



**UNIVERSITATEA “BABEŞ–BOLYAI”
CLUJ-NAPOCA**

**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Chimie**



**Contribuții privind proprietățile redox și de
adsorbție ale unor derivați fenolici cu aplicații
în analiza de mediu**

Rezumatul tezei de doctorat

Ing. Mihaela-Claudia BALLA (căs. TERTIȘ)

Conducător științific: Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU

**Cluj-Napoca
2013**

UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"

CLUJ-NAPOCA

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

Școala Doctorală de Chimie

Ing. Mihaela-Claudia BALLA (căs. TERTIȘ)

**Contribuții privind proprietățile redox și de
adsorbție ale unor derivați fenolici cu aplicații în
analiza de mediu**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific: **Prof. Univ. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu**

COMISIE

Președinte: **Conf. Univ. Dr. Cornelia Majdik**, Prodecan, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

Referenți:

Prof. Univ. Dr. Ing. Eleonora-Mihaela Ungureanu, Universitatea Politehnica București

Prof. Univ. Dr. Liana Mureșan, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

Prof. Univ. Dr. Robert Săndulescu, Universitatea de Medicină și Farmacie „Iuliu Hațieganu” Cluj-Napoca

Cluj-Napoca, 2013

CUPRINS

INTRODUCERE	11
Ipoteze de lucru și obiective	15
I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII	17
Capitolul I.1. Derivați ai unor nitro și aminofenoli	19
1.1. Derivați de nitrofenoli	19
1.1.1. Structura chimică a derivaților nitrofenolici	19
1.1.2. Definiție, efecte electronice și proprietăți fizice ale nitroderivaților	20
1.1.3. Toxicitatea unor derivați nitrofenolici	22
1.2. Derivați de para-aminofenol (4-(acetilamino)fenolul)	22
1.2.1. Structură și proprietăți fizico-chimice ale 4-(acetilamino)fenolului	22
1.2.2. Sinteza 4-(acetilamino)fenolului	23
1.2.3. Metabolizarea 4-(acetilamino)fenolului	23
1.2.4. Dozarea 4-(acetilamino)fenolului	24
Capitolul I.2. Stadiul actual al cercetării privind diminuarea concentrației de nitrofenoli din ape reziduale	27
2.1. Tehnologii disponibile pentru îndepărtarea nitrofenolilor din ape reziduale	27
2.1.1. Montaje experimentale utilizate	28
2.2. Oxidarea electrochimică a derivaților nitrofenolici	30
2.3. Reducerea electrochimică a derivaților nitrofenolici	31
2.4. Mecanismele proceselor de transformare electrochimică a derivaților nitrofenolici	31
2.4.1. Electrosinteza organică	31
2.4.2. Mecanisme de reducere electrochimică a derivaților nitrofenolici	33
2.4.3. Mecanisme de oxidare electrochimică a derivaților nitrofenolici	41
2.5. Metode de analiza a produșilor proceselor de transformare electrochimică a compușilor organici	43
2.5.1. Controlul proceselor de reducere a concentrației de nitrofenoli. Tipuri de produși obținuți din procesele de transformare electrochimică ale derivaților nitrofenolici	44
2.5.2. Utilizarea analizei cromatografice aplicată pentru derivații nitrofenolici	45
2.5.3. Utilizarea metodelor electrochimice pentru determinarea derivaților nitrofenolici	48
Capitolul I.3. Metode de determinare a 4-(acetilamino)fenolului	51
3.1. Metode generale de determinare a 4-(acetilamino)fenolului. Stadiul actual al cercetării în domeniu	51
3.1.1. Metode utilizate pentru analiza de mediu	53
3.1.2. Metode electroanalitice utilizate pentru detecția și cuantificarea 4-(acetilamino)fenolului	54
3.2. Biosenzori amperometrici pentru determinarea derivaților fenolici	60
3.2.1. Biosenzorii. Noțiuni introductive	60
3.2.2. Tehnici de imobilizare	61
3.2.3. Biosenzori amperometrici	63
3.2.4. Utilizarea nanotuburilor de carbon pentru construcția	63

biosenzorilor	
3.2.5. Biosenzori enzimatici cu peroxidază din hrean pentru detecția 4-(acetilamino)fenolului	65
3.3. Evaluarea suprafețelor electrode modificate prin utilizarea EIS	66
II. CONTRIBUȚII PERSONALE	69
Introducere. Aspecte generale	71
Capitolul II.1. Aspecte privind metodologia de lucru	73
1.1. Determinarea unor derivați mono și dinitrofenolici	73
1.1.1. Materiale	73
1.1.2. Descrierea aparatului utilizate	74
1.1.3. Metode experimentale utilizate	78
1.2. Determinarea unor derivați de 4-aminofenol (4-(acetilamino)fenol)	80
1.2.1. Materiale	80
1.2.2. Metode experimentale utilizate	80
1.2.3. Prepararea materialelor nanocompozite și imobilizarea HRP	82
1.2.4. Procedeele utilizate pentru analiza probelor reale	84
Capitolul II.2. Studiul comportamentului electrochimic și spectral al derivaților nitrofenolici	85
2.1. Studiul comportamentului electrochimic al nitrofenolilor	85
2.1.1. Voltametria ciclică	86
2.1.2. Voltametria cu undă pătrată	104
2.2. Comportamentul spectrofotometric în UV-Vizibil	107
2.2.1. Curbele de calibrare pentru derivații nitrofenolici și stabilirea domeniului optim de concentrații (UV-Vis)	107
2.2.2. Determinări spectrofotometrice pentru amestecuri de nitrofenoli	110
2.2.3. Concluzii	111
2.3. Determinări de carbon organic total (COT)	112
2.3.1. Determinarea 4-NF prin urmărirea valorii concentrației COT din soluție în procese de adsorbție pe cărbune activ	112
2.4. Determinări de cromatografie de lichide de înaltă performanță	113
Capitolul II.3. Transformarea electrochimică a 4-NF, 2,4-DNF și 2,6-DNF	115
3.1. Oxidarea electrochimică a nitrofenolilor	115
3.1.1. Scăderea concentrației 4-NF din soluții apoase prin oxidare electrochimică pe anod de Ti/Pt-Ir	116
3.1.2. Utilizarea COT pentru evaluarea stadiului de îndepărtare a nitrofenolilor din soluții	117
3.1.3. Concluzii	118
3.2. Reducerea electrochimică a derivaților nitrofenolici	118
3.2.1. Utilizarea unor metode electrochimice și spectrale pentru evaluarea gradului de eliminare a 4-NF și 2,6-DNF din soluții	120
3.2.2. Concluzii	124
Capitolul II.4. Adsorbția derivaților nitrofenolici pe diferite materiale adsorbante	125
4.1. Elaborarea metodelor de analiză și control a procesului de adsorbție a nitrofenolilor din ape reziduale sintetice	125
4.1.1. Caracteristicile proceselor de adsorbție ale derivaților nitrofenolici studiați	125

4.1.2. Adsorbția derivaților nitrofenolici pe diferite materiale adsorbante	126
4.2. Determinarea parametrilor termodinamici ai izotermelor proceselor de adsorbție a nitrofenolilor pe cărbune activ granular	129
4.3. Concluzii	134
Capitolul II.5. Procedeu combinat adsorbție pe cărbune activ cu reducere electrochimică pentru eliminarea nitrofenolilor din soluții apoase	137
5.1. Comportamentul voltametric al 4-NF și 2, 6-DNF pentru procesul combinat reducere electrochimică și adsorbție	137
5.2. Teste preliminare în reactor simplu monocompartmentat de tip cuvă	137
5.3. Îndepărtarea electrochimică a nitrofenolilor pe catod de cărbune activ în pat fix	141
5.3.1. Utilizarea COT pentru evaluarea eliminării nitrofenolilor din soluții	142
5.4. Concluzii	142
Capitolul II.6. Eliminarea unor pesticide nitrofenolice din soluții apoase	145
6.1. Introducere	145
6.2. Efectuarea transformărilor electrochimice în condițiile determinate în cazul substanțelor model	146
6.2.1. Reducerea electrochimică a DNOC și DINOSEB pe catod de oțel inox în prezența de cărbune activ granular	147
6.2.2. Oxidarea electrochimică a DNOC	148
6.2.3. Oxidarea electrochimică a DINOSEB	149
6.3. Concluzii	150
Capitolul II.7. Elaborarea unui senzor pentru detecția derivaților fenolici(4-(acetilamino)fenolul)	151
7.1. Introducere	151
7.2. Studiul comportamentului electrochimic al electrozilor de carbon vitros modificați cu CNT, polimer conductor și HRP	154
7.2.1. Testarea comportamentului electrochimic cu ajutorul CV	154
7.2.2. Testarea comportamentului electrochimic al electrozilor modificați cu ajutorul cronoamperometriei	155
7.2.3. Caracterizarea biosenzorilor cu ajutorul determinărilor EIS	159
7.2.4. Optimizarea biosenzorului	170
7.3. Analiza probelor reale	174
7.4. Concluzii	177
CONCLUZII GENERALE	179
ORIGINALITATE	181
BIBLIOGRAFIE	183
ANEXA 1. Lista abrevierilor	203
ANEXA 2. Activitate științifică	205

Cuvinte cheie: nitrofenoli, aminofenoli, voltametrie ciclică, voltametrie cu undă pătrată, reducere electrochimică, adsorbție, biosenzor, cronoamperometrie, spectroscopie de impedanță electrochimică.

INTRODUCERE

Scopul principal al acestei teze de doctorat a fost diminuarea concentrației unor nitrofenoli și a unor derivați nitrofenolici din ape reziduale sau din ape sintetice cu conținut de nitrofenoli care depășește concentrația maximă admisă de normativele europene și internaționale. De asemenea s-a urmărit realizarea unui senzor pentru determinarea și cuantificarea altor derivaților fenolici din probe sintetice și produse farmaceutice.

Derivații nitrofenolici sunt compuși organici importanți, frecvent utilizați în aplicații industriale și agricole [1-6]. Acești derivați rezultă în urma unor procese naturale care au loc în biosferă și se regăsesc ca poluanți în ecosistemele multor țări dezvoltate [7], ei sunt produși de hidroliză microbiană [8,9] sau de fotodegradare a pesticidelor organofosforice care conțin schelet de nitrofenol [10,11]. Unele produse farmaceutice cum este 4-(acetilamino)fenolul (paracetamolul) conțin resturi de 4-nitrofenol în moleculă. Nitrofenolii reprezintă una dintre cele mai toxice clase de poluanți pentru mediul înconjurător. Derivații nitrofenolici sunt compuși toxici și biorefractari și sunt clasificați între cei mai toxici 129 de poluanți de către U.S.EPA [12,13], iar Directiva U.E 67/544/EEC din 2006 [14] clasifică derivații nitrofenolici ca fiind toxici și periculoși pentru mediul înconjurător. Dinitrofenolii acționează ca inhibitori ai procesului de fosforilare oxidativă, motiv pentru care majoritatea compușilor din această clasă au fost interziși în SUA încă din anii 80. Utilizarea acestora a fost restricționată în unele țări [19,20], dar sunt încă folosiți în țări slab dezvoltate. Derivații nitrofenolici în general și cei studiați în particular nu sunt biodegradabili [21], de aceea se detectează încă în apele reziduale provenite de pe platformele industriale, în sol și chiar în apele de suprafață din zonele unde acești produși au fost intens utilizați.

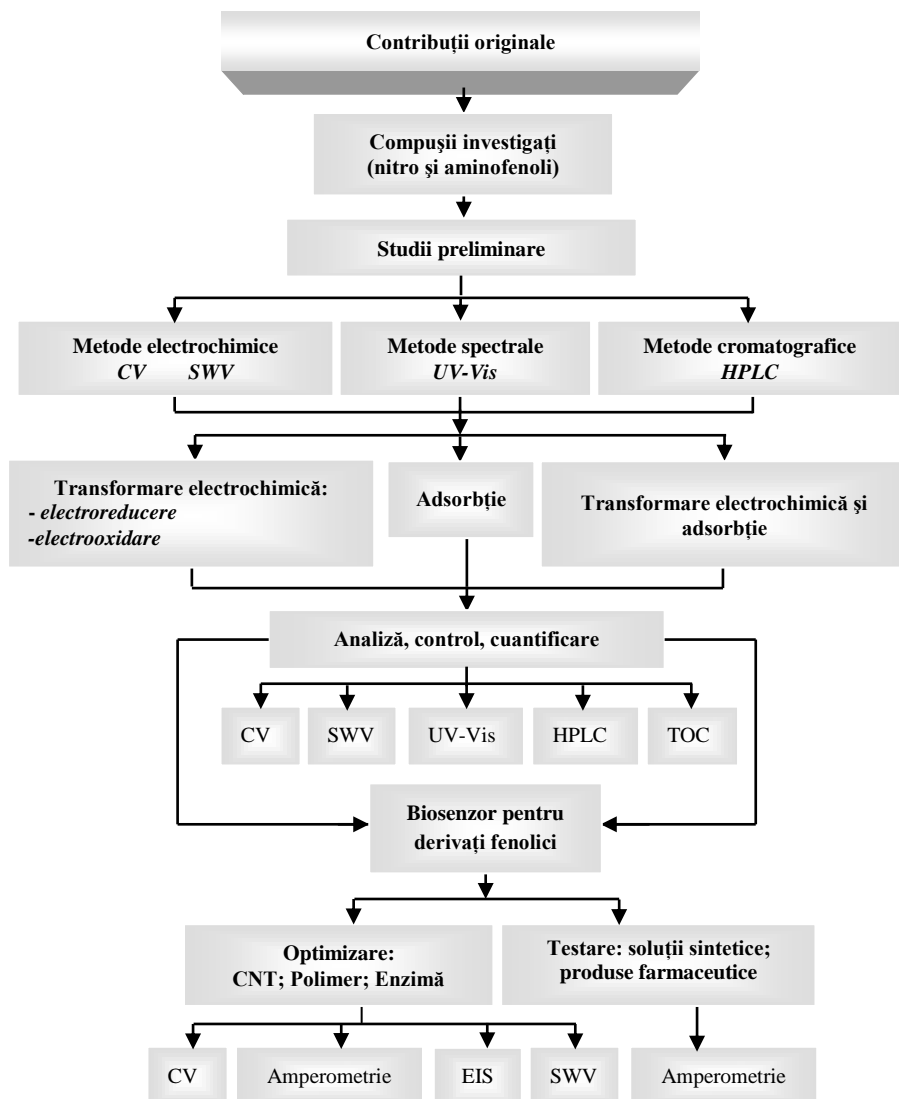
Având în vedere toate aceste aspecte este foarte important să se urmărească circuitul acestor compuși în mediu și să se implementeze metode noi și eficiente pentru identificarea, cuantificarea și îndepărtarea lor din apele reziduale.

4-(Acetilamino)fenolul este o amidă aromatică acilată, utilizat ca antipiretic și substanță activă în numeroase medicamente administrate împotriva răcelii și gripei precum și analgezice care se eliberează cu prescripție medicală. Studii recente au arătat că 4-(acetilamino)fenolul se asociază toxicității hepatice și blocajului renal. În

dozele normale terapeutice este metabolizat complet și rapid prin glucuronidare și sulfonare cu obținerea metaboliților inactivi care sunt eliminați în urină [22]. Supradozarea cu 4-(acetilamino)fenol duce la obținerea unor metaboliți toxici și constituie o cauză frecventă a blocajului hepatic în Europa cât și în S.U.A.. Produsele farmaceutice și metaboliții acestora contribuie la poluarea mediului înconjurător deoarece majoritatea sunt capabile să treacă de stațiile de epurare datorită polarității, a persistenței și solubilității ridicate în apă. Acești compuși sunt foarte puțin adsorbiți în sol și nămol și astfel devin poluanți pentru apele subterane și de suprafață având ca și consecință degradarea calității apei potabile și determinând necesitatea monitorizării efluenților din apele reziduale, de suprafață și a apei de la robinet, clasificarea acestor substanțe ca poluanți relevanți pentru mediu și necesitatea determinării lor în urme [22]. Controlul concentrației de 4-(acetilamino)fenol necesită metode analitice eficiente pentru cuantificarea sa în produse farmaceutice, probe biologice (ser sau urină) precum și în probe de mediu.

Această teză de doctorat este structurată în două părți distincte: *prima parte* cuprinde date de literatură care evidențiază stadiul actual al cunoașterii în domeniu. Partea de studiu de literatură este structurată în trei capitole care reunește informații cu privire la derivații nitro și aminofenolici, mecanismele de transformare electrochimică a acestor compuși, tehnologiile utilizate pentru îndepărtarea acestor poluanți din mediu și metodele utilizate pentru analiza proceselor de transformare electrochimică. Un capitol aparte cuprinde studiul stadiului actual al cunoașterii în ceea ce privește metodele de determinare a aminofenolilor (4-(acetilamino)fenolul) precum și informații privind biosenzorii utilizați pentru determinarea 4-(acetilamino)fenolului.

Conținutul și structura părții de contribuții originale a tezei de doctorat sunt ilustrate în schema următoare, care redă atât capitolele importante, cât și succesiunea acestora. Această parte a tezei este structurată în 7 capitole, care descriu metodologia de lucru, aparatul și materialele utilizate pentru determinările experimentale; studiul comportamentului electrochimic, spectral și cromatografic al derivaților nitrofenolici în procese de transformare electrochimică, rezultatele obținute în ceea ce privește procesele de transformare electrochimică (reducere și oxidare), adsorbție și a procesului combinat aplicat pe mono și dinitrofenoli și pentru unele pesticide dinitrofenolice.



Sunt prezentate de asemenea rezultatele cercetărilor privind elaborarea, optimizarea și testarea unui biosenzor pe bază de carbon vitros modificat cu

nanotuburi de carbon și enzima peroxidază din hrean imobilizată în film de polietilen imină atât pe probe sintetice cât și pe probe reale (produse farmaceutice) cu conținut de 4-(acetilamino)fenol (paracetamol). Teza conține de asemenea capitolele de *Introducere, Ipoteze de lucru și obiective, Concluzii generale, Bibliografie și Anexe*, are 201 pagini și 296 indici bibliografici (lista referințelor bibliografice este atașată la sfârșitul tezei pentru toată lucrarea).

