

Progetto - Projet

GEREMIA - Gestione dei reflui per il miglioramento delle acque portuali



PRODOTTO T2.5.2: Strumenti innovativi per la misurazione del rame in acqua

LIVRABLE T2.5.2 : Capteurs innovants pour la détection du cuivre en milieu aqueux

Partner responsabile - Partenaire responsable : Université de Toulon

Partner contributori - Partenaires contributeurs : Università di Genova, Servizi Ecologici Porto di Genova, Autorità di Sistema Portuale del Mar Ligure Orientale, Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale, Istituto per l'Ambiente Marino Costiero C.N.R.

Nome del prodotto	Redatto da:	Verificato da:	Validato da:
T2.5.2 – Strumenti innovativi per la misurazione del rame in acqua	Véronique Lenoble (UTLN)	Laura Cutroneo (UNIGE)	Marco Capello (UNIGE)

Descrizione del Prodotto:

I polimeri a stampa ionica (IIP) per rame (II) di GEREMIA relativi al prodotto T2.5.1 sono stati caratterizzati in dettaglio e le loro capacità di rilevamento del rame sono state studiate per l'integrazione in un sensore elettrochimico di rame(II).

Description du livrable:

Les polymères à empreintes ioniques (IIP) pour le cuivre (II) du livrable T2.5.1 du projet GEREMIA ont été caractérisés en détail et leurs capacités à détecter le cuivre ont été étudiées en vue de leur intégration dans un capteur électrochimique du cuivre (II).

Sintesi

Per sintetizzare i polimeri a stampa ionica (IIP), è stato sintetizzato prima un monomero funzionale che può complessare il rame, la N-metacriloil-L-istidina (MAH). Una volta dimostrato che poteva essere utilizzato per formare un complesso 1:2 con il rame (II) e usato come monomero attraverso il gruppo metacrilico, è stato utilizzato nella sintesi di due coppie di polimeri. Una prima coppia di polimeri impressi (IIP) e non impressi (NIP) a base di dimetacrilato di etilenglicole (EDMA) (chiamati rispettivamente IIP-EDMA e NIP-EDMA) e una seconda coppia a base di N,N'-metilene bis acrilamide (MBA) (chiamati IIP-MBA e NIP EDMA).

È stato dimostrato da varie caratterizzazioni fisico-chimiche che il MAH era effettivamente presente in questi polimeri. La loro capacità di adsorbimento del rame (II) è stata poi studiata per mezzo di isoterme di adsorbimento, permettendo di evidenziare l'effetto impronta per il polimero IIP-EDMA. Questo effetto di imprinting è stato confermato in uno studio di selettività mettendo il rame (II) in competizione con il ferro (III), lo zinco (II) e il piombo (II).

Nel caso di IIP-MBA, tuttavia, l'effetto di imprinting non potrebbe essere dimostrato dalle isoterme di adsorbimento. Lo studio di selettività, al contrario, non ha mostrato alcun effetto di imprinting.

Dati i risultati positivi ottenuti per il polimero IIP-EDMA. È stato utilizzato in un elettrodo di pasta di carbonio per la misurazione mediante voltammetria elettrochimica differenziale a impulsi (DPASV). I parametri di analisi sono stati prima ottimizzati e poi sono state stabilite le curve di calibrazione per un elettrodo contenente il 10% di IIP-EDMA e un elettrodo contenente il 10% di NIP-EDMA.

Synthèse

Dans le but de synthétiser des polymères à empreintes ioniques (IIP), un monomère fonctionnel pouvant complexer le cuivre, la N-méthacryloyl-L-histidine (MAH) a d'abord été synthétisé. Une fois qu'il a été démontré qu'il était possible de l'utiliser pour former un complexe 1:2 avec le cuivre (II) et de l'utiliser en tant que monomère grâce au groupe méthacrylique, il a été utilisé dans la synthèse de deux couples de polymères. Un premier couple de polymère à empreinte (IIP) et polymère non imprimé (NIP) à base de diméthacrylate d'éthylène glycol (EDMA) (nommés IIP-EDMA et NIP-EDMA, respectivement) et un deuxième couple à base de N,N'-méthylène bis acrylamide (MBA) (nommés IIP-MBA et NIP EDMA).

Il a été démontré par diverses caractérisations physico-chimiques que le MAH était bien présent dans ces polymères. Leur capacité d'adsorption du cuivre (II) a ensuite pu être étudiée grâce à des isothermes d'adsorption, permettant de mettre en évidence l'effet d'empreinte pour le polymère IIP-EDMA. Cet effet d'empreinte a été confirmé lors d'une étude de sélectivité en mettant le cuivre (II) en compétition avec le fer (III), le zinc (II) et le plomb (II).

En revanche dans le cas de l'IIP-MBA, l'effet d'empreinte n'a pas pu être mis en évidence par les isothermes d'adsorption. L'étude de sélectivité a, au contraire, montré une absence d'effet d'empreinte.

Etant donné les résultats positifs obtenus pour le polymère IIP-EDMA. Il a été utilisé dans une électrode à pâte de carbone pour mesure par voltampérométrie différentielle pulsée à accumulation électrochimique (DPASV). Les paramètres d'analyses ont d'abord été optimisés

puis des courbes de calibration ont été établies pour une électrode contenant 10% d'IIP-EDMA et une électrode contenant 10% NIP-EDMA.

Grâce à ces courbes de calibration il a été montré que l'utilisation d'IIP permet d'atteindre une limite de détection plus basse que lorsque le NIP est utilisé, soulignant l'importance de la présence d'empreintes de cuivre (II) dans le polymère.

Ainsi l'association d'IIP à la DPASV a permis l'élaboration d'un capteur permettant la détection de traces de cuivre (II) facile à élaborer et à faible coût.

Sommaire

1 Introduction	1
2. Morphologie et Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂	3
3. Propriétés de sélectivité des IIPs	4
4. Préparation d'électrodes à pâte de carbone	7
5. Caractérisation analytique	7
5.1. Optimisation des paramètres d'analyse	8
5.2. Courbes de calibration	9
6. Conclusions	11
1. Introduzione	13
2. Morfologia e isoterme di adsorbimento/desorbimento di N ₂	15
3. Proprietà di selettività delle IIP	16
4. Preparazione di elettrodi in pasta di carbonio	19
5. Caratterizzazione analitica	20
5.1. Ottimizzazione dei parametri di analisi	20
5.2. Curve di calibrazione	21
6. Conclusioni	23

1 Introduction

Le développement de capteurs pour la détermination de concentrations en éléments traces métalliques apparaît comme un besoin réel devant répondre à un certain nombre de contraintes majeures : (i) un suivi en temps réel avec une limite de détection faible; (ii) une possibilité de déploiement sur de grandes échelles temporelles et géographiques; (iii) un coût faible pour une surveillance étendue; et (iv) une manipulation facile par les utilisateurs. Ces moyens n'étant pas disponibles à l'heure actuelle, le WP4 du projet GEREMIA vise à développer une nouvelle génération de capteurs robustes, faciles à manipuler et à faible coût permettant une détermination *in situ* rapide, efficace et abordable des concentrations du cuivre en milieu marin.

