

# Elektrokatalitička oksidacija fenolnih kiselina na površini elektrode od grafitne paste modificirane TiO<sub>2</sub> nanočesticama

---

Gvozdanović, Tena

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:692738>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-21**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**Tena Gvozdanović**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2016.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Tena Gvozdanić

*Elektrokatalitička oksidacija fenolnih kiselina na površini elektrode od grafitne paste modificirane TiO<sub>2</sub> nanočesticama*

*Electrocatalytic oxidation of phenolic acids at the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticle modified carbon paste electrode*

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Martinez

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

- 1. Prof. dr. sc. Sanja Martinez**
- 2. Doc. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković**
- 3. Dr. sc. Petar Kassal**

**Zagreb, rujan 2016.**

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

*Ovim putem želim se od srca zahvaliti svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Martinez što mi je omogućila izradu ovog rada te na pomoći, strpljenju i ugodnoj atmosferi.*

*Želim se zahvaliti i prof. dr. sc. Silvani Raić - Malić koja je omogućila dio derivata za eksperimentalni dio ovog rada.*

## SAŽETAK RADA

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj umješavanja  $\text{TiO}_2$  nanočestica u elektrodu od grafitne paste na cikličke voltamograme fenolnih kiselina, odnosno njihovih derivata topivih i netopivih u vodi. Također cilj je bio osmisliti strategiju primjene nanočesticama modificirane elektrode u svrhu istraživanja antioksidativnog djelovanja fenolnih kiselina usporedbom sa antioksidativnim standardima. Kao vodotopivi antioksidativni standardi odabrane su mokraćna i askorbinska kiselina te je istražen njihov voltametrijski odziv na elektrodi od grafitne paste pri različitim koncentracijama i brzinama polarizacije, vremenima stajanja otopine na zraku. Istraživanja koja su uključivala galnu kiselinu, provedena su na istoj elektrodi, bez i sa 10 %  $\text{TiO}_2$  nanočestica umiješanih u grafitnu pastu. Kumarin i 7-hidroksi kumarin ispitivani su kao standardi netopivi u vodi, a kao primjeri u vodi netopivih antioksidansa, ispitivani su različiti heterociklički derivati kumarina. Netopivi antioksidansi umiješavani su u elektrodu bez i sa 10 % nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti o antioksidativnim svojstvima ispitivanih spojeva, njihovoj stabilnosti i elektrokatalitičkom utjecaju dodatka  $\text{TiO}_2$  nanočestica u grafitnu pastu na oksidaciju ispitivanih spojeva. Uočen je izrazit elektrokatalitički efekt kod spojeva otopljenih u vodi, a kod spojeva umiješanih u elektrodu,  $\text{TiO}_2$  nanočestice smanjuju strujni odziv.

Ključne riječi: antioksidansi, elektroda od grafitne paste, ciklička voltometrija,  $\text{TiO}_2$  nanočestice.

## SUMMARY

The aim of this work was to establish the impact of mixing in TiO<sub>2</sub> nanoparticles in carbon paste electrode on cyclic voltammograms of phenolic acids, with reference to their derivatives soluble and indissoluble in water. Moreover, the aim was to invent the strategy on the application of nanoparticles modified electrode for the purpose of researching antioxidant effect of phenolic acids compared to the antioxidant standards. There were chosen ascorbic and uric acid as water-soluble antioxidant standards and there was researched their voltammetric response on carbon paste electrode at different concentrations, polarization rates and solution standing time on the air. Researches that have included gallic acid are conducted on the same electrode, without and with 10 % TiO<sub>2</sub> nanoparticles mixed in carbon paste. Coumarin and 7-hydroxycoumarin were tested as water-indissoluble standards, and as water-indissoluble antioxidants there were tested different heterocyclic derivatives of coumarin. Water-indissoluble antioxidants were mixed in electrode without and with 10 % TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Based on the given results, it could be concluded about antioxidant properties of tested compounds, their stability and electrocatalytic influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles addition in carbon paste on oxidation of tested compounds. There was observed distinct electrocatalytic effect on water-soluble compounds, and on compounds mixed in electrode TiO<sub>2</sub> nanoparticles decreased current response.

Keywords: antioxidants, carbon paste electrode, cyclic voltammetry, TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Fenolne kiseline kao antioksidansi .....	4
2.1.1. Antioksidansi topivi u vodi .....	4
2.1.2. Kumarin i njegovi derivati .....	5
2.2. Ciklička voltometrija .....	7
2.2.1. Ciklički voltamogram za reverzibilan elektrokemijski proces .....	8
2.2.2. Ciklički voltamogram za ireverzibilni elektrokemijski proces .....	9
2.3. Elektroda od grafitne paste .....	10
2.4. TiO <sub>2</sub> nanočestice .....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	12
3.1. Priprema radne elektrode .....	13
3.2. Aparatura .....	13
3.3. Elektrokemijska ćelija .....	14
3.4. Priprema otopina .....	14
3.5. Priprema elektrode za snimanje kumarina i njegovih derivata te TiO <sub>2</sub> nanočestica .....	15
3.6. Postupak mjerenja .....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	16
4.1. Ciklički voltamogrami askorbinske i mokraćne kiseline .....	17
4.2. Ciklički voltamogrami antioksidansa topivih u vodi uz dodatak 10 % TiO <sub>2</sub> nanočestica .....	31
4.3. Ciklički voltamogrami kumarina i njegovih derivata .....	33
4.4. Ciklički voltamogrami kumarina i njegovih derivata uz dodatak 10 % TiO <sub>2</sub> nanočestica .....	34
5. ZAKLJUČAK .....	35
POPIS SIMBOLA .....	37
LITERATURA .....	39
ŽIVOTOPIS .....	41

# **1. UVOD**



U znanstvenom svijetu trenutno vlada veliki interes za upotrebu nanočestica za izradu modificiranih elektroda te za bioznanstvene primjene širokog opsega. Izrada modificirane elektrode sa nanočesticama bila je fokus nedavnih istraživanja radi poboljšanog signala odziva, pojačane osjetljivosti i poboljšane reproducibilnosti. Prisutnost  $\text{TiO}_2$  nanočestica u grafitnoj pasti pojačava dostupno područje na površini elektrode i poboljšava osjetljivost utjecajem na broj i visinu strujnih vrhova<sup>1</sup>. Kod mnogih istraživanja, pogotovo onih koja se tiču antioksidansa, učinak elektrokatalitičke oksidacije istraživan je primjenom cikličke voltametrije. Upravo zbog svoje brzine, točnosti, osjetljivosti i niske cijene, elektrokemijske metode poput cikličke voltametrije zamjenjuju spore analitičke metode za istraživanje antioksidansa. Antioksidansi su zanimljivi za istraživanje zbog korisnih učinaka za ljudsko zdravlje. Također, antioksidansi bi mogli imati važnu biološku ulogu u prevenciji raznih bolesti poput raka, dijabetesa, artritisa itd. Reaktivnost antioksidansa usko je vezana sa redoks karakteristikama i samo znanje je ključno za kasnije razumijevanje antioksidativnog kapaciteta. Zato je nužno da elektrokemijske studije povezuju kemijsku strukturu, aktivnost i redoks ponašanje antioksidansa<sup>2</sup>.

U ovom radu najveća pažnja je posvećena elektrokatalitičkom utjecaju  $\text{TiO}_2$  nanočestica, te kako se uz pomoć njih može poboljšati ili smanjiti strujni odziv ispitivanih antioksidativnih tvari.  $\text{TiO}_2$  nanočestice pokazale su pozitivan utjecaj na antioksidativno djelovanje galne kiseline, no kod heterocikličkih derivata kumarina strujni odziv se smanjivao i  $\text{TiO}_2$  nanočestice nisu dale poboljšanje signala.

## **2. OPĆI DIO**

## 2.1. Fenolne kiseline kao antioksidansi

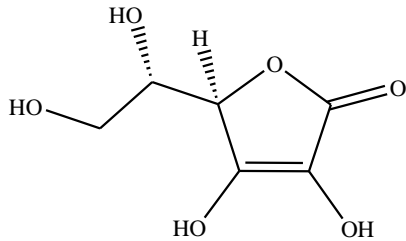
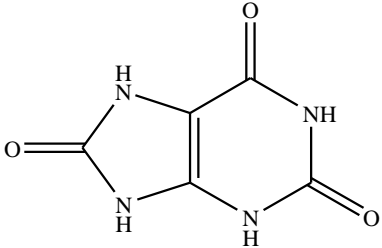
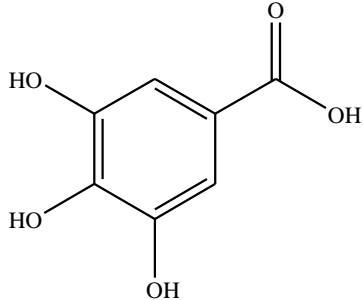
Antioksidansi su tvari koje inhibiraju reakcije biološki važnih molekula sa slobodnim radikalima. U živućim sustavima to obično uključuje na nekakav način kisik<sup>3</sup>. Dijelimo ih na prirodne i sintetizirane. Prirodni antioksidansi imaju veliku mogućnost za upotrebu u kemiji hrane, zdravstvu i kliničkoj primjeni<sup>2</sup>. Jedni od najznačajnijih prirodnih antioksidansa su: L-askorbinska kiselina (vitamin C),  $\beta$ -karoten,  $\alpha$ -tokoferol (vitamin E) itd<sup>3</sup>.

Fenolne kiseline su velika skupina antioksidansa biljnog porijekla koji se sastoje se od fenolne jezgre i bočnog niza koji sadrži jedan ugljikov atom (derivati benzojeve kiseline) ili tri ugljikova atoma (derivati cimetine kiseline)<sup>4</sup>. Ispitivana galna kiselina je među najzastupljenijim hidroksi derivatima benzojeve kiseline. Kumarin je cis-o-hidroksi derivat cimetine kiseline prisutan u mnogim biljkama<sup>5</sup>.

### 2.1.1. Antioksidansi topivi u vodi

Kao primjer fenolne kiseline topive u vodi ispitivana je galna kiselina. Askorbinska i mokraćna kiselina poslužile su kao antioksidativni standardi za ispitivanje. Strukturne formule ispitivanih spojeva nalaze se u tablici 1. Sva su tri spoja interesantna za ispitivanje zbog svoga djelovanja u ljudskom organizmu koje se veže uz njihova antioksidativna svojstva.

Tablica 1. Tablica sa strukturnim formulama ispitivanih spojeva.

NAZIV	STRUKTURNA FORMULA
askorbinska kiselina	
mokraćna kiselina	
galna kiselina	

Askorbinska kiselina ili vitamin C je organska molekula čija je glavna funkcija kataliziranje reakcija u tijelu<sup>6</sup>. Vitamin C služi u borbi protiv skorbuta, bolesti značajne za nedostatak vitamina C. Askorbinska kiselina topiva je u vodi i nužna za proizvodnju kolagena. Unutar stanice pomaže formirati prokolagen koji se kasnije „pakira“ i formira u kolagen izvan stanice. Kolagen je ljepljiva supstanca koja povezuje zajedno stanice formirajući tkiva. Askorbinska kiselina je također važna jer štiti masno topive vitamine A i E, kao i masne kiseline od oksidacije. Time se smatra reducirajućim agensom i sakupljačem radikala. Radikali, molekule s nesparenim elektronima, mogu biti vrlo štetne za naše tijelo zbog svoje visoke reaktivnosti te izazvati mutacije ili rak. Kao odličan izvor elektrona, vitamin C može donirati elektrone kao hidroksil ili superoksid te time suzbiti reaktivnost slobodnih radikala. Askorbinska kiselina pokazala se odličnom u borbi protiv raka smanjujući njegovo djelovanje bolje nego primjenom terapije. Također može djelovati unutar stanice da bi zaštitila DNA, nasljednu tvar, od štete uzrokovane slobodnim radikalima.

Mokraćna kiselina je primarni produkt purinskog metabolizma<sup>7</sup>. Abnormalne razine mokraćne kiseline simptomi su nekoliko bolesti, kao što su giht, hipertenzija i Lesch-Nyhanov sindrom. Dakle, praćenje koncentracije mokraćne kiseline u biološkim tekućinama može biti upotrebljivo za ranu detekciju navedenih bolesti. Kolorimetrijske, enzimatske i elektrokemijske metode su korištene za određivanje koncentracije mokraćne kiseline. Kolorimetrijska metoda je nepouzdana za točno određivanje koncentracije mokraćne kiseline. Iako je određivanje mokraćne kiseline enzimatskom metodom obećavajuće zbog visoke selektivnosti, ova metodologija je svojstveno skupa i nema visoku granicu detekcije. Za određivanje mokraćne kiseline elektrokemijske metode su više selektivnije, manje skupe i zahtijevaju manje vremena od ostalih metoda.

