

# Detecția de înaltă sensibilitate a calității apei contaminate “în urme” cu medicamente cu ajutorul electrozilor de carbon nanostructurați și cristale lichide (DRUWATSENS).

## Raportare finală

### Rezumat

Compozițiile pentru electrozii de tip pastă s-au obținut utilizând ulei de parafină prin amestecare mecanică a diferite cantități de fulerenă (FULL), grafenă (GR), grafenă quantum dots (GR QD), nanotuburi de carbon cu pereți multipli (CNT), nanofibră de carbon (CNF), cristale lichide pe bază de Cu și Pt, în rapoarte masice diferite pentru a avea stabilitate mecanică. Rezultatele XRD și FTIR au confirmat prezența cristalelor lichide și modul de interacțiune cu carbonul nanostructurat. Rezultatele SEM/EDAX au arătat distribuția cristalelor lichide în compoziția carbonului nanostructurat precum și porozitatea compoziției de materialele electrod care conferă suprafața specifică ridicată în concordanță cu suprafața electroactivă. Ariile suprafețelor electroactive ale electrozilor (S) au fost determinate prin metoda clasică feri/ferocianură utilizând tehnica de voltametrie ciclică (CV):  $S_{\text{CNF-FULL}} > S_{\text{GR-CNF-Cu}} > S_{\text{FULL-CNT-Cu}} > S_{\text{CNT-GR}} > S_{\text{CNT-Cu}} > S_{\text{GRQD-CNT-Cu}}$ . Pentru compozițiile cu conținut ridicat de ulei de parafină nu s-a putut determina aria suprafeței electroactive datorită conductivității electrice reduse și a căderii ohmice ridicate (exemplu: CNF-Cu, CNT-Pt), ceea ce a exclus aceste compoziții de electrod din studiile următoare.

S-au studiat comportările electrochimice ale unor analiți țintă- produși farmaceutici din categoria poluanților emergenți din apă, din diferite clase:

- antiinflamatoare: ibuprofen (IBP); diclofenac (DCF), naproxen (NPX);
- citostatice: docetaxel (DTX); doxorubicină (DOX); capecitabină (CPB)
- antidepresive: fluoxetina (FLX).

Curentul de fond pe bază de carbon nanostructurat și cristal lichid (Cu I) al electrodului de lucru GR-CNT-Cu prezintă valori mai mari datorită conținutului de carbon nanostructurat mai mare față de cel de cristal lichid. Curentul de fond obținut pentru fiecare compoziție de electrod a variat astfel: GR-CNT-Cu > GR-CNF-Cu > GRQD-CNT-Cu > FULL-CNT-Cu > FULL-CNF-Cu. De asemenea, în cazul electrozilor de lucru pe bază de carbon nanostructurat, curentul de fond a variat astfel: GRQD-CNT > FULL-CNF > GR-CNT. Aceasta variație s-a datorat atât tipului cât și conținutului de carbon nanostructurat în compoziția de electrod.

În general, pentru detecția electrochimică se urmărește găsirea materialelor de electrod care prezintă o fereastră de potențial largă pentru a evita interferența reacției de descărcare a  $O_2$  și a  $H_2$  și un curent de fond mic pentru ca răspunsul faradaic să fie mare. Acest tip de electrozi are potențial în detecția analiților țintă ușor oxidabili. Totuși, pentru analiții țintă greu oxidabili care necesită electrocatalizator (de exemplu nanostructuri de carbon și metale), activitatea electrocatalitică presupune îngustarea ferestrei de potențial și obținerea unui curent de fond mare. Astfel, s-au selectat compoziții de electrod din ambele categorii.

Testarea tehnicilor electrochimice avansate pentru elaborarea unor scheme de detecție individuală, simultană și/sau selectivă a compușilor farmaceutici propuși în planul de lucru: DCF, IBP, CPB, DTX, DOX și FLX au fost studiate. Materialele de electrod utilizate au fost selectate în funcție de comportarea electrochimică în prezența compusului farmaceutic, corelate cu

rezultatele obținute în etapa anterioară. Astfel, materialele de electrod care au permis dezvoltarea schemelor de detecție exploatând caracteristicile specifice ale tehnicilor electrochimice voltametrice (voltametrie ciclică-CV, voltametrie puls diferențiată-DPV și voltametrie cu unde pătrate-SWV și amperometrice (cronoamperometrie CA și amperometrie multi-puls-MPA).

S-au dezvoltat zece sceme de detecție individual, două scheme de detecție simultană și două scheme de detecție selective, elemental central fiind materialul de electrod corelat cu tehnicile voltametrice și/ sau amperometrice și respective, cu condițiile specifice de operare optimizate.

Metodele de detecție optimizate s-au testat pe probe de apă reale în vederea validării metodelor. Astfel:

- Pentru detecția individuală s-a testat detecția DCF în apă de suprafață din râul Bega și apă potabilă, utilizând electrodul de GR-CNT și tehnicile DCP și MPA.

- Pentru detecția simultană s-a testat detecția DCF, NPX și IBP utilizând electrozii de FULL-CNF și GR-CNT în apă de suprafață din râul Bega și apă potabilă utilizând tehnicile de CV.

Toate metodele propuse și dezvoltate în acest proiect au prezentat caracter aplicativ, demonstrat prin rezultatele obținute pe probe de apă reale.

De menționat că pentru toți analiții țintă, metodele de detecție au fost testate pentru detecția substanțelor active din medicamentele comerciale.

Rezultatele obținute în cadrul acestui proiect sunt prezentate comparativ cu cele planificate în tabelul de mai jos.

