** Voltamogramele puls diferențiale înregistrate la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi cu o viteză de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> între 0 și +1 V vs. SCE în electrolit suport de NaOH 0,1 M (1) și în prezența concentrațiilor diferite de uree: 2-13: 0,2 mM -2,4 mM, pasul de creștere a concentrației de uree de 0,2 mM.



**Figura 7.40.** Dependența semnalului voltametric obținut prin DPV de concentrația de uree, la potențialul E=+0,38 V/SCE.

Experimentele DPV arată că peak-urile corespunzătoare electroformării speciilor complexe solubile  $[Ag(OH)_2]^-$  și electroformării  $Ag_2O$  sunt influențate de creșterea concentrației de uree. Acesta poate fi rezultatul adsorbției competitive între amoniu

și ionii hidroxil, sau o schimbare în mecanism. Ambele peak-uri rezultă din formarea complexului solubil între speciile de amoniu și argint.

Rezultate similare au fost obținute prin utilizarea voltametriei cu undă rectangulară. În figura 7.41 sunt prezentate voltamogramele înregistrate pentru concentrații diferite de uree. Nu a fost obținută o creștere liniară a semnalului amperomeric cu concentrația de uree pe tot domeniul de concentrații studiat. Trebuie însă menționat faptul că forma voltamogramelor cu undă rectangulară este diferită față de cea a voltamogramelor puls-diferențiale, iar electroformarea prezumtivă a complexului solubil [Ag(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> nu a fost evidențiată prin SWV.





Figura 7.41. a) Voltamogramele cu undă rectangulară înregistrate la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi cu o viteză de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> între 0 și +1 V/SCE în electrolit suport NaOH 0,1 M (1) și în prezentă de uree la concentrații diferite: 2-9: 0,2 mM -1,6 mM, pasul de creștere a concentrației de uree de 0,2 mM; b) Dependenta semnalului voltametric cu undă rectangulară de concentrația de uree, la potentialul E=+0,41 V/SCE.

a)



Măsurătorile amperometrice în şarjă la potențial aplicat constant de +0,55 V/SCE, demonstrează că electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi se comportă ca un senzor amperometric pentru detecția ureei. Un exemplu tipic de răspuns amperometric la adiții succesive de 0,4 mM uree sunt prezentate în figura 7.42. Când concentrația de uree este mai mare de 1,4 mM, s-a observat tendința de aplatizare a răspunsului, ca o "saturație catalitică", prezentând o caracteristică în concordanță formală cu mecanismul cinetic catalitic Michaelis-Menten. Parametrii cinetici pot fi obținuți din versiunea electrochimică a ecuației Lineweaver-Burk [207]. Constanta de tip Michaelis-Menten aparentă, K'<sub>M</sub>, precum şi I<sub>max</sub> au fost determinate din analiza pantei dreptei obținute prin dependența intensității curentului înregistrat la 50 secunde de concentrația ureei. Valoarea K'<sub>M</sub> pentru electrodul EG-Z-Ag-Epoxi a fost 1,6 mM, iar I<sub>max</sub>=0,05 mA. De asemenea, sensibilitatea calculată ca raportul  $I_{max}/K'_M$ 



**Figura 7.42.** Răspunsul cronoamperometric la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi înregistrat la +0,55 V/SCE, prin adaosuri succesive de uree 0,4 mM (1-electrolit suport NaOH 0,1 M; 2-8: 0,4 mM-2,8 mM uree).



**Figura 7.43.** Curba de etalonare la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi pentru adăugări succesive de uree 0,4 mM în NaOH 0,1 M; potențialul aplicat +0,55 V/SCE, valoarea potențialului de condiționare +1,25 V/SCE timp de 30 secunde. Interior: reprezentarea grafică Lineweaver Burke.

În aceste condiții de lucru, au fost determinate performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) pentru determinarea ureei. Pe baza proprietăților adsorbante ale clinoptilolitului pentru uree [208], experimentele efectuate în continuare au fost conduse prin aplicarea unei scheme de detecție voltametrică cu preconcentrare, pentru a obține performanțe electroanalitice mai bune pentru detecția ureei.

# Influența timpului de acumulare

Pentru electrodul EG-Z-Ag-Epoxi timpul de acumulare este foarte important în schema de detecție voltametrică cu preconcentrare, deoarece acesta poate influența gradul de adsorbție la suprafața electrodului. Un rol important care poate fi jucat de zeolit este disponibilitatea lui de a concentra speciile în structura sa poroasă [133]. Aceasta va crește numărul speciilor disponibile pentru reacție. Pentru determinarea factorului de îmbunătățire, definit ca raport între peak-ul de curent după și înainte de procesul de sorbție, a fost investigat folosind tehnica DPV efectul timpului de acumulare asupra densităților de curent anodic ale peak-urilor. Figura 7.44 prezintă dependența semnalului util corespunzător determinării ureei de concentrație 0,4 mM și a factorului de îmbunătățire de timpul de acumulare. Prin creșterea timpului de acumulare peste 15 minute, a crescut cantitatea de uree la suprafața electrodului, ceea ce a condus la creșterea semnalului util. Obținerea unui factor de îmbunătățire în jur de 3, relevă efectul preconcentrării ureei la electrodul EG-Z-Aq-Epoxi. Este cunoscut faptul că cinetica procesului de acumulare depinde de natura electrodului modificat cu zeolit. Timpul de acumulare de 15 minute necesar atingerii echilibrului dă informații cu privire la efectul difuziei soluției în masa electrodului, care se poate datora porozității suprafeței electrodului [25]. În tabelul 7.6 sunt redate performanțele electroanalitice obținute prin folosirea schemei preconcentrare - detecție utilizând tehnica voltametrie puls diferențială.



**Figura 7.44.** Răspunsurile densității de curent a peak-ului și factorul de îmbunătățire pentru oxidarea 0,4 mM uree la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi, ca funcție de timpul de acumulare, având scăzută densitatea curentului de fond. Detecția s-a realizat în electrolit suport NaOH 0,1 M prin DPV, la potențialul E=+0,38V/SCE.

Parametrii caracteristici corespunzători dependențelor liniare dintre curent și concentrația de uree, condițiile de lucru și tehnicile aplicate în situații diferite sunt prezentate în tabelul 7.6. Sensibilitățile și coeficienții de corelare buni au fost atribuiți condițiilor electrochimice corespunzătoare.

Potențialul	Tehnica folosită	Sensibilitatea	Coeficientul de				
peak-ului		(mA∙mM⁻¹)	corelare (R <sup>2</sup> )				
+0,68	CV	0,033	0,994				
+0,55*	CV	0,044	0,993				
+0,41	SWV	0,058	0,990				
+0,38	DPV	0,044	0,991				
+0,55	CA	0,030	0,999				
+0,38	Preconcentrare/DPV	0,065	0,990				

**Tabelul 7.6.** Performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) pentru detecția ureei în domeniul de concentrație de 0,2-1,4 mM.

\*înregistrată pe sensul invers al voltamogramei ciclice.

# 7.3.4. Concluzii

Electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) preparat cu tuf vulcanic zeolitic natural autohton a prezentat o comportare complexă în electrolit suport NaOH 0,1 M, fiind implicate mai multe specii distincte electrochimice, dar interesul în detecție fiind dat de cuplul redox AgO/Ag<sub>2</sub>O. Viteza de transfer de sarcină aparent moderată la interfaţa electrodului modificat corelată cu caracteristicile structurale particulare ale zeolitului modificat cu argint, sugerează mecanismul de transfer de sarcină bazat parţial pe transferul de electroni mediat la suprafaţă, în domeniul de potenţial corespunzător formării celor tipuri de oxizi de argint [26].

Electrodul studiat prezintă un efect electrocatalitic prin intermediul cuplului redox AgO/Ag<sub>2</sub>O pentru oxidarea ureei, permiţând determinarea acesteia în soluţie apoasă. Din rezultatele obţinute prin toate tehnicile folosite, anume: CV, LSV, DPV, SWV şi CA se presupune că mecanismul determinării ureei la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi în NaOH 0,1 M este rezultatul îndepărtării continue a straturilor de Ag<sub>2</sub>O de la suprafaţă în prezenţa amoniului, ca produs al hidrolizei catalitice a ureei cu formarea complexului solubil de diaminoargint,  $(Ag(NH_3)_2)^+$ .

Sensibilitatea electroanalitică pentru determinarea ureei la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi s-a situat în domeniul 0,15 - 0,33 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> în funcție de tehnica folosită.

Prin aplicarea unei trepte de preconcentrare înainte de cuantificarea voltametrică/amperometrică a fost obținută o creștere moderată a sensibilității electroanalitice pentru determinarea ureei la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi.

# 7.4. Detecția electrochimică a glucozei în mediu alcalin

# 7.4.1. Introducere

În ultimii ani, dezvoltarea metodei de detecție electrochimică a glucozei a atras o atenție considerabilă [167-185], astfel că detecția amperometrică a glucozei pe diferite materiale de electrod, ca de exemplu Au, Pt, Ni, Cu și electrozi modificați continuă să fie de mare interes deoarece toate aceste materiale pot fi folosite în sisteme de detecție [125, 167-185]. Detecția voltametrică sau amperometrică a glucozei devine avantajoasă deoarece nu are grupări cromofore sau fluorescente potrivite pentru metodele spectrofotometrice convenționale [176].

În acest fel, selectarea materialelor de electrod care prezintă o activitate electrocatalitică anodică cât și exploatarea lor controlată pentru detecția amperometrică a glucozei în mediu apos a constituit și constituie o direcție de cercetare importantă [167-185]. În mod uzual, cei mai obișnuiți electrozi folosiți pentru detecția amperometrică a glucozei în mediu alcalin sunt electrozii de platină și de aur [159,176]. De asemenea, rezultate bune în detecția glucozei s-au obținut și prin aplicarea electrozilor de cupru în mediu alcalin [183]. În acest context, studiul ce face obiectul prezentei părți experimentale a tezei a fost direcționat spre utilizarea electrodului compozit de grafit expandat modificat cu zeolit dopat cu cupru, EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), ca electrod de lucru pentru detecția amperometrică a glucozei. Acest analit a fost ales ca specie electrochimic activă, din clasa carbohidraților.

# 7.4.2. Mod de lucru - detalii

Studierea comportării electrochimice a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi în soluție alcalină de NaOH 0,1 M și în prezență de glucoză a fost realizată prin voltametrie ciclică și voltametrie puls-diferențială. La alegerea electrolitului suport s-a avut în vedere că glucoză poate fi oxidată la suprafața electrodului având în compoziția lui cupru în soluții puternic alcaline [183], condiții care favorizează un proces electrocatalitic mediat cu implicarea speciilor Cu (I) și Cu (II).