Rezultatele prezentate au fost obținute în cadrul Centrului de Cercetare LAF-INT-ECOL, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca (Conf. CSI. Dr. Maria Jitaru) și în Departamentul I, disciplina Chimie Analitică și Analiză Instrumentală, Facultatea de Farmacie, Universitatea de Medicină și Farmacie Iuliu Hațieganu Cluj-Napoca (Prof. Univ. Dr. Robert Săndulescu). Rezultatele prezentate în lucrare au fost publicate, comunicate sau sunt în curs de publicare. Lista lucrărilor elaborate și incluse în tematica tezei de doctorat este anexată la sfârșitul lucrării. O parte din studii a fost realizată în cadrul unei burse pentru tineri cercetători obținute din partea Asociației Balcanice de Mediu (BEnA) și TITAN SA și a unor contracte de cercetare și anume: *Contribuții privind obținerea, caracterizarea și utilizarea unor materiale nanostructurate, la degradarea electrochimică directă și/sau fotoasistată a unor poluanți - NANELPOL (Contract CEEEX-RO MATNANTECH Nr. 68/2006); Consolidarea și lărgirea parteneriatului la nivel regional și european privind aplicarea metodelor electrochimice la controlul și depoluarea apelor – EurEIDep (Contract CEEEX Corint Modul III Nr. 47/2006) și Imunosenzori amperometrici pentru biomarkeri de cancer ovarian și uterin (Proiect CNCS-UEFISCDI PN-II-ID-PCE-2011-3-0355).*

Motivarea alegerii temei

Teza de doctorat contribuie la dezvoltarea cunoașterii într-un domeniu de actualitate pe plan internațional, cel al protecției mediului și al dezvoltării unor metode rapide și economice pentru detecția și îndepărtarea poluanților din mediu. În acest sens procesele electrochimice reprezintă o cale promițătoare pentru tratarea apelor reziduale, prin transformarea sau distrugerea substanțelor organice toxice și au căpătat un avânt deosebit în ultimii ani. Metodele electrochimice folosite pentru îndepărtarea nitrofenolilor din apele reziduale sunt: reducere electrochimică simplă

sau cuplată cu oxidare electro-Fenton, coagulare electrochimică asistată, oxidarea electrochimică directă sau mediată agenți oxidanți generați la suprafața electrodică etc. În ultimii ani s-a dezvoltat și domeniul senzorilor și biosenzorilor cu aplicații în detectia derivaților fenolici.

Pentru realizarea dezideratelor propuse s-a efectuat: caracterizarea electrochimică a unor derivați fenolici în procese de transfer de sarcină directe și mediate prin intermediul sistemelor redox mediatore; studiul comportamentului spectrofotometric și cromatografic al unor derivați fenolici; experimente de electroliză directă și mediată și de adsorbție pe diferite materiale a unor molecule model de mono și dinitrofenoli, care să verifice concluziile studiilor fundamentale efectuate. S-a realizat studiul comparativ al proceselor de adsorbție și de electrosorbție în cazul moleculelor model pe diferite materiale adsorbante, iar rezultatele obținute au fost utilizate pentru implementarea unui procedeu combinat adsorbție pe cărbune activ cuplată cu transformare electrochimică aplicat ulterior pentru îndepărtarea unor derivați nitrofenolici cu moleculă mai complexă (conținând resturi de nitrofenoli) din soluții apoase. Elaborarea și optimizarea unui biosenzor amperometric pentru determinarea compușilor fenolici din soluții apoase și testarea acestuia pentru determinarea 4-(acetilamino)fenolului (paracetamolul), din soluții apoase sintetice și din probe reale este o completare a celorlalte cercetări efectuate pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat.

II. CONTRIBUȚII PERSONALE

Capitolul II.2. Studiul comportamentului electrochimic și spectral al derivaților nitrofenolici

2.1. Studiul comportamentului electrochimic al nitrofenolilor

Metodele voltametrice de analiză utilizate în cazul compușilor nitroaromatici sunt: voltametria ciclică (CV) și voltametria de undă pătrată (SWV).

Determinările voltamperometrice s-au efectuat cu scopul stabilirii condițiilor optime pentru procesele de transformare electrochimică ale derivaților nitrofenolici, precum și dependența acestora de diferiți factori: pH, material electrodic, concentrația reactantului în soluția de electrolit, tipul de electrolit, poziția grupării $-\text{NO}_2$ pe nucleul benzenic, etc. Din analiza voltamogramelor ciclice a nitroderivaților, obținute cu diferite materiale electrodice (Hg, grafit, Pb, etc.) se observă următoarele:

- la primul baleaj de potențial spre valori negative se observă apariția unui pic de reducere în domeniul cuprins între $-0,6$ și $-1,1$ V vs Ag/AgCl, în funcție de condițiile de lucru, datorită procesului de reducere al grupării $-\text{NO}_2$ la hidroxilamina corespunzătoare, etapă în care are loc transferul a $4 e^-$;
- după formarea hidroxilamnei, aceasta se oxidează în funcție de condiții, la nitrozoderivatul corespunzător, proces care deschide perspectiva sintezei electrochimice a acestor tipuri de compuși;

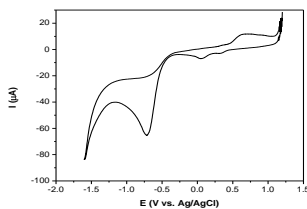


Figura 6. Voltamograma ciclică obținută la reducerea soluției de 4-NF 10^{-3} M (Soluție tampon Britton-Robinson pH 2,2; electrod de lucru de carbon vitros).

În acord cu forma voltamogramelor ciclice (Figura 6), se observă că la potențiale de electrod situate dincolo de potențialul de reducere, în prezența protonilor, gruparea $-\text{NO}_2$ se reduce la $-\text{NH}_2$ (ec. (1)):



Unda de reducere a unui nitroderivat la hidroxilamină se poate utiliza pentru urmărirea concentrației de nitroderivat, deoarece intensitatea curentului de pic este proporțională cu concentrația.

2.1.1. Voltametria ciclică

Volatamogramele ciclice suprapuse obținute pentru soluții 10^{-3} M ale derivaților nitrofenolici considerați, în soluție de tampon Britton-Robinson (pH 2,2), pe un electrod de carbon vitros (GCE), sunt prezentate în Figura 7. Determinările au fost efectuate într-o celulă electrochimică cu trei electrozi, cu ajutorul unui potențostat Autolab PGSTAT12. Înainte de fiecare determinare soluțiile au fost dezaerate cu azot pentru 15 minute, pentru îndepărtarea oxigenului.

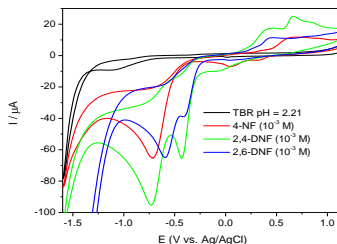


Figura 7. Voltamogramele ciclice ale unor soluții 10^{-3} M de 4-NF (roșu), 2,4-DNF (verde) și 2,6-DNF (albastru) în soluție de tampon Britton-Robinson pH 2,2, prezentate comparativ cu semnalul electrolitului suport (negru) pe GCE. (Electrod de referință: Ag/AgCl; contraelectrod: fir de Pt; viteza de baleiaj: $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.)

Se observă că voltamogramele corespunzătoare derivaților dinitrofenolici prezintă câte două picuri de reducere. Fiecare pic de reducere corespunde unei grupări $-\text{NO}_2$, iar aceste grupări nu se reduc la aceleași valori ale potențialului, din cauza impedimentelor legate de poziția diferită pe nucleul benzenic. Pentru 2,4-DNF, picul de reducere care apare la aceeași valoare a potențialului ca și în cazul 4-NF ($-0,75 \text{ V}$) se poate datora grupării $-\text{NO}_2$ din poziția 4. De asemenea, reducerea grupării

-NO₂ din poziția 2 are loc la un potențial de -0,4 V, atât în cazul 2,4-DNF cât și al 2,6-DNF.

Determinarea influenței diferiților factori asupra răspunsului electrochimic al compușilor nitrofenolici menționați anterior a fost efectuată cu scopul de a stabili condițiile optime pentru transformarea electrochimică a acestora. Astfel s-a urmărit influența concentrației, a vitezei de baleiaj, a pH-ului și naturii mediului electrolic, a poziției grupărilor funcționale pe nucleul benzenic și a materialului electrodic în procesele redox de transformare a derivaților nitrofenolici.

În ceea ce privește influența concentrației compușilor studiați, s-au determinat domeniile de concentrație în care variația acestora cu intensitatea curenților de pic este liniară, precum și limitele de detecție pentru fiecare metodă electrochimică considerată și pentru fiecare compus în parte. Determinarea limitei de detecție s-a realizat prin raportul dintre de trei ori valoarea deviației standard a ordonatei la origine și panta curbei analitice corespunzătoare fiecărui compus [243-245].

Cu ajutorul CV s-au determinat datele voltametrice și de calibrare corespunzătoare nitrofenolilor tratați, în mediu de tampon fosfat. Rezultatele obținute în domeniul potențialelor de reducere sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabel 2. Datele voltamperometrice și de calibrare ale derivaților nitrofenolici studiați.

Compus nitrofenolic	-E _p (V)	C _{NF} (μM)=f(I _p) (μA)	Domeniu dinamic (mg/mL)	R ²
4-NF	0,65	$C_{4-NF} = \frac{I_p(\mu A)}{0,062}$	0,001÷90	0,993
	0,37	$C_{2,6-DNF} = \frac{I_{p,1}(\mu A)}{0,0598}$		
2,6-DNF	0,55	$C_{2,6-DNF} = \frac{I_{p,2}(\mu A)}{0,0512}$	0,002÷90	0,991
	0,37	$C_{2,4-DNF} = \frac{I_{p,1}(\mu A)}{0,1176}$		
2,4-DNF	0,73	$C_{2,4-DNF} = \frac{I_{p,2}(\mu A)}{0,1468}$	0,002÷90	0,991

Din determinările statistice s-a obținut o deviație relativă standard de 3,20% și o eroare relativă de 3,05% în cazul 4-NF. În cazul 2,4-DNF deviația relativă standard este 4,06% și eroarea relativă 3,28%, iar în cazul 2,6-DNF, deviația relativă standard

este 2,8% și eroarea relativă 1,85%, obținute din cinci determinări. Se observă o deplasare a valorii potențialului de pic de reducere în sens catodic cu creșterea concentrației soluțiilor de lucru, probabil din cauza formării unor intermediari de reducere care se desorb mai greu, îngreunând accesul spre suprafața electrodică. Principalele cauze ale adsorbției mai puternice a intermediarilor de reducere pe suprafața electrodică pot fi prezența grupării hidroxil în structura nitrofenolului și a conjugărilor $p-\pi$ care pot să apară.

În cazul determinărilor realizate pe soluții de 4-NF de diferite concentrații în soluție de TBR pH 8,32 în domeniul potențialelor de oxidare se observă apariția unui singur pic a cărui intensitate variază liniar cu concentrația în intervalul 14÷140 mg L⁻¹ ($R^2=0,9888$) fără să se înregistreze o deplasare semnificativă a potențialului. Dreapta de calibrare nu trece prin origine, probabil datorită unor interacțiuni dintre derivatul nitrofenolic și unii din componenții electrolitului (în mediu bazic sunt mai probabile și reacțiile de condensare ale intermediarilor de oxidare). Limita de detecție este de 33,5 μM, iar ecuația dreptei de calibrare este prezentată în ecuația (2):

$$C_{4-NF} = \frac{I_p(\mu A) - 10,385}{0,0182} \quad (2)$$

Viteza de baleiaj aduce informații despre mecanismul procesului, respectiv dacă difuzia este etapa determinantă de viteză și dacă mecanismul de transformare redox se modifică în funcție de pH-ul electrolitului. Ecuația Randles-Sevcik exprimă și relația dintre valoarea intensității curentului de pic și valoarea vitezei de baleiaj.

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) \cdot n \cdot \sqrt{\alpha \cdot n_a} \cdot C \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{v} \cdot S \quad (3)$$

Comportamentul voltamperometric al nitrofenolilor a fost urmărit la valori ale vitezei de baleiaj cuprinse între 10 și 200 mVs⁻¹. Se observă că valoarea potențialului de pic de oxidare se deplasează în sens anodic, odată cu creșterea vitezei de baleiaj, în timp ce în domeniul potențialelor de reducere deplasarea valorii potențialului are loc în sens catodic. Pentru 4-NF s-a obținut o dependență liniară a intensității curentului de pic cu radicalul vitezei de baleiaj, atât în cazul determinărilor de reducere electrochimică cât și în cazul determinărilor de oxidare electrochimică, iar ecuațiile care descriu această variație prezintă coeficienți de corelare buni.

În acord cu ecuația Randles-Sevcik (3), datorită acestei dependențe liniare, se poate afirma că transportul sarcinilor spre suprafața electrodică este controlat de difuzia speciei electroactive la suprafața electrodului. Deplasarea potențialului în sens anodic în cazul oxidării respectiv catodic în cazul reducerii dovedește ireversibilitatea transformărilor electrochimice corespunzătoare acestor compuși.

Pentru determinarea influenței pH-ului mediului de lucru asupra comportamentului electrochimic al nitrofenolilor s-a lucrat în mediu de tampon Britton-Robinson. Ajustarea valorii pH-ului s-a realizat cu soluție de NaOH 0,1M. Figura 12 prezintă voltamogramele ciclice ale unei soluții de 4-NF 10^{-3} M în mediu de TBR+NaOH 0,1M atât în mediu cu pH acid cât și în mediu cu pH bazic, în domeniul de potențial de reducere (Figura 12 (A)), respectiv oxidare (Figura 12 (B)). Se observă că reducerea 4-NF are loc la un potențial de aproximativ -0,8 V vs. Ag/AgCl în mediu acid și la un potențial de aproximativ -1,2 V vs. Ag/AgCl în mediu bazic, de aceea este de preferat ca experimentele de reducere electrochimică a nitrofenolilor să se efectueze în mediu cu pH acid. În domeniul potențialelor de oxidare picul este mai bine conturat și prezintă valori mai mari ale intensității pentru soluții cu pH bazic iar potențialul se deplasează în sens catodic ceea ce recomandă utilizarea unor soluții cu pH 8-10 pentru experimente de oxidare electrochimică a 4-NF.

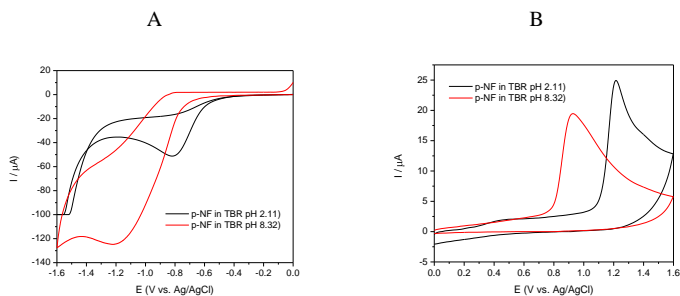


Figura 12. Voltamogramele ciclice ale soluției de 4-NF 10^{-3} M în TBR pentru mediu cu pH acid (negru) respectiv bazic (roșu) în domeniul de potențial de de reducere (A); de oxidare (B).

(Electrod de lucru de carbon vitros; electrod de referință Ag/AgCl,KCl; contraelectrod plăcuță de Pt; viteză de baleiaj 50 mV s^{-1} ; sensibilitate $100 \mu\text{A V}^{-1}$).

Valoarea potențialului de pic variază liniar cu valoarea pH-ului, pentru toți compușii analizați, iar picul se deplasează în sens catodic în domeniul potențialelor de reducere, în timp ce în domeniul potențialelor de oxidare deplasarea are loc în sens anodic odată cu creșterea pH-ului. Aceste deplasări constituie confirmarea ireversibilității proceselor de reducere, respectiv oxidare electrochimică la care participă derivații nitrofenolici studiați. În mediu cu pH bazic sunt favorizate reacțiile secundare reprezentate prin picuri suplimentare vizibile în voltamogramele 2,6-DNF și ale amestecurilor bicomponente [63].

Pentru derivații mononitrofenolici, în mediu acid (pH 2,21), reducerea electrochimică a grupării $-\text{NO}_2$ se manifestă prin apariția unui pic bine definit, (Figura 17 (A)). Potențialul de pic este influențat de poziția reciprocă a celor două grupări $-\text{OH}$ și $-\text{NO}_2$. Gruparea $-\text{NO}_2$ aflată în vecinătatea grupării $-\text{OH}$, se reduce mai ușor (la valori ale potențialului deplasate în sens anodic).

În concordanță cu datele bibliografice [5], în cazul derivaților dinitrofenolici (2,4-DNF și 2,6-DNF) voltamogramele prezintă două picuri bine separate corespunzătoare unor procese de reducere electrochimică foarte bine delimitate ($\Delta E=0,35$ V pentru 2,4-DNF și $\Delta E=0,2$ V pentru 2,6-DNF), (Figura 17 (B)).

Atât pentru 2,4-DNF cât și pentru 2,6-DNF, prezența celei de-a doua grupări $-\text{NO}_2$ crește reactivitatea electrochimică a primei grupări $-\text{NO}_2$, datorită efectului atrăgător de electroni al acesteia. În mediu bazic, (Figura 17 (C) și 17 (D)), toți derivații nitrofenolici studiați prezintă câte trei picuri de reducere, două ireversibile și unul reversibil.

Pentru determinările de voltametrie ciclică s-au utilizat electrozi de carbon vitros, Pb și Ni, iar determinările experimentale au fost efectuate în mai multe medii electrolitice (soluție de TBR pH 2,11 și 8,32; soluție de H_2SO_4 , 0,2 N și pH 2,10). În cazul determinărilor efectuate în TBR la pH 2,11, cele mai bune rezultate se obțin pe GCE, în timp ce în același mediu electrolitic, la pH 8,32 cele mai bune rezultate se obțin pe electrodul de lucru de Pb. În mediu de H_2SO_4 (0,2 N; pH 2,10) cele mai bune rezultate se obțin pe electrozii de Pb și Ni, dar pe GCE apare doar un pic de reducere, ceea ce face acest material mai accesibil în determinări experimentale, unde se încearcă urmărirea evoluției conținutului de 4-NF cu ajutorul CV. Acesta este motivul pentru care carbonul vitros a fost ales ca material electrodic pentru determinarea

concentrației de nitrofenoli în timpul proceselor de îndepărtare a acestora din ape reziduale.

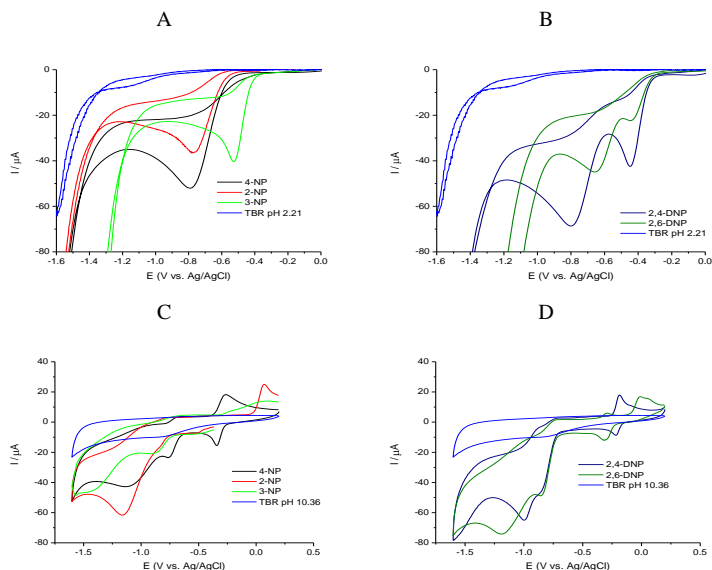
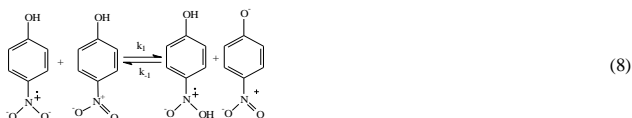


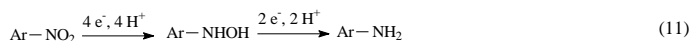
Figura 17. Voltamogramele ciclice ale derivaților nitrofenolici în domeniul de potențial de reducere, la diferite valori ale pH-ului: 2,21 (A) și (B) și 10,36 (C) și (D) trasate pe GCE.