Galna kiselina je prirodni fenolni spoj<sup>8</sup>. Ima snažno antimutageno, antikancerogeno i antioksidativno djelovanje. Nekoliko analitičkih metoda je upotrebljeno za određivanje koncentracije galne kiseline u biljkama i vinu, ili za jednostavniju matricu HPLC, gdje kemijska reakcija oscilira upotrebom analitičkog pulsa perturbacijske tehnike, difuzne refleksijske spektrometrije i biamperometrijske metode. U većini slučajeva, analiza prati predobradu uzorka koja uključuje ekstrakciju tekuće-tekuće ili čvrsto-tekuće. Doduše, i dalje postoji potreba za alternativnim analitičkim metodama u svrhu određivanja polifenola, posebice galne kiseline.

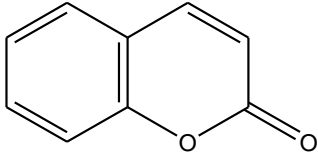
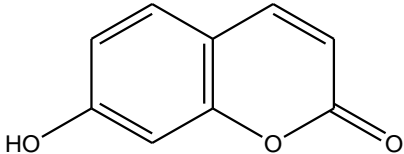
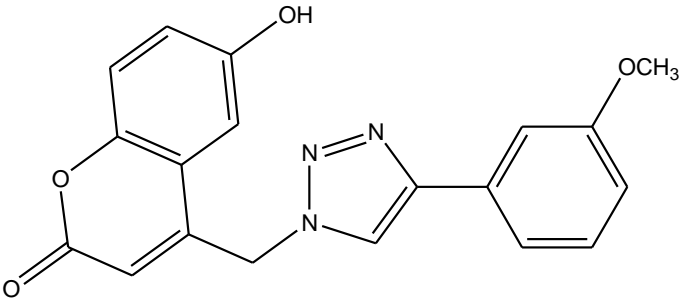
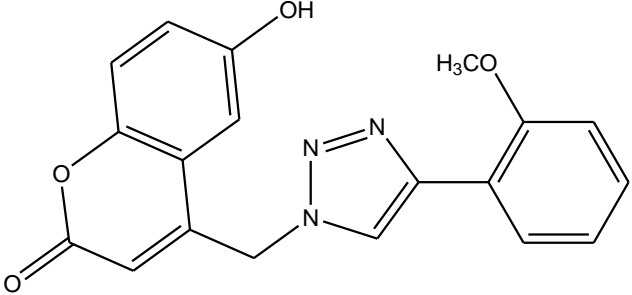
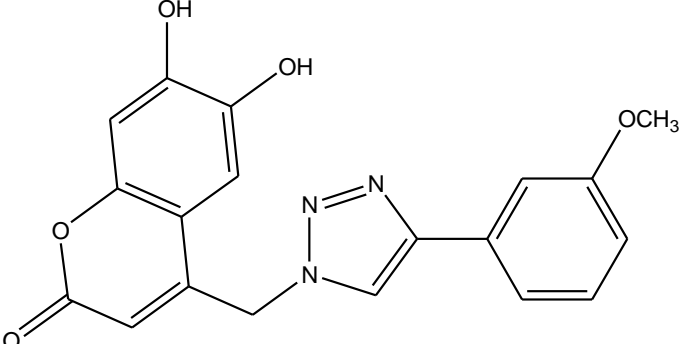
### **2.1.2. Kumarin i njegovi derivati**

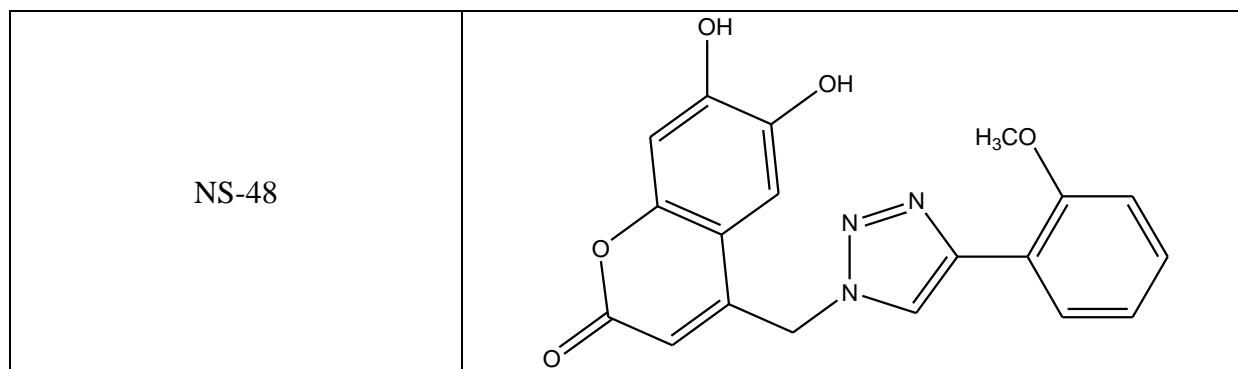
Kao primjeri antioksidansa teško topivih i netopivih u vodi, ispitivani su derivati kumarina prikazani u tablici 2., a kao antioksidativni standardi poslužili su kumarin i 7-hidroksi kumarin. Kumarin i njegovi derivati, također su interesantni za ispitivanje zbog širokih mogućnosti primjene i svojih farmakoloških svojstava<sup>9</sup>.

Kumarin je mirisni organski kemijski spoj koji pripada kemijskoj skupini benzopirena, bezbojnih kristalnih tvari u svom standardnom stanju<sup>10</sup>. Kumarin se koristi u određenim parfemima i omekšivačima tkanine. Prije se upotrebljavao kao poboljšivač arome u duhanu i određenim alkoholnim pićima, no kao prehrambeni dodatak s okusom zabranjen je zbog zabrinutosti obzirom na njegovu hepatoksičnost na životinjskim modelima. Također se upotrebljava kao prekursori reagens u brojnim sintezama brojnih sintetiziranih antikoagulantnih farmaceutika sličnih dikumarolu. Modificirani kumarini su antagonisti vitaminu K. Kumarin ima kliničku medicinsku vrijednost kao modifikator edeme. Kumarin i ostali benzopireni poznati su po stimulaciji makrofaga i razgradnji izvanstaničnog albumina,

čime se omogućuje brza resorpcija edematskih tekućina. Kumarin i njegovi derivati smatraju se fenilpropanoidima.

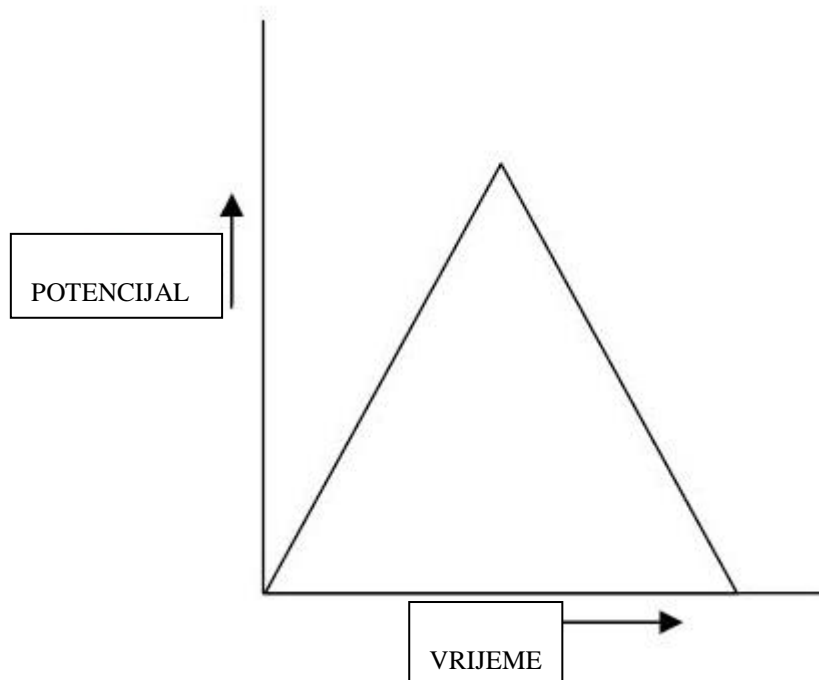
Tablica 2. Tablica sa nazivima i strukturnim formulama kumarina, 7-hidroksi kumarina i ispitivanih derivata kumarina.

NAZIV	STRUKTURNA FORMULA
kumarin	
7-hidroksi kumarin	
I-30	
I-32	
NS-46	



## 2.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je jedna od najčešće korištenih tehnika za prikupljanje kvalitativnih informacija o elektrokemijskim reakcijama jer pruža mogućnost brzog prikupljanja podatka koji govore o termodinamici redoks procesa, kinetici heterogenih procesa, prijenosa elektrona ili adsorpcijskim procesima<sup>11</sup>. Pripada skupini tranzijentnih elektrokemijskih tehnika u kojima je signal pobude linearno promjenjivi potencijal, a signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala.



Slika 1. Signal pobude cikličke voltametrije<sup>12</sup>

Potencijal se mijenja linearno kroz područje potencijala u kojem se odvija reakcija na elektrodi nakon čega se mijenja smjer promjene potencijala nazad do početnog potencijala, kao što je prikazano na slici 1. Eksperiment obično počinje na potencijalu gdje nema elektrodne reakcije ( $i = 0$ ) i zatim se pomiče prema pozitivnijim vrijednostima za proučavanje oksidacije odnosno prema negativnijim za proučavanje redukcije. Visina strujnog odziva ovisi o: koncentracijama oksidiranog i reduciranog oblika u otopini, broju izmijenjenih elektrona, površini radne elektrode i čimbenicima što određuju brzinu difuzije, odnosno koncentracijski

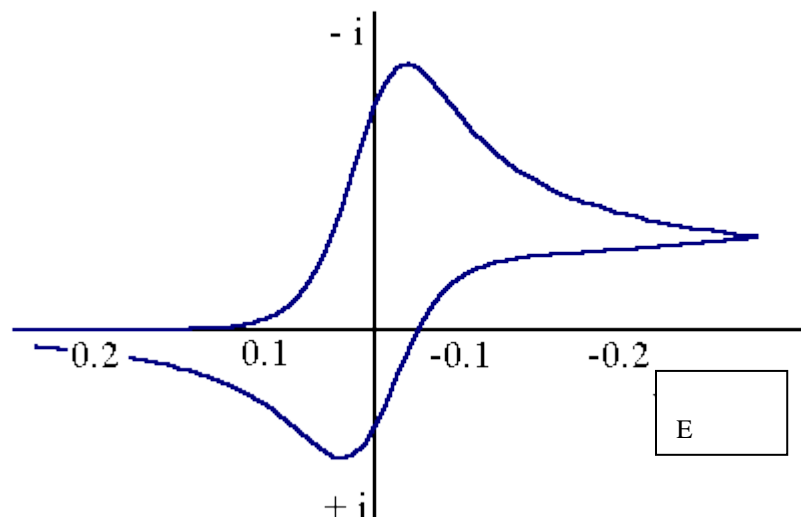
gradijent uz površinu elektrode. Gradijent koncentracije elektroaktivnih vrsta uz površinu elektrode ovisi o difuzijskom koeficijentu i brzini promjene potencijala signala pobude. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

- 1) Reverzibilan proces: Prijenos naboja je puno brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačinom. Struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.
- 2) Ireverzibilan proces: Prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Obzirom da je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.
- 3) Kvizireverzibilan proces: Procesi koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja.

Ukupna struja sastoji se od kapacitivne i faradayske komponente. Kapacitivna struja nastaje uslijed postojanja električnog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Faradayska struja nastaje uslijed izmjene naboja na granici faza elektroda/elektrolit.