Curăţarea electrodului s-a făcut mecanic cu hârtie abrazivă și cu pulbere de alumină umectată cu apă distilată. Pulberea de alumină a fost apoi îndepărtată prin spălarea atentă cu apă bidistilată. Electrodului astfel pregătit i-a fost aplicat un pretratament electrochimic constând în cinci ciclări repetate în domeniul de potențial cuprins între 0 V și +1,25 V/SCE. Parametrii folosiți pentru DPV au fost : viteza de scanare de 50 mVs<sup>-1</sup>, modificarea pulsului în amplitudine de 50 mV și durata de 50 ms la intervale de 200 ms.

# 7.4.3. Rezultate și discuții

Prin utilizarea electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) cu conținutul cel mai mare de cupru dintre electrozii testați în cadrul tezei, ca detector amperometric în prezență de carbohidrați, cu reprezentantul caracteristic glucoză, s-au urmărit doua aspecte: aplicațiile pentru detecție ale acestui tip de electrod, precum și influența timpului de acumulare ca treaptă de preconcentrare asupra detecției glucozei.

#### Studii de voltametrie ciclică

Studierea efectului vitezei de scanare asupra peak-urilor de curent şi potențialelor corespunzătoare cuplurilor redox Cu/Cu(I) şi Cu(I)/Cu(II) s-a realizat în soluție electrolit suport NaOH 0,1 M, în prezență de glucoză 2 mM.



**Figura 7.45.** Voltamogramele ciclice obţinute la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi în soluție de electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 2 mM glucoză la diferite viteze de scanare: 1-0,01 Vs<sup>-1</sup>, 2-0,02 Vs<sup>-1</sup>; 3-0,03 Vs<sup>-1</sup>; 4-0,04 Vs<sup>-1</sup>; 5-0,05 Vs<sup>-1</sup>; 6-0,06 Vs<sup>-1</sup>; 7-0,07 Vs<sup>-1</sup>; 8-0,08 Vs<sup>-1</sup>; 9-0,09 Vs<sup>-1</sup>; 10-0,1 Vs<sup>-1</sup>; 11-0,15 Vs<sup>-1</sup>; 12-0,2 Vs<sup>-1</sup> în domeniul de potențial de la 0 la +1.25 V/SCE.

Comportarea Cu și a electrozilor modificați care conțin cupru a fost studiată și raportată în literatura de specialitate [78,134,135,154,209,210].

Rezultatele obținute prin CV și prezentate în figura 7.45 (CV în NaOH 0,1 M și două concentrații de glucoză: 4 și 9 mM) sunt în concordanță cu cele obținute de Cataldi [209].



b)

**Figura 7.46** Variația înălțimii peak-urilor de curent anodic funcție de  $v^{1/2}$  la a) Ep<sub>1</sub>,a =+0,6 V/SCE; b) Ep<sub>2</sub>,a =+1,0 V/SCE; interior: dependența liniară a variației înălțimii peak-ului de curent anodic funcție de  $v^{1/2}$  (Ep,a =+1,0 V/SCE) la vitezele de scanare: 0,02-0,2 Vs<sup>-1</sup>.

Pentru nici unul din cele două peak-uri anodice nu a existat o dependență liniară a înălțimii acestora cu viteza de scanare, fapt care arată că în această situație treapta de difuzie nu controlează procesul de oxidare pentru tot domeniul vitezei de scanare studiat. Totuși la peak-ul înregistrat la 1 V a existat o dependență liniară pentru

vitezele de scanare 0,02-0,2 V/s. Ordonata la origine sugerează că procesele de adsorbție și/sau reacțiile specifice de suprafață nu pot fi neglijate. Se poate considera că peak-ul de pe ramura catodică a voltamogramelor (figura 7.45) reflectă un curent de reducere care poate fi atribuit tranziției Cu (II) la Cu (I) în asociere posibilă și cu procesul de reducere al speciilor generate la oxidarea glucozei sau a unor specii de cupru solubile [28]. De fapt, în prezența glucozei peak-ul catodic este sensibil deplasat la un potențial mai negativ față de poziția peak-ului catodic înregistrat în electrolit suport.



**Figura 7.47.** Variația înălțimii peak-ului de curent catodic funcție de  $v^{1/2}$  la Ep,c =+0,3 V/SCE.

## Detecția glucozei

Procesul global de oxidare al glucozei poate fi mediat în mod complex de speciile Cu (I), Cu (II) în domeniul de potențial cuprins între 0 și +1,25 V/SCE. În Figura 7.48 se prezintă voltamogramele ciclice pentru electrodul EG-Z-Cu-Epoxi obținute în soluție NaOH 0,1 M și în prezență de glucoză în domeniul de concentrație 1-9 mM. Se remarcă apariția a doua peak-uri : primul la +0,57 V/SCE, iar cel de-al doilea la +1 V/SCE. La potențialul mai pozitiv dependența curentului de concentrația analitului este liniară pe tot domeniul de concentrație studiat, în timp ce la potențialul de +0,57 V/SCE dependența liniară se menține până la concentrația de 4 mM glucoză. Pentru concentrații mai ridicate de glucoză la acest potențial a rezultat o limitare a răspunsului amperometric, atribuită colmatării electrodului.



**Figura 7.48.** a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM; 6-5 mM; 7-6 mM; 8-7 mM; 9-8 mM; 10-9 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. Curbele de etalonare ale glucozei în domeniul de concentrație 1-9 mM la potențialul de oxidare: b) E=+1 V/SCE și c) E=+0,57 V/SCE.



b)

**Figura 7.49.** a) Voltamograme puls diferențiale ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) înregistrate la potențial cuprins între 0V și +1,25 V vs. SCE în soluție alcalină (NaOH 0,1 M), la o viteza de scanare de 0,05 Vs<sup>-1</sup> în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM; 6-5mM; 7-6mM; 8-7mM. b) Curba de etalonare a glucozei în domeniul de concentrație 1-7 mM la potențialul de oxidare E=+0,88 V/SCE. Interior: dependența liniară în intervalul de concentrație 1-5 mM glucoză.



**Figura 7.50.** a) Răspunsul cronoamperometric obținut la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) pentru adiții succesive de 1 mM glucoză în soluție electrolit suport de NaOH 0,1 M; potențialul de lucru: E=+0,9 V/SCE. b) Curba de etalonare a curentului înregistrat după 50 secunde în funcție de concentrația de glucoză în domeniul de concentrație 1-7 mM.

Răspunsul amperometric al electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) obținut pentru adăugarea succesivă și continuă a 1mM glucoză în soluție alcalină de NaOH 0,1 M în cazul utilizării metodei BIA la aplicarea unui potențial de 0,9 V/SCE este prezentat în figura 7.50.a. Răspunsul amperometric este liniar în domeniul de concentrație 1-7 mM (figura 7.50.b), neapărând fenomenul de colmatare a electrodului. Prin folosirea

tehnicii SWV în schimb, colmatarea parțială a electrodului apare la concentrația de 4 mM glucoză.



Figura 7.51. a) Voltamogramele cu undă pătrata ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M şi în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. Curbele de etalonare ale glucozei în domeniul de concentrație 1-4 mM, la potențialul: b) E=+0,78 V/SCE și c) E=+1,12 V/SCE.

Pe baza rezultatelor obținute, în special prin apariția celui de-al doilea peak de oxidare la potențiale mai pozitive, și prin analogie cu date din literatură [209], mecanismul oxidării glucozei care implică și cuplul redox Cu(III)/Cu(II) nu poate fi văzut ca un proces electrochimic mediat simplu. Activitatea electrocatalitică a electrozilor pe bază de cupru în soluții alcaline implică radicalii hidroxil adsorbiți  $(HO^{\bullet})_{ads.}$ . Aceste specii cu reactivitate foarte mare, generate prin descărcarea anodică a ionului hidroxid la site-urile oxidului de cupru (II) reprezintă un produs intermediar al descărcării oxigenului. Astfel, în procesul electrocatalitic sursa atomilor de O transferați produșilor de oxidare o constituie probabil speciile labile de  $(HO^{\bullet})_{ads.}$ .

#### Influența timpului de acumulare

În acest studiu au fost comparate performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) pentru detecția glucozei în soluție alcalină de NaOH 0,1 M prin aplicarea schemei preconcentrare-detecție, cu cele obținute prin detecție directă (tabelul 7.7).

Pentru determinarea factorului de îmbunătățire, definit ca raport între peakul de curent după și înainte de procesul de sorbție, a fost investigat efectul timpului de acumulare asupra densităților de curent anodic ale peak-urilor folosind tehnica DPV. În cazul electrodului EG-Z-Cu-Epoxi prin aplicarea treptei de preconcentrare în prezență de glucoză nu a fost înregistrată o creștere semnificativă a semnalului util, în condiții identice cu cele aplicate fără treaptă de preconcentrare. Factorul de îmbunătățire de 1,14 obținut, demonstrează practic absența efectului de concentrare a glucozei la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi. Așadar în cazul acestui tip de analit nu se justifică aplicarea unei scheme preconcentrare-detecție.



Figura 7.52. a) Voltamogramele puls diferențiale obținute în soluție de electrolit suport NaOH 0,1 M şi în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-2 mM; 3-3 mM; 4-4 mM; 5-5 mM, la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi cu treapta de preconcentrare; timpul de acumulare 10 minute; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>, scan 1. Curbele de etalonare pentru rezultatele DPV în domeniul de concentrație 0-5 mM glucoză, la potențialul : b) E=+0,88 V/SCE şi c) E=+0,57 V/SCE.



Figura 7.53. Voltamogramele ciclice obținute în soluție de electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de glucoză la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-2 mM; 3-3 mM; 4-4 mM; 5-5 mM; la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi cu treaptă de preconcentrare; timpul de acumulare 10 minute; viteza de scanare 0,05 Vs<sup>-1</sup>, scan 4. b) Curba de etalonare pentru rezultatele DPV în domeniul de concentrație 0-5 mM glucoză, la potențialul E=+0,88 V/SCE.

Reproductibilitatea electrodului s-a testat prin efectuarea de repetări succesive în soluție alcalină și în prezență de glucoză. Pe baza rezultatelor obținute (figurile 7.52 și 7.53) se poate spune că electrodul prezintă o reproductibilitate bună pentru aplicații de detecția glucozei. De asemenea, rezultatele comparative obținute pentru prima și respectiv a patra scanare în domeniul de potențial corespunzător oxidării Cu la Cu(I) și Cu(I) la Cu(II) sugerează că în prima fază glucoza se adsoarbe pe/la site-urile oxidului de Cu(I) și Cu(II), după care are loc procesul de oxidare (Figura 7.52). Prin repetări succesive, când decurge procesul de oxidare, peak-urile corespunzătoare oxizilor devin din nou vizibile (figura 7.53).

