

INTRODUCERE

Chimia electroanalitică joacă un rol foarte important în protecția mediului înconjurător, în particular, senzorii electrochimici prezintă un mare interes pentru monitorizarea poluanților prioritari pe teren, precum și pentru rezolvarea altor necesități de mediu. Ei trebuie să fie sensibili și selectivi față de speciile electroactive, rapizi, preciși, compacți, portabili și având un cost redus. Aceste caracteristici au avut deja un puternic impact și asupra descentralizării analizei clinice. Cu toate că prezintă un mare potențial pentru monitorizări de mediu, aplicațiile senzorilor electrochimici pentru controlul poluării sunt încă în stadiu incipient.

Teza de doctorat intitulată: **METODE ȘI METODOLOGII ÎN DETERMINĂRI ANALITICE CU APLICAȚII ÎN EVALUĂRI DE MEDIU ȘI SĂNĂTATE** aduce o contribuție importantă la dezvoltarea cunoștințelor din domeniul metodelor analitice de mediu și sănătate, urmărind elaborarea de noi senzori electrochimici. Tema tezei se integrează în domeniul dezvoltării de noi metode pentru analizele de mediu precum și al elaborării de senzori electrochimici bazați pe electrozi modificați, cu aplicabilitate în laboratoarele de analize de mediu și sănătate. Acest domeniu este de interes major în cercetarea internațională. Studiul propus a urmărit obținerea unor senzori amperometrici cu aplicabilitate în domeniul mediului și sănătății, bazați pe electrozi modificați cu filme polimerice, sensibili la poluanți, precum ionii de metale grele, (în special, ionii de mercur, cupru, plumb, cadmiu și fier(II)), compuși fenolici și glucoză.

Teza de doctorat se încadrează în cercetarea globală privind sistemele macromoleculare de tip gazdă, create prin polimerizarea unor monomeri derivați de azulenă sau adsorbția derivaților de piren. Sistemele studiate pentru realizarea de electrozi modificați chimic (CME) au la baza $\text{N}\alpha'$, $\text{N}\alpha$ -Bis(carboximetil)-L-lisin amida acidului 11-pirol-1-il-undecanoic acid (pirol-NTA)[i], tetrafluoroboratul de (11-pirolil-1-undecil) trietil-ammoniu (pirol-amoniu), 4-azulen-1-il-2,6-bis(2-tienil) piridină, etilendi-aminotetra-N-(3-pirol-1-il) propilacetamidă și tetrametilpiperidinil-piren (TEMPO-piren). Aceste molecule sunt relevante în chimia supramoleculară, fiind capabile să lege selectiv anumite specii organice sau anorganice. Ele prezintă proprietăți de recunoaștere pe baza cărora, după electropolimerizare sau adsorbție, se poate obține un film subțire cu proprietăți senzoriale. Transpoziția proprietăților de recunoaștere de la un sistem omogen la unul heterogen are în vedere următoarele avantaje: utilizarea unei cantități semnificativ mai mici de ligand în comparație cu același sistem în stare omogenă, posibilitatea de automatizare a metodei de analiză într-un flux tehnologic (sistem on-line), miniaturizarea sistemului de detecție.

În cadrul tezei, s-au realizat noi electrozi modificați, precursorii unor echipamente și aparate de înaltă precizie, ce pot fi folosiți pentru analiza metalelor grele din probe reale de mediu (apă, sol și sedimente), precum și a unor molecule de interes în biologie și sănătate (glucoza, fenoli). Teza se bazează pe sinergia laboratoarelor de cercetare unde s-au realizat experimentele: laboratorul de electrochimie organică din Departamentul de Chimie anorganică, chimie fizică și electrochimie din cadrul Universității Politehnice din București (UPB), laboratoarele de analiză instrumentală de la

Institutul Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Ecologie Industrială (INCD ECOIND), precum și laboratorul CNRS 2619 "Microbiocapteurs" de la Universitatea Joseph Fourier(UJF), din Grenoble, Franța. În ultimul laborator menționat, s-au realizat studiile experimentale cu privire la elaborarea de biosenzori electrochimici pe parcursul a două stagii doctorale desfășurate în perioada martie – iulie 2012 și aprilie – iulie 2013.

