



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Departamentul de Chimie Analitică și Ingineria Mediului

Școala Doctorală de Inginerie Chimică și Biotehnologii

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

ELECTROZI CHIMIC MODIFICAȚI CU APLICAȚII ÎN CONTROLUL POLUĂRII SOLURILOR ȘI PLANTELOR CU POLUANȚI ANORGANICI DIN ZONA INDUSTRIALĂ SLATINA

Conducător de doctorat:

Prof. Emerit Dr. Chim. Elena DIACU

Doctorand:

Chim. Adina-Maria SPIRIDON (PĂUN)

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Alina Catrinel ION	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof. Emerit Dr. Chim. Elena DIACU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr. Lucia MUTIAC	de la	Universitatea din București
Referent	Prof. Emerit Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr. Ing. Gabriela STANCIU	de la	Universitatea Ovidius din Constanța

București 2023

CUPRINS*

	Pg
NOTAȚII	7
MULȚUMIRI	9
INTRODUCERE	11
I. CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ	14
CAPITOLUL 1	16
POLUAREA SOLULUI CU METALE GRELE	
1.1. CARACTERISTICI GENERALE	16
1.2. TIPURI DE POLUANȚI ANORGANICI DIN ZONA SLATINA	18
1.3. EFECTELE METALELOR GRELE ASUPRA ORGANISMELOR VII	19
1.4. METODE DE REMEDIERE A SOLURILOR DIN ZONE POLUATE	20
1.4.1. Generalități	20
1.4.2. Fitoremediere și micoremediere pe solul poluat din zona Slatina	21
1.4.2.1. <i>Caracterizarea fizico-chimică a solului poluat din zona Slatina</i>	21
1.4.2.2. <i>Fitoremedierea solului poluat din zona uzinei de aluminiu din Slatina</i>	25
1.4.2.3. <i>Analiza microscopică a micorizelor</i>	28
1.4.2.4. <i>Combinarea tehnicilor de fito și micoremediere pe solul poluat din zona uzinei de aluminiu din Slatina</i>	29
1.5. CONCLUZII PRIVIND POLUAREA SOLURILOR CU METALE GRELE	31
CAPITOLUL 2	32
STRESUL OXIDATIV AL PLANTELOR PRODUS DE METALELE GRELE	
2.1. INTRODUCERE	32
2.2. SURSE DE PRODUCERE A SPECIILOR REACTIVE ALE OXIGENULUI (SRO)	33
2.3. ROLUL UNOR PLANTE ÎN DIMINUAREA STRESULUI OXIDATIV PRIN EFECTUL DE BIOACUMULARE A METALELOR GRELE	34
2.4. CONCLUZII PRIVIND RĂSPUNSUL PLANTELOR LA STRESUL OXIDATIV DATORAT METALELOR GRELE	38
CAPITOLUL 3	
ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC. APLICAȚII ÎN DETECTAREA IONILOR DE METALE GRELE	40
3.1. INTRODUCERE	40
3.2. SENZORI PENTRU DETECTAREA METALELOR GRELE BAZAȚI PE ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC CU DERIVAȚI DE AZULENĂ	41
3.3. CONCLUZII	46
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE	47

CAPITOLUL 4	49
STUDIUL ELECTROCHIMIC AL DERIVATULUI AZULEN-TETRAZOLIC E-5-((5-IZOPROPIL-3,8-DIMETILAZULEN-1-IL)DIAZENIL)-1H-TETRAZOL (L) ȘI RECUNOAȘTEREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC CU POLIL	
4.1. MOTIVAȚIA STUDIULUI ELECTROCHIMIC AL UNOR DERIVAȚI AZULENICI PENTRU OBTINEREA DE ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC	49
4.2. MATERIALE ȘI APARATURĂ	51
4.3. STUDIUL ELECTROCHIMIC AL LIGANDULUI L	54
4.4. OBTINEREA ELECTROZILOR CHIMIC MODIFICAȚI CU POLIL (L-CMEs)	58
4.5. DETECȚIA IONILOR METALELOR GRELE FOLOSIND POLIL	61
4.6. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR DE COMPLEXARE ALE LIGANDULUI L PRIN SPECTROMETRIA UV-VIS	63
4.6.1. Studiul UV-Vis al complexării ionilor de Pb (II) cu ligandul L	65
4.6.2. Studiul UV-Vis al complexării ionilor de Hg (II) cu ligandul L	67
4.7. STUDIUL COMPLEXĂRII IONILOR DE Pb (II) ȘI Hg (II) CU LIGANDUL L	69
4.8. CONCLUZII	71
CAPITOLUL 5	73
STUDIU PENTRU ÎMBUNĂȚĂȚIREA PERFORMANȚELOR NOILOR ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC CU DERIVATUL AZULENIC L REALIZAȚI ÎN VEDEREA ANALIZEI IONILOR DE METALE GRELE	
5.1. ÎMBUNĂȚĂȚIREA CONDIȚIILOR DE OBTINERE A ELECTROZILOR MODIFICAȚI CHIMIC CU L (E-5-((5-IZOPROPIL-3,8-DIMETILAZULEN-1-IL)DIAZENIL)-1H-TETRAZOL) REALIZAȚI PENTRU ANALIZA CATIONILOR METALELOR GRELE	73
5.1.1. Materiale și metode pentru analiza metalelor grele (HMs)	73
5.1.2. Curbe cronoamperometrice înregistrate la prepararea L-CMEs	74
5.1.3. Evidențierea formării de filme pe L-CMEs prin transfer în ferocen și în electrolit suport TBAP	78
5.1.4. Analiza de HMs (Cd, Pb, Cu, Hg) folosind noii L-CMEs	81
5.2. CARACTERIZAREA SUPRAFETEI L-CMEs PRIN SEM - MICROSCOPIE ELECTRONICĂ DE BALEIAJ ȘI AFM - MICROSCOPIE DE FORȚĂ ATOMICĂ	84
5.2.1. Materiale și metode pentru SEM și AFM	84
5.2.2. Studii de suprafață pentru L-CMEs prin SEM și AFM	85
5.3. PARAMETRI OPTIMI PENTRU PREPARAREA L-CMEs	89
5.4. CARACTERIZAREA SUPRAFETEI FILMELOR DE POLIL PRIN SPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN	89
5.5. CONCLUZII	95
CAPITOLUL 6	97
CARACTERIZAREA SUPRAFETEI ELECTROZILOR MODIFICAȚI CHIMIC CU LIGANDUL 4-(AZULEN-1-IL)-2,6-BIS((E)-2-(TIOFEN-2-IL)VINIL)PIRIDINĂ (M)	

6.1. CARACTERIZAREA SUPRAFEȚEI UNOR NOI MATERIALE ÎNALT FUNȚIONALIZATE BAZATE PE DERIVAȚI AI TIOFEN-VINIL-PIRIDIN- AZULENEI PENTRU ANALIZA IONILOR DE METALE GRELE	97
6.2. MATERIALE ȘI APARATURĂ	98
6.3. INTERPRETAREA REZULTATELOR OBȚINUTE PRIN ANALIZE SEM, AFM, FTIR ȘI FLUORESCENȚĂ (FL) ALE CMEs BAZAȚI PE MONOMERUL M	99
6.3.1. Pregătirea probelor de M-CMEs	99
6.3.2. Rezultate și discuții privind caracterizarea suprafeței M-CMEs prin metode SEM și EDX	100
6.3.3. Rezultate și discuții privind caracterizarea suprafeței M-CMEs prin metoda AFM	103
6.3.4. Rezultate și discuții privind caracterizarea suprafeței M-CMEs prin metoda FTIR	106
6.3.5. Rezultate și discuții privind caracterizarea suprafeței M-CMEs prin studii de fluorescență	107
6.3.6. Evidențierea formării filmelor prin metode electrochimice	108
6.4. CONCLUZII	112
CAPITOLUL 7	114
PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE OBȚINUTE PE PROBE DE SOL ȘI DE PLANTE PRIN METODE STATISTICE	
7.1. METODE DE ANALIZĂ STATISTICĂ APLICATE ÎN STUDIILE EFECTUATE	114
7.1.1. Diagrama de tip boxplot	114
7.1.2. Testul Two - Sample T	116
7.1.3. Testul Kruskal - Wallis H	116
7.1.4. Intervalul de încredere	116
7.2. INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE OBȚINUTE PE BAZA TESTELOR STATISTICE	117
7.2.1. Testul statistic Two - Sample T aplicat rezultatelor experimentale obținute pe probe de sol	117
7.2.2. Testele Kruskal - Wallis H și Dunnett aplicate rezultatelor experimentale obținute pe probe de sol și de plante	125
7.3. CONCLUZII	130
CONCLUZII	131
C.1. CONCLUZII GENERALE	131
C.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE	133
C.3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ	134
ANEXE	135
A1. ARTICOLE PUBLICATE ÎN PERIOADA STAGIULUI DOCTORAL	135
A2. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN PERIOADA STAGIULUI DOCTORAL	135
BIBLIOGRAFIE	137
LUCRĂRI PUBLICATE <i>IN EXTENSO</i>	153

*Cuprinsul respectă paginația din teza de doctorat. De asemenea, numerele figurilor, tabelor, ecuațiilor și surselor bibliografice din prezentul rezumat corespund celor din teza de doctorat.

Cuvinte cheie: electrozi chimic modificali, E-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)diazenil)-1H-tetrazol, 4-(azulen-1-il)-2,6-bis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)piridină, voltametrie ciclică, voltametrie puls diferențială, voltametrie de stripare anodică, microscopie electronică de baleiaj, microscopie de forță atomică.

MULȚUMIRI

La finalul stagiului doctoral doresc să adresez câteva cuvinte prin care să-mi exprim recunoștința față de cei care m-au sprijinit și încurajat în demersul meu științific.

Adresez sincere mulțumiri și recunoștință conducătorului meu științific, doamnei Prof. Emerit Dr. Elena DIACU din Departamentul Chimie Analitică și Ingineria Mediului, Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea POLITEHNICA din București, pentru încrederea de care m-am bucurat ca doctorand, răbdarea, încurajările și competența profesională cu care m-a îndrumat în toată această perioadă.

În egală măsură, îmi exprim recunoștința și-i adresez mulțumiri doamnei Prof. Emerit Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU din Departamentul Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie, Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii, Universitatea POLITEHNICA din București, pentru profesionalismul arătat și sprijinul moral și profesional pe care mi l-a acordat în calitate de membru în comisia mea de îndrumare.

Adresez mulțumiri membrilor comisiei de doctorat: Prof. Dr. Ing. Alina Catrinel ION, Prof. Dr. Lucia MUTIHAC, Prof. Emerit Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU și Prof. Dr. Ing. Gabriela STANCIU, pentru amabilitatea de a accepta evaluarea tezei mele de doctorat și membrilor comisiei mele de îndrumare, formată din Prof. Emerit Dr. Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU, Prof. Dr. Lucia MUTIHAC și Prof. Dr. Ing. Daniela Simina ȘTEFAN pentru sfaturile și încurajările pe care mi le-au acordat pe tot parcursul stagiului doctoral.

Sunt recunoscătoare și le mulțumesc tuturor colegilor mei, doctoranzi, din cadrul laboratorului de *Procese electrochimice în solvenți organici (PESO)* - Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie al Facultății de Inginerie Chimică și Biotehnologii, pentru sprijinul oferit în derularea experimentelor de laborator și pentru colaborarea științifică în redactarea articolelor publicate. Țin să-i mulțumesc călduros doamnei Dr. Ing. Magdalena-Rodica BUJDUVEANU pentru colaborarea profesională și buna comunicare pe care am avut-o cu dumneaei.

De asemenea, doresc să adresez mulțumiri specialiștilor Centrului de Chimie Organică C. D. Nenițescu - Academia Română pentru competența profesională dovedită în sinteza derivaților azulenici studiați în această teză și în articolele științifice publicate.

Gândurile bune și cuvintele de mulțumire se îndreaptă către familie și colaboratorii mei de la liceul unde activez ca profesor. În primul rând, le mulțumesc părinților mei pentru răbdarea, suportul și încrederea de care m-am bucurat. Copiilor mei, Mihaela și Ionuț, le mulțumesc pentru înțelegerea și îngăduința de care au dat dovadă și pentru că ei reprezintă sursa mea de inspirație în tot ceea ce fac. Îi mulțumesc, de asemenea, soțului meu pentru susținere și pentru cuvintele frumoase de încurajare.

Nu pot să închei fără să le mulțumesc colaboratorilor mei de la liceul unde activez ca profesor pentru ajutorul acordat și încurajările permanente.

Cu deosebit respect,
Adina-Maria Păun

INTRODUCERE

În ultimele decenii, intensificarea activităților umane din diferite domenii precum industrie, agricultură, transporturi, etc. a condus la o creștere semnificativă a cantității de poluanți organici și anorganici (în special metale grele) eliberați în mediul înconjurător. Datorită toxicității, potențialului lor de bioacumulare și a ratei scăzute de degajare din organism, ionii de metale grele și metaloizi, ca de exemplu Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Cu^{2+} reprezintă o amenințare pentru organismele vii, punând în pericol sănătatea oamenilor [1, 2]. Un pericol major îl reprezintă deplasarea oligoelementelor din situsurile lor de către ionii metalelor grele, împiedicând astfel activitatea biologică normală a enzimelor și a proteinelor [3]. Prin urmare, detecția și monitorizarea acestor elemente cu potențial toxic din diferite medii (sol, apă, alimente, probe biologice, etc) necesită tehnici sensibile, rapide și precise. Tehnicile analitice clasice utilizate pentru determinarea urmelor de metale grele din diferite probe prelevate din mediul înconjurător precum spectrometria de absorbție atomică (AAS) [4], spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) [5], spectrometria de emisie atomică în flacără (AES) [6], spectrometria de absorbție atomică cu vapori reci (CV-AAS) [7] sunt foarte performante, însă necesită condiții experimentale bine controlate, pregătirea laborioasă a probelor și personal specializat pentru efectuarea analizelor [8].

O alternativă la tehnicile analitice clasice este reprezentată de tehnicile voltametrice, și anume voltametria de stripping anodic (ASV) care permite detecția electrochimică a urmelor de metale grele din probele contaminate. Senzorii electrochimici bazați pe electrozi modificați chimic prezintă sensibilitate mărită, selectivitate, cost scăzut, portabilitate și un răspuns rapid [9 - 11]. Incorporarea lor în dispozitive portabile permite monitorizarea în teren a concentrațiilor ionilor de metale grele din zonele poluate.

Teza de doctorat intitulată: **ELECTROZI CHIMIC MODIFICAȚI CU APLICAȚII ÎN CONTROLUL POLUĂRII SOLURILOR ȘI PLANTELOR CU POLUANȚI ANORGANICI DIN ZONA INDUSTRIALĂ SLATINA** a abordat domenii de cercetare care vizează aplicarea tehnicilor electrochimice pentru detecția și monitorizarea metalelor grele din mediu și combinarea lor cu tehnicile de fitoremediere care utilizează plante pentru remedierea solului poluat. Tema de cercetare a acestei lucrări a constituit o preocupare a grupului de cercetători din laboratorul de *Procese electrochimice în solvenți organici (PESO)* din Departamentul - Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie al Facultății de Inginerie Chimică și Biotehnologii din cadrul Universității POLITEHNICA din București. Cercetarea efectuată de cercetătorii grupului *PESO* are ca obiectiv obținerea de noi senzori electrochimici bazați pe derivați azulenici și non-azulenici.

Teza de doctorat aduce contribuții importante la dezvoltarea bazei actuale de senzori electrochimici prin studiul efectuat pe noi derivați azulenici cu proprietăți de complexare a ionilor de metale grele. Toate experimentele electrochimice realizate pe perioada stagiului doctoral s-au desfășurat folosind baza materială existentă în laboratorul *PESO*. Pe parcursul stagiului doctoral au fost testați mai mulți liganzi pentru caracterizarea suprafeței CMEs în vederea recunoașterii moleculare a ionilor de metale grele. Liganzii studiați au fost sintetizați de către cercetătorii Centrului de Chimie Organică *C. D. Nenitescu* - Academia Română. Cele mai bune rezultate

obținute în activitatea de cercetare desfășurată pe perioada stagiului doctoral au fost publicate în 5 lucrări științifice: 1 articol în *Revista de Chimie* indexată BDI - coautor în anul 2020, 1 articol în *Journal of Electrochemical Science and Engineering* indexată Q3 - coautor în anul 2020, 1 articol în revista *Symmetry* - autor (FI = 2,645) în anul 2021, 1 articol în revista *Scientific Bulletin University Politehnica of Bucharest* - autor în anul 2022, 1 articol în revista *Symmetry* - coautor (FI = 2,940) în anul 2022 și 8 comunicări științifice în perioada 2019 - 2022 sub formă de poster (7, dintre care 4 - autor și 3 - coautor) și orale (1 - coautor) la conferințe internaționale.

Teza de doctorat prezintă elemente de originalitate care vizează studiul electrochimic al unui nou derivat azulen-tetrazolic, E-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il) diazenil)-1H-tetrazol (**L**), care a prezentat rezultate bune în recunoașterea moleculară a ionilor de metale grele. Proprietățile de complexare ale noului derivat azulenenic au fost investigate prin voltametria de stripping anodic și prin spectrofotometria UV-Vis. Rezultatele obținute au arătat că ligandul **L** în soluție complexează ionii de Pb (II) și Hg (II), iar electrozii modificați chimic cu poli**L** (**L**-CMEs) complexează selectiv ionul de Pb (II). Aceste proprietăți ale ligandului **L** au fost valorificate pentru obținerea unor noi senzori electrochimici și spectrofotometrici cu aplicații în detecția ionilor de metale grele la concentrații scăzute. Rezultatele acestui studiu sunt prezentate în Capitolul 4 al tezei și au fost publicate în revista *Symmetry*.

Studii sistematice efectuate pentru îmbunătățirea performanțelor CMEs bazați pe ligandul **L** în vederea detecției metalelor grele sunt prezentate în Capitolul 5 al tezei. Stabilirea parametrilor optimi de preparare a filmelor de poli**L** s-a realizat prin testarea mai multor valori ale sarcinii și potențialului. **L**-CMEs preparați prin CPE în soluție de **L** (1 mM) la potențialul de 0,5 V și sarcina de 2 mC au prezentat cel mai bun răspuns pentru analiza ionului de Pb (II) din soluții mixte ale ionilor metalici (Cu (II), Pb (II), Cd (II) și Hg (II)) de diferite concentrații (10^{-8} M - 10^{-5} M), limita de detecție fiind de aproximativ 10^{-8} M. Prin experimente SEM și AFM s-a arătat că filmele de poli**L** depuse la suprafață prezintă formațiuni columnare, rugozitatea suprafeței polimerului (RMS) având cele mai mari valori la potențialul de 0,5 V și densitatea de sarcină de 28 mC/cm² (corespunde unei sarcini de 2 mC). Cercetarea efectuată în acest capitol a fost publicată în revista *University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin*.