Comme cela avait été décrit dans le livrable T2.5.1, l'association de polymères à empreintes ioniques avec une quantification basée sur une mesure par voltampérométrie différentielle pulsée (DPV) a été choisi pour la détection du cuivre en solution aqueuse¹. Pour cela les IIPs seront mélangés à une pâte de carbone pour obtenir un capteur permettant la détection de traces de cuivre (II) par voltamétrie différentielle pulsée (DPV), comme cela a déjà été décrit^{2,3} mais très peu mis à profit.

Dans le livrable précédent plusieurs tâches ont été décrites : la synthèse d'un ligand fonctionnalisé adapté à la reconnaissance du cuivre inspiré de la L-histidine (acide aminé complexant le cuivre (II) dans le corps humain⁴), la synthèse d'IIP du cuivre à base de MAH et la caractérisation de ces IIPs ainsi que l'étude des propriétés de reconnaissance des IIPs.

Les travaux décrit dans ce deuxième livrable comprennent plusieurs tâches :

- ✓ La caractérisation morphologique des IIP/NIPs synthétisés précédemment
- ✓ L'étude des propriétés de sélectivité de ces polymères
- ✓ La préparation d'électrodes à pâte de carbone avec les IIPs
- ✓ L'optimisation de la méthode électrochimique
- ✓ La caractérisation analytique des électrodes fabriquées

Enfin pour simplifier la lecture du document, les IIP/NIP 5 ont été renommés IIP-EDMA et NIP-EDMA alors que les IIP/NIP 6 ont été renommés IIP-MBA et NIP-MBA

2. Morphologie et Isothermes d'adsorption/désorption de N₂

Les propriétés morphologiques des IIP/NIP-MBA et IIP/NIP-EDMA ont été étudiées par analyse d'adsorption/désorption d'azote. La figure 1 et le tableau 1 montre les résultats de ces analyses, le couple IIP/NIP-EDMA présente des isothermes de type II, ce qui indique que ce sont des polymères macroporeux. De plus, le calcul de surface spécifique montre que les deux polymères présentent des valeurs proches, cela est confirmé par les images prises en microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 2).

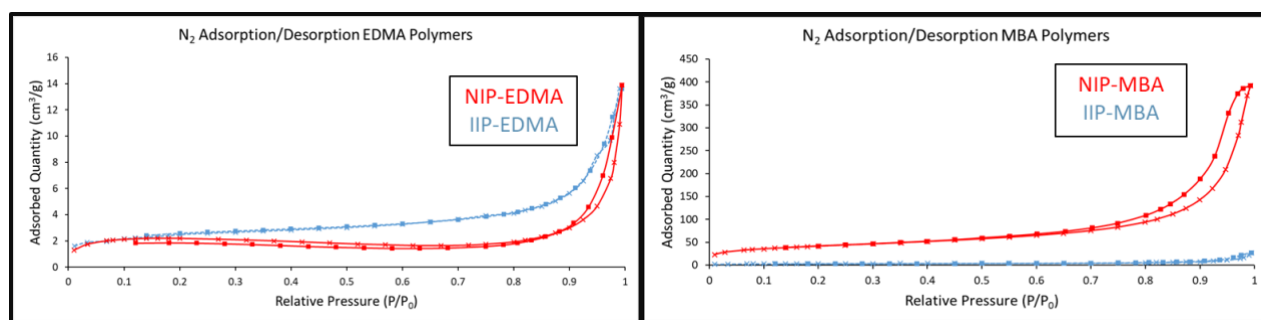


Figure 1. Adsorption/désorption d'azote de polymères à base d'EDMA (gauche) et MBA (droite)

Tableau 1. Surface Spécifique des polymères à base d'EDMA et MBA

	IIP-EDMA	NIP-EDMA	IIP-MBA	NIP-MBA
Surface spécifique (m ² /g)	8,33	7,62	11,99	144,67

Dans le cas du couple IIP/NIP-MBA, les deux polymères présentent des comportements différents : l'IIP-MBA a un isotherme de type II (macroporeux) avec une surface spécifique proche de celle des IIP/NIP-EDMA. Cependant pour le NIP-MBA, l'isotherme est de type IV (polymère mésoporeux) et présente donc une surface spécifique près de 20 fois supérieure. Cette différence texturale peut également être observée au MEB (figure 2). La différence de morphologie pourrait être expliquée par la présence de cuivre (II) dans le procédé de synthèse du polymère IIP-MBA. Cela peut avoir un impact sur l'adsorption du cuivre (II) et pourrait expliquer pourquoi dans les résultats présentés dans le livrable n. T2.5.1, l'IIP-MBA ne présentait pas d'effet d'empreinte.

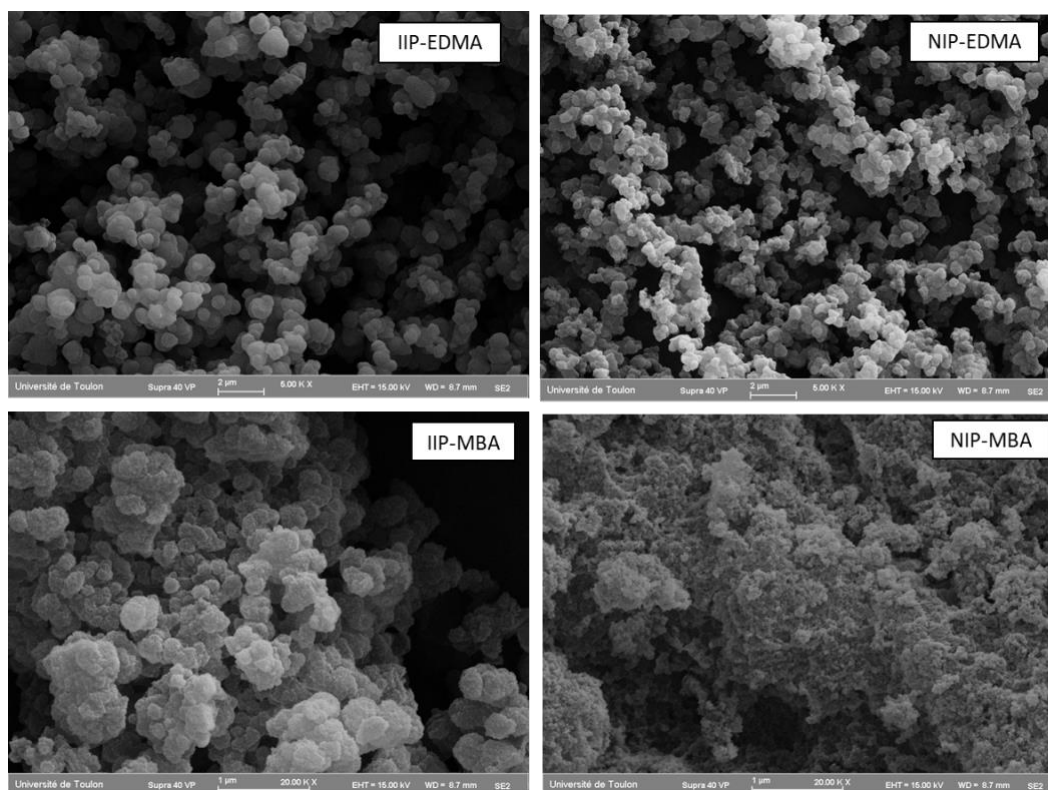


Figure 2. Images de microscopie électronique à balayage des différents polymères

3. Propriétés de sélectivité des IIPs

Suite aux résultats présentés dans le livrable T2.5.1 concernant les propriétés de rétention des IIP, les propriétés de sélectivité des polymères ont également été étudiées. Pour cela, les mesures ont été réalisées en mettant en contact 10 mg de polymère avec des solutions contenant du cuivre (II) et un ion interférent (fer (III), zinc (II) ou plomb (II)) à concentrations molaires égales ($\approx 16 \mu\text{mol/L}$), pendant 24 heures sous agitation orbitale. Puis la teneur en éléments métalliques restant en solution a été déterminée par ICP-OES.

