



# UNIVERSITATEA POLITEHNICA din BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie

ȘCOALA DOCTORALĂ CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

Nr. Decizie CSUD ..... din .....

## REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

DEZVOLTAREA UNOR PLATFORME ANALITICE ÎN TIMP REAL BAZATE PE SENZORI CHIMICI, ELECTROCHIMICI ȘI OPTICI PENTRU MONITORIZAREA, EVALUAREA ȘI CONTROLUL IMPACTULUI ASUPRA CALITĂȚII APELOR DIN RESURSELE DE APĂ

DEVELOPMENT OF REAL TIME ANALYTICAL PLATFORMS BASED ON CHEMICAL, ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL SENSORS FOR MONITORING, EVALUATION AND CONTROL OF POLLUTION IMPACT ON WATERS QUALITY FROM WATER RESOURCES

**Doctorand:** Ing. chim. Cristian OMOCEA

### COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Emerit Dr. Ing. Teodor VIȘAN	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof. Emerit Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Emerit Dr. Chim. Elena DIACU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr. Ing. Farm. Gabriela STANCIU	de la	Universitatea Ovidius Constanta
Referent	Prof. Univ. Dr. CS I Jacobus (Koo) Frederick van STADEN	de la	INCD pentru Electrochimie și Materie Condensată/Universitatea Politehnica din Timisoara

București -2021-

## CUPRINS

<b>LISTA DE NOTAȚII</b>	<b>5</b>
<b>MULȚUMIRI</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCERE</b>	<b>7</b>
<b>I. CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ</b>	<b>11</b>
<b>CAPITOLUL 1 - SENZORI ELECTROCHIMICI PENTRU MONITORIZAREA MEDIULUI</b>	<b>11</b>
1.1. Introducere privind senzorii electrochimici	11
1.2. Principii de funcționarea a senzorilor electrochimici	12
1.2.1. Senzori amperometrici și voltametrici	12
1.2.2. Senzori potențiometrici	12
1.2.3. Senzori conductometrici	13
1.3. Criterii de proiectare și fabricație a senzorilor	14
1.4. Aplicații „in situ” ale senzorilor	15
1.4.1. Senzori electrochimici bazați pe stripare și aplicațiile lor	16
1.4.2. Electrozi modificali submersibili	17
1.4.3. Biosenzori electrochimici	17
1.4.4. Senzori potențiometrici pentru monitorizări în mediu	18
1.4.5. Progrese în domeniul automatizării și comunicării fără fir	19
1.5. Concluzii legate de senzorii electrochimici pentru monitorizarea mediului	20
1.6. Referințe Capitol 1	20
<b>CAPITOLUL 2 - SENZORI PENTRU METALE GRELE BAZATI PE ELECTROZI MODIFICAȚI CU FILME COMPLEXANTE</b>	<b>25</b>
2.1. Senzori bazați pe 4-azulen-1-il-2,6-bis(2-tienil)piridina (L)	25
2.2. Stabilirea potențialului de polimerizare	28
2.3. Aplicații ale electrozilor modificali chimic (CMEs) cu poliL în determinarea ionilor de metale grele	28
2.4. Experimente de reproductibilitate și precizie a măsurătorilor	33
2.5. Experimente de selectivitate și interferență	33
2.6. Determinări de Pb(II) din probe reale folosind CMEs cu poliL	34
2.7. Concluzii asupra CMEs cu poliL	35
2.8. Referințe Capitol 2	36
<b>CAPITOLUL 3 - REDUCEREA ȘI OXIDAREA ELECTROCHIMICA A COMPUȘILOR ORGANICI CU As, Sb și Bi</b>	<b>38</b>
3.1. Electrochimia compușilor organici cu As, Sb și Bi	38
3.2. Reducerea compușilor pentavalenți de As, Sb și Bi	39
3.2.1. Clasificarea compușilor organici cu As, Sb și Bi	39
3.2.2. Reducerea sărurilor cuaternare de arsoniu și stiboniu	39
3.2.3. Reducerea dihalogenurilor terțiare, R <sub>3</sub> MX <sub>2</sub> , R = Alchil, Aril, X = Cl, Br, I	45
3.2.4. Reducerea acizilor arsonici, RAsO(OH) <sub>2</sub> , R = Alchil, Aril	46
3.2.5. Reducerea acizilor arsinici, R <sub>2</sub> AsO(OH), R = Alchil, Aril	51
3.2.6. Reducerea R <sub>3</sub> M=O și a compușilor înrudiți	54
3.3. Reducerea compușilor trivalenți de As, Sb și Bi	60
3.3.1. Reducerea de R <sub>3</sub> M, R=Alchil, Aril	61
3.3.2. Reducerea R <sub>2</sub> MX, R=Alchil, Aril, , X = Cl, Br, I	65

3.3.3. Reducerea $(Ph_2M)_2O$	67
3.3.4. Reducerea $RMX_2$ , R=Alchil, Aril, X = Cl, Br, I	67
3.3.5. Reducerea PhAsO	69
3.4. Reducerea compușilor dimerici de As, Sb, și Bi	71
3.4.1. Formarea $Ph_2M^+$	71
3.4.2. Reacția $Ph_2M^+$	72
3.5. Oxidarea compușilor de As, Sb, și Bi trivalenți	74
3.5.1. Efectul structurii asupra potențialului de oxidare	75
3.5.2. Studii preparative în acetonitril umed	78
3.5.3. Formarea sărurilor cuaternare de arsoniu și stiboniu	79
3.5.4. Formarea $R_3MF_2$ , R=Alchil, Aril, M=As, Sb	80
3.5.5. Oxidări care implică mercur	80
3.6. Oxidarea compușilor de As, Sb, și Bi cu valență mica	82
3.6.1. Oxidarea compușilor As-As și Sb-Sb	82
3.6.2. Formarea de compuși organici Sb și Bi din anozii de sacrificiu	83
3.6.3. Formarea compușilor organici de Bi din catozii de Bi	83
3.7. Influența liganzilor care conțin As și Sb asupra electrochimiei complexilor de metale de tranziție	84
3.7.1. Clasificarea liganzilor arsine și stibine terțiare substituie	84
3.7.2. Exemple. Comparație cu analogii de fosfor	85
3.8. Concluzii referitoare la reducerea și oxidarea compușilor organici cu As, Sb și Bi	88
3.9. Referințe Capitol 3	88
<b>II. CONTRIBUȚII ORIGINALE</b>	<b>92</b>
<b>CAPITOLUL 4 - DETALII EXPERIMENTALE PRIVITOARE LA STUDIILE EFECTUATE</b>	<b>92</b>
4.1. Detalii experimentale în determinări electrochimice prin CV, DPV, RDE	92
4.2. Detalii experimentale în elaborarea de electrozi modificați (CMEs)	93
4.3. Detalii experimentale în determinări prin spectrometrie UV-Vis	95
4.4. Detalii experimentale în determinări ale unor poluanți prin metode spectrometrice UV-Vis și electrochimice	95
4.4.1. Determinarea oxigenului dizolvat prin metoda electrochimică cu sondă	95
4.4.2. Determinarea consumului biochimic de oxigen după de 5 zile (CBO <sub>5</sub> )	96
4.4.3. Determinarea amoniului prin metoda spectrometrică manuală	97
4.4.4. Determinarea azoților prin spectrometrie UV-Vis	97
4.4.5. Determinarea de azotaților prin spectrometrie UV-Vis	98
4.4.6. Determinarea azotului total prin metoda cu persulfat de potasiu	98
4.4.7. Determinarea fosfaților și fosforului total dizolvat prin spectrometrie UV-Vis	98
4.5. Referințe Capitol 4	99
<b>CAPITOLUL 5 - STUDII ELECTROCHIMICE PRIVIND NOI DERIVAȚI DE TRIFENIL ARSONIU</b>	<b>100</b>
5.1. Introducere privitoare la interesul studiului sărurilor de arsoniu	100
5.2. Parte experimentală a studiului sărurilor de arsoniu	100
5.3. Rezultate experimentale pentru sărurilor de arsoniu	101
5.3.1. Studiul bromurii de trifenilarsoniu (L1)	101
5.3.2. Studiul iodurii de (3-metoxibenzil)trifenilarsoniu (L2)	102
5.3.3. Studiul iodurii de (3-nitrobenzil)trifenilarsoniu (L3)	104
5.3.4. Studiul iodurii de (3-metilbenzil)trifenilarsoniu (L4)	105
5.4. Concluzii privind caracterizarea electrochimică a sărurilor de arsoniu L1-L4	107

5.5. Referințe Capitol 5	108
<b>CAPITOLUL 6 - SENZORI COLORIMETRICI, OPTICI ȘI ELECTROCHIMICI PENTRU ANALIZA DE METALE GRELE DIN APE PE BAZĂ DE AZULENE</b>	<b>109</b>
6.1. Introducere privind senzorii colorimetrici, optici și electrochimici pentru analiza de metale grele din ape	109
6.2. Parte experimentală pentru realizarea senzorilor pe bază de acid 2,2' - (etan-1,2 diilbis ((2-(azulen 2-ilamino) -2-oxoetil) azanediil)) diacetic <b>L5</b>	111
6.2.1. Reactivi și aparatură pentru studiul senzorilor bazați pe <b>L5</b>	111
6.2.2. Metode și proceduri pentru studiul senzorilor bazați pe <b>L5</b>	112
6.3. Rezultate experimentale pentru studiul senzorilor bazați pe <b>L5</b>	113
6.3.1. Detectarea colorimetrică a Hg (II) utilizând <b>L5-PAD</b>	113
6.3.1.1. Selectivitate și interferențe pentru determinarea Hg (II) folosind <b>L5-PAD</b>	116
6.3.2. Detectarea UV-Vis a Hg (II) folosind <b>L5</b>	116
6.3.2.1. Selectivitate și interferențe în detectarea Hg (II) prin UV-Vis	118
6.3.2.2. Reversibilitatea senzorului UV – Vis	119
6.3.3. Detectarea voltametrică a ionilor Hg (II) folosind electrozi modificați cu <b>L5</b>	120
6.3.3.1. Reproducibilitate electrozi modificați cu <b>L5</b>	122
6.3.3.2. Interferențe în detectarea Hg (II) folosind electrozi modificați cu <b>L5</b>	122
6.3.4. Analiza de probe reale folosind electrozi modificați cu <b>L5</b>	124
6.4. Concluzii asupra dezvoltării noilor platforme de senzori multi-semnal pentru Hg(II)	124
6.5. Referințe Capitol 6	125
<b>CAPITOLUL 7- CORELĂRI ÎNTRE PARAMETRII DE CALITATE AI APELOR</b>	<b>128</b>
7.1. Necesitatea corelării parametrilor de calitate	128
7.2. Parte experimentală privind corelarea parametrilor de calitate din studiu	129
7.2.1. Prelevarea și analiza apei	129
7.2.2. Metode de analiză statistică	129
7.3. Rezultate privind corelarea parametrilor de calitate	130
7.3.1. Sumarul statisticilor	130
7.3.2. Analiza corelației și a covarianței	132
7.3.3. Analiza componentelor principale	133
7.3.4. Reprezentarea grafică a datelor și regresia liniară	135
7.4. Concluzii asupra corelării parametrilor de calitate	138
7.5. Referințe Capitol 7	139
<b>CONCLUZII</b>	<b>141</b>
C1. Concluzii generale	141
C2. Contribuții originale	143
C3. Perspective de dezvoltare ulterioară	143
<b>ANEXE</b>	<b>144</b>
A.1. Articole publicate pe parcursul tezei de doctorat	144
A.2. Comunicări științifice pe parcursul tezei de doctorat	145
A.3. Tutoriat conferințe științifice studențești	145
<b>LUCRĂRI PUBLICATE IN EXTENSO</b>	<b>146</b>

## INTRODUCERE

Ca urmare a tendinței lor de a se acumula și a ratei reduse de eliminare din corp, metalele grele (de exemplu Hg, Cd, Pb, As, ...) pot provoca probleme severe de sănătate. Deși aceste elemente pot fi găsite în mod natural în mediu, ele devin contaminanți în concentrații mari rezultate în principal prin activități antropice. Prin urmare, detectarea lor din mediu inconjurator este o problemă stringentă. Printre acești ioni metalici ionul mercur este unul dintre cei mai

periculoși ioni pentru sănătatea umană. Toxicitatea sa depinde în principal de forma chimică, cantitatea și perioada de expunere.

În Legea nr. 311 din 2004 pentru modificarea și completarea Legii nr. 458/2002 privind calitatea apei potabile, sunt prevăzute valorile admise în probele de apă potabilă pentru mercur de 1,0  $\mu\text{g}/\text{L}$ , iar pentru plumb de 10,0  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Hotărârea de Guvern nr. 352 din 21 aprilie 2005 privind modificarea și completarea Hotărârii Guvernului nr. 188/2002 pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate admite concentrații maxime mult mai reduse pentru aceste metale grele: mercur de 0,05  $\text{mg}/\text{dm}^3$  și plumb de 0,5  $\text{mg}/\text{dm}^3$  [3], din motive care vor fi expuse în continuare.

Cele mai utilizate și optimizate tehnici de determinare a metalelor grele sunt metodele spectrometrice (spectrometrie de absorbție atomică cu cuptor de grafit, spectrometrie de absorbție atomică în flacără, spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv, spectrometrie de fluorescență atomică, spectrometrie de emisie cu plasmă cuplată inductiv), sau cromatografice (cromatografie gazoasă, cromatografie lichidă de înaltă performanță, etc.). Aceste metode sunt clasice, dar necesită aparatură mai complexă, sunt scump de întreținut și necesită personal bine instruit

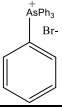
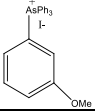
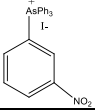
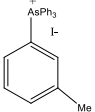
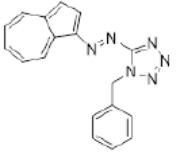
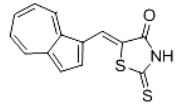
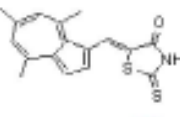
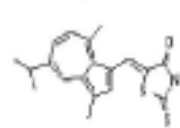
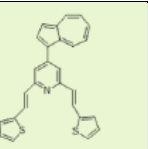
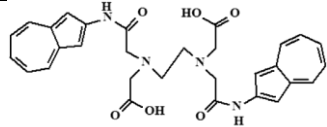
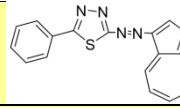
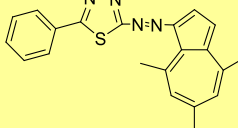
În ultimii ani s-au dezvoltat noi metode electrochimice utilizând senzori pentru detecția de metale bazate pe electrozi modificați. În cadrul laboratorului de *Procese Electrochimice în Solvenți Organici (PESO)* din Universitatea POLITEHNICA din București (UPB) au fost inițiate și testate metode pentru detecția de metale grele bazate pe electrozi complexanți modificați cu azulene. Această teză de doctorat care se înscrie în cadrul acestor preocupări legate de testarea de noi liganzi în vederea elaborării de electrozi complexanți. Teza a fost elaborată în cadrul laboratoarelor de *Procese electrochimice în solvenți organici* din Departamentul de Chimie anorganică, chimie fizică și electrochimie și *Chimie generală* din Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor din Universitatea Politehnica din București.

Teza aduce contribuții originale legate de caracterizarea electrochimică a noi compuși organici: 4 saruri de arsoniu și 8 derivați de azulenă complexanți (Tabel I.1) sintetizați recent în Centrul de Chimie Organică C. D. Nenitescu al Academiei Române în Colectivul de Cercetare coordonat de Dr. Alexandru C. Răzuș și Dr. Liviu Bîrzan. În cadrul tezei s-au testat noi liganzi și s-au propus noi senzori electrochimici pentru detecția de metale grele (Tabel I.1) și s-au prelucrat statistic date de monitorizare ale calității apei.

Teza de doctorat prezintă studiile electrochimice spectrale și optice ale acestor noi compuși. Derivații cu proprietăți complexante față de metale grele au fost testați în vederea folosirii lor la prepararea de electrozi modificați, cu aplicații pentru detecția de metale grele (mercur și plumb) din ape. Pe baza rezultatelor obținute au fost propuși noi senzori optici, spectrofotometrici (bazați pe complexarea în soluție) și electrochimici (bazați pe electrozi modificați). S-au obținut senzori electrochimici pe bază de electrozi modificați cu limite de detecție remarcabile, obiectiv greu de atins ținând seama de limitele scăzute admise de legislație pentru acești poluanți în ape. Acest obiectiv a fost realizat prin descoperirea unui ligand cu proprietăți favorabile care a fost testat și pe probe reale.

Pentru a sublinia relevanța monitorizării continue a apelor și valorificarea informațiilor ce se pot desprinde din interpretarea globală a datelor s-a analizat în cadrul tezei (ultimul capitol) și un set de date de monitorizare a calității apei. În acest sens s-au urmărit de către doctorand parametrii de calitate ai unor probe de ape care au fost prelevate și analizate în perioada anterioară stagiului doctoral în calitate de angajat a doctorandului la Administrația Bazinală de Apă Dobrogea-Litoral.

**Tabel I.1. Structuri ale sărurilor de arsoniu și structuri azulenice investigate**

Nr. crt.	Tip de derivat	Denumire compus azulenice	Structura	Comunicare rezultate*
1	sare de arsoniu	bromură de trifenilarsoniu (L1)		A3, P1, P2
2	sare de arsoniu	iodură de (3-metoxibenzil)trifenilarsoniu (L2)		A3, P1, P2
3	sare de arsoniu	iodură de (3-nitrobenzil)trifenilarsoniu (L3)		A3, P1, P2
4	sare de arsoniu	iodură de (3-metilbenzil)trifenilarsoniu (L4)		A3, P1, P2
5	tetrazol	(E)-5-(azulen-1-ildiazenil)-1-benzil-1H-tetrazol (L)		P3
6	2-tioxo-tiazolidin-4-one	(Z)-5-(azulen-1-ilmetilene)-2-tioxo-tiazolidin-4-one (L2349)		P4, P5, P6
7	2-tioxo-tiazolidin-4-one	(Z)-2-tioxo-5-((4,6,8-trimetilazulen-1-il)metilen)-tiazolidin-4-onă (M538)		P5, P6
8	2-tioxo-tiazolidin-4-one	(Z)-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)metilen)-2-tioxotiazolidin-4-onă (M540)		P5, P6
9	tiofen-vinilpiridină	4-(azulen-1-il)-2,6-bis((e)-2-(tiofen-2-il)vinil)piridină		P7
10	acid 2,2' - (etan-1,2 diilbis ((2- (azulen 2-ilamino) -2-oxoetil) azan-diil)) diacetic (EDTA)	acid 2,2' - (etan-1,2 diilbis ((2- (azulen 2-ilamino) -2-oxoetil) azan-diil)) diacetic (L5)		A1
11	1,3,4-tiadiazol	2-(azulen-1-ildiazenil)-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (L2513)		A4
12	1,3,4-tiadiazol	2-fenil-5-((4,6,8-trimetilazulen-1-il)diazenil)-1,3,4-tiadiazol (L2372)		O1

\*P = poster comunicat la conferințe enumerate în Anexe (A2); O = prezentare orală la conferință; A = articol publicat/ în curs de publicare citat în Anexe (A1).