(Electrod de referință Ag/AgCl, KCl; contraelectrod Pt; viteză de baleiaj 50 mVs^{-1} [63,239]).

Datorită reactivității diferite a celor două grupări nitro, în cazul 2,6-DNF se observă apariția a două picuri de reducere foarte bine separate ($\Delta E=0,3 \text{ V}$) [62]. În cazul 2,6-DNF reducerea electrochimică a ambelor grupări nitro are loc mai ușor decât în cazul 4-NF (valori ale potențialului de reducere de $-0,37 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ și $-0,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, comparativ cu $-65 \text{ V vs. Ag/AgCl}$). Radicalii anionici ai nitrofenolilor sunt instabili și suferă reacții de autoprotonare [49]. După cum este de așteptat, în mediu protic formarea radicalilor anionici după etapa de transfer a primului electron este greu de pus în evidență, atât pentru 4-NF cât și pentru 2,4-DNF și 2,6-DNF. Mecanismul prezumtiv pentru procesul de reducere al 4-NF în mediu protic este prezentat în ec. 7-10 [49]:



Reducerea grupării nitro la hidroxilamina corespunzătoare, reprezintă etapa intermediară cea mai importantă din procesul de reducere electrochimică cu formarea aminelor, reacția (11):



Concluzii

Determinările de voltametrie ciclică s-au efectuat cu scopul stabilirii comportamentului electrochimic al derivaților mono și dinitrofenolici studiați și a influenței diferiților parametri (concentrație, viteză de baleiaj, pH-ul și natura mediului electrolitic și materialul electrodic) asupra activității electrochimice a acestor compuși, deteminându-se astfel condițiile optime pentru determinările electrochimice. În domeniul potențialelor de reducere, voltamogramele derivaților mononitrofenolici prezintă un singur pic de reducere ireversibil, în timp ce pentru derivații dinitrofenolici se observă câte două picuri de reducere, fiecare datorându-se procesului de reducere electrochimică a câte unei grupări $-\text{NO}_2$, care nu suferă procesul de reducere la aceleași valori ale potențialului datorită poziției diferite pe

nucleul benzenic. Acest pic s-a atribuit etapei de formare a hidroxiderivaților corespunzători, proces care are loc cu transferul a $4 e^-$ în mediu acid. Datele obținute cu ajutorul determinărilor de voltametrie ciclică efectuate au fost utilizate pentru aprofundarea studiilor cu ajutorul voltametriei cu undă pătrată.

2.1.2. Voltametrie cu undă pătrată

Voltametrie cu undă pătrată (SWV, square wave voltammetry) a fost utilizată pentru confirmarea rezultatelor obținute cu ajutorul CV în ceea ce privește comportamentul electrochimic al 4-NF, atât în domeniul potențialelor de reducere cât și în domeniul potențialelor de oxidare.

S-au înregistrat voltamogramele cu undă pătrată pe GCE și electrod cu picătură de mercur suspendată (HMDE) pentru soluții de 4-NF de concentrații diferite în soluții de tampon Britton Robinson (pH 2,11) folosind un potențiostat de tip CH Instruments 630 și o celulă electrochimică clasică cu trei electrozi. Curbele de SWV obținute pe GCE în soluții de 4-NF de concentrații diferite în soluții de tampon Britton Robinson (pH 2,11) prezintă un singur pic la aproximativ $-0,4$ V. Rezultatele sunt prezentate în Figura 21 (A).

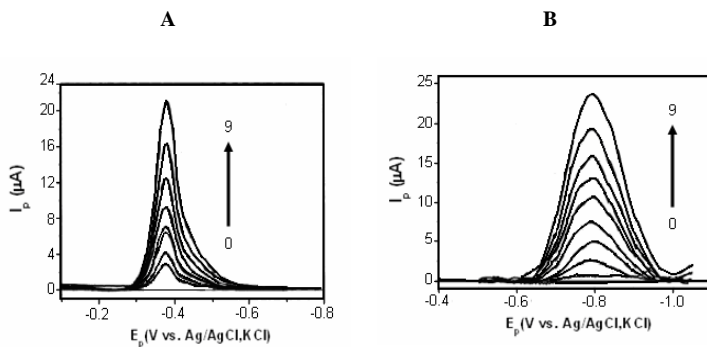


Figura 21. Voltamogramele cu undă pătrată pe electrozi de: GCE (A) și HMDE (B) pentru reducerea 4-NF de concentrații diferite: 1 (1); 5 (2); 7,5 (3); 10 (4); 12,5 (5); 15 (6); 20 (7); 30 (8) și 40 μM (9) în mediu de TBR (0,1 M; pH 2,11). (f 120 s^{-1} , a 40 mV, ΔE_s 2 mV, electrod de referință Ag/AgCl, contraelectrod fir de Pt) (date cuprinse în Raportul final pentru bursa BEnA–Titan SA pentru tineri cercetători tip II, 2009)

Pentru a compara răspunsul obținut pe GCE cu cel obținut pe HMDE, s-a utilizat aceeași metodologie de lucru descrisă anterior. Curbele SWV pentru reducerea 4-NF de concentrații diferite pe HMDE, sunt prezentate în Figura 21 (B). Acestea prezintă un singur pic de reducere la aproximativ -0,8 V vs. Ag/AgCl în mediu de tampon Britton Robinson (pH 2,11). Această diferență între valorile picurilor de reducere obținute pe cele două tipuri de electrozi se poate datora puternicei dependențe a procesului de reducere a grupării -NO₂ de valoarea pH-ului [246]. Valorile intensității curenților de pic sunt totuși foarte asemănătoare sugerând faptul că numărul de electroni schimbați în procesul de reducere este același pe ambele tipuri de electrozi (4e⁻). Variația intensității curentului de pic cu concentrația este liniară în ambele cazuri (graficul nu este prezentat), iar ecuațiile corespunzătoare sunt prezentate în Tabelul 6. În cazul GCE limita de detecție este de 0,43 μM în timp ce pe HMDE limita de detecție obținută este de 0,26 μM.

Tabel 6. Variația intensității curentului de reducere/oxidare a 4-NF în funcție de concentrație.

Electrod	$I_p (\mu A) = f(C_{4-NF})(\mu M)$	Domeniul dinamic (μM)	R ²	LOD (μM)
GCE	$I_p = 0,686 \cdot C_{4-NF} - 0,669$	1÷40	0,998	0,43
HMDE	$I_p = 0,601 \cdot C_{4-NF} + 0,817$		0,990	0,26

Procesul de reducere al 4-NF pe electrod de lucru HMDE și GCE este controlat de difuzia acestui compus spre suprafața electrodică.

În conformitate cu datele de literatură, 4-NF se oxidează electrochimic la *o*-benzochinona corespunzătoare [247,248] după un mecanism asemănător celui de oxidare a pentaclorofenolului [249], prin transferul electrochimic a 4e⁻. Voltamogramele cu undă pătrată au fost trasate între 0,8 și 1,15 V vs. Ag/AgCl, în soluție de tampon Britton Robinson (pH 8,32) iar rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 22. Și în acest caz procesul este controlat de difuzia 4-NF și/sau al produșilor de oxidare la suprafața electrodului. Dependența intensității curentului de pic cu concentrația este liniară în domeniul de concentrație 1÷50 μM, iar ecuația de calibrare este descrisă de relația: $I_p = 0,664 \cdot C_{4-NF} - 2,314$; ($R^2 = 0,992$)

Concluzii

Determinările de SWV confirmă rezultatele obținute cu ajutorul CV în ceea ce privește comportamentul electrochimic al 4-NF, atât în domeniul potențialelor de reducere cât și în domeniul potențialelor de oxidare. S-a determinat dependența dintre intensitatea curentului de pic și concentrația soluției de 4-NF, iar limitele de detecție obținute pentru cele două tipuri de electrozi studiate sunt de ordinul 10^{-7} M.

2.2. Comportamentul spectrofotometric în domeniul UV-Vizibil

Din spectrele de absorbantă moleculară înregistrate în domeniul UV-Vis pentru derivații mono și dinitrofenolici studiați în mediu apos, prezentate în Figura 23, se observă că picurile de absorbție sunt foarte bine separate, ceea ce ar putea permite determinarea acestor compuși în amestec.

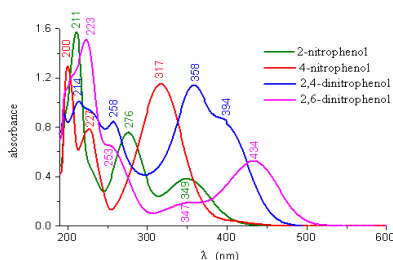


Figura 23. Spectrele în UV-VIS pentru derivații mono și dinitrofenolici în mediu apos [239].

Atât pentru 4-NF cât și pentru 2,4-DNF și 2,6-DNF, spectrele în domeniul UV-Vis prezintă câte două benzi de absorbție cu valori diferite ale lungimii de undă, la care absorbanta este maximă (λ_{\max} : 223 și 317 nm pentru 4-NF; 222 și 430 nm pentru 2,6-DNF respectiv 258 and 358 nm în cazul 2,4-DNF). Deși datele de calibrare au fost derivate pentru ambele valori ale λ_{\max} , în cazul fiecărui compus, numai câte una dintre ele a fost utilizată pentru studiu datorită valorilor mari ale intensității benzilor de adsorbție ($\epsilon=9330$ la 317 nm pentru 4-NF, $\epsilon=5970$ la 358 nm pentru 2,4-NF respectiv $\epsilon=6280$ la 430 nm pentru 2,4-DNF). Toate curbele de calibrare înregistrate pentru derivații nitrofenolici studiați în mediu apos trec prin origine și prezintă coeficienți de corelare buni ($R^2>0,99$), ceea ce permite estimarea concentrației

soluțiilor acestor compuși cu ajutorul determinărilor spectrofotometrice și a ecuațiilor care descriu dependența absorbantă-concentrație. Domeniile optime de concentrație în care se poate aplica spectrofotometria UV-VIS, pentru determinarea nitrofenolilor analizați, în mediu apos, sunt: $0,15\div 15 \text{ mg L}^{-1}$ pentru 4-NF (concentrația limită acceptată este de $0,33 \text{ mg L}^{-1}$); $0,2\div 20 \text{ mg L}^{-1}$ pentru 2,6-DNF și 2,4-DNF (concentrația limită acceptată este de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$).

Concluzii

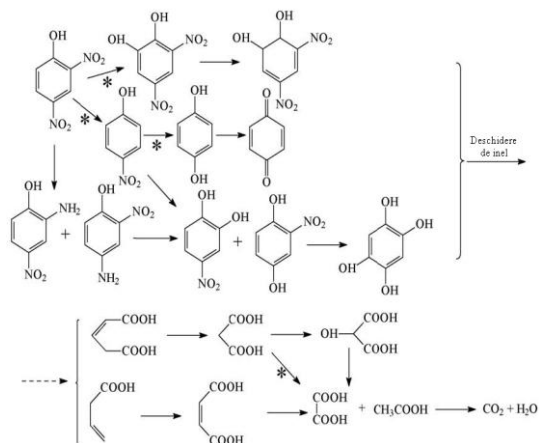
Pe baza acestor considerente se poate concluziona că spectrofotometria în domeniul UV-VIS este o metodă potrivită pentru a determina rapid concentrația nitrofenolilor din soluțiile provenite din procesele de transformare electrochimică adsorbție și din procesele combinate de îndepărtare a derivaților nitrofenolici din ape reziduale. Această metodă poate fi utilizată cu succes, ca a doua metodă de determinare pe lângă metodele voltametrice propuse anterior.

Capitolul II.3. Transformarea electrochimică a derivaților nitrofenolici

3.1. Oxidarea electrochimică a nitrofenolilor

Pentru a propune un mecanism al degradării nitrofenolilor este esențial să se detecteze intermediarii și evoluția acestora în timpul electrolizei. Pentru monitorizarea calitativă și cantitativă a acestor intermediari și produși de oxidare se folosesc în general metode ca LC/MS și HPLC. Astfel s-au determinat trei tipuri de intermediari: intermediari polihidroxilați, produși de reducere ai nitrofenolilor și acizi carboxilici. Atacul radicalilor hidroxil este de natură electrofilă și va avea loc preferențial la nivelul grupărilor care prezintă densitate mare de electroni. Dacă acele poziții sunt ocupate de grupări $-\text{NO}_2$ are loc denitrificarea inelului aromatic. Dacă poziția este vacantă, are loc adăptia grupării $-\text{OH}$ la nucleul benzenic cu formarea intermediarilor polihidroxilați. De asemenea se produce și substituția grupărilor $-\text{NO}_2$ și a atomilor de hidrogen de pe inelul aromatic cu radicali hidroxil. Denitrificarea sau adăptia grupării hidroxil în prima parte a procesului de degradare depinde de structura compușilor organici. După polihidroxilare are loc deschiderea inelului aromatic cu formarea unor acizi carboxilici. Dacă deschiderea inelului aromatic ar avea loc înaintea substituției grupării $-\text{NO}_2$, s-ar forma compuși alifatici nitrați. În continuare,

se formează și produși de reducere ai nitrofenolului. Aminofenolii au fost detectați cu ajutorul LC-MS în procesul de electroliză al 2,4-DNF [250]), indicând faptul că reducerea nitrofenolilor la aminofenoli are loc la nivelul catodului (aminofenolii formați dispar odată cu înaintarea procesului de electroliză). Acizii organici se formează ca urmare a deschiderii inelului aromatic. Astfel s-au detectat: acidul oxalic, acidul acetic, acidul maleic, acidul malonic și acidul formic. Se poate considera că cea mai mare parte a dinitrofenolilor din reactor se transformă în dioxid de carbon prin intermediul acidului formic. În final, atât intermediarii polihidroxilați cât și acizii carboxilici se oxidează la CO_2 și H_2O . Mecanismul propus pentru oxidarea electrochimică a 2,4-DNF pe anod de Ti acoperit cu oxizi este prezentat în Schema 1.



Schema 1. Mecanismul probabil pentru oxidarea electrochimică a 2,4-DNF [250].

Scăderea concentrației de 4-NF (calculată din date de absorbantă cu ajutorul ecuației drepte de calibrare a 4-NF determinate în mediu apos) în timpul procesului de oxidare electrochimică în condiții galvanostatice în reactor simplu de sticlă, monocompartimentat, tip cuvă (vezi montajul experimental D pag 74), prevăzut cu agitare magnetică, pe anod de Ti/Pt-Ir, este prezentată în Figura 28. Se observă că după aproximativ 2 ore s-a reușit degradarea completă a 4-NF, ceea ce demonstrează că oxidarea electrochimică este o metodă potrivită pentru îndepărtarea nitrofenolilor

din soluții. În prima oră de electroliză se obține îndepărtarea 4-NF din soluție în proporție de peste 96%.

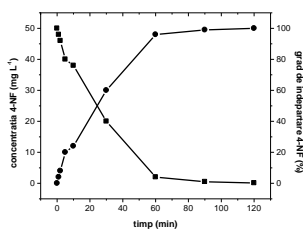


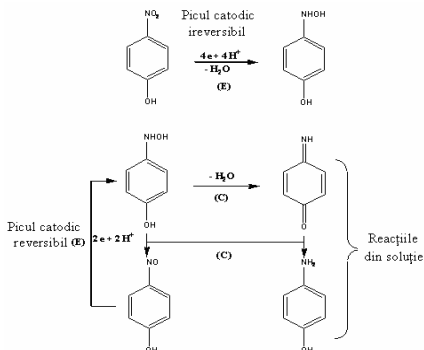
Figura 28. Variația concentrației și a gradului de îndepărtare a 4-NF în timpul procesului de oxidare electrochimică pe anod de Ti/Pt-Ir. (Condiții experimentale: concentrația inițială 50 mgL⁻¹ în soluție de tampon fosfat (0,1 M; pH 4); i=30 mAcm⁻²).

Concluzii

Cu ajutorul oxidării electrochimice pe anod de Ti/Pt-Ir s-a realizat scăderea concentrației de 4-NF cu aproximativ 96% după prima oră de electroliză rezultate confirmate prin determinări UV-Vis, de carbon organic total și de voltametrie ciclică.

3.2. Reducerea electrochimică a derivaților nitrofenolici

În Schema 2 este prezentat mecanismul procesului de reducere electrochimică a 4-NF în mediu apos.



Schema 2. Transformările electrochimice ale 4-NF în mediu apos.