Un nou derivat sintetizat bazat pe azulen-tiofen-vinil piridină, și anume 4-(azulen-1-il)-2,6-bis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil) piridină (**M**), a fost investigat în vederea obținerii CMEs cu aplicații în detecția urmelor de metale grele din diferite probe, iar rezultatele cercetării sunt prezentate în Capitolul 6. Originalitatea cercetării a constat în caracterizarea suprafeței filmelor de poli**M** preparate în diferite moduri din **M** prin metode SEM, AFM, FTIR și fluorescență. Morfologia suprafețelor filmelor de poli**M** a fost corelată cu proprietățile electrochimice ale monomerului **M** pentru a stabili domeniile de utilizare ale CMEs bazați pe **M**. Rezultatele cercetării din acest capitol au fost publicate în revista *Symmetry*.

În Capitolul 7 al tezei de doctorat este efectuată o analiză statistică a rezultatelor experimentale obținute pe probe de sol și de plante prelevate din zona uzinei de aluminiu din Slatina în perioada 2011 - 2012 și 2019 pe baza testelor statistice parametrice și non-parametrice. Analiza explorativă a fiecărui set de date s-a realizat prin reprezentarea diagramelor de tip boxplot, iar analiza formal statistică a fost efectuată prin aplicarea testului parametric Two - Sample T-Test și a testelor non-parametrice Kruskal - Wallis H-Test și Dunnett's Test. Testele statistice non-parametrice aplicate au arătat diferențe statistic semnificative ($p < 0,05$) între medianele concentrațiilor elementelor cu potențial toxic Cu, Ni, Pb și Zn din cele 4 soluri analizate. Studiile statistice efectuate au indicat o scădere a poluării solului cu elemente toxice în anul 2019 față de perioada 2011 - 2012, care poate să fie asociată cu o diminuare a stresului oxidativ al plantelor

cauzat de prezenta metalelor grele. Sunt necesare studii amanuntite pentru a valida rezultatele acestei cercetari.

Teza de doctorat cuprinde 7 capitole dispuse in doua parti: **PARTEA I - CERCETAREA BIBLIOGRAFICA** si **PARTEA II - CONTRIBUTII ORIGINALE**.

CERCETAREA BIBLIOGRAFICA cuprinde 3 capitole si prezinta stadiul actual al cunoasterii celor mai importante aspecte din literatura de specialitate care fac referire la poluarea cu metale grele a solului a zonei industriale Slatina, efectele poluarii asupra organismelor vegetale si animale, precum si metode de fito/ micoremediere a solului poluat din arealul studiat. Capitolul 3 prezinta o sinteza a celor mai recente studii referitoare la electrozii chimic modificali cu derivati azulenici si utilizarea lor in proiectarea senzorilor electrochimici cu aplicatii in detectia si monitorizarea metalelor grele.

CAPITOLUL 1. POLUAREA SOLULUI CU METALE GRELE

CAPITOLUL 2. STRESUL OXIDATIV AL PLANTELOR PRODUS DE METALELE GRELE

CAPITOLUL 3. ELECTROZI MODIFICALI CHIMIC. APLICATII IN DETECTIA IONILOR DE METALE GRELE

CONTRIBUTIILE ORIGINALE cuprind 4 capitole si prezinta detaliat rezultatele originale obtinute in cadrul tezei de doctorat, precum si interpretarea acestora.

CAPITOLUL 4. STUDIUL ELECTROCHIMIC AL DERIVATULUI AZULEN-TETRAZOLIC E-5-((5-IZOPROPIL-3,8-DIMETILAZULEN-1-IL)DIAZENIL)-1H-TETRAZOL (L) SI RECUNOASTEREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICALI CHIMIC CU POLIL

CAPITOLUL 5. STUDIU PENTRU IMBUNATATIREA PERFORMANTELOR NOILOR ELECTROZI MODIFICALI CHIMIC CU DERIVATUL AZULENIC L REALIZATI IN VEDEREA ANALIZEI IONILOR DE METALE GRELE

CAPITOLUL 6. CARACTERIZAREA SUPRAFETEI ELECTROZILOR MODIFICALI CHIMIC CU LIGANDUL 4-(AZULEN-1-IL)-2,6-BIS((E)-2-(TIOFEN-2-IL)VINIL) PIRIDINA (M)

CAPITOLUL 7. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE OBTINUTE PE PROBE DE SOL SI DE PLANTE PRIN METODE STATISTICE

Teza de doctorat se incheie cu un capitol de **CONCLUZII GENERALE** in care se prezinta principalele concluzii rezultate in urma studiului efectuat in fiecare capitol, **CONTRIBUTII ORIGINALE** si **PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARA** care vizeaza propuneri pentru continuarea studiului in domeniu. De asemenea, in lucrare se gasesc tabele si figuri cu date originale care reprezinta contributia autorului.

Sunt anexate referintele bibliografice, lista cu articolele publicate in jurnale stiintifice si comunicările stiintifice prezentate la conferinte, dar si articolele publicate *in extenso*.

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 4

STUDIUL ELECTROCHIMIC AL DERIVATULUI AZULEN-TETRAZOLIC E-5-((5-IZOPROPIL-3,8-DIMETILAZULEN-1-IL)DIAZENIL)-1H-TETRAZOL (L) ȘI RECUNOAȘTEREA METALELOR GRELE FOLOSIND ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC CU POLIL

4.1. MOTIVAȚIA STUDIULUI ELECTROCHIMIC AL UNOR DERIVAȚI AZULENICI PENTRU OBTINEREA DE ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC

Studiul electrochimic al unor derivați ai azulenei s-a efectuat în vederea evaluării posibilității obținerii de CMEs utilizați pentru recunoașterea metalelor grele.

În acest capitol se prezintă studiile efectuate pe parcursul stagiului doctoral folosind un derivat azulen-tetrazolic nou sintetizat, E-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)diazenil)-1H-tetrazol, notat cu **L** (Fig. 4.1) pentru prepararea filmelor polimerice pe electrodul de carbon vitros (GC) și testarea capacității acestora de a complexa metale grele.

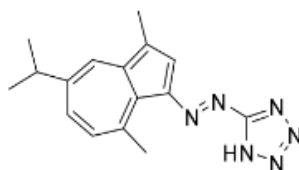


Fig. 4.1. Structura chimică a derivatului azulen-tetrazolic **L**.

Se poate observa că, derivatul azulen-tetrazolic **L** prezentat mai sus și luat în studiu are în structura sa o unitate polimerizabilă (derivatul de azulenă) și o unitate de complexare a ionilor metalici (în acest caz, azotetrazolul), caracteristici care au putut fi folosite pentru polimerizarea electrooxidativă a ligandului **L**, cuplată cu recunoașterea moleculară a ionilor de metale grele (Pb (II), Cd (II), Cu (II), Hg (II)).

Studiul ligandului **L** a demarat prin caracterizarea sa electrochimică care s-a efectuat prin următoarele metode voltametrice: voltametria ciclică, CV (*eng. Cyclic Voltammetry*), voltametria puls diferențială, DPV (*eng. Differential Pulse Voltammetry*) și voltametria pe electrod disc-rotator, RDE (*eng. Rotating Disk Electrode*). Au fost stabilite condițiile de obținere ale filmelor polimerice complexante depuse pe GC. Metoda utilizată pentru recunoaștere s-a bazat pe analiza de stripping a electrozilor modificali cu filme de poli**L** (**L**-CMEs) folosind tehnica DPV disponibilă în software-ul potențiostatului.

4.2. MATERIALE ȘI APARATURĂ

Sinteza derivatului azulenenic **L**, a cărei structură chimică este prezentată în Fig. 4.1, s-a realizat în conformitate cu metodologia descrisă în referința [4.15]. În experimentele voltametrice efectuate s-a folosit ca electrolit suport percloratul de tetrabutilamoniu (TBAP, de proveniență Fluka, München, Germania, puritate $\geq 99\%$), iar ca solvent acetonitrilul (CH₃CN, proveniență Sigma Aldrich, de puritate 99,999%). A fost folosită o soluție de acetat 0,1 M (pH = 4,5) drept soluție tampon, preparată din soluții de acid acetic de concentrație 0,2 M (Fluka, >99%), acetat de

sodiu 0,2 M (Riedel de Haën, Seelze, Germania) și apă ultrapură. Soluțiile stoc ale sărurilor metalelor grele de concentrație 10^{-3} M au fost preparate prin dizolvarea sărurilor acetat de mercur (II) (Sigma Aldrich), acetat de cadmiu (II) dihidratat (Fluka, $\geq 98\%$), acetat de plumb (II) trihidratat (Fluka, $\geq 99,5\%$) și acetat de cupru (II) monohidratat (Fluka, $\geq 98\%$) în apă ultrapură. Din soluțiile stoc de concentrație 10^{-3} M prin diluție s-au preparat soluții de lucru ale sărurilor ionilor metalici având concentrații cuprinse între 10^{-4} M și 10^{-8} M.

Pentru experimentele electrochimice efectuate s-a întrebuițat o celulă cu trei electrozi conectată la un potențiosat AUTOLAB PGSTAT 302 N (Fig. 4.2). Electrocul de lucru al celei a fost un disc de carbon vitros ($d = 3$ mm, Metrohm, Herisau, Elveția), electrocul de referință folosit a fost un electrocul de Ag/ 10 mM AgNO₃, 0,1 M TBAP/ CH₃CN, iar contraelectrocul a fost un fir de Pt. Potențialele au fost raportate sistemului reversibil ferocen/ fericiniu (Fc/ Fc⁺). La începutul fiecărui experiment, suprafața electrocului de carbon vitros a fost curățată prin frecare cu pastă diamantată (2 μm) pe fetru electrodic, iar excesul de pastă diamantată de pe suprafața electrocului a fost îndepărtat prin clătire cu acetonitril.

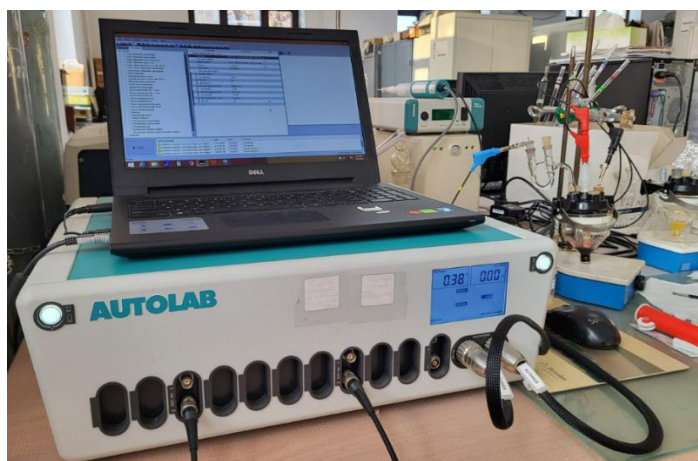


Fig. 4.2. Potențiosat AUTOLAB PGSTAT 302 N conectat la celula electrochimică cu soluția ligandului **L**.

Curbele obținute prin CV au fost înregistrate la o viteză de baleiaj de 0,1 V/ s sau la diferite viteze de baleiaj ale potențialului în domeniul 0,1 - 1 V/ s, pentru studiarea influenței acestui parametru. Curbele obținute prin DPV au fost înregistrate pentru viteza de baleiaj de 0,01 V/ s, cu o înălțime a pulsului de 0,025 V și un interval de timp de 0,2 s. Curbele RDE au fost înregistrate la o viteză de baleiaj de 0,01 V/ s folosind diferite viteze de rotație a electrocului, respectiv 500, 1000 și 1500 rpm. Pentru experimentele de recunoaștere a cationilor metalelor grele în care s-au utilizat CMEs obținuți, electrocul de referință a fost Ag/ AgCl, 3M KCl, H₂O, iar contraelectrocul a fost un fir de Pt.

L-CMEs s-au preparat în soluții ale ligandului **L** de concentrație 1 mM în 0,1 M TBAP/ CH₃CN. După preparare, fiecare CME a fost scos din soluție, echilibrat și supraoxidat în soluție tampon de acetat 0,1 M (pH = 4,5), respectând metodologia descrisă în referințele [4.16] și [4.17]. Apoi, acesta a fost imersat timp de 15 minute sub agitare controlată într-o soluție de ioni ai metalelor grele (Cu (II), Pb (II), Cd (II), Hg (II)) de diferite concentrații: 10^{-8} M, 10^{-7} M, 10^{-6} M, 10^{-5} M și 10^{-4} M. **L**-CME complexat cu ioni metalici a fost scos din soluția de acumulare, clătit cu apă distilată și introdus în celula de analiză cu soluție tampon de acetat 0,1 M (pH = 4,5). Aici

electrodul a fost polarizat timp de 3 minute la $-1,2$ V, iar curbele de redizolvare anodică au fost înregistrate între $-1,2$ V și $+0,8$ V.

4.3. STUDIUL ELECTROCHIMIC AL LIGANDULUI L

Comportamentul electrochimic al ligandului L a fost studiat prin trei metode voltametrice: DPV, CV și RDE. În Fig. 4.5 sunt reprezentate curbele DPV și CV înregistrate la oxidarea și reducerea lui L pentru diferite concentrații, în electrolit suport $0,1$ M TBAP/ CH_3CN . Curbele DPV ilustrate în Fig. 4.5A prezintă două picuri anodice principale notate cu a1 și a2 pentru L și trei picuri secundare, a3, a4 și a5 care se suprapun domeniului de oxidare al solventului. La baleiajul în sens catodic se observă cinci picuri catodice, notate cu c1, c2, c3, c4 și c5, dintre care cele mai mari (în valoare absolută) sunt c1, c2 și c3. Picul corespunzător lui c1 în baleiajul de întoarcere s-a notat cu c1'. Curbele CV ilustrate în Fig. 4.5B prezintă două picuri de oxidare corespunzătoare picurilor a1 și a2 din DPV și un pic larg pe domeniul de potențial care acoperă picurile a3 - a5 din DPV. La baleiajul catodic se observă în CV cinci picuri în bună concordanță cu picurile c1 - c5 din DPV. Curenții de pic anodic și catodic din curbele CV și DPV cresc odată cu concentrația ligandului L. Celelalte semnale mai mici la potențiale negative ($-1,2$ V – $-1,4$ V) sunt atribuite reducerii urmelor de oxigen din apa reziduală, ca un proces secundar (O_2/O_2^-).

Fig. 4.6A arată curbele CV obținute la diferite viteze de baleiaj (V/s) înregistrate în soluție de L (1 mM), la baleiajul în domeniul de potențial al picului anodic a1 și al picului catodic c1. Toți curenții de pic cresc odată cu creșterea vitezei de baleiaj. S-a observat apariția unui pic catodic c1' corespunzător la baleiajul retur, care atestă faptul că c1 este un proces cvasireversibil.

Pentru a verifica caracterul de difuzie al proceselor de electrod, s-a trasat graficul curenților de pic (i_p) funcție de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj ($v^{1/2}$) pentru picul anodic (a1) și catodic (c1), dependențe prezentate în Fig. 4.6B. Se poate observa dependența liniară a curenților de pic (i_p) de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj ($v^{1/2}$), conform ecuațiilor (4.1) și (4.2) de mai jos:

$$i_{pa1} (\mu\text{A}) = 1,00 + 60 \cdot v^{1/2} \quad (R^2 = 0,997) \quad (4.1)$$

$$i_{pc1} (\mu\text{A}) = 8,05 - 95 \cdot v^{1/2} \quad (R^2 = 0,994) \quad (4.2)$$

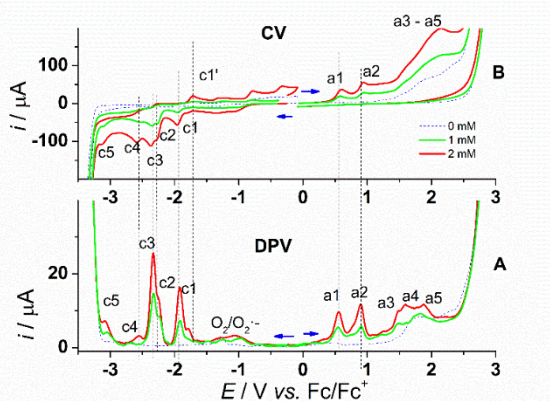


Fig. 4.5. Curbe DPV (A) și curbe CV (B) înregistrate la $0,1$ V/s pe electrod de carbon vitros pentru L în $0,1$ M TBAP/ CH_3CN la diferite concentrații: 0 (linie albastră punctată), 1 mM (linie verde), 2 mM (linie roșie). Curenții DPV sunt afișați în valoare absolută.

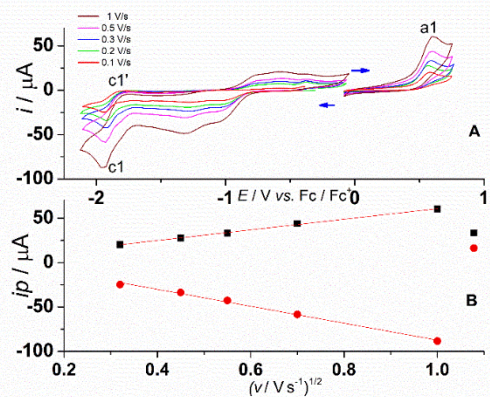


Fig. 4.6. Curbe voltametrice CV pe electrod de carbon vitros în soluție 1 mM L în $0,1$ M TBAP/ CH_3CN la diferite viteze de baleiaj (A); dependența curenților de pic față de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj pentru picurile a1 și c1 (B).

Valorile potențialelor de pic din curbele CV și DPV măsurate pentru soluția de L (1 mM), dar și caracteristicile proceselor sunt prezentate în Tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Valorile potențialelor (în V) de pic anodic (a) și catodic (c) din curbele CV și DPV, potențialul de semiundă ($E_{1/2}$) din RDE pentru L (1 mM) și caracteristicile proceselor asociate obținute din curbele CV pe diferite domenii și viteze de baleiaj.

Pic	Metoda			Caracteristicile procesului
	CV	DPV	RDE ($E_{1/2}$)	
a1	0,57	0,55		Ireversibil
a2	0,93	0,90		Cvasireversibil
c1	-1,95	-1,91	-1,867 (500 rpm) -1,888 (1000 rpm) -1,906 (1500 rpm)	Cvasireversibil
c1'	-1,70			-
c2	-2,26	-2,23		Ireversibil
c3	-2,34	-2,32	-2,288 (500 rpm) -2,292 (1000 rpm) -2,330 (1500 rpm)	Cvasireversibil
c4	-2,57	-2,55		Cvasireversibil
c5	-3,11	-3,05		Ireversibil

Fig. 4.8 prezintă comparativ curbele RDE (în partea de jos, notate cu A) la diferite viteze de rotație pentru L (1 mM) și curbele DPV anodice și catodice corespunzătoare (în partea de sus, notate cu B). Curbele RDE anodice arată o singură undă care corespunde potențialului picului a1 în DPV. Curbele RDE catodice arată două unde clare, notate cu w1 și w2, corespunzătoare picurilor c1 și respectiv, c2 - c3 în DPV (care sunt situate la potențiale foarte apropiate pentru a fi separate în RDE, dar se pot distinge în DPV). Creșterea vitezei de rotație a electrodului duce la creșterea curenților limită ai undelor catodice. Curentul limită al undei anodice în RDE scade atunci când viteza de rotație a electrodului crește. Se observă că la potențiale mai pozitive decât cele pentru picul a2 în DPV, curentul scade brusc. Același comportament a fost observat și în alte cazuri de derivați azulenici atunci când electrodul a fost acoperit cu un film polimeric [4.12]. Valorile potențialului de semiundă în RDE pentru procesele catodice prezentate în Tabelul 4.1 sunt în concordanță cu valorile potențialelor de pic obținute prin metodele DPV și CV.