În cadrul stagiului doctoral s-au solicitat datele brute ale evaluărilor de la această instituție și s-a efectuat prelucrarea statistică a datelor pe o perioadă de trei ani din stația de prelevare Chiciu, județul Călărași. S-a utilizat metoda analizei multivariante cu scopul de a identifica principalii parametri care conduc la variația datelor precum și posibile corelații dintre parametri. Evoluția în timp a parametrilor cheie, cum ar fi azotul total, reprezintă o contribuție originală care a furnizat autorităților publice informații utile cu privire la eficiența măsurilor luate pentru reducerea poluării. Metodele statistice care au fost utilizate în acest studiu au fost analiza corelației (Pearson și Spearman), analiza componentelor principali (PCA) și regresia liniară. Deoarece în studiu s-a examinat un set mare de date experimentale, cu mulți parametri, utilizarea PCA a fost necesară pentru a-i identifica pe cei care joacă cel mai important rol în variație. Această analiză a fost folosită și pentru validarea rezultatelor analizei de corelație, cât și pentru a deprimde metodele/tehnicile utilizate pentru monitorizarea calității apelor cu ajutorul multiparametrelor portabile.

Teza de doctorat conține 7 capitole și este structurată în două părți: CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ și CONTRIBUȚII ORIGINALE.

**CERCETAREA BIBLIOGRAFICĂ** cuprinde 3 capitole:

**Capitol 1.** Senzori electrochimici pentru monitorizarea mediului

**Capitol 2.** Senzori pentru metale grele bazați pe electrozi modificați cu filme complexante;

**Capitol 3.** Reducerea și oxidarea electrochimică a compușilor organici cu As, Sb și Bi;

**CONTRIBUȚIILE ORIGINALE** cuprind 4 capitole direcționate către caracterizarea experimentală a unor noi compuși organici - săruri de arsoniu și derivați azulenici – și realizarea de noi senzori chimici, electrochimici și optici pentru analiza calității apei din resursele de apă (3 capitole) și studii de analiză statistică (1 capitol):

**Capitol 4.** Detalii experimentale privitoare la studiile efectuate

**Capitol 5.** Studii electrochimice privind noi derivați de trifenil arsoniu

**Capitol 6.** Senzori colorimetrici, optici și electrochimici pentru analiza de metale grele din ape pe bază de azulene

**Capitol 7.** Corelări între parametrii de calitate ai apelor

Teza de doctorat se încheie cu concluziile generale, cu contribuțiile originale și cu perspectivele de dezvoltare ulterioară.

Rezultatele cele mai bune obținute în cadrul tezei au fost publicate în 3 lucrări științifice: 2 articole în reviste ISI (Journal of Electroanalytical Chemistry și University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin. Series B), 1 articol BDI în REV.CHIM.(Bucharest) ) și 1 articol în curs de publicare în revista ISI Symmetry, sau comunicate la manifestări științifice internaționale și naționale (7 comunicări sub formă de poster și 1 comunicare orală).

La finalul tezei sunt anexate articolele publicate pe parcursul tezei de doctorat *in extenso*.

## CONTRIBUȚII ORIGINALE

### CAPITOLUL 4. Detalii experimentale privitoare la studiile efectuate

#### 4.1. Detalii experimentale în determinări electrochimice prin CV, DPV, RDE

Compușii organici studiați în cadrul tezei au fost sintetizați și caracterizați din punct de vedere fizico-chimic la Institutul de Chimie Organică „C.D. Nenitzescu” în colectivul coordonat de Dr. Ing. Liviu Bîrzan [Liviu Birzan, Mihaela Cristea, Victorita Tecuceanu,

Constantin Draghici, A. Hanganu, Alexandru C. Razus, *Revista de Chimie* 2020, 71(8), 1-12]. Instalația de sinteză este prezentată în Fig. 4.1. Studiile electrochimice ale compușilor, prepararea electrozilor modificați și studiile de recunoaștere s-au realizat în laboratoarele de *Procese electrochimice în solvenți organici (PESO)* din Departamentul de Chimie anorganică, chimie fizică și electrochimie și *Chimie generală* din Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor din Universitatea Politehnica din București.

Au fost efectuate studii electrochimice în solvenți organici (acetonitril, DMF) și apoși (la diferite pH-uri), folosind ca electroliți suport percloratul de tetrabutilamoniu (TBAP) de la Fluka în acetonitril și respectiv soluții tampon de acetat sau borat.

Experimentele electrochimice au fost efectuate utilizând un potențostat PGSTAT12 AUTOLAB cuplat la o celulă cu tricompartimentă, prezentată în Fig. 4.2. Ca electrozi de lucru s-au folosit discuri de carbon vitros (3 mm diametru). Înainte de fiecare experiment, suprafața activă a electrodului de lucru a fost curățată cu pastă diamantată (0,25  $\mu\text{m}$ ).

Pentru măsurătorile în solvent organic ca referință a fost utilizat  $\text{Ag}/10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  în  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{TBAP}$  în acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Potențialele au fost raportate la potențialul cuplului redox ferocen/fericiniu ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) care a fost în condițiile noastre experimentale de +0,07 V.

Ca electrod auxiliar (contraelectrod) a fost utilizat un fir de platină. Experimentele de caracterizare a liganzilor s-au făcut sub atmosferă de argon.

Toate experimentele au fost efectuate la temperatura de 25 °C.

#### 4.2. Detalii experimentale în elaborarea de electrozi modificați (CME)

Studiile electrochimice ale compușilor efectuate înainte de prepararea electrozilor modificați și studiile de recunoaștere s-au realizat în laboratoarele de *PESO* și de *Chimie generală* din Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor din Universitatea Politehnica din București.



Fig. 4.1. Instalația de sinteză a ligandului



Fig. 4.2. Celula pentru studiul compușilor în solvenți organici





**Fig. 4.3.** Celule pentru prepararea de CMEs prin electroliză la potențial controlat (stânga) și pentru conditionarea lor (dreapta)

Pentru a caracteriza senzorii electrochimici s-au efectuat studii electrochimice în solvenți organici (acetonitril, DMF) și apoși (la diferite pH-uri), folosind ca electroliți suport percloratul de tetrabutilamoniu (TBAP) de la Fluka în acetonitril și respectiv soluții tampon de acetat sau borat.

Experimentele electrochimice au fost efectuate utilizând potențiostatele AUTOLAB PGSTAT12 PGSTAT204 cuplate la o celulă cu tricompartmentă, prezentată în Fig. 4.2. Ca electrozi de lucru s-au folosit discuri de carbon vitros (3 mm diametru). Înainte de fiecare experiment, suprafața activă a electrodului de lucru a fost curățată cu pastă diamantată (0,25  $\mu\text{m}$ ).



**Fig. 4.4.** Electrode de carbon vitros modificat prin CPE



**Fig. 4.5.** Instalație pentru măsurarea pH-ului pentru electrolitul folosit în celula de condiționare pentru CMEs

Pentru măsurătorile în solvent organic ca referință a fost utilizat  $\text{Ag}/10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$  în  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  perchlorat de tetra-n-butilamoniu (TBAP) în acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Potențialele au fost raportate la potențialul cuplului redox ferocen/fericiniu ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) care a fost în condițiile noastre experimentale de  $+0,07 \text{ V}$ .

Pentru măsurătorile în solvent apos s-a folosit ca referință  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl } 3 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Potențialele au fost raportate la aceasta referință.

Ca electrozi auxiliari (contraelectrozi) a fost utilizate fire de platină.

Toate experimentele au fost efectuate la temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Electrozii de carbon vitros au fost modificați prin electroliză la potențial controlat (CPE) în solvent organic (Fig. 4.4) și apoi au fost condiționați în mediu apos la pH controlat, folosind pH-metrul din Fig. 4.5.

### **4.3. Detalii experimentale în determinări prin spectrometrie UV-Vis**

Pentru senzorii chimici și optici au fost efectuate măsurători spectroscopice cu spectrofotometrul cu fascicul dublu Jasco V-670 în cuve de cuarț cu drumul optic de  $1 \text{ cm}$ . Pentru a determina cantitatea de mercur din probele reale a fost utilizat spectrometrul de absorbție atomică cu sursă continuă de înaltă rezoluție (HRCSAAS) ContrAA 700, cu un sistem de atomizare HS 60M (CV) generator de hidură/vapori reci de la Analytik Jena.

Toate experimentele au fost efectuate la temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## **Capitolul 5. Studii electrochimice privind noi derivați de trifenil arsoniu**

### **5.1. Introducere privitoare la interesul studiului sarurilor de arsoniu**

Compușii organici cu arsen au fost mai puțin studiați din cauza abundenței relativ mici a arseniului și a toxicității acestora. Cu toate acestea, în ultimii ani s-a dovedit că compușii organici de arsoniu sunt mai puțin toxici decât corespondenții anorganici [1]. Ca rezultat, s-au făcut noi eforturi de cercetare pentru a determina proprietățile ionilor de arsoniu (în special a celor care conțin fluor) pentru a găsi noi aplicații industriale și medicale [2]. Studiul proprietăților electrochimice ale acestor compusi are ca obiectiv înțelegerea chimiei și toxicității lor.

Studiul efectuat în cadrul tezei se referă la caracterizarea electrochimică prin voltametrie ciclică, voltametrie puls-diferențială și voltametrie cu electrod pe disc rotitor a unor noi derivați de trifenilbenzilarsoniuri. Studiul lor electrochimic a fost realizat pentru a stabili principalele caracteristici pentru aplicațiile ulterioare, cum ar fi: tratamente pentru leucemie și alte tipuri de cancer [3], sinteza nanoparticulelor de aur funcționalizate cu trifenilarsoniuri ca potențiali nanopurtători pentru terapie intracelulară [4] sau extracția de ioni  $\text{XO}_4^-$  ( $\text{X} = \text{Tc}, \text{Re}$ ) cu ajutorul ionilor de arsoniu [5].

### **5.2. Parte experimentală a studiului sărurilor de arsoniu**

Derivații **L1 - L4** au fost sintetizați la Institutul de Chimie Organică „C.D. Nenitzescu” în colectivul coordonat de Dr. Ing. Liviu Bîrzan [6]. Au fost utilizați ca solvent și electrolit suport acetonitrilul și perchloratul de tetrabutilamoniu (TBAP) de la Fluka.

Experimentele electrochimice au fost efectuate prin voltametrie ciclică (CV), voltametrie puls-diferențială (DPV) și voltametrie pe electrod disc rotitor (RDE) utilizând un potențostat PGSTAT12 AUTOLAB cuplat la o celulă cu tricompartmentă. Au fost înregistrate curbele CV la viteze de baleiaj între  $0,1 - 1 \text{ V/s}$ , iar curbele DPV au fost înregistrate la viteza de baleiaj de  $0,01 \text{ V/s}$  cu o amplitudine a pulsului de  $0,025 \text{ V}$  și perioada pulsului de  $0,2 \text{ s}$ . Experimentele RDE

au fost înregistrate la 0,01 V/s cu viteze de rotație între 500 și 2000 rotații pe minut (rpm). Ca electrod de lucru s-a folosit un disc de carbon vitros (3 mm diametru). Înainte de fiecare experiment, suprafața activă a electrodului de lucru a fost curățată cu pastă diamantată (0,25  $\mu\text{m}$ ). Ca electrod de referință a fost utilizat Ag/10 mmol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> în 0,1 mol·L<sup>-1</sup> perclorat de tetra-*n*-butilamoniu (TBAP) în acetonitril (CH<sub>3</sub>CN). Potențialele au fost raportate la potențialul cuplului redox ferocen/fericiniu (Fc/Fc<sup>+</sup>) care a fost în condițiile noastre experimentale de +0,07 V. Ca electrod auxiliar (contraelectrod) a fost utilizat un fir de platină. Experimentele au fost efectuate la temperatura de 25 ° C sub atmosferă de argon.

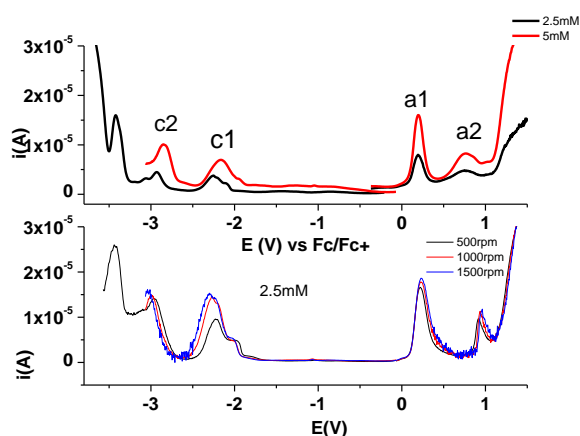
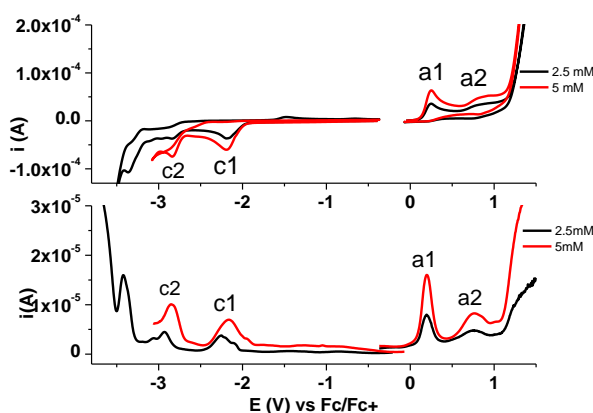
### 5.3. Rezultate experimentale pentru sărurile de arsoniu

A fost studiat comportamentul electrochimic al acestor noi derivați pe electrodul de carbon vitros prin metode electrochimice: voltametrie ciclică, voltametrie puls diferențială și voltametrie pe electrodul disc rotativ. Procesele redox evidențiate de voltametria ciclică și voltametria puls diferențială au fost stabilite, analizate și evaluate în funcție de grupurile funcționale implicate, în funcție de structurile active din molecule.

#### 5.3.1. Studiul bromurii de trifenilarsoniu (L1)

Au fost efectuate experimentele electrochimice pentru compusul **L1** prin voltametrie ciclică (CV) și voltametrie puls diferențială (DPV). Curbele anodice și catodice au fost înregistrate individual, începând de la potențialul staționar. Curbele CV și DPV (Fig. 5.1.) au fost obținute pentru două concentrații (2,5 și 5 mM) de compus studiat în soluții de perclorat de tetra-*n*-butilamoniu 0,1 M (TBAP) în dimetilformamidă (DMF).

Din curbele DPV (Fig. 5.1.) se observă două procese anodice (a1 și a2) și două procese catodice (c1 și c2), notate în ordinea în care apar în voltamograme. Au fost obținute date din voltametria puls-diferențială (DPV) și voltametria electrodului disc rotativ (RDE) într-o soluție de **L1** (2,5 mM) în 0,1 M TBAP, DMF pe electrod de carbon vitros la viteze de rotație diferite (500 - 1500 rpm) (Fig. 5.2.)



**Fig. 5.1.** Voltamograme ciclice (0,1 V / s) și voltamograme puls diferențiale obținute pentru concentrații diferite de **L1** pe carbon vitros în 0,1 M TBAP, DMF

**Fig. 5.2.** Curbele obținute prin voltametrie puls diferențială și RDE într-o soluție de **L1** (2,5 mM) în TBAP 0,1 M/ DMF pe electrod de carbon vitros la diferite viteze de rotație (500 - 1500 rpm)

În Tabelul 5.1. este prezentată caracterizarea voltamogramei puls-diferențiale.

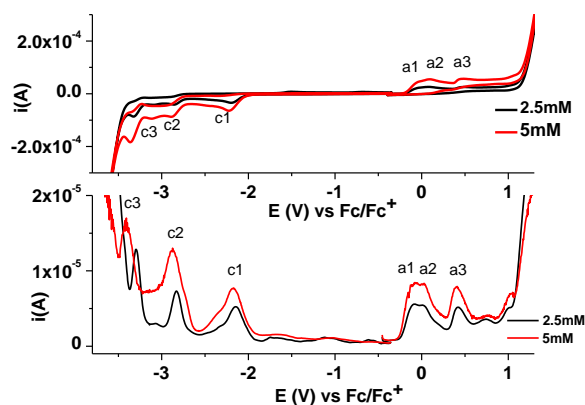
**Tabelul 5.1.** Potențialele (V) vs Fc/Fc<sup>+</sup> pentru picurile din curbele DPV (2,5 mM)

Pic	c1	c2	a1	a2
E <sub>DPV</sub> (V)	-2,258	-2,936	0,193	0,760

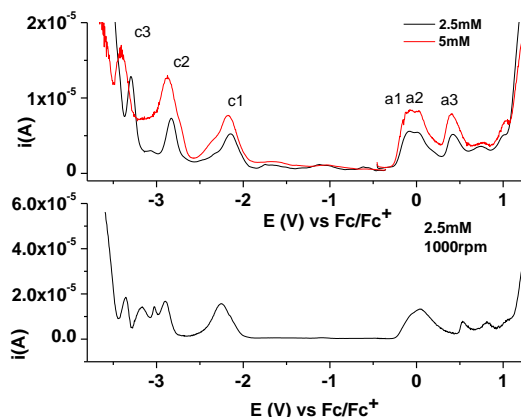
### 5.3.2. Studiul iodurii de (3-metoxibenzil)trifenilarsoniu (L2)

Au fost efectuate experimentele electrochimice pentru compusul **L2** prin voltametrie ciclică (CV) și voltametrie puls-diferențială (DPV). Curbele anodice și catodice au fost înregistrate individual, începând de la potențialul staționar. Curbele CV și DPV (Fig. 5.3) au fost obținute pentru două concentrații (2,5 și 5 mM) de compus studiat în soluții de perclorat de tetra-*n*-butilamoniu 0,1 M (TBAP) în dimetilformamidă (DMF).

Din curbele DPV (Fig. 5.3.) se observă trei procese anodice (a1 - a3) și trei procese catodice (c1 - c3), notate în ordinea în care apar în voltamograme.



**Fig. 5.3.** Voltamograme ciclice (0,1 V/s) și voltamograme puls-diferențiale pentru concentrații diferite de **L2** pe electrod de carbon vitros în 0,1 M TBAP, DMF



**Fig. 5.4.** Voltametrie puls diferențială și curbele RDE obținute în soluții **L2** (2,5 mM) în TBAP 0.1 M, DMF pe electrod de carbon vitros la 1000 rpm

Au fost obținute date din voltametrie puls diferențială (DPV) și voltametrie electrodului disc rotativ (RDE) într-o soluție de **L2** (2,5 mM) în 0,1 M TBAP, DMF pe electrod de carbon vitros la viteza de rotație de 1000 rpm (Fig. 5.3.)

În Tabelul 5.2. este prezentată caracterizarea voltamogramei puls-diferențiale.