Activitățile de cercetare din cadrul tezei au fost compatibile cu specificul laboratoarelor unde s-au desfășurat experimentele, ele fiind legate de: sinteza și caracterizarea unor liganzi (pirol-NTA, pirol-amonium și TEMPO-piren), realizarea de senzori electrochimici (UPB, UJF), testare pe probe reale de sol a senzorilor electrochimici realizați (UPB), evaluarea conținutului de ioni metalici din probe reale de sol, apă și sedimente utilizând metode clasice și moderne de analiză (INCD ECOIND).

Obținerea de electrozi modificați pe bază de polimeri conductori pentru recunoaștere, subiect ce reprezintă obiectivul principal al tezei, este o preocupare majoră în cercetările desfășurate în prezent la nivel mondial. Electrozii modificați chimic (Chemically Modified Electrodes, CME) au suscit un interes constant de-a lungul timpului, cercetătorii încercând să înțeleagă și să controleze natura chimică a electrozilor în așa fel încât aceștia să răspundă unor criterii analitice de performanță cât mai ridicate.

Electrozii modificați chimic, CME, și-au găsit numeroase aplicații în conversia și stocarea energiei, electronică moleculară, display-uri electronice, protecție anticorozivă, electroanaliză și electrosinteză organică selectivă. Trăsătura caracteristică a electrozilor modificați chimic este aceea că suprafața electrodului este acoperită cu un film foarte subțire de compus chimic (de la un monostrat molecular la multistraturi de câțiva micrometri grosime). Această modificare conferă electrodului proprietățile chimice, electrochimice, optice, electrice, de transport, etc. ale substanței imobilizate pe suprafața lui. Astfel, posibilitățile de investigație conferite suprafeței electrodului modificat sunt cu mult mai extinse decât în cazul electrozilor ion-selectivi, care se axează în special pe partiția și proprietățile de schimb ionic ale membranelor electrodeice.

În dezvoltarea senzorilor chimici, o etapă importantă a constituit-o obținerea și utilizarea de polimeri conductori [ii]. Aceștia prezintă o conductivitate mixtă, ionică și electronică [iii], prin urmare se comportă ca traductori ionici și electronici. Datorită acestei proprietăți, polimerii conductori permit obținerea și dezvoltarea de senzori electrochimici robuști, reproductibili, ușor de realizat și întreținut, proprietăți care sunt de dorit pentru aplicații punctuale, cum ar fi monitorizarea on-line a proceselor de analiză și determinări clinice [iv, v]. Acest tip de senzori poate oferi performanțe analitice ridicate, cum ar fi o limită de detecție ridicată la costuri reduse, existând și posibilitatea miniaturizării electrozilor și de automatizare a determinărilor [vi].

În acest context, este pe deplin justificată tema tezei de doctorat: „**METODE ȘI METODOLOGII ÎN DETERMINĂRI ANALITICE CU APLICAȚII ÎN EVALUĂRI DE MEDIU ȘI SĂNĂTATE**” care și-a propus să pună la punct noi metode bazate pe senzori electrochimici în vederea unor aplicații în laboratoarele de analiză de mediu și sănătate, să testeze aceste metode pe probe reale și să evalueze poluarea cu metale grele din sol, apă și sedimente în zone de interes stabilite prin programe naționale, în paralel cu metodele clasice utilizate în prezent

Scopul definit al acestei teze de doctorat este de a efectua studii în vederea găsirii de noi metode și metodologii pentru determinări analitice utilizate în domeniul medical și al mediului (determinări de glucoză, compuși fenolici și ioni de metale grele). Aceste cercetări sunt necesare și oportune și au condus la o examinare complexă și comparativă a metodelor utilizate în prezent în laboratoarele de analize de mediu și sănătate. Au fost puse în evidență performanțele noilor metode propuse spre utilizare, bazate pe folosirea de electrozi modificați.