La quantité de cuivre (II) ou d'interférent retenue par gramme de polymère, Q (mg/g), est déterminée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V$$

dans laquelle C_i est la concentration en cuivre initiale (en mg/L), C_e la concentration à l'équilibre (mg/L), V le volume de la solution de cuivre (L) et m la masse de polymère (g).

Pour évaluer la sélectivité, les coefficients de sélectivité k et k' peuvent être calculés :

$$k = \frac{K_D(\text{ion cible})}{K_D(\text{ion interférent})}$$

$$k' = \frac{k(\text{IIP})}{k(\text{NIP})}$$

Avec $K_D = Q_e/C_e$.

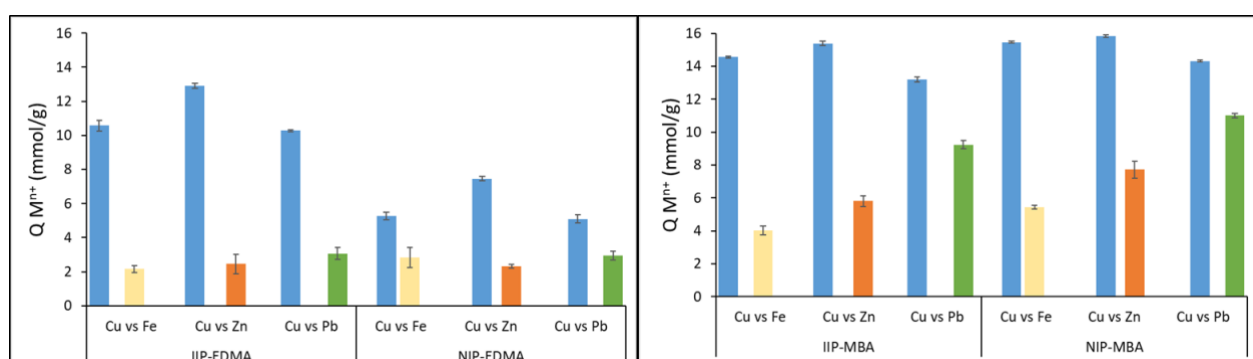


Figure 3. Etude de sélectivité par ICP-OES de l'IIP/NIP-EDMA (gauche) et IIP/NIP-MBA (droite)

L'étude de sélectivité (figure 3) pour les polymères de type EDMA montre qu'il y a un effet d'empreinte pour l'IIP-EDMA : la quantité de cuivre (II) retenue par gramme de polymère (Q) est plus importante dans le cas de l'IIP-EDMA alors que la quantité d'interférents retenue par gramme de polymère reste sensiblement la même pour le NIP-EDMA et pour l'IIP-EDMA. Cet effet d'empreinte est confirmé avec le calcul du coefficient de sélectivité k' (tableau 2), avec des valeurs >1 .

Tableau 2. Coefficients de sélectivités k et k' de l'IIP-EDMA pour les interférents Fer, Zinc et Plomb

	Cu vs Fe	Cu vs Zn	Cu vs Pb
k (IIP-EDMA)	12,6	25,8	15,1
k' (IIP-EDMA)	5,5	4,3	6,9

Au contraire, les résultats de sélectivité pour les polymères de type MBA montre qu'il n'y a pas d'effets d'empreintes. En effet, les quantités de cuivre (II) retenue par gramme de polymère

sont légèrement plus faibles pour l'IIP-MBA que pour le NIP-MBA et les quantités d'interférents retenues par gramme de polymère sont, elles, sensiblement égales pour l'IIP-MBA et NIP-MBA. L'absence d'effet d'empreinte est confirmé par le calcul des valeurs du coefficient de sélectivité k' , avec des valeurs <1 (tableau 3).

Tableau 3. Coefficients de sélectivité k et k' de l'IIP-MBA pour les interférents Fer, Zinc et Plomb

	Cu vs Fe	Cu vs Zn	Cu vs Pb
k (IIP-MBA)	31,5	57,6	4,0
k' (IIP-MBA)	0,6	0,5	0,9

Cependant, pour les quatre polymères, la seule présence de MAH semble apporter une sélectivité pour le cuivre, avec des coefficients de sélectivité k au moins supérieur à 2 (tableau 4). Pour confirmer cet effet positif, 2 polymères supplémentaires, sans MAH, ont été synthétisés : le polymère M8 à base de MBA et contenant 8% d'acrylamide (à la place du MAH) et le polymère D8 à base d'EDMA et contenant 8% méthacrylate de méthyle (à la place du MAH). Une étude de sélectivité a été menée avec ces deux polymères dans les mêmes conditions que celles présentées précédemment. Les coefficients de sélectivité k (Tableau 4) sont <1 pour le Fer et le Plomb indiquant que les polymères M8 et D8 ne sont pas sélectifs vis-à-vis du cuivre. Cela confirme l'hypothèse précédente : la présence de MAH dans les polymères semble bien conférer aux polymères une sélectivité pour le cuivre (II).

Tableau 4. Coefficients de sélectivité k des différents polymères pour les interférents Fer, Zinc et Plomb

	Cu vs Fe	Cu vs Zn	Cu vs Pb
k (IIP-MBA)	31,5	57,6	4,0
k (NIP-MBA)	52,1	105,7	4,3
k (M8)	0,1	4,8	0,3
k (IIP-EDMA)	12,6	25,8	15,1
k (NIP-EDMA)	2,3	6,0	2,2

k (D8)	≈ 0	75,8	0,5
----------	-------------	------	-----

Cependant étant donné l'effet d'empreinte présent uniquement pour le polymère IIP-EDMA, c'est celui qui a été choisi pour la modification d'électrodes à pâte de carbone.

4. Préparation d'électrodes à pâte de carbone

Le procédé d'élaboration des électrodes à pâte de carbone est composé de trois étapes : Mélange des particules de polymères avec une pâte de carbone, jusqu'à homogénéisation de la pâte ; Remplissage de l'électrode avec la pâte de carbone obtenue ; Polissage manuel pour obtenir une surface homogène. L'électrode est ensuite rincée avec de l'eau ultrapure. La figure 4 montre quelques étapes de la préparation de ces électrodes.

