

UNIVERSITETI I PRISHTINËS “HASAN PRISHTINA”
FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKO-NATYRORE
DEPARTAMENTI I KIMISË



Zhvillimi i sensorit të ri bazuar në elektrodën e pastës së karbonit të modifikuar me nanotuba karboni/paladium për detektimin elektrokimik të vanilinës

Mentori:
Prof. Dr. Tahir Arbneshi

Kandidatja:
Ariana Aliu

Prishtinë, 2023

ABSTRAKT

Vanilina (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehidi) është komponim natyral, që njihet për përdorimin e saj si aromatizues në produkte ushqimore, farmaceutike, kozmetikë, parfume dhe polimerë. Përveç aromës së mirë, vanilina me aktivitetin e saj biologjik, i cili manifestohet me veprime antivirale, antibakteriale, antikancerogjene e antimitagjenike ka efekte pozitive në trajtimin dhe parandalimin e shumë sëmundjeve në organizmin e njeriut. Vetitë e mira aromatike, efektet pozitive biologjike dhe kërkesa e lartë për prodhim dhe përdorim, e kanë bërë vanilinën me interes për analizë dhe studim.

Për një periudhë të gjatë studimi, janë zhvilluar numër i madh i metodave për përcaktimin e vanilinës. Metoda më e përdorur për zbulimin e vanilinës është ajo e kromatografisë. Megjithatë për të njëjtin qëllim janë përdorur edhe metoda të tjera (metodat kolorimetrike dhe spektrofotometrike). Përkundër përdorimit të gjerë, këto metoda kanë disa mangësi si: koha e gjatë e analizës, aparatura komplekse, kostja e lartë etj. Këto mangësi kanë hapur rrugë për zhvillimin e metodave tjera më kosto më të ulët dhe më të thjeshta në përdorim, të tilla si metodat elektrokimike të analizës e veçanërisht sensorët kimikë dhe elektrokimikë.

Në shumicën e studimeve të realizuara, sensorët elektrokimikë në kombinim me teknikat voltametrike kanë dhënë rezultate të mira në përcaktimin e vanilinës duke manifestuar ndjeshmëri të lartë, selektivitet në mostra reale, saktësi në zbulim edhe kufij të ulët të detektimit. Të gjitha këto veti dhe fakti që sensorë të tillë kanë ndërtim të thjeshtë dhe kosto të ulët kanë bërë të mundur që të studiohen në detaje materiale të ndryshme, veçanërisht nanomaterialet. Për përcaktimin e vanilinës shumica e sensorëve të hulumtuar janë ndërtuar me nanomateriale të ndryshme (nanotuba karboni, nanogrimca karboni, nanokompozite dhe nanogrimca të materialeve tjera).

Në këtë studim është realizuar zhvillimi i sensorit të ri i bazuar në elektrodën me pastë karboni qelqor të modifikuar me nanotuba karboni dhe paladium me qëllim arritjen e përcaktimit të vanilinës me kosto më të ulët, qasje më të thjeshtë, saktësi dhe ndjeshmëri të lartë në mostra të ndryshme ushqimore me limit më të ulët të detektimit.

Për zbulimin elektrokimik të vanilinës metodë kryesore ka qenë metoda voltametrike, përkatësisht dy teknikat e saj: voltametria ciklike (CV) dhe voltametria me puls diferencial (DPV). Matje me anë të këtyre teknikave janë realizuar në potenciostatin e tipit Metrohm

AutoLab të pajisur me softver Nova 2.1.1. Për krahasim dhe karakterizim të elektrodës është përdorur metoda e impedancës spektroskopike (EIS).

Të gjitha matjet janë realizuar në celulë me tri elektroda, ku si elektrodë e punës, ka shërbyer elektroda me pastë karboni qelqor, si elektrodë ndihmëse teli i platinit dhe si elektrodë referente, elektroda argjend, klorur argjendi (Ag/AgCl).

Për ndërtimin e sensorit së pari është gatitur pasta e karbonit qelqor, duke matur 1-gram karbon qelqor dhe 360 μL vaj parafine. Masa e fituar nga bashkimi i tyre është përzier në havanin e ahatis për afro 15 minuta deri në formë homogjene. Në vazhdim është gatitur modifikuesi duke matur 100 mg nanotuba karboni (MWCNTs) dhe 13 mg acetat paladiumi ($[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_n$), të cilët janë përzier në havanin e ahatis për dhjetë minuta. Dekompozimi i acetatit të paladiumit deri në paladium elementar dhe lidhja e tij me nanotuba të karbonit është realizuar duke mbajtur perzierjen në furrë elektrike për katër orë në temperaturë 250°C. Përzierja MWCNTs/Pd e formuar është lënë të qëndroj në temperaturë dhome për 30 minuta. Në vijim është gatitur tretësira 0.05 mg/mL e perzierjes MWCNTs/Pd, ku si dispergues është përdorur dimetilformamida (DMF). Për këtë qëllim janë matur 0.1 mg MWCNTs/Pd dhe janë përzier me 2mL DMF. Tretësira e fituar është lënë të dispergohet në banjo ultasonike për 1 orë.