### 2.2.1. Ciklički voltamogram za reverzibilan elektrokemijski proces



Slika 2. Ciklički voltamogram za reverzibilan elektrokemijski proces<sup>13</sup>

Ciklički voltamogram reverzibilnog elektrokemijskog procesa, prikazan na slici 2., karakteriziraju omjer visine povratnog i polaznog strujnog vrha te razlika potencijala vrhova katodnog i anodnog vala<sup>11</sup>. Kod 25°C vrijedi da je razlika potencijala vrhova katodnog i anodnog vala jednaka:

$$E_{p,k} - E_{p,a} = \frac{57}{n} \text{ mV} \quad (1)$$

Potencijal vrha voltametrijskog vala karakteristična je veličina za određenu elektroaktivnu vrstu u datom mediju i određenu ionsku jakost, a nije ovisan o koncentraciji elektroaktivne vrste niti o brzini promjene potencijala pobude. Omjer visine povratnog i polaznog strujnog vrha vala tj.  $I_{p,k}$  i  $I_{p,a}$  jednak je 1 i ne ovisi o brzini promjene potencijala v.

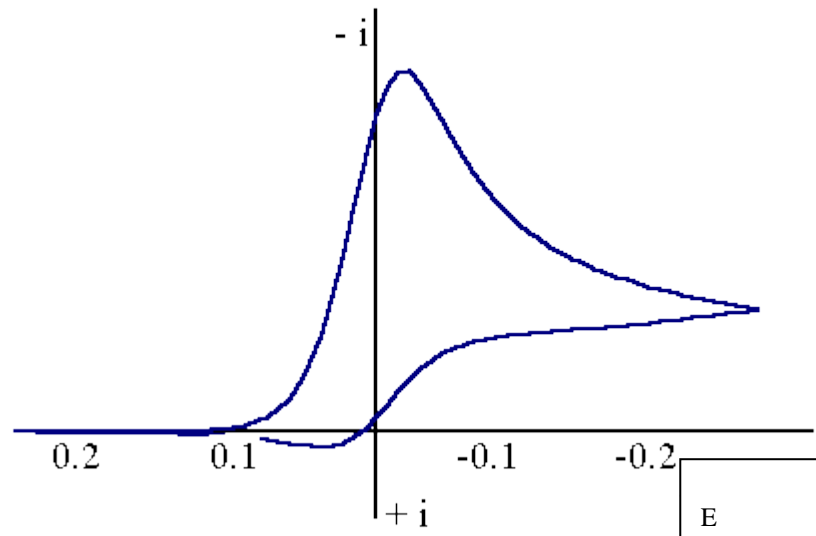
Struja vrha vala dana je Randles - Ševčikovom jednačinom iz koje slijedi da je izravno

proporcionalna koncentraciji elektroaktivne vrste u otopini

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c_0 v^{1/2} \quad (2)$$

U cikličkoj voltametriji koriste se brzine promjene potencijala od 0.04 do 1000 V s<sup>-1</sup> i za taj opseg promjene brzine potencijala, voltametrijsku reverzibilnost pokazivat će oni elektrodni procesi kojima je standardna konstanta brzine elektrodne reakcije veća od 0.1 cm s<sup>-1</sup>.

### 2.2.2. Ciklički voltamogram za ireverzibilni elektrokemijski proces



Slika 3. Ciklički voltamogram za ireverzibilan elektrokemijski proces<sup>13</sup>

Kod ireverzibilnog elektrokemijskog procesa, vidljivog na slici 3., promjenu potencijala elektrode ne slijedi promjena omjera koncentracija oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava u skladu s Nernstovom jednačbom, jer je elektrodna reakcija spora<sup>11</sup>. Struja vrha vala, pri 25°C iskazana je relacijom:

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 n (\alpha n \alpha)^{1/2} A c_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

Ako je riječ o reakciji oksidacije u jednačbuzbu se uvrštavaju koncentracija i difuzijski koeficijent reduciranog oblika redoks sustava, te umjesto  $\alpha$  uvrštava se  $(1 - \alpha)$ .

Za ireverzibilni voltamogram vrijede sljedeći parametri:

- 1)  $E_p$  - ovisi o  $v$ , za proces redukcije  $E_p$  se pomiče za  $(30/\alpha n \alpha)$  mV prema negativnijim vrijednostima kod deseterostrukog povećanja brzine, a obratno kod oksidacije.
- 2)  $i_p/v^{1/2}$  - konstantan, ne ovisi o  $v$
- 3) nema struje odziva kod povratnog potencijala
- 4) ciklički voltamogram ima samo katodni odnosno anodni val.



### 2.3. Elektroda od grafitne paste

Elektrode od grafitne paste (CPEs-carbon paste electrodes) vrlo su popularne zahvaljujući širokom rasponu anodnog potencijala, niskoj rezidualnoj struji, jednostavnoj izradi, lakom obnavljanju površine i niskoj cijeni<sup>1</sup>. Grafitna pasta pripravlja se miješanjem grafitnog praha sa odgovarajućim lipofilnim otapalom, najčešće organskim.

Svaka grafitna pasta ima više ili manje slične polarizacijske karakteristike, a razlike u katodnim i anodnim granicama potencijala, koje utječu na primjenjivost tih elektroda, su često male ili čak zanemarive<sup>14</sup>.

Jedna od mnogih karakteristika lipofilnih tekućih veziva koja utječu na svojstva grafitnih pasta jest njihov direktan utjecaj na elektrodnu reakciju povezanu sa prijenosom naboja kao i sa prijenosom mase<sup>14</sup>. Na površini grafitne paste, hidrofobne molekule tekućeg veziva tvore brojna hidrofobna mjesta i područja koja su sposobna odbijati hidrofilne tvari od granice faza elektroda/elektrolit. Pravilo glasi da je elektrodni proces ograničeniji čim je hidrofobnija površina grafitne paste, a čim više hidrofilnih tvari u otopini.

Specifična kinetika elektrokemijskih reakcija na grafitnoj pasti eksperimentalno je uspoređivana na brojnim organskim spojevima, što je rezultiralo praktičnim savjetima za mjerenja u elektrokemijske svrhe. Kao posljedica umjerene reakcijske kinetike i odgovarajućeg prenapona, oksidacijski pikovi različitih organskih supstanci pojavljuju se pri visokim pozitivnim potencijalima, često blizu anodne granice mjernog područja elektrode. U takvim slučajevima signali „pate“ od visokih šumova, čime se kvaliteta mjerenja sužava u pogledu nepovoljnog odnosa signal-šum, što rezultira niskom selektivnošću i osjetljivošću. Nadalje, takvo nepovoljno ponašanje može biti prije svega promijenjeno i u određenim granicama kontrolirano pomoći aktivacijskih postupaka koji omogućavaju znatno snižavanje prenapona na površini grafitne paste.

Na aktiviranoj elektrodi, uslijed izmijenjene reakcijske kinetike na hidrofilnoj elektrodi od grafitne paste, signali od interesa pomaknuti su prema manje pozitivnim potencijalima i dalje od područja potencijala blizu granice anode, što je dostatno da se prouzrokuje željeni značajan napredak u signal-šum odnosu<sup>14</sup>. Najučestaliji elektrokemijski postupak je anodizacija, gdje se primjenjuju visoki pozitivni potencijali (najčešće od +1.25 do +1.75V prema ZKE) u vremenu trajanja od 30-120 s. Nakon anodne oksidacije, aktivirana površina ugljikove paste može biti uravnotežena kratkom katodizacijom (na otprilike -1.0 V prema ZKE), u vremenu trajanja od 15 s. Povremeno se površina grafitne paste tretira katodizacijom kako se provela mjerenja koja zahtijevaju negativno nabijenu aktivnu površinu ili da bi se smanjili šumove pri stalnoj struji prilikom redukcije primjenom izmjeničnog potencijala.

### 2.4. TiO<sub>2</sub> nanočestice

Titan dioksid je n-tip ekološki prihvatljivog poluvodiča sa širokim razmakom između vrpca, dobre biokompatibilnosti i stabilnosti<sup>15</sup>. TiO<sub>2</sub> nanočestice otkrivene su zahvaljujući tome što pružaju: dobru biokompatibilnost, veliku površinu, dobre disperzijske značajke i mogućnost brzog prijenosa elektrona, što se primjenjivalo za razne mehaničke studije ili za izradu elektrokemijskih biosenzora<sup>1</sup>.

Nano-TiO<sub>2</sub> ima širok raspon u tehničkoj upotrebi kao plinski senzor, foto i termalni katalizator, fotoelektrokatalizator zahvaljujući odličnoj kemijskoj i mehaničkoj stabilnosti, netoksičnosti i sposobnosti fotooksidacijskog uništenja većine organskih zagađivača<sup>16</sup>.

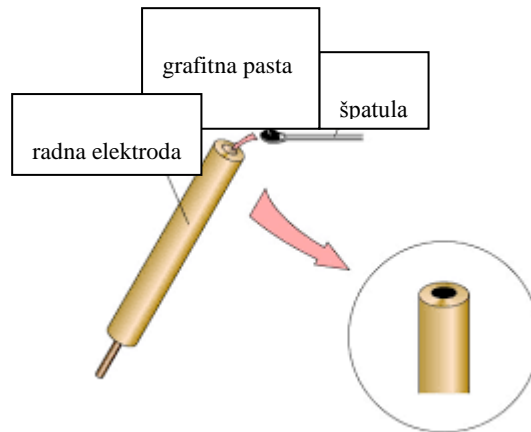
Osim kao katalizator, titan dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) u širokoj je upotrebi kao pigment, a u novije se vrijeme koristi za proizvodnju dimenzijski stabilnih elektroda<sup>17</sup>.  $\text{TiO}_2$  nanočestice upotrebljene kao materijali koji formiraju tanki film, a čak su interesantne i za upotrebu kao modifikator elektroda, obzirom da imaju veliku površinu, optičku transparentnost, relativno dobru vodljivost i ranije spomenutu dobru biokompatibilnost.

Nanostrukturirani  $\text{TiO}_2$ , kao i  $\text{TiO}_2$  nanočestice i njihovi tanki filmovi, imaju brojna adsorpcijska mjesta za organske spojeve. Ovo svojstvo se može upotrijebiti za obogaćenje površine elektrode organskim spojem i poboljšana elektrokemijska mjerenja organskih spojeva kao npr. ftalne kiseline.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Priprema radne elektrode

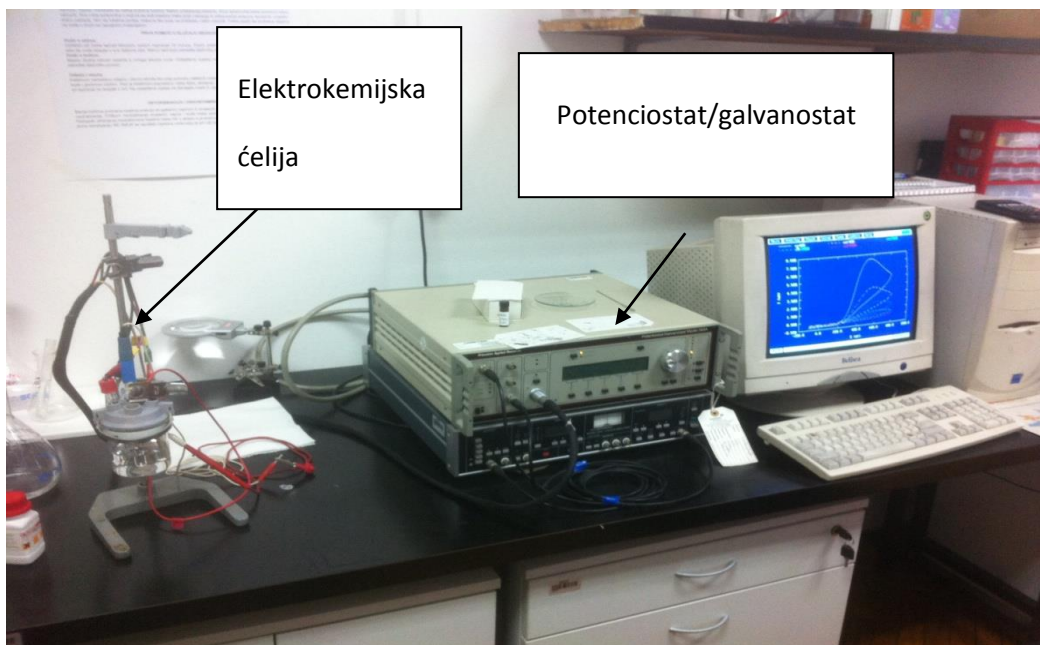
Kod pripreme radne elektrode (slika 4.), šupljina elektrode (CPE Carbon paste electrode,  $\Phi$  6 mm, Als Co. Ltd.) puni se gotovom grafitnom pastom (CPO Carbon paste oil base, Als co. Ltd.) pazeći da ne bi bilo šupljina i da se ostvari što bolji električni kontakt. Na kraju se elektroda ispolira čistim indeks papirom da bi se postigla glatka površina i bolji signali pri mjerenjima.