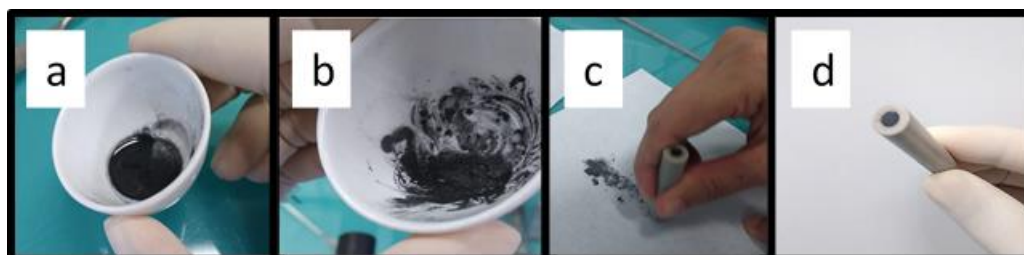


Figure 4 : Préparation d'électrodes de pâte de carbone (homogénéisation a) ;b)) puis polissage de l'électrode (c) et d))

Dans le cadre du livrable T2.5.2, deux électrodes ont été préparés : une électrode à base d'IIP-EDMA et une électrode à base de NIP-EDMA. Dans les deux cas, la pâte de carbone modifiée était composée de 90% d'une pâte de carbone disponible commercialement chez Basinc et de 10% de particules de polymères (IIP ou NIP-EDMA).

5. Caractérisation analytique

Afin de déterminer la concentration de cuivre (II) dans l'eau avec les électrodes préparées selon le protocole présenté en partie 4, il a d'abord fallu choisir une méthode d'analyse, pour cela la voltampérométrie différentielle pulsée avec pré-accumulation électrochimique a été utilisée.

Les différents paramètres de cette méthode d'analyse ont été optimisés puis le capteur a été appliqué pour la détection de cuivre (II) en solution aqueuse.

5.1. Optimisation des paramètres d'analyse

Une solution contenant $6 \cdot 10^{-6}$ M de cuivre (II) a été utilisée pour l'optimisation de la méthode. Le but de l'optimisation étant de maximiser l'intensité du pic du cuivre (II). Les premiers paramètres optimisés concernent l'étape de pré-accumulation électrochimique. Le temps d'accumulation est fixé à 180s. L'intensité du signal est maximale pour une vitesse d'agitation de 300 rpm et un potentiel d'accumulation de -0,6V (figure 5; tableau 6).

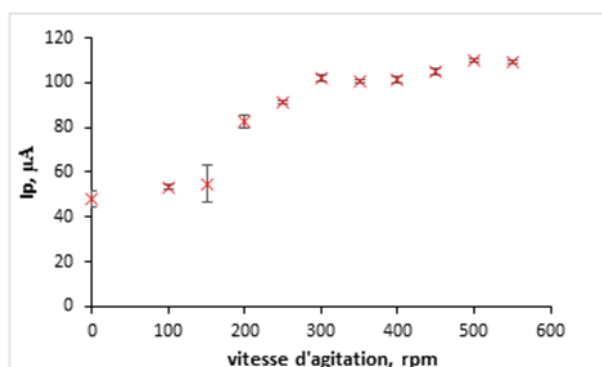


Figure 5. Influence de la vitesse d'agitation sur l'intensité du pic du cuivre (II)

Tableau 6. Influence du potentiel de pré-accumulation sur l'intensité du pic du cuivre (II)

E(V)	-0.90	-0.80	-0.70	-0.60	-0.50	-0.40	-0.30
Ip(µA), n=3	127.90	136.60	142.80	147.70	123.57	90.44	10.19

Ensuite les paramètres liés à la mesure par voltampérométrie différentielle pulsée ont été optimisés, à savoir l'intensité du pas de potentiel (S_H), la largeur du pas de potentiel (S_T), l'intensité de la pulsation (P_H) et la largeur de la pulsation (P_W).

Tableau 6 : Effet de S_T sur l'intensité du signal

S_T (ms)	100	250	500	600	750	1000
I_p , μA	136,1	147,3	150,3	151,3	136,4	131,7

. Tableau 7 : Effet de S_H sur l'intensité du signal

S_H , mV	5.00	10.00	12.00	15.00	25.00
I_p (μA)	79,2	112,9	114,3	119,4	133,7

Tableau 8 : Effet de P_H sur l'intensité du signal

P_H , mV	75	120	150.00	180.00
I_p (μA)	47,4	113,0	119,7	128,4

Tableau 9 : Effet de P_w sur l'intensité du signal

P_w , ms	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	10.00	20.00
I_p (μA)	83,4	118,9	104,4	108,2	105,4	91,1	62,3

D'après l'étude menée, les paramètres optimisés sont $S_T = 600$ ms ; $S_H = 25$ mV ; $P_H = 180$ mV et $P_w = 2$ ms. Ces paramètres optimisés sont ceux utilisés pour les courbes de calibration établies dans la section 5.2.

5.2. Courbes de calibration

Deux courbes de calibration ont ensuite été établies pour des concentrations comprises entre 0,25 et 1,25 μM pour l'électrode modifiée avec IIP-EDMA (figure 6) et NIP-EDMA (figure 7). En choisissant un niveau de confiance de 95%, la limite de détection (LOD) peut être calculée selon la formule : $LOD = 3,3 \times (\sigma/S)$, où σ correspond à l'erreur type de la régression linéaire et S la pente de la droite.

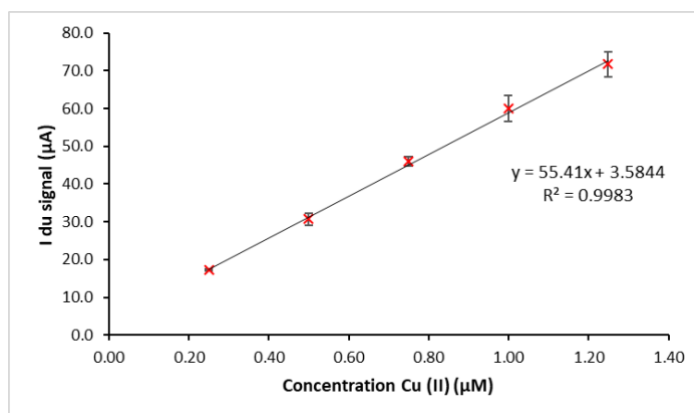


Figure 6. Courbe de calibration de l'électrode modifiée avec IIP-EDMA

Pour l'électrode IIP-EDMA, l'équation de régression linéaire obtenue est $I = 55,41 \times [\text{Cu(II)}] + 3,6$; $R^2 = 0,998$ et une erreur-type = 1,05. La LOD est donc obtenue est d'environ 0,06 μM.

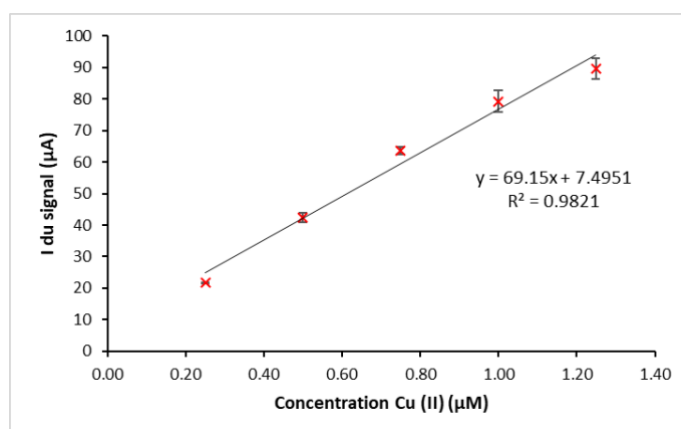


Figure 7. Courbe de calibration de l'électrode modifiée avec NIP-EDMA

Pour l'électrode NIP-EDMA, l'équation est $I = 69,15 \times [\text{Cu(II)}] + 7,5$; $R^2 = 0,9821$ et erreur type = 4,26. La LOD obtenue est donc d'environ 0,20 μM.