**Tabelul 5.2.** Potențialele (V) ale picurilor din curbele DPV (2,5 mM) (vs Fc/Fc<sup>+</sup>)

Pic	c1	c2	c3	a1	a2	a3
E <sub>DPV</sub> (V)	-2,153	-2,830	-3,297	-0,091	0,014	0,417

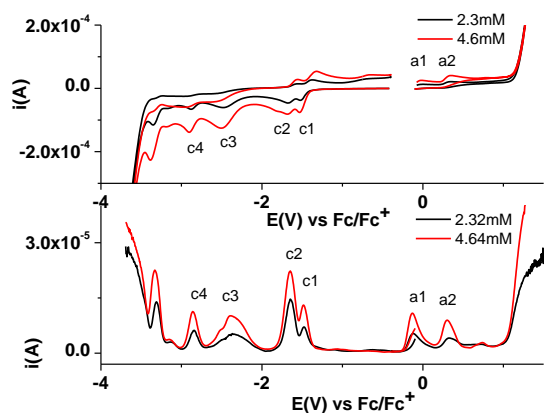
### 5.3.3. Studiul iodurii de (3-nitrobenzil)trifenilarsoniu (L3)

Au fost efectuate experimentele electrochimice pentru compusul **L3** prin voltametrie ciclică (CV) și voltametrie puls-diferențială (DPV). Curbele anodice și catodice au fost înregistrate individual, începând de la potențialul staționar. Curbele CV și DPV (Fig. 5.5) au fost obținute pentru două concentrații (2,32 și 4,64 mM) de compus studiat în soluții de perclorat de tetra-*n*-butilamoniu 0,1 M (TBAP) în dimetilformamidă (DMF). Din curbele DPV (Fig. 5.5) se observă două procese anodice (a1 și a2) și cinci procese catodice (c1 - c5), notate în ordinea în care apar în voltamograme.

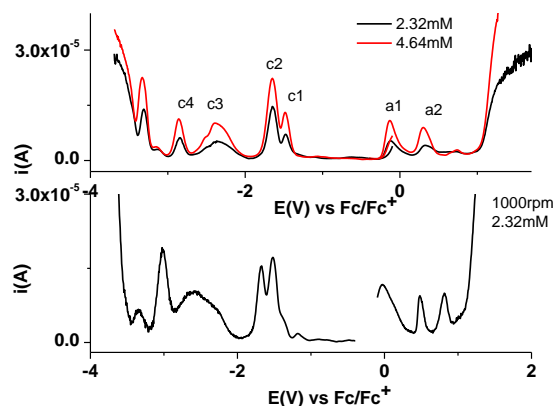
Au fost obținute date din voltametrie puls diferențială (DPV) și voltametrie electrodului disc rotativ (RDE) într-o soluție de **L3** (2,32 mM) în 0,1 M TBAP, DMF pe electrod de carbon vitros la viteza de rotație de 1000 rpm (Fig. 5.6.). În Tabelul 5.3. este prezentată caracterizarea voltamogramei puls-diferențiale.

**Tabel 5.3.** Potențialele (V) vs Fc/Fc<sup>+</sup> pentru picurile din curbele DPV (2,32 mM)

Pic	c1	c2	c3	c4	a1	a2
E <sub>DPV</sub> (V)	-1,477	-1,624	-2,354	-2,849	-0,113	0,321



**Fig. 5.5.** Voltamograme ciclice (0,1 V/s) și voltamograme puls diferențiale pentru concentrații diferite de **L3** pe electrod de carbon vitros în 0,1 M TBAP, DMF



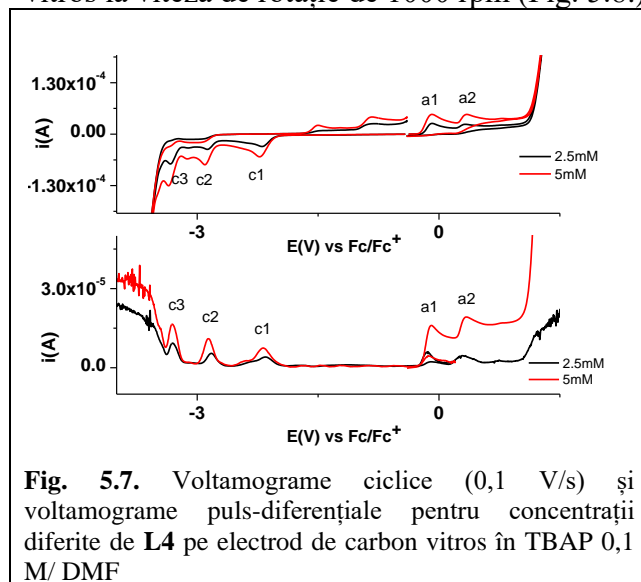
**Fig. 5.6.** Voltametrie puls-diferențială și curbe RDE în soluții de **L3** (2,32 mM) în TBAP 0,1 M/DMF pe carbon vitros la 1000 rpm

### 5.3.4. Studiul iodurii de (3-metilbenzil)trifenilarsoni (L4)

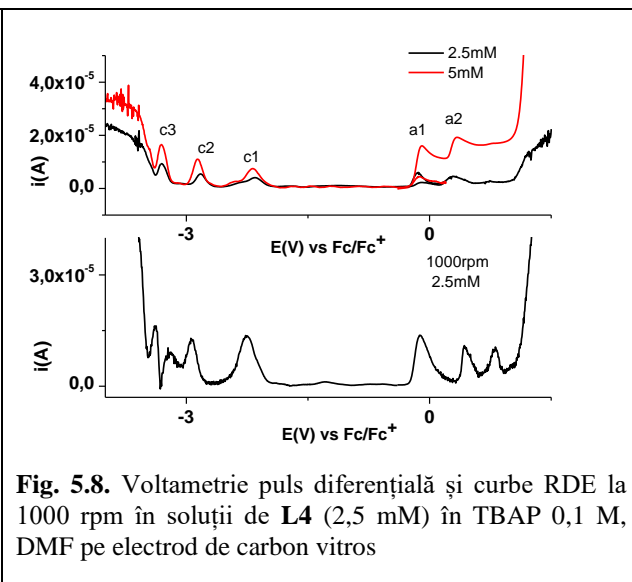
Au fost efectuate experimentele electrochimice pentru compusul **L4** prin voltametrie ciclică (CV) și voltametrie puls diferențială (DPV). Curbele anodice și catodice au fost înregistrate individual, începând de la potențialul staționar. Curbele CV și DPV (Fig. 5.7) au fost obținute pentru două concentrații (2,5 și 5 mM) de compus studiat în soluții de perclorat de tetra-n-butilamoniu 0,1 M (TBAP) în dimetilformamidă (DMF).

Din curbele DPV (Fig. 5.7) se observă două procese anodice (a1 și a2) și trei procese catodice (c1 – c3), notate în ordinea în care apar în voltamograme.

Au fost obținute date din voltametria puls diferențială (DPV) și voltametria electrodului disc rotativ (RDE) într-o soluție de **L4** (2,5 mM) în 0,1 M TBAP, DMF pe electrod de carbon vitros la viteza de rotație de 1000 rpm (Fig. 5.8.)



**Fig. 5.7.** Voltamograme ciclice (0,1 V/s) și voltamograme puls-diferențiale pentru concentrații diferite de **L4** pe electrod de carbon vitros în TBAP 0,1 M/DMF



**Fig. 5.8.** Voltametrie puls diferențială și curbe RDE la 1000 rpm în soluții de **L4** (2,5 mM) în TBAP 0,1 M, DMF pe electrod de carbon vitros

În Tabelul 5.4. este prezentată caracterizarea voltamogramei puls-diferențiale.

**Tabel 5.4.** Potențiale (V) vs Fc/Fc<sup>+</sup> pentru picurile din curbele DPV (2,5 mM)

Pic	c1	c2	c3	a1	a2
$E_{DPV}$ (V)	-2.154	-2.824	-3.31	-0.148	0.296

## 5.4. Concluzii privind caracterizarea electrochimică a sărurilor de arsoniu L1-L4

Studiul efectuat asupra sărurilor de arsoniu **L1-L4** s-a concentrat pe caracterizarea electrochimică prin voltametrie ciclică, voltametrie puls-diferențială și voltametrie pe electrod disc rotitor a unor noi derivați de trifenilarseniu, la care este atașat un inel benzilic substituit în poziția 3 cu H, OMe, NO<sub>2</sub> și Me (Tabel 5.5). Din sinteză au rezultat bromuri și ioduri, de aceea compararea datelor este îngreunată de anionii diferiți ai sărurilor de arsoniu.

**Tabel 5.5.** Comparatia derivaților de arsoniu prin prisma potențialelor de reducere și de oxidare (V) vs Fc/Fc+

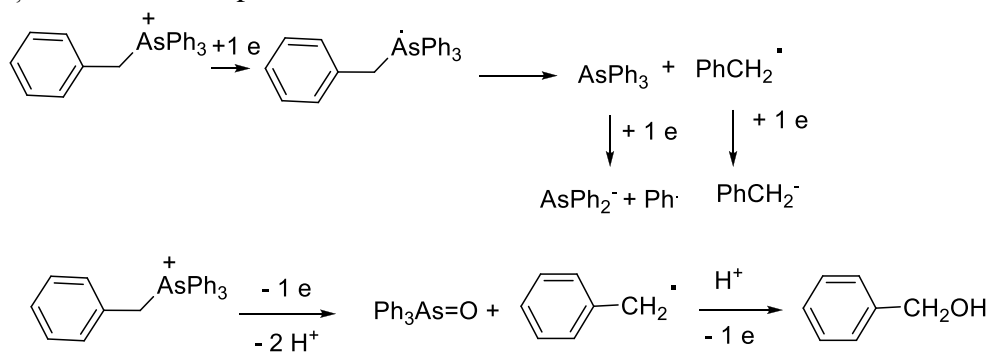
Nr.	Derivat	L1	L2	L3	L4
1	Anion	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
2	X	H	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
3	c1	-2,258	-2,153	-1,477	-2,154
4	a1	0,193	-0,091	-0,113	-0,148

La reducere (valorile potențialelor pentru picul c1, Tabelul 5.5) prezența anionului nu deranjează, deci datele din linia 3 din Tabelul 2 pot fi relevante. Se observă că derivatul substituit cu NO<sub>2</sub> se reduce cel mai ușor, în concordanță cu efectul atragător de electroni al grupării. Substituieții OCH<sub>3</sub> și Me prezintă efect respingător și se reduc mai greu decât cel cu NO<sub>2</sub>. Nu este surprinzător nici potențialul de reducere al derivatului nesubstituit **L1** (H), deoarece corelările potențialelor de reducere nu sunt condiționate nu numai de efectele substituieților, ci și de simetria moleculei, care este mai mare la **L1** față de **L2** și **L4**.

La oxidare (valorile potențialelor pentru picul a1, Tabelul 5.5) se pot face următoarele comparații:

- L1** și **L4** ar trebui să aibă potențialele cele mai apropiate, deoarece gruparea CH<sub>3</sub> are doar efect inductiv slab, deci ordinea găsită este corectă, deoarece anionul Br<sup>-</sup> se descarcă la un potențial mai pozitiv (0.193 V) decât I<sup>-</sup> (-0.148 V).
- L2**, **L3** și **L4** ar trebui să aibă potențiale apropiate, deoarece în toate cazurile se oxidează același anion (I<sup>-</sup>); se observă că, într-adevar, valorile potențialelor de oxidare nu diferă mult pentru cei 3 compuși. Curbele DPV și RDE ale celor 3 compuși sunt foarte asemănătoare în domeniul anodic.

Toți compușii urmează scheme de oxidare și reducere cu descompunere a moleculei (Schema 5.1), ceea ce implică reacții paralele, care complică analiza picurilor, făcând greu de interpretat și atribuit fiecare pic.



**Schema 5.1.** Procese de reducere și oxidare electrochimică ale derivaților de arsoniu

Studiul electrochimic realizat asupra sărurilor de arsoniu [7] a permis stabilirea potențialelor de oxidare și reducere ale acestor derivați, ceea ce reprezintă caracteristici cheie pentru aplicații viitoare, cum ar fi folosirea acestor compuși în tratamentul leucemiei și a altor tipuri de cancer, pentru obținerea de nanoparticule de aur funcționalizate de trifenilarsoniu sau pentru obținerea de nanopurtători intracelulari.

## **Capitolul 6. Senzori colorimetrici, optici și electrochimici pentru analiza de metale grele din ape pe bază de azulene**

### **6.1. Introducere privind senzorii colorimetrici, optici și electrochimici pentru analiza de metale grele din ape**

Ca urmare a tendinței lor de a se acumula și a ratei reduse de eliminare din corp, metalele grele (de exemplu Hg, Cd, Pb, As, ...) pot provoca probleme severe de sănătate [1]. Deși aceste elemente pot fi găsite în mod natural în mediu, ele devin contaminanți în concentrații mari, rezultate în principal prin activități antropice. Prin urmare, detectarea lor din mediul înconjurător este o problemă stringentă. Printre acești ioni metalici ionul de mercur este unul dintre cei mai periculoși ioni pentru sănătatea umană. Toxicitatea sa depinde în principal de forma chimică, cantitatea și perioada de expunere [2]. De exemplu, fiecare formă chimică de mercur (elemental, anorganic sau organic) are propriul său profil de toxicitate [3]. Mai mult, un studiu recent a arătat că în solurile de permafrost din emisfera nordică se găsește aproape o cantitate dublă de mercur comparativ cu conținutul de mercur găsit în toate celelalte medii naturale [4]. De asemenea, datorită posibilității dezghețării permafrostului în anii care vin, este de așteptat ca o cantitate crescută de mercur să fie eliberată în sistemul sol-ocean-atmosferă, ceea ce subliniază necesitatea monitorizării și detecției acestuia.

Pentru a detecta ionii de mercur din diferite tipuri de mediu, metodele analitice tradiționale tehnice sunt: absorbția atomică, emisia, fluorescența sau spectrometria de masă [5]. Aceste metode implică aparate extrem de sofisticate care oferă o sensibilitate foarte bună și o acoperire elementală. Cu toate acestea, costurile lor de funcționare ridicate, costurile de achiziție ridicate și necesitate de a realiza eșantioane [6] au promovat dezvoltarea de noi tehnici alternative pentru detectarea ionilor metalici pentru a depăși aceste neajunsuri. Astfel de cerințe pot fi îndeplinite prin detectarea colorimetrică (de exemplu cu ochiul liber sau prin spectroscopie UV – Vis și de fluorescență) permițând o detectare calitativă și cantitativă într-o manieră rapidă și ușoară [7] a ionilor metalici. Acest lucru face posibilă fabricarea kiturilor de testare pentru detectarea la fața locului [8-11]. De exemplu, determinarea colorimetrică a mercurului ionic a fost realizată folosind receptori pe bază de coloranți organici, complecși de ioni metalici, polimeri sau nanoparticule [12]. O altă abordare pentru detectarea ionilor de mercur se bazează pe tehnici de stripare voltametrice prin care se pot îndeplini cerințele ca: limitele de detecție scăzute, sensibilitate ridicată, simplitate și portabilitate. Detectarea se realizează de obicei folosind electrozi pe bază de metale (de exemplu, aur, carbon, bismut, stibiu ...), electrozi metalici modificați cu molecule sau polimeri [13,14] sau compozite bazate pe polimeri conductori și electrozi din nanomateriale de carbon [15]. Acestora din urmă li s-a acordat o atenție specială datorită posibilității de a-i substitui cu fragmente cu dimensiuni adaptate pentru a îmbunătăți limitele de detecție, specificitatea sau selectivitatea față de o anumită specie țintă [16]. Una dintre cele mai eficiente abordări pentru a obține electrozi modificați complexanți este oxidarea electrochimică directă a monomerilor polymerizabili care posedă fragmente de

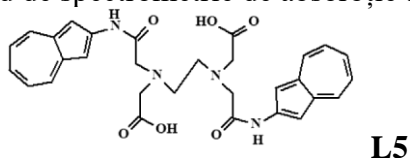
complexare adecvate [17-20]. Aceasta poate produce într-o singură etapă polimeri funcționalizați cu dimensiuni și concentrații de situsuri de complexare bine determinate [21].

Având în vedere avantajele ambelor tehnici colorimetrice și voltametrice, este binevenită găsirea de noi molecule care pot fi utilizate în ambele cazuri. De exemplu, recent Ayranci și colaboratorii au raportat pentru prima dată o platformă senzorială fluorescent de polimeric conjugat bazată pe rodamină pentru detectarea mercurului prin potențiometrie, colorimetrie și voltametrie [22]. De asemenea, Deshmukh și grupul sau au raportat un senzor hibrid electrochimic/electrocromic bazat pe electrod PANI/ITO pentru generarea de platforme de senzori multisemnal pentru detectarea ionului metalic Cu (II) [23].

Teza aduce contribuții originale legate de caracterizarea electrochimică a unor noi derivați de azulenă complexanți sintetizați recent în Centrul de Chimie Organică C. D. Nenitescu al Academiei Române în Colectivul de Cercetare coordonat de Dr. Liviu Bîrzan. În cadrul tezei s-au testat 8 noi liganzi azulenici: ((E)-5-(azulen-1-yl)diazenyl)-1-benzyl-1H-tetrazole (L), (Z)-5-(azulen-1-ylmethylene)-2-thioxo-thiazolidin-4-one (L2349), (E)-2-(Azulen-1-yl)diazenyl)-1,3,4-thiadiazole 4,6,8-Me<sub>3</sub> (M538), (E)-2-(Azulen-1-yl)diazenyl)-1,3,4-thiadiazoles, 3,8-Me<sub>2</sub>-5-iPr (M540), 4-(azulen-1-yl)-2,6-bis((e)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)pyridine, 2-phenyl-5-((4,6,8-trimethylazulen-1-yl)diazenyl)-1,3,4-thiadiazole, acidul 2,2' - (Etan-1,2 diilbis ((2- (azulen 2-ilamino) -2-oxoetil) azan-diil)) diacetic (L5), 2-(azulen-1-yl)diazenyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazolede (Tabel 1.1) și s-au propus noi senzori electrochimici pentru detecția de metale grele. Rezultatele cele mai bune privitoare la liganzii azulenici testați au fost publicate [20] și comunicate la conferințe internaționale sau sunt în curs de publicare (Anexa 11).

Grupul nostru a raportat recent sinteza unei noi molecule și anume acidul 2,2' - (etan-1,2-diil-bis ((2- (azulen-2-ilamino) -2-oxoetil) azan-diil)) diacetic (L5) [20]. Structura acestei molecule este o combinație de cromofor și unitate polimerizabilă (azulenă), cu o unitate de complexare (EDTA). Caracteristicile sale optice au fost exploatate pentru a atribui capacitatea de a selecta ioni complecși de mercur (II) în metanol, iar capacitatea lui L5 de electropolimerizare a fost utilizată pentru a obține electrozi modificați complexanți pentru detectarea ionilor metalici.

În acest capitol al tezei am prezentat rezultatele obținute în continuarea studiului acestui ligand în vederea obținerii unei platforme analitice bazată pe senzori colorimetrici, optici și electrochimici pentru analiza de metale grele din ape. Lucrările descrise în acest capitol aduc noi informații asupra proprietăților analitice ale derivatului de azulenă-EDTA (L5) față de ionii de mercur. Ionii de Hg(II) au fost puși în evidență prin mijloace colorimetrice pe dispozitive analitice pe hârtie (PAD), prin spectroscopie UV – Vis și prin electrochimie. Probele de mediu au fost analizate folosind cele mai performante metode propuse în această lucrare și rezultatele au fost validate prin metoda standard de spectrometrie de absorbție atomică cu vapori reci.



## 6.2. Parte experimentală pentru realizarea senzorilor pe bază de acid 2,2'-(etan-1,2diilbis ((2-(azulene-2-ilamino)-2-oxoetil)azan-diil)) diacetic (L5)

### 6.2.1. Reactivi și aparatură pentru studiul senzorilor bazați pe L5

Pentru imprimarea cu ceară a fost folosită o imprimantă Xerox Color Qube 9300, fabricată în Japonia, iar pentru achiziționarea de imagini de dispozitive analitice pe suport de hârtie (PAD-uri) a fost utilizat scannerul Brother MFC L2720DW Japonia.



