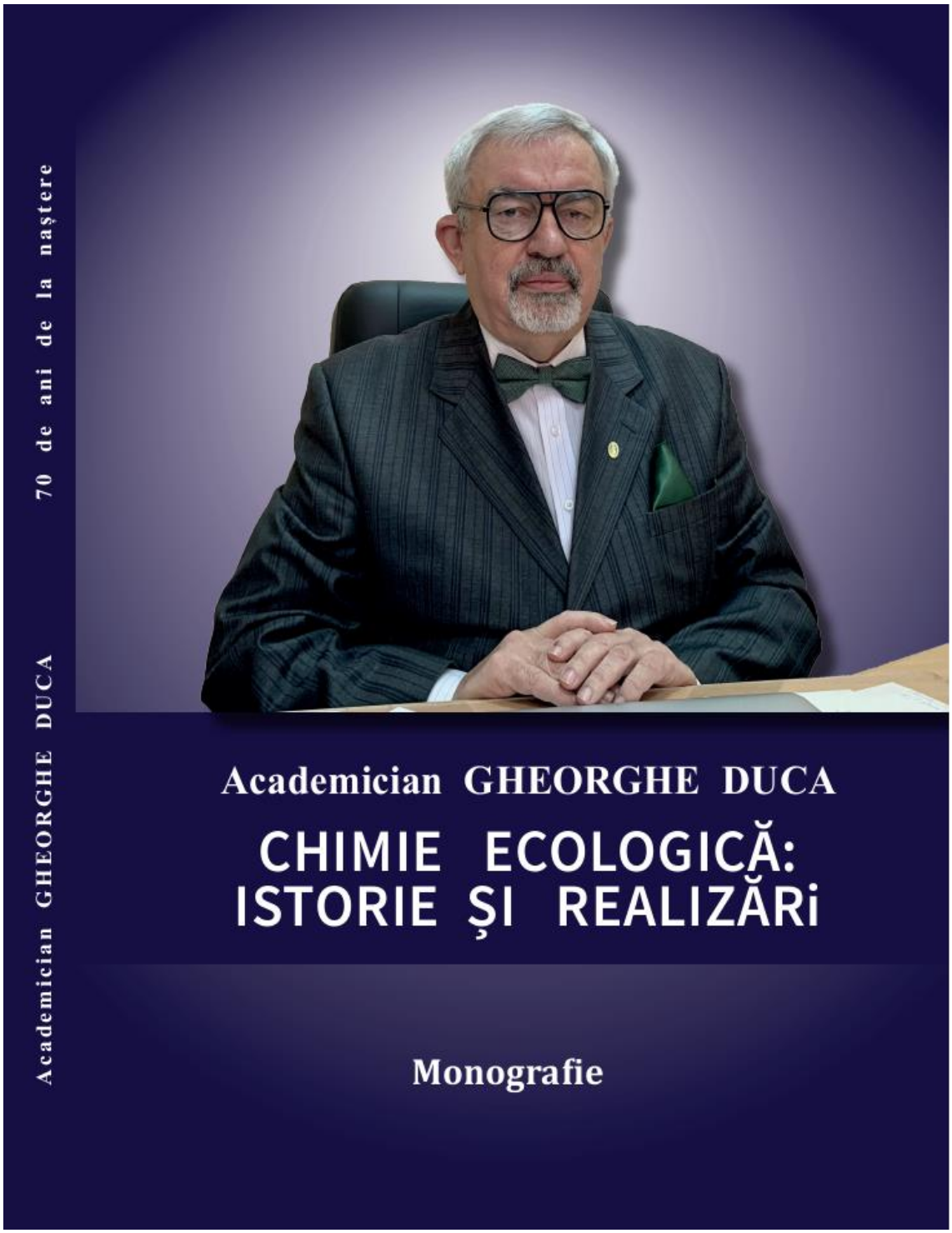

70 de ani de la naștere
Academician GHEORGHE DUCA
Academician GHEORGHE DUCA
CHIMIE ECOLOGICĂ:
ISTORIE ȘI REALIZĂRi
Monografie

Ministerul Educației și Cercetării

Universitatea de Stat din Moldova

Institutul de Chimie

Chimie ecologică: istorie și realizări

Academicianul Gheorghe DUCA, 70 ani de la naștere

Monografie

Chișinău

2022

Ministry of Education and Research

Moldova State University

Institute of Chem ry

Ecological Chemistry: History and Achievements

Academician
Gheorghe DUCA,

70th Anniversary

Monograph

CZU 54+574=00

C 42

Recomandat de Consiliul Ştiinţific
al Universităţii de Stat din Moldova

Recomandat de Consiliul Ştiinţific
al Institutului de Chimie

Recommended by the Scientific Council
of the Moldova State University

Recommended by the Scientific Council
of the Institute of Chemistry

Coordonatorii ediţiei:

Viorica GLADCHI, dr., decanul facultăţii de Chimie şi Tehnologie Chimică, USM;
Aculina ARÎCU, dr. hab., directorul Institutului de Chimie

Descrierea CIP a Camerei Naţionale a Cărţii din Republica Moldova

Chimie ecologică: istorie şi realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naştere: Monografie = Ecological Chemistry: History and Achievements: Academician Gheorghe Duca, 70th Anniversary: Monograph/Ministerul Educaţiei şi Cercetării, Universitatea de Stat din Moldova, Institutul de Chimie; coordonatorii ediţiei: Viorica Gladchi, Aculina Arîcu. – Chişinău : CEP USM, 2022. – 412 p. : fig., fot., tab.

Tit. paral.: lb. rom., engl. – Texte : lb. rom., fr., engl., rusă. – Referinţe bibliogr. la sfârşitul art. – 100 ex.

ISBN 978-9975-159-05-0.

54+574=00

C 42

ISBN 978-9975-159-05-0.

© CEP USM,
© Institutul de Chimie

CUPRINS

HAIDUC Ionel
Prefață..... 7

DUCA Gheorghe
Cuvânt introductiv..... 8

DUCA Gheorghe
Redox-processes in the Ecological and Environmental Chemistry…… 12

BUNDUCHI Elena
Academicanul Gheorghe Duca - contribuţii la dezvoltarea şi consolidarea învăţământului superior chimic şi de protecţie a mediului ambiant la Universitatea de Stat din Moldova..... 27

GLADCHI Viorica, BUNDUCHI Elena, BLONSCHI Vladislav, ROMANCIUC Lidia
Chimia ecologică a apelor naturale și procese de autopurificare a sistemelor acvatice. Istoria și dezvoltarea la Universitatea de Stat din Moldova..... 37

ARÎCU Aculina, KULCIȚKI Veaceslav, UNGUR Nicon
Sclareolul–materie primă sustenabilă pentru sinteza compușilor terpenici cu valoare adăugată înaltă…… 86

ARSENE Ion, COROPCEANU Eduard
Aspecte teoretice ale unor reacții radicalice în mediu acvatic..... 114

BLONSCHI Vladislav, GLADCHI Viorica, BUNDUCHI Elena
Monitoringul conținutului substanțelor tiolice în unele ape de suprafață..... 141

COJOCARU Corneliu
Modelarea unor procese în ştiinţa şi ingineria mediului .....… 160

GONȚA Maria, MOCANU Larisa, MATVEEVICI Vera, PORUBIN-SCHIMBĂTOR Veronica
Procese de epurare a poluanților greu biodegradabili din apele reziduale..... 176

LIS Angela, GLADCHI Viorica, TRAVIN Sergey
Fotoliza directă a unor substanțe tiolice în mediul acvatic și rolul lor în procesele ecochimice din apele naturale..... 200

LUPAȘCU Tudor, NASTAS Raisa
The Laboratory of Ecological Chemistry of the Institute of Chemistry. Brief History, Achievements and Perspectives……... 220

MEREUȚA Aliona 238
Tehnologii chimice prietenoase mediului ambiant……

NICOLAU Elena
Chimia ecologică în învățământul preuniversitar……. 253

POVAR Igor, SPÎNU Oxana, SPĂTARU Petru, ŞEPELI Diana, PINTILIE Boris, VIŞNEVSCHII Alexandru
Termodinamica proceselor chimice complexe în amestecurile de surfactanți…… 268

ROMANCIUC Lidia
Ecological and Environmental Chemistry International Conferences in the Republic of Moldova Within the 1985-2022…….. 284

STEPANOV Irina
Endogenous Nitrosation as a Contributor to Cancer Risk in Tobacco Users……. 303

STURZA Rodica, LAZACOVICI Dmitri
Surveillance de la contamination en phthalates dans la filiêre vitivinicole de République de Moldova…….. 314