Ces résultats mettent en évidence l'effet d'empreinte et la meilleure capacité de rétention du cuivre (II) de l'IIP-EDMA par rapport au NIP-EDMA.

En outre, l'utilisation d'IIP pour la modification d'une pâte de carbone est une méthode simple et efficace pour obtenir un capteur avec une limite de détection faible, permettant la détection de traces de cuivre (II) en milieu aqueux et possédant des cavités empreintes permettant la rétention sélective du cuivre (II).

6. Conclusions

Deux polymères à empreintes ioniques du cuivre (II) ont pu être synthétisés et caractérisés. Ils présentent tous les deux des capacités d'adsorption du cuivre permettant d'envisager leur utilisation dans des capteurs du cuivre en milieu marin. Cependant, le polymère à base d'EDMA présente un effet d'empreinte (et donc une sélectivité plus importante vis-à-vis du cuivre (II)) qui le rend intéressant en tant qu'additif dans des électrodes à pâte de carbone pour une reconnaissance sélective de traces de cuivre (II) en milieu marin.

Pour s'assurer que cette sélectivité est conservée quand l'IIP est incorporé dans le capteur, deux électrodes à pâte de carbone modifiées avec l'IIP-EDMA et avec le NIP-EDMA ont été préparées. L'électrode à pâte de carbone modifiée avec l'IIP-EDMA a montré une limite de détection environ 3 fois plus basse que celle modifiée avec le NIP-EDMA, ce qui permet de confirmer l'effet d'empreinte lorsque l'IIP est incorporé dans la pâte de carbone.

L'utilisation de ces polymères en tant qu'élément de reconnaissance sélective dans des capteurs électrochimiques a bien permis de produire un capteur sélectif pour la détection de cuivre en milieu marin répondant aux différents besoins énoncés en introduction, à savoir : des capteurs robustes, à faible coût permettant une détermination *in situ* rapide, efficace et abordable.

Références

- (1) Ijeri, V. S.; Srivastava, A. K. Voltammetric Determination of Copper at Chemically Modified Electrodes Based on Crown Ethers. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 367 (4), 373–377. <https://doi.org/10.1007/s002160000411>.
- (2) Zhihua, W.; Xiaole, L.; Jianming, Y.; Yaxin, Q.; Xiaoquan, L. Copper(II) Determination by Using Carbon Paste Electrode Modified with Molecularly Imprinted Polymer. *Electrochimica Acta* **2011**, 58, 750–756. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.034>.
- (3) Ashkenani, H.; Taher, M. A. Selective Voltammetric Determination of Cu(II) Based on Multiwalled Carbon Nanotube and Nano-Porous Cu-Ion Imprinted Polymer. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 683, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.010>.
- (4) Deschamps, P.; Kulkarni, P. P.; Gautam-Basak, M.; Sarkar, B. The Saga of Copper(II)-l-Histidine. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 15.

1. Introduzione

Lo sviluppo di sensori per la determinazione delle concentrazioni di metalli in tracce sembra essere un bisogno reale che deve soddisfare una serie di vincoli importanti: (i) monitoraggio in tempo reale con un basso limite di rilevamento; (ii) possibilità di distribuzione su grandi scale temporali e geografiche; (iii) basso costo per un monitoraggio esteso; e (iv) facile gestione da parte degli utenti. Poiché questi non sono attualmente disponibili, la componente T2 del progetto GEREMIA mira a sviluppare una nuova generazione di sensori robusti, facili da maneggiare e a basso costo per una rapida, efficiente e conveniente determinazione in situ delle concentrazioni di rame nell'ambiente marino.

Come descritto nel prodotto T2.5.1, la combinazione di polimeri a stampa ionica con la quantificazione basata sulla misurazione della voltammetria differenziale a impulsi (DPV) è stata scelta per il rilevamento del rame in soluzione acquosa¹. A questo scopo, le IIP saranno mescolate con una pasta di carbonio per ottenere un sensore che permetta la rilevazione di tracce di rame (II) mediante voltammetria differenziale a impulsi (DPV), come è già stato descritto^{2,3} ma molto poco utilizzato.

Nel precedente deliverable sono stati descritti diversi compiti: la sintesi di un ligando funzionalizzato adattato al riconoscimento del rame ispirato alla L-istidina (aminoacido che complessa il rame (II) nel corpo umano⁴), la sintesi di IIPs di rame basati su MAH e la caratterizzazione di questi IIPs così come lo studio delle proprietà di riconoscimento degli IIPs

Il lavoro descritto in questo secondo prodotto include diversi compiti:

- Caratterizzazione morfologica degli IIPs/NIPs precedentemente sintetizzati
- Lo studio delle proprietà di selettività di questi polimeri
- Preparazione di elettrodi in pasta di carbonio con gli IIP
- Ottimizzazione del metodo elettrochimico
- Caratterizzazione analitica degli elettrodi fabbricati

Infine, per semplificare la lettura del documento, gli IIP/NIP 5 sono stati rinominati IIP-EDMA e NIP-EDMA mentre gli IIP/NIP 6 sono stati rinominati IIP-MBA e NIP-MBA.

2. Morfologia e isoterme di adsorbimento/desorbimento di N₂

Le proprietà morfologiche di IIP/NIP-MBA e IIP/NIP-EDMA sono state studiate mediante analisi di adsorbimento/desorbimento di azoto. La figura 1 e la tabella 1 mostrano i risultati di queste analisi. La coppia IIP/NIP-EDMA presenta isoterme di tipo II, il che indica che si tratta di polimeri macroporosi. Inoltre, il calcolo della superficie specifica mostra che i due polimeri presentano valori vicini, il che è confermato dalle immagini prese dalla microscopia elettronica a scansione (SEM) (Figura 2).

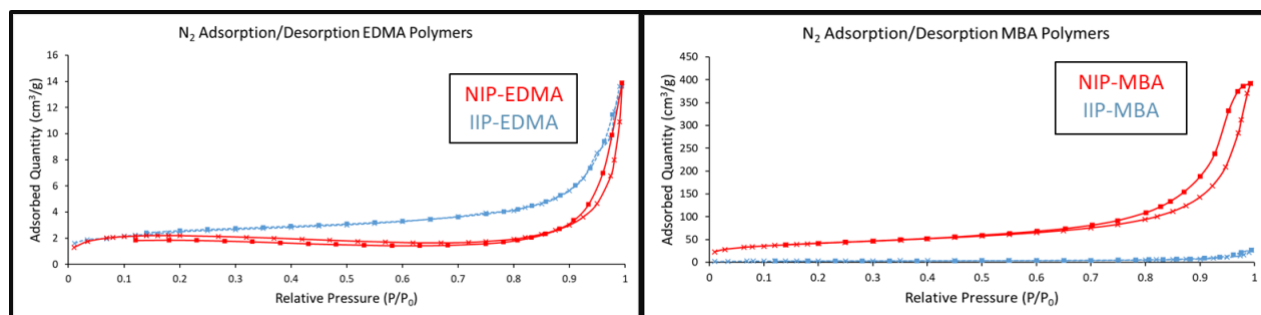


Figura 1. Adsorbimento/desorbimento dell'azoto di polimeri a base di EDMA (sinistra) e MBA (destra)