Pentru măsurători spectroscopice a fost utilizat spectrofotometrul cu fascicul dublu Jasco V-670. Măsurătorile au fost efectuate în cuve de cuarț cu un drum optic de 1 cm în domeniul UV Vis de la lungimea de undă de 850 la 200 nm.

Pentru experimentele electrochimice efectuate într-o celulă electrochimică cu trei electrozi a fost utilizat potențostatul Autolab PGSTAT204. Ca electrod de lucru a fost utilizat un electrod de carbon vitros simplu sau modificat ( $\Phi = 3$  mm, de la ALS Co. Ltd). Pentru contraelectrod s-a folosit o plasă de platina. Ca electrozi de referință s-au folosit Ag/10 mM Ag<sup>+</sup> în CH<sub>3</sub>CN + 0,1 M LiClO<sub>4</sub> și Ag/AgCl, KCl 3 M, pentru soluții neapoase și respectiv apoase.

Pentru a determina cantitatea de ioni de mercur din probele reale a fost utilizat spectrometrul de absorbție atomică cu sursă continuă de înaltă rezoluție (HRCSAAS) ContrAA 700, cu un sistem de atomizare HS 60M (CV) generator de hidrură/vapori reci de la Analytik Jena.

### 6.2.2. Metode și proceduri pentru studiul senzorilor bazați pe L5

Pentru detectarea colorimetrică a ionilor de Hg(II) s-au pregătit PAD-uri folosind hârtie de filtru Whatman nr. 1. Au fost proiectate folosind un computer zone circulare cu diametrul de 0,7 cm, urmate de imprimarea cu ceară. Apoi, a fost creată o barieră hidrofobă prin plasarea hârtiei imprimată cu ceară timp de 20 s pe o placă fierbinte la temperatura de 170 ° C.

A fost realizată imobilizarea lui L5 pe suprafața hidrofilă a PAD-urilor prin patru adăugări succesive a 7,5 μL soluție 2 mM de L5 în metanol cu uscare timp de 10 minute între adăugări. Apoi, PAD-urile care conțin L5 (denumite în continuare L5-PAD-uri) au fost imersate timp de 10 minute în 4 ml de soluție de tampon acetat cu pH 4 care conține ioni de mercur. După uscare, a fost digitalizată zona de testare a L5-PAD-urilor folosind un scanner plat pentru a păstra constantă iluminarea pe toate imaginile.

Imaginea în format JPEG a fost apoi importată în software-ul ImageJ (Institutul Național de Sănătate, SUA) pentru analiză în spațiul de culoare RGB (intervalul fiecărui canal este de la 0 la 255) [24] după expunerea la analiți. Schimbarea culorii lui L5 în prezența ionilor de mercur a provocat o schimbare maximă a intensității canalului albastru și mai puține modificări ale intensității canalelor roșu și verde, cum se va arăta în continuare.

S-au calculat și folosit ca răspuns al senzorului diferențele valorilor medii ale intensității canalului albastru ( $\Delta I$ ) de la 75% din interiorul punctului (în ceea ce privește raza) între L5-PAD cu și fără Hg(II).

Măsurătorile spectroscopice au fost efectuate în metanol sau metanol:apă (raport de volum 2:1). Au fost observate modificările spectrale ale soluției de L5 de  $2 \times 10^{-5}$  M după adăugarea a diferite cantități de Hg(II). Înainte de a înregistra spectrele, soluția a fost agitată timp de 3 minute.

Electrozii de carbon vitros (GC) modificați cu filme de polimer L5 (poliL5) au fost obținuți din soluții de acetonitril care conțin L5 (1 mM) și 0,1 M LiClO<sub>4</sub> + 2 echivalenți molari de HNO<sub>3</sub> prin electroliză la potențial controlat (la +0,55 V și cu o sarcina de polimerizare de 0,5 mC).

Au rezultat curenți de fond mari datorită electroactivității poliazulenei la ~ 0,29 V [20]. Acest lucru duce la dificultăți în detectarea unor cantități relativ mici de ioni de mercur. Pentru a preveni această problemă, a fost efectuată o supraoxidare completă a matricei de poliL5 care a precedat complexarea ionilor metalici.

Astfel, filmele de poliL5 au fost supraoxidate prin polarizarea electrozilor în domeniul de potențial -0,2 V la +1,6 V (5 cicluri succesive) în tampon acetat. Electrozii obținuți sunt denumiți în continuare GC|poliL5.

A fost realizată complexarea ionilor de mercur cu filme de poliL5 prin acumularea în circuit deschis - metoda de stripare anodică utilizând procedura descrisă anterior [19,20]. Pe scurt, acumularea ionilor de mercur în matricea polimerică complexantă a fost obținută prin imersarea electrozilor modificați GC|poliL5 în 30 mL soluție apoasă de tampon acetat care conținea ioni de Hg(II) și/sau un alt ion metalic specificat (acumulare în circuit deschis).

După această etapă, au fost îndepărtați ionii nelegați prin clătirea electrodului cu apă pură. Apoi, electrodul a fost introdus într-o celulă electrochimică care conținea doar electrolitul suport (0,1 M tampon acetat) cu același pH ca și al soluției de acumulare.

Apoi, ionii metalici reținuți pe suprafața poliL5 au fost reduși la valență zero prin polarizare la -1,1 V, timp de 3 minute, urmată de stripare anodică utilizând tehnica DPV. Curbele DPV au fost înregistrate la  $20 \text{ mV s}^{-1}$  cu o amplitudine de 25 mV și intervale de impuls de 0,5 s sub atmosferă de Ar.

A fost curățată suprafața electrodului cu o pastă de diamant de  $0,25 \mu\text{m}$  (de la PRESI) urmată de o spălare atentă cu acetonitril înainte de procesul de electropolimerizare. Dacă nu se specifică altfel, fiecare experiment s-a realizat cu un electrod GC|poliL5 nou preparat [19,20]. Analiza probei reală efectuată prin CV-HRCSAAS a urmat metoda descrisă de standardul ISO 12846:2012 [25] pentru analiza mercurului fără îmbogățire (folosind agentul de reducere „universal”  $\text{NaBH}_4$  în locul celui specific mercurului,  $\text{SnCl}_2$ ) și ISO 8466-1:1990 [26] pentru prelucrarea datelor.

Au fost prelevate și analizate pentru comparație apa de la robinet (din laboratorul nostru) și apa naturală de râu (râul Dâmbovița la aproximativ 750 m în aval de lacul Ciurel). O parte din probe au fost îmbogățite pe două niveluri cu volumele corespunzătoare ale unei soluții intermediare preparate din acetat de Hg(II) în apă ultra-pură tamponată cu acetat.

Nivelul de îmbogățire inferior a fost stabilit la aproximativ  $3 \mu\text{g/L}$  ( $1,5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ), iar nivelul ridicat a fost stabilit la  $50 \mu\text{g/L}$  ( $2,5 \times 10^{-7} \text{ M}$ ). După omogenizare, probele au fost împărțite și procesate în conformitate cu cerințele fiecărei tehnici analitice.

### 6.3. Rezultate experimentale pentru studiul senzorilor bazați pe L5

#### 6.3.1. Detectarea colorimetrică a Hg(II) utilizând L5-PAD

Unul dintre cele mai simple moduri de a detecta un analit este reprezentat de tehnică colorimetrică bazată pe PAD datorită fabricării sale relativ simple, timpului scurt de răspuns și a posibilității de miniaturizare care duce la portabilitate pentru măsurători la fața locului [27].

Soluția de metanol de L își schimbă instantaneu culoarea de la violet la galben numai în prezența ionilor Hg(II) așa cum a fost observat anterior cu ochiul liber [20]. Rezultatele observate cu ochiul liber ar putea fi eronate, deoarece oamenii au diferite acuități vizuale. La aceasta se pot adăuga erori datorate factorilor externi (de exemplu, iluminatul inconjurator și starea psihologică). Astfel, a fost examinată abilitatea PAD-ului modificat cu monomer L5 (L5-PAD) pentru a detecta ionii Hg(II) din soluție, iar rezultatele au fost analizate folosind un anumit software (vezi secțiunea Experimentală).

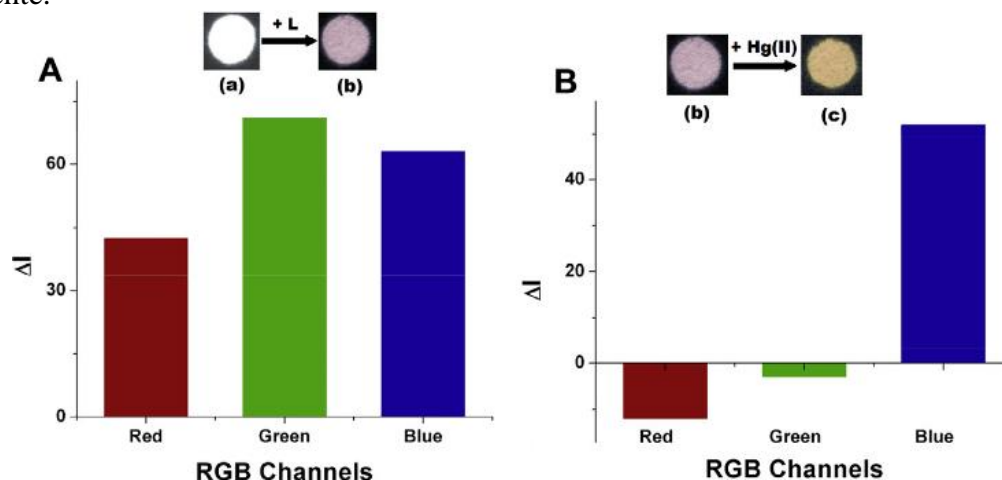
**Fig. 6.1A.** arată schimbarea culorii hârtiei de filtru de la alb la violet după adăugarea de L5. Diferențele observate pentru intensitate canalelor RGB de culoare medie înainte și după adăugarea de L5 arată o scădere a culorii care confirmă imobilizarea lui L5 pe hârtie. Mai mult, în prezența ionilor Hg(II), culoarea purpurie a L5-PAD se schimbă în galben (**Fig. 6.1B.**), în acord cu experimentele noastre anterioare efectuate în fază omogenă. [20].

Cea mai mare schimbare a fost observată pentru canalul albastru atunci când se compară variația medie a intensității culorii ( $\Delta I$ ) a canalelor RGB în absența și în prezența ionilor Hg(II). Acest canal a fost luat în considerare în experimentele de detectare a ionilor metalici.

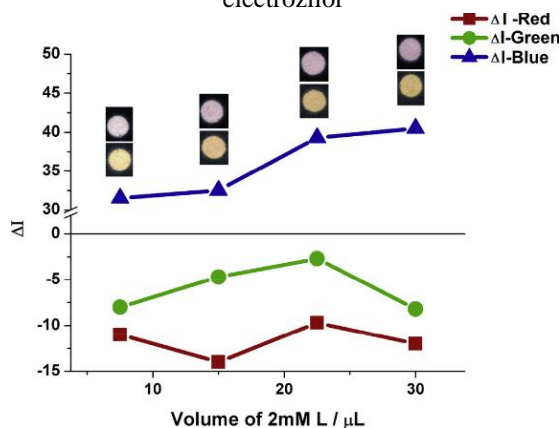
Pentru a spori sensibilitatea senzorului **L5**-PAD față de ioni  $\text{Hg(II)}$  au fost optimizați diferiți parametri: volumul adăugat de **L5** pe suprafața hârtiei, pH-ul soluției de ioni  $\text{Hg(II)}$  și timpul de complexare. În fiecare caz au fost determinate diferențele în valorile medii ale intensității culorii **L5**-PAD înainte și după adăugarea de ioni  $\text{Hg(II)}$ .

**Fig. 6.2.** arată influența volumului de eșantionare atunci când s-a adăugat monomer **L5** (dintr-o soluție stoc de 2 mM) pe hârtie de filtru goală asupra intensității culorii medii a i complexului **L5**- $\text{Hg(II)}$ . Cel mai bun răspuns a fost obținut când s-a adăugat un volum de 30  $\mu\text{L}$  de **L5**. Acest volum a fost folosit în continuare pentru a pregăti senzori **L5**-PADs. Adăugarea unei cantități mai mari de **L5** duce la saturația suprafeței hârtiei conducând la zone neomogene pe suprafața senzorului.

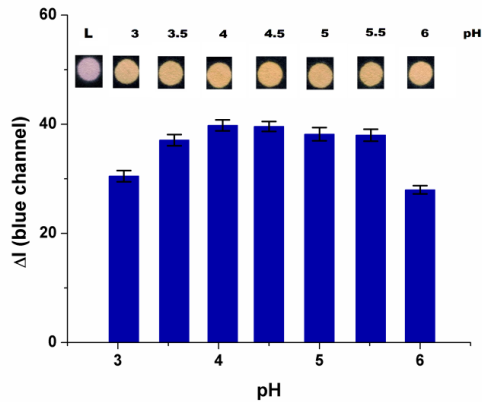
pH-ul tamponului de acetat conținând ioni  $\text{Hg(II)}$  a fost variat între 3 și 6 (vezi material suplimentar, Fig. 6.S1).  $\Delta I$  din canalul albastru crește de la pH 3 la 4,5, după care se observă o ușoară scădere, probabil datorită ionilor de mercur parțial hidrolizați. Prin urmare, un pH de 4 a fost selectat pentru experimentele colorimetrice ulterioare pe **L5**-PAD-uri. Dependența  $\Delta I$  de timpul de complexare (până la 30 de minute) a fost studiată (Fig. 6.S2). S-a obținut un optim pentru  $\Delta I$  după 10 min și, în consecință, de data aceasta a fost utilizat în următoarele experimente.



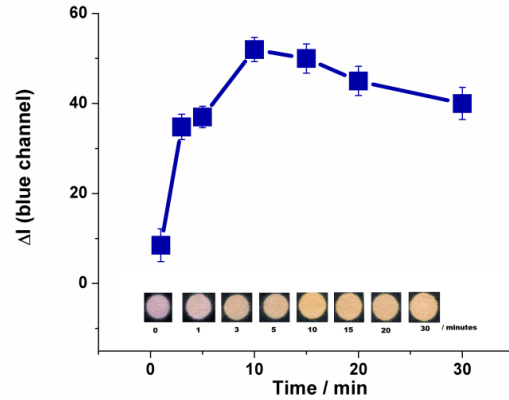
**Fig. 6.1.** Variații semnificative ale intensității culorii ( $\Delta I$ ) ale canalelor RGB: (A) înainte de (a) și după adăugarea de **L5** pe hârtia de filtru (b) și (B) pentru **L5**-PAD gol în absență (b) și în prezența  $\text{Hg(II)}$  ioni (c). Inserări: pozele electrozilor



**Fig. 6.2.** Diferențele medii de intensitate a culorii ( $\Delta I$ ) ale canalelor RGB pentru diferite volume de soluție de **L5** adăugate (2 mM) după 5 minute de complexare în  $2 \times 10^{-4}$  M  $\text{Hg(II)}$  soluție acetat tampon (pH = 4). Inserare: imaginile **L5**-PAD corespunzătoare înainte (sus) și după (jos) adăos de ioni de mercur.

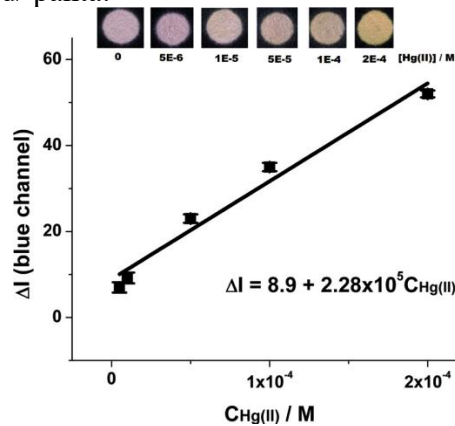


**Fig. 6. S1** Influența pH-ului asupra diferenței medii de intensitate a culorii ( $\Delta I$ ) a canalului albastru după 5 minute de complexare în soluție tampon de acetat de  $2 \times 10^{-4}$  M Hg(II). Inserare: imaginile corespunzătoare ale PAD fara ioni de Hg(II) (L5) și în prezența ionilor Hg(II) la pH-uri diferite



**Fig. 6. S2** Influența timpului de complexare în soluție tampon acetat de  $2 \times 10^{-4}$  M Hg(II) (pH = 4) asupra diferenței medii de intensitate a culorii ( $\Delta I$ ) pentru canalul albastru. Inserare: imaginile corespunzătoare pentru L5-PAD fara Hg(II) și L5-PAD în prezența ionilor Hg(II) la diferiți timpi de complexare (1 - 20 minute).

În condițiile anterioare optimizate, senzorul L5-PAD a fost utilizat pentru detectarea ionilor Hg(II) din soluții standard de concentrații diferite. S-a stabilit o dependență liniară de concentrație a ionilor Hg(II) în intervalul  $5 \times 10^{-6}$  M –  $2 \times 10^{-4}$  M (Fig. 6.3.) cu un coeficient de corelație  $R^2 = 0,968$ . Limita de detecție a fost estimată la  $1,5 \times 10^{-6}$  M fiind de 3 ori mai mare decât raportul deviație standard/ panta.

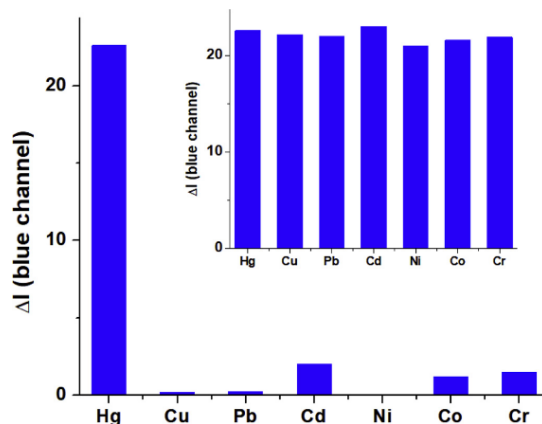


**Fig. 6.3.** Dependența liniară a diferenței de intensitate a culorilor ( $\Delta I$ ) a canalului albastru pe concentrația de Hg(II) pentru senzorul L5-PAD. Inserare: imaginile corespunzătoare L5-PADs.