SUBOTIN Iurie
Studiul proceselor de transformarea n-nitrozaminelor în mediul ambiant şi produsele alimentare…… 331

ŞARAGOV Vasilii, CURICHERU Galina, OLARU Ion
Cercetarea naturii de interacţiune a sticlelor industriale cu reagenți gazoși și câmpuri electromagnetice..... 344

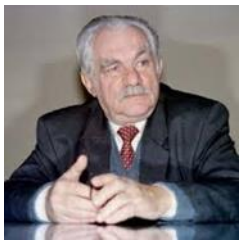
ШВЫДКИЙ Вячеслав, ТРАВИН Сергей, ШТАММ Елена, СЕМЕНЯК Людмила, ЛИС Анжела
Экологические аспекты окислительно-восстановительного (редокс) состояния природных вод..... 362

UNGUREANU Iurie
Autoorganizarea în chimia ecologică..... 374

ЗИНЬКОВСКАЯ Инга
Экологические исследования на реакторе ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, Дубна)..... 378

CREȚESCU Igor
Evoluția chimiei ecologice la Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” din Iasi, Romania……... 393

Școala științifică de Chimie Ecologică creată de academicianul GHEORGHE DUCA..... 409



PREFAȚĂ

Avem în mână un volum omagial dedicat academicianului Gheorghe Duca la împlinirea vârstei de 70 ani. Volumul cuprinde contribuții ale colegilor și foștilor săi studenți cu care a conlucrat de-a lungul a 50 de ani de activitate.

Marea parte a articolelor inserate în culegere, reflectă evoluția dezvoltării unor studii integrate, cu aplicarea metodologiilor fundamentale clasice, inclusiv cineticii chimice și catalizei, în diferite sisteme model și sisteme naturale (vinuri, ape naturale, ape reziduale, produse alimentare, etc.), care s-au materializat cu diverse aplicațiuni practice - tehnologii de purificare a apelor, tehnologii de sporire a cantității și calității produselor agricole, etc.

Studiile realizate pe parcursul a mai bine de 40 de ani și joncțiunea directă a acestora cu pregătirea cadrelor de performanță, au contribuit la dezvoltarea unei noi direcții de cercetare - *chimia ecologică și a mediului* și fondarea unei școli științifice în domeniu, istoria căreia se regăsește în lucrarea de față.

Cine consultă un *Curriculum Vitae* al academicianului Gheorghe Duca rămâne surprins și impresionat de numărul mare de publicații și diversitatea domeniilor și temelor abordate; activitatea didactică ca profesor universitar prin cursuri de specialitate și conducere de doctorat; diseminarea științei printr-un număr mare de articole de popularizare; recunoașterea de care s-a bucurat în Republica Moldova și în afara țării prin numeroase diplome, titluri, premii și alte onoruri; numeroase funcții administrative și de conducere în diverse instituții din Repulica Moldova, printre care cea mai înaltă a fost cea de Președinte al Academei de Științe.

În România, academicianul Gheorghe Duca s-a bucurat de aprecieri concretizate în titlurile de Membru de Onoare din străinătate al Academiei Române (2007), *Doctor Honoris Causa* al Universității Tehnice Gh. Asachi din Iași (2000), al Universităților Vasile Goldis din Arad (2006), Apolonia din Iași (2018), Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca (2018) și al Universitătii din Oradea (2019).

Dumnealui a fost distins cu Ordinul "Meritul Cultural" (2006), Ordinul Coroana României, rangul Comandor (2015), Medalia "Meritul Academic" al Academiei Române (2018) și al Filialei din Cluj-Napoca a Academiei Române (2018).

La împlinirea vârstei de 70 ani, colegii și prietenii din România îi urează să se bucure încă ani mulți de viață cu sănătate deplină și activitate bogată.

Acad., Prof. Ionel Haiduc (România)

CUVÂNT INTRODUCTIV

Sunt profund recunoscător discipolilor și colegilor mei, care au venit cu inițiativa de a elabora această culegere de articole cu referire la dezvoltarea cercetărilor în domeniul Chimiei ecologice, astfel oferindu-mi cel mai frumos cadou cu ocazia vârstei de 70 de ani.

Îmi face o deosebită plăcere să mă adresez în această culegere, cu un *Cuvânt Introductiv* tuturor elevilor, cărora pe parcursul anilor le-am oferit ideile și cunoștințele acumulate, suportul științific și logistic pentru realizarea cercetărilor, energia, timpul, admirația și satisfacția pentru rezultatele obținute. Mă bucură mult faptul, că astăzi fiecare dintre ei a reuși să se manifeste și ocupă poziții importante în diverse instituții științifice și educaționale din Republica Moldova și din străinătate. Astfel, unul dintre coordonatorii actualei ediții, doctor, conferențiar Viorica Gladchi de mai bine de 10 ani conduce activitatea Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, doctor, conferențiar Iu. Subotin, decanul facultății Tehnologia Alimentelor, UTM, profesorul Maria Gonța și doctor, conferențiar Elena Bunduchi au îndeplinit funcția de șef al catedrei pe care am fondat-o, doctor în chimie Lidia Romanciuc a participat la cel mai înalt nivel în managementul și integrarea științei din Republica Moldova cu știința internațională. Unii dintre discipoli s-au regăsit în centre și laboratoare din SUA (Dr. Irina Stepanov - Universitatea din Minnesota Centrul Masonic a Cancerului), Franța (Dr. Diana Juc - INSA, Lion), Germania (Dr. Veaceslav Boldescu - Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg), Rusia (Dr. Inga Zinikovscaya - Institutul de Cercetări Comune Nucleare, Dubna), România (Dr. Iurie Ungureanu - Universitatea ”Alexandru Ioan Cuza”, Iași), Iordania (Dr. Read Saleh - Universitatea de Știință și Tehnologie), etc.

Dar, acest *Cuvânt Introductiv* reprezintă și o posibilitate de a-mi manifesta recunoștința și respectul pentru profesorii și îndrumătorii care au contribuit la formarea mea ca specialist, care mi-au fost alături și au crezut, cu care am împărtășit o viață profesională intensă și fructuasă.

Sunt chimist și acest fapt îl datorez în primul rând, regretatului meu tată, **Grigore Duca,** profesor de chimie şi biologie, *Pedagog Emerit* care mi-a insuflat dragoste de carte şi interesul faţă de acest obiect și care mi-a marcat primii paşi în devenirea profesională.

Ulterior, pe tot parcursul anilor, Universitatea de Stat din Moldova a fost şi rămâne în continuare *Alma Mater* şi mediul care m-a format ca savant şi ca om. Aici am îmbrățișat domeniul de cercetare – *chimia fizică*, graţie regretatului profesor **Alexei Sîciov** – persoană erudită şi de o inteligenţă înaltă, care a fost dascălul meu la facultate şi la Catedra de chimie fizică. Sub conducerea Domniei Sale, am susţinut prima teză de doctor în ştiinţe în domeniul cineticii și catalizei reacțiilor chimice şi pentru prima oară am fost pătruns de importanţa proceselor de oxidoreducere. Scopul general al lucrării a

constat în elaborarea mecanismelor tipice de activare a oxigenului şi peroxidului de hidrogen în oxidarea substanţelor organice în prezenţa ionilor şi a complecșilor de metale, procese ce se întâlnesc frecvent şi în diverse medii naturale. Astfel, deja la acea etapă, am constatat că tehnicile analitice şi cinetice cu o înaltă rezoluție, utilizate în cercetările din laborator, aplicate asupra transformărilor care au loc în natură, ar permite o cunoaştere mai profundă şi mai adecvată a acestora. De aceea, mai apoi, am manifestat interesul şi tendinţa de a pătrunde în esenţa fenomenelor din mediul ambiant prin prisma proceselor chimice şi fizico-chimice.

O mare contribuție în dezvoltarea acestor cercetări a avut-o prof. **Iury Skurlatov** și școala de chimie fizică condusă de prof. **Anatol Purmal** de la Academia de Stiinţe din Moscova. Cercetările efectuate în comun cu acești renumiți savanți au determinat în mare masură formularea primelor concepții ale unei noi ştiinţe cum este **chimia ecologică** care *„… urmărește studierea proceselor care determină compoziția, structura și proprietățile chimice ale obiectelor de mediu, adecvate valorii biologice a habitatelor, ținând cont de efectele acțiuni antropice asupra componentelor biotice și abiotice ale mediului”*.

Viaţa mea a fost profund influenţată de activitatea realizată la Universitatea „La Sapienza” din Roma, Italia (1989–1991), sub conducerea profesorului universitar **Aurelio Mizitti** - un mare savant, administrator şi manager, unde am avut posibilitatea de a aprofunda cunoștințele în eficientizarea proceselor de tratare a apelor reziduale. Drept rezultat am elaborat împreună cu savanții italieni un reactor biochimic fluidizat de purificare a apelor poluate de nitraţi cu microorganisme imobilizate pe suport.