		2				
Potențialul peak-ului (V/SCE)	Tehnica folosită	Domeniul de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	Coeficientul de corelare (R <sup>2</sup> )	(MM)	RSD (%)
+1,00	CV	1-9	0,42	0,997	0,37	2,6
+0,57	CV	1-4	0,10	0,993	0,18	5,6
+0,88	DPV	1-5	0,10	0,993	0,5	2,7
+0,90	BIA	1-7	0,12	0,990	0,06	2,1
+0,78	SWV	1-4	0,002	0,983	0,8	1,1
+0,88	Preconcentrare/ DPV	1-5	0,12	0,996	0,4	2,7
+0,57	Preconcentrare/ DPV	1-5	0,045	0,997	0,4	2,7

**Tabelul 7.7.** Performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), pentru detecția glucozei în soluție alcalină NaOH 0,1 M

# 7.4.4. Concluzii

Se constată că la electrodul modificat cu zeolit dopat cu cupru apare un efect specific de activare anodică în prezența glucozei, comparativ cu electrodul EG-Epoxi care este pasiv față de prezență acestui analit.

În cazul utilizării electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) pentru detecția carbohidraților, glucoza fiind aleasă ca și analit reprezentativ al acestei clase, s-a presupus că procesul global de oxidare al glucozei poate fi mediat în mod complex de speciile Cu (I), Cu (II) în domeniul de potențial cuprins între 0 și +1,25 V/SCE. În domeniul de concentrație studiat (1-9 mM glucoză) la peak-ul de curent apărut în jurul valorii de +1 V/SCE, înainte de degajarea oxigenului, dependența curentului de concentrația de glucoză a fost liniară, obținându-se o sensibilitate electroanalitică de 0,42 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Nu a apărut colmatarea EG-Z-Cu-Epoxi în acest domeniu de concentrație nefiind necesară curățarea electrodului pe parcursul efectuării experimentului.

La detecția glucozei, prin toate tehnicile folosite, anume: CV, DPV, BIA și SWV s-au obținut coeficienți de corelare de peste 0,98. Cea mai mică limită de detecție a fost înregistrată prin tehnica BIA, ceea dă posibilitatea aplicării acesteia pentru electrodul EG-Z-Cu-Epoxi, ca tehnica analitică amperometrică de tip analiză de injecție în șarjă a carbohidraților.

Prin aplicarea unei trepte de preconcentrare înainte de cuantificarea voltametrică a glucozei nu s-a înregistrat creșterea sensibilității electroanalitice pentru determinarea acestui analit la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1 :2).

# 7.5. Detecția electrochimică simultană la electrozii compoziți modificați cu zeolit în mediu alcalin

# 7.5.1. Introducere

Utilizarea largă a compușilor organici refractari în industrie conduce la prezența acestora în cantități mari în apele reziduale. Acești compuși prezintă toxicitate crescută, bioacumulare și potențial cancerigen, fiind necesară dezvoltarea de metode efective pentru tratarea și monitorizarea lor [212-214]. Poluanții țintă precum clorofenolii sunt compuși refractari la oxidarea chimică și biologică convențională [215].

Pentru glucoză, aleasă ca reprezentant al clasei carbohidraților, neavând grupări cromofore sau fluorescente potrivite pentru metodele spectrofotometrice convenționale de analiză [176], metodele electrochimice pentru detecția voltametrică sau amperometrică a acesteia pot constitui o soluție în acest sens. Prezența în apele reziduale a compușilor refractari și a carbohidraților, precum și a produșilor lor de degradare impune găsirea de soluții pentru detecția simultană a acestora.

În contextul tezei, au fost investigate comportările electrochimice ale 2,4-DCP și glucozei (Gl) folosind electrozii compoziți modificați cu zeoliți: EG-Z-Ag-Epoxi (1 :2) și EG-Z-Cu-Epoxi (1 :2). Detecția simultană a celor doi analiți a fost realizată în soluție apoasă alcalină NaOH 0,1 M prin tehnicile electrochimice CV și DPV.

# 7.5.2. Mod de lucru - detalii

Înainte de utilizare, electrozii de lucru au fost curățați mecanic folosind hârtie abrazivă fină și pudră de alumină 0,3 µm (Metrohm, Elvetia) în apă distilată timp de 5 minute, în final fiind spălați cu apă distilată. Un pretratament electrochimic a fost aplicat subsecvențial prin trei ciclări repetate de la –0,5 la +1,25 V/SCE în electrolit suport de NaOH 0,1 M. Toate măsurătorile au fost efectuate folosind un potențiostat/galvanostat Autolab - PGSTAT 302 (Eco Chimie), controlat printr-un program GPES 4,9 și o celulă cu trei electrozi, având ca electrod de referință electrodul saturat de calomel, contraelectrodul de platină și doi electrozi diferiți de lucru : EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) și EG-Z-Cu-Epoxi (1:2). Domeniul de potențial ales pentru CV a fost unul larg: -0,5 la +1,25 V/SCE pentru analiza comportamentului electrozilor în prezența celor doi analiți urmăriți. Parametrii de lucru stabiliți pentru DPV au fost : viteza de scanare de 50mVs<sup>-1</sup>, modificarea pulsului în amplitudine de 50 mV și durata de 50 ms la intervale de 200 ms.

2,4-diclorfenolul, glucoza și hidroxidul de sodiu de puritate analitică de la Merck, au fost proaspăt preparați cu apă distilată.

# 7.5.3. Rezultate și discuții

#### 7.5.3.1. Detecția simultană a 2,4-DCP și a glucozei la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi (1:2)

Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) pentru 2,4-DCP și pentru amestecul dintre acesta și glucoză sunt prezentate în figura 7.54. Se observă că pentru 2,4-DCP apar două peak-uri de oxidare la +0,37 V/SCE și la

# 7.5. Detecția electrochimică simultană la electrozii compoziți modificați cu zeolit 205

+0,57V/SCE, în timp ce în prezența glucozei crește curentul anodic începând de la potențialul de +0,7V/SCE. Sensibilitatea cea mai bună obținându-se la +1 V/SCE, această valoare a fost luată în considerare pentru determinarea glucozei. Separarea dintre peak-ul cel mai pozitiv obținut pentru 2,4-DCP și cel al glucozei este de 430 mV. 2,4-DCP este oxidat la electrodul EG-Z-Ag-Epoxi înaintea glucozei, iar domeniul de potențial în care are loc oxidarea este unul mai larg. Diferența mare dintre potențialele de oxidare ale celor doi analiți, precum și înălțimea mică a peak-ului corespunzător oxidării 2,4-DCP permite însă detecția lor simultană în soluție alcalină de NaOH 0,1 M la electrodul compozit testat, dar în domenii de concentrație diferite.



Figura 7.54. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M şi în prezenţă de 2,4-DCP la diferite concentraţii: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM şi în prezenţă de concentraţii diferite de glucoză: 8-1 mM; 9-2 mM; 10-3 mM; 11-4 mM; 12-5 mM; 13-6 mM; viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Voltamogramele 1-7 cu detalierea domeniului de potenţial în care se obţin peak-urile corespunzătore 2,4-DCP. c) Voltamogramele 7-13, interior : curba de etalonare înregistrată la potenţialul E=+1 V/SCE în domeniul de concentraţie 1-6 mM glucoză şi în prezenţă de 2,4-DCP 0,6 mM.





Din voltamogramele ciclice se observă că peak-urile de curentul anodic pentru 2,4-DCP au crescut liniar cu creșterea concentrației în soluție, obținându-se sensibilitate mai bună la potențialul E=+0,57 V/SCE, comparabilă cu sensibilitatea pentru glucoză (tabelul 7.8). La concentrația de 0,6 mM 2,4-DCP s-a început adăugarea succesivă de 1 mM glucoză în soluție. La potențialul de +1 V/SCE s-a obținut o creșterea a curentului anodic proporțională cu creșterea concentrației de glucoză din amestec în domeniul de concentrație 1-6 mM glucoză, cu un coeficient de corelare de peste 0,99 (figura 7.54.c). Nu s-a înregistrat colmatarea electrodului în timpul adaosului de glucoză în amestec, nefiind necesară curățarea acestuia în timpul detecției.

Potențialul peak-ului	Mediul de analiza	Tehnica folosită	Analit	Domeniu de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	Coeficientul de corelare (R <sup>2</sup> )
+0,37	NaOH 0,1 M	CV	2,4-DCP	0,1-0,6	0,09	0,986
+0,57	NaOH 0,1 M	CV	2,4-DCP	0,1-0,6	0,20	0,995
+1,00	NaOH 0,1 M +	CV	Glucoză	1,0-6,0	0,19	0,999
	0.6 mM 2.4-DCP					

**Tabelul 7.8.** Performanțele electroanalitice ale electrodului compozit EG-Z-Ag-Epoxi

 (1:2) pentru detecția simultana a 2,4-DCP și glucozei

# 7.5.3.2. Detecția simultană a ureei și a glucozei la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi (1:2)

În figura 7.56. este prezentat un exemplu de detecție simultană a ureei și glucozei, privite din perspectiva prezenței lor în apele uzate/reziduale. Folosind tehnica DPV, sensibilitatea de 0,07 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> obținută pentru glucoză în sistem binar uree-glucoză este similară cu cea obținută în sistem simplu de detecție a

glucozei, (0,1 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>). Trebuie menționat că semnalele analitice au fost înregistrate după o condiționare preliminară a electrodului la valoarea potențialului de +1,5 V/SCE pentru 60 secunde în prezență ureei, pretratare impusă și stabilită în studiile anterioare de determinare a ureei.



Figura 7.56. a) Voltamogramele puls-diferențiale ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M şi în prezență de uree 2 mM cu timp de adsorbție 10 minute (1) şi în prezență de concentrații diferite de glucoză: 2-1 mM; 3-2 mM; 4-3 mM; 5-4 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Curba de etalonare înregistrata la electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în NaOH 0,1 M şi uree 2 mM în domeniul de concentrație 1-4 mM glucoză, la potențialul E=+0,85 V/SCE.

# 7.5.3.3. Detecția simultană a 2,4-DCP și a glucozei la electrodul compozit EG-Z-Cu-Epoxi (1:2)

Și electrodul compozit EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) a fost testat pentru detecția simultană a 2,4-DCP și glucozei, în aceleași condiții ca și electrodul EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) descrise anterior.

Detecția 2,4-DCP prin CV a fost realizată în soluție alcalină de NaOH 0,1 M în domeniul de concentrație 0,1-0,6 mM. Peak-ul de oxidare a fost obținut la +0,6 V/SCE, iar creșterea acestuia a fost una dependentă liniar de concentrația 2,4-DCP în soluție. La concentrația de 0,6 mM 2,4-DCP s-a început adaosul succesiv de 1 mM glucoză. Pentru acest analit, peak-ul potențialului de oxidare a apărut la +1 V/SCE. Diferența dintre peak-urile de oxidare ale 2,4-DCP și glucozei este la acest electrod de 400 mV, ceea ce permite detecția lor simultană. Prin CV s-a putut realiza așadar, atât detecția calitativă cât și cantitativă a celor doi analiți.