Për modifikimin e elektrodës është zgjedhur mënyra me pikim, ku nga tretësia 0.05 mg/mL të MWCNTs/Pd të disperguar janë marr për afërsisht 2 μL dhe janë pikuar në elektrodën e mbushur me pastë karboni qelqor. Pas pikimit elektroda është lënë të thahet në temperaturë dhome për afërsisht 1.5 orë. Pas tharjes elektroda-senzori ka qenë e gatshme për përdorim.

Për të realizuar matje sa më të suksesshme me sensorin e ndërtuar ka qenë e nevojshme të bëhet optimizimi i parametrave për matje, pasi që vlera të caktuar të këtyre parametrave mund të ndikojnë në ndjeshmërinë e matjeve dhe se vlera të caktuara mund të japin rezultate më të mira. Tretësirë ndihmëse më e përshtatshme për realizimin e matjeve ka rezultuar të jetë puferi fosfat. Pas optimizimit të vlerës së pH-së rezultat më i mirë është arritur në pH 7.31, prandaj të gjitha matjet në këtë studim janë realizuar në pufer fosfat me pH 7.31.

Poashtu është realizuar edhe optimizimi i parametrave për të dy teknikat e përdorura, përkatësisht shkalla e skanimit dhe hapi i potencialit për voltametrinë ciklike, dhe hapi i potencialit, amplituda dhe koha e modulimit për voltametrinë me puls diferencial. Nga rezultatet e optimizimit janë fituar vlerat përkatëse optimale: voltametria ciklike me shkallë skanimi 0.15V

dhe hap potenciali 0.008V, voltametria me puls diferencial, me hap potenciali 0.004V, modulimi i amplitudës 0.07V dhe koha e modulimit 0.05s.

Për karakterizimin e funksionimit të sensorit është përcjelluar transferimi i elektroneve në sipërfaqen e elektrodës me rastin e oksidimit të vanilinës, ku është komentuar ndikimi i modifikimit të elektrodës në këtë proces. Kjo është realizuar duke karahasura matjet me elektrodë të pamodifikuar dhe me elektrodën e modifikuar me nanotuba karboni dhe paladium.

Nga rezultatet e arritura është pa që modifikimi i elektrodës me pastë karboni qelqor, me nanotuba karboni dhe paladium ka arritur të zbuloj vanilinën në kufi më të ulët të detektimit me ndjeshmëri dhe selektivitet më të lartë.

Matjet për zbulimin e vanilinës me anë të sensorit kanë treguar linearitet në rangun prej 6.6 nM deri në 2.85 μ M, me tri linearitet: 6.6 nM-0.13 μ M, 0.14-0.35 μ M dhe 0.35-2.85 μ M. Me limit të ulët të detektimit 1.2 nM dhe limit të ulët të kuantifikimit 3.5 nM. Përveç kësaj është arritur të bëhen numër i madh matjesh pa u ndryshuar ndjeshmëria dhe saktësia, pra me sensorin e zhvilluar janë fituar ripërsëritshëri dhe riprodhueshmëri në vlera më të vogëla se 10 %.

Për të provuar vërtetësinë e funksionimit të sensorit Pd/MWCNTs/GCPE janë realizuar matje edhe në mostra reale, në dy lloje të sheqer vanillës, për secilën mostër është realizuar testi i rikuperimit dhe është llogaritur vlera e rikuperimit. Duke marrë parasysh gabimin sistematik të metodës së përdorur dhe gabimin laboratorik gjatë matjeve, janë marrë vlera të mira të rikuperimit për dy lloje të mostrave të sheqer vanillës.

Nga gjitha rezultatet e këtij studimi kemi arritur në përfundim që sensorin e ndërtuar nga modifikimi i elektrodës me pastë karboni qelqor me nanotuba karboni dhe paladium (Pd/MWCNTs/GCPE) ka treguar selektivitet të lartë duke mundësuar zbulimin e vanilinës në kufi shumë të ulët të detektimit, me saktësi dhe ndjeshmëri të lartë duke mundësuar detektimin edhe në mostra reale.

Përfundimisht mund të konstatojmë që me anë të këtij studimi është arritur zhvillimi i sensorit të ri Pd/MWCNTs/GCPE i cili mund të përdoret në industri të ndryshme prodhuese, në mostra reale specifike, me qasje të thjeshtë, të lirë dhe të qëndrueshme për zbulimin e vanilinës.

Fjalë kyçe: Sensori, Vanilina, Pastë karboni, Nanotuba karboni, Paladiumi