Un salt calitativ deosebit în formarea viziunilor asupra cercetării din acest domeniu l-a avut şi participarea în proiectul stiintifico-practic din domeniul ecologiei, lansat de Guvernul SUA în 1994 (conducător de proiect Dr. **Jim Holderbaum**), care a lărgit aria investigațiilor prin introducerea unui nou aspect – estimarea riscului chimic pentru sănătate. În cadrul acestui proiect, pentru prima dată în Republica Moldova, am elaborat şi am introdus în planul de studii cursul interdisciplinar *Estimarea riscului chimic*, care mai apoi, datorită stagiului de perfecţionare la Universitatea Central Europeană din Budapesta (1995), Ungaria, a fost completat cu *Managementul riscului chimic*.

Nu mai puțin importante au fost studiile integrate la Universitatea din Cambridge, Marea Britanie (1996) în domeniul mediul ambiant și biodiversitate, unde am cunoscut personalități marcante, care au contribuit la fortificarea cunoștințelor în ecologie și mi-au oferit mai multă încredere în tot ceea ce realizam.

Colaborarea cu prof. **Seymor Van Gundy**, Decan Emeritus al Facultății de Științe Agricole și Resurse Naturale de la Universitatea din California, Riverside, membru de onoare al Academiei de Științe din Moldova, în proiectul ”Cercetări

ecologice și de protecție a mediului ambiant în Republica Moldova", a constituit nu doar o nouă etapă în dezvoltarea Chimiei ecologice, dar și o punte reciprocă de legătură pentru numeroase cadre didactice, cercetători, doctoranzi și studenți din Republica Moldova și SUA.

Acest proiect, de rând cu proiectele susținute ulterior de MRDA-CRDF (10 mln $ SUA), au constituit o deschidere importantă în cercetarea din Republica Moldova și în relațiile dintre RM și SUA într-o perioadă de declin (1998-2008), comunitatea științifică din RM beneficiind de un suport financiar considerabil. Cu această ocazie țin să-mi exprim recunoștința ambasadei SUA din Republica Moldova și directorului Fondului CRDF, SUA Dr **Tom Owens**, care mi-au acordat încrederea de a inția și dezvolta aceste relații, și care în timp mi-a devenit prieten.

Această experiență inedită în aspect profesional și de management pe care am acumulat-o a fost extinsă pe parcursul anilor în procesul de asociere la Programele Cadru ale Uniunii Europene, care a permis crearea echipelor de cercetare comune cu savanți din țările europene, mobilitatea cercetătorilor și doctoranzilor în toate domeniile de studiu, inclusiv și în ceea ce privește dezvoltarea Chimiei ecologice, un exemplu de succes fiind considerat proiectul „Sinteza şi caracterizarea fotocatalizatorilor noi pentru fotoliza apei şi obţinerea hidrogenului", realizat în comun cu cercetătorii din Universitatea Newcastle, Marea Britanie sub conducerea profesorului universitar **Andrew Benniston**. În cadrul proiectului patru cercetători din Republica Moldova au susținut tezele de doctor în științe chimice.

Rezultatele cercetărilor s-au reflectat şi asupra procesului de instruire a studenţilor. Pentru prima dată în Moldova, a fost inființată catedra Chimie industrială şi ecologică, Centrul de cercetări științifice Chimie aplicată și ecologică. Pentru asigurarea procesului didactic au fost elaborate un șir de manuale, trei dintre care fiind editate la Moscova, Bucureşti și Chișinău pentru universităţile din Rusia, România și Republica Moldova. Generații de tineri, care s-au format profesional pe parcursul anilor activează cu succes și continuă să dezvolte domeniul Chimiei ecologice atât în aspect fundamental cât și aplicativ.

Deși începutul carierei profesionale a fost unul anevoios, iar dezvoltarea unei noi direcții în științele naturii a întâlnit și reacții controverse, astăzi **Chimia Ecologică** este recunoscută la nivel național și internațional. O dovadă elocventă a acestei afirmații sunt rezultatele remarcabile, obținute de Centrul de Chimie Ecologică și Protecție a Mediului Ambiant al Institutului de Chimie (ICh), condus de academicianul Tudor Lupașcu, de Laboratorul de Cataliză a Proceselor Redox al RAS, condus de prof. Sergey Travin, precum și cele ale colegilor de la USM, UTM și ICh, cu care colaborez astăzi.

Chimia ecologică și a mediului ambiant, ca ramură a chimiei moderne, prevede cercetării fundamentale și aplicate din științele naturii, cum ar fi chimia, biologia, ecologia și ingineria, pentru a studia, proiecta și aplica sisteme și tehnologii de protecție a mediului. Scopul acestor studii este de a oferi explicații asupra proceselor chimice din mediu, de a dezvălui tendințele evolutive viitoare ale acestora și de a propune măsuri pentru atenuarea sau evitarea impactului negativ al activității umane asupra naturii. Prof. Yury Skurlatov, unul dintre fondatorii și promotorii Chimiei Ecologice din Rusia, și marele meu prieten de viață, a menționat că „*...aceasta este o știință a proceselor care formează compoziția chimică și proprietățile biologice ale mediului, supuse impacturilor antropice*”, iar în conformitate cu explicațiile prof. **Müfit Bahadir** (Germania, Universitatea Tehnică din Braunschwejg), unul dintre oamenii de știință de top în acest domeniu, cu care am realizat mai multe proiecte „*Chimia ecologică este știința schimbărilor materiale relevante din punct de vedere ecologic în mediu –un domeniu de cercetare interdisciplinar care se ocupă de consecințele antropice ale interacțiunii umane cu ecosistemul într-un mod chimic*”.

Astfel, sfera Chimiei Ecologice reprezintă inventarierea situației actuale a ecosistemului (*Eco-Diagnostică*) și dezvoltarea unor metode de rezolvare a problemelor de poluare a mediului (*Eco-Tehnologie*).

Raportată la teoriile științifice generale, la procesele globale în derulare, chimia, pe care am îndrăgit-o din copilărie și care mi-a determinat destinul vieții mele, îşi găseşte aplicare la rezolvarea problemelor pragmatice cu care se confruntă umanitatea, inclusiv Republica Moldova.

Acad., Prof. Gheorghe Duca

REDOX-PROCESSES IN THE ECOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

Gheorghe DUCA
Research Centre of Physical and Inorganic Chemistry,
Institute of Chemistry,
Republic of Moldova

Date about author:

Gheorghe DUCA is a great researcher and skilful manager of science. He is the author of 418 scientific papers, 165 patentsand 83 monographs and textbooks. He developed and taught several courses, such as Physical Chemistry, Ecological Chemistry, Redox Processes in the Environment, Kinetic and Thermodynamic of Ecosystems, Management of Water Quality, etc. He is an honorary and full member of the Bulgarian Academy of Science and Art (2018), National Academy of Sciences of Kazahstan (2018), National Academy of Sciences of Ukraine (2009), Romanian Academy of Sciences (2007), World Federation of Scientists (2006), Polish Chemical Society (2006), Central European Academy of Sciences and Arts, Austria (1999), Moldavian Academy of Sciences (1992), etc.
e-mail: ***ggduca@gmail.com***
ORCID: **0000-0001-7265-6293**

The changes in the natural environment nowadays, in many cases provoked by the anthropogenic impacts, proceed more rapidly than the science can address these challenges, giving the answer on how and why these transformations occur, how they can be monitored, controlled, prognosticated, mitigated and prevented. The qualitative ways to consider the changes in environment are permanently within the focus of researchers around the world.

The main principle of environmental approach in chemistry is based on revealing of the processes mechanisms which have mainly the redox catalytic nature, with the involvement of transition valence metal ions and coordination compounds (namely, Fe, Mn, Co) and oxidizing agents such as oxygen, hydrogen peroxide, free radicals and other active intermediate species. Hydrogen peroxide is a key substance in the appearance of life and maintenance of the life-supporting conditions on the Earth. The electron transfer processes between H_2O_2 and various reducers are of major interest for science. Such processes are numerous and permanently occur in natural compartments, including water, soil, atmosphere, as well as in living organisms. The amounts, diversity and intensity of chemical and biochemical interactions with

implication of toxic agents are in constant increase due to the introduction in environment of new emergent pollutants with the unknown behaviour and impacts.