Prin cea de-a două tehnică folosită (DPV) pentru detecția simultană 2,4-DCP și glucozei s-au obținut de asemenea rezultate promițătoare în vederea monitorizării simultane a acestor doi poluanți din apele reziduale. Prin această tehnică la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi s-au obținut două peak-uri de oxidare pentru 2,4-DCP la valori ale potențialului de +0,37 și +0,5 V/SCE, iar pentru glucoză s-a întegistrat curentul la o valoare a potențialului de +1 V/SCE. În figura 7.56 sunt prezentate reprezentările grafice ale relațiilor liniare dintre peak-urile de curent și concentrația de analit în soluție/amestec pentru speciile țintă analizate. Performanțele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi în condițiile detecției simultane sunt prezentate în tabelul 7.9.



b)

Figura 7.57. a) Voltamogramele ciclice ale electrodului EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) în electrolit suport NaOH 0,1 M și în prezență de 2,4-DCP la diferite concentrații: 1-0 mM; 2-0,1 mM; 3-0,2 mM; 4-0,3 mM; 5-0,4 mM; 6-0,5 mM; 7-0,6 mM și în prezență de concentrații diferite de glucoză: 8-1 mM; 9-2 mM; 10-3 mM; 11-4 mM; 12-5 mM, viteza de scanare: 0,05 Vs<sup>-1</sup>. b) Voltamogramele 1-7 cu detalierea domeniului de potențial în care se obține peak-ul corespunzător 2,4-DCP. c) Voltamogramele 7-12.





**Figura 7.58.** Curbe de etalonare înregistrate la electrodului EG-Z-Cu-Epoxi în NaOH 0,1 M și a) în prezență de 2,4-DCP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, la potențialul E=+0,6 V/SCE; b) în prezență de 0,6 mM 2,4-DCP și în domeniul de concentrație 1-6 mM glucoză, la potențialul E=+1 V/SCE.

Prin CV, sensibilitatea electrochimică obținută în sistem simplu de detecție a glucozei este aproape dublă față de cea obținută pentru acest analit în sistem binar 2,4-DCP - glucoză.













**Figura 7.60.** Curbe de etalonare înregistrate la electrodului EG-Z-Cu-Epoxi în NaOH 0,1 M și a) la potențialul E=+0,37 V/SCE și b) +0,5 V/SCE în prezență de 2,4-DCP în domeniul de concentrație 0,1-0,5 mM, V/SCE; c) în prezență de 0,6 mM 2,4-DCP și în domeniul de concentrație 1-6 mM glucoză, la potențialul E=+1 V/SCE.

c)

**Tabelul 7.9.** Performanțele electroanalitice ale electrodului compozit EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) pentru detecția simultană a 2,4-DCP și glucozei

Potențialul peak-ului	Mediul de analiza	Tehnica folosită	Analitul	Domeniul de concentrație (mM)	Sensibilitatea (mA·mM <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	Coeficientul de corelare (R <sup>2</sup> )
+0,60	NaOH 0,1 M	CV	2,4-DCP	0,1-0,5	0,27	0,977
+1,00	NaOH 0,1 M+ 0,6mM 2,4DCP	CV	Glucoză	1-6	0,23	0,997
+0,37	NaOH 0,1 M	DPV	2,4-DCP	0,1-0,5	0,15	0,961
+0,50	NaOH 0,1 M	DPV	2,4-DCP	0,1-0,5	0,12	0,961
+1,00	NaOH 0,1 M+ 0,6mM 2,4DCP	DPV	Glucoză	1-6	0,07	0,990

# 7.5.4. Concluzii

Detecția simultană a 2,4-DCP și glucozei a putut fi realizată folosind electrozii compoziți EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) și EG-Z-Cu-Epoxi (1:2). La EG-Z-Ag-Epoxi, diferența mare dintre peak-urile de oxidare corespunzătoare 2,4-DCP și glucozei a permis determinarea lor simultană prin CV și DPV. Totuși folosirea DPV a apărut colmatarea parțială a electrodului în prezență 2,4-DCP la concentrații mai mari de 0,3 mM, neputându-se realiza o analiză cantitativă exactă a amestecului, la parametrii de lucru utilizați.

La EG-Z-Cu-Epoxi, diferența dintre peak-urile de oxidare ale celor doi analiți a permis detecția lor simultană în electrolit suport NaOH 0,1 M, fără a fi necesară curățarea electrodului în timpul analizei. Aceste rezultate demonstrează posibila utilitate practică a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi folosind tehnica DPV pentru analizarea simultană a 2,4-DCP și glucozei în probe de apa reziduală.

Electrodul de EG-Z-Ag-Epoxi s-a dovedit util în cazul detecției simultane a ureei și glucozei, sensibilitatea de determinare a glucozei nefiind influențată semnificativ de prezența ureei. Aceste rezultate permit elaborarea unor strategii de detecție simultană și/sau selectivă a poluanților organici din ape răspunzători de parametrul global CCO.

# 8. CONCLUZII GENERALE

- Cercetarea propusă în teză se adresează nevoilor urgente de a realiza o monitorizare oportună a poluanților organici din ape reziduale/menajere prin dezvoltarea unor senzori pentru detecția individuală și simultană a poluanților organici din ape reziduale. Studiile de cercetare care constituie obiectul acestei teze de doctorat au avut ca premiză necesitatea îmbunătățirii managementului de mediu și în special al resurselor de apă, prin aducerea unor contribuții importante la monitorizarea calității apei.
- Cercetările şi contribuţiile originale ale tezei se referă atât la elaborarea unor detectoare amperometrice, cu caracterizarea în detaliu a materialelor de electrod, cât şi la aplicarea acestora pentru detecţia unor specii organice electrochimic active, poluanţi prezumtivi pentru anumite categorii de ape reziduale (menajere sau industriale). Alegerea materialului de electrod utilizat ca şi detector/senzor s-a bazat pe avantajele obţinute cu ajutorul electrozilor compoziţi pe bază de carbon în electroanaliză, pe proprietăţile atractive din punct de vedere electrochimic, fizic, mecanic şi economic, precum şi pe implicarea zeoliţilor în îmbunătăţirea performanţelor electroanalitice ale materialelor de electrod.
- Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit românesc dopat cu argint și prinși în matrice de epoxi (EG-Z-Ag-Epoxi) s-au obținut din grafitul expandat (EG) (Conductograph, SGL Carbon), care s-a adăugat în proporție de 20% procente de masă (% g/g) împreună cu zeolitul dopat cu argint (Z-Ag) într-o rășină epoxi bicomponent: Araldite LY5052 – rășină epoxi cu vâscozitate scăzută (72,5% g/g) și Aradur 5052 – amestec de poliamine (27,5% g/g). Zeolitul s-a adăugat în trei proporții diferite, raportul masic între EG și Z-Ag fiind de 1:1, 1:1,5, respectiv 1:2.
- Electrozii compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu cupru şi prinşi în matrice de epoxi (EG-Z-Cu-Epoxi) au fost preparați în condiții identice cu cele prezentate în cazul electrozilor compoziți de grafit expandat modificați cu zeolit dopat cu argint şi prinşi în matrice de epoxi, folosindu-se în locul zeolitului dopat cu argint, zeolitul dopat cu cupru (Z-Cu). Au fost păstrate aceleaşi proporții între materialele componente, raportul masic între EG şi Z-Cu fiind de 1:1, 1:1,5, respectiv 1:2.
- Performanţele electroanalitice ale electrozilor compoziţi modificaţi cu zeoliţi au fost comparate cu cele ale electrodului compozit pe bază de grafit expandat în matrice de epoxi. La obţinerea electrodului s-a folosit aceeaşi proporţie de filer conductiv de carbon (20% g/g) în răşina epoxi bicomponent.
- Toţi electrozii compoziţi obţinuţi : EG-Epoxi, EG-Z-Ag-Epoxi (1 :1), EG-Z-Ag-Epoxi (1 :1,5), EG-Z-Ag-Epoxi (1 :2), EG-Z-Cu-Epoxi (1 :1), EG-Z-Cu-Epoxi (1 :1,5) şi EG-Z-Cu-Epoxi (1 :2) au fost caracterizaţi morfologic folosind microscopia de scanare electronică, precum şi electric prin tehnica măsurării rezistenţei în patru puncte (FPP).
- Prin imaginile SEM au fost observate la electrozii modificaţi cu zeolit, zone de grafit cu o distribuţie şi orientare dezordonată, datorită formei neregulate atât a grafitului expandat, cât şi a particulelor de zeolit dopat cu argint

prinse în matricea de rășină epoxi. Comparativ cu electrozii modificați cu zeolit, la electrodul EG-Epoxi se constată la suprafață o stratificare paralelă a filerelor conductive de carbon.