Tip rezultat	Planificat	Realizat
Raport privind specificații tehnice de operare pentru detecția compușilor farmaceutici țintă	1	1
Scheme de detecție individuala a compușilor farmaceutici țintă	-*	10
Scheme de detecție simultană a compușilor farmaceutici țintă	-*	2
Scheme de detecție selectivă a compușilor farmaceutici țintă	-*	2
Articole ISI	3	4
Capitol carte	-	1
Prezentări orale/ postere la conferințe internaționale	3	8
Cerere brevet	1	1

\*nu s-a precizat numărul

### Lucrări publicate într-o revista cotata de Web of Science (Thomson Reuters).

1. Remes A., Manea F., Motoc (m. Ilies) S. , Baciu A., Szerb E.I., Gascon J. Gug G. Highly sensitive non-enzymatic detection of glucose at MWCNT-CuBTC composite electrode, *Appl. Sci.*, 10, 8419, 2020, <https://doi.org/10.3390/app10238419>. FI<sub>2020</sub>=2,679
2. Negrea S., Diaconu L. A., Nicorescu V., Motoc (m. Ilies) S., Orha C., Manea F. Graphene Oxide Electroreduced onto Boron-Doped Diamond and Electrodecorated with Silver (Ag/GO/BDD) Electrode for Tetracycline Detection in Aqueous Solution. *Nanomaterials*, 11(6), 1566, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11061566>. FI<sub>2021</sub>=5,719

3. Motoc (m. Ilies) S., Manea F., Baciu A., Orha C., Pop A. Development of an electrochemical method for ease determination of DCF trace levels in water using graphene- multi-walled carbon nanotubes paste electrode. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 19, 29, 2021, <https://doi.org/10.3390/ijerph19010029>. FI<sub>2021</sub>=4,614
4. Motoc S, Manea F., Baciu A., Vasilie S., Pop A., Highly sensitive and simultaneous electrochemical determinations of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water using nanostructured carbon-based paste electrodes. *Science of the Total Environment* 846 157412, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157412>. FI<sub>2021</sub>=10,753

### Captol carte publicat în editura Elsevier

1. Pop Aniela, Motoc Sorina, Manea Florica, Carbon nanomaterials-based sensors for water treatment, chapter 9, In book: Carbon Nanomaterials-Based Sensors Emerging Research Trends in Devices and Applications, Publisher: Elsevier, ISBN 978-0-323-91174-0, editors: Jamballi G. Manjunatha and Chaudhery Mustansar Hussain <https://doi.org/10.1016/C2020-0-04501-9>

### O comunicare orală/ poster prezentată la o manifestare științifică internațională.

1. Motoc (m. Ilies) S., Manea F., Szerb E., Negrea S., Delcioiu C., Pop A.; Enhanced electroanalytical performance for diclofenac detection through optimizing voltammetric operating conditions; 26th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 23-24 noiembrie, 2020, Szeged, Hungary, *on-line*, **prezentat sub formă de poster.**
2. Ilies (born Motoc) S., Baciu A., Pop A., Manea F.; Electrochemical sensors for a circular water: contributions to assess emerging pollutants-based water quality; Aqua Circular On-line Conference 2020, 7-8. octombrie 2020, Timișoara, România, *on-line*, **prezentat sub formă de poster.**
3. Motoc S., Manea F.; Highly sensitive detection of water-quality contamination with drugs at trace levels based on liquid crystals/ nanostructured carbon electrodes (DRUWATSENS); Project no. PN-III-P1-1.1-PD-2019-0676/ PD 88/13/08/2020 la 1st International Exhibition INVENTCOR, 17-19 decembrie 2020, on-line, **prezentat sub formă de poster.**
4. Negrea S.-C., Diaconu L.A., Nicorescu V., Neidoni D., Licurici C., Ilies (born Motoc) S., Manea F.; Voltammetric detection of tetracycline in water at boron-doped diamond electrode; 26th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 23-24 noiembrie, 2020, Szeged, Hungary, *on-line*, **prezentat sub formă de poster.**
5. Motoc (m. Ilies) S., Szerb E., Pop A., Negrea S., Manea F.; Nanostructured carbon-based electrode for enhanced determination of sodium diclofenac in water; 11th

International conference on environmental engineering and management–ICEEM11; 8-10 septembrie 2021, Muttentz, Switzerland, *on-line*, **prezentare orală**.

6. Motoc (m. Ilies) S., Schinteie B., Manea F., Pop A., Negrea S., Szerb E.I. Graphene quantum dots-multiwalled carbon nanotubes paste electrode for sensitive determination of doxorubicin in aqueous solution; NanoOstrava 2021 – 7th Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, Nanotechnology Centre, CEET, VŠB – Technical University of Ostrava, Czech Republic, 17-20 mai, 2021, *on-line*, **prezentare orală**.
7. Baciu A., Motoc (m. Ilies) S., Manea F.; Enhanced electrochemical detection of anti-inflammatory pharmaceuticals from water using advanced voltammetric detection methods; 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems (ISAEP 2021), 22-23 noiembrie 2021, *on-line*, **prezentat sub formă de poster**.
8. Motoc (m. Ilies) S., Baciu A., Manea F.; Electrochemical platform based on nanostructured carbon electrode for determination of anti-inflammatory drugs (NSAID) in water; 20th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes, ISSP20, 4-9 septembrie 2022, **acceptată spre a fi prezentată sub formă de poster**.

#### **Un premiu (distincție) obținut printr-un proces de selecție.**

Medalia de aur pt proiectul cu titlul: Highly sensitive detection of water-quality contamination with drugs at trace levels based on liquid crystals/ nanostructured carbon electrodes (DRUWATSENS); Project no. PN-III-P1-1.1-PD-2019-0676/ PD 88/13/08/2020 la *1st International Exhibition INVENTCOR, 17-19 decembrie 2020*. Autori: Sorina Ilies (born Motoc) și Florica Manea.