### 6.3.1.1. Selectivitate și interferențe pentru determinarea Hg(II) folosind L5-PAD

Pentru a evalua selectivitatea senzorului L5-PAD pentru ionii Hg(II) în condiții optimizate, a fost examinat răspunsul L5-PAD la Hg(II) în prezența altor ioni metalici relevanți pentru mediu (Cu (II), Pb (II), Cd (II), Ni (II), Co (III) și Cr (VI)). **Fig. 6.4.** prezintă variația medie a intensității culorii canalului albastru, determinată de software-ul ImageJ pentru soluțiile care conțin  $5 \times 10^{-5}$  M Hg(II) și  $5 \times 10^{-4}$  M din toți ceilalți ioni metalici. Doar prezența ionilor Hg(II) schimbă culoarea L5-PAD. Mai mult, acești ioni au fost testați ca ioni competitivi la detectarea ionilor de Hg(II). **Fig. 6.4.** prezintă variațiile colorimetrice neglijabile ale răspunsului Hg(II) datorită prezenței acestor ioni.. Mai mult, afinitatea ridicată a lui L5 pentru ionii Hg(II) a fost evaluată într-o soluție conținând  $5 \times 10^{-4}$  M Hg(II) în prezența tuturor ionilor interferenți considerați, fiecare dintre aceștia la o concentrație de  $5 \times 10^{-4}$  M . În aceste condiții,  $\Delta I$  al

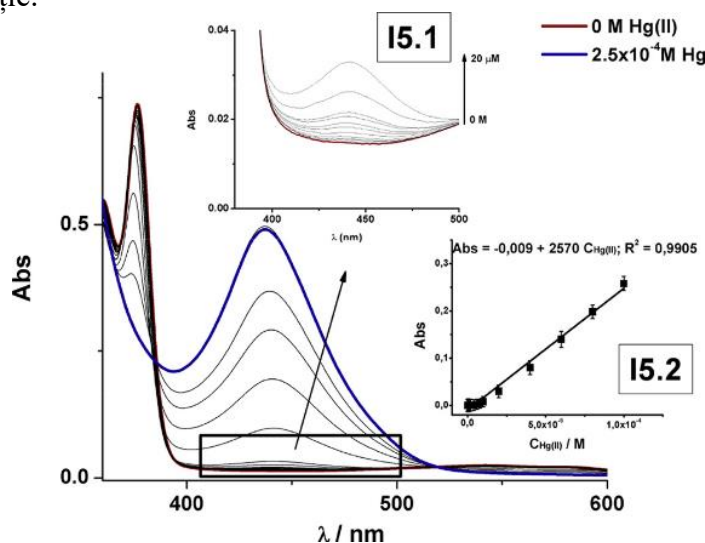
complexului **L5**-Hg(II) scade doar cu ~ 18%, ceea ce indică o selectivitate foarte bună a lui **L5** pentru ioni Hg(II) (vezi material suplimentar, Fig. 6.S3.).



**Fig. 6.4.** Selectivitatea **L5**-PAD pentru detectarea ionilor  $5 \times 10^{-5}$  M Hg(II) și  $5 \times 10^{-4}$  M Cu, Pb, Cd, Ni, Co și Cr. Concentrații ale altor ioni metalici  $5 \times 10^{-4}$  M. Inset: Efecte de interferență asupra detectării a  $5 \times 10^{-5}$  M Hg(II) de către ioni Cu, Pb, Cd, Ni, Co și Cr (fiecare într-o concentrație de  $5 \times 10^{-4}$  M)

### 6.3.2. Detectarea UV-Vis a Hg(II) folosind **L5**

Adăugarea ionilor Hg(II) la o soluție de **L5** duce la apariția unei benzi de absorbție suplimentară în spectrul UV-Vis la ~ 440 nm așa cum s-a arătat în lucrarea noastră anterioară [20]. Această nouă bandă se datorează interacțiunii de transfer de sarcină intramoleculară care are loc între cele două specii (**L5** și Hg(II)). Mai mult, prezența unui punct izosbestic la 384 nm în timpul procesului de titrare relevă faptul că numai **L5** și complexul său de mercur sunt prezenți în soluție.

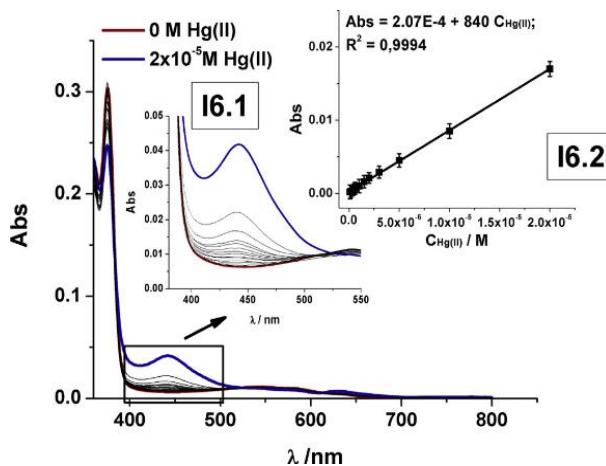


**Fig. 6.5.** Spectre de titrare UV-vis în domeniul activ optic al interacțiunii **L5** ( $2 \times 10^{-5}$  M) cu cantități diferite de ioni Hg(II) în metanol. Inserări: (15.1) detalii ale spectrelor în jur de 440 nm; (15.2) se citește domeniul linear al absorbanței curbei de calibrare (Abs) la  $\lambda = 440$  nm față de concentrațiile de Hg(II) ( $C_{Hg(II)}$ )).

Sensibilitatea detectării Hg(II) utilizând **L5** a fost studiată prin spectroscopie UV-Vis. **Fig. 6.5.** prezintă evoluția spectrelor de absorbție UV-Vis după adăugarea de Hg(II) la o soluție de  $2 \times 10^{-5}$  M de **L5** în metanol. Absorbanța la 440 nm a crescut odată cu concentrația de Hg(II)

aratand un raspuns liniar în intervalul de concentrație  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  M (Fig. 6.5., insert 15.2). O limită de detecție de  $7 \times 10^{-8}$  M a fost calculată din raportul semnal / zgomot = 3. Această limită este mai mică decât cea obținută cu L-PAD-uri ( $1,5 \times 10^{-6}$  M).

Detectarea ionilor de mercur în metanol implică adăugarea unui volum foarte mic de probă (de obicei microlitri) care ar duce la diluții de probe foarte mari în cazul analizelor probelor reale de apă. Prin urmare, ionii de mercur au fost analizați și într-un amestec de metanol:apă într-un raport de volum de 2:1. Adăugarea ionilor Hg(II) la o soluție de L5 ( $2 \times 10^{-5}$  M) în metanol:apa duce, de asemenea, la o creștere a benzii de absorbție la  $\sim 440$  nm atribuită complexului L-Hg(II) (Fig. 6.6.).

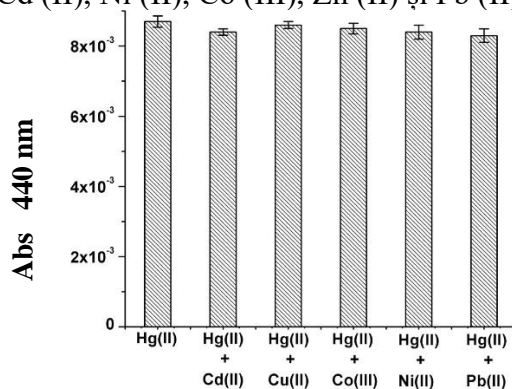


**Fig. 6.6.** Spectrele de titrare UV-Vis ale L5 ( $2 \times 10^{-5}$  M) pe diferite adăugări de ioni Hg(II) în metanol: apă = raport de volum 2: 1. Inserții: detalii ale spectrelor între 380 și 550 nm (I6.1), iar domeniul liniar al absorbției curbei de calibrare (Abs) citit la  $\lambda = 440$  nm vs. concentrația Hg(II) (I6.2).

Răspunsul de absorbție față de concentrația de Hg(II) variază liniar între  $10^{-7}$  M și  $2 \times 10^{-5}$  M (Fig. 6.6., inserție I6.2) și se obține o limită de detecție de  $7 \times 10^{-8}$  M. Deși se atingă aceeași limită de detecție ca în cazul anterior, sensibilitatea și domeniul de liniaritate sunt mai mici. Acest lucru se poate datora unei diferențe în solubilitatea complexului format în cei doi solvenți.

### 6.3.2.1. Selectivitate și interferențe în detectarea Hg(II) prin UV-Vis

Ligandul L5 este selectiv față de ionii de Hg(II) în comparație cu ceilalți ioni metalici studiați (Cu (II), Cd (II), Ni (II), Co (III), Zn (II) și Pb (II) [20]. Semnalul corespunzător pentru complexul L5-Hg este doar ușor afectat ( $\pm 5,2\%$ ) de prezența unui echivalent molar din toți ionii care interferează (Cu (II), Cd (II), Ni (II), Co (III), Zn (II) și Pb (II).

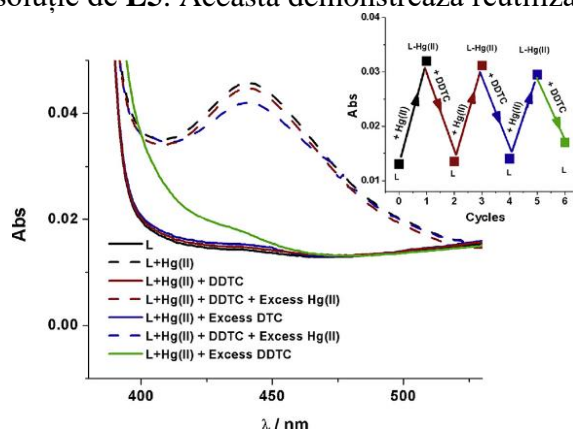


**Fig. 6.7.** Efectul ionilor interferenți  $5 \times 10^{-5}$  M (Cd (II), Cu (II), Co (III), Ni (II) și Pb (II)) pe  $5 \times 10^{-6}$  M Hg(II) detectarea ionilor.

Pentru a verifica influența fiecărui ion metalic (Cu (II), Cd (II), Ni (II), Co (III) și Pb (II)) asupra detectării ionilor Hg(II), s-a măsurat absorbanta la lungimea de undă caracteristică pentru complexul **L5**-Hg(II) [20]  $\lambda = 440$  nm după adăugarea unor cantități de 10 ori mai mari din fiecare ion interferent la o soluție de 5  $\mu$ M Hg(II). Rezultatele sunt prezentate în **Fig. 6.7**. Astfel, se poate observa că toți ionii interferenți considerați au un efect neglijabil asupra intensității picului de absorbție UV-Vis a lui Hg(II). Aceasta indică o specificitate ridicată a sistemului de detectare pe bază de **L5** față de ionii Hg(II) în comparație cu ionii metalici interferenți considerați.

### 6.3.2.2. Reversibilitatea senzorului UV – Vis

S-a investigat posibilitatea de a utiliza aceeași soluție de **L5** pentru analize multiple ale ionilor de Hg(II). Acest lucru a fost realizat prin chemisorbție competitivă cu DDTC. În prezența ionilor Hg(II), **L** arată o bandă la 440 nm în spectrul UV – Vis. Acest semnal a fost folosit ca un indicator pentru procesul de complexare / decomplexare. După adăugare de 1 echivalent molar de DDTC în soluția de **L5**-Hg(II) (de culoare gălbuie), banda de la 440 nm este puternic diminuată până la dispariție (**Fig. 6.8**). Se produce regenerarea mercurului fără **L5** (de culoare violet). Acest lucru confirmă că ionii Hg(II) au fost capturați de agentul de complexare competitivă. Folosind această procedură am putea obține 3 cicluri de detectare a Hg(II) (Fig. 6.8., inserție) folosind aceeași soluție de **L5**. Aceasta demonstrează reutilizabilitatea senzorului.



**Fig. 6.8.** Modificări ale spectrului UV-Vis la 440 nm în timpul complexării senzorului /procesele de regenerare. Inset: variația corespunzătoare a absorbantei la 440 nm în timpul procesului de complexare / regenerare a senzorilor.

### 6.3.3. Detectarea voltametrică de Hg(II) folosind electrozi modificați cu **L5**

S-a realizat detectarea ionilor Hg(II) folosind electrod GC|poli**L5** prin acumulare în circuit deschis – prin metoda de stripping anodică cu acumulare în circuit deschis [20,21,28]. Electrozii modificați GC|poli**L5** au fost preparați conform procedurii publicate anterior [20].

Pentru a optimiza proprietățile de detectare a electrodului GC|poli**L5** față de ioni de mercur, a fost studiată influența pH-ului soluției de acumulare, a timpului de acumulare și, potențialului și timpului de reducere .

Deoarece acumularea de ioni metalici în filmele polimerice implică un proces interfacial [28,29], pH-ul soluției reprezintă un parametru foarte important în echilibrul de complexare a ionilor metalici. Influența pH-ului asupra curentului de pic de stripping a lui Hg(II) a fost verificată în domeniul 3,0 până la 5,5 în soluții de tampon de acetat 0,1 M (**Fig. 6.9A**). O valoarea maximă a curentului de stripping pentru Hg(II) s-a obținut la pH 4,0.. Această valoare este în concordanță cu observațiile anterioare că un mediu acid moderat este convenabil pentru

titrarea cu EDTA a cationilor de metale grele bivalente i [30,31]. La valori de pH mai mari, intensitatea curentului de pic pentru Hg(II) scade datorită hidrolizei ionilor de mercur [32,33]. Astfel, soluția de acumulare a fost menținută la pH = 4 în următoarele experimente electrochimice. Efectul timpului de acumulare a ionilor metalici în filme de polimeri complexante este asociat cu tipul de specii metalice care prezintă cinetici variate pentru complexare și/sau prin difuzia în filmul de polimeri [21,28]. Efectul timpului de acumulare în circuit deschis asupra curenților de pic de stripping anodică pentru ionii de Hg(II) este prezentat în **Fig. 6.9B**. După 20 min, curenții de pic ating un platou, sugerând faptul că aproximativ toate situs-urile accesibile de complexare din filmul de poliL5 au fost complexate. Acest timp de acumulare pentru ionii de Hg(II) este același cu cel obținut când folosind alți electrozi modificați cu filme polimerice complexante [34].

Pentru a asigura o reducere completă a tuturor ionilor de mercur cuprinși în interiorul filmului de poliL5 au fost luate în considerare potențialul de reducere și timpul de reducere. Efectul potențialului de reducere a fost examinat între -0,7 V și -1,4 V (**Fig. 6.9C**), iar timpul de reducere între 30s și 300 s (**Fig. 6.9D**). S-a obținut cea mai mare intensitate de a picului de stripping a ionilor Hg(II) pentru un potențial de reducere de -1,1 V și timpul 180 s. Aceste condiții asigura o reducere completă a ionilor de Hg(II) complexați. A fost evaluate în condițiile optimizate (Fig. 6.10.) performanța electrodului GC | poliL5 (0,5mC) față de ionii de Hg(II) la diferite concentrații (de la  $10^{-9}$  M până la  $2 \times 10^{-6}$  M). A fost obținut un domeniu liniar pentru ionii de Hg(II) în intervalul de concentrație dintre  $10^{-9}$  M și  $5 \times 10^{-7}$  M (**Fig. 6.10**. inserat) cu un coeficient de corelare de 0,993. A fost estimată o limita de detectivă de  $3 \times 10^{-10}$  M pentru Hg(II) pe baza răspunsurilor pentru soluțiile blank (raport S / N = 3). Limita de detecția obținută pentru ionii de Hg(II) este mult mai mică decât cea obținută folosind senzorul nostru colorimetric (L5-PADs) și metoda UV-Vis. Performanțele analitice obținute ale electrozilor modificați GC|poliL5 sunt comparabile sau, în unele cazuri, mai bune decât cele ale altor electrozi modificați bazați pe EDTA pentru detectia ionilor de Hg(II) (Tabelul 6.1.).

**Tabel 6. 1.** Limite de detecție pentru detectarea voltametrică a ionilor de Hg(II) folosind electrozi modificați pe bază de EDTA.

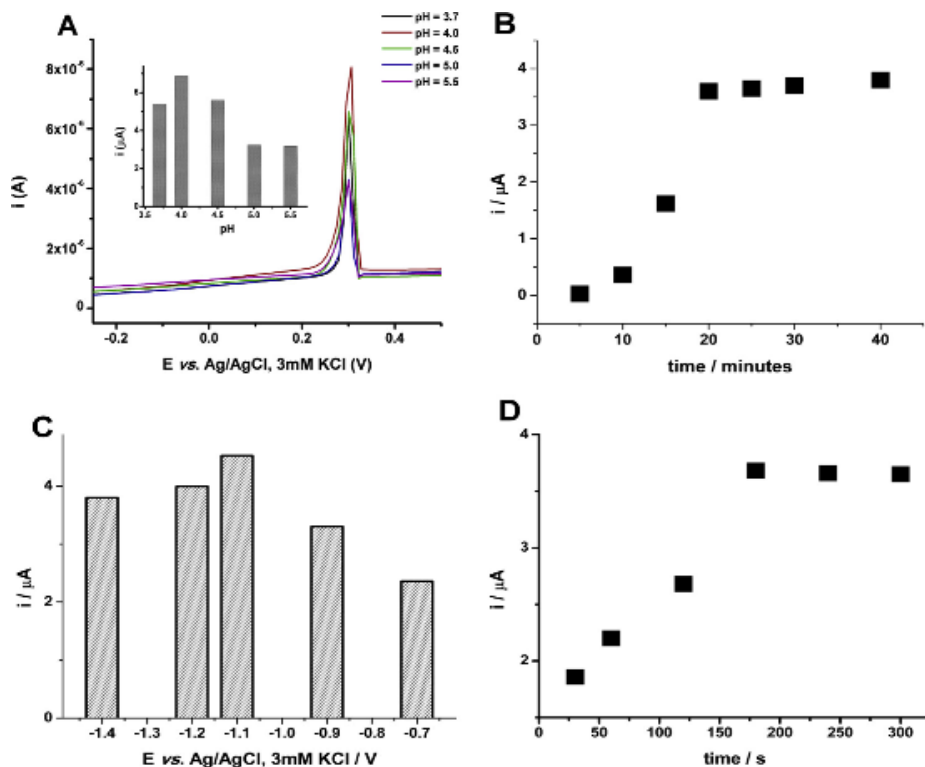
Electrod modificat	Limita de detecție (M)	Referință
Poli(etilenediamină tetra-N-(3-pirrole-1-il)propilacetamidă)	$5 \times 10^{-10}$	[21].
Poli(3',4'-diamino-2,2';5',2''-tertiofene)-EDTA	$5 \times 10^{-10}$	[31]
EDTA-carbon paste electrode	$8.6 \times 10^{-9}$	[35]
EDTA-polianilină/SWCNTs <sup>a</sup>	$6.8 \times 10^{-7}$	[36]
EDTA immobilized graphene-like carbon nitride Nanosheets	$5.7 \times 10^{-13}$	[37]
PIGE <sup>b</sup> /MWCNT <sup>c</sup> /EDTA/HNO <sub>3</sub>	$7.68 \times 10^{-7}$	[38]
Poli(N,N'-etilenbis[N-[(3-(pirrole-1-il)propil)carbamoyl]metil]-glicină)	$10^{-8}$	[39]
Poli(2,2'-(etan-1,2-diilbis((2-(azulen-2-ilamino)-2-oxoetil)azanediil)) diacetic acid)	$3 \times 10^{-10}$	Present Work

<sup>a</sup> SWCNTs = nanotuburi de carbon cu pereți unici.

<sup>b</sup> PIGE = electrozi de grafit impregnați cu parafină.

<sup>c</sup> MWCNT = nanotuburi de carbon multipereți.