- Studiul morfologic al zeolitului modificat cu argint de granulație 315-500 μm, folosit în compoziția electrozilor EG-Z-Ag-Epoxi a arătat prezența unor cristale cu muchii bine definite, printre care se află zone amorfe care s-ar putea datora prezenței oxizilor de argint la suprafața zeolitului. La zeolitul modificat cu ioni de cupru se constată un aspect amorf al suprafeței care indică apariția oxizilor de cupru în rețeaua zeolitului, în timpul procesului de obținere. Acest aspect este de dorit deoarece oxizii de cupru sunt mult mai reactivi şi îmbunătățesc activitatea catalitică a zeolitului modificat cu cupru.
- Prin caracterizarea electrică folosind metoda FPP s-a confirmat dependenţa conductivităţii electrice a materialelor de electrod de compoziţia şi distribuţia filerului de carbon şi zeolitului în matricea epoxi, precum şi de mobilitatea cationilor din structura materialului. S-a constat o creştere a conductivităţii materialelor de electrod cu creşterea cantităţii de zeolit şi implicit scăderea celei de răşină epoxi. Excepţie s-a înregistrat la electrodul cu cantitatea cea mai mare de zeolit dopat cu argint, EG-Z-Ag-Epoxi (1:2). O posibilă explicaţie ar fi că datorită cantităţii mari de zeolit, filerele de grafit expandat s-au fărâmiţat în timpul omogenizării pastei compozite, ceea ce ar putea determina o scădere a conductivităţii materialului.
- Pentru caracterizarea electrochimică a electrozilor compoziți a fost evaluat răspunsul voltametric în domeniul de potențial -0,5 şi +1,25 V/SCE în electrolit suport Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M şi între -0,25 şi +0,8 V/SCE în soluție alcalină de NaOH 0,1 M. Conform aşteptărilor, în soluție apoasă de sulfat de sodiu 0,1 M, electrozii având în compoziția lor zeolit dopat cu argint au prezentat un peak oxidare/reducere corespunzător peak-urilor redox ale cuplului Ag/Ag(I). Pentru aceşti electrozi, curentul de fond este mai mare decât pentru electrodul EG-Epoxi.
- În soluţie alcalină de NaOH, forma voltamogramelor obţinute pentru electrozii EG-Z-Ag-Epoxi comparativ cu electrodul EG-Epoxi este modificată datorită comportării electrochimice a Ag. În partea anodică, voltamograma este caracterizată de apariţia unui peak corespunzător electroformării speciilor complexului solubil [Ag(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (umărul primului peak), electroformării Ag<sub>2</sub>O (al doilea peak), şi formării AgO (al treilea peak). Partea catodică a voltamogramelor ciclice este caracterizată de apariţia peak-urilor catodice, corespunzătoare electroreducerii AgO la Ag<sub>2</sub>O, respectiv a Ag<sub>2</sub>O la Ag.
- Pentru electrozii EG-Z-Cu-Epoxi evaluarea răspunsului anodic s-a realizat în soluție alcalină de NaOH 0,1 M în intervalul de potențial de la -0,5 la +1,25 V/SCE prin voltametrie ciclică. Nu s-au constatat diferențe semnificative în profilele voltamerice pentru cei trei electrozi modificați cu zeolit dopat cu cupru datorită cantității mici de electrocatalit și a neomogenității distribuției în materialul compozit. Curentul de fond obținut în electrolit suport NaOH 0,1 M este mult mai mare pentru electrozii EG-Z-Cu-Epoxi, față de electrodul EG-Epoxi, în principal datorită încărcării dublului strat.
- Alături de tehnica CV, pentru caracterizarea electrochimică a electrozilor compoziți au fost efectuate măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică în soluții de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M şi NaOH 0,1 M pentru electrozii modificați cu zeolit cu conținutul cel mai mare de ioni metalici: EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) şi EG-Z-Cu-Epoxi (1:2), comparativ cu electrodul EG-Epoxi.

# 214 Concluzii generale - 8

- Domeniul de potenţial s-a ales pe baza ferestrei de potenţial determinate prin CV pentru electrodul EG-Epoxi, urmărindu-se în special domeniul anodic, care să cuprindă inclusiv descărcarea oxigenului şi mai puţin domeniul catodic. Circuitul echivalent folosit pentru fitarea/modelarea spectrelor de impedanţă s-a ales pe baza literaturii de specialitate în ceea ce priveşte electrozii pe bază de carbon în general şi a posibilităţii de a utiliza un singur circuit echivalent relativ simplu şi potrivit ajustării celor mai multe date obţinute la potenţiale diferite pentru toate tipurile de electrozi. Circuitul echivalent (EC) utilizat constă din: rezistenţa celulei R1, un element fază-constantă CPE1, în paralel cu rezistenţa la transfer de sarcină R2. Rezistenţele celulei pentru fiecare tip de electrod au depins atât de rezistenţele electrice ale acestora cât şi de tăria ionică conferită de către soluţiile electrolit în care s-au realizat măsurătorile anume: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M şi NaOH 0,1 M.
- Pe domeniul de potenţial până la descărcarea oxigenului (până la 0,95 V vs. SCE) rezistenţele la transfer de sarcină pentru electrozii de EG-Epoxi şi EG-Z-Cu-Epoxi sunt foarte mari, în ultimul caz fiind de ordinul a 10<sup>17</sup> kΩ, considerându-se practic că nu există transfer de sarcină, în aceste condiţii electrodul fiind inert din punct de vedere electrochimic. Electrodul de EG-Z-Ag-Epoxi a prezentat rezistenţe la transfer de sarcină mici chiar în domeniul de potenţial înainte de descărcarea oxigenului, datorită procesului de oxidare a speciilor de Ag la Ag(I), aspect care este în concordanţă cu informaţiile obţinute din voltamogramele ciclice.
- Comparativ cu electrolitul suport de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, în electrolitul suport de NaOH 0,1 M toți electrozii au prezentat rezistențe la transfer de sarcină mult mai reduse, ceea ce informează asupra favorizării formării filmelor de oxizi în mediu alcalin.
- Se poate sublinia că rezultatele de spectroscopie de impedanță electrochimică sunt în concordanță cu datele voltametrice, ba chiar în cazul electrodului de EG-Z-Cu-Epoxi s-a putut evidenția existența proceselor de oxidare a speciilor cuprului cu formarea filmelor de oxizi, chiar dacă prin CV nu s-au putut identifica peak-urile corespunzătoare speciilor oxidate ale cuprului/filmelor de oxizi, care sunt responsabile de activitate catalitică în procesele de oxidare. Lipsa peak-urilor corespunzătoare obținerii filmelor de oxizi se datorează probabil cantității reduse de Cu reținută de zeolit (5µg/g zeolit).
- Performanţele electroanalitice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi cu raportul masic între EG şi Z-Ag de 1:1 au fost comparate cu cele ale electrodului EG-Epoxi. Detecţia electrodului EG-Z-Ag-Epoxi în mediu alcalin folosind tehnica CV a permis detectarea prezenţei 4-CP la două valori ale potenţialului diferite, una corespunzătoare activităţii electrocatalitice a grafitului expandat, iar cealaltă corespunzătoare potenţialului redox al AgO. Totuşi, performanţele electroanalitice precum sensibilitatea electrodului şi limita de detecţie obţinute pentru 4-CP la valori ale potenţialului corespunzătoare activităţii electrocatalitice a AgO au fost uşor mai slabe comparativ cu cele obţinute la valori ale potenţialului corespunzător oxidării 4-CP pe grafit expandat.
- Electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi (1:1) a prezentat particularităţi utile pentru aplicarea schemei de detecţie voltametrică cu preconcentrare, neapărând fenomenul de colmatarea electrodului în faza de preconcentrare. În aceste condiţii s-au înregistrat o sensibilitate mai bună şi o limită de
detecție mai mică, acest electrod fiind așadar adecvat pentru detecția de concentrații mici de 4-CP din soluțiile apoase.

- Performanțele electrocatalitice ale electrodului EG-Z-Ag-Epoxi (1:1,5) au fost studiate prin tehnicile CV, LSV, DPV şi BIA. Pentru toate aceste tehnici au fost obținute drepte de etalonare cu coeficienți buni de corelare, cu valori mai mari de 0,97. Limita de detecție a avut valori apropiate în ambii electroliți suport, iar cea mai bună sensibilitate a fost obținută prin tehnica CV (0,31 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>). Cu toate ca a avut loc formarea unor filme de polimeri neconductive, acest fenomen conducând la colmatarea electrodului în timpul oxidării 4-CP la concentrații mai mari de 0,6 mM, analizele cantitative la concentrații mai mici au putut fi efectuate fără curățarea suprafeței electrodului între determinări succesive.
- Electroanaliza la electrozii EG-Z-Ag-Epoxi în mediu alcalin folosind tehnica CV a permis detectarea prezenţei 4-CP la două valori ale potenţialului diferite, una corespunzătoare activităţii electrocatalitice a grafitului expandat, iar cealaltă corespunzătoare potenţialelor redox ale AgO. Totuşi, performanţele electroanalitice precum sensibilitatea electrodului şi limita de detecţie obţinute pentru 4-CP la valori ale potenţialului corespunzătoare activităţii electrocatalitice a AgO au fost uşor mai slabe comparativ cu cele obţinute la valori ale potenţialului corespunzător oxidării 4-CP pe grafit expandat.
- Cei trei electrozi modificați cu zeolit dopat cu cupru cu rapoarte masice între grafitul expandat și zeolitul dopat cu cupru de: 1:1, 1:1,5 și 1:2 au avut un compartament electrochimic asemănător. Creşterea curentului anodic în prezență de 4-CP începe de la valoarea potențialului de +0,2 V/SCE. De asemenea, colmatarea parțială a electrodului a apărut la concentrația de 0,7 mM 4-CP.
- Având în vedere proprietățile de site moleculare ale zeoliților, sensibilitatea cea mai bună, precum şi limita minimă de detecție au fost obținute prin aplicarea treptei de preconcentrare chimică înainte de detecția electrochimică. Factorul de îmbunătățire a sensibilității electrodului EG-Z-Cu-Epoxi de 5,13 după 15 minute demonstrează un efect benefic asupra concentrării 4-CP 0,1mM la suprafața electrodului. La electrodul EG-Epoxi, preconcentrarea nu avut un efect de îmbunătățire a performanțelor electrodului.
- Pentru detecția voltametrica a 4-CP toți electrozii compoziți testați au prezentat caracteristici utile, printre care: rezistență mecanică, preparare simplă, sensibilitate electrochimică bună, limite de detecție scăzute, precum și reînnoire uşoară a suprafeței active a electrodului.
- Pentru oxidarea ureei electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) a prezentat un efect electrocatalitic prin intermediul cuplului redox AgO/Ag<sub>2</sub>O, permiţând determinarea acesteia în soluție apoasă. Din rezultatele obţinute prin toate tehnicile folosite, anume: CV, LSV, DPV, SWV şi CA se presupune că mecanismul determinării ureei la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi în NaOH 0,1 M este rezultatul îndepărtării continue a straturilor de Ag<sub>2</sub>O de la suprafaţă în prezenţa amoniului, ca produs al hidrolizei catalitice a ureei cu formarea complexului solubil de diaminoargint (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>.
- Sensibilitatea electroanalitică pentru determinarea ureei la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi s-a situat în domeniul 0,15 - 0,33 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> în funcție de tehnica folosită.