Slika 4. Priprema elektrode od grafitne paste<sup>18</sup>

### 3.2. Aparatura

Aparatura kojom su mjerenja provedena, prikazana na slici 5., sastojala se od: računala, potencijostata/galvanostata EG&G Princeton Applied Research model 263A i elektrokemijske ćelije.



Slika 5. Aparatura za provedbu eksperimentalnih mjerenja

### 3.3. Elektrokemijska ćelija

Elektrokemijska ćelija u kojoj su provedena mjerenja je troelektrodna, sastojala se od radne, referentne i protuelektrode. Radna elektroda bila je elektroda od grafitne paste, protuelektroda platinski lim, a referentna elektroda bila je zasićena kalomel elektroda čiji je potencijal  $E_{ZKE} = +0,242$  V. Stoga su sva mjerenja prikazana u odnosu na potencijal zasićene kalomel elektrode pri sobnoj temperaturi. Elektrokemijska ćelija prikazana je na slici 6.



Slika 6. Elektrokemijska ćelija

### 3.4. Priprema otopina

Za snimanje antioksidansa cikličkom voltametrijom bila upotrijebljena je otopina fosfatnog pufera pH = 7,4, koja je simulirala fiziološku otopinu. Sastav pufera prikazan je u tablici 3.

Tablica 3. Sastav fosfatnog pufera u 1000 ml vode.

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	500 mL
NaOH	$0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	391 mL
NaCl	$8,2 \text{ g dm}^{-3}$	7,3 g

Za podešavanje pH fosfatnog pufera korišten je 0,1 M NaOH.

Antioksidansi topivi u vodi, askorbinska, mokraćna i galna kiselina, pripremljeni su kao vodena otopina koncentracije od 200  $\mu\text{mol}$ . Od navedene otopine pripremljena su ostala razrijeđenja.

### **3.5. Priprema elektrode za snimanje kumarina i njegovih derivata te TiO<sub>2</sub> nanočestica**

Obzirom da kumarin kao i njegovi derivati nisu topivi u vodi, umješavani su u gornji sloj grafitne paste unutar elektrode. U grafitnu pastu dodavano je 0,5 mg spojeva. Površina elektrode je potom zaglađena na papiru. Ciklički voltamogrami snimani su u fosfatnom puferu.

Za ispitivanje katalitičkog efekta, dodano je 10 % masenih postotaka TiO<sub>2</sub> nanočestica u odnosu na grafit tako da su one također umješane u elektrodu od grafitne paste.

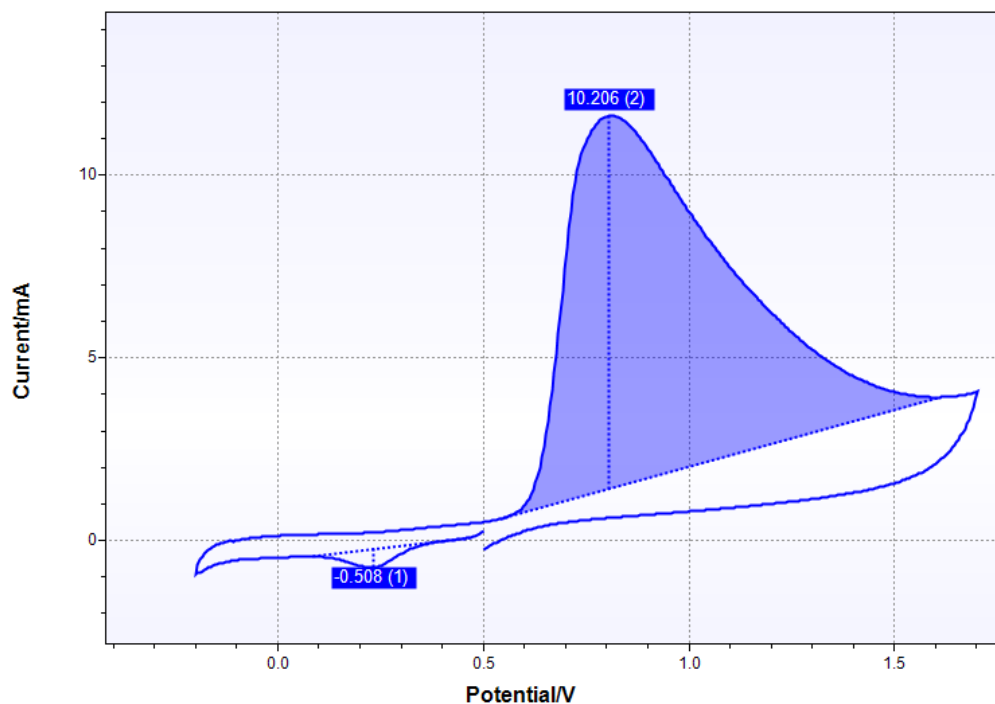
### **3.6. Postupak mjerenja**

Sva mjerenja snimana su cikličkom voltametrijom pri potencijalima od -100 mV do 800 mV prema zasićenoj kalomel elektrodi, pri brzini promjene potencijala od 100 mV s<sup>-1</sup>. Struja odziva bila je u mikroamperskom području (oko 10 μA). Radi usporedbe, standardi topivi u vodi snimani su i pri brzini od 400 mV s<sup>-1</sup>.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

#### 4.1. Ciklički voltamogrami askorbinske i mokraćne kiseline

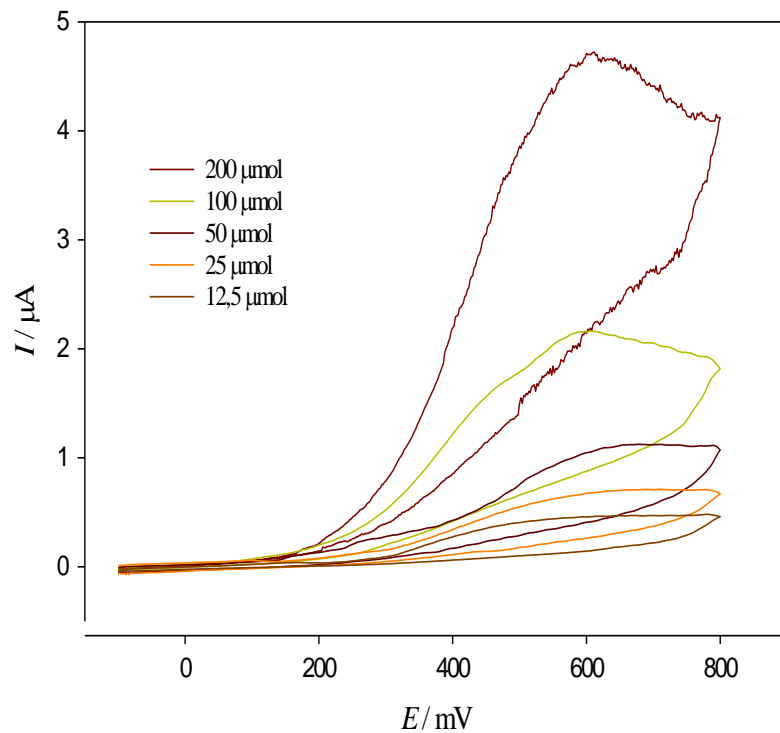
Rezultati cikličke voltametrije analizirani su na dva načina, određivanjem potencijala i visine vrha anodnog strujnog vala i određivanjem naboja ispod anodnog strujnog vala, kao što je shematski prikazano na slici 7. Na slikama na kojima nije izražen strujni vrh, potencijal vrha označava potencijal na mjestu pregiba (tzv. „ramena“) na cikličkom voltamogramu.



Slika 7. Određivanje visine vrha anodnog strujnog vala i određivanje naboja ispod anodnog strujnog vala kod cikličke voltametrije.

Ciklički voltamogrami askorbinske i mokraćne kiseline snimani su na nemodificiranoj elektrodi of grafitne paste pri brzinama promjene potencijala od  $100 \text{ mV s}^{-1}$  i  $400 \text{ mV s}^{-1}$ . Mjerenja su rađena u ovisnosti o koncentraciji (slike 8. i 9. za askorbinsku, te 12. i 13. za mokraćnu kiselinu) i u ovisnosti o vremenu proteklom od pripreme otopine (slike 10. i 11. za askorbinsku te 14. i 15. za mokraćnu kiselinu). Rezultati analize cikličkih voltamograma dani su u tablicama 4.-11.

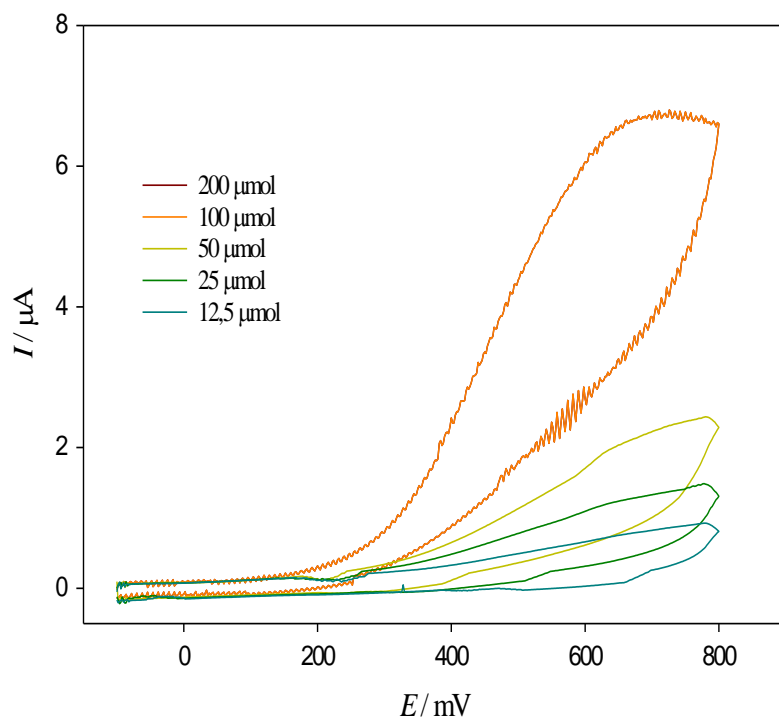




Slika 8. Ciklički voltamogrami otopina askorbinske kiseline različitih koncentracija, snimljeni brzinom od 100 mV/s.

Tablica 4. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina askorbinske kiseline različitih koncentracija, snimljeni brzinom od 100 mV/s.

Koncentracija/ $\mu\text{mol}$	200	100	50	25	12,5
Napon vrha /mV	611,0	609,3	679,7	711,4	779,9
Struja vrha / $\mu\text{A}$	4,721	2,163	1,124	0,711	0,482
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	18,17	8,975	4,375	2,962	1,995

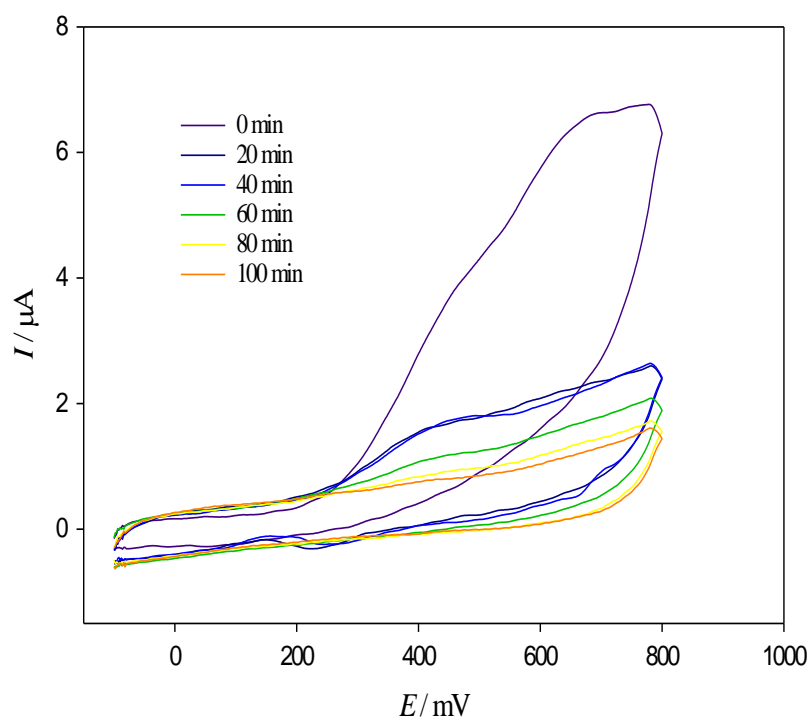


Slika 9. Ciklički voltamogrami otopina askorbinske kiseline različitih koncentracija, snimljeni brzinom od 400 mV/s.