Tabella 1. Superficie specifica dei polimeri a base di EDMA e MBA

	IIP-EDMA	NIP-EDMA	IIP-MBA	NIP-MBA
Superficie specifica (m ² /g)	8,33	7,62	11,99	144,67

Nel caso della coppia IIP/NIP-MBA, i due polimeri mostrano comportamenti diversi: IIP-MBA ha un'isoterma di tipo II (macroporosa) con una superficie specifica vicina a quella di IIP/NIP-EDMA. Tuttavia, per NIP-MBA, l'isoterma è di tipo IV (polimero mesoporoso) e quindi ha una superficie specifica quasi 20 volte maggiore. Questa differenza testuale può essere osservata anche al SEM (Figura 2). La differenza di morfologia potrebbe essere spiegata dalla presenza di rame (II)

nel processo di sintesi del polimero IIP-MBA. Questo può avere un impatto sull'adsorbimento del rame (II) e potrebbe spiegare perché nei risultati presentati nel prodotto n. T2.5.1, l'IIP-MBA non ha mostrato un effetto di impronta.

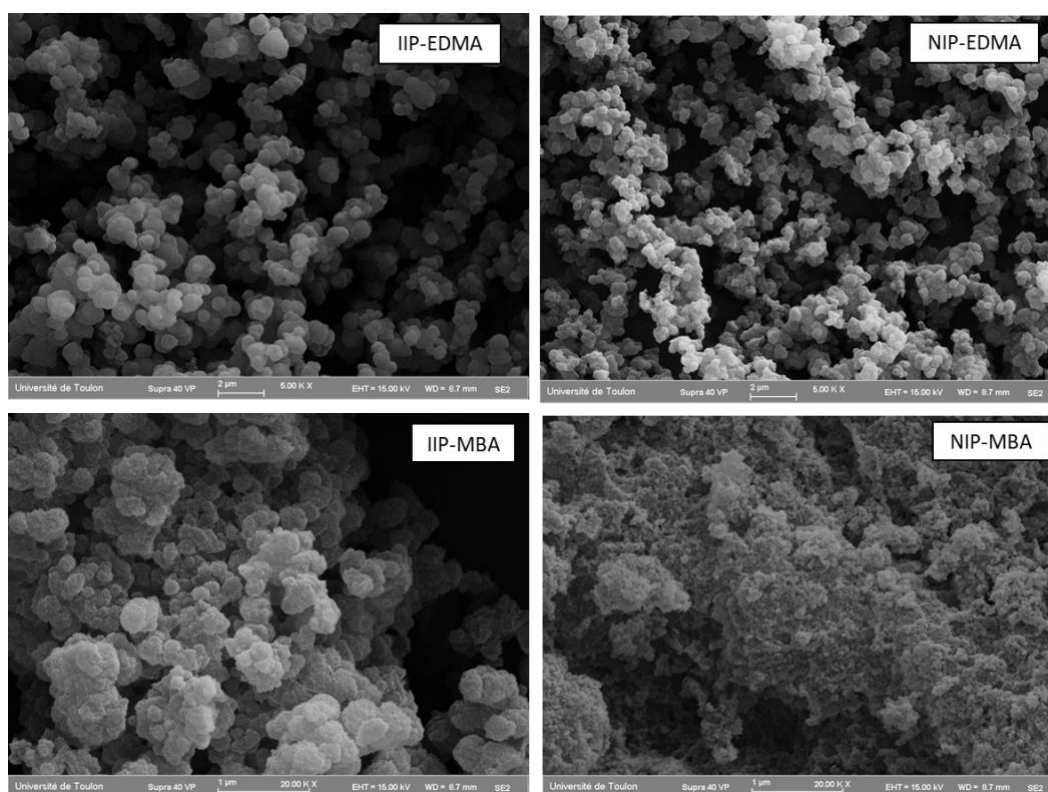


Figura 2: Immagini al microscopio elettronico a scansione di diversi polimeri

3. Proprietà di selettività delle IIP

Seguendo i risultati presentati nel prodotto T2.5.1 riguardanti le proprietà di ritenzione del PII, sono state studiate anche le proprietà di selettività dei polimeri. A questo scopo, le misure sono state eseguite contattando 10 mg di polimero con soluzioni contenenti rame (II) e uno ione interferente (ferro (III), zinco (II) o piombo (II)) a concentrazioni molari uguali ($\approx 16 \mu\text{mol/L}$), per 24 ore sotto agitazione orbitale. Poi il contenuto dei restanti elementi metallici in soluzione è stato determinato da ICP-OES.

La quantità di rame (II) o interferente trattenuta per grammo di polimero, Q (mg/g), è determinata dalla seguente relazione:

$$Q = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V$$

dove C_i è la concentrazione iniziale di rame (mg/L), C_e è la concentrazione di equilibrio (mg/L), V è il volume della soluzione di rame (L) e m è la massa del polimero (g).

Per valutare la selettività, i coefficienti di selettività k e k' possono essere calcolati:

$$k = \frac{K_D(\text{ion cible})}{K_D(\text{ion interférent})}$$

$$k' = \frac{k(IIP)}{k(NIP)}$$

Con $K_D = Q_e/C_e$.

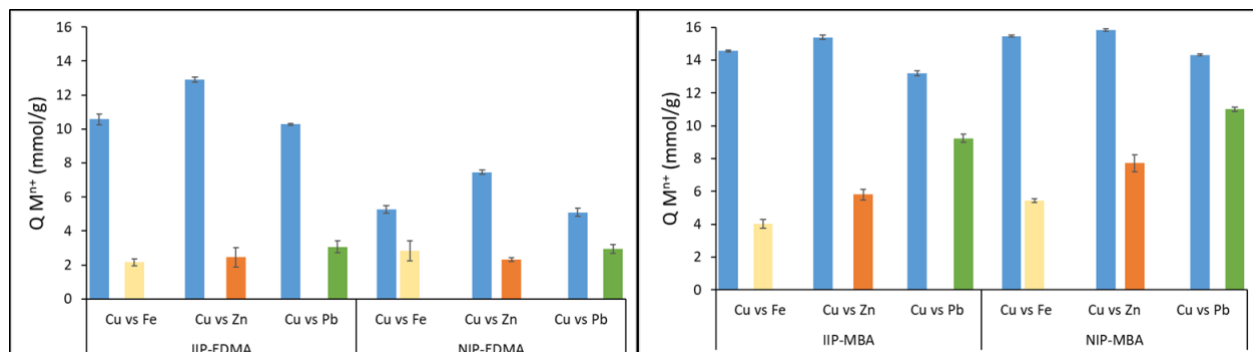


Figura 3: studio di selettività ICP-OES di IIP/NIP-EDMA (sinistra) e IIP/NIP-MBA (destra)

Lo studio di selettività (Figura 3) per i polimeri di tipo EDMA mostra che c'è un effetto impronta per IIP-EDMA: la quantità di rame (II) trattenuta per grammo di polimero (Q) è maggiore nel caso di IIP-EDMA, mentre la quantità di interferenti trattenuta per grammo di polimero rimane più o meno la stessa per NIP-EDMA e per IIP-EDMA. Questo effetto di imprinting è confermato dal calcolo del coefficiente di selettività k' (Tabella 2), con valori >1 .