Se observă că transformările electrochimice (E) au loc alternativ, sau sunt urmate de reacții chimice (C), care pot avea loc în soluție și între produșii și intermediarii formați. În acord cu datele de literatură și datele personale [5,62], voltamogramele ciclice ale nitrofenolilor trasate în domeniul potențialelor de reducere prezintă două picuri, primul reversibil ($E_p \approx -0,2$ V) și al doilea ireversibil (E_p de la $-0,6$ la $-0,8$ V). Din punct de vedere cantitativ, al doilea pic, care corespunde unui proces ireversibil care implică schimbul a $4e^-$, poate fi folosit pentru determinarea concentrației nitrofenolilor din soluții. În domeniul de potențial de reducere studiat, voltamogramele ciclice ale 4-NF și 2,4-DNF prezintă câte un singur pic catodic. Acest comportament este caracteristic sistemelor total ireversibile [252,253]. Dacă se consideră că acest pic corespunde procesului de reducere ireversibilă a grupării $-NO_2$, se poate folosi ecuația (13) pentru a calcula numărul de electroni implicați în proces:

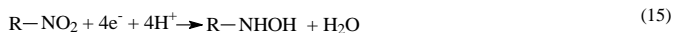
$$j_p = (2.99 \times 10^5) \cdot n \cdot (\alpha \cdot n_a)^{1/2} \cdot C_0^* \cdot D_0^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \quad (13)$$

unde j_p reprezintă densitatea curentului de pic ($1,413 \cdot 10^{-4}$ Acm $^{-2}$), n reprezintă numărul total de electroni implicați în reacție, α reprezintă coeficientul de transfer electronic, n_a reprezintă numărul de electroni implicați în etapa determinată de viteză, D_0 reprezintă coeficientul de difuzie al speciei electroactive, C_0^* reprezintă concentrația speciei exprimate în mol cm $^{-3}$ (10^{-4} M) iar ν reprezintă viteza de baleiaj a potențialului ($0,1$ Vs $^{-1}$). Pentru procesul de reducere ireversibilă a grupării $-NO_2$, valoarea produsului $\alpha \cdot n_a$ a fost calculată luând în considerare ecuația (14) [242], iar în cazul 4-NF s-a obținut valoarea 0,95.

$$\alpha \cdot n_a = 47.7 \left(E_p - \frac{E_p}{2} \right) \quad (14)$$

Dacă se consideră concentrația inițială a 4-NF ca fiind $100 \mu\text{M}$ și coeficientul de difuzie de $9,06 \cdot 10^{-6}$ cm 2 s $^{-1}$, numărul total de e^- calculat din ecuația (13) este 3,96, ceea ce sugerează un mecanism de transfer de $4 e^-$ pentru procesul de reducere al 4-NF în soluții apoase. Acest rezultat este în acord cu cel obținut și de alți autori [253,254] și demonstrează că în mediu cu aciditate moderată, derivații nitrofenolici sunt reduși

pentru început într-un proces care implică schimbul a 4 e⁻ și 4 protoni, cu formarea derivaților hidroxilaminici corespunzători, vezi ecuația (15):



Experimentele de reducere electrochimică ale derivaților mono și dinitrofenolici au fost efectuate în trei tipuri de reactoare electrochimice, în condiții hidrodinamice diferite și diferite medii electrolitice (descrise detaliat în Capitolul II.1.).

În Figura 31 este prezentată variația curentului de pic pentru reducerea electrochimică a unei soluții 10⁻³ M de 4-NF, în reactor electrochimic monocampanimentat (montaj experimental B, pag. 73), pe diferite materiale catodice în soluție de H₂SO₄ (0,2N; pH 2,10). Intensitatea picului de reducere care apare la un potențial de aproximativ -0,9 V vs. Ag/AgCl, scade în timpul procesului de reducere electrochimică cu 90% pe catodul de grafit și cu 98% pe catodul de Ni și Cu, după 120 de minute de electroliză în condiții galvanostatice, (i=20 mA cm⁻², timpul teoretic calculat este de 100 minute).

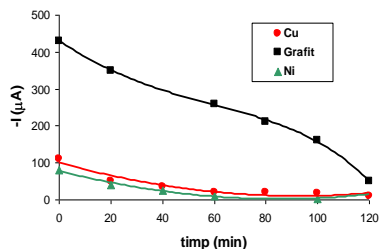


Figure 31. Variația intensității curentului de pic de reducere în timpul electrolizei 4-NF în soluție de H₂SO₄, (pH 2,10) pe diferite materiale catodice. (Condiții experimentale: concentrația inițială 10⁻³ M; i=20 mAcm⁻²; EL: carbon vitros; ER: Ag/AgCl; CE: Pt.).

Scăderea concentrației nitrofenolilor din soluții a fost demonstrată și cu ajutorul determinărilor de spectroscopie în domeniul UV-VIS, ca și a doua metodă de determinare (confirmarea datelor obținute cu ajutorul metodelor electrochimice).

În reactorul bicompartimentat de tip celulă H (montaj experimental C, pag. 74) s-a realizat reducerea electrochimică a unor soluții 5·10⁻⁴ M de 2,6-DNF în soluție de

H₂SO₄ (0,2 N; pH 2,10). S-a folosit un volum de 400 mL de soluție de 2,6-DNF și 300 mL de soluție de H₂SO₄ 0,2 N; pH 2,10). Valoarea absorbantei soluției de 2,6-DNF scade în timpul electrolizei cu aproximativ 80% față de valoarea inițială pe catod de grafit, respectiv 65% pe catod de Ni în primele 15 minute de electroliză (timpul teoretic calculat este de 20 min.), (Figura 33), iar îndepărtarea nitrofenolului din soluție continuă atingând aproximativ 99% după 100 minute de electroliză.

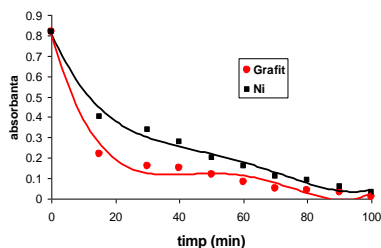


Figura 33. Controlul spectrofotometric al procesului de reducere electrochimică a 2,6-DNF pe catodi de grafit respectiv nichel.

(Condiții experimentale: concentrația inițială a 2,6-DNF: $5 \cdot 10^{-4}$ M în H₂SO₄, pH 2; i: 20 mA cm^{-2} . $\lambda_{\text{max}}=440\text{nm}$).

Concluzii

Din datele de voltametrie s-au calculat parametrii corespunzători picului de reducere care s-a atribuit formării derivaților de hidroxilamină. Numărul de electroni obținut din calcule este 4, ceea ce confirmă atribuirea făcută. În timpul electrolizei, culoarea soluției se schimbă din incolor în brun, probabil datorită formării unor compuși de condensare colorați. Acest fenomen a fost menționat și în alte lucrări de specialitate, [5,255] și este în acord cu proprietățile caracteristice ale 4-aminofenolului, care s-a dovedit a fi cel mai probabil produs obținut din procesul de reducere al 4-NF.

În ceea ce privește reducerea electrochimică a 4-NF, cele mai bune rezultate au fost obținute în reactorul electrochimic bicompartimentat de tip filtru-presă (montaj experimental A) pe catod de Ni (grad de eliminare 4-NF de 98%). Rezultatele obținute în cazul 4-NF sunt prezentate schematic în Figura 35 [266].

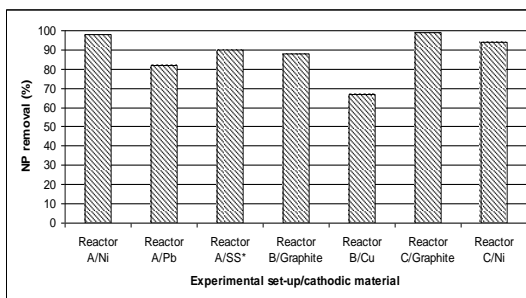


Figura 35. Prezentarea schematică a randamentelor de eliminare a poluanților nitrofenolici din soluții apoase în diferite tipuri de reactoare electrochimice. (* SS=otel inox [266]).

În cazul 2,6-DNF rezultate satisfăcătoare s-au obținut doar dacă s-a pornit de la soluții diluate ($5 \cdot 10^{-4}$ M). Reactorul electrochimic utilizat este de tip celulă H (montaj experimental C); grad de recuperare 2,6-DNF de 99%).

Capitolul II.4. Adsorbția derivaților nitrofenolici pe diferite materiale adsorbante [238,251]

Scopul cercetărilor a fost reducerea concentrației unor nitrofenoli, cum sunt: 4-NF și 2,6-DNF din probe sintetice (ape reziduale cu conținut controlat de nitrofenoli) prin: adsorbția pe cărbune activ granular de tip NORIT GAC 1240, adsorbția pe cărbune activ pulbere de tip NORIT SAE SUPER, adsorbția pe grafit (MERK) și adsorbția pe argile modificate [238,251].

4.1.1. Caracteristicile proceselor de adsorbție ale derivaților nitrofenolici studiați [238,251]

În soluții apoase, compușii fenolici pot hidroliza la ionii fenolat corespunzători dacă valoarea pH-ului soluției permite acest lucru. Conversia fenolilor precum și a derivaților nitrofenolici la anionii fenolat este neglijabilă în mediu apos din cauza valorilor mici ale constantelor de aciditate [250,256]. În mediu apos și acid (H_2SO_4 , 1M), speciile care predomină sunt moleculele neutre ale acestor derivații nitrofenolici, cu cantități neglijabile din formele hidrolizate. În soluții apoase de

NaOH 0,1 M, compușii disociază aproape complet în formele anionice, cu cantități neglijabile de molecule neutre.

Pentru experimentele de adsorbție s-au utilizat volume de 0,2 L de soluție de 4-NF de diferite concentrații, la care s-a adăugat câte 1 g cărbune activ granular de tip NORIT GAC1240W. Experimentele se derulează timp de o oră, cu agitare mecanică asigurată de un agitator de tip AGITUVAR 10W (350 rpm) pentru menținerea cărbunelui în suspensie. După fiecare experiment, cărbunele a fost filtrat, spălat cu apă distilată, apoi uscat în etuvă la 105°C. Probele prelevate pentru efectuarea măsurătorilor spectrofotometrice (spectrofotometru UV-Viz UNICAM HELIOS și DR2800 HACH-LANGE) au fost diluate în prealabil cu apă distilată în raport de 1:50.

4.2. Determinarea parametrilor termodinamici ai izotermelor proceselor de adsorbție a nitrofenolilor pe cărbune activ granular [238]

Izotermele de adsorbție ale derivaților nitrofenolici: 4-NF și 2,6-DNF, pentru procesele de adsorbție pe cărbune activ granular de tip NORIT GAC 1240W, au fost determinate pe baza unor experimente efectuate în adsorbere simple de tip cuvă, de sticlă. Termostatarea a fost asigurată cu o baie de termostatare de tip TERMOMIX GRANT LTD6G, unde probele au fost menținute la temperatură constantă de 25°C timp de 48 ore, până la atingerea echilibrului. Concentrația soluțiilor la echilibru a fost determinată din ecuațiile curbelor de calibrare, prin măsurători spectrofotometrice în UV-Vis.

Datele obținute din izotermele de adsorbție au fost analizate conform celor trei ecuații: Langmuir, Freundlich și Tempkin, ale căror forme liniarizate sunt prezentate în ecuațiile (17)-(19) [257-259].

- Forma liniarizată a ecuației izotermei Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}} \quad (17)$$

- Forma liniarizată a ecuației izotermei Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (18)$$

- Forma liniarizată a ecuației izotermei Tempkin:

$$q_e = k_1 \ln k_2 + k_1 \ln C_e \quad (19)$$

unde: q_e reprezintă cantitatea adsorbită pe unitatea de masă de material adsorbant, la echilibru; C_e - concentrația de nitrofenol la echilibru (mgL^{-1}); q_{max} - adsorbția maximă pentru acoperirea în monostrat a suprafeței; b - constanta de echilibru a adsorbției, a cărei valoare depinde de energia adsorbției (Lmg^{-1}); K_F este constanta Freundlich, care reprezintă capacitatea de adsorbție ($\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$); n este o constantă care descrie intensitatea adsorbției; k_1 - constanta energetică a izotermei Tempkin (Lmg^{-1}), iar k_2 - constanta Tempkin.

Principala diferență dintre cele trei modele de izoterme este variația căldurii de adsorbție cu acoperirea suprafeței. Modelul Langmuir descrie uniformitatea, modelul Freundlich descrie scăderea logaritmică, iar modelul Tempkin, scăderea liniară a căldurii de adsorbție cu acoperirea suprafeței.

Datele experimentale obținute în cazul 4-NF și 2,6-DNF au fost analizate cu ajutorul ecuațiilor care descriu aceste modele, cu ajutorul regresiei liniare, iar parametrii rezultați din rezolvarea acestor ecuații sunt prezențați în Tabelul 9.

Tabel 9. Parametrii izotermelor de adsorbție Langmuir, Freundlich și Tempkin pentru derivații nitrofenolici analizați, la 25°C [238].

Compus nitrofenolic	Parametri model Langmuir		Parametri model Freundlich		Parametri model Tempkin	
	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	K_F (mg/g)	$1/n$	k_1 (L/mg)	k_2
4-NF	277,77	86,44	2,04	1,52	33,6	0,59
2,6-DNF	41,15	0,63	2,01	2,30	5,40	36,39

Un criteriu mai bun pentru testarea corelării datelor experimentale cu unul dintre modelele Langmuir, Freundlich, respectiv Tempkin, este calcularea valorii parametrului cunoscut sub numele de deviația procentuală normalizată [250], sau modulul de deviație procentuală relativă, P , [257,259]. Este general acceptat faptul că atunci când valoarea P este mai mică decât 5, apropierea de liniaritate este excelentă [262]. Valorile modulului de deviație procentuală relativă obținute pentru cele trei

modele de izoterme sunt mai mici decât 5 ($P=0,9$) doar în cazul modelului Freundlich, în timp ce în cazul 2,6-DNF, valoarea P este mai mică decât 5 ($P=2$) în cazul modelului Langmuir. Eficacitatea proceselor de adsorbție poate fi evaluată cu ajutorul parametrului adimensional R_L . Izotermele sunt considerate nefavorabile dacă valoarea $R_L > 1$, liniare atunci când $R_L = 1$, favorabile atunci când $0 < R_L < 1$ și ireversibile atunci când $R_L = 0$ [259,263,264]. Toate valorile determinate pentru R_L sunt cuprinse în intervalul 0-1, astfel procesele de adsorbție studiate sunt favorizate în toate trei situațiile.

Concluzii

S-au utilizat diferite materiale adsorbante (cărbune activ granular, cărbune activ pulbere, grafit pulbere) pentru adsorbția 4-NF și 2,6-DNF, cu scopul evaluării aplicabilității acestora pentru îndepărtarea derivaților nitrofenolici din soluții apoase. Experimentele au fost realizate în adsorbere simple, cu menținerea constantă a parametrilor de lucru (temperatură, viteză de agitare etc.).

Modelele matematice Langmuir, Freundlich și Tempkin au fost utilizate pentru descrierea stării de echilibru a proceselor de adsorbție. Pentru toate trei modelele studiate au fost determinate valorile mărimilor caracteristice precum și a coeficienților de corelație. În ceea ce privește valorile coeficienților de corelație, se observă că atât modelul Langmuir cât și modelul Freundlich sunt potrivite pentru studiul proceselor de adsorbție ale derivaților nitrofenolici studiați (valorile pătratelor tuturor coeficienților de corelație corespunzători acestor modele sunt $> 0,97$).

În urma analizei rezultatelor și a valorilor deviației normalizate standard P , se observă că datele experimentale obținute pentru adsorbția 4-NF pe cărbune activ granular de tip NORIT GAC 1240W se corelează cu modelul Freundlich, spre deosebire de cele corespunzătoare 2,6-DNF, care se corelează cu modelul Langmuir.

Valorile capacităților de adsorbție (q_{max}) calculate din forma liniarizată a ecuației Langmuir, pentru adsorbția pe cărbune activ granular de tip NORIT GAC 1240W sunt: 277,77 mg g⁻¹ pentru 4-NF, respectiv 41,15 mg g⁻¹ pentru 2,6-DNF.

Capitolul II.5. Procedul combinat adsorbție pe cărbune activ cu reducere electrochimică pentru eliminarea nitrofenolilor din soluții apoase

5.3. Îndepărtarea electrochimică a nitrofenolilor pe catod de cărbune activ în pat fix

După determinarea condițiilor experimentale cu ajutorul testelor de reducere electrochimică, adsorbție pe cărbune activ și a procedului combinat reducere cu adsorbție în reactor simplu tip cuvă, s-a trecut la efectuarea experimentelor în reactorul electrochimic monocampartimentat (montaj experimental B, pag. 73) echipat cu anodi de Ti și în care catodul este alcătuit dintr-un strat fix de cărbune activ granular de tip NORIT ROW pellets și o placă de oțel inox care asigură contactul electric. Figura 49 (A) și 49 (B) prezintă variația absorbanței în timpul procesului de îndepărtare a 4-NF respectiv 2,4-DNF din soluții.

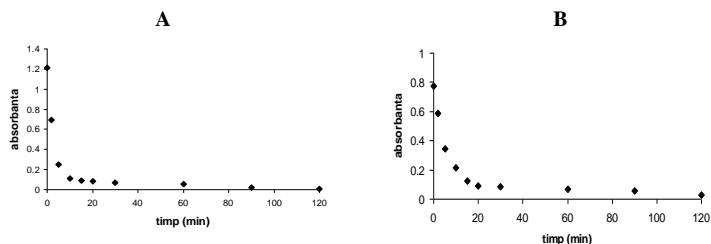


Figura 49. Variația valorii absorbanței în timpul procesului de reducere electrochimică a: 4-NF ($\lambda=317$ nm) (A) și 2,6 DNF ($\lambda=430$ nm) (B) pe catod de oțel inox, în prezența cărbunelui activ granular în pat fix (montaj experimental B) [249]. (Soluții 10^{-3} M de 4-NF și 2,4-DNF în tampon fosfat pH 4; i: 20 mA cm^{-2}).

Eliminarea acestor derivați nitrofenolici din soluții are loc foarte rapid, astfel în primele 20 min s-a îndepărtat aproximativ 94% din cantitatea de 4-NF, respectiv 92% din cea de 2,4-DNF. Acest procedeu combină transformarea electrochimică a derivaților nitrofenolici cu adsorbția acestora și a produșilor de transformare electrochimică pe cărbunele activ din reactor.

Rezultatele obținute din determinările spectrofotometrice, (Figura 49), au fost confirmate cu ajutorul determinărilor de carbon organic total, (Figura 50), care prezintă variația valorilor COT în timp, în cazul proceselor de eliminare a 2,4-DNF prin reducere electrochimică pe catod de oțel inox în prezența unui strat fix de cărbune activ granular de tip NORIT ROW 0,8 mm pellets.

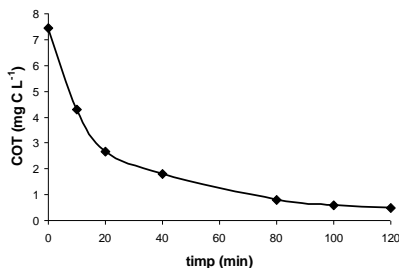


Figura 50. Variația COT în timpul procesului de reducere electrochimică a soluției de 2,6-DNF 10^{-3} M în soluție de tampon fosfat (0,1 M; pH 4), pe catod de oțel inox în prezența cărbunelui activ granular.
(i: 20 mA cm^{-2} ; spectrofotometru TOC-DR2800 HACH-LANGE; cuvete test LCK 385, $0\div 30 \text{ mg L}^{-1}$).

Concluzii

Au fost efectuate testele preliminare în reactor simplu tip cuvă pentru îndepărtarea derivaților nitrofenolici din soluții apoase cu ajutorul unui procedeu combinat adsorbție cu reducere electrochimică pe cărbune activ granular. Datele obținute au fost comparate cu cele obținute utilizând cele două metode individual, în aceleași condiții experimentale și s-a dovedit că procedeul combinat este cu mult mai fiabil (crește randamentul procesului de îndepărtare a nitrofenolilor din soluții prin reducerea timpului necesar). S-a reușit reducerea concentrației de 4-NF și 2,6-DNF din soluții sintetice sub limita maximă admisă de legislația de mediu în vigoare ($0,33 \text{ mg L}^{-1}$ respectiv $0,5$).

