

UNIVERSITETI I PRISHTINËS “HASAN PRISHTINA”
FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKE NATYRORE
DEPARTAMENTI I KIMISË
PROGRAMI: KIMI ANALITIKE ME MJEDIS



Punim i diplomës MASTER
“Zhvillimi i sensorit elektrokimik për përcaktimin e
5-hidroksimetilfurfuralit në mostra reale”

Mentori:

Prof. Dr. Ass. Liridon Berisha

Kandidatja:

Lirika Humolli

Prishtinë, 2023

ABSTRAKT

Produkti i reaksionit Maillard, 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) formohet në kushte acidike nga dehidratimi i sheqernave në ushqime gjatë ngrohjes dhe ruajtjes. HMF është gjetur në ushqime natyrale dhe të përpunuara si mjaltë, biskota, shurupe terapeutikë, reçel, në paste domate, qumësht, në pije joalkoolike etj. Për shkak të efekteve të dëmshme që ka në shëndetin e njeriut, niveli i përqendrimit të HMF është vendosur si parametër i kontrollit të cilësisë. Përqendrimet e HMF-së në mjaltin e freskët mund të arrijnë deri në 15 mg HMF/kg, por ato zakonisht luhaten nga 0,06-0,20 mg HMF/kg, Codex Alimentarius i Organizatës Botërore të Shëndetësisë (OBSH) dhe Direktiva e Bashkimit Evropian (BE) 110/2001) kanë përcaktuar një nivel maksimal të sasisë së HMF-së në mjaltë të trajtuar me nxehtësi (40 mg HMF/kg) mbi të cilin fillon cilësia e mjaltit të përkeqësohet, 80 mg/kg për mjaltin që vjen nga vendet ose rajonet me temperatura tropikale, 15 mg/kg për mjaltin me nivel të ulët enzimatik (8-3 Njësi Schade). Përqendrimi i HMF-së i lartë ka efekte negative në shëndetin e njeriut, si efekte gjenotoksike, mutagjene, kancerogjene, dëmtuese të ADN-së, organotoksike dhe frenuese të enzimave, mutageniteti, aberacionet kromozomale dhe kancerogjeniteti ndaj njerëzve dhe kafshëve. Niveli i përqendrimit të HMF-së nuk është vetëm një tregues i freskësisë së mjaltit, por edhe i kohëzgjatjes dhe kushteve të ruajtjes.

Janë zhvilluar metoda të ndryshme për përcaktimin e HMF-së në ushqime të ndryshme, duke përfshirë elektroforezën kapilare me rrjet të diodave si detektorë, metoda kromatografike etj. Të metat e procedurave ekzistuese përfshijnë koston e kimikateve që përdoren dhe substanca jo miqësore me mjedisin si tretës (për shembull, metanol në rastin e HPLC) ose reagjentë, të cilët kanë një ndikim të rëndësishëm në mjedis ose shëndetin e njeriut. Disavantazhe tjera janë edhe nevoja për paratrajtim të mostrës e cila ndikon edhe në kohëzgjatjen e analizës dhe kërkon personel të specializuar në përdorimin e këtyre metodave. Qasja elektrokimike ka potencial të rëndësishëm për shkak të avantazheve të ndryshme, duke përfshirë zbulimin e shpejtë dhe të lehtë, ndjeshmërinë e lartë, koston e ulët dhe miqësorë me mjedisin. Metoda voltametrike e ndjeshme dhe selektive duke përdorur elektrodën e karbonit të qelqëzuar të modifikuar me grafen karboksilik dhe nikel tregoi një performancë të lartë në përcaktimin e HMF-së. Në këtë hulumtim është studiuar efekti katalitik i nikelit (II/III) në oksidimin e HMF-së duke modifikuar grafenin karboksilik me nanogrimca të nikelit (GCOONi). Një efekt i tillë mundëson zbulimin e HMF-së duke përdorur GrCOONi si një modifikues sipërfaqësor të elektrodës së karbonit të

qelqëzuar duke oksiduar elektrokimikisht jonet Ni (II) në Ni (III) në një mjedis alkaline. Jonet Ni (III) përmirësojnë aktivizimin e sipërfaqes së nikelit duke siguruar d-orbitale të përshtatshme në elektroda unike të bazuara në karbon të qelqëzuar për matjen e HMF-së. Përdorimi i një sensori elektrokimik me grafen karboksilik dhe nanogrimca të nikelit për përcaktimin e 5-hidroksimetilfurfuralit është më e shpejtë se metodat tradicionale të analizës. Sensorët elektrokimikë janë të njohur për kohën e tyre të shkurtër të reagimit ndaj ndryshimeve kimike. Kjo do t'u mundësojë përdoruesve të marrin rezultate të shpejta dhe të rregullta për përmbajtjen e 5-hidroksimetilfurfuralit në mostrat reale. Ndryshe nga metodat tradicionale të analizës, një sensor elektrokimik do të sigurojë një mjet me kosto efektive për përcaktimin e 5-hidroksimetilfurfural (HMF). Sensorët elektrokimikë janë relativisht të thjeshtë për t'u prodhuar dhe mirëmbajtur në krahasim me teknikat e specializuara laboratorike. Kjo do të ulë koston e analizave dhe do ta bëjë metodën më të qasshme për shumë laboratorë në industri.