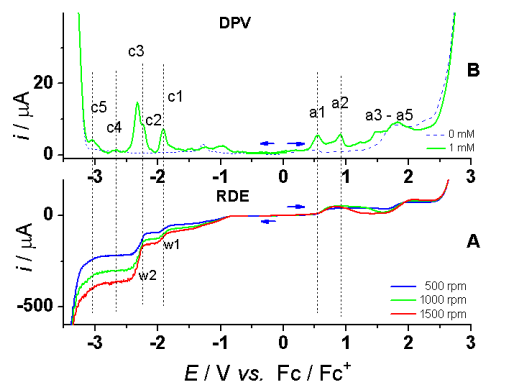


Fig. 4.8. Curbe RDE la diferite viteze de rotație (rpm) (A) și curbe DPV (B) pe electrod de carbon vitros pentru soluția de L (1 mM). Curenții DPV sunt afișați în valoare absolută.

4.4. OBȚINEREA ELECTROZILOR CHIMIC MODIFICAȚI CU POLIL

Electrozii de GC au fost modificali cu filme de poliL în soluție 1 mM L în 0,1 M TBAP/ CH₃CN prin ciclarea succesivă a potențialului cu o limită anodică situată în domeniul picurilor a1 și a2 (0,75 V, 1 V) ori prin electroliză la potențial controlat (CPE) utilizând sarcini și potențiale diferite, respectiv 1 mC, 0,75 V/ 1 V, 2 mC, 1 V. După cum se observă în Fig. 4.9A curentul de pic pentru a2 scade în ciclările succesive, în special atunci când potențialul este scanat în domeniul picului a2. Aceasta este o dovadă a acoperirii electrodului cu film polimeric, acoperire confirmată prin transferul în soluția de ferocen 1 mM în 0,1 M TBAP/ CH₃CN când s-au înregistrat voltamogramele ciclice prezentate în Fig. 4.9B. În Fig. 4.10 sunt prezentate curbele CV înregistrate după transferul în soluție de ferocen pentru L-CMEs preparați prin CPE la diferite sarcini și potențiale. Se poate observa că, semnalul ferocenului pentru electrodul modificat cu film de poliL preparat prin ciclări succesive sau prin CPE este puțin deplasat ca potențial de pic anodic și catodic, iar curenții de pic rămân practic aceiași. Acest fapt sugerează formarea de filme subțiri, poroase.

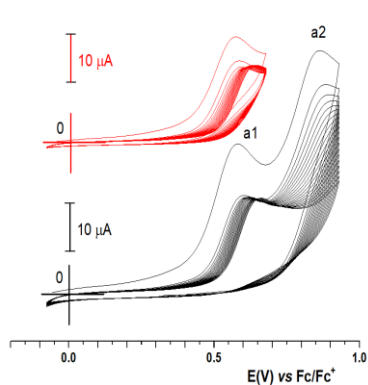


Fig. 4.9.A Curbe CV (0,1 V/ s) înregistrate în timpul preparării L-CMEs prin ciclarea potențialului (20 cicluri) cu limita anodică în domeniul picurilor a1 și a2.

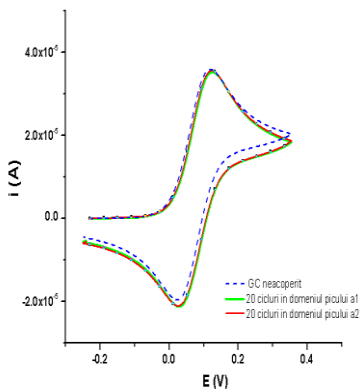


Fig. 4.9.B Curbe CV (0,1 V/ s) înregistrate prin transfer în soluție de ferocen 1 mM pentru L-CMEs preparați prin ciclarea potențialului (20 cicluri) în domeniul picurilor a1 și a2.

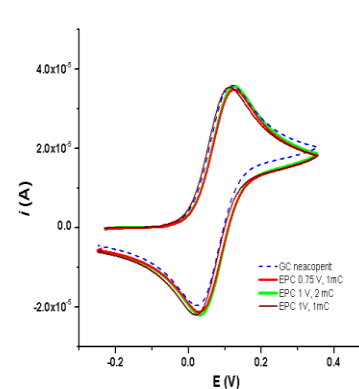


Fig. 4.10. Curbe CV (0,1 V/ s) înregistrate prin transfer în soluție de ferocen 1 mM pentru L-CMEs preparați prin CPE la: 0,75 V și 1mC, 1 V și 2 mC, 1 V și 1 mC.

4.5. DETECȚIA IONILOR METALELOR GRELE FOLOSIND POLIL

Pentru recunoașterea metalelor grele, L-CME a fost preparat prin CPE în soluție 1 mM L în 0,1 M TBAP/ CH₃CN la potențialul de 1 V și sarcina de 1 mC, parametrii care asigură o mai bună acoperire a GC cu formarea unui film subțire, după cum s-a arătat anterior. Procedura utilizată a fost aceeași ca și în cazul altor derivați azulenici [4.17]. Au fost testate diferite concentrații ale soluțiilor de acumulare în ordinea următoare: 10⁻⁸ M, 10⁻⁷ M, 10⁻⁶ M, 10⁻⁵ M, 10⁻⁴ M (pentru fiecare cation). Curbele de redizolvare anodică au fost înregistrate între -1,2 V și +0,8 V folosind metoda DPV și sunt prezentate în Fig. 4.15. S-au citit curenții de pic din DPV corespunzători fiecărui cation și s-a trasat graficul i_{pic} vs [Me²⁺] (Fig. 4.16).

Curenții de stripare din curbele DPV descresc în funcție de concentrația ionilor din soluția de acumulare în ordinea: Pb>Hg>Cu>Cd. Picurile de recunoaștere cu cel mai bun răspuns s-au obținut pentru Pb (II) și Hg (II) din soluțiile mixte de acumulare având concentrații de 10⁻⁵ M, respectiv 10⁻⁴ M, ceea ce sugerează că L-CMEs preparați prin CPE la 1 V și 1 mC au prezentat o complexare selectivă pentru cei doi cationi. Din liniaritatea punctelor din graficul i_{pic} vs [Pb²⁺]

(Fig. 4.17) în intervalul 10^{-8} M - 10^{-5} M ($R^2 = 0,9752$), se poate afirma că L-CMEs pot fi folosiți pentru analiza ionului de Pb (II) din apele uzate la o limită de detecție de 10^{-8} M.

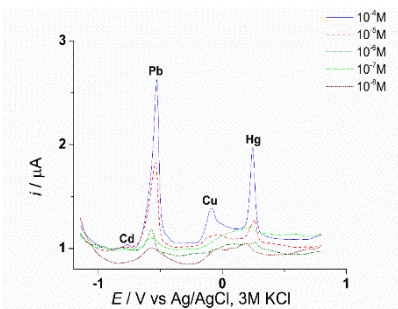


Fig. 4.15. Curbe DPV (0,01 V/s) înregistrate pentru L-CMEs preparați la +1 V și 1 mC după imersarea în soluțiile mixte de acumulare ale ionilor metalici de diferite concentrații (M).

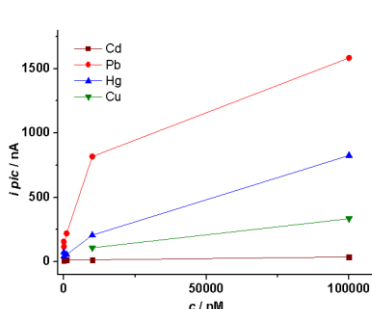


Fig. 4.16. Dependența curenților de pic din DPV pentru fiecare metal de concentrația ionilor metalici în soluțiile mixte de acumulare.

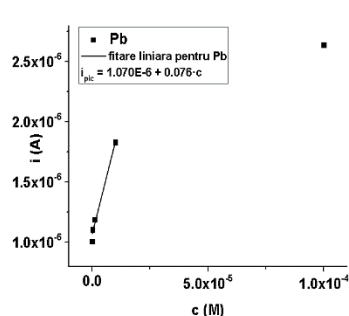


Fig. 4.17. Dependența liniară a curentului de pic din DPV de concentrația ionului de Pb (II) în intervalul 10^{-8} M - 10^{-5} M.

4.6. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR DE COMPLEXARE ALE LIGANDULUI E-5-((5-IZOPROPIL-3,8-DIMETILAZULEN-1-IL)DIAZENIL)-1H-TETRAZOL PRIN SPECTROMETRIA UV-VIS

Studiul proprietăților de complexare ale derivatului azulen-tetrazolic nou sintetizat, E-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)diazenil)-1H-tetrazol (**L**) s-a realizat prin spectrometrie de absorbție moleculară în UV-Vis.

4.6.1. Studiul UV-Vis al complexării ionilor de Pb (II) cu ligandul L

Pentru a urmări mecanismul de interacțiune a ligandului **L** de concentrație $7,06 \mu\text{M}$ în $0,1$ M TBAP/ CH_3CN cu ionii metalici de Pb (II) a fost efectuată titrarea spectrofotometrică a acestuia în prezența cantităților de ioni metalici din rapoartele molare, timpul de agitare a probelor fiind de 1 minut, iar înregistrarea fiecărui spectru efectuându-se într-un interval de 8 minute. S-au constatat modificări ale spectrelor înregistrate în urma adăugării unor concentrații crescătoare din soluțiile de Pb (II) (câțiva μL 10^{-3} M acetat de plumb (II) trihidratat în apă ultrapură) la 3 ml soluție $7,06 \mu\text{M}$ **L** în CH_3CN . În spectrele UV-Vis înregistrate și prezentate în Fig. 4.23 (imaginea din stânga), la creșterea raportului $[\text{Pb(II)}]/[\text{L}]$ se observă deplasări hipo, hiper și hipso-crome ale tuturor benzilor ligandului **L**. Formarea celor cinci puncte isosbestic ($I_1' = 451,3$ nm, $I_2' = 383,9$ nm, $I_3' = 347,7$ nm, $I_4' = 324,7$ nm, $I_5' = 271,2$ nm) în spectrele de absorbție a confirmat faptul că în timpul procesului de titrare, în soluție se găsește atât ligandul **L** cât și complexii lui cu ionii de Pb (II). În curba de calibrare din Fig. 4.23 (imaginea din dreapta) pe măsură ce raportul molar $[\text{Pb(II)}]/[\text{L}]$ crește, absorbanta picului maxim de la 486 nm scade. După adăugarea unui raport molar $[\text{Pb(II)}]/[\text{L}]$ de $0,6/1$, valorile absorbanței sunt practic constante, se atinge un palier care corespunde unei etape de saturație în care **L** a fost total complexat cu ioni de Pb (II).

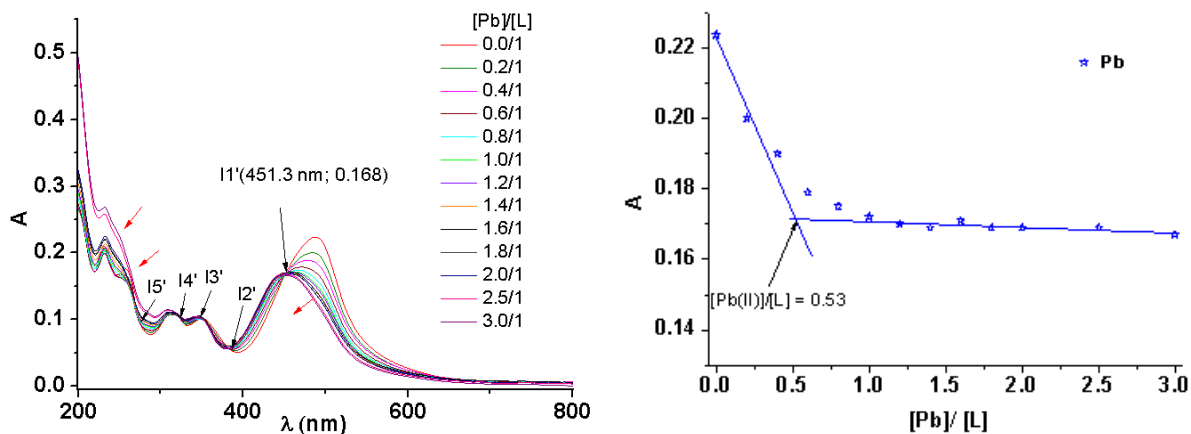


Fig. 4.23. Spectre de absorbție ale complexelor ligandului **L** ($7,06 \mu\text{M}$ în CH_3CN) cu diferite cantități de ioni $\text{Pb}(\text{II})$ în soluție (imaginea din stânga); săgețile negre indică punctele isosbestice, săgețile roșii indică direcția în care valorile absorbantei se deplasează odată cu creșterea concentrației de $\text{Pb}(\text{II})$; Absorbanta picului maxim de absorbție *vs* raportul $[\text{Pb}(\text{II})]/[\text{L}]$ (imaginea din dreapta), $[\text{L}] \approx \text{constantă}$.

4.6.2. Studiul UV-Vis al complexării ionilor de $\text{Hg}(\text{II})$ cu ligandul **L**

Pentru a studia interacțiunea ligandului **L** cu ionii de $\text{Hg}(\text{II})$ a fost efectuată titrarea spectrofotometrică a unei soluții $7,06 \mu\text{M}$ **L** în CH_3CN în prezența ionilor metalici în rapoarte molare $[\text{Hg}(\text{II})]/[\text{L}]$ stabilite, timpul de complexare fiind de 1 minut. Fig. 4.26 (imaginea din stânga) arată că, prin adăugarea unor concentrații crescătoare din soluția de $\text{Hg}(\text{II})$ (câțiva μL 10^{-3}M acetat de mercur (II) în apă ultrapură) la soluția ligandului **L** s-au constatat modificări în spectrele înregistrate, toate cele cinci benzi de absorbție au suferit deplasări hipo și hipso-crome. Cele șapte puncte isosbestice ($I1 = 449 \text{ nm}$, $I2 = 381,6 \text{ nm}$, $I3 = 324,2 \text{ nm}$, $I4 = 271,2 \text{ nm}$, $I5 = 249,7 \text{ nm}$, $I6 = 238,1 \text{ nm}$, $I7 = 212 \text{ nm}$) identificate în spectrele de absorbție au confirmat prezența în soluție a ligandului **L** necomplexat și a complexelor acestuia cu ionii de $\text{Hg}(\text{II})$. În curba de calibrare din Fig. 4.26 (imaginea din dreapta), creșterea raportului molar $[\text{Hg}(\text{II})]/[\text{L}]$ are ca rezultat inițial o scădere liniară a absorbantei picului maxim de la 486 nm . După adăugarea unui raport molar $[\text{Hg}(\text{II})]/[\text{L}]$ de $0,6/1$, se constată o scădere lentă a valorilor absorbantei. Valoarea raportului molar $[\text{Me}(\text{II})]/[\text{L}]$ în punctul în care se schimbă panta dreptei este egală cu raportul $\text{Me}(\text{II})/\text{L}$ din complex. Deoarece $[\text{Pb}(\text{II})]/[\text{L}] = 0,53 \approx 1/2$ și $[\text{Hg}(\text{II})]/[\text{L}] = 0,61 \approx 1/2$, rezultă că formula probabilă a complexelor formați de ligandul **L** cu ionii de $\text{Pb}(\text{II})$ și $\text{Hg}(\text{II})$ determinată prin metoda raportului molar [4.19] este $\text{Me}(\text{II})\text{L}_2$.

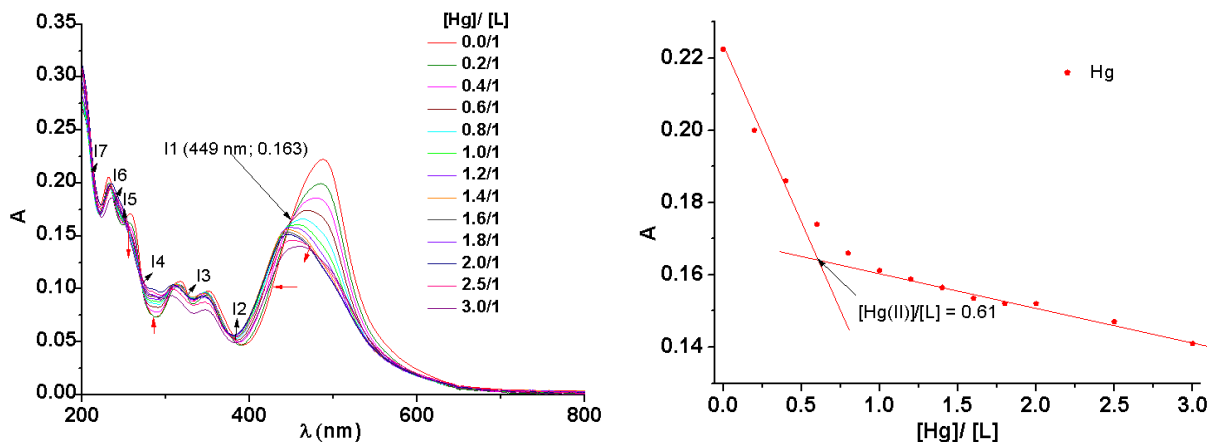


Fig. 4.26. Spectre de absorbție ale complexelor ligandului **L** (7,06 μM în CH₃CN) cu diferite cantități de ioni Hg (II) în soluție (imaginea din stânga); săgețile negre indică punctele isosbestice, săgețile roșii indică direcția în care valorile absorbanței se deplasează odată cu creșterea concentrației de Hg (II); Absorbanța picului maxim de absorbție vs raportul [Hg(II)]/ [L] (imaginea din dreapta), [L] ≈ constantă.

CAPITOLUL 5

STUDIUL PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA PERFORMANTELOR NOILOR ELECTROZI MODIFICAȚI CHIMIC CU DERIVATUL AZULENIC **L** REALIZAȚI ÎN VEDEREA ANALIZEI IONILOR DE METALE GRELE

Acest capitol prezintă rezultatele obținute în urma studiului efectuat pentru îmbunătățirea condițiilor de realizare ale electrozilor modificați chimic cu **L** (**L**-CMEs) studiați și prezentați în Capitolul 4, în vederea analizei ionilor de HMs la concentrații scăzute din probe de apă. Performanțele analitice ale **L**-CMEs preparați prin CPE la diferite sarcini și potențiale au fost testate pentru analiza ionilor de HMs din soluții mixte de Cu (II), Pb (II), Cd (II) și Hg (II). Suprafețele **L**-CMEs de la care s-au obținut cele mai bune semnale analitice au fost examinate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), microscopie de forță atomică (AFM) și spectroscopie micro-Raman pentru a arăta influența condițiilor de preparare a CMEs asupra caracteristicilor filmelor polimerice.

5.1.1. Materiale și metode pentru analiza HMs

L-CMEs au fost obținuți prin CPE în soluție de **L** (1 mM) în 0,1 M TBAP/ CH₃CN la diferite sarcini și potențiale în vederea analizei HMs conform procedurii publicate anterior [5.2, 5.7].