The transformation of pollutants in the natural redox-catalytical systems occur following the different mechanisms, depending on the substances involved and the surrounding conditions, first of all solar irradiation and temperature: radical-chain, ion-molecular, cyclic, activation, etc. The detection and identification of short-living intermediate active species is among the important tasks of actual studies of the redox processes (or charge transfer processes) in the polluted natural systems. Revealing of these processes mechanisms makes it possible to propose the ways to reduce the anthropogenic load on the environment, to assess the self-purification capacity of natural compartments.

During the last several decades in the Republic of Moldova the efforts of several research schools from the Moldova State University, Institute of Chemistry and Technical University of Moldova have been focused to the studies of the catalytic redox processes in natural water, foodstuffs, wine and juices, living organisms, agriculture, technological processes of water and air treatment, wastes treatment with the extraction of value-added components, elaboration of semi-closed and closed-cycle treatment technologies, etc. These three partner organizations are currently involved in the implementation of the National Research Project Nr. 20.80009.5007.27 “Physical-Chemical Mechanisms of the Redox Processes with Electron Transfer in Vital, Technological and Environmental Systems”.

Within the **Moldova State University**, the long-terms studies included the redox processes in natural water bodies, their self-purification capacity, emerging pollutants transformations, waste water treatment technologies and other related issues.

Substances of oxidative and reducing nature occur in the aquatic systems, being produced and transformed continuously, clearly showing that the redox processes are in a dynamic equilibrium with regard to both biotic and abiotic composition of water. Self-purification of the natural water implies mass transfer (physical self-purification), metabolic and co-metabolic processes (biological self-purification) and pollutants transformation (chemical self-purification). Thus, self-purification of surface waters is a totality of biological, physical and chemical processes within the water body leading to the diminution of pollutants concentration to the level harmless for ecosystems functionality. Processes of physical-chemical and chemical-biological transformations in surface waters depend on chemical compounds coming from waste waters or atmospheric precipitations, as well as the substances resulted from the vital activity of living organisms.

Chemical self-purification in natural waters occurs with the involvement of dissolved organic matter, oxidants formed in the biogeochemical cycle of oxygen and the transition metals. Water self-purification ability and chemical-biological value depends on its inhibiting capacity towards the free radicals, redox-state, hydrogen peroxide contents determined on the base of the kinetic approach. These important parameters have been additionally proposed for more complete water quality

monitoring, in addition to the traditional indicators such as temperature, presence of suspensions (turbidity), hydrogen index (pH), redox potential (Eh), hardness, mineralization (contents in the main ions), contents of dissolved oxygen, COD, BOD, mineral forms of nitrogen (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-) and phosphorus (PO_4^{3-}), contents in heavy metals and organic pollutants (oil products, phenols, pesticides, surfactants), etc.

The proposed kinetic indicators of surface water quality and its self-purification characterize the oxygen activation dynamics and contents of its mono-electron transfer products, including the highly reactive species: hydroxyl radicals (OH•), singlet oxygen ($^1O_2$), superoxide anions (HO_2•) and also the product of bi-electron transfer – hydrogen peroxide (H_2O_2). Among the other intermediate products of oxygen reduction, OH• radical is the most powerful oxidant, due to its high redox potential (2,8 V). It interacts with many organic substances with rate constants practically equal to the diffusion constant k_{OH}+P = 10^8 – 10^{10} M/s.

The products of oxygen activation are crucial in the oxidation and reduction processes within the water body, as they are the most reactive elements of oxygen biogeochemical cycle. In fact, oxygen reactivity is not determined by its molecular form, but by the intermediates of its biogeochemical cycle: $1O_2$, OH•, HO_2•, H_2O_2. The field measurements allowed establishing the stationary concentrations of these particles: [$^1O_2$] = 10^{-12}-10^{-14} M, [OH•] = 10^{-15}-10^{-18} M, [HO_2•] = 10^{-8}-10^{-9} M, [H_2O_2]=10^{-5}-10^{-6} M. The most stable intermediate product of O_2 reduction is hydrogen peroxide, which is mainly formed in surface waters as a result of photochemical processes. Also, due to the sunlight effect towards the dissolved organic substances, the superoxide anion-radical is generated, being the precursor of H_2O_2 in natural waters. Some amount of H_2O_2 results from the redox-catalytic processes.

One of the specific properties of surface water is its redox-state. It was considered for a long time that the main indicator of water oxidative state is the presence of molecular oxygen, whereas the reducing state is linked with oxygen absence and occurrence of iron (II) ions. Long-term field measurements and observations have demonstrated that the state of surface waters can be considered normal (oxidative) only when, besides the dissolved O_2, the waters contain hydrogen peroxide in physiological quantities, set as favorable for living organisms: $9\cdot10^{-9}$ M < H_2O_2 < $9\cdot10^{-6}$ M (0,3 μg/L < H_2O_2< 300 μg/L). Thus, it becomes evident that hydrogen peroxide is an indispensable component of water environment. Field measurements have shown that even if H_2O_2 was absent in surface waters, the other significant oxidative compounds were detected.

The oxidative state of natural water, physiologically favorable for living organisms, is observed when H_2O_2 contents is about 10^{-6}-10^{-5} M, and so-called quasi-reducing state – when hydrogen peroxide is absent but the compounds with significant reducing properties are identified, titrated with H_2O_2 (phenols, dienols, sulfur compounds etc.). Generally, the dynamic redox state of natural water depends both on H_2O_2 concentration, reducing agents and highly oxidative compounds. The super-oxidative state is associated with the presence of products and half-products of

technological cycles (active chlorine, Cr(VI), $KMnO_4$). The moment of appearance and duration of water instable states can vary from season to season. It was observed that with the change of water redox state, its classical hydrochemical and hydrobiological indexes remain almost the same, unlike its redox parameters.

Multiannual research has demonstrated that among the reducing components of natural water environment, the sulfur-containing substances play significant role in the redox-processes. These substances, possessing the reducing properties, are partners in the reactions with active oxygen forms. The ratio of counterflows of an oxidant and a reducer determines the redox potential of aquatic environment, being responsible for its self-purification quality of water as a habitat. The recent field studies have shown that the contents in thiols and sulfates in natural waters bodies is subject to seasonal variation, and their provenance is predominantly natural. Based on the seasonal dynamics study of different sulfur forms in natural waters, the Pearson linear correlation coefficient was calculated and a positive summer correlation was attested related to the maximal biological activity. This proves that sulfate ions are used by hydrobionts as a source of sulfur for the synthesis of organic compounds, including thiols. In spring and autumn, calculated coefficients had the negative values, which denotes the dominance of chemical oxidation of organic compounds with sulfur. These are periods with minimal biological activity. Among the studied sulfur-containing compounds, cysteine has shown the toxicity with regard to cyanobacteria, unlike glutathione. The processes of direct, induced and sensibilized photolysis of cysteine in water solutions have been studied, and cysteine inhibition capacity was estimated, to reveal its role in the radicalic self-purification of water bodies.

The influence of pH on the intensity of photochemical self-purification of aqueous systems with the participation of thiol substances was studied.It was shown, based on the kinetic parameters (photolysis rate, effective rate constant, half-life), that the intensity of thiols (such as GSH-glutathione and Cys-cysteine) photolysis increases with the pH increasing. The rate of photolysis of both types of thiols is of the order of 10^{-8} Mol/L·s. By raising the pH from 6 to 9 in the case of Cys, the photolysis rate increases by 4,5 times, compared to GSH, for which the rate increases by 2,3 times, which can be explained by their different chemical structure. Calculations have shown that with pH increasing, the effective rate constant also increases. This can be explained by the fact that with higher pH value, the dissociation degree of -SH groups increases (pKa (Cys) = 8,18; pKa (GSH) = 8,70). The photolysis rate constants calculated for both thiols have the order of 10^{-4}/s. The intensity of the photochemical self-purification processes depends directly on the pH value. Also, the kinetic study of thiol transformations (such as Cys) and their influence on the redox state formation in natural waters under the anaerobic conditions was performed. It was found that cysteine undergoes various types of photolysis. The calculated quantum yield values were > 1, which means that photolysis is just initiation of cysteine chemical transformations. The values of photochemical oxidation rate and characteristic reaction times are equal to 10^{-9}-10^{-8} Mol/L•s and 10^{3}-10^{4} s.

The influence of thioglycolic acid (TGA) and thiourea (TU) on the self-purification processes in aqueous systems was studied, using the kinetic method to determine the intensity of radical processes, which involves the calculations of water inhibition capacity on self-purification. PNDMA was used as a free radical trap. It was established that the ability to inhibit the aqueous environment in the presence of TGA has a value of 10^5 s^{-1}, which is typical for moderately polluted waters, and the concentration of OH• radicals - 10^{-16} M. An important conclusion was drawn that TGA is a substance that under the action of sunlight effectively generate OH• radicals, thus increasing the natural waters self-purification. In the presence of TU the inhibition capacity has the order of 10^6 s^{-1}, which corresponds to polluted waters.