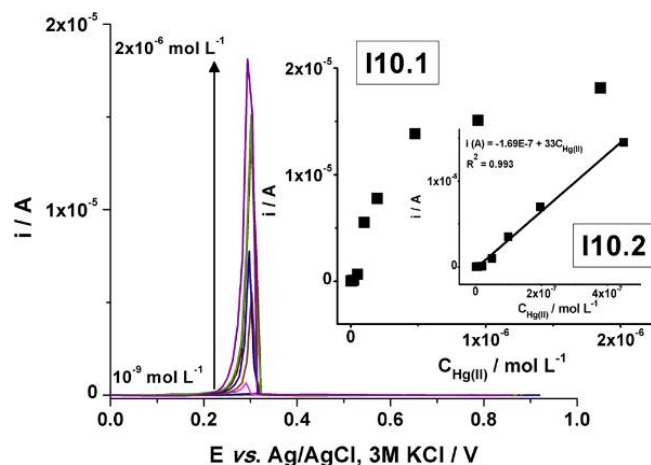
**Fig. 6.9.** Efectul diferiților factori care influențează procesul de complexare Hg(II) prin CG | electrod poliL5: A) pH-ul soluțiilor tampon acetat, B) timpul de acumulare în circuit deschis, C) mercur potențial de reducere a ionilor și D) timp de reducere a ionilor de mercur; Concentrația de Hg(II) este  $5 \times 10^{-7}$  M.

### 6.3.3.1. Reproductibilitate electrozilor modificați L5

Experimentele au vizat verificarea reproductibilității electrozilor modificați la detectarea ionilor de Hg(II). Astfel, au fost evaluate reproductibilitatea diferiților electrozi obținuți în aceleași condiții experimentale și reproductibilitatea aceluiași electrod sau a electrodului modificat preparat proaspăt pentru analize repetate ale ionilor de Hg(II). A fost utilizată pentru a analiza cinci electrozi individuali (0,5mC). S-a atins o abatere standard relativă (RSD) de 4,32%. Aceasta denotă o reproductibilitate foarte bună a proceselor de preparare și detectare, ceea ce este foarte util în aplicațiile practice pe scară largă.

Au fost efectuate între 10 și 20 de analize succesive pentru aceeași soluție de  $5 \times 10^{-7}$  M Hg(II) pentru a evalua posibilitatea de a utiliza același electrod GC|poliL5. Regenerarea efectivă a filmelor de poliL5 fără mercur a fost realizată prin desorbția chimică competitivă în soluție apoasă de 10–3M DDTC timp de 10 minute sub agitare urmată de clătire atentă. Folosind aceasta procedura s-au obținut, RSD de 4,1% și 12,6%, după 10 sau respectiv 20 de măsurători consecutive. Cu toate acestea, regenerarea electrodului modificat cu EDTA sau prin regenerare electrochimică în 0,1 M HNO<sub>3</sub> la potențial constant/sau potențial dinamic nu a fost posibilă.

Au fost, efectuate 10 analize succesive în aceeași soluție de  $5 \times 10^{-7}$  M Hg(II) folosind de fiecare dată un electrod proaspăt preparat. Valoarea RDS obținută de 3,9% a indicat o reproductibilitate a procesului de pregătire a electrodului foarte bună.



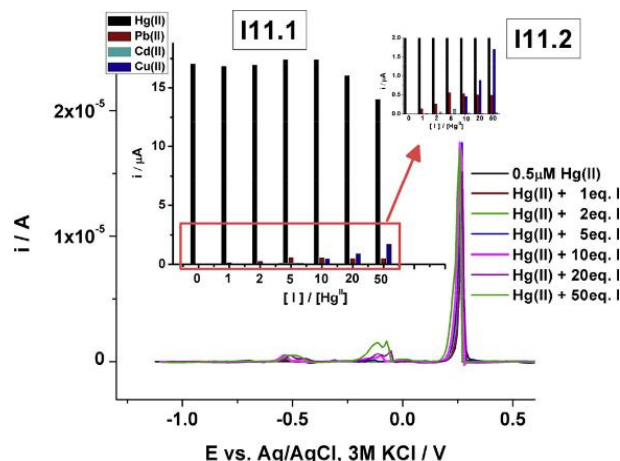
**Fig. 6.10.** Curbele de stripare anodice DPV la electrozi GC|poliL5 pentru diferite concentrații de Ioni Hg(II).  
 Inserții: grafic de calibrare (I10.1) și domeniul său linear corespunzător între  $10^{-9}$  M la  $5 \times 10^{-7}$  M (I10.2).

### 6.3.3.2. Interferențe în detectarea Hg(II) folosind electrozi modificați cu L5

EDTA poate lega o varietate de cationi metalici în soluție și afinitatea sa pentru diferiți ioni metalici depinde puternic de pH [40]. Cu toate acestea, în cazul electrozilor chimic modificați, în cadrul etapei de acumulare efectuată în circuit deschis, selectivitatea lor poate fi ajustată prin variația parametrilor procesului (de exemplu, timpul de acumulare a ionilor de metal, grosimea filmului și / sau efectul polimerilor imprimat) [34]. În lucrările anterioare ale colectivului [20] s-a arătat că filmele din poliL5 sunt capabile să complexeze ionii de Hg(II) Cd (II) și Pb (II) dintr-o soluție apoasă de tampon acetat (0,1 M, pH = 5,0) conținând un amestec de ioni metalici (Hg(II), Cd (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II), Cu (II) și Co (III)).

Au fost înregistrate Curbele DPV pentru cantități în creștere de ioni interferenți (Fig. 6.11.) pentru a determina selectivitatea filmelor de poliL5 pentru ioni Hg(II) în condiții optime (pH = 4, timp de acumulare de 20 min și potențial de depunere de -1,1 V timp de 180 s). În primul rând, electrodul modificat GC | poliL5 a fost introdus timp de 20 min în soluție tampon de acetat (pH = 4) conținând  $5 \times 10^{-7}$  M Hg(II) și a fost înregistrată curba DPV corespunzătoare. la această soluție s-au adăugat ionii interferenți, (Cd (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II), Co (III) și Cu (II)). Acești ioni metalici au fost în continuare notați cu I.

După adăugarea unui echivalent din toți ionii care interferează, curba DPV relevă de asemenea, doar două picuri de stripare la -0,7 V și -0,54 V atribuite ionilor de cadmiu și, respectiv, plumb. Când se adaugă un exces mai mare de I, apare un nou pic de stripare la -0,1 V atribuit ionilor de cupru. Prezența acestor noi picuri indică faptul că filmele de poliL5 prezintă o oarecare sensibilitate față de acești ioni fiind în acord cu alte rezultate obținute prin utilizarea senzorilor electrochimici pe bază de EDTA [21,36,41]. Cu toate acestea, prezența ionilor care interferează într-un raport mai mare are o influență neglijabilă asupra curentului de pic DPV pentru ionii de Hg(II). Intensitatea picului este menținută în domeniul de  $\pm 5\%$  din valoarea inițială până la un exces de 20 echiv de I (Fig. 6.11. insertie). Mai mult, intensitatea de pic a curentului rămâne la 90% față de înălțimea inițială chiar și atunci când se adaugă 50 echivalenți de I. Acest lucru dezvăluie influența mică a interferențelor considerați asupra analizei Hg(II) în metoda propusă (Fig. 6.11. insertie). Acest comportament sugerează faptul că procesul de complexare a lui Hg(II) este mai puternic decât cel al celorlalți ioni care interferează și duce la ocuparea celor mai accesibile situsuri de complexare din filmul de polimer.



**Fig. 6.11.** Efectul cationilor interferenți (I: (Cd (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II), Co (III) și Cu (II)) la detectarea  $5 \times 10^{-7}$  M Hg(II) după acumularea în circuit deschis de 20 min în acetat tampon (pH = 4). Fiecare ion interferent are același echivalent molar specificat vs. concentrația ionilor de Hg(II). Inserții: Variația vârfului Hg(II), Cd (II), Pb (II) și Cu (II) curenți cu raportul  $[I] / [Hg^{2+}]$  în soluția de acumulare (I11.1) și detaliul mici curenți DPV (I11.2).

#### 6.3.4. Analiza de probe reale folosind electrozilor modificați cu L5

Pentru a demonstra fezabilitatea senzorilor obținuți în aplicații practice, au fost analizate probe reale de apă. Au fost analizate probe de apă de râu naturală și apă de la robinet conținând mercur pentru comparația metodelor nou dezvoltate cu tehnica de spectrometrie de absorbție atomică cu vapori reci.

S-a determinat atât conținutul de mercur din apa de la robinet, cât și cel din apa de râu, prin CV-HRCSAAS, spectrometrie UV-Vis folosind L5 (L5/UV-Vis) și GC|voltametrie de stripare anodică a poliL5 (GC|poliL5-ASV). Fără îmbogățire, ambele conținuturi au fost mai mici decât cele stabilite de limita de detecție declarată de aproximativ 0,05  $\mu\text{g/L}$ . Conținutul de mercur analizat al probelor îmbogățite, împreună cu nivelul lor de încredere conform ISO 8466-1 este prezentat în Tabelul 6.2. Se poate observa că recuperarea (între 98% și 101%) este completă pentru Hg(II) pentru ambii senzori. Acest lucru arată că senzorii propuși pot fi utilizați cu succes pentru analiza ionilor de Hg(II) din mediu [42].

**Tabel 6.2.** Determinarea conținutului de Hg(II) în probele de apă de la robinet și râu folosind CV HRCSAAS, spectrometrie L5/UV Vis și electrozi GC|poliL5.

Probă	Hg(II) adăugat (M)	Metodă		
		CV-HRCSAAS	L5/UV-Vis	GC poliL-ASV
Apă de râu	-	<sup>a</sup> ND	ND	ND
Apă de râu îmbogățită I	$1.5 \times 10^{-8}$	$1.31 \pm 0.21 \times 10^{-8}$	ND	$1.147 \pm 0.35 \times 10^{-8}$
Apă de râu îmbogățită II	$2.5 \times 10^{-7}$	$2.40 \pm 0.19 \times 10^{-7}$	$2.52 \pm 0.52 \times 10^{-7}$	$2.49 \pm 0.15 \times 10^{-7}$
Apă de rețea	-	ND	ND	ND
Apă de rețea îmbogățită I	$1.5 \times 10^{-8}$	$1.32 \pm 0.21 \times 10^{-8}$	ND	$1.51 \pm 0.23 \times 10^{-8}$
Apă de rețea îmbogățită II	$2.5 \times 10^{-7}$	$2.51 \pm 0.20 \times 10^{-7}$	$2.48 \pm 0.32 \times 10^{-7}$	$2.52 \pm 0.19 \times 10^{-7}$

<sup>a</sup> ND - Nedetectabil

## **6.4. Concluzii asupra dezvoltării noilor platforme de senzori multi-semnal pentru Hg(II)**

În acest capitol al tezei a fost demonstrată versatilitatea derivatului de acid diacetic 2,2' - (etan-1,2-diilbis((2-(azulen-2-ilamino)-2-oxoetil)azandiil)) (**L5**) în dezvoltarea de noi platforme de senzori multi-semnal pentru detectarea ionilor de mercur. Au fost obținuți într-un mod foarte simplu senzori pe bază de **L5**, colorimetrici (pe hârtie și cel spectrometric UV-Vis) și voltametric (pe baza complexării chimice a electrozilor modificați). Acești senzori au fost utilizați cu succes pentru detectarea ionilor de mercur din probe apoase și prezintă o selectivitate ridicată pentru acești ioni. În condițiile optime stabilite s-au stabilit limite de detecție de  $1,5 \times 10^{-6}$  M,  $7 \times 10^{-8}$  M și  $3 \times 10^{-10}$  M folosind senzorii PAD-uri, spectrometrici UV-Vis și respectiv electrozi modificați chimic. Acești senzori pot fi regenerați, astfel încât să poată să fie utilizați în analize repetate de ioni de mercur.

Folosind acești senzori, ionii de mercur au putut fi detectați din probe de apă naturală. Rezultatele obținute au fost în concordanță cu cele obținute prin spectrometrie atomică, indicând faptul că acești senzori pot fi folosiți în situații practice.

## **Capitolul 7. Corelări între parametrii de calitate ai apelor**

### **7.1. Necesitatea corelării parametrilor de calitate**

Acest capitol al tezei de doctorat reunește rezultatele cercetărilor efectuate asupra datelor privind calitatea apei Dunării, fiind primul dintr-o serie de studii efectuate pentru monitorizarea calității apei de la Chiciu, județul Călărași, România, pe o perioadă de 3 ani (2010-2012) cu scopul îmbunătățirii calității apei Dunării în aval în anii care urmează perioadei luate în considerare. Acest studiu servește drept bază de referință pentru a evalua impactul celei de-a doua faze a lucrărilor de modernizare la Stația de epurare a apelor uzate din București (2017-2019).

### **7.2. Parte experimentală la corelarea parametrilor de calitate din studiu**

#### **7.2.1. Prelevarea și analiza apei**

Stația de monitorizare Chiciu este situată, pe Dunărea de Jos, la kilometrul 375 (coordonate geografice: latitudine  $44^{\circ}07'60.0''N$  și longitudine  $27^{\circ}16'22.0''E$ ). În cadrul programului național de monitorizare s-a analizat un număr de 234 de probe de apă, prelevate de pe ambele maluri ale râului cât și din mijloc, în perioada ianuarie 2010 - decembrie 2012. Eșantionarea a fost efectuată în conformitate cu standardul EN ISO 5667: 2007 (părțile 1, 3, 4, 6, 10, 11) și procedurile interne specifice ale Administrației Naționale „Apele Române” (ANAR). Măsurătorile și metodele de analiză sunt prezentate în Tabelul 7.1.

#### **7.2.2. Metode de analiză statistică**

Datele de mediu au fost analizate folosind metode statistice pentru a evalua calitatea factorilor de mediu în raport cu standardele date, pentru a identifica corelațiile dintre diferiți parametri și pentru a vedea cum au evoluat parametrii în timp, în special dacă au avut loc unele modificări într-o anumită regiune. Metodele statistice utilizate în acest studiu sunt statistici sumare, analiza corelației (Pearson și Spearman), covarianța, analiza componentelor principali și regresia liniară.

Analiza componentelor principali (PCA) a fost utilizată pentru setul mare de date experimentale, cu mulți parametri, pentru a-i identifica pe cei care joacă cel mai important rol în

variație. Această analiză poate fi utilizată și pentru validarea rezultatelor analizei de corelație. Prin centrarea și scalarea datelor, se elimină influența unităților de măsură și a ordinelor de mărime. Regresia liniară a fost aplicată și ca metodă de modelare care presupune o dependență liniară între două variabile și a fost utilizată pentru a analiza evoluția în timp a parametrilor studiați.

Analizele statistice au fost realizate folosind software-ul RStudio Versiunea 1.1.463, pe baza versiunii R 3.5.2.

## **7.3. Rezultate privind corelarea parametrilor de calitate**

### **7.3.1. Sumarul statisticilor**

Setul de date de monitorizare a fost verificat din punct de vedere al consistenței și au fost selectați parametrii cu cel mai mare număr de observații pentru analize ulterioare. Datele sunt prezentate într-un tabel statistic (Tabelul 7.2) care include valorile maxime și minime, media, mediana, prima cuartilă (valoarea medie între minimă și mediană) și a treia cuartilă (valoare medie între valoarea medie și cea maximă).

Tabelul 7.2 ne permite să evaluăm calitatea apei în timpul perioadei de studiu conform normelor. În România evaluarea calității apei este reglementată prin Ordinul Ministrului 161/2006 privind clasificarea apelor de suprafață [13]. Ordinul definește cinci clase de calitate I-V, clasa I fiind de cea mai bună calitate, iar clasa V cea mai slabă. Conform limitelor stabilite în acest ordin, valorile intervalului pentru DO măsurat, se încadrează între clasa III (valoare minimă) și clasa I (valoare maximă). Mediana este, de asemenea, în clasa I ( $> 9$  mg/L, ceea ce înseamnă că peste 50% din valorile măsurate sunt în clasa I).

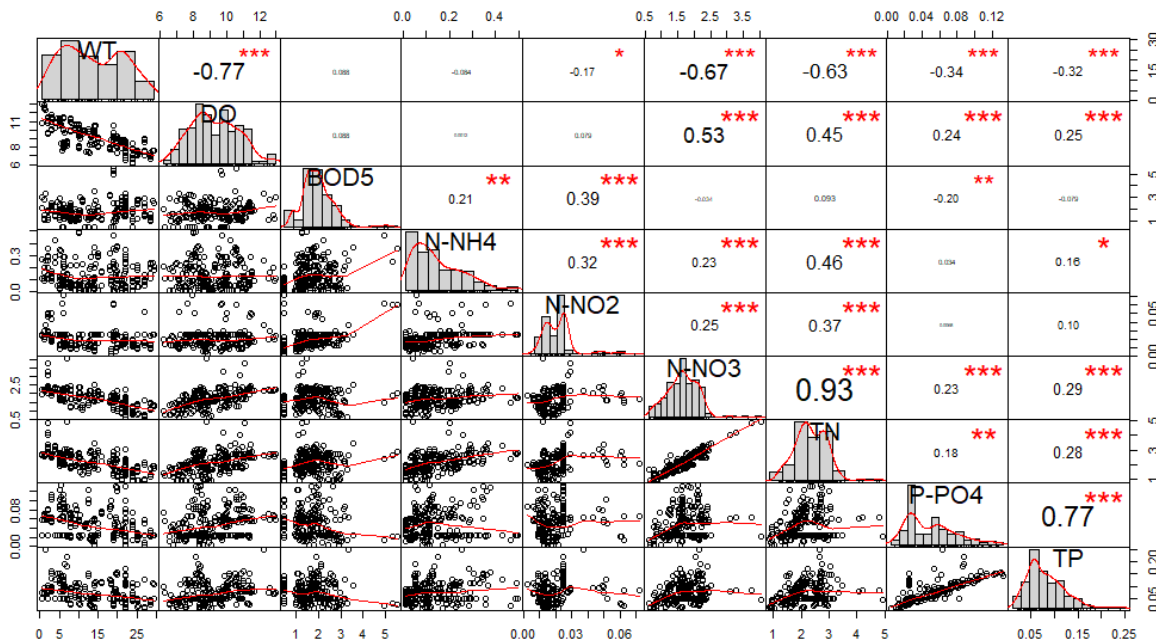
Valorile BOD<sub>5</sub> până la a treia cuartilă sunt în clasa I, ceea ce înseamnă că mai mult de 75% din valorile măsurate sunt sub limita de 3 mg O<sub>2</sub>/L. Există o valoare extremă, valoarea maximă, dar toate celelalte valori sunt mai mici de 5 mg O<sub>2</sub>/L, care este limita clasei II.

Valorile concentrațiilor de amoniu se încadrează în clasa I, cu cele mai multe valori mai mici de 0.4 mg N/L. Doar 4 valori fac parte din clasa II, inclusiv valoarea maximă. Nitrații se califică în clasele I-IV. Prima cuartilă din clasa II, este mai mare de 0.01 mg N/L, iar a treia cuartilă este, de asemenea, în clasa II ( $< 0.03$  mg N/L). Valoarea maximă este în clasa IV. Valorile nitraților se încadrează în clasele I-III, cu prima și a treia cuartilă în clasa II, în timp ce valoarea maximă este în clasa III. Valorile azotului total sunt în clasele I și II. De la prima cuartilă până la maxim, toate valorile sunt încadrate în clasa II (între 1.5-7 mg N/L). De asemenea, trebuie remarcat faptul că toate valorile nitraților sunt mult mai mici decât limita stabilită de Directiva cadru a apei a UE care este de 50 mg/L. Ortofosfații sunt incluși în clasa I până la a treia cuartilă, în timp ce valoarea maximă este în clasa II. Fosforul total este, de asemenea în clasa I până la a treia cuartilă, cu valoarea maximă în clasa II.

Conform Standardelor din România, majoritatea valorilor parametrilor analizați în perioada 2010-2012 în Chiciu sunt în clasele de calitate a apei I și II.