În vederea atingerii scopului propus, activitatea de cercetare a fost structurată pe următoarele **obiectivele majore**:

- evaluarea conținutului de ioni metalici (metale grele îndeosebi) din probe reale de sol, apă și sedimente, prin metode convenționale recunoscute ca spectroscopia de absorbție atomică (AAS);
- stabilirea metodologiei pentru detecția ionilor metalici, folosind metode moderne ce se impun a fi implementate în România, ca de exemplu spectrometria de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv, cuplată cu generator de hidruri în flux (FIAS-ICP-EOS) pentru analiza ionilor metalici;
- punerea la punct a unor metode noi de analiză a ionilor metalici și a unor molecule de interes biologic, bazate pe electrozi modificați chimic (CME) pentru determinări de mediu și sănătate;
- optimizarea condițiilor de lucru pentru realizarea de senzori performanți utilizați pentru aplicații în domeniul mediului și în cel medical;
- testarea senzorilor realizați pe probe reale de ape, sol și sedimente;
- compararea rezultatelor obținute prin metodele noi propuse cu cele obținute prin metodele clasice de determinare.

Teza de față este structurată în două părți (I și II) grupate în 10 capitole.

PARTEA I - Cercetarea bibliografică, conține un studiu de literatură cu privire la metodele convenționale și moderne pentru analiza ionilor metalici și a unor specii de interes biologic utilizate în laboratoarele de mediu și sănătate. Prima parte este sistematizată în trei capitole după cum urmează:

Capitolul 1. Metode moderne pentru determinarea metalelor grele;

Capitolul 2. Metode moderne pentru determinări analitice specifice probelor biochimice;

Capitolul 3. Tehnici experimentale folosite în studiile efectuate.

PARTEA a II-a, „Contribuții originale”, conține rezultatele cercetărilor proprii, prezentate în șapte capitole, cu următorul conținut:

Capitolul 4. Detalii experimentale privitoare la studiile efectuate;

Capitolul 5. Evaluări analitice de metale grele prin AAS, din probe reale prelevate din zona unei platforme industriale;

Capitolul 6. Evaluări de mercur prin AAS din probe reale din Bazinul Hidrografic Olt;

Capitolul 7. Elaborarea unor metode și metodologii de analiză a mercurului și compararea acestora cu cele convenționale;

Capitolul 8. Realizarea unei metode bazate pe electrozi modificați cu enzime pentru determinări analitice de fenoli și glucoză;

Capitolul 9. Realizarea unei metode bazate pe electrozi modificați cu filme complexante de poli(4-azulen-1-il-2,6-bis(2-tienil)piridină) pentru determinări voltametrice de ioni de plumb și cadmiu;

Capitolul 10. Realizarea unei metode bazate pe electrozi modificați cu nanotuburi de carbon MWCNT și tetrametilpiperidinil-piren (TEMPO-piren) pentru analiza ionilor de fier(II).

La sfârșitul lucrării sunt prezentate **concluziile** generale ale tezei de doctorat, din care rezultă că scopul și obiectivele stabilite au fost integral îndeplinite. Astfel, au fost obținuți noi electrozi modificați care au fost testați pentru detecția ionilor metalici (îndeosebi ioni de metale grele) și a unor specii de interes biologic (glucoză și fenoli), s-a realizat analiza unor probe reale de sol folosind acești electrozi modificați, s-au comparat rezultatele astfel obținute cu cele obținute prin metodele analitice convenționale. Folosind metodele analitice convenționale, s-a realizat evaluarea poluării cu metale grele a probelor reale de sol, apă și sedimente, ceea ce este o preocupare prezentă a laboratoarelor de mediu.

Elaborarea de noi senzori electrochimici robuști, reproductibili, ușor de realizat și întreținut, proprietăți care sunt de dorit pentru aplicații punctuale, cum ar fi monitorizarea on-line a proceselor de analiză și determinări clinice, oferă performanțe analitice ridicate, limită de detecție cât mai scăzută la costuri reduse, existând și posibilitatea miniaturizării electrozilor și de automatizare a determinărilor. De asemenea, determinarea permanentă a poluanților chimici, în vederea luării unor măsuri corespunzătoare de reducere a lor, este permanent necesară, deoarece semnalează pericolele iminente de poluare a mediului înconjurător.