Ca metode de urmărire a evoluției procesului combinat s-au utilizat voltametria ciclică, spectrofotometria în domeniul UV-Vis și determinările COT. După determinarea condițiilor experimentale cu ajutorul testelor de reducere electrochimică, adsorbție pe cărbune activ și a procedeuului combinat reducere cu

adsorbție în reactor simplu tip cuvă se trece la efectuarea experimentelor în reactorul electrochimic monocompartimentat (montaj experimental B) în care catodul este alcătuit dintr-un strat fix de cărbune activ granular de tip NORIT ROW pellets. Determinările COT confirmă rezultatele obținute cu ajutorul spectrofotometriei UV-Vis în ceea ce privește gradul de îndepărtare al 4-NF și 2,6-DNPF din soluții sintetice. Scopul utilizării procedurii combinate a fost atins și anume: creșterea randamentului de îndepărtare a derivaților nitrofenolici și posibilitatea regenerării *in situ* a cărbunelui activ cu scopul minimizării consumului.

Capitolul II.6. Eliminarea unor pesticide nitrofenolice din soluții apoase

6.1. Introducere

Ierbicidele dinitrofenolice, cum sunt dinosam ((*RS*)-2-(1-metil-butil)-4,6-dinitrofenol), dinoseb ((*RS*)-2-*sec*-butil-4,6-dinitrofenol), dinoterb (2-*tert*-butil-4,6-dinitrofenol), DNOC (4,6-dinitro-*o*-crezol), etc., sunt substanțe foarte toxice și biorefractare, clasificate ca poluanți prioritari, periculoși pentru mediul înconjurător în SUA și UE, unde producerea, comercializarea și utilizarea acestora au fost interzise sau restricționate. Printre produșii de degradare ai ierbicidelor din această clasă se află și 2,4-DNF și 4-NF, care la rândul lor sunt toxici și puțin biodegradabili, de aceea au fost utilizați ca molecule model în determinările experimentale, cu extinderea ulterioară a rezultatelor obținute asupra unor ierbicide dinitrofenolice.

Din datele prezentate în capitolele anterioare se observă că, atât în cazul transformării electrochimice a 4-NF, cât și a 2,4-DNF, randamentul procesului de îndepărtare a acestora din soluții depinde de mai mulți factori. Dintre aceștia amintim: metoda de eliminare (oxidare, respectiv reducere electrochimică); tipul de reactor electrochimic; materialul electrodic, respectiv electrolitul suport. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul procesului de reducere electrochimică a 4-NF, respectiv 2,4-DNF, pe catod de oțel inox în prezență de cărbune activ granular (îndepărtarea 4-NF în proporție de 99% și a 2,4-DNF în proporție de 96% după 2 h de electroliză). Rezultatele au fost promițătoare și în cazul proceselor de oxidare electrochimică pe anod de Ti/Pt-Ir, caz în care îndepărtarea 4-NF are loc în proporție de 96% după 2 h de electroliză.

6.2.1. Reducerea electrochimică a DNOC și DINOSEB pe catod de oțel inox în prezența de cărbune activ granular

În reactorul electrochimic monocompartimentat (montaj experimental B, pag. 73) prevăzut cu recircularea electrolitului, s-au efectuat experimente de reducere electrochimică pe catod de oțel inox, în prezența unui strat fix de cărbune activ granular de tip NORIT ROW 0,8 mm pellets și anod de Ti. Figurile 52 (A) și 52 (B) prezintă variația concentrației în timpul procesului de îndepărtare a ierbicidelor dinitrofenolice DINOSEB, respectiv DNOC din soluții. Concentrația inițială a soluției de DINOSEB este de 30 mg L^{-1} , iar a soluției de DNOC de 118 mg L^{-1} în soluție de tampon Britton-Robinson de pH 2,11. După 120 minute de electroliză se observă că îndepărtarea DINOSEB-ului s-a realizat în proporție de 90%, în timp ce DNOC-ul a fost îndepărtat în proporție de 95%. Această diferență se datorează efectului pe care îl au diferiții substituenți grefați pe nucleul aromatic și poziția pe care o au acești substituenți, unii în raport cu alții.

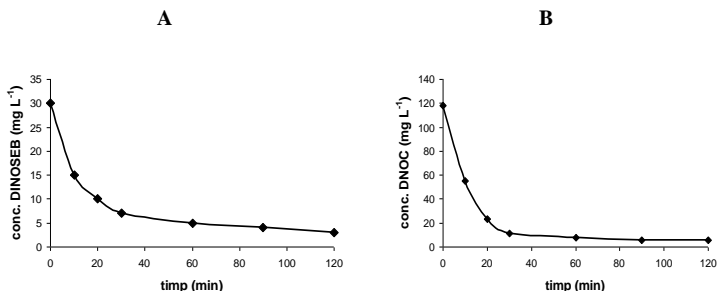


Figura 52. Variația concentrației în timpul procesului de reducere electrochimică a unor soluții de: DINOSEB 30 mg L^{-1} (A) și DNOC 118 mg L^{-1} (B), în soluție de tampon Britton-Robinson (pH 2,11), pe catod de oțel inox, în prezența cărbunelui activ granular în pat fix.

(date cuprinse în Raportul final pentru bursa BEnA–Titan SA pentru tineri cercetători tip II, 2009)

Urmărirea procesului de reducere electrochimică a ierbicidelor DINOSEB și DNOC s-a realizat cu ajutorul determinărilor de spectroscopie UV-Vis, prin urmărirea evoluției absorbției în timp, la o lungime de undă de 375 nm. Valoarea

concentrației s-a calculat prin interpolare din ecuația dreptei de calibrare corespunzătoare.

6.2.2. Oxidarea electrochimică a DNOC

Un volum de 100 mL soluție conținând DNOC 118 mg L^{-1} (care corespunde unei valori COT de 50 mg L^{-1}) în soluție de tampon Britton-Robinson (pH 2,11) a fost supus electrolizei într-un reactor monocamertat de tip cuvă, în condiții galvanostatice ($I=0,450 \text{ A}$), pentru compararea rezultatelor de oxidare electrochimică pe anodi de Pt, respectiv Ti/Pt-Ir. În ambele situații, soluția, care inițial era de culoare galbenă, își schimbă culoarea în brun după 5 min de tratament datorită formării unor produși aromatici solubili. Odată cu trecerea timpului de electroliză, culoarea soluției scade din intensitate, devenind aproape incoloră după 100 min de electroliză. Acest lucru se datorează probabil, distrugerii complete a speciilor aromatice formate în timpul procesului electrochimic, prin intermediul radicalilor hidroxil adsorbiți la suprafața anodului. Figura 53 prezintă variația valorilor COT ale soluției în timpul procesului de oxidare electrochimică.

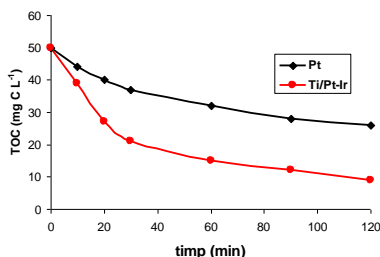


Figura 53. Variația valorii COT în timpul procesului de oxidare electrochimică a 100 mL soluție de DNOC 118 mg L^{-1} în soluție de tampon Britton-Robinson (pH 2,11) pe anodi de Pt și Ti/Pt-Ir și catod de grafit.

($I=0,450 \text{ A}$; spectrofotometru TOC-DR2800 HACH-LANGE; cuvete test LCK 385, $0\div 30 \text{ mg L}^{-1}$, respectiv LCK 386, $30\div 300 \text{ mg L}^{-1}$; **date cuprinse în Raportul final pentru bursa BEnA–Titan SA pentru tineri cercetători tip II, 2009**).

Se observă o scădere rapidă a valorii COT în cazul anodului de Ti/Pt-Ir, ceea ce dovedește mineralizarea compușilor organici din soluție (o scădere a valorii COT de aproximativ 85% după 2 h de electroliză). Spre deosebire de acesta, în cazul anodului de Pt, valoarea COT scade foarte puțin, reducându-se cu doar 48% după 2 h de

electroliză. Scăderea concentrației de poluant este foarte redusă pe anodul de Pt pentru că acesta produce la suprafață cantități reduse de radical hidroxil, care prezintă reactivitate ridicată și este responsabil de distrugerea substanțelor organice.

6.2.3. Oxidarea electrochimică a DINOSEB

Pentru soluția de DINOSEB 30 mg L^{-1} în mediu de tampon fosfat ($0,1 \text{ M}$; $\text{pH } 2,11$) supusă electrolizei într-un reactor monocampartimentat, în condiții galvanostatice se observă o scădere destul de rapidă a concentrației de DINOSEB pe anodul de Ti/Pt-Ir (87% după 2 h de electroliză, în timp ce pe anod de Pt scăderea concentrației este de doar 55% în aceleași condiții experimentale), Figura 54.

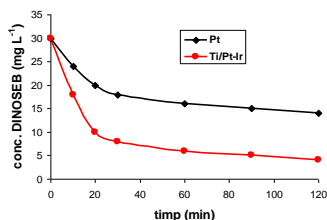


Figura 54. Variația concentrației unei soluții de DINOSEB 30 mg L^{-1} în soluție de tampon Britton-Robinson ($\text{pH } 2,11$) în timpul procesului de oxidare electrochimică pe anodi de Pt și Ti/Pt-Ir și catod de grafit ($I=0,45 \text{ A}$).
(date cuprinse în Raportul final pentru bursa BEnA-Titan SA pentru tineri cercetători tip II, 2009).

Concluzii

Toate procedeele experimentale utilizate sunt eficiente în procesul de îndepărtare a derivaților mono și dinitrofenolici, precum și a unor ierbicide dinitrofenolice din soluții sintetice. La finalul experimentelor, concentrația acestor compuși toxici a scăzut sub limitele maxime prevăzute în normativele europene și americane în vigoare. Voltametria, spectrofotometria UV-Vis, cromatografia de lichide de înaltă performanță și determinările de carbon organic total sunt metode eficiente în urmărirea proceselor de îndepărtare a derivaților nitrofenolici.

Capitolul II.7. Elaborarea unui biosenzor pentru detecția derivaților fenolici (4-(acetilamino)fenolul)

7.1. Introducere

În această capitol este prezentat studiul comparativ pentru electrozi modificați cu filme polimerice dopate cu diferite tipuri de CNT cu ajutorul voltametriei ciclice (CV) și spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS), care a avut ca obiectiv principal dezvoltarea unui material nanocompozit potrivit pentru elaborarea unui biosenzor pe bază de peroxidază din hrean (HRP) pentru detecția compusilor fenolici. Metoda utilizată pentru imobilizarea HRP pe suprafața traductorului (SPE sau GCE) este încorporarea în filme de polimeri conductori (PEI și PPy) dopate cu SWCNT și MWCNT, iar în schema din Figura 55 sunt reprezentate etapele implicate în procesul de dezvoltare a senzorilor pe bază de carbon vitros modificat cu SWCNT și PEI.

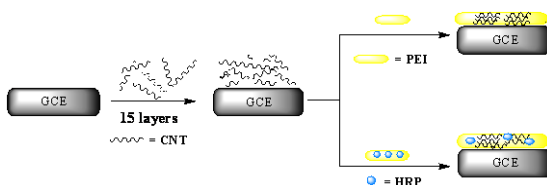
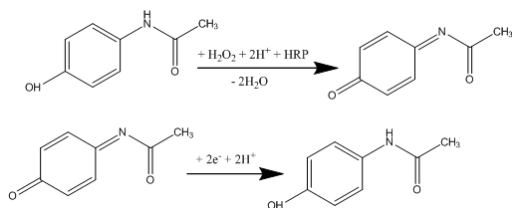


Figura 55. Reprezentarea etapelor implicate în dezvoltarea electrozilor modificați.

Configurațiile obținute au fost utilizate pentru monitorizarea semnalului produs de reducerea electrochimică a speciei enzimatic electroactive generate la oxidarea electrochimică a 4-(acetilamino)fenolului (*N*-acetil-benzochinonimina (NAPQI)) în prezență de peroxid de hidrogen (Schema 3) prin cronoamperometrie, voltametrie ciclică (CV) și voltametrie puls diferențială (DPV) [155,165]. Realizarea biosenzorului implică etape de optimizare în ceea ce privește: alegerea tipului de nanotuburi de carbon utilizate; optimizarea metodei și mediului de depunere; alegerea polimerului utilizat pentru fixarea nanotuburilor pe suprafața electrodică; optimizarea concentrației de enzimă; optimizarea performanțelor biosenzorului în mediul de detecție, iar după parcurgerea etapelor de optimizare s-a trecut la testarea acestor biosenzori pe probe sintetice și reale (produse farmaceutice mono și bicomponente) [155].



Schema 3. Transformările enzimatic și electrochimice ale 4-(acetilamino)fenolului în mediu apos.

7.2. Studiul comportamentului electrochimic al electrozilor de carbon vitros modificați cu CNT, polimer conductor și HRP

7.2.1. Testarea comportamentului electrochimic cu ajutorul CV [155]

Cinci tipuri diferite de CNT au fost testate cu scopul determinării comportamentului electrochimic optim și a materialelor optime pentru dezvoltarea biosenzorului. Comportamentul electrochimic al electrozilor modificați cu CNT este influențat de dimensiunile fiecărui tip de nanotuburi testate (diametru și lungime), după cum se observă din Figura 56.

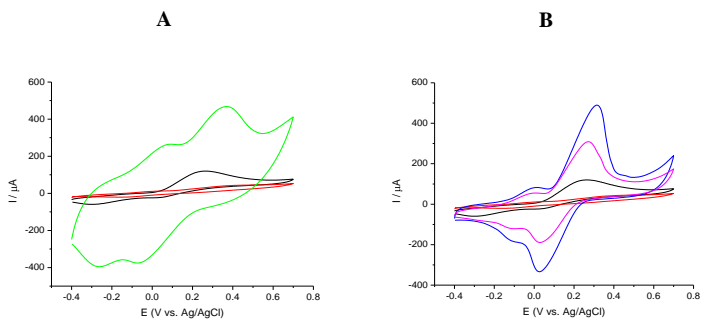


Figura 56. Comportamentul electrochimic testat în prezența soluției de 4-(acetilamino)fenol 10^{-4} M în soluție de tampon fosfat (pH 7,4; 0,1 M) pe GCE modificați cu: SWCNT/PEI (verde) (A) și MWCNT (tip 1)/PEI (albastru); MWCNT (tip 3)/PEI (magenta) (B); comparativ cu GCE simplu (negru) și GCE modificat cu PEI (roșu) [155].

Cele mai bune rezultate în ceea ce privește oxidarea electrochimică a 4-(acetilamino)fenolului, observate din determinări de CV, s-au obținut pe nanotuburile de carbon multi-strat (MWCNT de tip 1 și 3, cu diametrul de 1-5 μm pentru 1 și 5-20 μm pentru 3 și lungimea de 30-10 μm pentru ambele tipuri de nanotuburi de carbon). Pentru materialul nanocompozit alcătuit din CNT și polipirol depus pe GCE, comportamentul electrochimic a fost investigat cu ajutorul CV în mediu electrolitic de LiClO₄ 0,1 M în soluție apoasă.

7.2.2. Testarea comportamentului electrochimic al electrozilor modificați cu ajutorul cronoamperometriei [155]

Cronoamperometria este bazată pe măsurarea curentului rezultat într-o reacție electrochimică de oxidare sau reducere a unei specii electroactive. De obicei este realizată prin menținerea constantă a potențialului unui electrod în raport cu electrodul de referință [285]. Electrozii de referință sunt de obicei de tipul Ag/AgCl, în timp ce electrozii de lucru sunt modificați de obicei cu particule magnetice, nanotuburi de carbon sau polimeri [286,287]. Astfel, curentul care rezultă este corelat în mod direct cu concentrația speciilor electroactive sau cu producerea sau consumarea lor în cadrul unui strat biocatalitic [287]. Vitezele reacțiilor biocatalitice sunt de multe ori alese în așa fel încât să depindă în mod liniar de concentrația analitului [287] ceea ce conduce la o dependență liniară a curentului de concentrația analitului. Un mare avantaj al tehnicii amperometrice este posibilitatea de a înregistra răspunsul electrochimic în medii hidrodinamice [286].

Încorporarea HRP în filmul nanocompozit permite utilizarea biosenzorului obținut în studii de cronoamperometrie în prezența peroxidului de hidrogen și cu adăugarea succesivă a unor volume de soluție de 4-(acetilamino)fenol.

Studiile de cronoamperometrie arată că cele mai bune rezultate se obțin în cazul GCE modificați cu MWCNT (tip 1)/Ppy, iar materialul nanocompozit obținut prin modificarea electrodului cu nanotuburi de carbon și HRP imobilizate în film de polipirol (MWCNT+Ppy+HRP) prezintă o mai bună stabilitate comparativ cu cel obținut cu polietilenimină (MWCNT+PEI+HRP).

Pentru îmbunătățirea reproductibilității, sensibilității și stabilității mecanice a biosenzorilor elaborați, s-a utilizat metoda strat cu strat (layer-by-layer) pentru depunerea CNT pe suprafața electrodului în locul metodei de depunere în picătură (drop coating). În acest scop s-a utilizat suspensie de SWCNT în THF din care s-au depus straturi succesive pe suprafața electrozilor de lucru de carbon vitros (diametru de 1 sau 4 nm), respectiv electrozi planari imprimați pe bază de grafit. Au fost efectuate și determinări de cronoamperometrie cu scopul comparării răspunsului sistemelor nanocompozite și se observă că sistemele nanocompozite de tip SWCNT/Ppy și SWCNT/PEI prezintă un comportament electrochimic superior celor obținute cu MWCNT. Acest comportament se poate atribui structurii mai simple a SWCNT care este posibil să faciliteze transferul de electroni dintre enzima HRP și suprafața electrodului modificat cu polimer conductor.

Pentru imobilizarea enzimei prin metoda strat-cu-strat s-au folosit SWCNT cu diametrul de 1,5 nm și lungimea de 1-5 μm, iar polimerul utilizat a fost polietilenimina. Această tehnică constă în depunerea a 15 straturi succesive de SWCNT dispersate în THF și uscarea prin evaporarea solventului după fiecare depunere. După obținerea structurii cu nanotuburi de carbon se depun câte două picături de soluție de enzimă de diferite concentrații în PEI de concentrație 1 mg/mL în amestec hidroalcoolic 1:1 (permițând evaporarea solventului între depuneri). Biosenzorii astfel obținuți se usucă la temperatura camerei, după care, în cazul în care prinderea enzimei se face în film de polipirol, are loc electropolimerizarea monomerului cu ajutorul voltametriei ciclice. Biosenzorii obținuți se păstrează la 4°C în stare semiumedă (se pune o picătură de soluție de tampon fosfat pH 7,4 pe filmul de pe electrod).