Tablica 5. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina askorbinske kiseline različitih koncentracija, snimljeni brzinom od 400 mV/s.

Koncentracija / $\mu\text{mol}$	200	100	50	25	12,5
Napon vrha /mV	726,5	722,2	780,4	777,6	779,7
Struja vrha / $\mu\text{A}$	6,804	3,371	2,437	0,1487	0,927
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	6,033	3,136	1,917	1,263	0,831

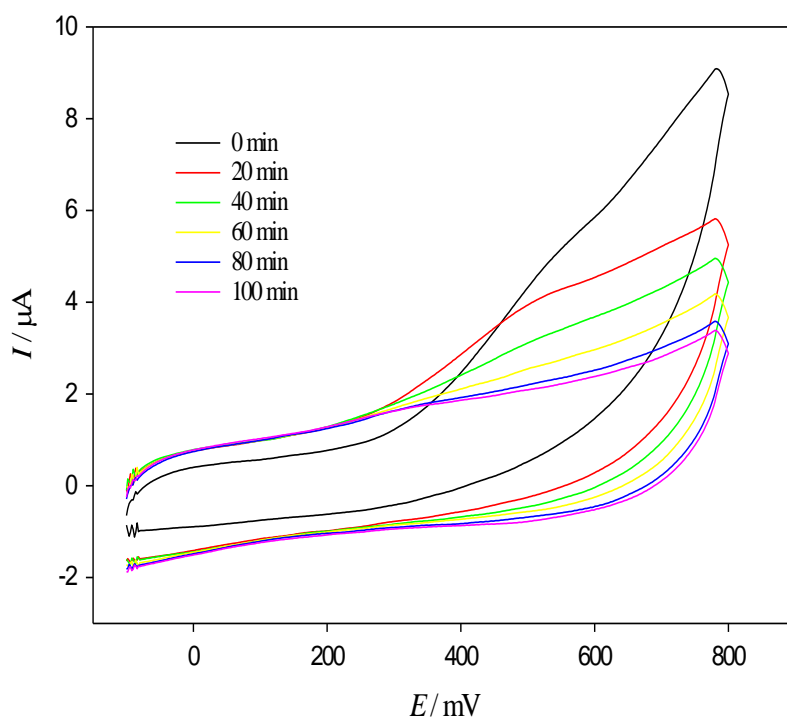
Ciklički voltamogram pokazuje da u mjernom području reakcija ide u jednom smjeru, tj. događa se oksidacija askorbinske kiseline. Iz mjerenja, možemo uočiti da se povećanjem brzine polarizacije smanjio naboj, a povećali su se napon i struja vrha anodnog strujnog vala askorbinske kiseline. Pri manjim koncentracijama, oksidacija askorbinske kiseline odvija se teže (viši napon vrha) i manjim kapacitetom (manji naboj). Smanjenjem koncentracije struja vrha se smanjuje. Naboj se smanjio pri većoj brzini polarizacije jer je pri većoj brzini na raspolaganju kraće vrijeme za oksidaciju askorbinske kiseline.



Slika 10. Ciklički voltamogrami 200  $\mu\text{mol}$  otopine askorbinske kiseline mjereni u ovisnosti o vremenu brzinom od 100 mV/s.

Tablica 6. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala 200  $\mu\text{mol}$  otopine askorbinske kiseline mjereni u ovisnosti o vremenu brzinom od 100 mV/s.

Vrijeme /min	0	20	40	60	80	100
Napon vrha /mV	779,2	781,5	780,7	781,8	781,6	780,5
Struja vrha / $\mu\text{A}$	6,766	2,601	2,641	2,086	1,724	1,612
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	24,61	11,04	10,75	8,446	6,932	6,464

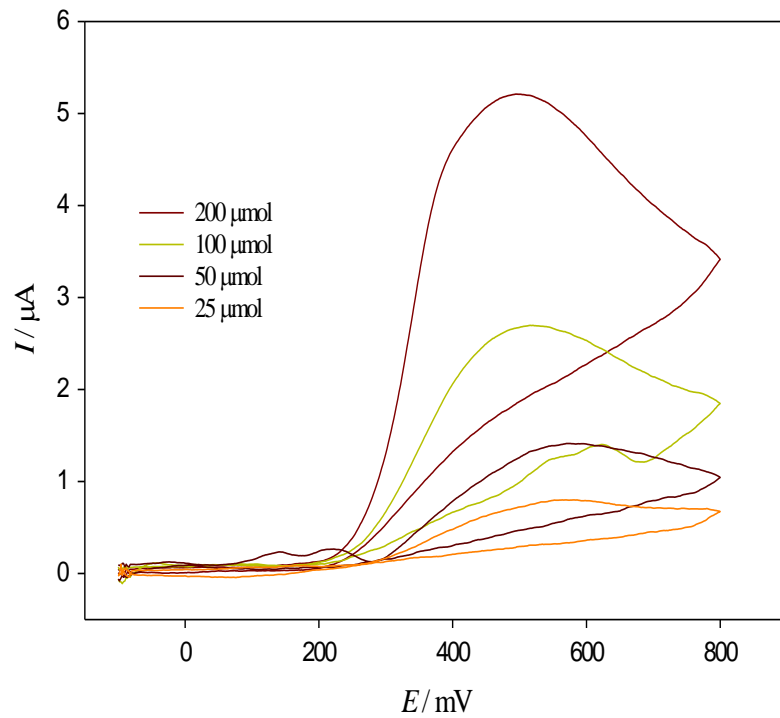


Slika 11. Ciklički voltamogrami 200  $\mu\text{mol}$  otopine askorbinske kiseline mjereni u ovisnosti o vremenu brzinom od 400 mV/s.

Tablica 7. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala 200  $\mu\text{mol}$  otopine askorbinske kiseline mjereni u ovisnosti o vremenu brzinom od 400 mV/s.

Vrijeme /min	0	20	40	60	80	100
Napon vrha /mV	782,3	780,5	780,4	780,4	780,4	780,4
Struja vrha / $\mu\text{A}$	9,090	5,821	4,957	4,181	3,585	3,387
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	6,901	6,098	5,232	4,509	4,025	3,907

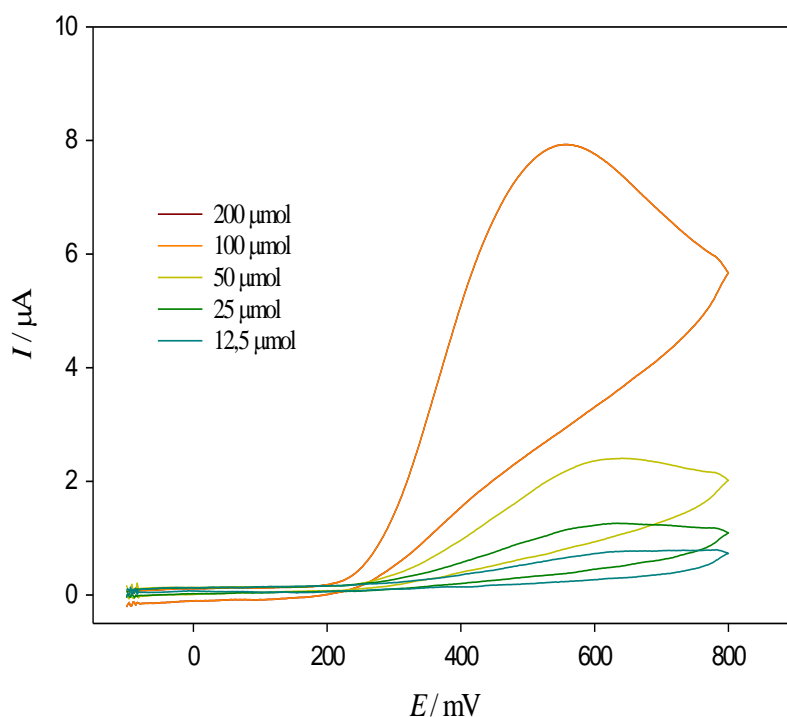
Tijekom vremena askorbinska kiselina se oksidira, smanjuju se naboj i struja vrh anodnog vala, dok napon vrha ostaje približno nepromijenjen. Rezultati pri obje brzine polarizacije ukazuju na gubitak antioksidativnih svojstva otopine.



Slika 12. Ciklički voltamogrami otopina mokraćne kiseline različitih koncentracija, snimljeni brzinom od 100 mV/s.

Tablica 8. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokraćne kiseline različitih koncentracija snimljeni brzinom od 100 mV/s.

Koncentracija / $\mu\text{mol}$	200	100	50	25
Napon vrha /mV	494,5	516,3	574,0	569,3
Struja vrha / $\mu\text{A}$	5,211	2,696	1,413	0,800
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	21,99	11,35	6,013	3,198

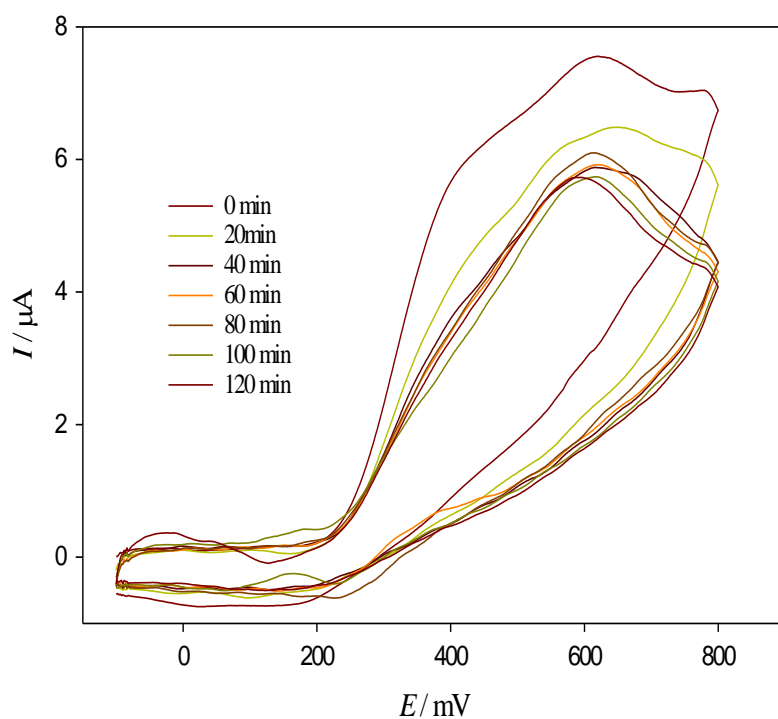


Slika 13. Ciklički voltamogrami otopina mokračne kiseline različitih koncentracija, snimljeni brzinom od 400 mV/s.

Tablica 9. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala otopina mokračne kiseline različitih koncentracija snimljeni brzinom od 400 mV/s.