- Prin aplicarea unei trepte de preconcentrare înainte de cuantificarea voltametrică/amperometrică a fost obținută o creștere moderată a sensibilității electroanalitice pentru determinarea ureei la electrodul compozit EG-Z-Ag-Epoxi.
- În prezenţa glucozei, la electrodul modificat cu zeolit dopat cu cupru a apărut un efect specific de activare anodică, comparativ cu electrodul EG-Epoxi care este pasiv faţă de prezenţa acestui analit.
- În cazul detecției glucozei la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:2) s-a presupus că procesul global de oxidare al acesteia poate fi mediat în mod complex de speciile Cu (I), Cu (II) în domeniul de potențial cuprins între 0 şi +1,25 V/SCE. În domeniul de concentrație studiat (1-9 mM glucoza) la peak-ul de curent apărut în jurul valorii de +1 V/SCE, înainte de degajarea oxigenului, relația între mărimea curentului şi concentrația de glucoză a fost liniară, obținându-se o sensibilitate electroanalitică de 0,42 mA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. Nu a apărut colmatarea EG-Z-Cu-Epoxi în acest domeniu de concentrație, nefiind necesară curățarea electrodului pe parcursul efectuării studiului.
- La detecţia glucozei, prin toate tehnicile folosite, anume: CV, DPV, BIA şi SWV s-au obţinut coeficienţi de corelare de peste 0,98. Cea mai mică limită de detecţie a fost înregistrată prin tehnica BIA, ceea ce dă posibilitatea aplicării acesteia pentru electrodul EG-Z-Cu-Epoxi, ca tehnică analitică amperometrică de tip analiză de injecţie în şarjă a carbohidraţilor.
- Prin aplicarea unei trepte de preconcentrare înainte de cuantificarea voltametrică a glucozei, nu s-a înregistrat creşterea sensibilității electroanalitice pentru determinarea acestui analit la electrodul EG-Z-Cu-Epoxi (1:2).
- Detecția simultana a 2,4-DCP şi glucozei a putut fi realizată folosind electrozii compoziți EG-Z-Ag-Epoxi (1:2) şi EG-Z-Cu-Epoxi (1:2). La EG-Z-Ag-Epoxi, distanța mare dintre peak-urile corespunzătoare 2,4-DCP şi glucozei a permis determinarea lor simultană prin CV şi DPV. Prin folosirea DPV a apărut colmatarea parțială a electrodului în prezența 2,4-DCP la concentrații mai mari de 0,3 mM, neputându-se realiza o analiză cantitativă exactă a amestecului, la parametrii de lucru utilizați.
- La EG-Z-Cu-Epoxi, distanța dintre peak-urile de oxidare ale celor doi analiți a permis detecția lor simultană în electrolit suport NaOH 0,1 M, fără a fi necesară curățarea electrodului în timpul analizei.
- Rezultatele demonstrează posibila utilitate practică a electrodului EG-Z-Cu-Epoxi folosind tehnica DPV pentru analizarea simultană a 2,4-DCP şi glucozei în probe de apă reziduală.
- Având în vedere complexitatea problematicii propuse pentru studiu, ea a fost concepută şi abordată ca o preocupare absolut necesară şi obligatorie care să preceadă implementarea efectivă a detectoarelor în condiții aplicative de tip industrial şi monitorizare on-line a apelor reziduale (de tip menajer, orăşenesc) poluate, respectiv tratate (epurate).
- Cunoașterea aprofundată a elaborării detectoarelor, caracterizării lor ca atare și utilizării în electrodetecție este o etapă care condiționează un criteriu fundamental și consistent de "know-how" pentru finalități concrete.
- Întrucât senzorii elaboraţi pot avea mai multe aplicaţii, în funcţie de aplicaţia dorită se alege compoziţia, forma şi dimensiunea dorită. În ceea ce priveşte etapa de sensing/detecţie în general, se pot folosi în condiţii în care alte variante de detecţie nu sunt utilizabile. În acest context favorabil, detectoarele – senzori electrochimici şi electroanaliza au devenit alternative

actuale de mare interes, în primul rând pentru evaluări de mediu de tip detecție/sensing și monitorizare, fiind complementare altor tehnici analitice. În teren, multe din tehnicile analitice nu pot fi aplicate deoarece necesita echipament complex și de mari dimensiuni și în acest fel monitorizarea electrochimică poate oferi multe avantaje. În condiții de laborator, pe de altă parte, limitele de detecție posibile în electroanaliză fac ca aceste alternative să fie puternic competitive pentru multe alte tehnici analitice. Abordarea electrochimică poate da un răspuns rapid, fără o degradare a probei – analit, ceea ce facilitează posibilitatea detecției on-site, în situ, în teren. Orientarea spre monitorizarea caracteristicilor și a calităților apelor reziduale și naturale este de mare interes în corelație cu soluționarea eficientă a conservării calității mediului și a gospodăririi resurselor de apă.

## Bibliografie

[1] J. Wang, Analytical Electrochemistry, Second edition, Ed. Wiley-VCH, New York, Cap. 4, 2000;

[2] C.M.A. Brett, Pure Appl. Chem., 2001, 73(12), 1969;

[3] K. Rajeshwar, J. Ibanez, Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Application in Pollution Abatment, Academic Press, San Diego, SUA, 1997;

[4] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, Electrochim. Acta, 2000, 45, 2575;

[5] D. Gandini, E. Mahé, P. A. Michaud, W. Halmi, A. Perret, Ch. Comninellis, J. Appl. Electrochem., 2000, 30, 1345;

[6] D. C. Johnson, J. Feng, L. L. Houk, *Electrochim. Acta*, 2000, 46, 323;

[7] O. Simond, V. Schaller, Ch. Comninellis, Electrochim. Acta, 1997, 42, 2009;

[8] R. Kötz, S. Stucki, B. Carcer, J. Appl. Electrochem., 1991, 21, 14;

[9] S.Stucki, R.Kötz, B.Carcer, W.Suter, J. Appl. Electrochem., 1991, 21, 99;

[10] D. Sun, L. Zhu, G. Zhu, Anal. Chim. Acta, 2006, 564, 243;

[11] R. K. Mendes, P. Cervini, E. T. G. Cavalheiro, Talanta, 2006, 68, 708;

[12] L. Rassaei, M. Sillanpaa, M. J. Bonne, F. Marken, *Electroanal.*, 2007, 19(14), 1461;

[13] S. Ramírez-García, S. Alegret, F. Céspedes, R.J. Forster, *Analyst*, 2002, 127, 1512.

[14] B. Ballarin, M. M. Cordero-Rando, E. Blanco, J. L. Hidalgo-Hidalgo De Cisneros, R. Seeber, D. Tonelli, Collect. Czech. Chem. *Commun.*, 2003, *68*, 1420;

[15] O. Niwa, Bull. of the Chemical Society of Japan, 2005, 78, 555;

[16] J. Fei, Y. Peng, H. Tan, X. Chen, J.Yang, J. Li, *Bioelectrochemistry* 2007, 70, 369;

[17] C. Hu, X. Chen, S.Hu, J. Electroanal. Chem. 2007, 586, 77;

[18] M. Pumera, A. Merkoci, S. Alegret, *Sens. and Actuators. B-Chem.* 2006, 113, 617;

[19] D. Sun, H. Zhang, Wat. Res. 2006, 40, 3069;

[20] F. Manea, C. Radovan, I. Corb, **A. Pop**, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Sensors* 2007, 7, 615;

[21] L. Moreno-Baron, A. Merkoçi, S. Alegret, Electrochim. Acta 2003, 48, 2599;

[22] M. P.Somashekarappa, S. Sampath, Anal. Chim. Acta, 2004, 503, 195;

[23] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, **A. Pop**, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Sensors*, 2007, *7*, 2626;

[24] K. Stulik, C. Amatore, K. Holub, V. Marecek, W. Kutner, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72(8), 1483;

[25] A. Walcarius, S. Rozanska Bessiere; J. Wang, Analyst. 1999, 124, 1185;

[26] A. Walcarius, In *Handbook of zeolite science and technology*.; S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K Dutta. Eds.; Publisher: Marcel Dekker, New York, USA, 2003, 721;

[27] Sensor Technology Handbook, Ed. Jon S. Wilson, Elsevier, New York, SUA, 2005;

[28] F. Manea, Teza de doctorat, Universitatea de Vest Timisoara, 2005 ;

[29] F. Manea, D. Marsavina, I.Ursoiu, Principii, metode și aplicații în analiza apei, Ed. Politehnica, 2004.

[30] C. J. McNeil, D. Athey, M. Ball, W. O. Ho, S. Krause, R. D. Armstrong, J.D. Wright, K. Rawson, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 3928;

[31] M. Bond, Broadening electrochemical horizons. Principles and illustration of voltammetric and related techniques, Oxford University Press, New York, 2002; [32] K. Pamplin, D. C. Johnson, *Electroanalysis*, 1997, *4*, 279;

[33] G. K. Budnikov, J. Labuda, Russ. Chem. Rev, 1992, 61, 816;

[34] V. S. Ijeri, A. K. Srivastava, J. Anal. Chem., 2000, 367, 373;

[35] J. O'M.Bockris, A. K. N. Reddy, M. G. Aldeco, Modern Electrochemistry (Second Ed.), Fundamentals of Electrodics, Kluwer Academic, 2000;

[36] RW Murray, Acc. Chem Res, 1980, 13, 135;

[37] RW Murray, AG Ewing, RA Durst., Anal Chem, 1987, 59, 379;

[38] D.R. Rolison. Chem. Rev., 1990, 90, 867;

[39] D.R. Rolison, R.J. Nowak, T. Welsh, C.G. Murray, Talanta, 1991, 38, 27;

[40] D.R. Rolison, Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, 85, 543;

[41] A. Walcarius, *Electroanalysis*, 1996, 8, 971;

[42] L. Roue, E. Briot, F. Bedioui, Can. J. Chem., 1998, 76, 1886;

[43] A. Walcarius, Anal. Chim. Acta, 1999, 384, 1;

[44] D.R. Rolison, C.A. Bessel, Acc. Chem. Res., 2000, 33, 737;

[45] G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1989, 28, 359;

[46] D. Rong, H.-G. Hong, Y. Kim, J.S. Krueger, J.E. Mayer, T.E. Mallouk, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, 97, 237;

[47] A.J. Bard, T.E. Mallouk, In: R.W. Murray, ed. *Molecular Design of Electrode Surfaces*, New York: Wiley, 1992, 271;

[48] M.D. Baker, C. Senaratne, In: J. Lipkowski, PN Ross, eds. *The Electrochemistry of Novel Materials,* New York: VCH, 1994, 339;

[49] F. Bedioui, Coord. Chem. Rev., 1995, 144, 39;

[50] P.K. Dutta, M. Ledney, Progr. Inorg. Chem., 1997, 44, 209;

[51] E. Briot, F. Bedioui, Curr. Topics. Electrochem., 1997, 4, 87;

[52] A. Walcarius, Recent Res. Devel. Electrochem., 1998, 1: 265;

[53] M.D. Baker, C. Senaratne, M. McBrien, J. Phys. Chem., 1995, 99, 12367;

[54] J. Li, K. Pfanner, G. Calzaferri, J. Phys. Chem., 1995, 99, 12368;

[55] C. Senaratne, J. Zhang, M.D. Baker, C.A. Bessel, D.R. Rolison, *J. Phys. Chem.*, 1996, *100*, 5849;

[56] F. Bedioui, J. Devynck, K.J. Balkus Jr., J. Phys. Chem., 1996, 100, 8607;

[57] D.R. Rolison, C.A. Bessel, M.D. Baker, C. Senaratne, J. Zhang, *J. Phys. Chem.*, 1996, *100*, 8610;

[58] C. Mousty, Applied Clay Science, 2004, 27, 159;

[59] C.E. Marshall, J. Phys. Chem., 1939, 43, 1155;

[60] R.M. Barrer, S.D. James, J. Phys. Chem., 1960, 64, 417;

[61] D.C. Freeman, US Patent Number 3,186,875, 1965, Br Patent No. 999,948, 1965;

[62] C.C. Liang, Ger. Patent No. 2,228,843, 1973;

[63] A.M. Moos, US Patent No. 3,097,115, 1963, Ger Patent Number 1,302,003, 1969;

[64] C. Berger, P.M. Strier, Adv. Chem. Ser., 1967, 64, 17;

[65] M.V. Susic, N. Petranovic, Extended abstracts of the 28th Meeting of the International Society of Electrochemistry, RV Moshtev, ed.; ISE: Sofia, 1977, 534; [66] M.V. Susic, N. Petranovic, *Electrochim. Acta*, 1978, *23*, 1271;

[67] M.V. Susic, *Electrochim. Acta*, 1979, 24, 535;

[68] N. Petranovic, M.V. Susic, *Zeolites*, 1983, *3*, 271;

[69] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieve, Structure, Chemistry and Use, 2<sup>nd</sup> ed.