Tabella 2. Coefficienti di selettività k e k' del IIP-EDMA per gli interferenti Ferro, Zinco e Piombo

	Cu vs Fe	Cu vs Zn	Cu vs Pb
k (IIP-EDMA)	12,6	25,8	15,1
k' (IIP-EDMA)	5,5	4,3	6,9

Al contrario, i risultati di selettività per i polimeri di tipo MBA mostrano che non ci sono effetti di fingerprinting. Infatti, le quantità di rame (II) trattenute per grammo di polimero sono leggermente inferiori per IIP-MBA che per NIP-MBA e le quantità di interferenti trattenute per grammo di polimero sono circa uguali per IIP-MBA e NIP-MBA. L'assenza di un effetto di impronta è confermata dal calcolo dei valori del coefficiente di selettività k' , con valori <1 (tabella 3).

Tabella 3. Coefficienti di selettività k e k' del IIP-MBA per gli interferenti Ferro, Zinco e Piombo

	Cu vs Fe	Cu vs Zn	Cu vs Pb
k (IIP-MBA)	31,5	57,6	4,0
k' (IIP-MBA)	0,6	0,5	0,9

Tuttavia, per tutti e quattro i polimeri, la presenza di MAH da solo sembra fornire selettività per il rame, con coefficienti di selettività k almeno superiori a 2 (Tabella 4). Per confermare questo effetto positivo, sono stati sintetizzati altri 2 polimeri senza MAH: il polimero M8 a base di MBA contenente l'8% di acrilammide (invece di MAH) e il polimero D8 a base di EDMA contenente l'8% di metacrilato di metile (invece di MAH). Uno studio di selettività è stato effettuato con questi due polimeri nelle stesse condizioni presentate in precedenza. I coefficienti di selettività k (Tabella 4) sono <1 per il ferro e il piombo e indicano che i polimeri M8 e D8 non sono selettivi verso il rame. Questo conferma l'ipotesi precedente: la presenza di MAH nei polimeri sembra conferire selettività per il rame (II) ai polimeri.

Tabella 4. Coefficienti di selettività k dei diversi polimeri per gli interferenti Ferro, Zinco e Piombo

	Cu vs Fe	Cu vs Zn	Cu vs Pb
k (IIP-MBA)	31,5	57,6	4,0
k (NIP-MBA)	52,1	105,7	4,3
k (M8)	0,1	4,8	0,3
k (IIP-EDMA)	12,6	25,8	15,1
k (NIP-EDMA)	2,3	6,0	2,2
k (D8)	≈ 0	75,8	0,5

Tuttavia, dato l'effetto impronta presente solo per il polimero IIP-EDMA, questo è stato scelto per la modifica degli elettrodi in pasta di carbonio.

4. Preparazione di elettrodi in pasta di carbonio

Il processo di fabbricazione degli elettrodi in pasta di carbonio consiste in tre fasi: 1) miscelazione delle particelle di polimero con una pasta di carbonio fino a che la pasta non sia omogeneizzata; 2) riempimento dell'elettrodo con la pasta di carbonio ottenuta; 3) lucidatura manuale per ottenere una superficie omogenea. L'elettrodo viene poi sciacquato con acqua ultrapura. La figura 4 mostra alcune fasi della preparazione di questi elettrodi.

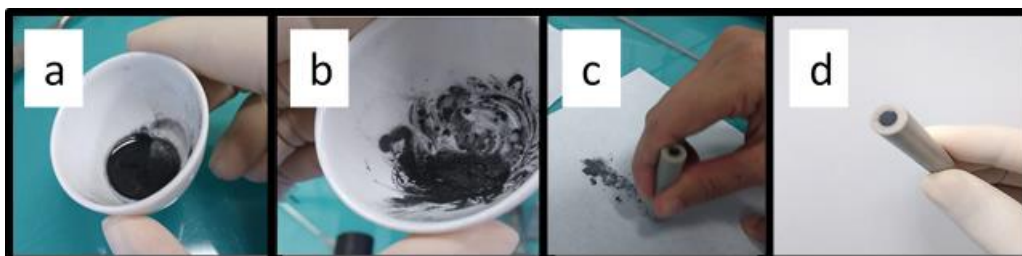


Figura 4. Preparazione degli elettrodi in pasta di carbonio (omogeneizzazione (a); (b)) e poi lucidatura dell'elettrodo (c) e (d))

Nel prodotto T2.5.2, sono stati preparati due elettrodi: un elettrodo basato su IIP-EDMA e un elettrodo basato su NIP-EDMA. In entrambi i casi, la pasta di carbonio modificata era composta

dal 90% di una pasta di carbonio disponibile in commercio da Basinc e dal 10% di particelle di polimero (IIP o NIP-EDMA).

5. Caratterizzazione analitica

Per determinare la concentrazione di rame (II) nell'acqua con gli elettrodi preparati secondo il protocollo presentato nella parte 4, è stato necessario innanzitutto scegliere un metodo di analisi, per cui è stata utilizzata la voltammetria differenziale pulsata con pre-accumulo elettrochimico.

I diversi parametri di questo metodo di analisi sono stati ottimizzati e poi il sensore è stato applicato per la rilevazione del rame (II) in soluzione acquosa.

5.1. Ottimizzazione dei parametri di analisi

Una soluzione contenente $6,10^{-6}$ M di rame (II) è stata utilizzata per l'ottimizzazione del metodo. L'obiettivo dell'ottimizzazione era di massimizzare l'intensità del picco del rame (II). I primi parametri ottimizzati riguardano la fase di pre-accumulo elettrochimico. Il tempo di accumulo è fissato a 180s. L'intensità del segnale è massima per una velocità di agitazione di 300 rpm e un potenziale di accumulo di -0.6V (Figura 5; Tabella 6).

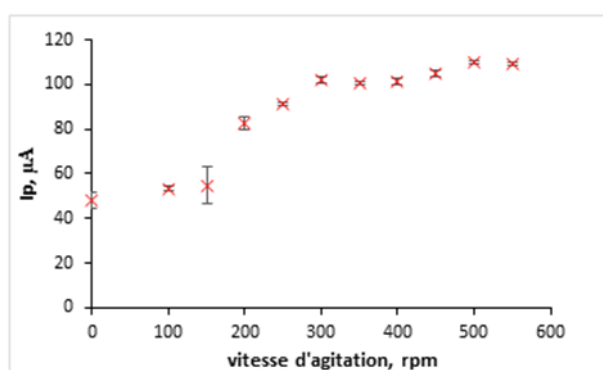


Figura 5: Influenza della velocità di agitazione sull'intensità del picco del rame (II)

Tabella 6. Influenza del potenziale di pre-accumulo sull'intensità del picco del rame (II)

E(V)	-0.90	-0.80	-0.70	-0.60	-0.50	-0.40	-0.30
Ip(μA), n=3	127.90	136.60	142.80	147.70	123.57	90.44	10.19

Successivamente, sono stati ottimizzati i parametri relativi alla misurazione della voltammetria differenziale a impulsi, cioè la dimensione del passo del potenziale (S_H), la larghezza del passo del potenziale (S_T), la dimensione dell'impulso (P_H) e la larghezza dell'impulso (P_W).