### **7.3.2. Analiza corelației și a covarianței**

Analiza corelației și a covarianței a fost efectuată prin calcularea coeficienților Pearson și Spearman. Figura 7.1 ilustrează cele nouă variabile selectate, trasate grafic una față de cealaltă sub diagonală, cu coeficienții de corelație Pearson deasupra diagonalei și histogramele pe diagonală. Histogramele ilustrează dacă datele sunt părtinitoare. Se poate observa ca BOD<sub>5</sub>, precum și datele despre amoniu, nitrați, nitriți și fosfor sunt înclinate spre stânga, ceea ce poate indica o poluare accidentală.



**Fig. 7.1.** Matrice de diagramă de împrăștiere în perechi pentru parametrii selectați cu factorii de corelație Pearson pentru fiecare pereche. Coduri de semnificație pentru valori p: 0.01 <p < 0.05 (\*), 0.001 <p < 0.01 (\*\*), 0 <p < 0.001 (\*\*\*). Pentru a îmbunătăți acuratețea analizei, a fost eliminată o valoare aberantă de BOD<sub>5</sub>.

Coeficienții de corelație de rang ai lui Spearman sunt o măsură neparametrică a asociațiilor monotone dintre variabile și au fost calculați alături de coeficientul de corelație al lui Pearson, deoarece multe dintre datele analizate sunt înclinate și includ valori aberante. Corelații liniare semnificative pozitive (o relație în care ambele variabile se mișcă în tandem - adică în aceeași direcție) se observă între azotul din gruparea nitrat N-NO<sub>3</sub> și azotul total TN (0.93 Pearson, 0.89 Spearman). De asemenea, corelații pozitive semnificative se regăsesc și între ortofosfați P-PO<sub>4</sub> și fosforul total TP (0.77 Pearson, 0.81 Spearman) în timp ce, între temperatura apei WT și oxigenul dizolvat DO, se observă o corelație negativă semnificativă (-0.77 Pearson, -0.77 Spearman). Aceste rezultate sunt susținute de valorile scăzute calculate ale lui p (p < 0.001).

Corelațiile negative dintre temperatura apei pe deoparte și DO, N-NO<sub>3</sub>, TN de cealaltă parte, pot fi o reflexie a eutrofizării în timpul anotimpurilor calde, radiațiilor solare și a disponibilității substanțelor nutritive ducând la o proliferare a algelor, care consumă azot și fosfor pentru metabolismul lor, în timp ce degradarea lor, epuizează apele de oxigen dizolvat.

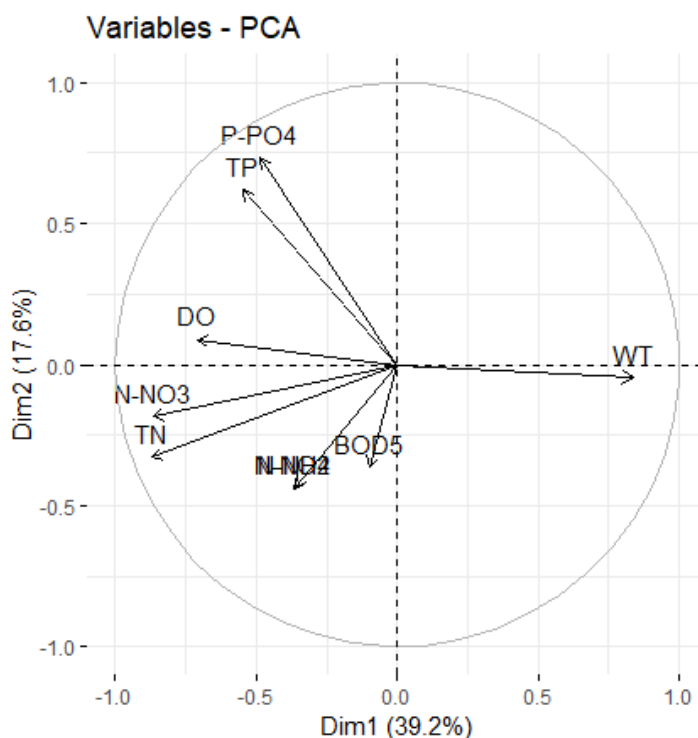
Corelația negativă dintre WT și DO este explicată ușor prin solubilitatea fizică a oxigenului în apă, care scade pe măsură ce temperaturile cresc (legea lui Henry). Cu toate acestea, variația sezonieră a concentrațiilor de nutrienți (azot și fosfor) ar necesita o cercetare suplimentară a factorilor care influențează valorile acestor parametri (densitatea populației, numărul animalelor, utilizarea terenului, activitățile agricole, procesele fizice și metabolice).

### 7.3.3. Analiza componentelor principale

Analiza componentelor principale (PCA) a fost efectuată pentru a identifica parametrii care au o influență mai puternică asupra variației setului de date și a relațiilor dintre aceștia. Deoarece variabilele selectate au unități de măsură și intervale de variație diferite, datele au fost scalate și centrate (normalizate) înainte de a calcula componentele principale. Abaterile standard a fiecăreia dintre componentele principale (PC) și rotațiile acestora (sau încărcări) sunt prezentate

în Tabelul 7.3. Valorile din tabel sunt coeficienți de combinare liniară a variabilelor continue [14]. Noile variabile (PC1, PC2, PC3 etc.) sunt factori sau componente.

De exemplu, valorile pentru PC1 arată că acesta este influențat în principal de TN (-0.46), N-NO<sub>3</sub> (-0.46), WT (0.45) și DO (-0.38), iar proporția variației arată că PC1 explică 39.18% din varianța setului de date. Cele mai importante roluri în PC2 sunt jucate de ortofosfați P-PO<sub>4</sub> (0.58) și TP (0.49), urmate de nitriți N-NO<sub>2</sub> (0.35) și azotul din amoniu N-NH<sub>4</sub> (0.35). Împreună, PC1 și PC2 explică 56.81% din variația setului de date. PC1 (Dim1) și PC2 (Dim2) sunt reprezentate în Figura 7.2.



**Fig. 7.2.** Reprezentarea grafică a Analizei Componentelor Principale, PC1 (Dim1) și PC2 (Dim2) a setului de date de lucru (Chiciu 2010-2012).

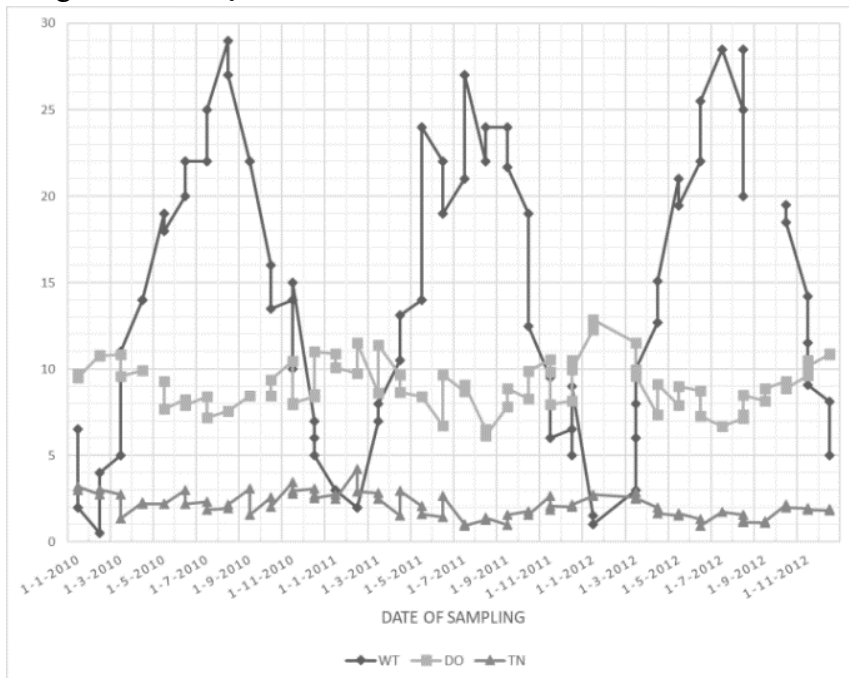
Săgețile din Figura 7.2 reprezintă variabilele, iar cu cât săgeata este mai lungă, cu atât influența variabilei asupra setului de date este mai mare. Unghiurile dintre săgeți reprezintă corelații între parametri: unghiurile drepte nu indică nici o corelație, unghiurile mai mici de 90 de grade indică o corelație pozitivă, iar unghiurile mai mari de 90 de grade indică o corelație negativă în creștere. Figura indică foarte clar corelația negativă puternică dintre temperatura apei WT și oxigenul dizolvat DO care a fost identificată în secțiunea anterioară, precum și corelațiile pozitive dintre N-NO<sub>3</sub> și TN pe deoparte și P-PO<sub>4</sub> și TP de cealaltă parte.

Cele mai importante roluri sunt jucate de parametrii WT, DO, N-NO<sub>3</sub> și TN în PC1, P-PO<sub>4</sub> și TP în PC2, N-NH<sub>4</sub> în PC3, BOD<sub>5</sub> în PC4 și, respectiv, N-NO<sub>2</sub> în PC5. Împreună, primele cinci componente explică 89.21% din variația setului de date.

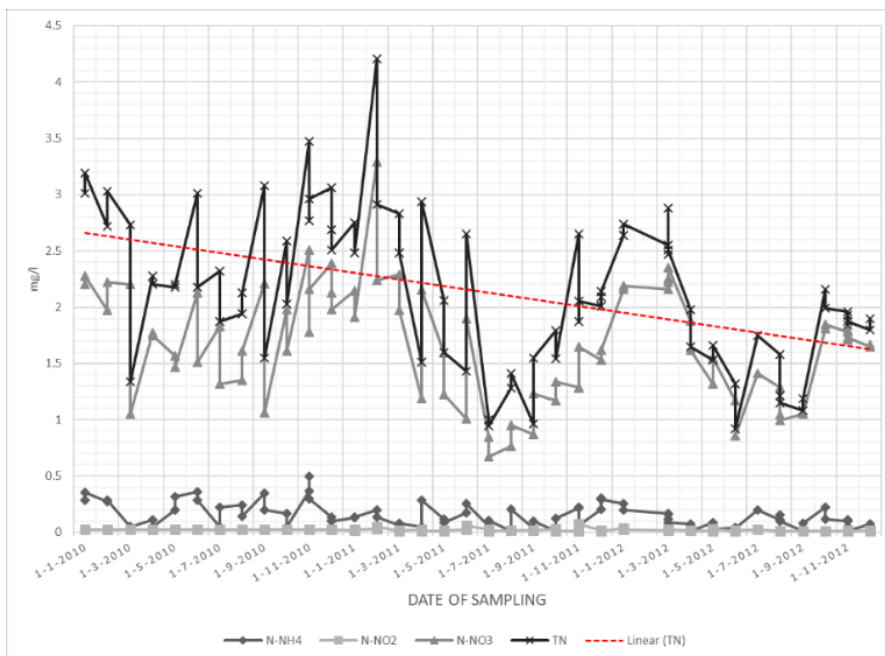
### 7.3.4. Reprezentarea grafică a datelor și regresia liniară

În această secțiune, grupurile de parametri care au fost identificați ca fiind corelați sunt reprezentați în diagramele de dispersie în funcție de datele de eșantionare, pentru a investiga modul în care au evoluat în perioada de studiu 2010-2012 (Figurile 7.3-7.6). Pentru a clarifica graficele, au fost reprezentate doar datele de pe malul stâng românesc.

Figura 7.3 prezintă temperatura apei (WT), oxigenul dizolvat (DO) și azotul total (TN), variabile pentru care a fost identificată o corelație ridicată. Figura evidențiază variația sezonieră, dar nu există o tendință generală evidentă pe durata celor trei ani, în care au fost colectate datele. Se poate observa că valorile ridicate de WT corespund unor valori de DO și TN scăzute, în acord cu corelațiile negative evidențiate anterior.



**Fig. 7.3.** Reprezentarea grafică a temperaturii apei WT [°C], oxigen dizolvat DO [mg/L] și azot total TN [mg/L] la Chiciu, malul stâng, 2010-2012.



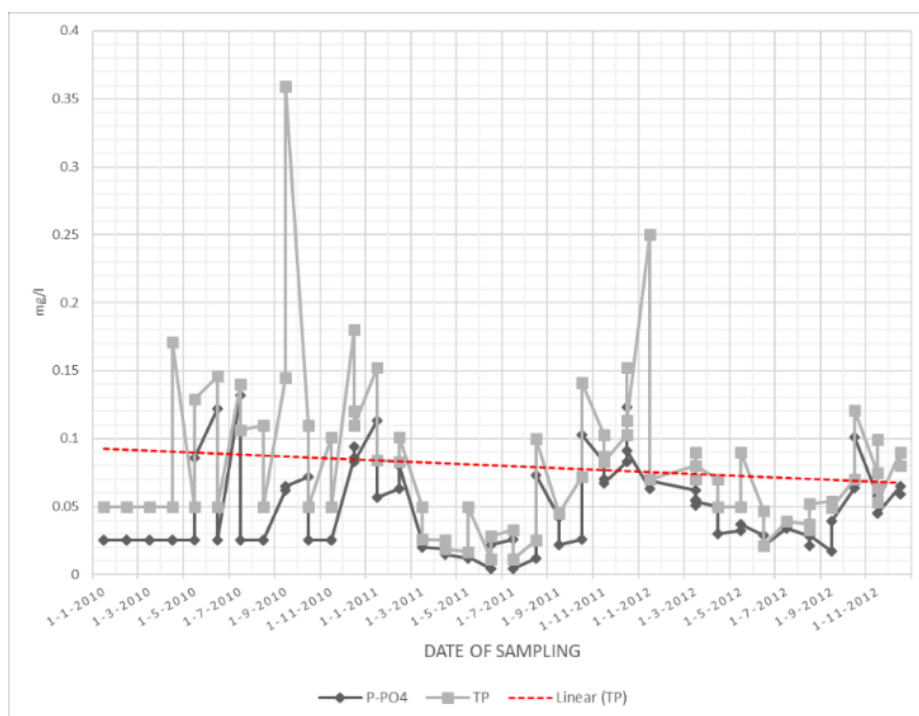
**Fig. 7.4.** Reprezentarea grafică a N-NH<sub>4</sub> [mg/L], N-NO<sub>2</sub> [mg/L], N-NO<sub>3</sub> [mg/L] și azot total TN [mg/L] la stația de monitorizare Chiciu, malul stâng, 2010-2012. Linia de regresie punctată este pentru TN



Valorile diferitelor specii de azot ( $N-NH_4$ ,  $N-NO_2$ ,  $N-NO_3$ ) sunt reprezentate în Figura 7.4 împreună cu azotul total (TN). Valorile pentru nitrați și TN sunt apropiate, ceea ce indică faptul ca nitrații sunt cele mai abundente specii de azot. Graficul ilustrează, de asemenea, variațiile sezoniere, cu valori mai mici în timpul verii și valori mai mari în sezonul rece, precum și corelația pozitivă dintre  $N-NO_3$  și TN identificate anterior. Azotul din amoniu ( $N-NH_4$ ) ar putea fi un indicator al poluării apelor uzate, deoarece este eliberat rapid din uree. Cu toate acestea, variația sa nu prezintă o evoluție evidentă.

Linia de regresie indică o ușoară scădere a valorilor TN în timpul perioadei de studiu (valoarea  $p < 0.001$ ), care poate fi o consecință a îmbunătățirii procesului de epurare a apelor uzate din București (prima fază a procesului de epurare secundară autorizată la sfârșitul anului 2011).

Figura 7.5 reprezintă parametrii fosforului  $P-PO_4$  și TP. Valorile reprezentate sunt apropiate, deci se poate observa că ortofosfații sunt principalii factori care contribuie la fosforul total. Variația sezonieră este mai evidentă în 2011 și 2012, iar dreapta de regresie liniară pentru TP indică, de asemenea, o ușoară scădere a poluării în perioada analizată (valoarea  $p: 0.006319$ ). Ortofosfații sunt principalele specii de fosfor, iar concentrațiile lor sunt aproape de zero în unele luni de vară, deci par să fie factorul limitativ pentru creșterea algelor în acest caz, ca în majoritatea apelor de suprafață [15].



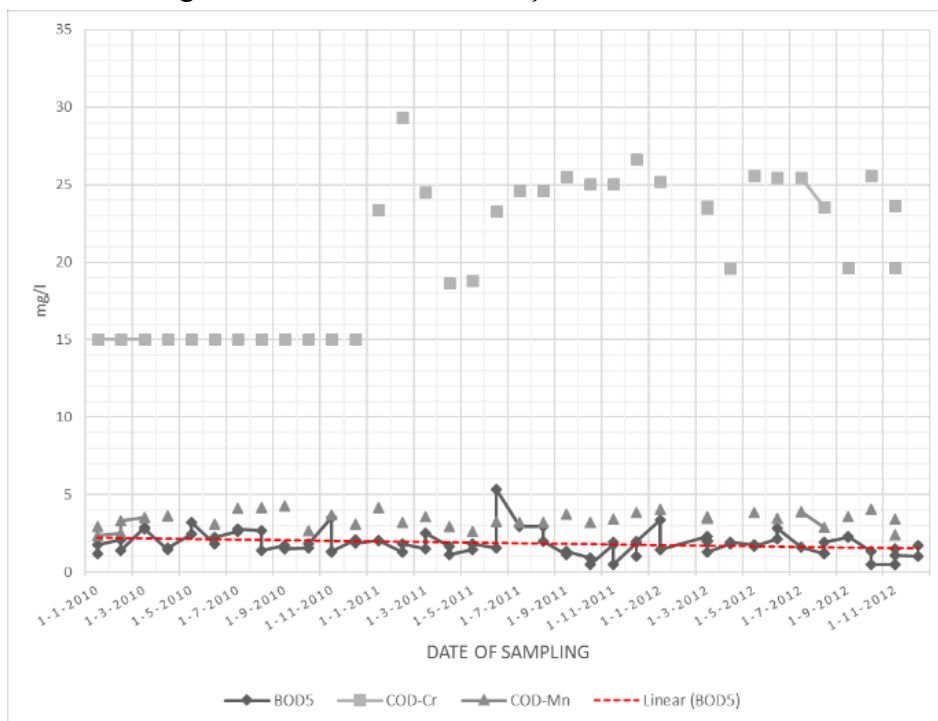
**Fig. 7.5.** Reprezentarea grafică a  $P-PO_4$  [mg/L] și a fosforului total TP [mg/L] la stația de monitorizare Chiciu, malul stâng, 2010-2012. Linia de regresie punctată este pentru TP.

Nivelul minim al nutrienților atins în perioadele calde și uscate se datorează probabil atât aporturilor reduse din terenurile agricole, cât și creșterii activității biologice în corpul de apă. În plus față de absorbția biologică, la niveluri scăzute de oxigen, azotul este îndepărtat din apele de suprafață prin denitrificare, proces în care diferite forme oxidate sunt reduse la  $N_2$  molecular și eliberate în atmosferă. În acest sens, s-a estimat că în nord-vestul Europei, aproximativ jumătate din azotul eliberat în apele de suprafață se pierde prin denitrificare până să ajungă în mare [16].

Proiectul din cadrul Centrului Comun de Cercetare a modelat cu succes variațiile de nitrați din Dunăre, utilizând Instrumentul de evaluare a Solului și a Apei (SWAT); totuși pentru procesul de denitrificare nu a fost posibil să se genereze un model precis [6].