The sensibilized photolysis of thioglycolic acid in the aqueous medium was investigated. It was demonstrated that TGA undergoes photolysis induced in the presence of humic substances, and its half-life is estimated at 14 days, depending on weather conditions. TGA causes the generation of free radicals (eg: O_2^{-} •, OH•, $^1O_2$, H_2O_2, $3SH^{\cdot}$), which not only cause the degradation of thiols, but also of other pollutants in the aqueous environment. In the presence of H_2O_2, the rate constant of radical formation was 4-6 times increased, and the influence of the ions of the transition metals Fe(III) and Cu(II) on the self-purification processes was positive.

The field studies were also focused on the assessment of the Dniester river's tributaries on its water chemical composition and quality. Thus, it was determined that waters of the right bank's tributaries have high mineralization (Σi = 892-1039 mg/L) with large share of ions Cl^- , SO_4^{2-}, Na^+, K^+. The higher water hardness (D_{tot} = 8.3-11.9 mmol/L) is mainly conditioned by Mg salts, with the exception of the Bic river, where Ca and Mg intake was approximately equal. The stability of the tributaries waters to acidulation is effectively ensured by the carbonate buffer system. The oxygen saturation of small rivers' waters has varied significantly: with minimum 45.4 – 69.6% and maximum 128-168%. In the Bik river waters, oxygen deficiency and even its absence was constantly detected. Humic substances contents makes approximately 18-24% of total organic substances. It was found that the highest contents in organic substances was in the waters of Ichel river (43.5 mg O_2/L) and Bic river (40.2 mg O_2/L). In two other studied tributaries, these quantities are smaller: Botna river - 29.0 mg O_2/dm^3, Raut river - 24.2 mg O_2/L. The biogenic elements were permanently present in high concentrations in all tributaries' waters, sometimes exceeding the maximum admissible concentrations. The average total iron contents was 135.27 - 313.7 μg/L and the total copper – 7.16 - 11.2 μg/L. The highest level of peroxidase substrates was attested in Ichel river waters (1.53 μg/L), followed the Bic river (1.30 μg/L), the Botna river (0.64 μg/L), the Raut river (0.11 μg/L). The values of the Ski $\cdot[Si\ ] \geq 3\cdot10^{-5}s^{-1}$ indicator denotes that the tributaries' waters contained the important quantities of substances that interrupt the chain of radical self-purification. It was demonstrated that the waters of tributaries have different impact on the main water artery of Moldova.

Currently the chemical composition and the hydrological regime of the Dniester waters suffer the undesirable changes, caused by the increased anthropogenic

impact. The numerous hydrotechnical constructions, changing of the river riverbed had negative consequences on the natural processes of hydrological, thermic and chemical regime formation of the middle and lower part of Dniester.

Pollution of underground waters in the Republic of Moldova was caused by the intensive use of nitrogen--containing fertilizers. Concentration of nitrates in underground waters varies in the limits of 100-250 mg/L. Widespread utilization of water in different areas of human life and activity makes its quality extremely important for human health. Thus, pollution of potable water with nitrates causes such diseases as methemoglobinemia and cancer. New electrochemical method for nitrate-ion reduction in aqueous solutions, using the consecutively connected electrochemical cells with soluble and non-soluble anodes, has been proposed under this study.

To remove the other undesirable components from water compartments, among them the emerging pollutants, such as amoxycilin (AMX), heterogeneous oxidation has been proposed in the open-type photochemical reactor with TiO_2 particles and hydrogen peroxide, under the UV-irradiation with the wavelength of 254 *nm*, in the weakly acid medium. At the pH value of 3.8, photocatalyst TiO_2 dose of 200 mg/L and H_2O_2 concentration of 34 mg/L the removal efficiency of AMX was apprx. 90-92%.

The decomposition / demineralization of other emerging pollutants, including the drugs, antibiotics, pesticides, surfactants, etc. during the UV-treatment in the presence of Fenton systems and photocatalysts have also been studied.

In the **Institute of Chemistry**, the effects of anti-oxidants on the redox processes with charge transfer in natural, technological and vital systems are being studied, using the in-depth approaches – quantum-chemical calculations, modeling of the complex redox-processes, laboratory studies using the modern sophisticated research equipment to detect intermediate species and final products.

The research was focused on revealing the antioxidant activity of organic acids, phenolic compounds, lactoferrine, polysaccharides, etc. in the reactions with free radicals, through obtaining of kinetic data and quantum-chemical calculations, synthesis of carbon quantum dots using the chemical abatement method, studies of the redox-processes in biochemical processes in the presence of antioxidants.

A series of studies were focused on revealing the properties of dihydrofumaric acid (DHF4) and its derivatives. These substances are used as antioxidants in food, wine and juice.A theoretical study was performed on the relationships between the structure and antioxidant / antiradical properties of these groups of substances, as several new DHF4 derivatives did not show these properties. The following molecules were investigated using the theoretical model and calculation system: dihydroxyfumaric acid, dimethyl 2,3-dihydroxyfumarate, 2,3-dihydroxy-N1, N4-bis (2-hydroxyethyl) fumaramide and (E) -methyl 2,3-dihydroxy-4-oxo-4- (phenylamino) but-2-enoate. The molecular structure of these molecules was optimized by the model B3LYP / 6−311G (d, p) in the gas phase in the absence of negative values in the vibrational profile. Chemical reactivity was calculated using Density Functional Theory (DFT), and ORCA computational software. The functions of Fukui and Parr were determined. The

descriptors of the total chemical reactivity showed that the investigated molecules have comparable HOMO-LUMO gaps, in the limits between 4.00-4.28 eV. Electronegativity and electrophilicity are maximum for DHF_4 acid. Atomic sites have been identified in the studied molecules that are most accessible for nucleophilic and electrophilic attacks, which is important for the design of useful new derivatives.

The interaction kinetics of organic acids with ascorbic acid (vitamin C) and DPPH• radicals has been studied. The experiments were conducted in the ethanolic environment and wine simulation matrix, using the stop-flow system. The antioxidant activity for both acids was higher in a wine matrix, the observed constants (Kobs) were equal to 3 s^{-1} for DHF and 0.66 s-1 for AA. A strong anti-synergistic effect was marked in ethanol (kobs<0.35 s^{-1}). In matrix wine the constants were higher than in ethanol (Kobs ≈ 1 s^{-1}), but insufficient for a synergetic effect. A synergetic effect due to the simultaneous action of ascorbic acid and other organic acids on the transformations of the DPPH radical into the inactive form was detected. This effect depends on the concentration of acids involved. The electronic factors that determine the reaction rate between unsaturated food acids and the DPPH radical were studied. The role of hydroxyl groups related to the benzene ring in the studied compounds for qualitative and quantitative determination of their activity in redox processes was identified.

To obtain a new material with useful properties, the synthesis of chitosan and its functionalization with quercitin was performed. The antioxidant properties of the obtained material were studied. The chitosan derivative was modified (grafted) with quercitin polyphenol. Quercetin concentration was higher for low molecular weight chitosan. Changes in the structure of the chitosan were determined by FTIR spectroscopy. Antioxidant activity was determined by the DPPH method.

The stability of polysaccharides (arabinogalactan, β-glucan, pectins, starches and alginates) with antioxidant activity in solution was examined. The study of polysaccharides by scattering at low angles with X-rays and neutrons showed that their stability depends on the pH variation that causes changes in three-dimensional conformation of molecules and aggregates formation.

In addition, the condition of atmosphere was examined through analysing of mosses and contents in air pollutants. The neutron activation method (AAN) at the IBR-2A rapid pulse reactor made it possible to establish the composition of several natural systems (mosses, vegetables and fruits, metals). This research served as the basis for estimating the chemical risk caused by air, soil and water pollution. The sorption processes of metal removal from complex systems have been proposed, based on the biosorption and bioaccumulation.

A mathematical model has been developed to describe the chemical kinetics of the lipid peroxidation reaction of cellular membranes with participation of cytochrome C-Cardiolipin complex. The antioxidizing role of vitamin E and its homologues with the shortened hydrophobic tail has been studied.

Two known technologies of quantum dots have been modified. Quantum dots with about 2 nm diameter have been obtained. Based on the study of optical absorption

in the UV area for different concentrations of quantum dots in aqueous solutions, the concentration range was established, for which the cooperative diffusion regime is achieved. In this case, from the data of 2D DOSY NMR spectroscopy, using the generalized Stockes-Einstein equation, the correlation lengths of the clusters formed by quantum dots were determined.