Graficele de CV obținute pentru electrozi de carbon vitros simpli și modificați cu CNT (depose cu metoda strat-cu-strat), prinse în film de polietilenimină, în soluție echimolară de $K_3[Fe(CN)_6]$ și $K_4[Fe(CN)_6]$ 10 mM preparată în tampon fosfat (0,1 M; pH 7,4), sunt prezentate în Figura 60. După cum se poate observa, răspunsul electrochimic este îmbunătățit semnificativ în cazul electrozilor modificați CNT (uni și multi-strat) comparativ cu GCE nemodificați. GCE modificați cu SWCNT+PEI (roșu) prezintă curba voltametrică cu cea mai mare arie, în timp ce aria cea mai mică se întâlnește în cazul electrozilor modificați cu MWCNT (de tip 1, verde), care prezintă cea mai mică lungime și diametru ($L=30\pm 10\mu\text{m}$ și $d=1-5\mu\text{m}$). În cazul

electrozilor modificateți cu MWCNT (de tip 4, magenta) care prezintă cea mai mare lungime și cel mai mare diametru ($L=30\pm 15\mu\text{m}$ și $d=5-20\mu\text{m}$), intensitatea curentului de pic este aproximativ egală cu cea obținută în cazul electrozilor modificateți cu SWCNT. Comportamentul acestor electrozi modificateți cu CNT este normal deoarece din cauza dimensiunilor diferite ale acestora se obțin suspensii cu consistență diferită rezultând depuneri diferite. După cum se observă în Figura 60, intensitatea curentului de pic crește la ambele capete ale intervalului de baleiaj doar în cazul electrozilor modificateți cu CNT, ceea ce sugerează că, dacă în cazul GCE nemodificateți nu apar fenomene de adsorbție și desorbție, în toate celelalte situații aceste fenomene au loc și sunt mai mult sau mai puțin pronunțate în funcție de caracteristicile morfostructurale ale nanotuburilor de carbon utilizate [233].

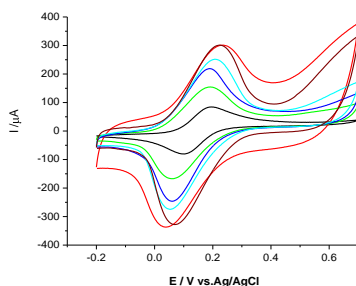


Figura 60. Voltamogramele ciclice obținute pentru: GCE (negru) și GCE+CNT: SWCNT (roșu); MWCNT tip 1 (verde); MWCNT tip 2 (albastru); MWCNT tip 3 (cian); MWCNT tip 4 (vișiniu) folosind $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ și $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mM în soluție de tampon fosfat (0,1 M; pH 7,4); viteză de baleiaj: $0,1 \text{ V s}^{-1}$; 5 cicluri [233].

7.2.3. Caracterizarea biosenzorilor cu ajutorul determinărilor EIS

Măsurătorile de EIS au fost efectuate pentru caracterizarea modificărilor suprafețelor electrodice după imobilizarea CNT și HRP în filmul de PEI și s-au observat comportamente diferite ale diferitelor tipuri de CNT studiate, care se datorează caracteristicilor structurale diferite. Figura 61 (A) prezintă graficele Nyquist pentru GCE modificateți cu CNT înregistrate pentru întregul domeniu de frecvențe considerat (de la 0,01 Hz la 100 kHz). În aceste grafice, diametrul semicercului se referă la rezistența de transfer de sarcină R_{ct} în timp ce ordonata la

origine cu axa Z_{real} reprezintă rezistența soluției R_{sol} . Rezultatele obținute cu ajutorul CV sunt confirmate cu ajutorul experimentelor de EIS. Astfel, cele mai mici valori pentru R_{ct} și cel mai bun răspuns voltametric și de impedanță s-au obținut în cazul electrozilor modificate cu SWCNT și MWCNT de tip 4 și s-a ales utilizarea SWCNT pentru modificarea electrozilor. Se poate observa că la suprafața GCE se formează filme subțiri și neomogene atât în cazul depunerii straturilor de SWCNT (Figura 62 (A)), cât și în cazul modificării cu SWCNT+PEI (0,1 mg/ml) (Figura 62 (B)) și SWCNT+PEI+HRP (0,3 mg/ml) (Figura 62 (C)). Dacă se compară imaginile electrozului modificat cu CNT (Figura 62 (A)) cu cele obținute pe electrozului modificat cu CNT prinse în film de PEI (Figura 62 (B)) se poate observa o omogenizare a suprafeței după adăugarea polimerului.

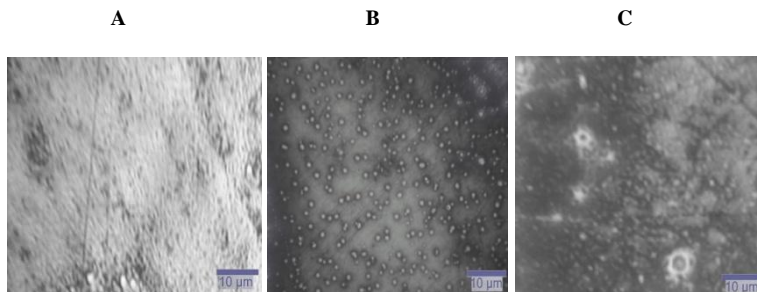


Figura 62. Imaginile de microscopie ale: (A) GCE modificat cu SWCNT; (B) GCE modificat cu SWCNT+PEI și (C) GCE modificat cu SWCNT+PEI+HRP [233].

Pentru a obține informații din spectrele de impedanță electrochimică, acestea trebuie să fie modelate cu ajutorul circuitelor echivalente. Pentru GCE nemodificat aflat în contact cu proba redox s-a propus un circuit echivalent de forma: $R1(Q1[R2W1])$, (vezi insertul din Figura 64 (A)). Acest circuit conține rezistența soluției (R_{sol}), elementul de fază constantă ($CPE=Q1$), rezistența la transferul de sarcină (R_{ct}) și impedanța Warburg (W). În acest caz capacitanța stratului dublu C_{dl} se înlocuiește cu elementul de fază constantă CPE. Înlocuirea C_{dl} cu CPE reprezintă comportamentul neuniform al speciilor adsorbite pe electrozi cu suprafață mică și geometrie neregulată. Reacția de la suprafața electrozului pare să aibă loc într-o singură etapă, iar procesul global este descris cu ajutorul unei combinații între

procese cinetice și difuzia printr-un strat de grosime infinită. Diagrama Nyquist a electrodului de carbon vitros nemodificat prezintă un semicerc în domeniul frecvențelor înalte (valori mici ale Z), care corespunde procesului limitativ de transfer de electroni și o parte liniară în domeniul frecvențelor joase (valori mari ale Z) pentru procesul limitativ de difuzie (transfer de masă).

Și pentru GCE modificate aflați în contact cu proba redox se poate modela un circuit echivalent. În acest scop s-au utilizat circuite echivalente de tip scăriță (de exemplu: $R1(C1[R2(R3C2)(C3[R4W1])])$) și de tip Voight. Datorită faptului că rezultatele cele mai bune au fost obținute cu ajutorul circuitelor de tip Voight $R1(R2C1)(R3C2)(C3[R4Q1])$, acestea au fost utilizate pentru modelarea ulterioară a datelor experimentale, (vezi insertul din Figurile 64 (B), 64 (C) și 64 (D)). Modelul folosit pentru descrierea comportamentului acestor filme conține rezistența soluției ($R1=R_{sol}$), aflată în serie cu o combinație în paralel dintre capacitanța procesului de adsorbție ($C2=C_{ads}$) și rezistența procesului de adsorbție ($R3=R_{ads}$). Această combinație este legată în serie cu capacitanța stratului dublu ($C3=C_{dl}$) conectată în paralel cu o combinație serie a rezistenței de transfer de sarcină ($R4=R_{ct}$) și elementul de fază constantă (CPE), care reprezintă procesul de difuzie. În acest caz, impedanța Warburg este înlocuită cu CPE, un element din circuitul echivalent care descrie atât capacitanța interfeței film/GCE cât și a interfeței film/soluție, modelate ca fază constantă. Termenii R_{ads} și C_{ads} care se referă probabil la relaxarea care urmează după procesul de adsorbție, sunt incluși în circuitul echivalent pentru a obține o modelare optimă a procesului. Ultima combinație serie din circuitul echivalent propus a fost introdusă pentru modelarea domeniului de frecvențe înalte din diagramă. Acest termen se poate datora electrodului de referință utilizat pentru determinările experimentale și conține o combinație în paralel dintre o rezistență ($R2=R_{ref}$) și o capacitanță ($C1=C_{ref}$). Această sugestie a fost făcută și de către Nijhuis și colaboratorii [290] care au obținut aceeași formă pentru graficele Nyquist (cu două arce de cerc) în cazul unui ansamblu supramolecular solubil în apă dintre dendrimeri activi redox de poli(propilenimină) decorați cu feroceni și β -ciclodextrină, adsorbiți în forma de monostat autoasamblat pe suprafața unui electrod de aur.

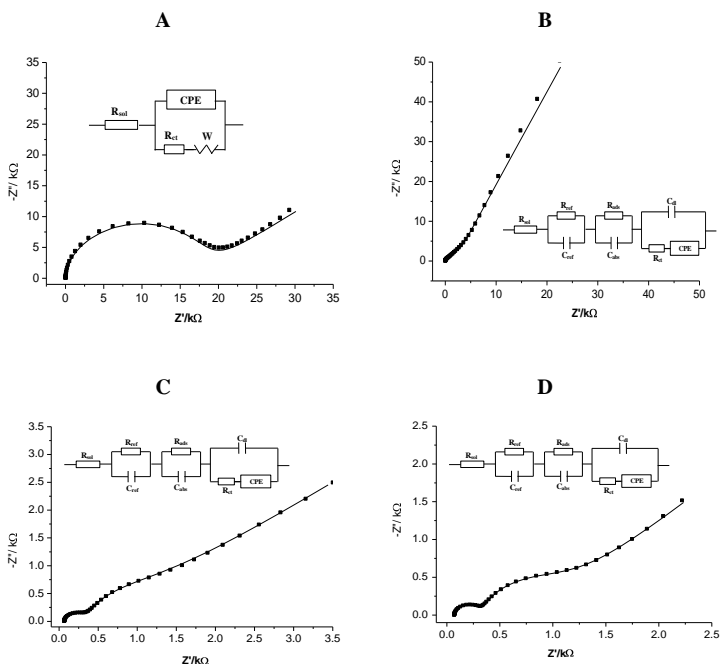


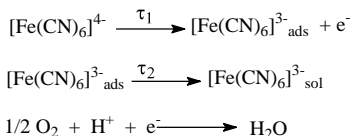
Figura 64. Corelația dintre diagramele Nyquist pentru: **(A)** GCE; **(B)** GCE modificat cu SWCNT; **(C)** GCE modificat cu SWCNT+PEI și **(D)** GCE modificat cu SWCNT+PEI+HRP în amestec 10 mM $K_3[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6]$ ca probă redox, în tampon fosfat (0,1 M; pH 7,4). **Figurile inserate:** circuitele echivalente utilizate pentru modelarea procesului de la interfață [233].

(Amplitudine: 10 mV, frecvența de start 100 kHz frecvența finală 10 mHz (61 frecvențe).
Rezultatele de modelare sunt reprezentate cu linii continue, datele experimentale cu puncte).

Circuitul echivalent propus modelează foarte bine toate tipurile de electrozi modificați (cu CNT, CNT+PEI și CNT+PEI+HRP), iar în cazul GCE modificați cu CNT+PEI și CNT+PEI+HRP, diagramele Nyquist prezintă două semicercuri. În cazul electrozilor modificați numai cu CNT nu se observă o separare clară între cele două arce, primul dintre ele având raza foarte mică (vezi pentru exemplificare Figura 64 (B): diagrama Nyquist pentru GCE modificat cu SWCNT). Mai ales în cazul electrozilor modificați cu SWCNT, spectrele EIS prezintă doar părți din două arce cu raza foarte mică, care sunt urmate de o dreaptă cu panta foarte mare, care prezintă o

creștere rapidă a părții imaginare a impedanței în domeniul frecvențelor joase, acest fenomen fiind reprezentativ pentru procesele dominate de difuzia ionică [289]. Acest electrod prezintă variație liniară a impedanței pe un domeniu larg de frecvențe, fapt care se poate atribui slabei accesibilități a ionilor prin porii filmului de la suprafața electrodică. Prezența celor două semicercuri din diagramele Nyquist, care corespund constantelor de timp τ_1 și τ_2 este confirmată și de diagramele Bode.

A fost propus un mecanism pentru descrierea proceselor care au loc la interfața electrodică. Prima etapă este reprezentată de către transportul speciei electroactive ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) la suprafața electrodică, proces caracterizat de constanta de timp $\tau_1 = R_{ct}C_{dl}$. Speciile electroactive sunt transformate apoi la suprafață în ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) unde acestea sunt adsorbite. $C_2=C_{ads}$ reprezintă capacitanța procesului de adsorbție, iar valoarea acesteia se folosește împreună cu cea a rezistenței procesului de adsorbție ($R_3=R_{ads}$) pentru calculul celei de-a doua constante de timp $\tau_2 = R_{ads}C_{ads}$ care reprezintă constanta de timp a procesului de relaxare după adsorbție. După desorbția speciilor $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de la suprafață are loc difuzia în volumul de soluție. Mecanismul propus este reprezentat în Schema 4, care corespunde unui proces în două etape care are loc în prezența limitărilor datorate difuziei și care ține cont de adsorbția neuniformă a speciilor:



Schema 4. Mecanismul propus pentru procesele de la interfață [233].

Valorile pentru cele două constante de timp care descriu procesul au fost calculate din datele obținute prin modelare și se poate presupune că acest proces este mai rapid în cazul electrozilor GCE modificați cu SWCNT iar viteza de transfer de sarcină scade după depunerea filmului de PEI respectiv PEI+HRP. În ceea ce privește rezistența la transferul de sarcină, pe electrozii de carbon vitros modificați cu SWCNT+PEI valorile scad dramatic la aproximativ 656 Ω comparativ cu 3130 Ω în cazul electrozilor modificați doar cu SWCNT. O explicație posibilă este că filmul

polimeric nivelează suprafața rugoasă a stratului de nanotuburi de carbon depuse pe suprafața electrodică facilitând transferul de sarcină prin film. O altă explicație poate fi aderența mare a PEI la suprafața electrodică. Adăugarea HRP în filmul de PEI are o influență mică asupra valorii R_{ct} obținute. Cea de-a doua constantă de timp, care descrie procesul de relaxare după adsorbția la suprafața electrodică indica faptul că procesul are loc cu viteză medie pe GCE modificat cu SWCNT, rapid pe GCE modificat cu SWCNT+PEI și lent după înglobarea enzimei în filmul depus pe electrod.

7.2.4. Optimizarea biosenzorului [155]

Pentru optimizarea biosenzorului au fost testate configurații cu diferite straturi de nanotuburi de carbon. Cele mai bune rezultate au fost obținute utilizând configurația cu 15 straturi. Scăderea numărului de straturi sub 15 scade stabilitatea și reproductibilitatea senzorului, iar creșterea numărului de straturi peste 15 nu aduce o îmbunătățire semnificativă a sensibilității senzorului. A fost investigată și influența cantității de enzimă prinsă în sistemul nanocompozit prin varierea concentrației soluției de depunere (soluție de HRP de concentrație 0,3 și 0,6 mg mL⁻¹ în soluție de polimer). Creșterea concentrației de enzimă nu duce la creșterea semnificativă a sensibilității biosenzorului, de aceea pentru testele pe probe reale s-a ales utilizarea soluției de enzimă de concentrație 0,3 mg mL⁻¹. Constanta aparentă Michaelis–Menten a fost calculată cu ajutorul ecuației Michaelis–Menten iar valorile obținute arată că biosenzorul prezintă afinitate biologică ridicată pentru 4-(acetilamino)fenol și sunt în acord cu datele raportate anterior în literatură [296]. Cea mai mică valoare pentru limita de detecție a fost obținută pentru electrodul de carbon vitros (d=1 mm) modificat cu film de HRP/SWCNT/PEI, concentrația soluției de enzimă utilizată fiind de 0,3 mg mL⁻¹.

Reproductibilitatea și stabilitatea sunt doi parametri importanți pentru evaluarea performanțelor senzorilor. Reproductibilitatea senzorului a fost examinată folosind o soluție de 4-(acetilamino)fenol de concentrație 10 μM. Deviația relativă standard obținută este cuprinsă între 1,31 și 2,56% pentru configurația SWCNT+PEI+HRP pe GCE(d=4 mm) și de 1,78% pentru SWCNT+PEI+HRP pe electrod planar imprimat pe bază de grafit (n=5). Dacă se compară gradele de recuperare obținute pe electrozii planari imprimați, respectiv electrozii clasici de carbon vitros, modificați se observă că rezultatele cele mai bune se obțin în cazul

electrozilor clasici modificați cu nanotuburi de carbon și enzimă prinse în film polimeric. Acest comportament se poate datora rugozității mai mari a electrozilor planari imprimați care poate determina distribuția neuniformă a SWCNT și HRP pe suprafață. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu alte rezultate obținute anterior pe electrozi planari imprimați și electrozi de carbon vitros modificați cu alcoxid de Zr și HRP prinse în film de PEI [152,187]

Pentru determinarea stabilității biosenzorului s-a măsurat răspunsul acestuia pentru 4-(acetilamino)fenol în fiecare zi și s-a observat că biosenzorul păstrează 65% din semnalul original după 10 zile. Scăderea răspunsului de curent se poate datora denaturării enzimei HRP la păstrarea pe termen lung a biosenzorului în mediu semiumed, precum și eventualei desprinderi a filmului nanocompozit de pe suprafață datorită solubilității parțiale a PEI în mediu apos. Stabilitatea și selectivitatea senzorilor obținuți se poate datora excelentei biocompatibilități a CNT în ceea ce privește păstrarea activității HRP și puternicei interacțiuni covalente dintre nanotuburile de carbon, polimerii conductori și enzimă.

7.3. Analiza probelor reale [155]

Biosenzorii amperometrici obținuți au fost utilizați pentru testarea prezenței și determinarea concentrației de 4-(acetilamino)fenol din mai multe produse farmaceutice: Panadol[®] (GlaxoSmithKline) și Panadol Extra[®] (cu 4-(acetilamino)fenol și cafeină ca substanțe active, GlaxoSmithKline). Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele declarate de producător (500 mg/comprimat), Tabelul 18. Se poate presupune că prezența altor componente active poate afecta activitatea enzimatică a HRP imobilizată în sistemul nanocompozit CNT-polimer conductiv în experimentele de cronoamperometrie, de aceea valorile gradelor de recuperare obținute în cazul compușilor farmaceutici multicompenenți sunt mai slabe. Pentru confirmarea rezultatelor obținute cu ajutorul metodelor electroanalitice, a fost utilizată spectrofotometria în domeniul UV-Vis, metoda oficială recomandată în Farmacopeea Română [39]. Pentru aceasta au fost testate spectrofotometric soluții de 4-(acetilamino)fenol (standard și obținute din produsele farmaceutice investigate) la o lungime de undă de 243 nm, iar rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 19.