5.1.2. Curbe cronoamperometrice înregistrate la prepararea **L**-CMEs

Pentru efectuarea experimentelor cronoamperometrice **L**-CMEs au fost preparați în soluție de **L** (1 mM) în 0,1 M TBAP/ CH₃CN prin CPE la diferite densități de sarcină și potențiale de oxidare localizate înainte de picul a1 (+0,5 V) și după picul a2 din DPV (+1 V, +1,25 V, +1,5 V, +2,5 V), așa cum se observă din Tabelul 5.1, conform procedurii descrise în literatura de specialitate și în cazul altor derivați azulenici [5.1, 5.2].

Tabelul 5.1. Condiții de pregătire și testare a L-CMEs pe GC (d = 3 mm), notați cu CME sau pe GC (d = 6 mm), notați cu CMEp.

Proba	Potențial aplicat în CPE (V)	Sarcina aplicată în CPE (mC)	Densitatea de sarcină în CPE (mC/cm ²)	Tipul investigației
CME1a	1	0,5	7,04	Analiza de HMs
CME1b*	1	1	14,08	Sondă redox de ferocen (Fc), analiza de HMs
CME1c	1,25	1	14,08	TBAP (CV în 0,1M TBAP/ CH ₃ CN)
CME1*	1	2	28,16	Fc**
CME2	1	3	42,25	Fc
CME3	1	4	56,33	Fc
CME3b	1	6	84,48	Fc, analiza de HMs
CME4	0,5	0,5	7,04	Analiza de HMs
CME5	0,5	1,790	25,21	Analiza de HMs
CME6	0,5	1,741	24,52	Analiza de HMs
CME7	0,5	2	28,16	Fc
CME8	0,8	2	28,16	Fc
CME9	0,5	2	28,16	Analiza de HMs
CME10	0,5	2	28,16	Analiza de HMs
CME11	0,5	1	14,08	Analiza de HMs
CMEp12	2,5	4	14,08	Microscopie electronică de baleiaj (SEM)
CMEp13	1,5	4	14,08	SEM
CMEp14	1	4	14,08	SEM
CMEp15	1	8	28,16	SEM
CMEp16	1	24	84,48	SEM
CMEp17	0,5	8	28,16	SEM, Microscopie de forță atomică (AFM), Spectroscopie micro-Raman
CMEp18	0,5	7,4	26,05	SEM, AFM, Spectroscopie micro-Raman
CMEp19	0,8	8	28,16	SEM

* au fost prezentați în Capitolul 4; ** Fc - Ferocen.

În Figurile 5.1 și 5.2 sunt prezentate cronoamperogramele înregistrate pe electrozi de GC pastilă (d = 6 mm) la diferite potențiale de oxidare (+0,5 V, +0,8 V, +1 V, +1,5 V și +2,5 V) și aceeași sarcină de electropolimerizare de 8 mC (Fig. 5.1) și de 4 mC (Fig. 5.2). Atunci când potențialul aplicat crește, valorile curenților limită ai cronoamperogramelor cresc, iar timpul necesar pentru a ajunge la o încărcare constantă scade.

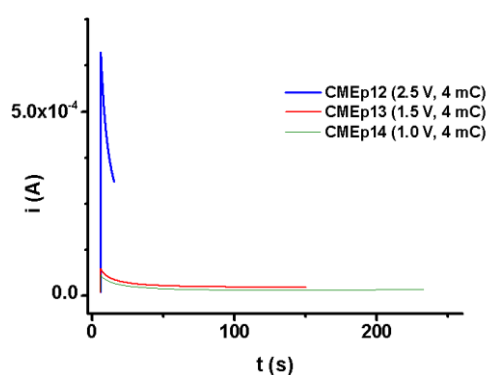
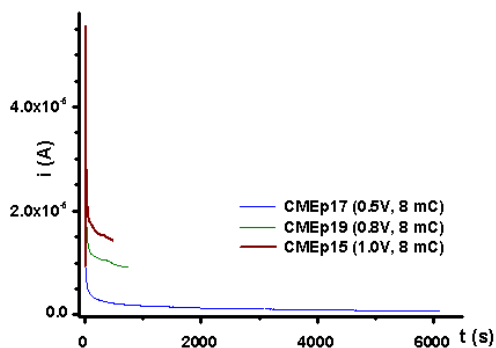


Fig. 5.1. Cronoamperograme înregistrate pe electrozi de GC pastilă ($d = 6$ mm) obținute în cursul depunerii filmelor de poliL; filmele polimerice au fost preparate prin CPE la aceeași sarcină de 8 mC și diferite potențiale (+0,5, +0,8, +1 V).

Fig. 5.2. Cronoamperograme înregistrate pe electrozi de GC pastilă ($d = 6$ mm) obținute în cursul depunerii filmelor de poliL; filmele polimerice au fost preparate prin CPE la aceeași sarcină de 4 mC și diferite potențiale (+1, +1,5, +2,5 V).

5.1.3. Evidențierea formării de filme pe L-CMEs prin transfer în ferocen și în electrolit suport TBAP

Curbele CV din Fig. 5.5, înregistrate după transferul L-CMEs în soluția de electrolit 0,1 M TBAP/ CH₃CN au prezentat histerezis mai mare decât cele obținute pe electrodul de GC neacoperit, atât pentru L-CMEs preparați prin CPE la 1,25 V și 1 mC, cât și pentru cei obținuți prin ciclarea succesivă a potențialului (5 cicluri) între -0,5 V și +1,25 V. Prezența filmului polimeric depus pe GC poate fi pusă în evidență și prin apariția unui umăr anodic la aproximativ 0 V și a unui pic catodic la aproximativ -0,1 V. Valorile acestor potențiale s-au găsit și la prepararea filmului polimeric prin baleiaj de potențial, așa cum se poate observa în Fig. 5.5.

În Fig. 5.6A este prezentată influența potențialului aplicat în CPE la prepararea filmelor asupra curbelor cronoamperometrice. Transferul în soluție 1 mM de ferocen în 0,1 M TBAP/ CH₃CN a L-CME obținut la 0,5 V și 2 mC, cu un timp de depunere a filmului de aproximativ 8800 s, arată o curbă CV foarte modificată față de cea înregistrată pe electrodul de GC neacoperit. Prin comparație, L-CME preparat la 0,8 V și 2 mC, cu un timp de depunere a filmului de 280 s, are un semnal de ferocen foarte apropiat de cel de pe electrodul de GC neacoperit, așa cum se observă din Fig. 5.6B. Urmărind cronoamperogramele din Fig. 5.6A, se poate spune că la potențialul de 0,5 V valorile curenților sunt mici, iar polimerizarea este lentă, însă timpul de depunere a filmului pe electrod este suficient; la potențialul de 0,8 V valorile curenților sunt mari, însă există de aproximativ 31 de ori mai puțin timp pentru depunerea filmului ($8800/280 \sim 31$). Pentru L-CME preparat la potențialul de 0,8 V scăderea curentului pentru ferocen este nesemnificativă, potențialul formal al ferocenului ($E_f = (E_{pa} + E_{pc})/2$) este ușor deplasat, iar diferența de potențial între picul anodic și picul catodic ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) crește puțin, așa cum este prezentat în Fig. 5.6B. Acest comportament ar putea fi explicat astfel: semnalul perturbat al ferocenului pentru CME preparat la potențialul de 0,5 V (corespunzător valorii de pic pentru a1) și sarcina de 2 mC (CME7) indică o acoperire mai bună a electrodului de GC cu un film polimeric care are structură și proprietăți diferite față de filmul polimeric depus pe GC la potențialul de 0,8 V și aceeași sarcină (CME8).

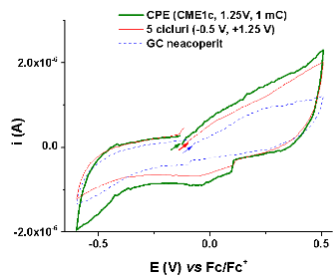


Fig. 5.5. Curbe CV (50 mV/s) înregistrate după transferul L-CMEs în electrolit suport 0,1 M TBAP/ CH₃CN și pe electrodul de GC neacoperit; L-CMEs au fost obținuți în soluție 1 mM L în 0,1 M TBAP/ CH₃CN prin ciclări succesive (5 cicluri) (50 mV/s) între -0,5 V și +1,25 V și prin CPE la +1,25 V și 1 mC.

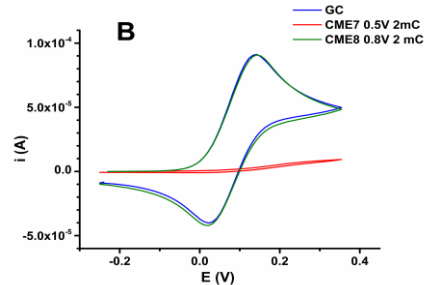
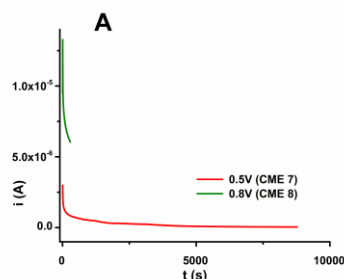


Fig. 5.6. Cronoamperograme înregistrate în timpul preparării filmelor de poliL (A) și curbele CV (0,05 V/s) corespunzătoare după transferul L-CMEs în soluție 1 mM de ferocen în 0,1 M TBAP/ CH₃CN față de cele înregistrate pe electrodul de GC neacoperit (B); L-CMEs au fost pregătiți la diferite potențiale (folosind aceeași sarcină de 2 mC): +0,5 V (aproximativ 8800 s) și +0,8 V (280 s).

Curbele CV din Fig. 5.7B înregistrate după transferul L-CMEs în soluție 1 mM de ferocen în 0,1 M TBAP/ CH₃CN arată că, pe măsură ce crește sarcina utilizată în electropolimerizare (1, 2, 3, 4, 6 mC) la un potențial constant (1 V), intensitatea semnalului ferocenului nu se modifică semnificativ. Forma curbelor CV poate fi explicată urmărind cronoamperogramele din Fig. 5.7A obținute în timpul preparării filmelor de poliL care arată corelația dintre sarcina utilizată și timpul de depunere a filmului. Sistemul ferocen/ fericiniu are o valoare similară de aproximativ 100 mV pentru ΔE_p pe CMEs și pe electrodul de GC neacoperit, ceea ce sugerează formarea de filme subțiri/ poroase.

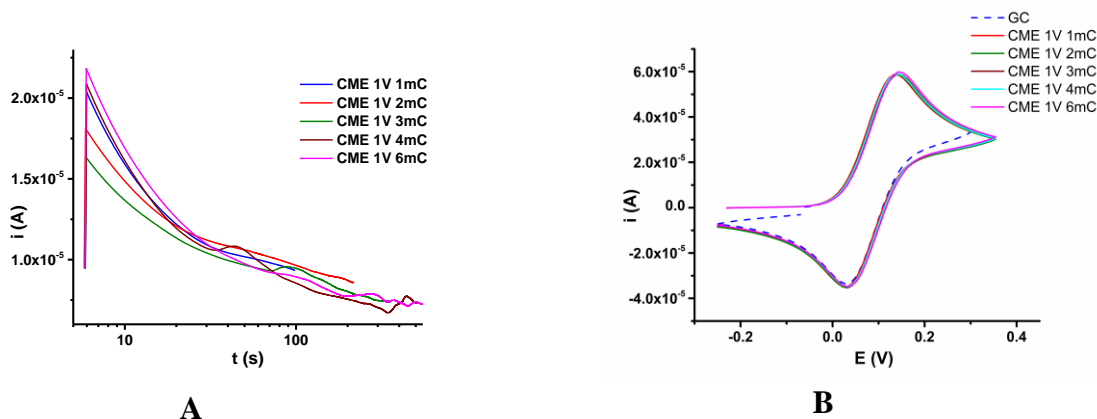


Fig. 5.7. Cronoamperograme înregistrate în timpul preparării filmelor de poliL (A) și curbele CV (0,1 V/s) corespunzătoare după transferul L-CMEs în soluție 1 mM de ferocen în 0,1 M TBAP/ CH₃CN față de cele înregistrate pe electrodul de GC neacoperit (B); L-CMEs au fost pregătiți prin CPE la +1 V și diferite sarcini (1, 2, 3, 4, 6 mC).

5.1.4. Analiza de metale grele (Cd, Pb, Cu, Hg) folosind noi L-CMEs

Proprietățile de complexare cu cationii metalelor grele ale L-CMEs preparați prin CPE în soluție de L (1 mM) la diferite sarcini și potențiale au fost investigate folosind metoda de preconcentrare chimică în circuit deschis cuplată cu tehnica de stripping anodică. A fost studiată influența diferiților parametri (potențial de preparare și densitate de sarcină în CPE) pentru a îmbunătăți performanța L-CMEs în analiza HMs.

Figurile 5.9 și 5.10 prezintă curbele DPV de stripping pentru L-CMEs preparați prin CPE la diferite sarcini și potențiale în soluție de L (1 mM) în 0,1 M TBAP/ CH₃CN, după imersarea în soluții mixte de acumulare ale HMs de 10⁻⁶ M și 10⁻⁵ M (din fiecare cation investigat).

În Figurile 5.9A și 5.9B sunt prezentate curbele DPV pentru filmele preparate la 0,5 V și diferite sarcini (0,5 mC, 1 mC, 1,79 mC), respectiv, dependența curenților de pic din DPV de sarcina electrică utilizată în CPE. Fig. 5.9B arată o creștere liniară a curenților de pic din DPV pentru Pb ($\Delta i_{pic Pb}$) cu sarcina electrică, panta dreptei fiind de $4,66 \cdot 10^{-7}$ A/ mC ($\Delta i_{pic Pb} = -9,89E-8 + 4,66E-7 \cdot q$). Aceeași dependență liniară a fost observată și pentru suprafața picului de Pb ($\Delta A_{pic Pb}$). Acest lucru demonstrează, de asemenea, că filmul este poros deoarece dependența liniară arată că ionii metalici pot pătrunde în filme în mod similar, indiferent de grosimea acestora (un film mai gros dă un semnal mai bun), ceea ce este o caracteristică foarte bună a filmului și deci a electrozului chimic modificat cu L. Cronoamperogramele lor, precum și curbele CV corespunzătoare în soluția de ferocen a sondei indică faptul că s-au format filme reproductibile.

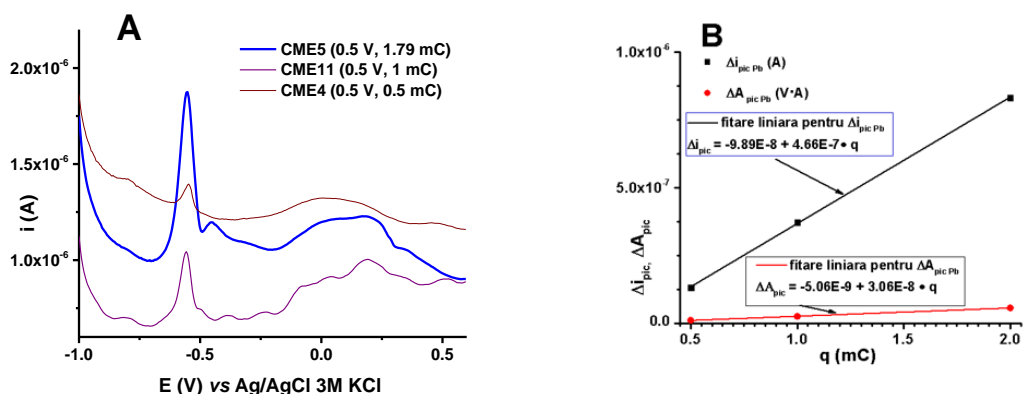


Fig. 5.9. Curbe DPV de stripping (0,01 V/ s) pentru L-CMEs condiționați și imersați în soluții mixte de acumulare ale ionilor metalici (Cd (II), Pb (II), Cu (II) și Hg (II)) (10⁻⁶ M pentru fiecare cation) (A) și dependența curentului de pic din DPV ($\Delta i_{pic Pb}$) și a ariei picului ($\Delta A_{pic Pb}$) de sarcina q aplicată în CPE (B); L-CMEs au fost preparați la +0,5 V și diferite sarcini (0,5, 1, 1,79 mC).

Fig. 5.10 confirmă influența sarcinii electrice asupra semnalelor analitice ale tuturor cationilor în sinteza efectuată prin CPE la 1 V și 84 mC/ cm². Creșterea sarcinii are ca rezultat o creștere a semnalelor analitice pentru toți ionii metalici, cu pante exprimate în A/ mC de $0,4 \cdot 10^{-7}$ (Cd), $1,84 \cdot 10^{-7}$ (Pb), $0,116 \cdot 10^{-7}$ (Cu) și $0,98 \cdot 10^{-7}$ (Hg). Se observă că panta obținută pentru Pb la 1 V ($1,84 \cdot 10^{-7}$) este mai mică decât cea obținută la 0,5 V ($4,66 \cdot 10^{-7}$), deși pelicula este mai groasă. Aceasta arată că potențialul de sinteză optim analitic este de 0,5 V. Creșterea grosimii filmului duce la intensificarea semnalului.

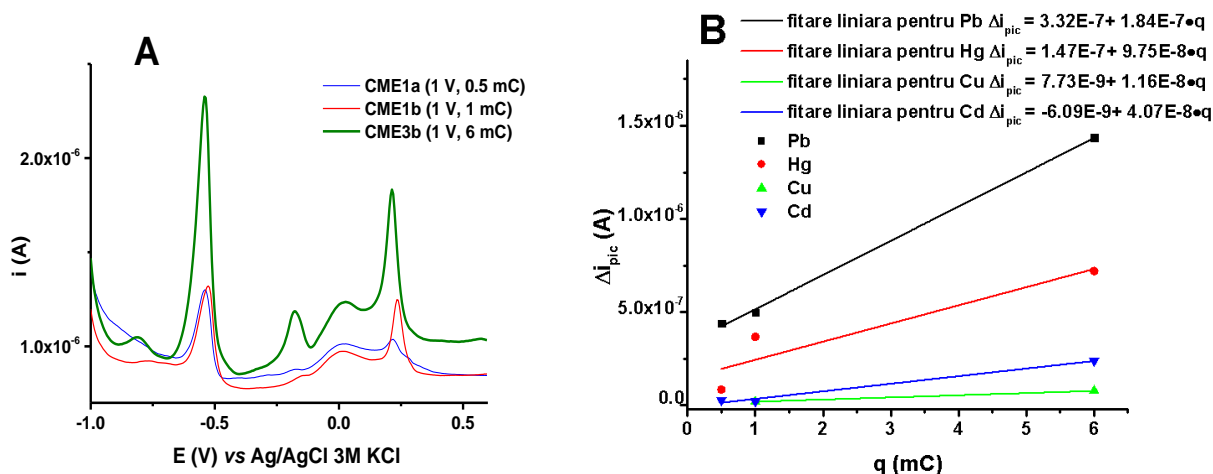


Fig. 5.10. Curbe DPV de stripping (0,01 V/ s) pentru L-CMEs condiționați și imersați în soluții mixte de acumulare ale ionilor metalici (Cd (II), Pb (II), Cu (II) și Hg (II)) (10^{-5} M pentru fiecare cation) (A) și dependența curentului de pic din DPV (Δi_{pic}) de sarcina q aplicată în CPE (B); L-CMEs au fost preparați la +1 V și diferite sarcini (0,5, 1, 6 mC).