It was proposed to use antioxidants from the class of flavonoids, terpenoids, etc., in combination with the Fenton system for the treatment of waste formed at municipal wastewater treatment plants, by inhibiting the development of thiol substances. As a result, deodorization and dehelmentation of the biomass of the treated digest was achieved.

A number of theoretical studies have been carried out related to the current pressing issue - the spread and development of the epidemic caused by the Covid-19 virus. The scientific community cannot ignore this global problem with multiple negative impacts on population, health, economy, technology and many other aspects of major importance to our civilization. In this context, the modeling of the epidemiological situation was performed, using the extended SEIR model for two scenarios of viral infection. The most popular dynamic models used in epidemiology were analyzed. Mathematical apparatus in epidemiology represents the unification of theoretical methods of differential equations with the methods of probability theory. The SIR - Susceptible - Infected - Recovered method has become widespread, due to its simplicity of construction and use.The disease in this model develops according to the scheme "susceptible to become infected, then recovered", and this model no longer works when it is necessary to consider the heterogeneity of the population, different ways of transmitting the infection, etc. According to the modified SIR model (SEIR), really dangerous epidemics are developing. In this case there is a risk that the infection will cover a large number of individuals in the population.

This model has been expanded and modified in order to describe as adequately as possible the pandemic situation in the years 2020-2021. The modified system contains 6 differential equations and takes into account two main development scenarios: high mortality and low mortality. The parameters that affect the development and intensity of epidemics are formalized for this research stage. Two approaches to modeling were used: 1) measuring the values that affect the process, calculating the process trajectory and comparing with the experimental data; 2) selecting the model parameters so that the analytical solution fits as close as possible to the experimental data. Therefore, based on theoretical calculations, the development of the epidemic over time was represented in the form of a parable.

Another research direction was the treatment of polluted wastewater from technological processes, and hydrogen production as a prospective energy source. Wastewater treatment methods containing heavy metals and organic pollutants were analyzed, and the electrochemical ferritization process, with soluble electrodes of Fe or Al were proved to be among the most efficient processes for their treatment. Such processes allow obtaining treated water with a minimum content of pollutants due to the

formation of products with insignificant solubility (metal oxides) and obtaining of addded-value products (eg, magnetite that can be used later in technological processes). Two alternative ferritization treatment processes are discussed - at high temperatures 65-70^{0}C and at room temperature, but in the presence of substances that initiate the development of catalytic process of metal oxides formation. The advantages of both processes allowed to propose the modified reactors. The effectiveness of these technologies can be explained based on the theory of heterogeneous catalysis, photocatalysis with the involvement of free radicals.

Existing hydrogen production processes were analyzed and compared, and it was shown that the electrochemical production of hydrogen gas is a prospective process, because it allows to obtain 97-99% of pure gas. To make this process cheaper, simpler and more advantageous, it has been proposed to use in electrochemical reactors (with or without membrane) 3D cathodes made of materials with carbon fibers or metal foam, the surface of which is covered with Ni-B- catalytic layers. The composition of the cathode coating solution with the catalytic layer was proposed for use in electrochemical reactors under alkaline solution flow conditions. The formation of hydrogen gas takes place after the splitting of water molecules. It has been shown that the cataitic layer allows the reduction of the hydrogen release overvoltage by 0.5-0.6 mV.

Within the **Technical University of Moldova**, the redox processes in food and beverage systems and wastes from the agro-industrial sector are being studied. The antioxidants are compounds that can delay or inhibit the oxidation of lipids or other molecules by inhibiting the oxidizing chain in reactions. Polyphenol compounds are strong antioxidants, and their antioxidant activities are dependent on their structural properties. Recently, an interest has increased considerably in finding naturally occurring antioxidants for use in foods to replace synthetic antioxidants, which are being restricted due to their carcinogenicity. The objective of this study was to determine influence of total polyphenol content on the antioxidant activity of herbs extracts.

Two herbs were analysed: lovage and parsley. Extracts were prepared from herbs, dried before extraction by different methods: convection and super-high frequency drying. The total content of polyphenols was determined using the Folin-Ciocalteu method and antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. The parsley extract was the most abundant source of polyphenols and showed the highest value of antioxidant activity in the group of the studied extracts. There was a direct relationship between the total polyphenol content and antioxidant activity in the extracts of different herbs. Polyphenol compounds found in analyzed herb extracts are a potent source of antioxidants and can be used as dietary supplements.

Another series of studies have been focused on the comparative analysis of various analytical techniques for the injection of samples applied to detect the additives with flavouring potential that are used to obtain illicitly the "Muscat" and "Isabella" wines, by implementing the GC/MS method with injection of liquid samples directly

into the capillary column, using the "Head-space" method and the solid phase microextraction (SPME).

The determination of lipid resistance to oxidation, peroxide and p-anisidine index as a result of the influence of oxygen and dehydrogen peroxide, changes in pH, temperature, light and identification of the mechanism underlying the oxidation reactions of naturally occurring fats has been performed. The forced oxidation of lipids was studied in terms of changing physicochemical indices. Oxidation mechanism and oxidative changes of plant flavonoids due to the various factors were analysed. The oxidability of phenolic compounds in grapes and wines obtained by processing of white grapes was investigated. The microbiological stability in vinification was studied by using the sulfur dioxide solutions.

Therefore, the actual studies of the redox processes within the Ecological and Environmental Chemistry involve a broad spectrum of directions, areas and approaches that allow to elaborate the comprehensive, reliable and justified recommendations, methods and technologies based on the advanced knowledge on reactions mechanisms and specifics.

Acknowledgement: This work has been performed under the National Research Project No. 20.80009.5007.27 “Physical-Chemical Mechanisms of the Redox Processes with Electron Transfer in Vital, Technological and Environmental Systems”.

The author would like to express his gratitude to the research teams from:

Moldova State University: Dr. Viorica Gladchi, Dr. hab. Maria Gonta, Dr. Victor Covaliov, Dr. Elena Bunduchi, Dr. Rislan Borodaev, Dr. Vera Matveevici, Vladislav Blonschi, Mocanu Larisa, Lis Angela, Veronica Porubin-Schimbator, etc.

Institute of Chemistry: Dr. hab. Olga Covaliova, Dr. Natalia Gorincioi, Dr. Lidia Romanciuc, Dr. Iolanta Balan, Dr. Lilia Anghel, Dr. Mihail Gorbaciov, Dr. Inga Zinicovscaia, Dr. Elena Gorincioi, Dr. Alic Barba, CrinaVicol.

Technical University of Moldova: Prof. Rodica Sturza, Dr. Iurie Subotin, Dr. Ecaterina Covaci, Dr. Raisa Druta.

Bibliography

1. SYCHEV, A.; TRAVIN, S.; DUCA, GH.; SKURLATOV, YU. Catalytic Reactions and Environmental Protection. Ed.: *Chisinau: Stiinta*, 1983, 272 p. (In Russian.).
2. SYCHEV, A.; DUCA, GH. Catalysis of Dihydroxifumaric Acid Oxidation./Катализ окисления дигидроксифумаровой кислоты. Кинетические закономерности и механизм окисления дигидроксифумаровой кислоты перекисью водорода в присутствии ионов железа(II). *Журнал физической химии*. 1984, 58(6), pp. 1382-1384. (In Russian).
3. TRAVIN, S.; DUCA, GH.; CIUB, L.:, SKURLATOV, YU.; SYCHEV, A. Kinetics and Mechanisms of Transition Complex Compounds Forming in the Redox

Systems/Кинетика и механизм промежуточного комплексообразования в окислительно-восстановительной системе. *Журнал физической химии*. 1986, 60(6), pp. 1394-1398. (In Russian).

