

## Faza 1

### Obiectivele fazei de executie

Prezenta etapa este destinata realizarii unor studii si documentare privind compusii fenolici din apa: metode si tehnici de detectie, limite de detectie precum si surse cele mai importante de poluare; studii si experimente privind extractia si separarea cromatografica a fenolilor din surse de apa precum si compararea chromatografica a fenolilor din sursele naturale folosind standarde; se va face o caracterizare spectrometrica (MS) a structurii fiecarui fenol.

Conform Planului de realizare sunt prevazute obiectivele:

- *A1.1 Extractia si separarea chromatografica a fenolilor din surse de apa*
- *A1.2 Compararea chromatografica a fenolilor din sursele naturale folosind standarde*
- *A1.3 Caracterizarea spectrometrica (MS.RMN, IR) structurii fiecarui fenol*

### Rezumat

Solubilitatea ridicata a fenolilor in apa explica raspandirea usoara a acestora in mediu acvatic. Toxicitatea si proprietatile organoleptice neplacute a fenolilor, care chiar in concentratii de ordinul  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  pot afecta miroslul si gustul apei si vietatilor acvatice, a impus introducerea a 11 derivati de fenoli pe "lista neagra" a poluantilor principali de catre Agentia de Protectie Mediului al Statelor Unite ale Americii (US Environmental Protection Agency (EPA)). In Uniunea Europeana multi compusi fenolici au fost certificati ca poluantri puternici, impunand norme care ingaduie o concentratie maxima de  $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  pentru continutul total de fenoli in apa potabila, fixand concentratia maxima de  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  pt fiecare fenol in parte (EEEC Directive 80/77/CEE 15-7-1990). Utilizarea extensiva a fenolilor toxici a condus la acumularea de cantitati mari a acestora in mediu. Fenomenul a stat la baza necesitatii cercetarii impactului acestora asupra mediului, influentei lor asupra vietatilor, la dezvoltarea metodelor analitice pentru determinarea calitativa si cantitativa si la studiul proceselor de degradare a fenolilor si gasirii celor mai bune metode de remediere/reconstrucție a mediului

Fenolul este un toxic protoplasmatic, care patrunde in interiorul celulei, prin solubilizarea lipidelor. Actioneaza asupra sistemului nervos central producand hipotermie si paralizia centrului vasomotor. Efectele toxice ale derivatilor fenolici sunt similare cu ale fenolului, actionand asupra sistemului nervos central. Pot fi absorbiti de piele, mucoasele cailor respiratorii si tubului digestiv, dar rata de penetrare este in functie de suprafata expusa si de concentratie. Solutiile concentrate sunt local corozive pentru piele si mucoase, iar solutiile diluate provoaca roseata si ulceratii ale pielii. Sensibilitatea pielii poate surveni la om la concentratii mai mici de 0,1%.

Gazcromatografia (GC) si chromatografia de lichide de inalta performanta (HPLC) sunt metodele cele mai adecate pentru separarea amestecurilor complexe de substante organice din mediu, cu conditia ca probele analizate sa fie corespunzator pregatite in prealabil, prin concentrarea volumelor mari de apa si extractia fenolilor in solventi sau amestecuri de solventi organici, urmata de eliminarea completa a solventului pentru a nu interfeira in procesul de analiza. Valorile diferite ale aciditatii fenolilor permit si izolarea

selectiva si cantitativa a fenolilor. Desorbția componentelor organice se face prin elutie selectiva, cu solventi potriviti. Proprietatile absorbante ale fazelor solide depind de compozitia chimica (prezenta gruparilor functionale) si de structura fizica (porozitate si diametru). Folosirea de materiale adsorbante este una din cele mai eficiente metode de separare, insa randamentele de recuperare prin aceste metode sunt destul de mici. Microextractia pe faza solida este o tehnica noua de extractie, care foloseste o microfibra pe care este depusa o faza stationara. In-tube SPME foloseste o coloana capilara pentru absorbtia analitului, de obicei volatil tehnica fiind conceputa pentru cuplarea acesteia cu HPLC sau LC-MS.

Extractia lichid-lichid se foloseste la scara industriala pentru separarea si recuperarea fenolului din apele condensate de la prelucrarea termica a carbunilor si pentru extractia din apele uzate a unor metale ce sunt transformate in prealabil in complexe organici, solubili in solventi nemiscibili cu apa

Gaz-cromatografia se preteaza in special la separarea componentilor volatili, dar si a acelora mai putin volatili din diferite matrici.

Exista doua tehnici gaz-cromatografice: repartitie a analitului intre un gaz si un lichid (cromatografie gaz-lichid GCL), si repartitie intre un gaz si o faza solidă (cromatografie gaz-solid GCS). Observatie: cea de-a doua varianta este cea mai utilizata practic

Compusii fenolici, inclusiv derivati clorurati reprezinta poluantri ai mediului omniprezenti. Fenoli sunt compusi aromatici bogati in electroni, polari. Din acest motiv comportarea chimica a ionilor fenolici in faza gazoasa si informatiile provenite din spectrele de masa corespunzatoare sunt caracterizate de formarea relativ usoara a radicalilor cationici stabili, dar totusi foarte reactivi, a moleculelor protonate si cationizate, si a aductilor ionici. (RMN) este o tehnica foarte des folosita in chimie pentru determinarea structurii diversilor compusi chimici

Spectroscopia IR in combinatie cu spectroscopia Raman constituie o metoda analitica importanta in studiul a o varietatea de fenoli<sup>i,ii,iii</sup>.

Datorita prezentei si polaritatii gruparilor hidroxil din fenoli, apar niste benzi de absorbtie caracteristice in IR, care pot constitui informatii semnificative in stabilirea interactiunilor intra- si inter molecularare<sup>iv</sup>. Spectrele IR ale fenolilor sunt caracterizate de o serie de benzi asociate cu diferite grupari cum ar fii OH, si implicand tipurile de vibratii de alungire de deformare ale legaturilor O-H si C-O. Benzile corespunzatoare legaturilor  $\nu(CO)$  si  $\delta(OH)$  tend sa se cupleteze cu benzile legaturilor C-C si C-H aromatice formand astfel spectre IR cu benzi mai ales in regiunea  $1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>i</sup> W. T. Smith, Jr. and J. M. Patterson, in *The Chemistry of Hydroxyl, Ether and Peroxide Groups*, Suppl. E2 (Ed. S. Patai), Chap. 5, Wiley, Chichester, (1993)

<sup>ii</sup> F. K. Kawahara, in *Water Analysis*, Vol. 3 (Eds. R. A. Minear and L. H. Keith), Chap. 7, Academic Press, Orlando, 1984

<sup>iii</sup> J. M. Chalmers and P. R. Griffiths (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 2001.

<sup>iv</sup> B. T. G. Lutz, M. H. Langoor and J. H. van der Maas, *Vibr. Spectrosc.*, **18**, 111 (1998)