<b>Koncentracija /<math>\mu\text{mol}</math></b>	200	100	50	25	12,5
<b>Napon vrha /mV</b>	555,0	587,9	640,5	634,0	782,0
<b>Struja vrha /<math>\mu\text{A}</math></b>	7,928	4,307	2,406	1,263	0,795
<b>Naboj ispod vala /<math>\mu\text{C}</math></b>	7,993	4,298	2,333	1,325	0,873

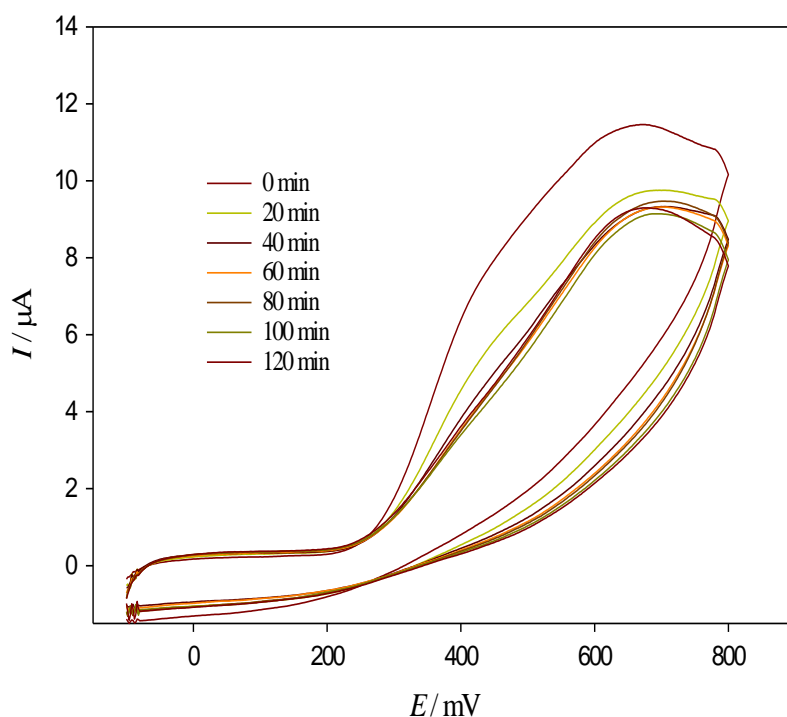
Kao i kod askorbinske kiseline, i kod mokračne kiseline možemo uočiti pad struje vrha i povećanje napona vrha anodnog strujnog vala smanjenjem koncentracije. Pri manjim koncentracijama, oksidacija mokračne kiseline odvija se teže (viši napon vrha) i manjim kapacitetom (manji naboj). Veća brzina polarizacije pogodovala je povećanju strujnog i naponskog vrha, ali i smanjenju naboja, kao i kod askorbinske kiseline. Naboj se smanjio pri većoj brzini polarizacije jer je pri većoj brzini na raspolaganju kraće vrijeme za oksidaciju mokračne kiseline.



Slika 14. Ciklički voltamogrami 200  $\mu\text{mol}$  otopine mokraćne kiseline mjereni u ovisnosti o vremenu brzinom od 100 mV/s.

Tablica 10. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala 200  $\mu\text{mol}$  otopine mokraćne kiseline mjereni u ovisnosti o vremenu brzinom od 100 mV/s.

Vrijeme /min	0	20	40	60	80	100	120
Napon vrha /mV	618,6	646,7	617,0	620,7	613,3	617,9	590,6
Struja vrha / $\mu\text{A}$	7,554	6,486	5,878	5,922	6,098	5,739	5,729
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	33,25	27,21	24,21	23,62	24,11	22,81	22,77



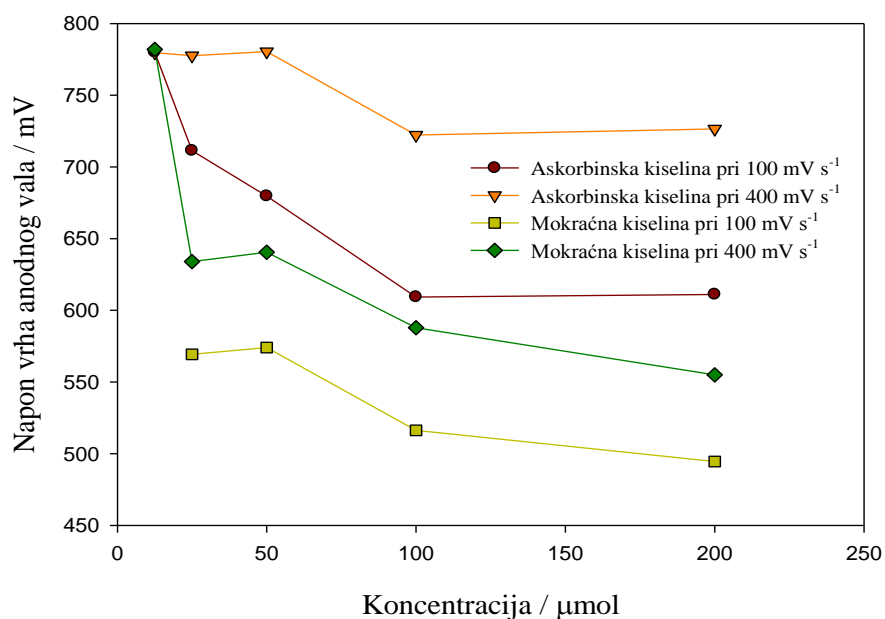
Slika 15. Ciklički voltamogrami 200  $\mu\text{mol}$  otopine mokraćne kiseline mjereni u ovisnosti o vremenu brzinom od 400 mV/s.

Tablica 11. Napon i struja vrha anodnog vala te naboji ispod anodnog vala 200  $\mu\text{mol}$  otopine mokraćne kiseline mjereni u ovisnosti o vremenu brzinom od 400 mV/s.

Vrijeme /min	0	20	40	60	80	100	120
Napon vrha /mV	671,0	702,5	704,5	701,6	704,3	697,8	677,7
Struja vrha / $\mu\text{A}$	11,46	9,756	9,330	9,319	9,473	9,143	9,297
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	11,38	9,250	8,573	8,366	8,476	8,166	8,450

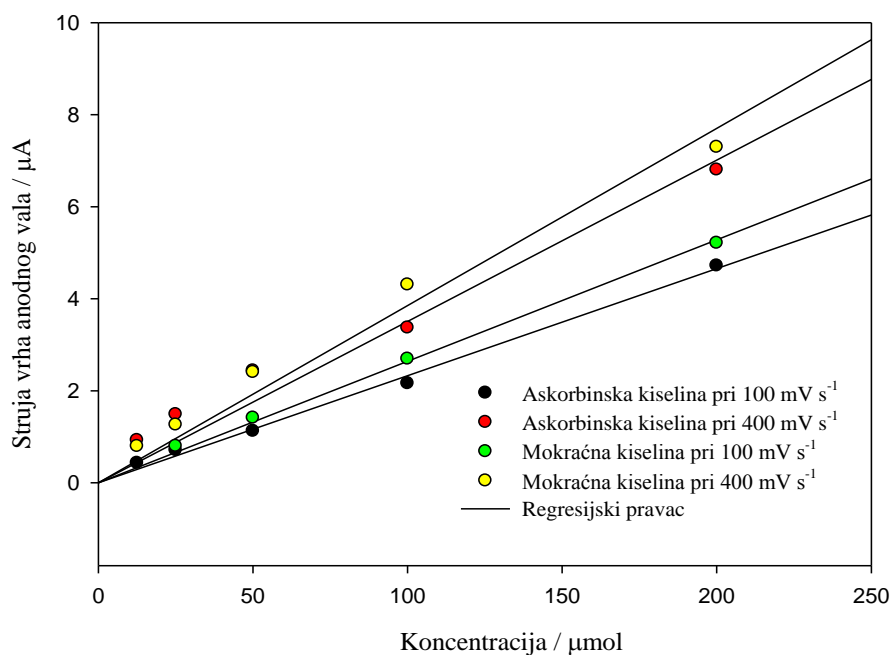
Tijekom vremena, mokraćna kiselina se oksidira, smanjuju se naboj i struja vrha anodnog vala, dok napon vrha ostaje približno nepromijenjen. Kao i kod askorbinske kiseline, rezultati pri obje brzine polarizacije, i za mokraćnu kiselinu, ukazuju na gubitak antioksidativnih svojstva otopine.



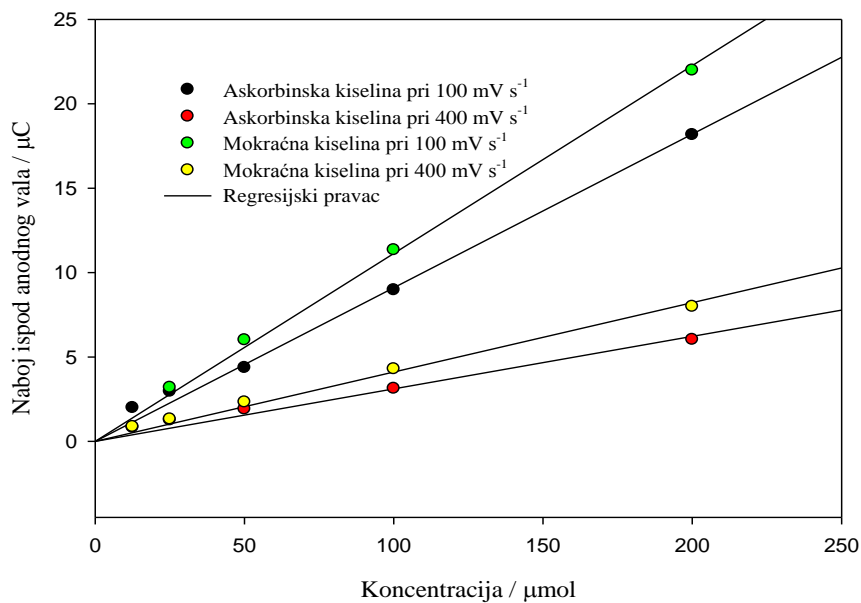


Slika 16. Ovisnost napona vrha anodnih valova o koncentraciji otopina askorbinske i mokraćne kiseline.

Iz grafičkog prikaza na slici 16. možemo uočiti da se napon vrha anodnog vala smanjuje povećanjem koncentracije i kod askorbinske i kod mokraćne kiseline. Najveće smanjenje pokazuje mokraćna kiselina pri 400  $\text{mV s}^{-1}$ , a najmanje mokraćna kiselina pri 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Može se zaključiti da je povećanjem koncentracije olakšana oksidacija na elektrodi.

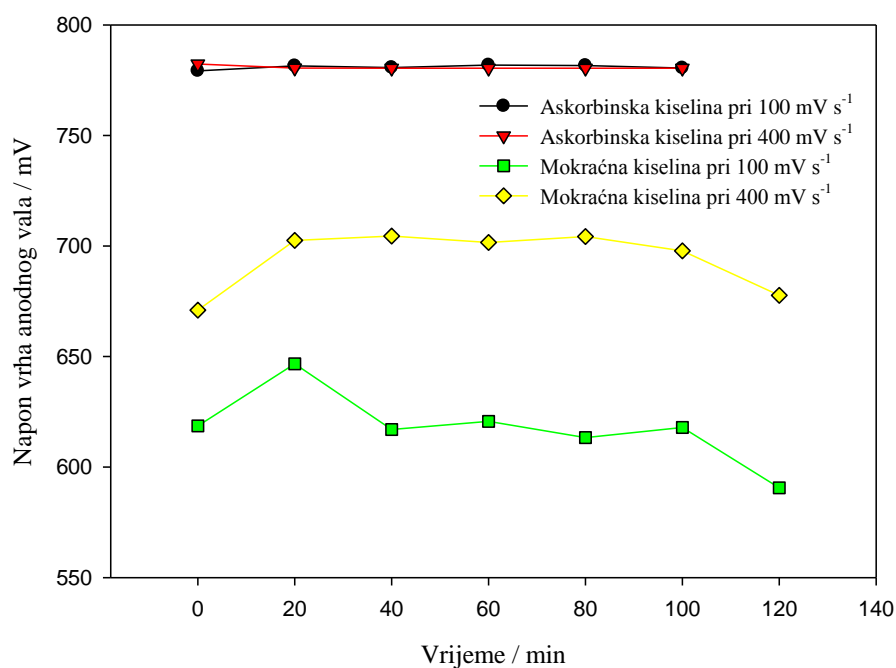


Slika 17. Ovisnost struje vrha anodnih valova o koncentraciji otopina askorbinske i mokraćne kiseline.