Curbele DPV prezentate în Fig. 5.11A pentru L-CMEs preparați prin CPE la potențialul de 0,5 V și sarcina de aproximativ 2 mC prezintă picuri pentru toți cationii metalici din soluție (Cu (II), Pb (II), Cd (II) și Hg (II)), la o concentrație de 10^{-5} M (pentru fiecare cation), dar cu intensități diferite. Cele mai mari semnale analitice sunt înregistrate pentru Pb (II), urmat de Hg (II). La concentrații mai mici de HMs (10^{-6} M, 10^{-7} M și 10^{-8} M), L-CMEs prezintă un semnal mai bun în DPV pentru Pb (II), arătând o sensibilitate mai mare pentru acest cation în comparație cu ceilalți cationi din soluțiile de acumulare. În Fig. 5.11B este reprezentată curba de calibrare pentru analiza HMs care redă dependența curentului de pic din DPV pentru fiecare ion metalic vs concentrația ionului metalic din soluțiile de acumulare. Din curba de calibrare se observă că semnalul pentru Pb (II) crește liniar în intervalul de concentrație 10^{-8} M - 10^{-7} M. La concentrații mai mari semnalul atinge o valoare limită indicând o saturație începând de la 10^{-6} M. La această concentrație rapoartele semnalelor pentru Pb (II)/ Hg (II)/ Cu (II)/ Cd (II) sunt aproximativ în această ordine 19/ 8/ 4/ 1. Aceste rapoarte subliniază o selectivitate ridicată a L-CMEs pentru Pb (II).

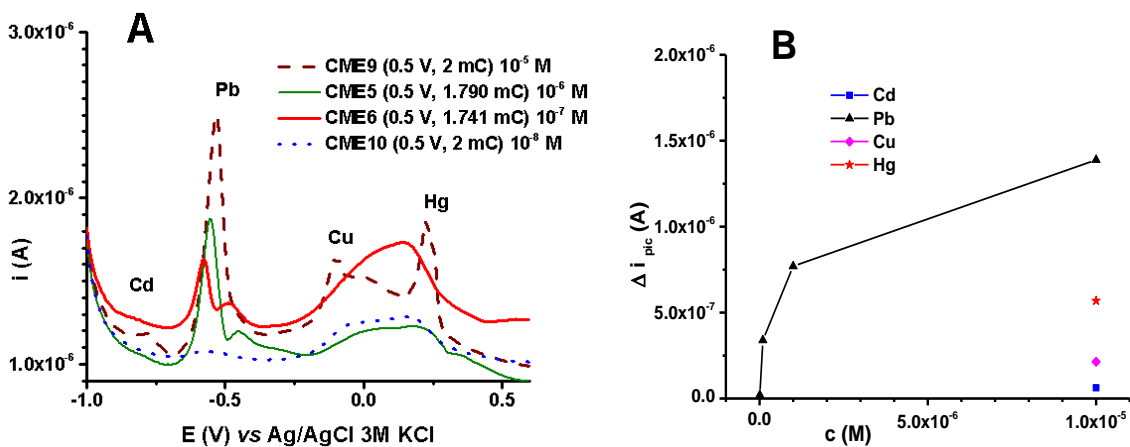


Fig. 5.11. Curbe DPV de stripping (0,01 V/ s) pentru L-CMEs după imersarea în soluții mixte de acumulare ale HMs de diferite concentrații (10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} M) (A); dependența curentilor de pic din

DPV (Δi_{pic}) de concentrațiile HMs pentru Pb, Cd, Cu și Hg (**B**); L-CMEs au fost preparați prin CPE la +0,5 V și aproximativ 2 mC în soluție de L (1 mM) în 0,1 M TBAP/ CH₃CN.

5.2. CARACTERIZAREA SUPRAFETEI L-CMEs PRIN MICROSCOPIA ELECTRONICĂ DE BALEIAJ (SEM) ȘI MICROSCOPIA DE FORȚĂ ATOMICĂ (AFM)

5.2.1. Materiale și metode pentru SEM și AFM

Filmele de poliL depuse pe GC pastilă (d = 6 mm, OrigaLys Les Verchères, Franța) au fost preparate prin CPE la diferite sarcini și potențiale, conform Tabelului 5.1, în soluție 1 mM L și analizate prin SEM și AFM pentru a stabili în ce măsură condițiile de preparare ale filmelor influențează morfologia acestora.

Caracterizarea suprafeței noilor L-CMEs prin SEM și AFM s-a efectuat conform unei proceduri stabilite anterior [5.2 - 5.5]. Parametrul de rugozitate al suprafeței (RMS) și rugozitatea medie (Ra) a filmelor de poliL au fost calculați din imaginile topografice generate de software-ul de procesare, ca și în cazul altor derivați azulenici [5.6].

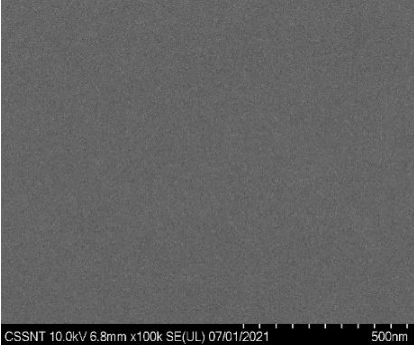
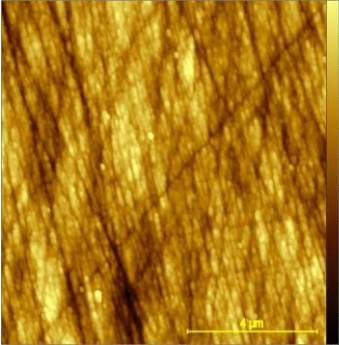
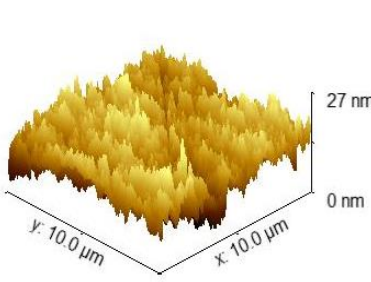
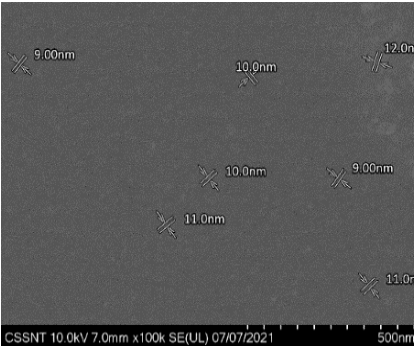
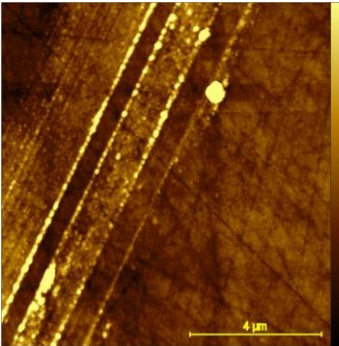
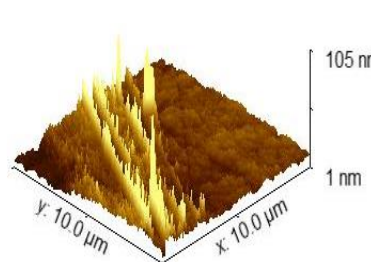
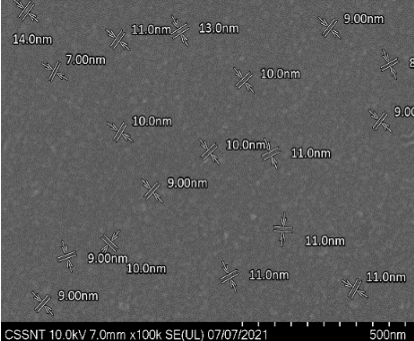
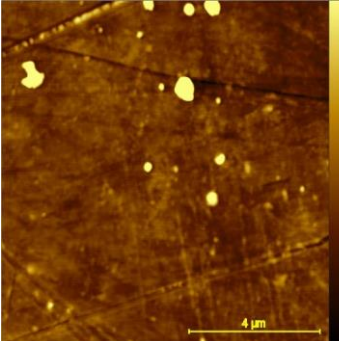
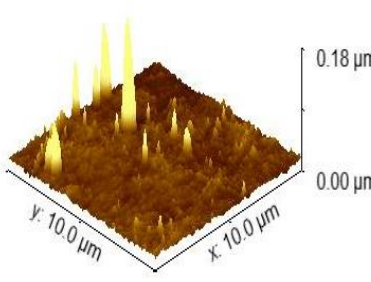
5.2.2. Studii de suprafață pentru L-CMEs prin SEM și AFM

Morfologia filmelor de poliL depuse la suprafață este dată de imaginile SEM și AFM care permit stabilirea caracteristicilor filmelor polimerice (Tabelul 5.7). Structurile columnare observate în micrografia SEM pentru L-CME preparat la +0,5 V și 28 mC/ cm² au fost de asemenea identificate în măsurătorile AFM. Aceste structuri columnare au o înălțime maximă de ~ 180 nm. Prezența acestor coloane influențează puternic rugozitatea probei.

Suprafața polimerului devine mai rugoasă, iar valoarea RMS crește de la 3,38 nm la 4,81 nm atunci când densitatea de sarcină crește de la 26 mC/ cm² la 28 mC/ cm². Timpul de depunere a filmului crește de la 5000 s pentru 26 mC/ cm² la aproximativ 6000 s pentru 28 mC/ cm². Din rezultatele coloanei SEM din Tabelul 5.7 se poate concluziona că la 28 mC/ cm² formațiunile sunt mai proeminente decât la 26 mC/ cm², dimensiunile lor fiind similare: 9-14 nm pentru 28 mC/ cm² și 9-12 nm pentru 26 mC/ cm². Din coloana AFM a aceluiași tabel rezultă că înălțimea maximă a formațiunilor columnare este de aproximativ 180 nm la 28 mC/ cm², mai mare decât pentru filmul obținut la 26 mC/ cm² unde se remarcă zone cu aglomerări de formațiuni cu înălțimea maximă de aproximativ 105 nm.

Atât experimentele SEM cât și AFM au arătat că proprietățile morfologice și rugozitatea filmelor de poliL sunt influențate de parametrii de electropolimerizare (sarcină, potențial) aplicați în CPE.

Tabelul 5.7. Imagini SEM obținute la magnificarea de 100 K și mărirea de 500 nm și imagini AFM (proiecții 2 D și 3 D a imaginilor topografice) pentru GC neacoperit și L-CMEs preparați prin CPE la +0,5 V și cca 8 mC în soluție 1 mM L.

Proba	Imagine SEM la 100 K	Imagine AFM - Proiecție 2 D	Imagine AFM - Proiecție 3 D
GC neacoperit			
CMEp18 (+0,5 V; 26 mC/cm ²)			
CMEp17 (+0,5 V; 28 mC/cm ²)			

5.3. PARAMETRI OPTIMI PENTRU PREPARAREA L-CMEs

Studiul efectuat în acest capitol a urmărit optimizarea etapei de pregătire a L-CMEs prin alegerea celor mai bune condiții de electropolimerizare în vederea analizei ionilor de HMs. Au fost testate mai multe valori ale sarcinii și potențialului pentru a obține L-CMEs prin CPE în soluții 1 mM L în 0,1 M TBAP/ CH₃CN. Pentru filmele preparate la potențialul de 0,5 V și sarcina de electropolimerizare de aproximativ 2 mC (ce corespunde unei densități de sarcină de 28 mC/ cm²), timpul de depunere a filmului a fost de câteva ore, iar semnalul ferocenului pentru L-CMEs în soluția de transfer a fost foarte perturbat în comparație cu electrodul de GC neacoperit. Astfel s-a stabilit că potențialul de sinteză optim analitic este de +0,5 V (apropiat potențialului de pic al din curba DPV, care este +0,55 V).

De aceea, filmele polimerice preparate la potențialul de 0,5 V și sarcina de aproximativ 2 mC au fost utilizate pentru a analiza cationii (Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ și Hg²⁺) în soluții de testare de

diferite concentrații de HMs. S-au obținut semnale analitice bune pentru toți ionii de HMs investigați din soluția mixtă de concentrație 10^{-5} M. La concentrații scăzute (sub 10^{-7} M), L-CMEs au o sensibilitate mai mare pentru ionii de Pb (II) decât pentru ceilalți ioni.

CAPITOLUL 6

CARACTERIZAREA SUPRAFETEI ELECTROZILOR MODIFICAȚI CHIMIC CU LIGANDUL 4-(AZULEN-1-IL)-2,6-BIS((E)-2-(TIOFEN-2-IL)VINIL)PIRIDINĂ (M)

Caracterizarea suprafeței CMEs bazați pe 4-(azulen-1-il)-2,6-bis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)piridină (notat cu **M**) s-a realizat folosind următoarele metode: microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX), microscopie de forță atomică (AFM), spectroscopie IR cu transformată Fourier (FTIR) și fluorescență (FL). Metodele de caracterizare a suprafeței CMEs au fost alese în funcție de utilizările dorite ale acestui monomer, și anume dezvoltarea de noi senzori electrochimici pentru detecția de HMs, respectiv pentru aplicații optice.

În acest capitol al tezei sunt prezentate rezultatele obținute prin analize SEM, AFM, FTIR și FL ale CMEs preparați în diferite moduri folosind monomerul **M**, a cărui structură chimică este prezentată în Fig. 6.1.

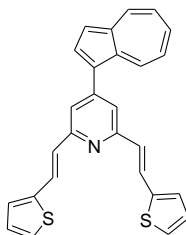


Fig. 6.1. Structura chimică a 4-(azulen-1-il)-2,6-bis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)piridină (**M**).

6.2. MATERIALE ȘI APARATURĂ

M a fost sintetizat conform metodei descrisă în literatură [3.25, 6.3, 6.19, 6.25]. Pregătirea CMEs a urmat o procedură stabilită anterior în laboratorul PESO [6.16], și anume prin două metode: baleiaj de potențial (CV) și CPE.

Pentru experimentele SEM s-a folosit microscopul electronic de scanare QUANTA INSPECT F 50 echipat cu un tun de emisie de câmp - FEG, cu o rezoluție de 1,2 nm. EDX, analiza elementală pe zone mici de ordinul nanometrilor în diametru, a fost cuplată la SEM.

Microscopul de forță atomică XE-100 de la firma Park Systems a fost utilizat pentru investigarea topografiei suprafeței. Pentru achiziția datelor a fost utilizată sonda AFM model RTESPA, dopată cu Si. Analiza imaginii a fost efectuată cu software-ul special SPM Lab Analysis v.7.0 (de la Veeco Company). Au fost înregistrate imagini AFM (2D și 3D) ale filmelor organice depuse pe suport de GC. Suprafața probelor a fost scanată în modul fără contact. Intervalul maxim

de scanare orizontală a fost de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, iar mișcarea verticală maximă a fost de $8 \mu\text{m}$. În funcție de picurile de scanare s-a obținut o rezoluție laterală de aproximativ 10 nm .

Pentru experimentele de fluorescență a fost utilizat spectrofluorimetrul Nanolog 3 - Horiba Jobin-Yvon. Condițiile de măsurare au fost următoarele: excitare la 380 nm , filtru la emisie de 399 nm și interval de lungimi de undă de $400 - 600 \text{ nm}$. Probele au fost excitate la o lungime de undă de 380 nm pentru a vedea emisia lor, folosind filtrul poziționat înaintea detectorului pentru tăierea influenței excitației.

6.3.1. Pregătirea probelor de M-CMEs

M-CMEs au fost preparați din soluții 1 mM de **M** în $0,1 \text{ M TBAP/ CH}_3\text{CN}$ prin baleiaj succesiv de potențial (potențialul a fost variat de la 0 V la diferite limite de potențial anodic $+0,81 \text{ V}$, $+0,91 \text{ V}$, $+1,6 \text{ V}$) și prin CPE la diferite potențiale ($+0,81 \text{ V}$, $+0,91 \text{ V}$ și $+1,6 \text{ V}$) și sarcini (2 mC , $3,2 \text{ mC}$ și 6 mC). Tabelul 6.1 rezumă condițiile de preparare ale filmelor, tipul investigației și caracteristicile optice ale acestora.

Tabelul 6.1. Condițiile de preparare și testare a probelor de CMEs, și culoarea filmelor obținute.

Proba	Formarea filmului	Tipul investigației	Culoarea filmului
1	Baleiaj de potențial $+0,81 \text{ V}$, 15 cicluri	SEM, EDX, FTIR, FL	Albastru
2	Baleiaj de potențial $+0,91 \text{ V}$, 15 cicluri	SEM, EDX, FTIR, FL	Turcoaz
3	Baleiaj de potențial $+1,6 \text{ V}$, 10 cicluri	SEM, EDX, FTIR, FL	Maro
4	CPE $+0,81 \text{ V}$, 6 mC	AFM	Verde smarald
5	CPE $+0,91 \text{ V}$, 6 mC	SEM, EDX, AFM, FTIR, FL	Albastru
6	CPE $+1,6 \text{ V}$, 6 mC	AFM	Gri
7	CPE $+0,91 \text{ V}$, 2 mC	-	Turcoaz închis
8	CPE $+0,91 \text{ V}$, $3,2 \text{ mC}$	SEM, EDX, FTIR, FL	Galben verzui
9	CPE $+0,81 \text{ V}$, 2 mC	AFM	Albastru marin
10	CPE $+0,81 \text{ V}$, $3,2 \text{ mC}$	AFM	Galben-verde

6.3.2. Rezultate și discuții privind caracterizarea suprafeței M-CMEs prin metode SEM și EDX

Filmele preparate prin CPE prezintă suprafețe uniforme cu nanoclustere rare. Filmele mai groase obținute folosind o sarcină de 6 mC prezintă dimensiuni mai mari ale nanoclușterelor ($150 - 250 \text{ nm}$) decât cele obținute cu o sarcină de $3,2 \text{ mC}$ ($100 - 200 \text{ nm}$), potențialul de electropolimerizare fiind același de $0,91 \text{ V}$ (Fig. 6.2). Cu toate acestea, filmele mai subțiri preparate prin CPE folosind o sarcină de $3,2 \text{ mC}$ au mai multe nanoclustere pe unitatea de suprafață în comparație cu cele preparate la 6 mC . Pentru probele 1 - 3 preparate prin baleiaj de potențial, creșterea potențialului duce la formarea filmelor polimerice nanostructurate sau rugoase. Filmul

obținut prin baleiaj de potențial la 0,91 V a prezentat o suprafață nanostructurată cu dimensiuni de 3 - 11 nm, iar pentru filmul obținut prin aceeași metodă la 1,6 V s-a constatat că prezintă, de asemenea, o suprafață nanostructurată cu dimensiuni de 8,5 - 22 nm, așa cum rezultă din Fig. 6.3.

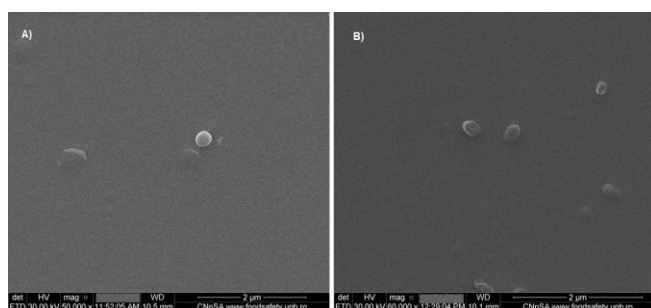


Fig. 6.2. Imagini SEM ale CMEs obținuți prin CPE la +0,91 V și diferite sarcini de electropolimerizare: (A) 6 mC pentru proba 5; (B) 3,2 mC pentru proba 8.