Tabel 18. Determinarea cu ajutorul cronoamperometriei a 4-(acetilamino)fenolului (paracetamol) din produse farmaceutice comerciale [155].

Electrod	Analit	Adăugat (μM)	Găsit (μM)	Recuperare (%)	RSD (%)
GCE($d=4\text{mm}$)/SWCNT/PEI+HRP (0,3 mg/mL)	Paracetamol	10	10,01	100,01	0,98
		20	20,08	100,40	1,06
	Paracetamol /Panadol [®]	-	10,04	100,40	1,67
		10	20,88	104,40	1,31
	GlaxoSmith Kline	20	31,09	103,64	2,04
		Paracetamol	-	9,94	99,44
SPE grafit/SWCNT/PEI+HRP (0,3 mg/mL)	/Sanador [®]	10	19,77	98,85	2,54
	Laropharm	20	28,97	96,60	2,09
SPE grafit/SWCNT/PEI+HRP (0,3 mg/mL)	Paracetamol	10	9,98	99,80	1,42
		20	20,03	100,15	1,86
	Paracetamol /Panadol [®]	-	9,91	99,10	2,81
		10	20,53	102,65	2,93
GlaxoSmith Kline	20	31,09	103,64	2,04	

Tabel 19. Determinarea 4-(acetilamino)fenolului (paracetamolul) cu ajutorul spectrofotometriei [155].

Analit	Absorbanță ($\lambda=243\text{ nm}$)		Recuperare (%)	RSD (%)
	teoretic	practic		
Paracetamol		0,6496	100,71	0,059
Paracetamol/Panadol [®] GlaxoSmithKline	0,6450	0,6555	101,62	0,114
Paracetamol/PanadolExtra [®] GlaxoSmithKline		0,6074	94,17	0,187

Rezultatele sunt în concordanță cu cele obținute cu ajutorul biosenzorilor dezvoltati cu metodele electrochimice, atât în ceea ce privește produsele farmaceutice care conțin doar 4-(acetilamino)fenol ca substanță activă cât și pentru produsele farmaceutice multicomponente (4-(acetilamino)fenol și cafeină, respectiv fosfat de codeină). În ceea ce privește conținutul de substanță activă din comprimate, Farmacopeea Română recomandă o deviație relativă de $\pm 5\%$ [39].

Concluzii

Cu ajutorul determinărilor de CV și EIS s-a realizat un studiu comparativ între diferite tipuri de nanotuburi de carbon (uni și multi-strat) depuse pe suprafețe electrolice de carbon vitros prinse în filme de polietilenimină. Principalul atu al

acestui studiu comparativ este optimizarea materialului electrodic nanocompozit pentru aplicații în biosenzoristică. După optimizare s-a propus un mecanism care să descrie procesele care au loc la interfața electrozilor modificați și au fost calculate constantele de timp ale proceselor cu ajutorul datelor obținute din modelarea proceselor cu ajutorul circuitelor echivalente propuse. Din testele Kramer-Kronig efectuate se observă că datele experimentale obținute prezintă acuratețe și precizie deoarece valorile rezidualelor obținute pentru partea reală, respectiv imaginară a impedanței sunt situate sub 2%.

Performanțele GCE și SPE pe bază de grafit modificați au fost testate cu scopul obținerii unor dispozitive noi pentru detecția și dozarea paracetamolului. Configurația optimizată a biosenzorului (GCE+SWCNT (15 straturi)+PEI (1mg/mL)+HRP (0,3mg/mL)) a fost utilizată cu succes pentru detecția amperometrică a paracetamolului din soluții sintetice și produse farmaceutice comerciale cu obținerea unor valori bune pentru sensibilitate, selectivitate, limitele de detecție, deviația relativă standard și gradele de recuperare. Datele de recuperare obținute cu ajutorul biosenzorilor implementați sunt în concordanță cu cele obținute cu ajutorul metodei oficinale cuprinsă în Farmacopeea Română (spectroscopie UV-Vis).

Strategia utilizată oferă oportunități interesante pentru dezvoltarea altor biosenzori pentru analiza produselor farmaceutice și de mediu, dacă se ține cont de simplitatea metodei de modificare a suprafeței electrodice, de costurile sensibil reduse comparativ cu alte metode utilizate în practică. Biosenzorul dezvoltat permite aplicarea fără să necesite personal de operare foarte calificat și aparatură costisitoare, este rapid, selectiv și prezintă răspuns analitic precis.

CONCLUZII GENERALE

Scopul principal al acestei teze de doctorat a fost găsierea unor procedee electrochimice sau combinate aplicabile pentru diminuarea concentrației unor derivați fenolici din soluții apoase sintetice în care conținutul acestor derivați depășește concentrația maximă admisă de normativele europene și internaționale în vigoare. De asemenea s-a urmărit realizarea unui biosenzor pentru determinarea și cuantificarea derivaților fenolici din probe sintetice și produse farmaceutice cu aplicabilitate în analize de mediu.

În cadrul cercetărilor s-a efectuat studiul comportamentului redox al nitrofenolilor și al derivaților acestora, atât în procese directe de transfer de sarcină, cât și în procese mediate prin intermediul sistemelor redox mediatore (caracterizarea electrochimică) și s-au propus mecanisme pentru reducerea și oxidarea electrochimică a 4-nitrofenolului pe diferite materiale electrodice. S-au utilizat metode voltametrice (voltametrie ciclică, voltametrie cu undă pătrată) și s-au determinat domeniile de aplicabilitate ale acestor metode pentru determinarea derivaților nitrofenolici precum și limitele lor de detecție în mediu apos. S-au studiat comportamentul spectral și cromatografic al acestor compuși în mediu apos. Metodele electrochimice, spectrale, cromatografice și determinările de carbon organic total au fost utilizate pentru controlul proceselor de îndepărtare a derivaților fenolici din soluții.

Au fost efectuate experimente de transformare electrochimică directă și mediată (proces de oxidare și/sau reducere electrochimică), de adsorbție pe diferite materiale adsorbante și s-a efectuat studiul comparativ al acestor procese și a proceselor de electrosorbție a nitrofenolilor. Cu ajutorul studiilor efectuate s-a implementat un procedeu combinat adsorbție pe cărbune activ cu reducere electrochimică pentru îndepărtarea nitrofenolilor din soluții apoase cu obținerea unor rezultate semnificativ îmbunătățite comparativ cu cele obținute în procesele simple de transformare electrochimică respectiv adsorbție. S-a realizat interpretarea și extinderea rezultatelor obținute pentru moleculele model de nitrofenoli asupra unor molecule mai complexe conținând resturi de nitrofenoli sau capabile să genereze nitrofenoli prin descompunere (pesticide dinitrofenolice cum sunt: DINOSEB-ul, ((*RS*)-2-*sec*-butil-4,6-dinitrofenolul), DINOTREB-ul (2-*tert*-butil-4,6-dinitrofenolul) și DNOC-ul (4,6-

dinitro-*o*-crezolul)). Se observă că toate procedeele experimentale utilizate sunt eficiente în procesul de îndepărtare a derivaților mono și dinitrofenolici, precum și a unor ierbicide dinitrofenolice din soluții sintetice. La finalul experimentelor, concentrația acestor compuși toxici a scăzut sub limitele maxime prevăzute în normativele europene și americane în vigoare.

Ca o continuare a acestor cercetări s-a elaborat un biosenzor amperometric pentru determinarea compusilor fenolici din soluții apoase. Acest biosenzor are la bază electrodul de carbon vitros pe care s-a depus un film nanocompozit cu nanotuburi de carbon prinse în film polimeric în care s-a înglobat enzima peroxidază din hrean (HRP) și a fost testat și optimizat pentru determinarea 4-(acetilamino)fenolului (paracetamolul) din soluții apoase sintetice și din probe reale (produse farmaceutice mono și multicomponente). Pentru 4-(acetilamino)fenol s-au obținut valori ale limitelor de detecție cuprinse între 1,36 și 8,09 μM , iar domeniile de liniaritate pe care acest senzor are aplicabilitate sunt cuprinse între 4,08 și 79,01 μM , respectiv 24,27 și 118,06 μM în funcție de tipul electrozilor suport. Gradele de recuperare cuprinse între 96,6% și 104,4% obținute la analiza probelor reale prin intermediul biosenzorilor implementați sunt în concordanță cu cele obținute cu ajutorul metodei oficinale prevăzută în Farmacopeea Română: spectrofotometria în domeniul UV-Vis.

În perspectivă se dorește aplicarea biosenzorului implementat pentru determinarea derivaților fenolici din probe reale (ape de suprafață sau subterane provenite din zone unde au fost utilizați compuși cu structură de bază fenolică) și imobilizarea altei enzime (de exemplu polifenoloxidaza) pe suprafața senzorului și utilizarea biosenzorului obținut pentru determinarea altor derivați fenolici și nitrofenolici.

ORIGINALITATE

Originalitatea acestei teze de doctorat constă în implementarea unui procedeu combinat adsorbție pe cărbune activ granular combinată cu transformarea electrochimică, procedeu aplicat cu succes pentru îndepărtarea unor derivați mono și dinitrofenolici precum și a unor pesticide nitrofenolice din soluții apoase. Acest procedeu asigură atât îndepărtarea reactanților din soluții, cât și a produșilor de natură organică formați în timpul transformărilor electrochimice care au loc la anodul și catodul reactorului electrochimic.

Alt element de originalitate și noutate este elaborarea și optimizarea unui biosenzor pe bază de carbon vitros modificat cu nanotuburi de carbon depuse prin metoda strat-cu-strat pe care s-a imobilizat enzima peroxidază din hrean prin intermediul polimerului polietilenimină. Acest tip de biosenzor a fost utilizat pentru prima dată în cadrul cercetărilor efectuate pe marginea acestei teze pentru determinarea la nivel μM a 4-(acetilamino)fenolului atât din soluții sintetice, cât și din produse farmaceutice. Stabilitatea acestui tip de suport utilizat pentru construcția sensorului (nanotuburi de carbon depuse pe o suprafață conductoare și prinse în film polimeric) îl recomandă pentru diferite aplicații conferindu-i versatilitate. Astfel, dacă se alege altă enzimă care să fie imobilizată în filmul polimeric, acest biosenzor poate deveni selectiv și aplicabil pentru altă clasă de compuși decât aminofenolii.

Rezultatele cercetărilor s-au concretizat prin elaborarea a 10 lucrări științifice, din care: 5 articole originale publicate în reviste internaționale și românești cotate ISI; 1 articol original trimis spre publicare la o revistă internațională cotată ISI; 1 articol original publicat într-o revistă românească cotată BDI de categoria A⁺ CNCSIS; 1 articol original publicat într-o revistă românească cotată BDI de categoria B⁺ CNCSIS; 2 lucrări publicate în volumele unor conferințe internaționale.

De asemenea, datele obținute au fost prezentate la numeroase conferințe naționale și internaționale sub forma de poster (13) sau prezentare orală (7).

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. D-P. Zhang, W-L. Wu, H-Y Long, Y-C. Liu, Z-S. Yang, *Int J Molec Sci.*, **2008**, 9, 316-326.
2. A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, *Appl Cataly B: Environ.*, **2006**, 65, 269-281.
3. Z. Yaneva, B. Koumanova, *J Colloid and Interface Science*, **2006**, 293, 303-311.
4. J.M. Chern, Y-W. Chien, *Water Research*, **2002**, 36, 647-655.
5. S. Yuan, M. Tian, Y. Cui, L. Lin, X. Lu, *J Hazard Mater. B*, **2006**, 137, 573-580.
6. The International Programme on Chemical Safety (IPCS), Cincise, International Chemical Assessment Document 20 (CICAD), Mononitrophenols.
7. R.I. Olariu, B. Klotz, I. Barnes, K.H. Becker, R. Mocanu, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 3685-3697.
8. N. Sethunathan, *J Agricultural Food Chem.*, **1973**, 21, 602-604.
9. L.M. Nelson, *Soil Biology and Biochemistry*, **1982**, 14, 219-222.
10. M.R. Haghighi-Podeh, S.K. Bhattacharya, M. Qu, *Water Res.*, **1995**, 29, 391-399.
11. M. Castillo, R. Dominguez, M.F. Alpendurada, D. Barceló, *Anal Chim Acta*, **1997**, 353, 133-142.
12. W.W.J. Eckenfelder, Industrial water pollution control, 2nd Ed.; McGraw-Hill, New York, NY, **1989**, pp. 173-284.
13. USEPA, Technical support document for water quality based toxics control, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, USA, **1991**.
14. European Council Directive "Dangerous Substances Directive 67/548/EEC", amended by Directive 121/EEC of the European Parliament and of the Council, **2006**.
19. D.M. Witacre, G.W. Ware, The Pesticide Book, 6th ed., Meister-Pro Information Resources (Meister Media Worldwide), Willoughby, Ohio, **2004**, Capter 11, pp.104.
20. European Commision Directive 2006/136/EC amending Council Directive 91/414/EEC/1991, **2006**.
21. A. Uzer, E. Ergac, H. Parlar, R. Apak, H. Filik, *Anal Chim Acta*, **2006**, 580, 83-90.
22. M. Espinosa Bosch, A.J. Ruiz Sánchez, F. Sánchez Rojas, C. Bosch Ojeda, *J Pharmac Biomed Anal.*, **2006**, 42, 291-321.
39. Farmacopeea Romana, Ed. X, Ed. Medicala Bucuresti, **2008**, pp. 728-729.
49. D.S. Silvester, A.J. Wain, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton, *J Electroanal Chem.*, **2006**, 596, 131-140.
62. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, **2007**, 52, 153-163.
63. **M. Tertis**, M. Jitaru, M. Toma, *Sci Study Research*, **2008**, IX(3), 281-292.
152. V. Sima, C. Cristea, F. Lapadus, I.O. Marian, A. Marian, R. Săndulescu, *J Pharmac Biomed Anal*, **2008**, 48, 1195-1200.
155. **M. Tertis**, A. Florea, R. Sandulescu, C. Cristea, *Sensors*, **2013**, 13, 4841-4854.
162. A. Câmpean, **M. Tertis**, R. Săndulescu, *Centr Eur J Chem.*, **2011**, 9, 688-700.
165. D. Yu, O. Dominguez Renedo, B. Blankert, V. Sima, R. Săndulescu, J. Arcos, J.M. Kauffmann, *Electroanalysis*, **2006**, 18, 1637-1642.
167. A. Sassolas, L.J. Blum, B.D. Leca-Bouvier, *Biotechnology Advances*, **2012**, 30, 489-511.
186. C. Cristea, C. Mousty, S. Cosnier, I.C. Popescu, *Electrochim Acta*, **2005**, 50, 3713-3718.
187. V. Sima, C. Cristea, E. Bodoki, G. Duțu, R. Săndulescu, *Centr Eur J Chem.*, **2010**, 8, 1034-1040.
227. C. Cristea, E. Bodoki, V. Sima, R. Săndulescu, *IFMBE Proceedings*, **2009**, 26, 89-92.
228. J. Li, D. Kuang, Y. Feng, F. Zhang, Z. Xu, M. Liu, *J Hazard Mater.*, **2012**, 201-202, 250-259.
229. X.X. Jiao, H.Q. Luo, N.B. Li, *Electroanal Chem.*, **2013**, 691, 83-89.
230. Y-F. Hu, Z-H. Zhang, H-B. Zhang, L-J. Luo, S-Z. Yao, *Thin Solid Films*, **2012**, 520, 5314-5321.
231. P. Deng, Z. Xu, Yonglan Feng, J. Li, *Sensor Actuator. B*, **2012**, 168, 381- 389.
233. **M. Tertis**, A. Florea, B. Feier, I.O. Marian, L. Silaghi-Dumitrescu, A. Cristea, R. Săndulescu, C. Cristea, *J Nanosci Nanotechnolog.*, **2013**, submitted.
236. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, L. Silaghi-Dumitrescu, *Rev Chem (Bucharest)*, **2010**, 61, 360-363.

237. M-C. Tertiș, M. Jitaru, V. Coman, M. Filip, D.A. Lowy, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, **2009**, Special issue 1, 151-162.
238. M-C. Tertiș, M. Jitaru, F. Ionescu, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, **2009**, L IV(3), 213-222.
239. M-C. Tertiș, M. Jitaru, A. Trifoi, V. Coman, *Proceedings of the 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems*, Ed. Certex, Bucuresti, **2008**, 397-403, ISBN 978-973-1716-39-8.
243. M.E. Swartz, I.S. Krull, *Analytical Method Development and Validation*, Marcel Dekker, New York, **1997**, pp. 62.
244. R. Jain, V. Jahangir, A. Rather, *Colloid Surface B.*, **2011**, 82, 333-339.
245. B.C. Lourencao, R. Antigo Medeiros, R.C. Rocha-Filho, L.H. Mazo, O. Fatibello-Filho, *Talanta*, **2009**, 78,748-752.
247. M. Diechmann, K.A. Gray, *Water Res.*, **1996**, 30, 1169-1183.
248. C. Borras, T. Laredo, B.R. Schararifer, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 2775-2780.
249. L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J Appl Electrochem.*, **2003**, 33, 951-957.
250. L. Yuan, L. Huiling, M.Jun, W. Xi, *Appl Catal B- Environ.*, **2009**, 91, 284-299.
251. V.K. Tchieda, I.K. Tonle, M-C. Tertiș, E. Ngameni, M. Jitaru, *Environ Eng Manage J.*, **2010**, 9, 953-960.
253. O.W. Webster, W. Mahler, R.E. Benson, *J Am Chem Soc.*, **1962**, 84, 3678.
254. N. Yongian, L. Wang, K. Serge, *Anal Chim Acta*, **2001**, 431, 101-113.
255. N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Colloid Surface. A*, **2002**, 196, 247-257.
256. E. Ayranci, O. Duman, *J Hazard Mater B*, **2005**, 124, 125-132.
257. R-S. Juang, R-L. Tseng, F-C. Wu, S-H. Lee, *Separ Sci Technol.*, **1991**, 26, 661-674.
258. C.J. Lamauro, A.S. Bakshi, T.B. Labuza, *Lebensm-Wiss Technology*, **1985**, 18, 111.
259. E. Ayranci, O. Duman, *J Food Eng.*, **2005**, 70, 83-91.
262. R.S. Juang, R.L.Tseng, F.C.Wu, S.H. Lee, *Separ Sci Technol.*, **1991**, 26, 661-676.
263. K. Kadirvelu, C. Namasivayam, *Adv Environ Res.*, **2003**, 7, 471-478.
264. R. Sivaraj, C. Namasivayam, K. Kadirvelu, *Waste Manage.*, **2001**, 21, 105-110.
265. R.M. Wasckom, Colorado State University Cooperative Extension Bulletin XCM-177, **1995**, pp. 3.
266. J. Lin, H. Ju, *Biosens Bioelectron.*, **2005**, 20, 1461-1470.
269. R.M. Iost, F. N. Crespilho, *Biosens Bioelectron.*, **2012**, 31, 1-10.
285. N. Sanvicens, I. Mannelli, J.Pablo Salvador, E. Valera, M.Pilar Marco, *Trends in Analytical Chemistry*, **2011**, 30, 541-553.
286. P.J. Conroy, S. Hearty, P.Leonard, R.J. O'Kennedy, *Antibody production, design and use for biosensor-based applications. Seminars in Cell &Developmental Biology*, **2009**, 20, 10-26.
287. R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski, *Bioelectrochemistry. Fundamentals, Applications and Recent developments. Vol 13 .WILEY-VCH*, **2012**, 1-61.
288. C.N. Kotanena, F.G.Moussy, S. Carrarac, A. Guiseppi-Elie, *Biosens Bioelectron.*, **2012**, 35, 14-26.
289. J. Kang, J. Wen, S.H. Jayaramb, X. Wang, S-K. Chen, *J Power Sources*, **2013**, 234, 208-216.
290. C.A. Nijhuis, B.A. Boukamp, B.J. Ravoo, J. Huskens, D.N. Reinhoudt, *J Phys Chem. C*, **2007**, 111, 9799-9810.
291. S.M.R. Niya, M. Hoorfar, *J Power Sources*, **2013**, 240, 281-293.
296. D.R. Shobha Jeykumari, S. Sriman Narayanan, *Carbon*, **2009**, 47, 957-966.