Malabar: Krieger, 1984;

[70] R. Messina, J.P. Pereira-Ramos, D. Barboux, F. Petit, J. Perichon, J.F. Fauvarque, Fr. Patent No. 81.21.313, 1981;

[71] J.-P. Pereira-Ramos, R. Messina, J. Perichon., *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 146, 157;

[72] C.G. Murray, R.J. Nowak, D.R. Rolison, J. Electroanal. Chem., 1984, 164, 205; [73] B. de Vismes, F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, J. Electroanal. Chem., 1985, 187, 197; [74] P. Hernandez, E. Alda, L. Hernandez, Fresenius J. Anal. Chem. 1987, 327, 676; [75] H.A. Gemborys, B.R. Shaw, J. Electroanal. Chem., 1986, 208, 95; [76] B.R. Shaw, K.E. Creasy, C.J. Lanczycki, J.A. Sargeant, M. Tirhado., J. Electrochem. Soc., 1988, 135, 69; [77] J. Li, T. Peng, C. Fang, Anal. Chim. Acta, 2002, 455, 53; [78] A. Walcarius, Anal. Chim. Acta., 1999, 388, 79; [79] M. Arvand, Sh. Sohrabnezhad, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, M.A. Zanjanchi, Anal. Chim. Acta., 2003, 491,193; [80] H. Carrero, L.E. León, Electrochem. Commun. 2001, 3, 417; [81] P. Falaras, F. Lezou, P. Pomonis, A. Ladavos, J. Electroanal. Chem. 2000, 486, 156; [82] A. Domenech, H. Garcia, M. Domenech-Carbo, M. Galletero, Anal. Chem. 2002, 74, 562; [83] M. Hamlaoui, K. Reybier, M. Marrakchi, N. Jaffrezic-Renalut, C. Martelet, R. Kherrat, A. Walcarius, Anal. Chim. Acta 2002, 466, 39; [84] R.H.Carvalho, F. Lemos, M.A.N.D.A. Lemos, J.M.S. Cabral, F. Ramoa Ribeiro, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2006, 248, 48; [85] K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S.K. Ravichandran, Langmuir, 1993, 9, 2455; [86] Y.-X. Jiang, W.-B. Song, Y. Liu, N. Lu, M.-Z. Zou, H.-D. Xu, A.-L. Zhang, Chem. J. Chinese. Univ., 1999, 20, 717; [87] S.K. Ravichandran, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, Proceedings of the IUPAC International Symposium on Advanced Polymer Science and Technology, New Delhi, India, 1998, 1, 347; [88] G. Johansson, L. Risinger, L. Falth, Anal. Chim. Acta, 1980, 119, 25; [89] G. Johansson, L. Falth, L. Risinger, Hung. Sci. Instr., 1980, 49, 47; [90] M. Demertzis, N.P. Evmiridis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1986, 82, 3647; [91] N.P. Evmiridis, M.A. Demertzis, A.G. Vlessidis, Fresenius J. Anal. Chem., 1991, 340, 145; [92] S. Matysik, F.-M. Matysik, J. Mattusch, W.-D. Einicke, Electroanalysis, 1998, 10,98; [93] F. Bedioui, E. de Boysson, J. Devynck, K.J. Balkus Jr, J. Electroanal. Chem., 1991, 315, 313; [94] F. Bedioui, E. de Boysson, J. Devynck, K.J. Balkus Jr, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1991, 87, 3831; [95] K. Mesfar, B. Carre, F. Bedioui, J. Devynck, J. Mater. Chem., 1993, 3, 873; [96] L. Gaillon, N. Sajot, F. Bedioui, J. Devynck, K.J. Balkus Jr, J. Electroanal. Chem., 1993, 345, 157; [97] F. Bedioui, L. Roue, L. Gaillon, J. Devynck, S.L. Bell, K.J. Balkus Jr, Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. 1993, 38, 529; [98] F. Bedioui, L. Roue, E. Briot, J. Devynck, S.L. Bell, K.J. Balkus Jr, J. Electroanal. Chem., 1994, 373, 19; [99] A.G. Gabrielov, K.J. Balkus Jr, S.L. Bell, F. Bedioui, J. Devynck, Micropor. Mater. 1994, 2, 119; [100] O Enea, Electrochim. Acta 1989, 34, 1647; [101] R.N. Adams, Eelctrochemistry at Solid Electrodes, Ed.Marcel Dekker, New York, SUA, 1969; [102] K. Kalcher, J-M. Kauffmann, J. Wang, I. Svancara, K. Vytras, C. Neuhold, Z. Yang, Electroanalysis, 1995, 7, 5;

[103] A. Walcarius, T. Barbaise, J. Bessiere, Anal. Chim. Acta, 1997, 340, 61;

[104] A. Domenech, I. Casades, H. Garcia, J. Org. Chem., 1999, 64, 3731;

[105] A.Walcarius, L.Lamberts, E.G.Derouane, *Electrochim. Acta*, 1993, 38, 2257;

[106] C. Orha, G. Burtica, F. Manea, **A. Pop**, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, 2006, 136;

[107] A. Bebeselea, **A. Pop**, C. Orha, C. Danielescu, F. Manea, G. Burtica, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2006, 5(5), 1071;

[108] F. Manea, C. Radovan, I. Corb, **A. Pop**, G. Burtica, P. Malchev, S. Pichen, J. Schoonman, *Proc. of International Conference on Materials Science and Engineering BRAMAT*, 2007, CD-ROM;

[109] M.P. Vinod, T.K. Das, A.J. Chandwadkar, K. Vijayamohanan, J.G. Chandwadkar, *Mater. Chem.Phys.*, 1999, *58*, 37;

[110] F. Manea, G. Burtica, A. Bebeselea, **A. Pop**, I. Corb, J. Schoonman, *Environmental Science and Technology*, Eds.: S. K. Starrett, J. Hong, R.J. Wilcock, Q. Li, J. H. Carson, S. Arnold, American Science Press, Houston, USA, Vol. 1, 2007; [111] M. Elizalde-Gonzalez, M. Mattusch, R. Wennrich, *J. Environ. Monit.*, 2001, *3*,

49;

[112] A.Walcarius, L.Lamberts, E.G.Derouane, *Electroalalysis* 1995, 7, 120;

[113] A.Walcarius, Anal Chim Acta 1999, 388, 79;

[114] C. Cali, D. Foix, G. Taillades, E. Liebert, D. Conbeau, A. Pradel, M. Ribes, *Mat. Sci. Eng.* 2002, C 21, 3 ;

[115] A.P.Schuetze, W.Lewis, C. Brown, W. J. Geerts, Am. J. Phis., 2004, 72(2), 149;

[116] F. Wenner, Bur. Stand. (U.S.) Bull., 1915, 12, 469;

[117] J.E.B. Randles, Trans. Faraday Soc. 1948, 44, 327;

[118] P.A.Christensen, A.Hamnett, Techniques and Mechanisms in Electrochemistry, Blackie Academic  $\infty$  Professional, 1994;

[119] C.M.A.Brett, A.M.O. Brett, Electrochemistry.Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, 1998;

[120] J.V.Macpherson, N.Simjee, P.R.Unwin, Electrochim. Acta 2001, 47, 29;

[121] I.M.Ritchie, S.Bailey, R.Woods, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, *80*, 183;

[122] J.Lee, H.Varela, S.Uhm, Y.tak, Electrochem.Commun. 2000, 2, 646;

[123] C.H.Bamford, R.G.Compton, Chemical Kinetics, Electrode kinetics: Principles and methodology, Elsevier, Vol.26, 1986;

[124] Z.Hens, Electrochemical Impedance Spectroscopy at Semiconductor Electrodes (manuscript) 2000;

[125] K. Stulik, V. Pacakova, *Talanta* 1988, 35(6), 455;

[126] T.You, O.Niwa, M.Tomita, H.Ando, M. Suzuki, S. Hirono, *Electrochem. Commun*. 2002, 4, 468;

[127] M.Granda Valdés, A.I. Pérez-Cordoves, M.E. Díaz-García, *Trends Anal. Chem.*, 2006, 25(1), 24;

[128] S.V. Mentus, I. Bošković, J.M. Pješčić, V. Grudić, Ž. Bogdanov, *J. Serb. Chem. Soc.* 2007, 72(*12*), 1403.

[129] J. Li, K. Pfanner, G. Calzaferri, J. Phis. Chem. 1995, 99, 2119;

[130] F. Manea, C. Radovan, **A. Pop**, G. Burtica, I. Vlaicu, M. Morariu, J. Schoonman, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2007, 6(5), 413; [131] B.M. Jovič, V.D. Jovič, *J. Serb. Chem. Soc.* 2004, 69(2), 153;

[132] N.A Hampson, J.B. Lee, J.R.Morley, B. Scanlon, Canadian J. Chem. 1969, 47, 3729;

[133] Y-J.Li, C-Y. Liu, J. Electroanal. Chem. 2001, 527(1-2), 117;

[134] K. Peeters, K. De Wael, D. Bogaert, A. Adriaens, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2008, *128*, 494;

[135] B. Slujukic, C.E. Banks, A. Crossley, R.G. Compton, Anal. Chim. Acta 2007, 587, 240;

[136] F. Manea, C. Radovan, G. Burtica, A. Bebeselea, **A. Pop**, C. Proca, I. Corb, Book of abstracts 5<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries – EMCC5, Cetraro, Italia, 2008, 289.

[137] F. Manea, C. Radovan, A. Bebeselea, **A. Pop**, G. Burtica, C. Teodosiu, J. Schoonman, *6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Foz do Iguaçu, Brazilia, 2008, 135.