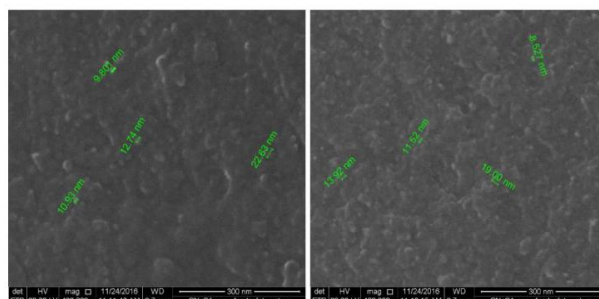


Fig. 6.3. Imagini SEM pentru proba 3 cu structuri nanometrice de 9,8 nm - 22,6 nm (a) și 8,5 nm - 19 nm (b).

6.3.3. Rezultate și discuții privind caracterizarea suprafeței M-CMEs prin metoda AFM

În Fig. 6.6 sunt prezentate imaginile 2D și 3D pentru proba 5 obținute la scară mare (nm/div = 200) care pun în evidență granulele împrăștiate. Proba 5 prezintă o suprafață foarte rugoasă, cu o valoare a rugozității de 35,8 nm datorită prezenței granulelor mari cu dimensiuni în jur de 1 μm. Aceste granule împrăștiate par a fi formate prin agregarea NPs cu dimensiuni cuprinse între 200 - 500 nm.

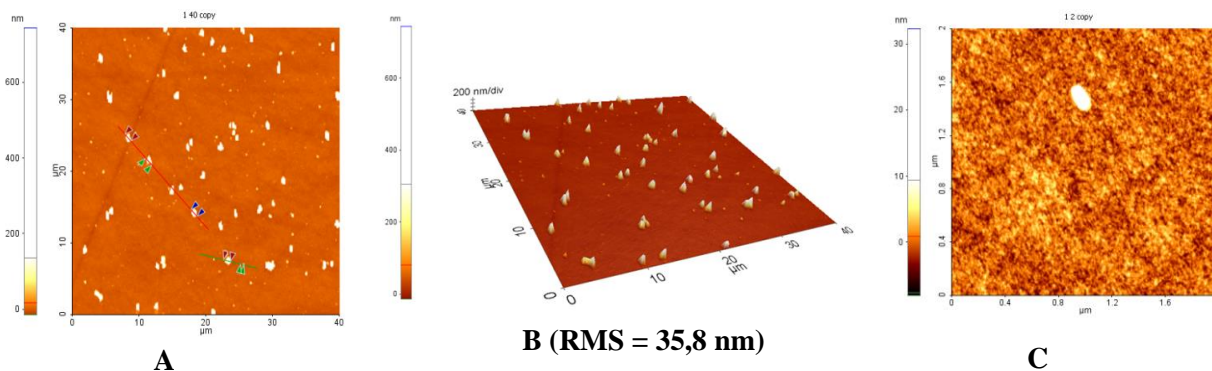


Fig. 6.6. Imagini AFM pentru proba 5 pregătită prin CPE (+0,91 V, 6 mC): (A) Imagine 2D pentru suprafața de 40x40 μm²; (B) Imagine 3D pentru suprafața de 40x40 μm²; (C) Imagine 2D pentru suprafața de 2x2 μm².

Topografia AFM a arătat prezența unor caracteristici în formă de coloană cu o înălțime maximă de 150 nm pe suprafețele M-CMEs. Valorile RMS calculate din imaginile topografice și prezentate în Tabelul 6.3 arată influența sarcinii și a potențialului de electropolimerizare asupra rugozității suprafeței pentru CMEs studiați. Rezultatele RMS pentru M-CMEs preparați prin CPE la același potențial de 0,81 V, dar folosind sarcini diferite (2, 3,2 și 6 mC), sunt în același interval de valori, deci influența sarcinii de electropolimerizare asupra rugozității nu este majoră la acest potențial. Imaginile straturilor de polymer preparat prin CPE la o sarcină constantă de 6 mC, dar potențiale variabile (0,81, 0,91 și 1,6 V), indică că la potențialul intermediar de 0,91 V se obțin suprafețe cu cea mai mare rugozitate. Această valoare corespunde potențialului de

electropolimerizare pentru care a fost raportat semnalul analitic mai bun pentru M-CMEs preparați în aceleași condiții și utilizați în analiza ionilor de HMs din probe sintetice de apă. În acest fel, rugozitatea suprafeței poate fi corelată cu performanțele analitice ale straturilor de polimer depuse prin CPE pe GC [3.25, 6.19]. Acest lucru poate fi explicat prin creșterea suprafeței active datorită prezenței granulelor mari cu dimensiuni în jur de 1 μm , care se presupune că s-au format prin agregarea NPs cu dimensiuni între 200 - 500 nm.

Tabelul 6.3. Rezultate RMS obținute din datele AFM pentru probele investigate.

Proba	Parametrii formării filmului	RMS pentru suprafețe de 40x40 μm^2	RMS pentru suprafețe de 2x2 μm^2
9	CPE 0,81 V, 2 mC	2,4	2,0
10	CPE 0,81 V, 3,2 mC	5,2	2,0
4	CPE 0,81 V, 6 mC	4,2	2,4
5	CPE 0,91 V, 6 mC	35,8	2,2
6	CPE 1,6 V, 6 mC	2,9	2,5

6.3.4. Rezultate și discuții privind caracterizarea suprafeței M-CMEs prin metoda FTIR și prin studii de fluorescență

Spectrele FTIR prezentate în Fig. 6.8 au fost înregistrate pentru CMEs preparați prin baleiaje succesive de potențial (probele 1 - 3) și prin CPE (probele 5 și 8) conform Tabelului 6.1. Valori minime ale transmitanței (T) au fost detectate numai pentru probele preparate prin CPE la potențial constant +0,91 V și 3,2 mC (proba 8), respectiv 6 mC (proba 5) și sunt atribuite prezenței tiofenului și legării specifice a tiofenului de piridină. Se poate spune că unitățile de complexare din aceste filme rămân intacte în urma procesului de electropolimerizare.

Spectrele de fluorescență au fost înregistrate pentru probele obținute prin baleiaje succesive de potențial (probele 1 - 3) prezentate în Fig. 6.10A și prin CPE (probele 5 și 8) din Fig. 6.10B. Spectrele de fluorescență din figurile menționate arată că probele preparate prin baleiaj de potențial (probele 1 - 3) au intensitatea fluorescenței mai mare decât cele preparate prin CPE (probele 5 și 8). Pe măsură ce limita anodică a potențialului baleiat crește, fluorescența scade. Fluorescența filmelor de poliM mai groase preparate prin CPE este mai mare. Toate probele investigate (1 - 3, 5 și 8) prezintă o bandă de emisie largă între 400-600 nm, cu diferite poziții ale picurilor. Aceste rezultate arată că polimerizarea prin baleiaj de potențial păstrează proprietățile de fluorescență ale filmelor de poliM, în timp ce polimerizarea prin CPE limitează fluorescența filmului polimeric. Această concluzie este importantă pentru aplicațiile optice viitoare ale acestor filme polimerice.

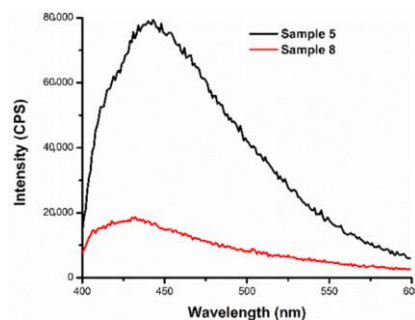
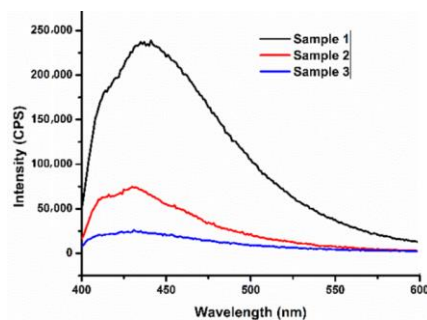
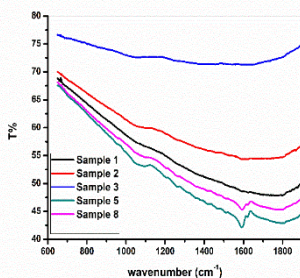


Fig. 6.8. Spectre FTIR pentru probele preparate prin baleiaj de potențial (probele 1 - 3) și CPE (probele 5 și 8).

Fig. 6.10. Spectre de fluorescență pentru probele preparate prin baleiaj de potențial (probele 1 - 3) (A) și CPE (probele 5 și 8) (B).

6.3.6. Evidențierea formării filmelor prin metode electrochimice

Studiile electrochimice ale monomerului **M** care conține fragmente complexante de piridină substituită simetric cu (tiofen-2-il)vinil au fost efectuate prin CV, DPV și RDE, ca în Fig. 6.12, pentru a confirma formarea filmelor polimerice, diferit colorate, așa cum este menționat în Tabelul 6.1.

Creșterea curentului de pic în domeniul picului a3 odată cu creșterea concentrației monomerului **M** este mai evidentă pentru curbele CV și DPV decât pentru curbele RDE, fapt corelat cu formarea de filme izolatoare la potențiale mai pozitive față de picul a3, lucru confirmat de voltamogramele ciclice din Fig. 6.13B.

Mai multe dovezi cu privire la formarea filmului polimeric pe GC au fost obținute în timpul pregătirii **M**-CMEs prin metoda baleiajului succesiv de potențial. Fig. 6.13A prezintă curbele CV succesive până la +0,8 V în care ciclul 1 este diferit de următoarele, acestea fiind deplasate la potențiale mai pozitive. După o scădere între ciclul 1 și ciclul 2, curenții de pic cresc prin ciclarea potențialului pe măsură ce numărul de cicluri avansează. Pentru picul a1 s-au observat câteva caracteristici specifice formării peliculelor: ireversibilitatea picului, deplasarea potențialului de pic în ciclul 2 spre valori mai pozitive decât în ciclul 1, apariția unui nou cuplu redox în jurul potențialului de +0,3 V specific procesului reversibil de oxidare și reducere a polimerului și creșterea curenților de pic pentru acest cuplu cu numărul de cicluri. Din Figurile 6.12 și 6.13A, se constată că polimerizarea are loc la potențialul picului a1, însă decurge într-un mod diferit decât la potențialul picului a3, conducând la un film conductiv.

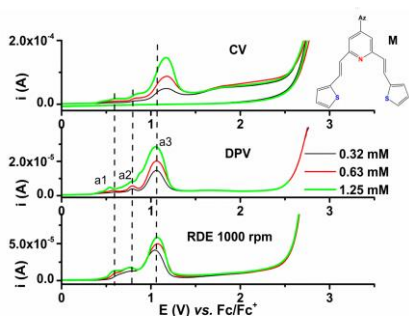


Fig. 6.12. Curbe CV, DPV și RDE pentru **M** (Az reprezintă azulen-1-il) la diferite concentrații (mM) în 0,1 M TBAP/ CH₃CN la baleiajul în intervalul anodic.

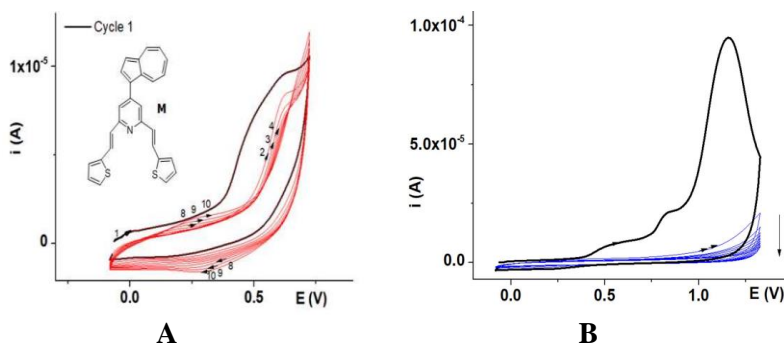


Fig. 6.13. Curbe CV (0,1 V/ s) în timpul pregătirii CMEs prin baleierea potențialului în domeniul picului anodic a1 (A) și pe un domeniu mai larg de potențial (peste picul a3) (B) pentru **M** (0,63 mM) în 0,1 M TBAP/ CH₃CN.

Curbele CV pentru soluția 1 mM **M** în 0,1 M TBAP/ CH₃CN obținute la diferite viteze de baleiaj arată că valorile curenților de pic cresc cu viteza de baleiaj (Figurile 6.14A și 6.14B). Au fost obținute dependențe liniare ale curenților de pic de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj, cu pante diferite pentru a1 - a3 care cresc semnificativ de la picul a1 la picul a3, așa cum se arată în

Fig. 6.14C. Acest fapt poate fi explicat presupunând că se formează filme diferite dacă electropolimerizarea este efectuată la potențialele din domeniul picurilor a1 și a3.

Utilizarea metodelor voltametrice CV, DPV și RDE, care evidențiază depunerea polymerului pe GC, a permis stabilirea valorilor de potențial favorabil formării filmelor ca fiind între 0,8 V și 1 V.

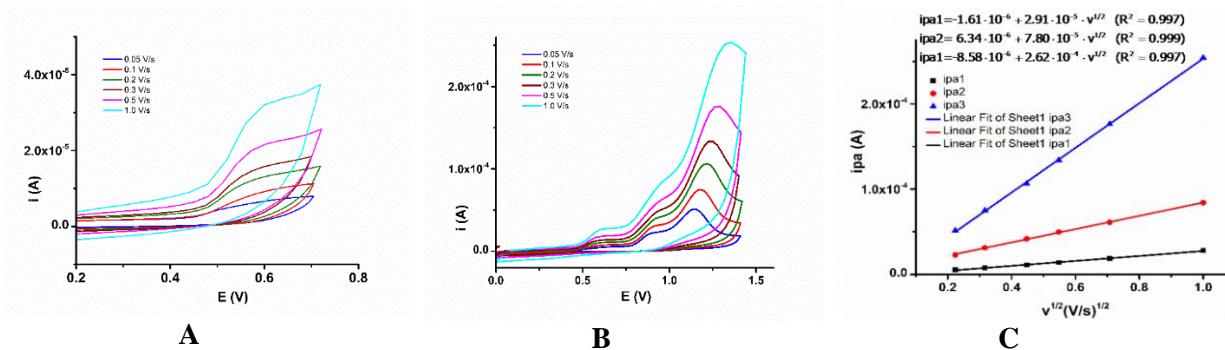


Fig. 6.14. Curbe CV pentru **M** (1 mM) în 0,1 M TBAP/ CH₃CN obținute la diferite viteze de baleiaj (0,05 - 1 V/ s), la baleiajul în domeniile de potențial ale picurilor a1 (**A**) și a1 - a3 (**B**) și dependența liniară a curentului de pic (ipa) pentru picurile a1, a2 și a3 de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj (v^{1/2}) (**C**).

Patru electrozi de GC (d = 3 mm) modificați cu filme de poli**M** au fost utilizați pentru a evalua reproductibilitatea atunci când se analizează diferite concentrații de ioni de Pb (II) în soluții mixte de acumulare. Cele mai bune semnale analitice au fost înregistrate pentru ionii de Pb (II) și Hg (II) din soluții mixte de concentrații 10⁻⁶ M și 10⁻⁵ M. Curenții de pic pentru Pb (II) sunt mai mari față de curenții de pic pentru Hg (II), arătând că **M**-CMEs complexează selectiv ionul de Pb (II). Eroarea estimată a curbelor DPV de stripping a fost sub 5%.

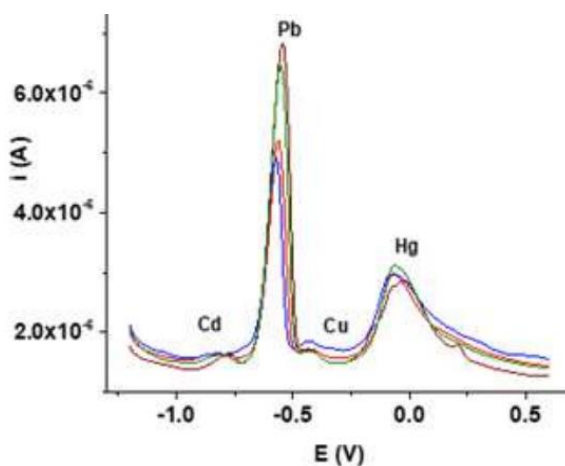


Fig. 6.18. Curbe DPV (0,01 V/ s) pentru CMEs preparați prin CPE la +1,2 V și 0,5 mC în soluție de **M** (0,63 mM) în 0,1 M TBAP/ CH₃CN și introduși în soluții mixte de diferite concentrații: 10⁻⁶ M (albastru și roșu) și 10⁻⁵ M (olive și wine).

CAPITOLUL 7

PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE OBTINUTE PE PROBE DE SOL ȘI DE PLANTE PRIN METODE STATISTICE

7.1. METODE DE ANALIZĂ STATISTICĂ APLICATE ÎN STUDIILE EFECTUATE

Prelucrarea și interpretarea statistică a rezultatelor experimentale obținute pe probe de sol și de plante prelevate din zona uzinei de aluminiu din Slatina în perioada 2011 - 2012 și 2019 s-a efectuat folosind analiza explorativă corelată cu analiza formal statistică. Au fost aplicate teste statistice parametrice Two - Sample T-Test și non-parametrice Kruskal - Wallis H-Test și Dunnett's Test pentru a stabili nivelul poluării solului cu metale grele și influența poluării asupra plantelor.

7.2.2. Testele Kruskal - Wallis H și Dunnett aplicate rezultatelor experimentale obținute pe probe de sol și de plante

Analiza explorativă a rezultatelor experimentale obținute pe probe de sol și de plante a urmărit distribuția elementelor cu potențial toxic în solul prelevat în perioada 2011 - 2012 din vecinătatea sursei poluatoare, și anume din rizosfera plantei de pătlagină (10 indivizi de plantă) și din două zone codificate cu C1 și C2 (câte 6 replicare din fiecare zonă), și în solul prelevat în anul 2019, din aceleași zone C1 și C2, notate cu C1.1 și C2.1 (câte 5 replicare din fiecare zonă). Grupurile de soluri analizate au fost notate cu: grupul 1 - sol de referință 2011, grupul 2 - sol din rizosfera pătlaginei 2012, grupul 3 - sol 2011 și grupul 4 - sol 2019. Semnificația statistică a diferențelor dintre valorile medianelor (calculate conform relațiilor prezentate în referințele [7.1] și [7.2]) celor 4 grupuri analizate este prezentată în Tabelul 7.2, iar distribuția concentrațiilor elementelor prezentată comparativ este dată în Figurile 7.7 și 7.9. Solul de referință din grupul 1 este un sol fertil, având o textură asemănătoare solului analizat, și anume sol argilos galben-brun cu concrețiuni calcaroase [7.11].