ANEXA 1. Lista abrevierilor

2-NF	2-nitrofenol
3-NF	3-nitrofenol
4-NF	4-nitrofenol
2,4-DNF	2,4-dinitrofenol
2,6-DNF	2,6-dinitrofenol
DINOSAM	(<i>RS</i>)-2-(1-metil butil)-4,6-dinitrofenol
DINOSEB	((<i>RS</i>)-2- <i>sec</i> -butil-4,6-dinitrofenol
DINOTERB	2- <i>tert</i> -butil-4,6-dinitrofenol
DNOC	4,6-dinitro- <i>o</i> -crezol
ETINOFEN	α -etoxi-4,6-dinitro- <i>o</i> -crezol
MEDINOTERB	6- <i>tert</i> -butil-2,4-dinitro- <i>m</i> -crezol
DINOCAP	(<i>RS</i>)-2,6-dinitro-4-octilfenil crotonat + (<i>RS</i>)-2,4-dinitro-6-octilfenil crotonat
HRP	peroxidază din hrean
LD₅₀	cantitatea de substanță care are efect toxic letal la 50% dintre animalele adulte din lotul testat
DMF	N,N-dimetilformamidă
DMSO	dimetilsulfoxid
CV	Voltametrie ciclică (cyclic voltammetry)
FSCV	Voltametrie ciclică de baleiaj rapid (fast scan cyclic voltammetry)
DPV	Voltametrie puls diferențială (differential pulse voltammetry)
SWV	Voltametrie cu undă pătrată (square wave voltammetry)
BDD	Diamant dopat cu bor (boron dopped diamant)
LSV	Voltametrie liniară
DV	Voltametrie derivativă
HV	Voltametrie hidrodinamică cu electrod disc rotitor
EIS	Spectroscopie de impedanță electrochimică
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamidă
PEI	Polietilen imină
Ppy	Polipirol
CNT	Nanotuburi de carbon
SWCNT	Nanotuburi de carbon unistrat
MWCNT	Nanotuburi de carbon multistrat
GCE	Electrod de carbon vitros
SPE	Electrod planar imprimat
TBR	Soluție de tampon Britton-Robinson
COT	Carbon organic total

ANEXA 2. Activitate științifică

I. Lucrări științifice publicate și trimise spre publicare cuprinse în teză

1. **M. Tertîș**, A. Florea, B. Feier, I.O. Marian, L. Silaghi-Dumitrescu, A. Cristea, R. Săndulescu, C. Cristea, Electrochemical impedance studies on single and multi wall carbon nanotubes–polymer nanocomposites for biosensors development, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2013**, submitted (**IF 1,149; AIS 0,74**).
2. **M. Tertis**, A. Florea, R. Săndulescu, C. Cristea, Carbon based electrodes modified with horseradish peroxidase immobilized in conducting polymers for acetaminophen analysis, *Sensors*, **2013**, 13, 4841-4854 (**IF 1,953; AIS 1,4**).
3. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, L. Silaghi-Dumitrescu, Combined procedure for nitrophenols removal, *Revista de Chimie (Bucuresti)*, **2010**, 61, 360-363 (**IF 0,693; AIS 0,15**).
4. V.K. Tchieda, I.K. Tonle, **M-C. Tertîș**, E. Ngameni, M. Jitaru, Adsorption of 2,4-dinitrophenol onto organoclays and inorganic pillared clays, *Environmental Engineering and Management Journal*, **2010**, 9, 953-960 **ISSN 1582-9596 (IF 1,435; AIS 0,142)**.
5. **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, V. Coman, M. Filip, D.A. Lowy, Electrochemical reduction-adsorption procedure for the removal of nitrophenol contaminants from aqueous media, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chimia*, **2009**, Special issue 1, 151-162 (**IF 0,086; AIS 0,063**).
6. **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, F. Ionescu, Equilibrium study on adsorption processes of 4-nitrophenol and 2,6-dinitrophenol onto granular activated carbon, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chimia*, **2009**, L IV(3), 213-222 (**IF 0,086; AIS 0,063**).
7. **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, A. Trifoi, V. Coman, Electrochemical treatment of wastewater containing different nitrophenols, *Proceedings of the 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems*, Editura Certex, Bucuresti, **2008**, 397-403, **ISBN 978-973-1716-39-8**.
8. **M. Tertis**, M. Jitaru, M. Toma, Traitement électrochimique des eaux résiduelles contenant nitrophenols, *Scientific Study and Research*, **2008**, Volume IX(3), 281–292 (**BDI, CNCISIS: B⁺**).
9. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, Removal of nitroderivatives from synthetic wastewaters by electrochemical reduction, *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chimia*, **2007**, 52(4), 153-163, **ISSN 1224-7154 (BDI, CNCISIS: A⁺; AIS 0,063)**.
10. M. Ilios, **M. Tertîș**, M. Radaelli, M. Jitaru, L. Szpyrkowicz, Removal of 2,6-dinitrophenol from wastewaters by electrochemical and adsorptive processes, *Proceedings of the International Symposium "The Environment and Industry"*, Vol. I, Bucharest, Ed. Estfalia, 25-27 October, **2007**, 100-105, **ISSN 1843-5831**.

II. Lucrări științifice publicate și trimise spre publicare în afara tezei

1. A. Maghear, **M. Tertîș**, L. Fritea, I.O. Marian, E. Indrea, A. Walcarius, R. Săndulescu, Tetrabutylammonium-modified Clay Film Electrodes: Characterization and Application to the Detection of Metal Ions, *Talanta*, **2013**, submitted.

2. **L. Fritea**, M. Tertiş, C. Cristea, R. Săndulescu, New β -Cyclodextrin Entrapped in Polyethyleneimine film Modified Electrodes for Pharmaceutical Compounds Determination, *Sensors*, 2013, 13, *submitted*.
3. A. Florea, **M. Tertiş**, R. Sandulescu, A. Cristea, *Designing polymer-based immunosensing platforms for cancer biomarker detection*, *Proceedings of the 4th IEEE International Conference on e-Health and Bioengineering, EHB, Iasi, Romania, 21-23 November, 2013*, (EHB 2013 will be indexed in IEEE Xplore[®], Conference Proceedings citation Index (ISI-Proceedings), SCOPUS and INSPEC (IET) data bases.), *accepted for publication*.
4. A. Maghear, M. Etienne, **M. Tertiş**, R. Săndulescu, A. Walcarius, Clay-mesoporous silica composite films generated by electro-assisted self-assembly, *Electrochimica Acta*, **2013**, 112, 333-341, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.119> (**IF 3.777**).
5. G. Duţu, **M. Tertiş**, R. Săndulescu, C. Cristea, Differential pulse and square wave voltammetric methods for procaine hydrochloride determination using graphite based SPEs modified with p-tertbutyl-diester-calix[4]arene, *Revista de Chimie (Bucuresti)*, **2013**, *accepted for publication*.
6. L. Fritea, **M. Tertiş**, T.L. Topală, R. Săndulescu, Electroanalytical study of cyclodextrins interactions with some pharmaceutical compounds, *Farmacia*, **2013**, *accepted for publication* (**IF 0.669**).
7. A. Cernat, **M. Tertiş**, S. Griveau, F. Bedioui, R. Săndulescu, New modified electrodes with HRP immobilized in polymeric films for paracetamol analysis, *Farmacia*, **2012**, 60 (1), 1-12, ISSN 0014-8237 (**IF 0.669**).
8. A. Câmpean, **M. Tertiş**, R. Săndulescu, Voltammetric determination of some alkaloids and other compounds in pharmaceuticals and urine using an electrochemically activated glassy carbon electrode, *Central European Journal of Chemistry*, **2011**, 9 (4), 688-700, DOI: 10.2478/s11532-011-0058-y (**IF 1.073**).
9. A. Câmpean, **M. Tertiş**, R. Săndulescu, Electrochemical behavior of some purine derivatives on carbon based electrodes, *Central European Journal of Chemistry*, **2011**, 9 (3), 466-473, DOI: 10.2478/s11532-011-0026-6 (**IF 1.073**).
10. M. Jitaru, A.M. Toma, **M-C. Tertiş**, A. Trifoi, Cu-Ni nanostructured electrocatalysts obtained by electrocodeposition, *Environmental Engineering and Management Journal*, **2009**, 8 (4), 657-661 (**IF 0.885**).
11. M. Jitaru, **M-C. Tertiş**, R.Ş. Albu, E. Făgădar Cosma, Anion recognition and determination by redox active receptors, International Symposium "The Environment and Industry", Bucharest, 28-30 October **2009**, ISSN 1843-5831.
12. V.K. Tchieda, I.K. Tonle, **M-C. Tertiş**, E. Ngameni, M. Jitaru, D.A. Lowy, Organoclaysand inorganic-organic pillared clays. Preparation, characterisation and potential use as electrode modifier, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, **2009**, Special issue 1 (this issue contains papers based on the communications presented at „14^{ème} Édition des Journées d' Électrochimie, 6-10 Juillet, 2009, Sinaia, Roumanie”), 163-174, ISSN 1224-7154 (**IF 0.086**).
13. **M-C. Tertiş**, M. Jitaru, A-M. Toma, Electrocatalytic materials based on Cu nanorods, *Proceedings of the 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems*, Editura Cortex, Bucuresti, **2008**, 108-114, ISBN 978-973-1716-39-8.

II. Lucrări științifice comunicate

1. B. Feier, **M. Tertis**, R. Săndulescu, A. Cristea, C. Cristea, Carbon based electrodes as a platform for the development of novel sensors, Third Workshop Specific Methods for food safety and quality, 27 September **2012**, Vinca Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia (**prezentată de Conf. Dr. C. Cristea**).
2. **M. Tertis**, A. Campean, R. Săndulescu, Détermination voltampérométrique de certains alcaloïdes en utilisant une électrode de carbone vitreux activée par voie électrochimique, Third Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe (RSE-SEE 3), Atelier scientifique international francophone NOMARES, 13-17 may **2012**, Bucharest, Romania (**prezentată de Prof. Dr. R. Săndulescu**).
3. **M. Tertis**, A. Ilioaia, R. Săndulescu, Modified electrodes for biosensors used in pharmaceutical and environmental analysis, Second Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe (RSE-SEE 2), 6-10 June **2010**, Belgrade, Serbia (**prezentată de Prof. Dr. R. Săndulescu**).
4. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, V. Coman, M. Filip, L. Silaghi-Dumitrescu, La diminution de la concentration des mono et dinitrophenols dans milieu aqueux par le processus electrochimique et combine electrochimique-adsorption, Conferința Internațională Journées d'Electrochimie. Sinaia, Romania, 06-10. 07. **2009**.
5. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, A. Trifoi, V. Coman, Electrochemical treatment of wastewater containing different nitrophenols, The International Conference ICAMS: The 2nd International Conference advanced materials and systems, Bucharest, Romania, 23-24.10. **2008**.
6. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, L. Szpyrkowicz, Contribution to the reduction of nitrophenols concentration from wastewaters by electrochemical ways and by adsorption, The International Conference BIOREMEDIATION 2007: Chemical and Biochemical techniques to improve the Environmental Chemistry, Cluj-Napoca, 19-20.09.**2007**.
7. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, L. Szpyrkowicz, Contribution a la diminution de la concentration des nitrophenols des eaux résiduelles par moyens electrochimiques et par adsorption, The International Conference B.E.N.A.-ICAI: Sustainable Development in the Balkan Area: Vision and Reality, Alba-Iulia, 18-20. 07. **2007**.
8. **M-C. Tertis**, M. Jitaru, L. Szpyrkowicz, Contribution to the reduction of nitrophenols concentration from wastewaters by electrochemical ways and by adsorption, 4thEdition of The International Conference Students for Students, Cluj-Napoca, Romania, 20-22. 04.**2007**.

Prezentări poster la conferințe internaționale și naționale (28 din care 14 pe tema tezei)

1. **M. Tertis**, L. Silaghi-Dumitrescu, R. Săndulescu, Contrôle et élimination des polluants nitrophenoliques des eaux résiduelles synthétiques, International conference Journées d'Electrochimie, Paris, France, 8-12 Juillet **2013**.
2. C. Cristea, **M. Tertis**, R. Săndulescu, Modified carbon based electrodes as platform for the development of novel sensors, Fourth Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe (RSE-SEE 4), Ljubljana, Slovenia, 26-30 May **2013**.
3. **M. Tertis**, L. Silaghi-Dumitrescu, R. Săndulescu, Nitrophenolic compounds control and elimination from wastewaters, Fourth Regional Symposium on

- Electrochemistry of South-East Europe (RSE-SEE 4), Liuljana, Slovenia, 26-30 May **2013**.
4. C. Cristea, **M. Tertîș**, A. Florea, R. Săndulescu, Screen-printed electrodes modified with carbon nanotubes for the quantification of acetaminophen, „63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry”, Prague, Czech Republic, 19-24 August, **2012**.
 5. **M. Tertîș**, A. Florea, R. Săndulescu, C. Cristea, Noi Biosenzori cu nanotuburi de carbon și HRP pentru detectia și cuantificarea acetaminofenului, Zilele UMF „Iuliu Hațieganu” Cluj-Napoca, România, 3- 7 decembrie, **2012**.
 6. C. Cristea, **M. Tertîș**, A. Florea, R. Săndulescu, Carbon nanotubes modified screen printed electrodes for the acetaminophen detection, 12th Symposium and summer school on bioanalysis, organized in the frame of CEEPUS CIII-HU-0010-06-1112 network, Cluj-Napoca, Romania, 1- 31 July **2012**.
 7. **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, L. Silaghi-Dumitrescu, Transformation électrochimique des dérivés nitrophénoliques–facteurs d’influence, International conference Journées d’Electrochimie, Sinaia, Romania, 06-10. 07. **2009**.
 8. **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, A. Trifoi, R. Jitaru, M. Toma, Combined procedure for 2,6-dinitrophenol removal from wastewater, International conference “9th European Meeting on Environmental Chemistry–EMEC9”, Girona, Catalonia, Spain, 03-06. 12. **2008**.
 9. M. Jitaru, M. Toma, **M-C. Tertîș**, Combined adsorption and electrochemical oxidation of phenols on zeolites modified electrodes, International conference „59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry”, Seville, Spain, 06-13. 09. **2008**.
 10. **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, M. Toma, Traitement électrochimique des eaux résiduelles contenant nitrophenols, Conferința internațională „Le Quinquème Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, CoFrRoCA”, Bacău, Romania, 25-29. 06. **2008**.
 11. **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, Removal of nitrophenols from wastewater by electrochemical way, International conference „1st Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe”, Rovinj, Croatia, 04-08. 05. **2008**.
 12. **M. Tertîș**, M. Jitaru, R. Jitaru, Traitement électrochimique des eaux résiduelles synthétiques contenant nitrophenols, Conference with international participation „5^{ème} Rencontre Nationale d’Electrochimie RNE 05”, Agadir, Maroc, 28-29. 03. **2008**.
 13. L. Szpyrkovicz, **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, Contributions à la diminution de la concentration des nitrophenols des eaux résiduelles par le processus combiné électrochimique-adsorption, International conference International conference Journées d’Electrochimie, Lyon, France, 02-06.07.**2007**.
 14. **M-C. Tertîș**, M. Jitaru, Contributions to electrochemical synthesis of aromatic amines, 4th European Summer School on Electrochemical Engineering, Palić, Serbia and Montenegro, 17–22. 09. **2006**.

III. Proiecte științifice (proiecte naționale (8) și internaționale (1)):

Proiecte naționale (8):

1. EurEIDep, CEEX Module III, grant 47/2006-2007 - UBB Cluj-Napoca, **Conf. CSI Dr. M. Jitaru**.

2. NANELPOL, CEEX MATNANTECH, grant 68/2006-2008 - UBB Cluj-Napoca, **Conf. CSI Dr. M. Jitaru.**
3. CEEX BIOTECH, grant 141/2006-2008 - UBB Cluj-Napoca, **Conf. CSI Dr. M. Jitaru.**
4. Contract 43 GR/23.05.2006-2008, cod CNCISIS 1323 - UBB Cluj-Napoca, **Conf. CSI Dr. Maria Jitaru.**
5. ELCAT-CO₂, PN II, grant 32114/2008 - UBB Cluj-Napoca, **Conf. CSI Dr. M. Jitaru.**
6. PN II-71-067/2007 - UBB Cluj-Napoca, **Conf. CSI Dr. M. Jitaru.**
7. Imunosenzori amperometrici pentru biomarkeri în cancerul ovarian și uterin
Project PN-II-ID-PCE-2011-3-0355 UMF Cluj-Napoca, **Prof. Dr. R. Săndulescu**
8. Școala de vară: Electrochemistry for Environmental and Biomedical Applications
2013 PN-II-ID-SSA-2012-2-027 - UMF Cluj-Napoca, **Prof. Dr. R. Săndulescu.**

Proiecte internaționale (1):

1. Pol de excelență regional: Metode electrochimice pentru controlul și îndepărtarea poluanților organici și anorganici; Grant 2700PL309 - UBB Cluj-Napoca, **Conf. CSI Dr. M. Jitaru.**