Tabella 6: Effetto della S_T sulla potenza del segnale

S_T (ms)	100	250	500	600	750	1000
I_p , μA	136,1	147,3	150,3	151,3	136,4	131,7

Tabella 7: Effetto di S_H sulla potenza del segnale

S_H , mV	5.00	10.00	12.00	15.00	25.00
I_p (μA)	79,2	112,9	114,3	119,4	133,7

Tabella 8: Effetto di P_H sulla potenza del segnale

P_H , mV	75	120	150.00	180.00
I_p (μA)	47,4	113,0	119,7	128,4

Tabella 9: Effetto del P_W sulla potenza del segnale

P_W , ms	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	10.00	20.00
I_p (μA)	83,4	118,9	104,4	108,2	105,4	91,1	62,3

Secondo lo studio, i parametri ottimizzati sono $S_T = 600$ ms ; $S_H = 25$ mV ; $P_H = 180$ mV et $P_W = 2$ ms. Questi parametri ottimizzati sono quelli utilizzati per le curve di calibrazione stabilite nella sezione 5.2.

5.2. Curve di calibrazione

Sono state quindi stabilite due curve di calibrazione per concentrazioni comprese tra 0,25 e 1,25 μM per l'elettrodo modificato con IIP-EDMA (Figura 6) e NIP-EDMA (Figura 7). Scegliendo un livello di confidenza del 95%, il limite di rilevazione (LOD) può essere calcolato secondo la

formula: $LOD = 3,3 \times (\sigma/S)$, dove σ è l'errore standard della regressione lineare e S è la pendenza della linea.

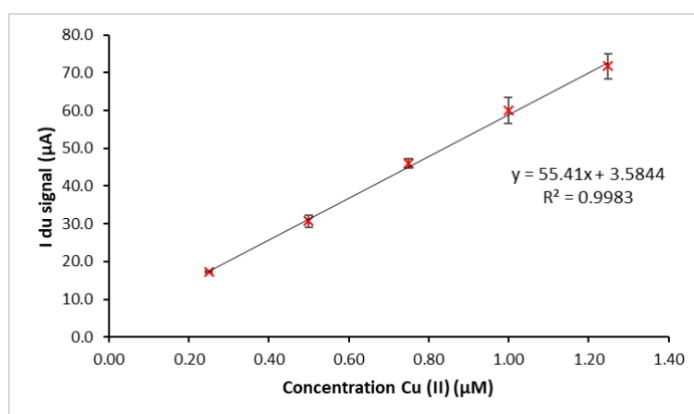


Figura 6. Curva di calibrazione dell'elettrodo modificato con IIP-EDMA

Per l'elettrodo IIP-EDMA, l'equazione di regressione lineare ottenuta è $I = 55,41 \times [Cu(II)] + 3,6$; $R^2 = 0,998$ e un errore standard = 1,05. Il LOD è quindi ottenuto per essere circa 0,06 µM.

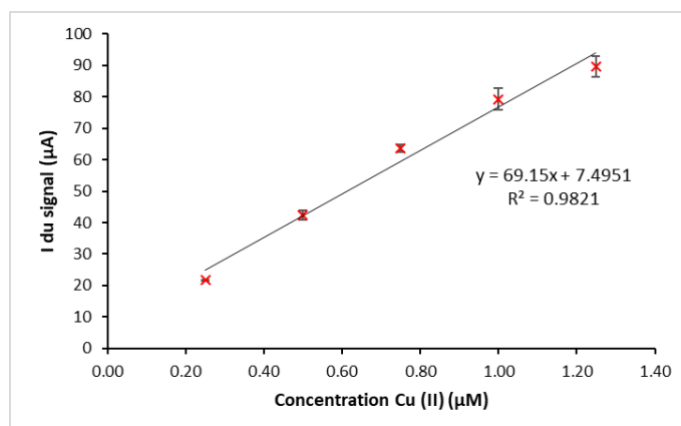


Figura 7. Curva di calibrazione dell'elettrodo modificato con NIP-EDMA

Per l'elettrodo NIP-EDMA, l'equazione è $I = 69,15 \times [Cu(II)] + 7,5$; $R^2 = 0,9821$ ed errore standard = 4,26. Il LOD ottenuto è quindi circa 0,20 µM.

Questi risultati evidenziano l'effetto di imprinting e la migliore capacità di ritenzione del rame (II) di IIP-EDMA rispetto a NIP-EDMA.

Inoltre, l'uso di IIP per la modifica di una pasta di carbonio è un metodo semplice ed efficace per ottenere un sensore con un basso limite di rilevamento, permettendo il rilevamento di tracce di rame (II) in un mezzo acquoso e avendo cavità impresse che permettono la ritenzione selettiva di rame (II).

6. Conclusioni

Sono stati sintetizzati e caratterizzati due polimeri con stampa ionica di rame (II). Entrambi hanno capacità di adsorbimento del rame che permettono di considerare il loro uso in sensori di rame nell'ambiente marino. Tuttavia, il polimero a base di EDMA ha un effetto di impronta (e quindi una maggiore selettività verso il rame (II)) che lo rende interessante come additivo in elettrodi di pasta di carbonio per il riconoscimento selettivo di tracce di rame (II) nell'ambiente marino.

Per garantire che questa selettività sia mantenuta quando l'IIP è incorporato nel sensore, sono stati preparati due elettrodi di pasta di carbonio modificati con IIP-EDMA e con NIP-EDMA. L'elettrodo in pasta di carbonio modificato con IIP-EDMA ha mostrato un limite di rilevamento circa 3 volte inferiore a quello modificato con NIP-EDMA, confermando così l'effetto fingerprinting quando IIP è incorporato nella pasta di carbonio.

L'uso di questi polimeri come elemento di riconoscimento selettivo nei sensori elettrochimici ha permesso la produzione di un sensore selettivo per il rilevamento del rame nell'ambiente marino che soddisfa le diverse esigenze indicate nell'introduzione, ovvero: sensori robusti e a basso costo che permettono una determinazione in situ rapida, efficiente ed economica.

Références

- (1) Ijeri, V. S.; Srivastava, A. K. Voltammetric Determination of Copper at Chemically Modified Electrodes Based on Crown Ethers. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 367 (4), 373–377. <https://doi.org/10.1007/s002160000411>.
- (2) Zhihua, W.; Xiaole, L.; Jianming, Y.; Yaxin, Q.; Xiaoquan, L. Copper(II) Determination by Using Carbon Paste Electrode Modified with Molecularly Imprinted Polymer. *Electrochimica Acta* **2011**, 58, 750–756. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.034>.
- (3) Ashkenani, H.; Taher, M. A. Selective Voltammetric Determination of Cu(II) Based on Multiwalled Carbon Nanotube and Nano-Porous Cu-Ion Imprinted Polymer. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 683, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.010>.
- (4) Deschamps, P.; Kulkarni, P. P.; Gautam-Basak, M.; Sarkar, B. The Saga of Copper(II)-l-Histidine. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 15.