4. SYCHEV, A.; DUCA, GH. Mechanism of Catalytic Oxidation of Tartric Acid in the Presence of Iron Ions /Механизм каталитического окисления винной кислоты в присутствии ионов железа. *Журнал физической химии.* 1986, 60(1), pp. 78-82.
5. DUCA, GH.; SYCHEV, A.; Transformation of tartric Acid in the Natural water / Трансформация винной кислоты в природных водах. *Химия и технология воды*. 1987, 9(5), pp. 454-456. (In Russian).
6. SCURLATOV, YU.; DUCA, GH.; BATIR, D.; TRAVIN, S.PARTIAL Charge Transfer Coordination Compounds in the Redox Processes. *Coordination Chemistry*. 1989, 15 (3), pp. 291-307. (In Russian).
7. DUCA, GH.; CIUB, L., SKURLATOV, YU.; SYCHEV, A. Redox Transformation of Iron in the Natural Waters / Редокс-превращение железа в природной воде. *Журнал физической химии.* 1989, 63(9), pp. 2366-2371.
8. DUCA, GH.; SCURLATOV, IU.; MIZITI, A. Introduction in Ecological Chemistry. Ed.: *Moscow: Vysshaia shcola*, 1994, 400 p. (In Russian).
9. DUCA, GH.; ZANOAGA, C.; DUCA, M.; GLADCHI, V. Redox Processes in the Environment. Manual Ed.: *CE USM, Chisinau*. 2001. 382 p. (In Romanian).
10. DUCA, GH. Free Radicals in Biology and Environment. Ed.: *Kluwer, Dordrecht, NATO ASI Series. 3. HighTechn.* 2001, 27, pp. 475–489.
11. DUCA, GH.; TRAVIN, S.; SYCHEV, A. Redox Catalysis and Ecological Chemistry. Ed.: *Chisinau: C.E.P. USM.* 2002, 316 p.
12. DUCA, GH.; SKURLATOV, YU.Ecological Chemistry. Ed.: *Chisinau: CEP USM*, 2002, 289 p.
13. BUNDUCHI, E.; DUCA, GH.; GLADCHI, V.; GOREACEVA, N.; MARDARI, I. Assessment of Kinetic Parameters in the Waters of the Nistru Course in the Section Naslavcea – Dubasari. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2006, 1(1), pp. 68-73.
14. DUCA, GH.; BUNDUCHI, E.; GLADCHI, V.; ROMANCIUC, L.; GOREACEVA, N. Estimation of the natural water self-purification capacity from the kinetic sandpoint. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2008, 3(1), pp. 10-21.
15. GONȚA, M.; DUCA, GH.; PORUBIN, D. Establishment of the antioxidant/antiradical activity of the inhibitors using the DPPH-radical. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2008, 3(1), pp. 118-126.
16. GLADCHI, V,; GOREACEVA, N.; DUCA, GH.; BUNDUCHI, E.; ROMANCIUC, L.; MARDARI, I.; BORODAEV, R. The study of redox conditions in the Dniester River. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2008, 3(1), pp. 70-76.

17. BAHADIR, A.M.; DUCA GH. The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development. Ed.: *Dordrecht: Springer, (NATO Science for Peace and Security Ser. C: Environmental Security).* 2009, 308 p.
18. DUCA, GH.; GLADCHI, V.; GOREACEVA, N.; BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A.; ANGHEL, L.; ŞURÂGHINA, O.; ROMANCIUC, L. Impactul afluenţilor din dreapta asupra calităţii apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. *Studia Universitatis. Ser. Ştiinţe ale naturii / Univ. de Stat din Moldova*. 2010, 1(31), pp. 146-154.
19. LUPASCU, T.; DUCA, GH.; GIURGINCA, M.; VLAD, P.; LUPASCU, L.; GROMOVOI, T.; MEGHEA, A. Natural Compounds with Antioxidant Properties. *Engineering Materials: Electrochemistry and physical chemical methods in serving materials for sustainable development*. 2009, 415, pp. 25-28. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.415.25.
20. POZDNYAKOV, I. P.; GLEBOV, E. M.; PLYUSNIN, V. F.; GRIVIN, V. P.; BUNDUCHI, E.; GOREACEVA, N. V.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. Photochemistry of Fe(III) complex with glyoxalic acid in aqueous solution. *High Energy Chemistry*. 2009, 43(5), 406-409. doi: 10.1134/S0018143909050129.
21. DUCA, GH.; BOGDEVICI, O.; CADOCINICOV, O.; PORUBIN, D. Estimarea spectrului de poluare a resurselor de apă ale fluviului Nistru cu compuşi organici toxici. In: *Armonizarea cadrului normativ al Republicii Moldova la dreptul European în domeniul valorificării durabile şi managementului resurselor de apă. –* Chişinău. 2010, pp. 86-93.
22. LIS, A.; DUCA, GH.; BUNDUCHI, E.; GLADCHI, V.; GOREACEVA, N. The Study of the Buffering Capacity of Several Water Objects in the Republic of Moldova. *Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2010, 5(2), pp. 30-36.
23. DUCA GH. Chemistry VS Ecology. *Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2012, 7(1), pp. 12-19.
24. DUCA, GH.; STURZA, R.; SIRETANU, L. Estimation of Organic Pesticide Residues in Wines of Moldova. *CLEAN - Soil, Air, Water*. 2012, 40(6), pp. 661-666. doi: 10.1002/clen.201100081.
25. DUCA, GH.; ROMANCIUC, L.; PORUBIN, D. Groundwater Resources of Moldova and Transboundary Impact. In: *Transboundary Aquifers in the Eastern Borders of the European Union. Regional Cooperation for Effective Management of Water Resources / ed. by Tomasz Nałęcz*. Dordrecht: Springer. *(NATO Science for Peace and Security Ser. C: Environmental Security).*2012, 11, pp. 121-127. doi: 10.1007/978-94-007-3949-9_11.
26. DUCA, GH.; STURZA, R.; LAZAKOVICH, D. The study of the phthalates migration in wine products by GC-MS method. *Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2012, 7(2), pp. 98-102.

27. LUPASCU, T.; NASTAS, R.; RUSU, V.; DUCA, GH. Study of hydrogen sulfide removal from groundwater. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2012, 11(3), pp. 603-606.
28. BUNDUCHI, E.; GLADCHI, V.; DUCA, GH.; GOREACEVA, N.; VERDEŞ, V. Impactulproceselor redox de transformare a nicotinamidei în autopurificarea apelor naturale. *Studia Universitatis Moldaviae. Ser. Ştiinţe reale şi ale naturii*. 2013, 1(61), pp. 111-117.
29. MACAEV, F.; SECARA, N.; DUCA, GH. Antioxidant Activity of Dihydroxyfumaric Acid and its Derivatives: an Analysis by the ABTS+· Decolorization Assay. *Chemistry&Biology Interface*. 2013, 3(4), pp. 253-263.
30. SANDU, M.; TARITA, A.; LOZAN, R.; GLADCHI, V.; DUCA, GH.; TURCAN, S.; MOSANU, E.; PREPELITA, A. The water springs - sources for water supply and irrigation in the Nistru river basin. *Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2013, 8(2), pp. 42-50.
31. GLADCHI, V.; DUCA, GH.; GOREACEVA, N.; BUNDUCHI, E.; LIS, A. Chemical Composition from the Dniester River Tributaries. *Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2013, 8(1), pp. 23-32.
32. GLADCHI, V.; GOREACEVA, N.; DUCA, GH.; BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; ŞURÎGHINA, O., LIS, A. Chemical Composition of Right Bank Tributaries of Nistru River and Their General Impact. In: *Management of Water Quality in Moldova*. Ed. Duca, Gh. Springer: Dordrecht, 2014, 6. pp. 81-96. http://www.springer.com/environment/pollution+and+remediation/book/978-3-319-02707-4.
33. GONTA, M.; DUCA, GH.; MATVEEVICI, V.; MOCANU, L. The Diminishing of the Content of Textile Direct Dyes and Auxiliary Compounds during their Catalytic Oxidation. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2014, 9(1), pp 85-92. http://www.cjm.asm.md/sites/default/files/article_files/Gonta%2085-92.pdf
34. DUCA, GH.; BOGDEVICH, O.; PORUBIN, D. Integrated Water Management in the Republic of Moldova. In: *Management of Water Quality in Moldova.* Ed. Gheorghe Duca. Springer: Dordrecht, 2014, 1, pp. 3-19.
35. GONTA, M.; DUCA, GH.; MATVEEVICI, V.; IAMBARTEV, V.; MOCANU L. Textile Waste Water Treatment of Dyes by Combining the Coagulation and Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide Methods. In: *Management of Water Quality in Moldova.* Ed. Gheorghe Duca. Springer: Dordrecht, 2014, 10, pp. 197-208.
36. DUCA, GH. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications. Ed.: *Berlin, Heidelberg: Springer*. 2012, 478 p.
37. DUCA, GH. Management of Water Quality in Moldova. Ed.: .*Dordrecht: Springer (Water Science and Technology Library*), 2014, 69, 241 p.
38. ZINICOVSCAIA, I.; DUCA,GH.; CEPOI, L.; CHIRIAC, T.; RUDI, L.; MITINA, T.; FRONTASYEVA, M.; PAVLOV, S.; GUNDORINA, S. Biotechnology of Metal

Removal from Industrial Wastewater: Zinc Case Study. *CLEAN - Soil, Air, Water*. 2015, 43(1), pp. 112-117.