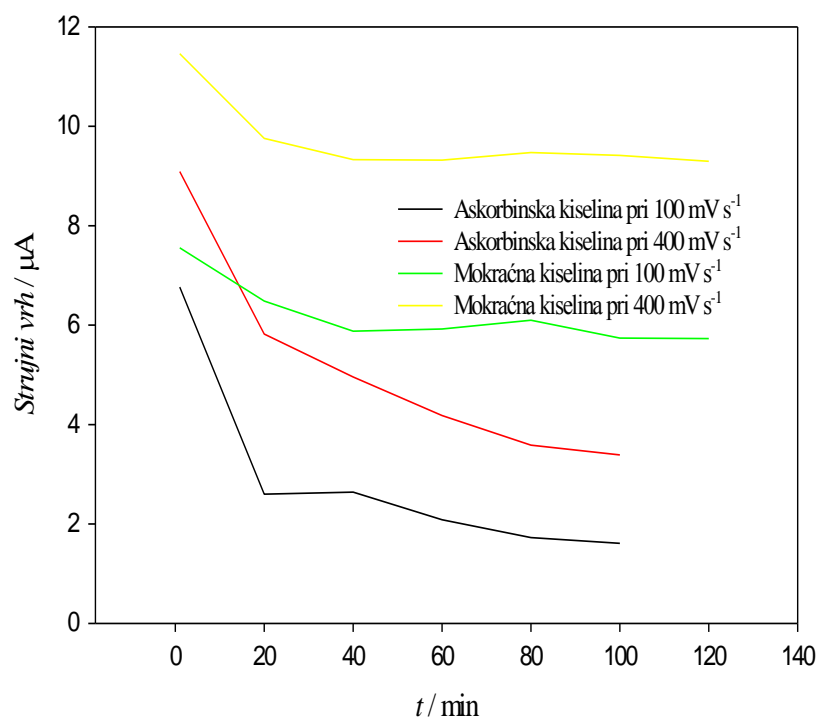
Slika 18. Ovisnost naboja ispod anodnog vala o koncentraciji otopina askorbinske i mokraćne kiseline.

Slike 17. i 18. pokazuju linearnu ovisnost struje vrha anodnog vala i naboja ispod anodnog vala o koncentracijama kiselina. Mokraćna kiselina pokazuje više struje vrha i veće naboje od askorbinske, što ukazuje na veću antioksidativnu aktivnost.



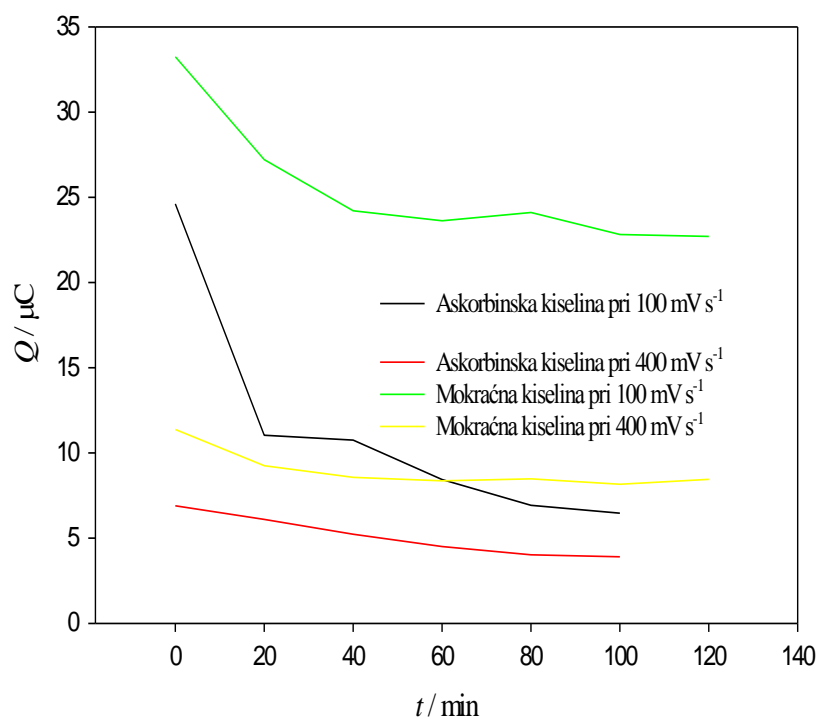
Slika 19. Ovisnost naponskog vrha 200  $\mu\text{mol}$  otopina askorbinske i mokraćne kiseline o vremenu.

Na slici 19. možemo uočiti da naponi vrhova anodnih valova askorbinske kiseline pri obje brzine polarizacije imaju znatno veće vrijednosti od mokraćne kiseline što ukazuje na težu oksidaciju askorbinske kiseline u odnosu na mokraćnu. Naponski vrhovi ne mijenjaju se značajno s vremenom.



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti strujnog vrha o stabilnosti u vremenu 200 μmol otopina askorbinske i mokraćne kiseline.

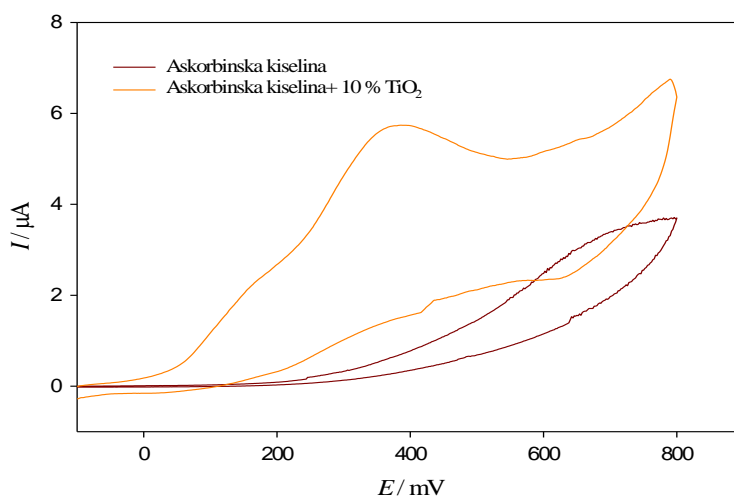
Slika 20. pokazuje da struje vrhova anodnih valova mokraćne kiseline imaju znatno veće vrijednosti od askorbinske kiseline. Tijekom vremena struje vrhova obje kiseline se smanjuju.



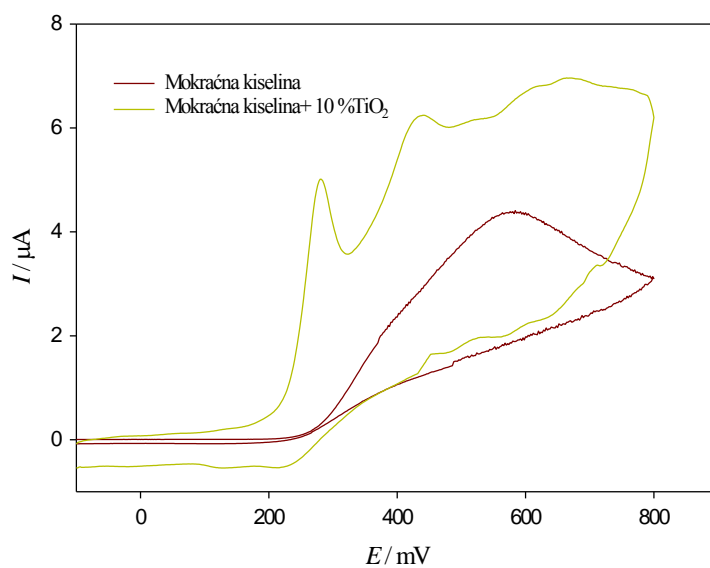
Slika 21. Grafički prikaz ovisnosti naboja o stabilnosti u vremenu 200 μmol otopina askorbinska i mokraćne kiseline

Na slici 21. uočavamo slične rezultate kao i na slici 20, odnosno, naboji ispod anodnih valova veći su za mokraćnu kiselinu nego za askorbinsku. Tijekom vremena naboji ispod anodnih valova za obje kiseline se smanjuju.

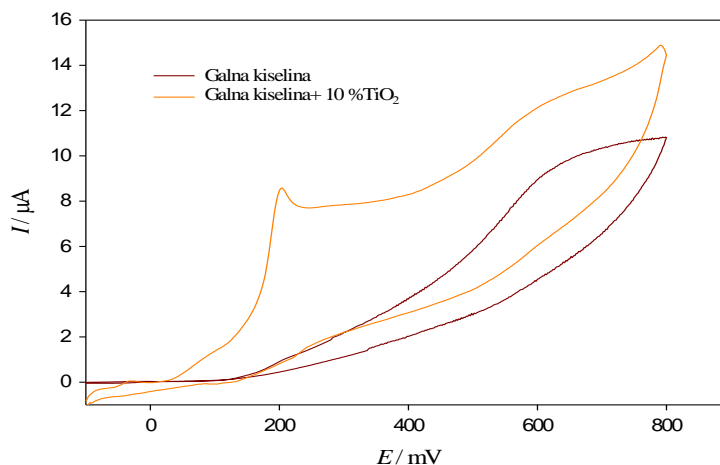
#### 4.2. Ciklički voltamogrami antioksidansa topivih u vodi uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica



Slika 22. Ciklički voltamogrami 200 μmol otopine askorbinske kiseline, dobiveni brzinom polarizacije od 100 mV/s uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.



Slika 23. Ciklički voltamogrami 200 μmol otopine mokraćne kiseline, dobiveni brzinom polarizacije od 100 mV/s uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica grafitnoj pasti.



Slika 24. Ciklički voltamogrami 200  $\mu\text{mol}$  otopine galne kiseline, dobiveni brzinom polarizacije od 100 mV/s uz dodatak 10 %  $\text{TiO}_2$  nanočestica grafitnoj pasti.

Tablica 12. Napon i struja vrha anodnih valova otopina askorbinske, mokraćne i galne kiseline koncentracije 200  $\mu\text{mol}$ , mjereni brzinom polarizacije od 100 mV/s.

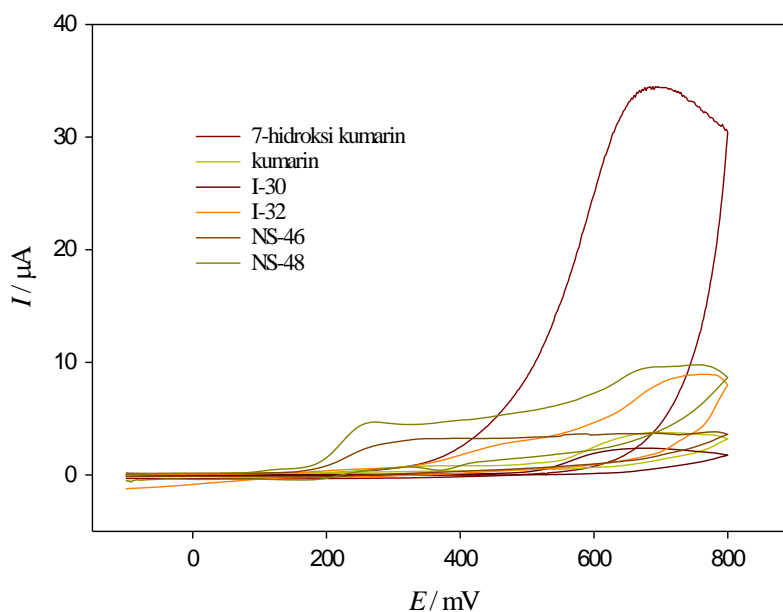
Naziv kiseline	askorbinska kiselina	mokraćna kiselina	galna kiselina
Struja vrha / $\mu\text{A}$	3,711	4,410	10,830
Napon vrha / mV	796,0	584,1	794,1
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	10,40	16,30	37,32

Tablica 13. Napon i struja vrha anodnih valova otopina askorbinske, mokraćne i galne kiseline koncentracije 200  $\mu\text{mol}$ , mjereni brzinom polarizacije od 100 mV/s na elektrodi s dodatkom 10 %  $\text{TiO}_2$  nanočestica grafitnoj pasti.

Naziv kiseline	askorbinska kiselina	mokraćna kiselina	galna kiselina
Struja vrha / $\mu\text{A}$	6,753	6,962	14,890
Napon vrha /mV	789,8	664,2	790,8
Naboj ispod vala / $\mu\text{C}$	33,68	33,10	66,42

Iz slika 22. do 24. vidi se da su se odzivi pojačani dodatkom 10 %  $\text{TiO}_2$  nanočestica grafitnoj pasti. Krivulje oksidacije pomaknule su se u negativnom smjeru prema nižim potencijalima što ukazuje na lakšu oksidaciju. Kod mokraćne i galne kiseline došlo je do povećanja broja vrhova dodatkom  $\text{TiO}_2$  nanočestica u elektrodu. Uspoređujući tablice 12. i 13. možemo vidjeti, da su se struje vrhova povećale, a naponi smanjili te da je naboj kod askorbinske kiseline trostruko veći, a kod mokraćne i galne kiseline, duplo veći na elektrodi s nanočesticama. Dobivane ciklički voltamogrami u sustavu s nanočesticama ukazuju na njihovo nesumnjivo elektrokatalitičko djelovanje.