Analiza explorativă și testul Kruskal - Wallis H au fost realizate în Matlab versiunea 2021a, iar pentru testul Dunnett s-a folosit software-ul RStudio versiunea 1.4.1106.

Testul Kruskal - Wallis H [7.5] a negat egalitatea medianelor, iar rezultatele testului prezentate în Tabelul 7.2 au arătat că, în cazul celor 4 metale analizate (Cu, Ni, Pb, Zn) sunt diferențe statistic semnificative între cele 4 grupuri, întrucât valoarea $p < 0,05$.

Tabelul 7.2. Semnificația statistică a diferențelor dintre valorile medianelor calculate pe baza testului Kruskal - Wallis H.

Elemente	Grupul 1	Grupul 2	Grupul 3	Grupul 4	Kruskal-Wallis H-Test
	R (2011) (n=8)	Pătlagină (2012) (n=10)	C1+C2 (2011) (n=12)	C1.1+C2.1 (2019) (n=10)	Valoarea p pentru 1-2-3-4
Cu (μg/g)	33,84	25,26	17,72	21,49	2,8·10 ⁻⁶
Medie/DS	1,54	5,18	4,31	1,83	
Mediana	33,71	23,80	16,51	21,47	
Ni	52,67	98,71	62,28	32,49	2·10 ⁻⁶

($\mu\text{g/g}$)	3,96	16,93	36,70	4,53	
Medie/DS	52,25	95,26	58,24	34,65	
Mediana					
Pb					
($\mu\text{g/g}$)	28,72	11,84	22,82	14,27	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Medie/DS	2,85	2,46	2,26	1,86	
Mediana	27,89	11,28	23,01	13,75	
Zn					
($\mu\text{g/g}$)	127,06	73,24	75,07	47,80	$5,8 \cdot 10^{-7}$
Medie/DS	8,27	8,23	5,42	6,79	
Mediana	124,45	71,03	76,53	45,37	

În Fig. 7.7 (imaginea din stânga) se observă că dispersia valorilor concentrației Cu în grupul 2 este mai mare decât în grupurile 1, 3 și 4 (segmente mai lungi pornind de la mediană în sus și în jos). În grupul 3 intervalul de valori (valorile cuprinse între valoarea maximă și cea minimă) ale concentrației este mai mare decât în grupul 4, iar valoarea mediane (linia roșie) este mai mică în grupul 3 față de grupul 4. Comparativ cu grupul 1 (solul de referință), concentrațiile Cu din grupurile 2, 3 și 4 înregistrează valori mai mici, cele mai scăzute valori fiind în grupul 3 unde se înregistrează o carență de Cu ($17,72 \mu\text{g/g}$) și în grupul 4 care este sărac în Cu ($21,49 \mu\text{g/g}$). Aceste valori medii se situează sub limita legală admisă în sol pentru creșterea plantelor ($30-100 \mu\text{g/g}$). Valorile aberante marcate cu „+” din grupurile 3 și 4 pot fi explicate pe baza heterogenității solului.

În Fig. 7.7 (imaginea din dreapta) se observă că intervalul de valori și valoarea mediane în grupul 2 sunt mai mari decât în grupurile 1, 3 și 4. Între grupurile 2 și 4 nu se constată o suprapunere a distribuțiilor concentrațiilor Ni, lucru confirmat și de valoarea lui p ($p < 0,05$) care indică diferențe statistic semnificative între cele două grupuri. Valorile aberante sunt întâlnite numai în grupul 3 și pot fi explicate pe baza heterogenității solului poluat cu elementul toxic Ni.

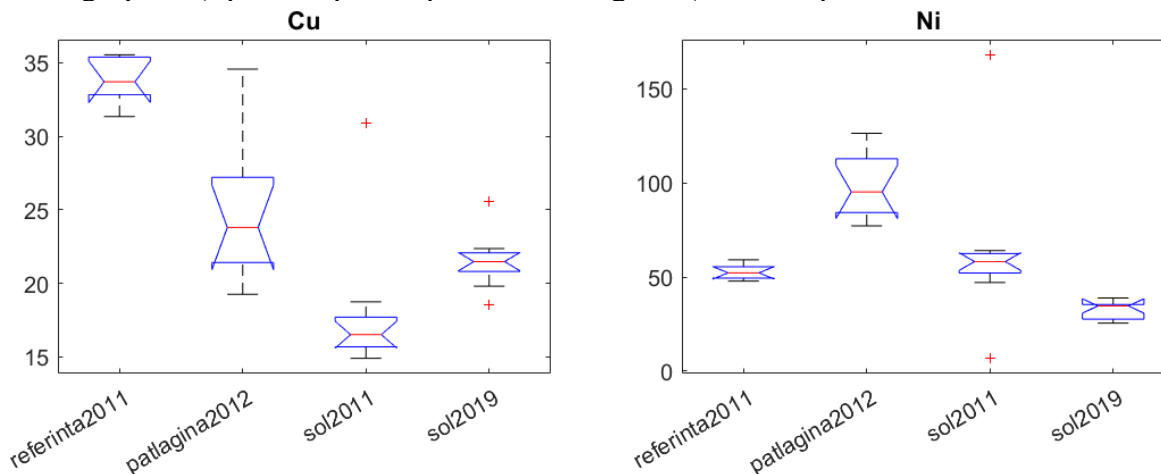


Fig. 7.7. Distribuția valorilor concentrației Cu (stânga) și Ni (dreapta) în solurile din zona poluată comparativ cu zona de referință.

În Fig. 7.9 (imaginea din stânga) se observă că dispersia valorilor concentrației Pb în grupul 2 este mai mare decât în grupurile 1, 3 și 4. Între grupurile 1, 3 și 4 nu se constată o suprapunere a distribuțiilor concentrațiilor Pb, ceea ce confirmă că între grupuri luate două câte două există diferențe statistic semnificative ($p < 0,05$). Între grupurile 3 și 4, dispersia valorilor concentrației

Pb și valoarea mediane sunt mai mici în grupul 4, cu observația că în grupul 4 valoarea mediane este în vecinătatea valorii minime a concentrației Pb, indicând nesimetria distribuției (non-Gaussiană). Valorile aberante sunt întâlnite în grupurile 1, 3 și 4.

Distribuția valorilor concentrației Zn în solurile analizate prezentată în Fig. 7.9 (imaginea din dreapta) arată că intervalul de valori în grupul 2 este mai mare decât în grupurile 1, 3 și 4. Dispersia valorilor concentrației Zn și valoarea mediane în grupul 4 sunt mai mici decât în grupurile 1, 2 și 3, ceea ce arată că solul este relativ sărac în Zn. Valorile aberante sunt întâlnite numai în grupul 4.

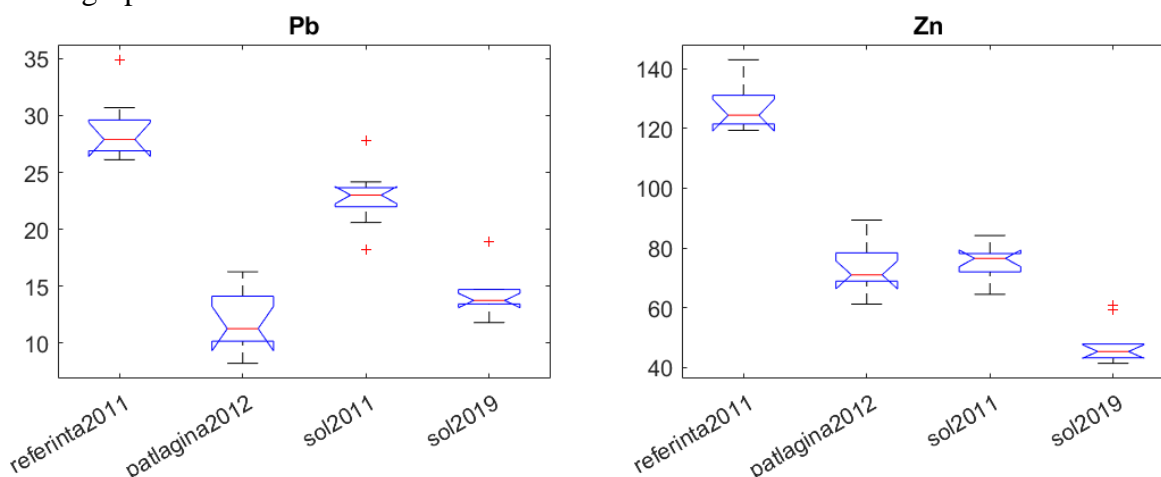


Fig. 7.9. Distribuția valorilor concentrației Pb (stânga) și Zn (dreapta) în solurile din zona poluată comparativ cu zona de referință.

Analiza explorativă și testul Kruskal - Wallis H aplicate pentru evaluarea diferențelor dintre medianele concentrațiilor elementelor Cu, Ni, Pb și Zn din cele 4 soluri analizate (sol de referință 2011, sol din rizosfera pătlăginei 2012, sol 2011 și sol 2019) au arătat că valorile comparate sunt diferite ($p < 0,05$), distribuția concentrațiilor de Zn și Ni în sol 2019 înregistrând cele mai scăzute valori. Cercetarea efectuată a arătat o scădere a poluării solului cu elemente toxice în anul 2019 față de perioada 2011 - 2012 care ar putea să conducă la scăderea stresului oxidativ al plantelor.

CONCLUZII

C1. CONCLUZII GENERALE

În cadrul prezentei teze de doctorat intitulată “ELECTROZI CHIMIC MODIFICAȚI CU APLICAȚII ÎN CONTROLUL POLUĂRII SOLURILOR ȘI PLANTELOR CU POLUANȚI ANORGANICI DIN ZONA INDUSTRIALĂ SLATINA” au fost abordate domeniile de cercetare care vizează identificarea și dezvoltarea celor mai adecvate metode capabile să detecteze și să reducă conținutul de poluanți anorganici (în special metale grele) din mediile contaminate, împiedicând astfel pătrunderea lor în lanțul trofic. Realizarea de senzori electrochimici capabili să detecteze concentrații scăzute de metale grele din mediu reprezintă o alternativă la alte metode de analiză mai costisitoare, precum spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) și spectrometria de absorbție atomică în flacără (F-AAS) aplicate pe solul poluat din zona uzinei de aluminiu din Slatina.

Dezvoltarea de noi dispozitive electrochimice capabile să monitorizeze poluanți anorganici, precum metale grele, abordată în teza de doctorat, reprezintă o preocupare a grupului de cercetare al laboratorului de *Procese electrochimice în solvenți organici (PESO)* din Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Biotehnologii afiliată Universității POLITEHNICA din București, din care fac parte și unde a fost elaborată teza de doctorat.

Studiile efectuate și prezentate în PARTEA II - **CONTRIBUȚII ORIGINALE** a acestei lucrări au condus la desprinderea următoarelor concluzii generale:

Capitolul 4 al tezei de doctorat prezintă rezultatele studiilor efectuate pentru obținerea unor noi electrozi chimic modificali (CMEs) pe baza derivatului azulen-tetrazolic E-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)diazenil)-1H-tetrazol (**L**) care prezintă proprietăți complexante și de recunoaștere a ionilor de metale grele. Noul derivat azulen-tetrazolic (**L**) a fost sintetizat de către cercetătorii Centrului de Chimie Organică C. D. Nenitescu al Academiei Române. Caracterizarea electrochimică a ligandului **L** prin metode voltametrice (CV, DPV și RDE) a arătat formarea a două picuri în domeniul anodic (a1, a2) și cinci picuri în domeniul catodic de potențiale (c1, c2, c3, c4 și c5). Electrozii chimic modificali pe bază de **L** (**L**-CMEs) au fost preparați prin ciclări succesive (20 cicluri) în domeniul anodic la potențiale diferite (0,75 V, 1 V) sau prin electroliză la potențial controlat (CPE) utilizând sarcini și potențiale diferite (1 mC și 0,75 V, 1 mC și 1 V, 2 mC și 1 V). Au fost studiate proprietățile de complexare ale **L**-CMEs preparați prin CPE în soluție 1 mM **L** în 0,1 M TBAP/ CH₃CN la potențialul de 1 V și sarcina de 1 mC pentru a evalua capacitatea filmelor polimerice de a complexa ioni de metale grele. Prin preconcentrare chimică și stripping anodic folosind **L**-CMEs au fost detectați cationi metalici (Cu (II), Pb (II), Cd (II) și Hg (II)) din soluții apoase sintetice având concentrații între 10⁻⁸ M și 10⁻⁴ M. Picuri de recunoaștere bine conturate s-au obținut pentru Pb (II) și Hg (II) din soluții mixte având concentrații de 10⁻⁵ M, respectiv 10⁻⁴ M, ceea ce arată că **L**-CMEs preparați la 1 V și 1 mC prezintă o selectivitate ridicată față de Pb (II) și Hg (II). Un semnal analitic bun a fost obținut pentru ionul de Pb (II) din soluția mixtă de concentrație 10⁻⁸ M. Rezultatele obținute arată că **L**-CMEs preparați la 1 V și 1 mC prezintă o complexare selectivă pentru Pb (II), cu posibilități de analiză a acestor cationi din probe de apă la o limită de detecție estimată la 10⁻⁸ M. Prin tehnici spectrofotometrice UV-Vis a fost evaluată capacitatea ligandului **L** de a forma complecși cu ionii de Pb (II) și Hg (II). Prin titrarea spectrofotometrică a lui **L** 7,06 μM în CH₃CN cu concentrații crescătoare de ioni de Pb (II), respectiv Hg (II) în raport molar de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 2,5 și 3,0 la 1, s-au înregistrat deplasări hipo, bato, hiper și hipso-crome ale celor cinci benzi de absorbție ale ligandului **L**. Formarea punctelor isosbestice în spectrele UV-Vis a confirmat existența în soluție a monomerului **L** necomplexat și a complecșilor coordinați formați între Me și **L**. Aceeași stoechiometrie a complecșilor Me(II):**L** = 1:2 a fost determinată aplicând metoda raportului molar și metoda variațiilor continue (metoda Job). Proprietățile de complexare ale ligandului **L** studiate prin spectroscopie UV-Vis și ale **L**-CMEs investigate prin metoda DPV au evidențiat o selectivitate ridicată pentru ionul de Pb (II).

Capitolul 5 al tezei prezintă rezultatele cercetărilor efectuate pentru îmbunătățirea condițiilor de preparare a **L**-CMEs (potențial, sarcină) prezentați în Capitolul 4 în vederea analizei ionilor de HMs la concentrații scăzute din diferite probe de apă. Pentru alegerea parametrilor optimi ai procesului de electropolimerizare pentru **L**-CMEs preparați prin CPE în soluție 1 mM **L** în 0,1 M TBAP/ CH₃CN pe electrozi de GC standard (d = 3 mm) și GC pastilă (d = 6 mm) au fost testate mai multe valori ale potențialului și sarcinii. **L**-CMEs au fost caracterizați prin voltametrie ciclică la transferul în electrolit suport 0,1 M TBAP/ CH₃CN sau în soluție de ferocen 1 mM în 0,1

M TBAP/ CH₃CN. Au fost investigate proprietățile de complexare ale L-CMEs care au prezentat cel mai aplatizat semnal al ferocenului comparativ cu electrodul de GC neacoperit. Au fost stabiliți parametri optimi de electropolimerizare de 0,5 V și 2 mC, iar filmele polimerice preparate în aceste condiții au fost utilizate pentru recunoașterea ionilor de HMs (Cu (II), Pb (II), Cd (II) și Hg (II)) din soluții apoase sintetice având concentrații între 10⁻⁸ M și 10⁻⁵ M. Curbele DPV au prezentat picuri bine definite pentru toți ionii investigați în soluția mixtă de concentrație 10⁻⁵ M, însă semnalele analitice variază în ordinea: Pb>Hg>Cu>Cd. La concentrații mai mici de HMs (10⁻⁶ M, 10⁻⁷ M, 10⁻⁸ M), L-CMEs au prezentat o selectivitate mai mare pentru Pb (II), limita de detecție fiind de aproximativ 10⁻⁸ M. Morfologia suprafeței L-CMEs preparați prin CPE la diferite potențiale și densități de sarcină pe GC pastilă (d = 6 mm) investigată prin SEM și AFM a arătat că filmele de poliL depuse la suprafață prezintă formațiuni columnare care sunt mai proeminente la potențialul de 0,5 V și densitatea de sarcină de 28 mC/ cm² (corespunde unei sarcini de 2 mC). Rezultatele obținute prin măsurătorile SEM și AFM sunt confirmate de parametrul de rugozitate al suprafeței (RMS) care are valori mai mari atunci când filmul este mai gros. Prin spectroscopie micro-Raman s-a stabilit că filmele de poliL obținute la potențialul de 0,5 V și o densitate de sarcină de aproximativ 28 mC/ cm² se comportă asemănător rețelei multistratificate a grafenei.

Capitolul 6 al tezei prezintă rezultatele cercetărilor efectuate pentru caracterizarea suprafeței noilor CMEs bazați pe monomerul 4-(azulen-1-il)-2,6-bis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)piridină (**M**) în vederea detecției cationilor de metale grele. Morfologia suprafețelor CMEs bazați pe **M** (M-CMEs) preparați prin baleiaj de potențial (CV) și prin CPE în soluții 1 mM de **M** în 0,1 M TBAP/ CH₃CN a fost investigată prin analize SEM, AFM, FTIR și fluorescență. Informațiile obținute prin analize SEM și EDX pentru probele investigate au fost corelate cu valorile RMS determinate prin tehnica AFM și cu rezultatele obținute prin studii de fluorescență. Filmele de poliM depuse la suprafață analizate prin tehnica SEM cuplată cu EDX prezintă proprietăți diferite în funcție de condițiile de electropolimerizare (potențial, sarcină). Analiza AFM a M-CMEs preparați prin CPE la diferite sarcini și potențiale a arătat prezența formațiunilor columnare cu o înălțime maximă de 150 nm. Rezultatele RMS au evidențiat că filmul polimeric preparat prin CPE la potențialul de 0,91 V și sarcina de 6 mC prezintă suprafața cea mai rugoasă (35,8 nm) corespunzătoare unei sarcini mai mari de electropolimerizare. La aceeași valoare a potențialului de 0,91 V s-a înregistrat un semnal analitic mai bun pentru M-CMEs utilizați în detecția ionilor de HMs. Valorile minime ale transmitanței (T) pentru M-CMEs preparați prin CPE colectate din spectrele FTIR sunt atribuite legăturilor din tiofen și piridină. Se poate presupune că, electropolimerizarea azulenei este de tip π (π-stacking). Prin studii de fluorescență ale suprafeței M-CMEs s-a stabilit că polimerizarea prin baleiaj de potențial păstrează proprietățile de fluorescență ale filmelor de poliM, în timp ce polimerizarea prin CPE limitează fluorescența filmului polimeric. Aceste metode (SEM, AFM, FTIR și fluorescență) utilizate pentru caracterizarea suprafețelor CMEs bazați pe **M** au evidențiat anumite proprietăți ale filmelor polimerice care pot fi valorificate în funcție de domeniile de utilizare ale monomerului **M**.