[138] A. Duta, J. Schoonman, F. Manea, Electroanalysis, Pollution and Environmental Monitoring, I. Colbeck, C.Draghici, D. Perniu (Eds.), Ed. Academiei, Bucuresti, 2004;

[139] C. Orha, Teza de doctorat, Universitatea "Politehnica" Timisoara, Seria 4: Inginerie Chimica, nr. 12, Ed. Politehnica, 2008;

[140] \*\*\* Z. Hagiwara, S. Hoshimo, H. Ishino, S, Nohara, Zeolite particles retaining silver ions having antibacterial properties, United States Patent, 4911898, 27 March 1990;

[141] C. Orha, F. Manea, **A. Pop**, G. Burtica, I. Fazekas Todea, *Rev. Chim.* 2008, 59(2), 173;

[142] J.C. Merriman, D.H.J. Anthony, J.A. Kraft, R.J. Wilkinson, *Chemosphere* 1991, 23, 1605;

[143] M.G. Kang, H.S. Jung, K.L. Kim, J. Photochem. Photobiol. A, 2000, 136, 117;

[144] Bolade Oyeyinka Agboola, Teza de doctorat, Catalytic activities of Metallophthalocyanines towards Detection and Transformation of Pollutants, Rhodes University, 2007;

[145] D. Liu, K. Thompson, K.L.E. Kaiser, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1982, 24, 130;

[146] H. Saito, M. Sudo, T. Shigeoka, F. Yamauchi, *Envir. Toxic. Chem.*, 1991, 10, 235;

[147] M. Czaplicka, Sci. Total Environ., 2004, 322, 21;

[148] W. Reineke, Microbial Degradation of Aromatic Compounds, D.T. Gibson Eds., Marcel Dekker, New York, SUA, 1984;

[149] B. Winter, W. Zimmermann, Metal Ions în Biological Systems, H. Sigel, A. Sigel, Eds., Marcel Dekker, New York, SUA, 1992;

[150] T. Pandiyan, O. Martinez Rivas, J. Orozco Martinez, G. Burillo Amazcua and M.M. Martinez-Carillo, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, *146*, 144;

[151] F. Manea, C. Radovan, I. Corb, **A. Pop**, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Electroanalysis*, 2008, 20(*15*), 1719;

[152] **A. Pop,** F. Manea, C. Radovan, I. Corb, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Revue Romaine de Chemie*, 2008, 53(8), 623;

[153] F. Manea, C. Radovan, **A. Pop,** I. Corb, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Sensors for Environment, Health and Security*: Advanced Materials and Technologies, Ed. Marie-Isabelle Baraton, Springer, in press;

[154] **A. Pop**, F. Manea, C. Radovan, P. Malchev, A. Bebeselea, C. Proca, G. Burtica, S. Picken, J. Schoonman, *Electroanalysis*, 2008, 20(*22*), 2460;

[155] **A. Pop**, F Manea, P Malchev, C. Proca, G. Burtica, S. Picken, J. Schoonman, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, in press;

[156] **A. Pop,** F. Manea, C. Proca, C. Radovan, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara), in press;

[157] F. Manea, A. Pop, C. Radovan, P. Malchev, A. Bebeselea, G. Burtica, S. Picken, J. Schoonman, Sensors, 2008, 8, 5806; [158] J.Li, G. Calzaferri, J. Electroanal. Chem. 1994, 377, 163; [159] O.M.S. Filipe, C.M. A. Brett, Electroanalysis, 2004, 16(12), 991; [160] P. T. Wojcik, P. Agarwal, M. E. Orazem, Electrochim. Acta, 1996, 41, 977; [161] V. D. Jović, B. M. Jović, J. Electroanal. Chem. 2003, 541, 13; [162] H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, Corrosion Science, 2003, 45, 867; [163] R. L. C. T. Paixão, D. Corbo, M. Bertotti, Anal. Chim. Acta, 2002, 472, 123; [164] R. L. C. T. Paixão, M. Bertotti, J. Electroanal. Chem., 2004, 571, 101; [165] K. F. Khaled, N. Hackerman, Electrochim. Acta, 2004, 49, 485; [166] H. Y. Ma, C. Yang, S. H. Chen, Y. L. Jiao, S. X. Huang, D. G. Li, J. L. Luo, Electrochim. Acta 2003, 48, 4277; [167] K.H. Lee, T. Ishikawa, S. J. McNiven, Y. Nomura, A. Hiratsuka, S. Sasaki, Y. Arikawa, I. Karube, Anal. Chim. Acta 1999, 398, 161; [168] N. Torto, T. Ruzgas, L. Gorton, Journal of Electroanal. Chem. 1999, 464, 252; [169] J. M. Marioli, T. Kuwana. Electrochim. Acta, 1992, 37(7), 1187; [170] S. Härtinger, K.Doblhofer, Journal of Electroanal. Chem. 1995, 380, 185; [171] J. P. Lorimer, T. J. Mason, M. Plattes, D. J. Walton, Journal of Electroanal. Chem. 2004, 568, 379; [172] P. Luo, S. V. Prabhu, R. P. Baldwin, Anal. Chem. 1990, 62, 752; [173] F. Bonfatti, A. DeBattisti, S. Ferro, G. Lodi, S. Osti, *Electrochim. Acta*, 2000, 46, 305; [174] F. Bonfatti, S. Ferro, F.Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, J. Electrochem. Soc. 1999, 146, 2175; [175] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, J. Electrochem. Soc., 2000, 47, 592; [176] A. W. Bott, W. Lafayette, Curr. Seps. 1998, 17(1), 25; [177] I. G. Casella, M. Gatta, J. Chromatogr. A, 2001, 912, 223 ; [178] I. G. Casella, M. Gatta, Journal of Electroanal. Chem, 2000, 494, 12; [179] Z.-L. Chen, D. B. Hibbert, J. Chromatogr. A. 1997, 766, 27; [180] A. L. Larew, D.C. Johnson, Journal of Electroanal. Chem. 1989, 262, 167; [181] M. Z. Luo, R. P. Baldwin, Journal of Electroanal. Chem. 1995, 387, 87; [182] S. Mho, D. C. Johnson, Journal of Electroanal. Chem. 2001, 500, 524; [183] L. Nagy, G. Nagy, P. Hajos, Sens. and Actuators B, 2001, 76, 494; [185] S. V. Prablu, R. P. Baldwin, Anal. Chem. 1989, 61, 852; [186] P. Waszczuk, P. Zelenay, J. Sobkowski, *Electrochim. Acta* 1995, 40(11), 1717: [187] Z. Ežerskis, Z. Jusys, Pure Appl. Chem., 2001, 73(12), 1929; [188] M. S. Ureta-Zañartu, P. Bustos, C. Berrios, M.C. Diez, M.L. Mora, C. Gutierrez, Electrochim. Acta, 2002, 47, 2399; [189] M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, Ch. Comninellis, J. Electrochem. Soc., 2001, 148(5), D60; [190] F. Albertus, A. Llerena, J. Alpizar, V. Cerda, M. Luque, A. Rios, M. Valcarcel, Ānal. Chim. Acta 1997, 355, 23; [191] M. Pumera, M. Aldavert, C. Mills, A. Merkoci, S. Alegret, Electrochim. Acta, 2005, 50, 3702; [192] P. Cervini, L. A. Ramos, E. T. G. Cavalheiro, Talanta, 2007, 72, 209; [193] R. Aguilar, M. M. Davila, M. P. Elizalde, J. Mattusch, R. Wennrich, Electrochim. Acta, 2004, 49, 851; [194] F. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, Ch. Comninellis, N. Vatistas, J. Electrochem. Soc., 2001, 148(6), D72;

[195] J. M. Skowronski, P. Krawczyk, J. Solid State Electrochem, 2007, 11, 223;

[195] R.H. Carvalho, F. Lemos, M.A.N.D.A. Lemos, J.M.S. Cabral, F. Ramôa Ribeiro, J. Mol. Catal. A-Chem. 2007, 278, 47;

[196] L. Pigani, M.Musiani, C.Pirvu, F.Terzi, C.Zanardi, R.Seeber, *Electrochim.Acta*, 2007, 52(5) 1910;

[197] A. Walcarius, P. Mariaulle, L. Lamberts, *Journal of Electroanal. Chem*. 1999, 463, 100;

[198] Y.Iida, Y.Suganuma, K.Matsumoto, I. Satoh, Anal. Sci. 2006, 22, 173;

[199] S. J.Ferrer, S. G.Granados, F.Bedioui, A. A. Ordaz, *Electroanalysis.* 2003, 15(1), 70;

[200] J.-H.Jin, S.-H.Paek, C-W. Lee, N.K.Min, S.-I. Hong, *J. Korean Phys. Soc.* 2003, *42*, 735;

[201] J.-K.Yang, K.S.Ha, H.S.Baek, S.S.Lee, M.L. Seo, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2004, 25(*10*), 1499;

[202] J.M. Veeneman, H.A.Kingma, F.Stellard, P.E.de Jong, D.-J.Reijngoud, R.M. Huisman, *Nephrol. Dial Transplant*. 2004, *19*, 1533;

[203] J.Behrendt, E.Arevalo, H.Gulyas, J.Nlederste-Hollenberg, A.Niemiec, J.Zhou, R. Otterpohl, *Wat. Sci. Techn.* 2002, 46(6/7), 341;

[204] C.Eggenstein, M. Borchardt, C.Diekmann, B.Gründig, C.Dumscaht, K.Cammann, M.Knoll, F. Spener, *Bios. Biolectron.* 1999, *14*, 33;

[205] I.Walcerz, G.Stanislaw, R.Koncki, Anal. Chim. Acta. 1998, 369, 129;

[206] E. J. Laviron, Electroanal. Chem. 1979, 101, 19;

[207] R.A. Kamin, G.S. Wilson, Anal.Chem.1980, 52, 1198;

[208] D.M.Byler, W.V.Gerasimowicz, V.M.Stockette, D.D.Eberl, *Microchem. J.* 1991, 44(2), 130;

[209] T.R.I. Cataldi, D.Centonze, Anal. Chim. Acta, 1996, 326, 107;

[210] R. Ganesan, B. Viswanathan, Korean J. Chem. Eng., 2005, 22(1), 32;

[211] **A.Pop,** F.Manea, G.Burtica, P.Malchev, C.Proca, S.Picken, J. Schoonman, *Proc. of the XV Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, Ungaria, in press;

[212] F.J. Beltrán, F.J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa, *Appl. Catalysis B:Environmental* 2002, *39*, 221;

[213] Y.J. Feng, X.Y. Li, Wat. Res. 2003, 37, 2399;

[214] T.A. McMurray, J.A. Byrne, P.S.M. Dunlop, J.G.M. Winkelman, B.R. Eggins, E.T. McAdams, *Appl. Catal.A: General* 2004, *262*, 105;

[215] P. Caňizares, C. Sáez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, J. Chem. Techn. and Biotechn. 2006, 81, 352;