### 4.3. Ciklički voltamogrami kumarina i njegovih derivata



Slika 25. Ciklički voltamogrami spojeva iz tablice 2. dobiveni brzinom polarizacije od 100 mV/s.

Tablica 14. Naponski i strujni vrhovi anodnih valova 0,5 mg kumarina i njegovih derivata umiješanih u grafitnu pastu, izmjereni brzinom polarizacije od 100 mV/s.

SPOJ	$E_I / \text{mV}_{\text{SCE}}$	$i_I / \mu\text{A}$	$E_{II} / \text{mV}_{\text{SCE}}$	$i_{II} / \mu\text{A}$	$Q / \mu\text{C}$
kumarin	378	0,83	698	3,77	5,93
7-hidroksi kumarin	-	-	684	34,48	73,48
I-30	-	-	676	2,38	4,46
I-32	485	2,99	768	8,94	18,60
NS-46	394	3,26	780	3,83	15,14
NS-48	274	4,70	755	9,78	27,46

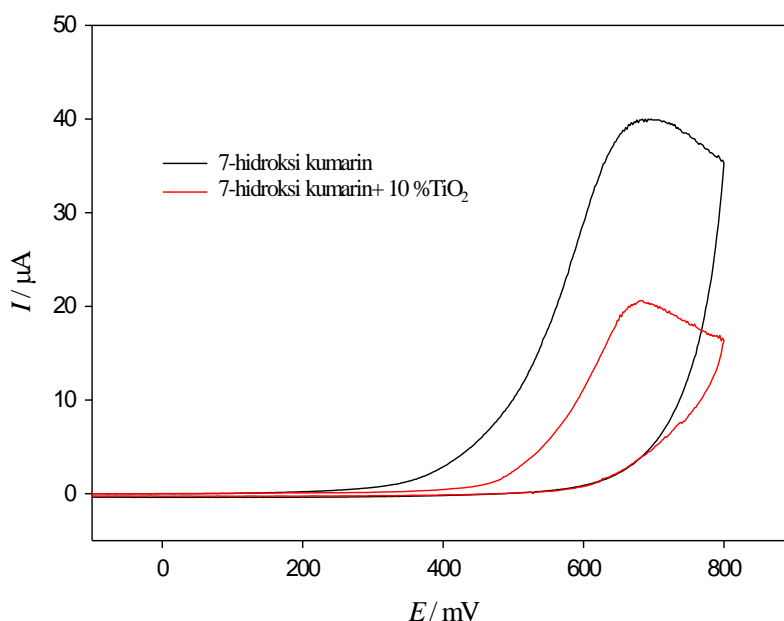
Iz cikličkih voltamograma spojeva prikazanih na slici 25. i rezultata u tablici 14., proizlazi da najveću antioksidativnu aktivnost pokazuje 7-hidroksi kumarin, a najmanju derivat I-30. Kumarin pokazuje veću antioksidativnu aktivnost od derivata I-30, dok derivati I-32 i NS-48 pokazuju veću antioksidativnu aktivnost od kumarina, ali još uvijek oko 4 puta



manju od 7-hidroksi kumarina. Derivat NS-46 ima bolje antioksidativno djelovanje od kumarine zbog značajnije višeg naboja.

Može se zaključiti da antioksidativni kapacitet derivata kumarina, koji se očituje u naboju ispod strujnog vala, ne pokazuje značajnu korelaciju s brojem OH-skupina, već vjerojatno značajno ovisi o geometriji molekule, mogućnosti njezina smještaja u elektrokemijskom dvosloju te mogućnosti ulaska u kemijske reakcije koje slijede elektrokemijsku oksidaciju te uzrokuju ireverzibilnost elektrodnog procesa.

#### 4.4. Ciklički voltamogrami kumarina i njegovih derivata uz dodatak 10 % TiO<sub>2</sub> nanočestica



Slika 26. Ciklički voltamogrami 7-hidroksi kumarina snimljeni u fosfatnom puferu pri pH 7,4 brzinom polarizacije od 100 mV/s bez i sa 10 % TiO<sub>2</sub> čestica u grafitnoj pasti.

Tablica 15. Napon i struja anodnih valova 0,58 mg 7-hidroksi kumarina umiješanog u grafitnu pastu, izmjereni brzinom polarizacije od 100 mV/s na elektrodi s 10% TiO<sub>2</sub> nanočestica.

Spoj	7-hidroksi kumarin	7-hidroksi kumarin + 10 % TiO <sub>2</sub> nanočestica
<b>Struja vrha/μA</b>	40,01	20,61
<b>Napon vrha/mV</b>	683,5	681,0
<b>Naboj/μC</b>	101,2	43,29

Ciklički voltamogrami 7-hidroksi kumarina snimljeni u fosfatnom puferu pri pH 7,4 brzinom polarizacije od 100 mV/s bez i sa 10 % TiO<sub>2</sub> čestica u grafitnoj pasti, prikazani su na slici 26. Prema tablici 15., a i sa slike 26. možemo uočiti da kod 7-hidroksi kumarina dodatak TiO<sub>2</sub> nanočestica nije rezultirao poboljšanjem signala, već naprotiv, njegovim smanjenjem. Strujni vrh i naboj smanjili su se približno duplo u odnosu na elektrodu bez nanočestica.

## **5. ZAKLJUČAK**

Najbolji antioksidativni učinak pokazuju tvari koje imaju niske potencijale vrha anodnog vala i velike naboje ispod anodnog vala. Možemo uočiti da su sve istraživane reakcije ireverzibilne, te se u razmatranom području mjerenja odvija isključivo proces oksidacije.

U slučaju antioksidansa topivih u vodi, antioksidativni učinak ima redoslijed: galna kiselina > mokraćna kiselina > askorbinska kiselina. Kod antioksidansa netopivih u vodi, najbolji učinak pokazuje 7-hidroksi kumarin. Povećanje koncentracije antioksidansa u otopini pogoduje oksidaciji na elektrodi, smanjujući napon vrha anodnog strujnog vala i povećavajući naboj ispod vala. Povećanjem brzine povećava se strujni vrh ali i smanjuje naboj, jer je pri većoj brzini polarizacije na raspolaganju kraće vrijeme za oksidaciju spojeva.

Elektrokatalitički efekt  $\text{TiO}_2$  nanočestica izrazit je za antioksidanse topive u vodi.  $\text{TiO}_2$  nanočestice povećale su broj strujnih vrhova za askorbinsku, mokraćnu i galnu kiselinu, te pomaknule krivulju oksidacije u niže potencijale.  $\text{TiO}_2$  nanočestice povećale su struje vrhova, i naboj ispod valova koji je kod askorbinske kiseline trostruko veći, a kod mokraćne i galne kiseline, duplo veći na elektrodi s nanočesticama.

Ciklički votamogrami netopivih antioksidansa umiješanih u elektrodu pokazuju odziv reda veličine 1-10  $\mu\text{A}$ , slično kao i antioksidansi topivi u otopini.

$\text{TiO}_2$  nanočestice nisu uzrokovale poboljšanje odziva elektrode u slučaju 7-hidroksi kumarina umiješanog u elektrodu. Uočeno je smanjenje signala na gotovo polovicu od vrijednosti postignute na elektrodi bez nanočestica. Možemo zaključiti da umješavanje  $\text{TiO}_2$  nanočestica u elektrodu od grafitne paste uz netopive antioksidanse ne daje elektrokatalitički učinak kao u slučaju antioksidansa u otopini.

## **POPIS SIMBOLA**

$A$  – površina elektrode,  $\text{cm}^2$

$c_0$  – koncentracija elektroaktivne vrste u otopini,  $\text{mol cm}^{-3}$

$D$  – difuzijski koeficijent,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

$E$  – potencijal elektrode prema standardnoj zasićenoj kalomel elektrodi, mV

$\Delta E$  – prenapon, mV

$E_{p,a}$  – potencijal vrha anodnog vala, mV

$E_{p,k}$  – potencijal vrha katodnog vala, mV

$i_p$  – struja vrha vala, A

$n$  – broj izmjenjenih elektrona

$n_\alpha$  – broj elektrona najsporijeg stupnja razmjene

$Q$  – naboj,  $\mu\text{C}$

$v$  – brzina promjene potencijala,  $\text{V s}^{-1}$

$\alpha$  – koeficijent prijelaza

# **LITERATURA**

1. Mohammad Hossein Mashhadizadeh, Esmaeil Afshar, Electrochemical investigation of clozapine at TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified carbon paste electrode and simultaneous adsorptive voltammetric determination of two antipsychotic drugs, *Electrochimica Acta* **87** (2013) 816– 823.
2. Gabriella Di Carlo, Antonella Curulli, Alessandro Trani, Daniela Zane, Gabriel M. Ingo, Enhanced electrochemical response of structurally related antioxidant at nanostructured hybrid films, *Sensors and Actuators B* **191** (2014) 703– 710
3. Steven I. Baskin, Harry Salem, *Oxidants, Antioxidants, and Free Radicals*, Taylor & Francis, Vermont, 1997., str. 6.
4. P. Mattila, J. Hellström, R. Törrönen: Phenolic acids in berries, fruits, and beverages, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54** (2006) 71-93
5. Fereidoon Shahidi, Marian Naczk, *Phenolics in Food and Nutraceuticals*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2004., str. 3.
6. <http://www.chemistryexplained.com> (pristup 4. kolovoza 2016.).
7. Mohammad Mazloum Ardakani, Mohammad Ali Sheikh Mohseni, Hadi Beitollahi, Ali Benvidi, Hossein Naeimi, Simultaneous determination of dopamine, uric acid, and folic acid by a modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles carbon paste electrode, *Turk J Chem* **35** (2011) , 573 – 585.
8. J. Tashkhourian, S. F. Nami Ana, S. Hashemnia, M. R. Hormozi-Nezhad, Construction of a modified carbon paste electrode based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the determination of gallic acid, *J Solid State Electrochem* **17** (2013) 157-165.
9. Musa, Musiliyu A., Cooperwood, John S., Khan, M. Omar F., A Review of Coumarin Derivatives in Pharmacotherapy of Breast Cancer, **15** (2008) 2664-2679
10. <http://www.rsc.org> (pristup 9. kolovoza 2016.).
11. I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*, RMC, Zagreb, 1995., str. 255.
12. <http://www.azom.com> (pristup 9. kolovoza 2016.).
13. <http://www.ceb.com.ac.uk> (pristup 9. kolovoza 2016.)
14. Ivan Švancara, Kurt Kalcher, Alain Walcarius, Karel Wytras, *Electroanalysis with carbon paste electrodes*, CRC Press, Boca Raton, 2012., str. 55.
15. Jingxia Qiu, Shanqing Zhang, Huijun Zhao, Recent applications of TiO<sub>2</sub> nanomaterials in chemical sensing in aqueous media, *Sensors and Actuators B* **160** (2011) 875– 890.
16. Jahan Bakhsh Raouf, Reza Ojani, Mehdi Baghayeri, Sensitive Voltammetric Determination of Captopril Using a Carbon Paste Electrode Modified with Nano-TiO<sub>2</sub>/Ferrocene Carboxylic Acid, *Chin. J. Catal.*, 2011, **32**: 1685–1692.
17. Shankara S. Kalanur, Jaldappagari Seetharamappa, S.N. Prashanth, Voltammetric sensor for buzeptide methiodide determination based on TiO<sub>2</sub> nanoparticle-modified carbon paste electrode, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **78** (2010) 217–221.
18. <http://www.ijcambria.com> (pristup 9. kolovoza 2016.).

# **ŽIVOTOPIS**



Tena Gvozdanović rođena je 17. kolovoza 1993. godine u Zagrebu. 2008. godine završila je Osnovnu školu Milana Langa u Bregani i Osnovnu glazbenu školu Ferdo Livadić u Samoboru. Te iste godine upisuje Gimnaziju Antuna Gustava Matoša i Srednju glazbenu školu Ferdo Livadić u Samoboru. U obje škole je maturirala 2012. godine, te nakon toga upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, preddiplomski studij Primijenjena kemija. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu u Medicinsko – biokemijskom laboratoriju Doma zdravlja Zagrebačke županije, ispostava Samobor.