În **Capitolul 7** al tezei este prezentată interpretarea statistică a rezultatelor experimentale obținute pe probe de sol și de plante prelevate din zona uzinei de aluminiu din Slatina în perioada 2011 - 2012 și 2019 prin aplicarea testelor statistice parametrice și non-parametrice. Analiza explorativă a fiecărui set de date s-a realizat cu ajutorul diagramelor de tip boxplot în care s-au reprezentat valorile distribuției: “valoare minimă, prima cuartilă, mediana, a treia cuartilă și valoare maximă” [7.1]. Analiza formal statistică a fost efectuată prin aplicarea testului parametric Two - Sample T-Test și a testelor non-parametrice Kruskal - Wallis H-Test și Dunnett’s Test. Testul Two - Sample T aplicat parametrilor fizico-chimici ai solului din zone cu poluare diferită

(zona uzinei de aluminiu și zona transectelor A și B) a arătat existența diferențelor statistic semnificative între soluri, cu câteva excepții. Diferența dintre valorile medii ale concentrațiilor As, Cr și Mn din cele două zone cu poluare diferită arată că în vecinătatea uzinei poluarea a fost polimetalică și a cauzat apariția stresului oxidativ la plante. Testul Kruskal - Wallis H aplicat pentru evaluarea diferențelor dintre medianele concentrațiilor elementelor Cu, Ni, Pb și Zn din cele patru soluri analizate (sol de referință 2011, sol din rizosfera pătlaginei 2012, sol 2011 și sol 2019) a arătat diferențe statistic semnificative ($p < 0,05$) între toate solurile analizate. Prin aplicarea testului Dunnett celor patru soluri analizate grupate două câte două s-au înregistrat diferențe statistic semnificative ($p < 0,05$), cu câteva excepții, care au fost confirmate prin calculul intervalului de încredere 95% pentru fiecare metal. Studiile statistice efectuate au arătat o scădere a poluării solului cu elemente toxice în anul 2019 față de perioada 2011 - 2012, care ar putea să conducă la scăderea stresului oxidativ al plantelor datorat prezenței metalelor grele.

C2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Contribuțiile originale pe care le prezintă teza de doctorat sunt:

- Studiul electrochimic al unui nou derivat azulen-tetrazolic E-5-((5-izopropil-3,8-dimetilazulen-1-il) diazenil)-1H-tetrazol (**L**) prin CV, DPV și RDE, și obținerea de noi CMEs bazați pe **L**;
- Caracterizarea **L**-CMEs nou obținuți prin tehnici electrochimice (CV) și de analiză a suprafeței (SEM, AFM, spectroscopie micro-Raman);
- Investigarea proprietăților de complexare ale ligandului **L** prin spectroscopie UV-Vis;
- Detecția de HMs (Cu (II), Pb (II), Cd (II) și Hg (II)) din soluții apoase de diferite concentrații folosind **L**-CMEs;
- Optimizarea parametrilor de electropolimerizare (potențial, sarcină) pentru obținerea de noi **L**-CMEs în vederea îmbunătățirii limitei de detecție a HMs;
- Caracterizarea suprafețelor noilor CMEs bazați pe monomerul 4-(azulen-1-il)-2,6-bis((E)-2-(tiofen-2-il)vinil)piridină (**M**) prin tehnici de analiză structurală (SEM, EDX, AFM, FTIR și fluorescență) în vederea detecției ionilor de HMs;
- Aplicarea testelor statistice parametrice și non-parametrice pentru a urmări evoluția în timp a concentrațiilor metalelor grele din solurile analizate și influența acestora asupra plantelor.

C3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Cercetarea efectuată în această teză de doctorat oferă noi perspective legate de:

- Studiul electrochimic al unor noi derivați azulenici complexanți cu scopul de a construi o bază amplă de compuși azulenici ca monomeri pentru obținerea CMEs;
- Stabilirea parametrilor optimi pentru obținerea noilor CMEs cu aplicații în detecția HMs la concentrații scăzute din diferite probe de apă;
- Îmbunătățirea performanțelor noilor CMEs în vederea realizării de senzori electrochimici care să permită detecția și monitorizarea în teren a HMs din zonele poluate;
- Studii amănunțite pentru reducerea stresului oxidativ al plantelor cultivate pe terenuri poluate cu HMs.

ANEXE

A.1. ARTICOLE PUBLICATE ÎN PERIOADA STAGIULUI DOCTORAL

1. *I.-G. Bugean, A. Păun, E. Diacu, M. Cristea, L. Bîrzan and E.-M. Ungureanu*, “Chemically modified electrodes based on 4-(azulen-1-yl)-2,6-bis((E)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)pyrylium perchlorate”, in *Revista de Chimie*, **vol. 71**, no. 9, 2020, pp. 113-124, indexată BDI. FI = 0.
2. *E. Diacu, A. Păun, V. Anăstăsoaie, G.-L. Arnold-Tatu, L. Bîrzan and E.-M. Ungureanu*, “Electroactive properties of a new azulene thioxo-imidazolidin-4-one ligand for modified electrodes”, in *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, **vol. 10**, no. 2, Mar. 2020, pp. 209-217, indexată Q3. FI = 0.
3. *A.-M. Păun, O.-T. Matica, V. Anăstăsoaie, L.-B. Enache, E. Diacu and E.-M. Ungureanu*, “Recognition of heavy metal ions by using E-5-((5-isopropyl-3,8-dimethylazulen-1-yl) diazenyl)-1H-tetrazole modified electrodes”, in *Symmetry*, **vol. 13**, no. 4, Apr. 2021, 644 - **Premiu PRECISI**. FI = 2.645, SRI = 0.687, AIS = 0.435.
4. *A.-M. Păun, O.-T. Matica, L.-B. Enache, E. Diacu, E.-M. Ungureanu and M. Enăchescu*, “Studies to improve the performance of chemically modified electrodes based on E-5-((5-isopropyl-3,8-dimethylazulen-1-yl) diazenyl)-1H-tetrazole for heavy metal ions analysis”, in *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, **vol. 84**, no. 4, 2022, pp. 3-20. FI = 0.
5. *I. Chilibon, A.-M. Păun, C. Vasiliu, E. Diacu, R. Isopescu and E.-M. Ungureanu*, “Surface characterization of modified electrodes based on 4-(azulen-1-yl)-2,6-bis((E)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)pyridine”, in *Symmetry*, **vol. 14**, no. 12, Nov. 2022, 2506. FI = 2.940, SRI = 0.1145, AIS = 0.435.

FI cumulat (poz. 3+5) = 5.585; SRI cumulat (poz. 3+5) = 0.8015; AIS cumulat (poz. 3+5) = 0.870.

A.2. PARTICIPĂRI LA COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN PERIOADA STAGIULUI DOCTORAL

1. Alexandru Anton Ivanov, Elena Diacu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Sabina-Vasilica Pistol, **Adinuța Păun**, Magdalena-Rodica Bujduveanu, *Analytical applications of new chemically modified electrodes based on crown eter for heavy metal analysis*, 7th Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe (RSE-SEE-7), 27-30 May 2019, Split, Croația, EAS-P-5.
2. **Adinuța Păun**, Elena Diacu, *The response of some plants to the oxidative stress caused by heavy metal soil pollution in the industrial area of Slatina*, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 4-7 Septembrie 2019, Constanța-Mamaia, România, Poster (S5-188).
3. **Adinuța Păun**, Elena Diacu, Alina-Giorgiana Brotea, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Recognition of heavy metal ions by using electrodes modified with E-5-((5-isopropyl-3,8-dimethylazulen-1-yl) diazenyl)-1H-tetrazole*, The 5th International Conference New Trends on Sensing - Monitoring - Teliagnosis for Life Sciences NT-SMT-LS NOMARES Workshop, 3-4 Iulie 2020, București, România, Online, Poster (P.4.16.149).
4. Ioana-Georgiana Bugean, Elena Diacu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, **Adinuța Păun**, Liviu Bîrzan, *Modified electrodes based on 4-(5-isopropyl-3,8-dimethylazulen-1-yl)-2,6-bis((E)-2-(thiophen-3-yl)vinyl)pyrylium perchlorate*, The 5th International Conference New Trends on

- Sensing - Monitoring - Telediagnosis for Life Sciences NT-SMT-LS NOMARES Workshop, 3-4 Iulie 2020, București, România, Online, Poster (P.4.4.137).
5. Ioana-Georgiana Bugean, **Adinuța Păun**, Elena Diacu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, Liviu Bîrzan, *Modified electrodes based on 4-(azulen-1-yl)-2,6-bis((E)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)pyrylium perchlorate for heavy metals detection*, CHIMIA 2020 - New Trends in Applied Chemistry, 27-29 Mai 2021, Constanța, România, Poster (PB19).
 6. **Adina-Maria Păun**, Ovidiu-Teodor Matica, Alina-Giorgiana Brotea, Elena Diacu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Spectroscopic and voltametric techniques for assessing the complexing capacity of E-5-((5-isopropyl-3,8-dimethylazulen-1-yl)dyazanyl)-1H-tetrazole of heavy metal cations*, CHIMIA 2020 - New Trends in Applied Chemistry, 27-29 Mai 2021, Constanța, România, Poster (PC4).
 7. **Adina-Maria Păun**, Ovidiu-Teodor Matica, Laura-Bianca Enache, Elena Diacu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *Surface characterization of chemically modified electrodes based on E-5-((5-isopropyl-3,8-dimethylazulen-1-yl)dyazanyl)-1H-tetrazole for the evaluation of the complexation capacity of heavy metal ions*, RICCCE 22 - 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering 2022, WORKSHOP - New materials for electrochemical recognition of inorganic and biological species - NOMARES, 7 - 9 Septembrie 2022, Sinaia, România, Poster (S7-163).
 8. Ovidiu-Teodor Matica, Elena Diacu, Alina-Giorgiana Brotea, **Adina-Maria Păun**, Amalia Ștefaniu, Eleonora-Mihaela Ungureanu, *DFT Investigations on 2-thioxo-thiazolidin-4-ones for Estimation of Chemical Reactivity Parameters*, RICCCE 22 - 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering 2022, WORKSHOP - New materials for electrochemical recognition of inorganic and biological species - NOMARES, 7 - 9 Septembrie 2022, Sinaia, România, Oral presentation.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Bibliografie pentru Introducere

- [1] R. Singh, N. Gautam, A. Mishra and R. Gupta, "Heavy metals and living systems: An overview", in Indian J. Pharmacol., **vol. 43**, no. 3, May-Jun. 2011, pp. 246-253.
- [2] M. F. Hughes, "Arsenic toxicity and potential mechanisms of action", in Toxicol. Lett., **vol. 133**, no. 1, Jul. 2002, pp. 1-16.
- [3] R. A. Goyer, T. W. Clarkson, Toxic Effects of Metals, Cassarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, McGraw-Hill, New York, 2001, pp. 811-867.
- [4] B. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [5] M. Montes-Bayon, K. DeNicola and J. A. Caruso, "Liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry", in J. Chromatogr. A, **vol. 1000**, no. 1-2, Jun. 2003, pp. 457-476.
- [6] E. H. Evans, J. A. Day, C. D. Palmer, W. J. Price, C. M. M. Smith and J. F. Tyson, "Atomic spectrometry update. Advances in atomic emission, absorption and fluorescence spectrometry, and related techniques", in J. Anal. At. Spectrom., **vol. 20**, no. 6, May 2005, pp. 562-590.
- [7] Y. Zhang and S. B. Adeloju, "Coupling of non-selective adsorption with selective elution for novel in-line separation and detection of cadmium by vapour generation atomic absorption spectrometry", in Talanta, **vol. 137**, May 2015, pp. 148-155.
- [8] A. K. Malik, V. Kaur and N. Verma, "A review on solid phase microextraction-high performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions", in Talanta, **vol. 68**, no. 3, Jan. 2006, pp. 842-849.

- [9] *J. Wang, B. Tian, J. Wang, J. Lu, C. Olsen, C. Yarnitzky, K. Olsen, D. Hammerstrom and W. Bennett*, “Stripping analysis into the 21st century: faster, smaller, cheaper, simpler and better”, in *Anal. Chim. Acta*, **vol. 385**, no. 1-3, Apr. 1999, pp. 429-435.
- [10] *R. De Marco, G. Clarke and B. Pejcic*, “Ion-Selective Electrode Potentiometry in Environmental Analysis”, in *Electroanalysis*, **vol. 19**, no. 19, Oct. 2007, pp. 1987-2001.
- [11] *G.-O. Buică, I.-G. Lazăr, E. Saint-Aman, V. Tecuceanu, C. Dumitriu, A. A. Ivanov, A. B. Stoian and E.-M. Ungureanu*, “Ultrasensitive modified electrode based on poly(1H-pyrrole-1-hexanoic acid) for Pb(II) detection”, in *Sensors and Actuators B: Chemical*, **vol. 246**, Jul. 2017, pp. 434-443.

Bibliografie pentru Capitolul 4

- [4.12] *E.-M. Ungureanu, A. C. Răzuș, L. Bîrzan, M.-Ș. Crețu and G.-O. Buică*, “Electrochemical study of azo-azulene compounds”, in *Electrochim. Acta*, **vol. 53**, no. 24, Oct. 2008, pp. 7089-7099.
- [4.15] *L. Bîrzan, M. Cristea, V. Tecuceanu, A. Hanganu, E.-M. Ungureanu and A. C. Răzuș*, “5-(Azulen-1-yl diazenyl)tetrazoles; Syntheses and Properties”, in *Rev. Chim.*, **vol. 71**, no. 5, 2020, pp. 251-264.
- [4.16] *G.-O. Buică, I.-G. Lazăr, L. Bîrzan, C. Lete, M. Prodana, M. Enăchescu, V. Tecuceanu, A. B. Stoian and E.-M. Ungureanu*, “Azulene-ethylenediaminetetraacetic acid: A versatile molecule for colorimetric and electrochemical sensors for metal ions”, in *Electrochim. Acta*, **vol. 263**, Febr. 2018, pp. 382-390.
- [4.17] *L.-B. Enache, V. Anăstăsoaie, L. Bîrzan, E.-M. Ungureanu, P. Diao and M. Enăchescu*, “Polyazulene-Based Materials for Heavy Metal Ion Detection. 2. (E)-5-(azulen-1-yl diazenyl)-1H-Tetrazole-Modified Electrodes for Heavy Metal Sensing”, in *Coatings*, **vol. 10**, no. 9, Sept. 2020, 869.
- [4.19] *E. Cordoș, T. Frențiu, M. Ponta, A.-M. Rusu and E. Darvași*, *Analiza prin spectrometrie de absorbție moleculară în ultraviolet-vizibil*, Institutul Național de Optoelectronică, București, 2001, pp. 199-200.

Bibliografie pentru Capitolul 5

- [5.1] *E. Diacu, A. Păun, V. Anăstăsoaie, G.-L. Arnold-Tatu, L. Bîrzan and E.-M. Ungureanu*, “Electroactive properties of a new azulene thioxo-imidazolidin-4-one ligand for modified electrodes”, in *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, **vol. 10**, no. 2, Dec. 2019, pp. 209-217.
- [5.2] *L.-B. Enache, V. Anăstăsoaie, L. Bîrzan, E.-M. Ungureanu, P. Diao and M. Enăchescu*, “Polyazulene-Based Materials for Heavy Metal Ion Detection. 2. (E)-5-(azulen-1-yl diazenyl)-1H-Tetrazole-Modified Electrodes for Heavy Metal Sensing”, in *Coatings*, **vol. 10**, no. 9, Sept. 2020, 869.
- [5.3] *M. D. Pop, O. Brîncoveanu, M. Cristea, G.-O. Buică, M. Enăchescu and E.-M. Ungureanu*, “AFM and SEM Characterization of Chemically Modified Electrodes Based on 5-[(azulen-1-yl)methylene]-2-thioxothiazolidin-4-one”, in *Rev. Chim.*, **vol. 68**, no. 12, 2018, pp. 2799-2803.
- [5.4] *G.-O. Buică, I.-G. Lazăr, L. Bîrzan, C. Lete, M. Prodana, M. Enăchescu, V. Tecuceanu, A. B. Stoian and E.-M. Ungureanu*, “Azulene-ethylenediaminetetraacetic acid: A versatile molecule for colorimetric and electrochemical sensors for metal ions”, in *Electrochim. Acta*, **vol. 263**, Febr. 2018, pp. 382-390.
- [5.5] *R. A. Wilson and H. A. Bullen*, *Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM), Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM)*, Department of Chemistry, Northern Kentucky University, Highland Heights, KY 41099.
- [5.6] *V. Anăstăsoaie, C. Omocea, L.-B. Enache, L. Anicăi, E.-M. Ungureanu, J. F. van Staden and M. Enăchescu*, “Surface Characterization of New Azulene-Based CMEs for Sensing”, in *Symmetry*, **vol. 13**, no. 12, Dec. 2021, 2292.
- [5.7] *A.-M. Păun, O.-T. Matica, V. Anăstăsoaie, L.-B. Enache, E. Diacu and E.-M. Ungureanu*, “Recognition of Heavy Metal Ions by Using E-5-((5-Isopropyl-3,8-Dimethylazulen-1-yl)Dyazenyl)-1H-Tetrazole Modified Electrodes”, in *Symmetry*, **vol. 13**, no. 4, Apr. 2021, 644.

Bibliografie pentru Capitolul 6

- [6.3] A. C. Răzuș and L. Bîrzan, “Synthesis of azulenic compounds substituted in the 1-position with heterocycles”, in *Monatsh Chem.*, **vol. 150**, Febr. 2019, pp. 139-161.
- [6.16] G.-O. Buică, E.-M. Ungureanu, L. Bîrzan, A. C. Răzuș and L.-R. Mandoc (Popescu), “Voltammetric sensing of lead and cadmium using poly(4-azulen-1-yl-2,6-bis(2-thienyl)pyridine) complexing films”, in *J. Electroanal. Chem.*, **vol. 693**, Mar. 2013, pp. 67-72.
- [6.19] A.-G. Brotea, O.-T. Matica, C. E. Musina (Borsaru) and E.-M. Ungureanu, “Advanced materials based on 4-(azulen-1-yl)-2,6-bis((E)-2-(thiophen-2-yl)vinyl)pyridine”, in *U.P.B. Sci. Bull., series B*, **vol. 84**, no. 3, 2022, pp. 53-62.
- [6.25] L. Bîrzan, M. Cristea, C. C. Drăghici, V. Tecuceanu, A. Hanganu, E.-M. Ungureanu and A. C. Răzuș, “4-(Azulen-1-yl) six-membered heteroaromatics substituted in 2- and 6- positions with 2-(2-furyl)vinyl, 2-(2-thienyl)vinyl or 2-(3-thienyl)vinyl moieties”, in *Tetrahedron*, **vol. 73**, no. 17, Apr. 2017, pp. 2488-2500.

Bibliografie pentru Capitolul 7

- [7.1] J. W. Tukey, *Exploratory Data Analysis*. In: *The Concise Encyclopedia of Statistics*, Springer, New York, NY, 2008.
- [7.2] S. H. C. du Toit, A. G. W. Steyn and R. H. Stumpf, *Graphical Exploratory Data Analysis*, Springer-Verlag, New York, NY, 1986.
- [7.5] W. H. Kruskal and W. A. Wallis, “Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis”, in *Journal of the American Statistical Association*, **vol. 47**, no. 260, Dec. 1952, pp. 583-621.
- [7.11] C. D. Chiriță, C. Păunescu and D. Teaci, *Solurile României*, Editura Agro-Silvica, București, 1967.