Parametrii de oxigen sunt utilizați pentru a monitoriza poluarea organică în apă și sunt prezentați în Figura 7.6. Consumul chimic de oxigen (COD) nu a fost inclus în setul de date analizate, deoarece valorile COD-Cr nu sunt relevante pentru 2010 și atât COD-Cr, cât și COD-Mn au fost determinate mai rar decât BOD<sub>5</sub>.

Consumul biochimic de oxigen (BOD<sub>5</sub>) este cantitatea de oxigen necesară descompunerii materiei organice de către microorganisme (bacterii) în cinci zile și este exprimată în mg/L. Regresia liniară pentru BOD<sub>5</sub> (Figura 7.6) indică, de asemenea, o ușoară scădere în timpul perioadei de studiu (valoarea  $p < 0.001$ ). Determinarea consumului chimic de oxigen (COD) este, de asemenea, o metodă de estimare a masei organice din apă. COD-Mn se determină folosind  $\text{KMnO}_4$  în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și are valori similare cu BOD<sub>5</sub>. Prin această metodă se oxidează materia organică biodegradabilă și aproximativ 30-40% din compușii nebiodegradabili. COD-Cr folosește  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ca agent oxidant în mediu acid și determină 60-70% din materia organică [17].



**Fig. 7.6.** Reprezentarea grafică a consumului chimic de oxigen (COD-Cr, COD-Mn) [mg/L] și a consumului biochimic de oxigen BOD<sub>5</sub> [mg/L] la stația de monitorizare Chiciu, malul stâng, 2010-2012. Linia de regresie punctată este pentru BOD<sub>5</sub>.

Dicromatul de potasiu este un agent oxidant mai puternic decât permanganatul de potasiu, motiv pentru care valorile COD-Cr sunt mai mari decât valorile COD-Mn [18].

Diferența dintre COD-Cr, pe de o parte și diferențele între COD-Mn și BOD<sub>5</sub> pe de altă parte, ce pot fi observate în Figura 7.6, reprezintă un posibil indiciu că o mare parte a poluanților organici prezenți în apa din Dunăre sunt compuși complecși, care nu sunt ușor biodegradabili.

#### 7.4. Concluzii asupra corelării parametrilor de calitate

Rezultatele studiului asupra corelărilor între parametri de calitate ai apei de la Chiciu, județul Călărași, România, pe o perioadă de 3 ani (2010-2012) au permis monitorizarea calității apelor Dunării și urmărirea evoluției indicatorilor studiați.

Conform caracteristicilor socio-economice ale regiunilor adiacente, fluviul Dunărea primește afluenți încărcăți cu diferiți poluanți. Analizele au prezentat corelări pozitive între azotați și azotul total, respectiv ortofosfați și fosforul total. S-au găsit corelări negative între temperaturile apei și oxigenul dizolvat pe deoparte și azotați pe de altă parte. Acești parametri au o evoluție sezonieră, cu temperaturi mari și concentrații mici de oxigen dizolvat și azotați, în lunile de vară.

S-a observat o scădere în regresie liniară a poluării în perioada de monitorizare, care poate fi datorată îmbunătățirii proceselor de epurare a apelor uzate din stațiile de tratare, care ajung apoi în Dunăre.

Poluarea cu nutrienți pare să aibă o tendință de scădere, care ar putea fi legată de îmbunătățirea procesului de epurare a apelor uzate în orașele mari care deversează în afluenții Dunării.

Datele analizate indică faptul că sursa principală de poluare cu azot o reprezintă terenurile agricole, deși nivelurile scăzute de azot în perioadele de vară pot fi, de asemenea, rezultatul intensificării creșterii algelor, care utilizează nutrienți pentru metabolismul lor. Fosforul pare a fi factorul limitativ pentru proliferarea algelor, deoarece concentrația sa în zona de studiu este aproape de zero în unele dintre lunile de vară.

## CONCLUZII

### C1. CONCLUZII GENERALE

În această teză de doctorat s-au realizat cercetări în scopul dezvoltării unei platforme analitice în timp real bazate pe senzori chimici, electrochimici și optici pentru analiza calității apelor din sursele de apă. Ținând seama de experiența colectivului, cercetările originale s-au îndreptat spre obținerea de electrozi modificați cu filme complexante.

Combinarea tehnicilor electrochimice moderne cu descoperirile în microelectronică și miniaturizare creează premise pentru introducerea de noi dispozitive electrice puternice și fiabile pentru controlul eficient al unor procese sau al poluării mediului. Aceasta permite luarea în considerare a evoluțiilor parametrilor urmăriti de la distanță și în timp apropiat de cel real. Realizarea de senzori mărește capacitatea de monitorizare și permite capacități de detectare sensibile și selective. În ultimii ani a fost dezvoltată o gamă largă de dispozitive electrochimice pentru monitorizarea *in situ* a numeroși impurificatori anorganici și organici. Există totuși o conștientizare că tehnologia senzorilor electrochimici nu poate răspunde tuturor nevoilor de monitorizare a mediului. Cu toate acestea, apariția de noi dispozitive electrochimice bazate pe nouă tehnologie duc la apropierea realizărilor de cerințele pieții. Se impun eforturi viitoare în domeniile senzorilor și dispozitivelor moleculare „inteligente”, a matricilor de senzori multiparametrici și a electrozilor de la distanță. Dispozitivele „inteligente”, capabile să „comute” între modurile de funcționare „screening/avertizare” și „analiză detaliată”, sunt foarte solicitate pentru diverse scenarii de mediu.

Îndreptarea către o miniaturizare avansată reunește domenii precum chimia, ingineria și fizica. Integrarea tehnologiei electrochimice în platformele microfluidice, de exemplu, facilitează în continuare eforturile de monitorizare a mediului la fața locului și *in situ*. Detalii despre

performantele, proiectarea și perspectivele senzorilor electrochimici sunt tratate în **Capitolul 1** al tezei de doctorat.

În cadrul studiului bibliografic din **Capitolul 2** al tezei s-au analizat un număr mare de referințe bibliografice disponibile pe internet și s-au aprofundat rezultatele mai multor studii de cercetări efectuate în colectivul laboratorului de *Procese electrochimice în solvenți organici* (PESO) bazate pe electrozi modificați. În vederea studierii de noi senzori s-au analizat rezultatele obținute și s-a selectat un ligand (4-azulen-1-il-2,6-bis(2-tienil)piridina) cu proprietăți testate experimental, ca model pentru cercetările originale prevăzute a fi efectuate în cadrul tezei. Aceasta analiză a condus la propunerea unor experimente pentru caracterizarea noilor senzori cuprinși în partea originală a tezei. În vederea obținerii unei metode de cercetare care să conducă rapid spre un produs final, s-au analizat rezultatele colectivului pentru filmele de poli(4-azulen-1-il-2,6-bis(2-tienil)piridina). Acestea au prezentat proprietăți de complexare și au condus la elaborarea unor senzori electrochimici fiabili, cu rezultate în concordanță cu măsurătorile pe aparatura standard, cum ar fi Spectrometria de Absorbție Atomică Cuptor de Grafite. Metoda electrochimică care a stat la baza concepției lor este simplă și adecvată pentru analiza de rutină a probelor din mediu.

În vederea extinderii gamei de senzori și de aplicații ale acestora în cadrul **Capitolului 3** al tezei de doctorat s-au studiat lucrările bibliografice privitoare la oxidarea și reducerea electrochimică a compușilor cu As, Sb și Bi. S-au evidențiat parametrii care caracterizează oxidarea și reducerea acestora, care au loc la potențiale apropiate pentru cele 3 metale investigate. Cei mai influențați de structură sunt compușii cu As.

În **Capitolul 4** al tezei sunt prezentate principalele detalii experimentale privitoare la studiile efectuate (experimente electrochimice prin CV, DPV, RDE, experimente spectrale și optice) legate de elaborarea de noi senzori bazați pe electrozi modificați și caracterizarea lor prin metode electrochimice și spectrale.

În **Capitolul 5** al tezei sunt prezentate principalele rezultate legate de studiul unor noi compuși organici. Studiul electrochimic realizat asupra sărurilor de arsoniu (**L1 - L4**) a permis stabilirea potențialelor de oxidare și reducere ale acestor derivați, ceea ce reprezintă caracteristici cheie pentru aplicații viitoare, cum ar fi folosirea acestor compuși în tratamentul leucemiei și a altor tipuri de cancer, pentru obținerea de nanoparticule de aur funcționalizate de trifenilarsoniu sau pentru obținerea de nanopurtători intracelulari. Rezultatele sunt în curs de publicare în revista *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin*.

În **Capitolul 6** al tezei sunt prezentate rezultatele cercetărilor legate de elaborarea unor noi senzori chimici, electrochimici și optici bazați pe 8 derivați azulenici. Cele mai relevante rezultate care au făcut obiectul unui articol publicat într-o revistă de mare prestigiu (*Journal of Electroanalytical Chemistry*). Aceste rezultate obținute pentru derivatul azulenici de EDTA, și anume pentru acidul diacetic 2,2' - (etan-1,2-diilbis ((2- (azulen- 2-ilamino) -2-oxoetil) azandiil)) (**L5**) sunt prezentate în detaliu în acest capitol al tezei. A fost demonstrată versatilitatea derivatului **L5** în dezvoltarea de noi platforme de senzori multi-semnal pentru detectarea ionilor de mercur. Au fost obținuți senzori pe baza de **L5**, colorimetrici (pe hârtie), spectrometrici (UV-Vis) și voltametrici folosind electrozi modificați, pe baza complexării chimice a Hg(II) de către **L5**. Acești senzori au fost utilizați cu succes pentru detectarea ionilor de mercur din probe de ape și prezintă o selectivitate ridicată pentru acești ioni. În condițiile optime determinate pentru fiecare dintre cele 3 tipuri de senzori obținuți, s-au stabilit limitele de detecție de  $1,5 \times 10^{-6}$  M,  $7 \times 10^{-8}$  M și  $3 \times 10^{-10}$  M folosind detecția colorimetrică (PAD-uri), spectrometrică UV-Vis, respectiv electrochimică pe bază de electrozi modificați chimici. Acești senzori ar putea fi regenerați, astfel încât să poată să fie utilizați în analize repetate de ioni de

mercur. Folosind acești senzori, au putut fi detectați ionii de mercur din probe de apă naturală. Rezultatele obținute au fost în concordanță cu cele determinate prin metoda de spectrometrie de absorbție atomică, indicând faptul că acești senzori pot fi folosiți în situații practice. Prin acest capitol, teza de doctorat a adus contribuții semnificative la obținerea de noi senzori pe bază de derivați azulenici pentru determinarea metalelor grele din apă.

În **Capitolul 7** al tezei sunt reunite rezultatele unor studii efectuate asupra corelărilor între parametrii de calitate ai apei de la Chiciu, județul Călărași, România, pe o perioadă de 3 ani, care au permis monitorizarea calității apelor Dunării și urmărirea evoluției indicatorilor studiați. Aceste rezultate sunt de mare importanță având în vedere proiectele europene direcționate spre studiul caracteristicilor socio-economice ale regiunilor riverane fluviului Dunărea, care primește afluenți încărcăți cu diferiți poluanți. Analizele efectuate în punctul Chiciu au permis observarea scăderii în regresie liniară a poluării în perioada de monitorizare, care poate fi datorată îmbunătățirii proceselor de epurare a apelor uzate din stațiile de tratare, care ajung apoi în Dunăre. Tendința de scădere a poluării cu nutrienți poate fi legată de îmbunătățirea a procesului de epurare a apelor uzate în orașele mari care deversează în afluenții Dunării. Studiile statistice de o complexitate ridicată efectuate în cadrul unei colaborări cu doamna Frâncu Mihaela de la Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie – ICECHIM București, au permis monitorizarea calității apelor Dunării și urmărirea evoluției indicatorilor studiați.

## C2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Contribuțiile originale aduse prin aceasta teză de doctorat sunt următoarele:

- caracterizarea electrochimică a unor noi derivați organici (4 săruri de arsoniu (bromură de trifenilarsoniu (L1), iodură de (3-metoxibenzil)trifenilarsoniu (L2), iodură de (3-nitrobenzil)trifenilarsoniu (L3), iodură de (3-metilbenzil)trifenilarsoniu (L4) și 8 derivați de azulenă ((E)-5-(azulen-1-ildiazetil)-1-benzil-1H-tetrazol (L), (Z)-5-(azulen-1-ilmetilene)-2-tioxo-tiazolidin-4-one (L2349), (Z)-2-tioxo-5-((4,6,8-trimetilazulen-1-il)metilen)-tiazolidin-4-onă (M538), (Z)-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)metilen)-2-tioxotiazolidin-4-onă (M540), 4-(azulen-1-il)-2,6-bis((e)-2-(tiofen-2-il)vinil)piridină), acid 2,2' - (etan-1,2 diilbis ((2- (azulen 2-ilamino) -2-oxoetil) azan-diil)) diacetic (L5), 2-(azulen-1-ildiazetil)-5-fenil-1,3,4-tiadiazol (L2513), 2-fenil-5-((4,6,8-trimetilazulen-1-il)diazetil)-1,3,4-tiadiazol (L2372))

- obținerea de noi electrozi modificați bazați pe derivații de azulenă **L5**, **L2349**, **M538**, **M540** și **L2372**;

- detectarea de Hg(II) dintre ionii de metale grele folosind noi senzori chimici, optici și electrochimici bazați pe **L5**;

- optimizarea parametrilor metodei de determinare a mercurului din probe de ape folosind senzori bazați pe electrozi modificați cu **L5**, care a permis detectarea ionilor de Hg(II) din ape potabile și de suprafață;

Până în prezent nu s-au efectuat studii sistematice privind reducerea  $R_4M^+$  în solvenți aprotici. Reducerea  $Ph_4As^+$ , deoarece în DMF [12] pe mercur s-a raportat să aibă loc într-un proces cu doi electroni, în timp ce reducerea  $Ph_4Bi^+$  în MeCN a fost raportată ca având loc în două etape de un singur electron [1]. Nu s-a menționat numărul de electroni implicați în procesele de reducere din DME [11].

## C3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Teza de doctorat elaborată deschide perspective legate de:

- caracterizarea de noi compusi organici pentru obținerea electrozilor modificați;
- caracterizarea filmelor polimerice complexante prin metode electrochimice, optice și spectrale;
- obținerea de noi senzori bazati pe electrozi modificați pentru detectarea metalelor grele din diferite probe de ape;
- optimizarea metodelor pentru determinarea metalelor grele bazate pe electrozi modificați pentru alți derivați azulenici;
- realizarea de noi platforme analitice în timp real bazate pe senzori chimici, electrochimici și optici.

#### ARTICOLE PUBLICATE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT

1. G.-O. Buica , A A. Ivanov, I.-G. Lazar, G.-L. Tatu (Arnold), **C. Omocea**, L. Bîrzan, E.-M. Ungureanu, Colorimetric and voltammetric sensing of mercury ions using 2,2'-(ethane-1,2-diylbis ((2-(azulen-2-ylamino)-2-oxoethyl)azanediyl)) diacetic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 849 (2019) 113351, 1-8, FI= 4.464, SRI=0.319 (1.063)
2. R.-M. Frincu, **C. Omocea**, C.-I. Eni, E.-M. Ungureanu, O. Iulian, Seasonality and Correlations between Water Quality Parameters in the Lower Danube at Chiciu for the Period 2010-2012, *Revista de Chimie*, 71(2), 2020, 449-455, BDI
3. **C. Omocea**, V. Anastasoae, R. Mandoc, M.-R. Bujduveanu, E.-M. Ungureanu, Electrochemical studies on new triphenyl arsonium derivatives, *Sci. Bull., U.P.B. Sci. Bull., Series B*, in press (certificare atasata la pagina **LUCRĂRI PUBLICATE IN EXTENSO** ), FI= 0
4. Veronica Anastasoae, **Cristian Omocea**, Laura-Bianca Enache, Liana Anicai, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Marius Enachescu, Surface Characterization of New Azulene-based CMEs for Sensing, *Symmetry*, trimis spre publicare, FI= 3.9, SRI =

FI cumulat (poz. 1+2+3+4) = 8,364, SRI cumulat (poz. 1+2+3) = 0.319

#### COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE PE PARCURSUL TEZEI DE DOCTORAT

- 1) **Cristian Omocea**, Veronica Anastasoae, Magdalena-Rodica Bujduveanu, Liviu Birzan, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Electrochemical study of certain triphenylalkylarsonium derivatives*, 8th International Conference "Chimia", workshop NOMARES, Constanta Romania, 24–26 May, 2018, Poster PW5, 25.05.2018
- 2) Veronica Anastasoae, **Cristian Omocea**, Magdalena-Rodica Bujduveanu, Liviu Birzan, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Electrochemical study of certain triphenylbenzylarsonium derivatives*, XXXV-a Conferinta Nationala de Chimie 02 – 05 octombrie 2018 Călimănești – Căciulata, județul Vâlcea, ROMÂNIA, P.S.IV. -1.
- 3) Elena Diacu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Alexandru Anton Ivanov, Sabina-Vasilica Pistol, Veronica Anăstasoae, **Cristian Omocea**, Liviu Bîrzan, *Study of electroactive properties of a new tetrazole azulene derivative for modified electrodes*, 7th Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe, May 27-30, 2019, Croatia, EAS-P-12.

- 4) Veronica Anastasoae, Laura-Bianca Enache, **Cristian Omocea**, Liviu Bîrzan, Raluca Isopescu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Electrochemical behaviour of new (azulen-1-yl-diazenyl)-heteroaromatic compounds containing 1,2,5-thiadiazol-3-yl moieties*, 7<sup>th</sup> Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe, 27-30 May 2019, Split, Croația, poster (EAS-P-13) 27-28.05.2019.
- 5) **Cristian Omocea**, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Liviu Bîrzan, Veronica Anastasoae, Laura-Bianca Enache, Marius Enachescu, *Detection of lead ions by voltammetry on azulene based CMEs*, 21<sup>st</sup> Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 September 2019, Constanta-Mamaia, ROMANIA, poster (S3 – 367)05.09.2019.
  - 6) **Cristian Omocea**, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Liviu Bîrzan, Veronica Anastasoae, Laura-Bianca Enache, Marius Enachescu, *Detection of lead ions by voltammetry on azulene based CMEs*, 5th International Conference New Trends on Sensing - Monitoring - Telediagnosis for Life Sciences, NOMARES Workshop, July 3-4, 2020, Online, poster (P.4.15.).
  - 7) Ovidiu-Teodor Matica, **Cristian Omocea**, Roxana Luisa Popescu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Amalia Stefaniu, *Reactivity analysis for 4-(azulen-1-yl)-2,6-bis((e)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)pyridine using calculated quantum parameters*, Progress in organic and macromolecular compounds conference, MacroIasi'2021, October 7 - 9th 2021, Section Organic and polymer synthesis.

### A.3. TUTORIAT CONFERINȚE ȘTIINȚIFICE STUDENȚEȘTI

1. Laurențiu BADEA, Ionuț MIHAI, Facultatea ISB, an III, Secția IPA, *Electrozi modificați cu liganzi azulenici pentru recunoașterea de metale*, Sesiunea de Comunicări Științifice a Studenților de la Cercul de Chimie Fizică Aplicată și Electrochimie, FCASM, Universitatea Politehnica din București, coordonator: E.-M. Ungureanu, **C. Omocea**, Mai 2019.