Për zbulimin elektrokimik të 5-hidroksimetilfurfuralit metodë kryesore ka qenë metoda voltametrike, përkatësisht dy teknikat e saj: voltametria ciklike (CV) dhe amperometria hidrodinamike. Matje me anë të këtyre teknikave janë realizuar me potenciostat/galvanostat PalmSens (Houten, Hollandë), i cili lidhet me kompjuter dhe kontrollohet nga softveri përkatës PsTrace 4.6. Të gjitha matjet janë realizuar në celulë me tri elektroda, ku si elektrodë e punës, ka shërbyer elektroda me karbon të qelqëzuar (GCE), si elektrodë ndihmëse teli i platinës ose inoksi dhe si elektrodë referente, elektroda argjend, klorur argjendi (Ag/AgCl). Për ndërtimin e sensorit së pari është gatitur modifikuesi me grafen karboksilik me nanogrimca të nikelit, duke përzier 0.50mL grafen karboksilik GCOOH 1mg/mL, 1.0 mL pufër BRB pH=7 dhe 2.0 mL NiCl₂* 6H₂O 0.1M. Pas largimit të supernatantit mbetja e grafenit karboksilik me nikel thahet dhe është e gatshme për përgatitjen e tretësirës për modifikim të elektrodës. Përgatitet tretësira e grafenit karboksilik-Ni (GCOONi) me përqendrim 1mg/mL në N-N dimetilformamidë DMF, tretësira vendoset në banjo ultrasonike për 2 orë dhe pastaj është e gatshme për pikosje të elektrodës.

Matjet FTIR janë kryer për të verifikuar praninë e grupeve funksionale në sipërfaqen e grafenit karboksilik të trajtuar dhe të patrajtuar me nanogrimca të nikelit. Të brezi 3450cm⁻¹ është i pranishëm grupi hidrosil O-H kurse brezi në 1720 cm⁻¹ është i pranishëm në të gjitha spektrat e grafenit karboksilik dhe korrespondon në shtrirjen CO të grupit karbonil. Kjo sjellje tregon praninë e grupit karboksil, pasi brezi 1650-1370 cm⁻¹ mund t'i atribuohet shtrirjes së lidhjeve

COOH bending. Dallimi mes spektrave me **Gr-COOH** dhe **Gr-COONi** shihet tek zgjerimi i pikeve tek **Gr-COOH** piket janë më të zgjeruara, kurse tek spektrat me tretësirë të nikelit shihet piket më të ngushta të grupeve të njëjta si dhe shihet piku afërsisht tek $402-580\text{ cm}^{-1}$ lidhja **Ni-O**.

Pas studimit të reaksionit elektrokimik në sipërfaqen e elektrodës së modifikuar me teknikën e voltametrisë ciklike, janë gjetur kushtet optimale të operimit të sensorit si koha e ekuilibrit, pH e tretësirës, përqendrimi i modifikuesit si dhe parametrat analitik si rendi linear dhe kufiri i detektimit duke përdor teknikën e amperometrisë hidrodinamike. Tretësirë (elektrolit) ndihmëse më e përshtatshme për realizimin e matjeve ka rezultuar të jetë pufuri klorur kaliumi me hidroksid natriumi (KCl+NaOH). Një nga parakushtet për realizimin e një matje voltametrike të produktit elektroaktiv të fituar nga reaksioni i HMF-së me nikel është edhe mjedisi alkalin i cili mundëson krijimin e 2,5-diformilfuranit. Pas optimizimit të vlerës së pH-së rezultat më i mirë është arritur në pH 12, prandaj të gjitha matjet në këtë hulumtim janë realizuar në pufur (KCl+NaOH) me pH 12. Për hulumtimin e potencialit operues janë bërë matje në intervalet e potencialeve prej 0.0 V deri në 0.9 V me ndryshimin e potencialit prej 0.1 V. Nëse e analizojmë matjet në 0.6V dhe 0.7V këtu vrehen më qartë sinjalet atëherë rritja e sinjalit ndërmjet përqendrimeve të ndryshme të HMF-së është lineare në potencialin 0.6V.

Nga rezultatet shihet se lineariteti fillon të humb pas përqendrimit të analitit në tretësirë me vlerat prej 252 deri në 1261 ppm. Vërehet se kemi dy lakore lineare përgjatë fushës së përqendrimeve të studiuara, e cila jep informacion se kemi një mekanizëm të ndryshëm të reaksionit elektrokimik në sipërfaqe të elektrodës. Metoda e zhvilluar është testuar edhe në mostra reale konkretisht në mjaltë për të provuar funksionimin e sensorit tonë dhe nga rezultatet vrehet se kemi selektivitet dhe ndjeshmëri të lartë si dhe këto rezultate janë krahasueshme edhe me metodat referente.

Fjalët kyçe: 5-hidroksimetilfurfurali, mjaltë, voltametri ciklike, amperometri hidrodinamike,