39. COVACI, E.; DUCA, GH.; STURZA, R. Equilibrium and Kinetic Parameters for the Sedimentation of Tartaric Salts in Young Wines. *Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2015, 10(1), pp. 33-41.
40. DUCA, GH.; ROMANCIUC L. An Overview of Ecological Chemistry Conferences within 1985-2016. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, 11(2), pp. 10-16.
41. DUCA, GH. Ecological and Environmental Chemistry. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2017, 12(1), pp. 9-19.
42. DUCA, GH.; COVALIOVA O. Intensified Water Treatment Methods. In: *Proceedings of the Tenth International Conference on Management Science and Engineering Management,* Berlin, Heidelberg, (Springer: Ser. Advances in Intelligent Systems and Computing, Vol. 502). 2017, pp. 1041-1051.
43. DUCA GH.; MACAEV F. Compounds and Materials for Drug Development and Biomedical Applications. Ed.: *București; Brăilă: Ed. Academiei Române; ISTROS*, 2018, 310 p.
44. SANDU, M.; TARITA, A.; LOZAN, R.; GLADCHI, V.; DUCA, GH.; MOSANU, E.; TURCAN, S. Index of Underground Water Pollution with Nitrates: Springs and Pumps in the Nistru River. *Studia Universitatis Moldaviae: Stiintile reale si ale naturii*. 2018, 6(116), pp. 97-104.
45. TRAVIN, S.; DUCA, GH.; GLADCHI, V. Self-Purification of Aquatic Medium from Hexaclorocyclohexane in a Radical Process. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2019, 14(1), pp. 47-53.
46. DUCA, GH.; NEDEALCOV, M.; TRAVIN, S.; GLADCHI V. Regional Climate Change and Natural Waters. *Present Environmental and Sustainable Development*, 2019, 13(1), pp. 45-55.
47. DUCA, GH.; MEREUTA, A.; VELISCO, N.; TANASELIA, C.; MITINA T. Determinationj of Quality Indicators of Prut River Water. *Chemistry Journal of Moldova*. *General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2019, 14(1), pp. 61-67.
48. TRAVIN, S.; DUCA, GH.; GLADCHI V. Self-Purification of Aquatic Media from Hexachlorocyclohexane in a Radical Process. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2019, 14(1), pp. 47-53.
49. DUCA, GH.; TRAVIN, S. Reactions' Mechanisms and Applications of Hydrogen Peroxide. *American Journal of Physical Chemistry.* 2020, 9(2), pp. 36-44.
50. DUCA,GH.; VASEASHTA A. Handbook of Research on Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry. Ed.: *IGI Global, USA.* 2020, 649 p.
51. DUCA, GH.; BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; TRAVIN, S. Dynamic of Different Sulfur Forms in Natural Waters and their Influence on Redox State. *American Journal of Physical Chemistry*. 2020, 9(3), pp. 52-61.

52. POVAR, I.; ZINICOVSCAIA, I.; UBALDINI, S.; SPINU, O.; PINTILIE, B.; LUPASCU, T.; DUCA GH. Thermodynamic Analysing of Heavy Metals Precipitations for Recovery from Industrial Wastewaters. *Environmental Engineering and management Journal*. 2020, 19(2), pp. 281-288.
53. DUCA GH.; NEDEALCOV, M.; GLADCHI, V.; TRAVIN, S. Climatic Changes and Surface Water Quality on the Republic of Moldova's Territory. In: *Proceedings of XIVth International Conference on Management of Science and Engineering Management. ICMSEM, Springer, Switzerland*, 2020, 1191, pp. 325-334.
54. STURZA, R.; SCUTARU, YU.; DUCA GH. Quality Management of Wines and Redox processes. In: *Proceedings of XIVth International Conference on Management of Science and Engineering Management. ICMSEM, Springer, Switzerland*, 2020, 1191, pp. 583-591.
55. POVAR, I.; SPINU, O.; LUPASCU, T.; DUCA, GH. Thermodynamic Stability of Natural Aqueous Systems/ / In: *Handbook of Research "Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry". IGI Global, SUA.*, 2020, pp. 76-108.
56. DUCA, GH.; MEREUTA, A.; TANASALIA, C.; LEVEI, E.; VELISCO, N. Assessment of Surface Water Pollution with Heavy Metals/ In: *Handbook of Research "Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry". IGI Global, SUA*, 2020, pp. 212-228.
57. DUCA, GH.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Intensive Biochemical Processes of Wastewater Treatment with High Caloricity Biogas Production. In: *Handbook of Research "Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry". IGI Global, SUA.*, 2020, pp. 291-306.
58. DUCA, GH.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Production, Structure and Photocatalytic Properties of Nanotubular TiO_2. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2020, 19(1), pp. 1-10.
59. DUCA, GH.; ZINICOVSCAIA, I.; GROZDOV, D. Biosorption of Metal Ions by *Spirulina Platentis* Microalga. *Russian Journal of General Chemistry*. 2020. 90(13), p. 1-6. doi:10.1134/S1070363220130034.
60. VASEASHTA, A.; DUCA, GH.; CULIGHIN, E.; BOGDEVICI, O.; KHUDAVERDYAN, S. Smart and Connected Sensors Network for Water Contamination Monitoring and Situational Awareness. In: *Functional Nanostructures and Sensors for CBRN Defence and Environmental Safety and Security (NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security).* 2020, pp. 283-296.

ACADEMICANUL GHEORGHE DUCA – CONTRIBUŢII LA DEZVOLTAREA ŞI CONSOLIDAREA ÎNVĂŢĂMÂNTULUI SUPERIOR CHIMIC ŞI DE PROTECŢIE A MEDIULUI AMBIANT LA UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Elena BUNDUCHI
Universitatea de Stat din Moldova

Date despre autor:

Elena BUNDUCHI, doctor în ştiinţe chimice (2010), conferenţiar universitar (2014), şef al Departamentului Chimie industrială şi ecologică (2016-prezent) a Facultăţii de Chimie şi Tehnologie chimică, Universitatea de Stat din Moldova.
Preocupările în cercetare şi publicaţiile ştiinţifice se referă la procesele chimice de autopurificare a apelor naturale asigurate de formele active ale oxigenului (H_2O_2, radicalii OH) şi rolul acestor forme în stabilirea calităţii apelor naturale, ca mediu de viaţă pentru hidrobionţi.
e-mail: ***egbunduchi@gmail.com***
ORCID **0000-0003-2275-9918**

Premise

La sfârşitul anilor ′70 protecţia mediului ambiant devine una dintre priorităţile cercetărilor chimice, în special, a savanţilor din domeniul chimiei fizice, care îşi orientează investigaţiile de la aspectele fundamentale la cele aplicative. Şcoala de chimie fizică de la Facultatea de Chimie a Universităţii de Stat din Moldova dispunea de o puternică tradiţie universitară, distingându-se prin numeroşi intelectuali care s-au afirmat în domeniu şi care era considerată una dintre cele mai puternice şcoli ştiinţifice în fosta Uniune Sovietică. Cadrele ştiinţifico-didactice ale catedrei de Chimie fizică, prof. Gh. Duca şi prof. A. Sîciov, pun bazele unei noi direcţii de cercetare care se referă la studiul proceselor de oxido-reducere ce au loc în mediul ambiant cu implicarea componenţilor de natură biotică şi abiotică (antropogenă) şi rezultanta acestora în raport cu calitatea mediului ambiant. Pentru dezvoltarea noului domeniu, savanţii de la Chişinău cooperează intens cu colegii de la Institutul de Fizică Chimică al Academiei de Ştiinţe din Rusia (Serghei Travin, Yurii Scurlatov, Anatolii Purmali, Ludmila Ernestova). Ca urmare a acestor parteneriate de cercetare, sunt editate şi publicate mai multe lucrări ştiinţifice: monografia *„Каталитические реакции и охрана окружающей среды*" (1983); articolele ştiinţifice *„Процессы токсикации и механизмы самоочищения природной воды в условиях антропогенных воздействий"* (1983); „*Каталитические реакции в природных водах"* (1985); *„Экологическая химия сточных вод в условиях МССР"* (1986). În anul 1985 Chişinăul devine gazda *Primei Şcoli Unionale în domeniul Chimiei ecologice a mediului acvatic/Первая Всесоюзная школа по экологической химии водной среды* [1].

Educaţia este percepută ca o funcţie vitală a societăţii deoarece prin educaţie societatea îşi perpetuează existenţa, transmiţând din generaţie în generaţie tot ceea ce umanitatea a învăţat despre ea însăşi şi despre realitate. Considerată un factor-cheie în dezvoltarea societăţii educaţia favorizeaza progresul. Soluţia tuturor problemelor grave şi cronice cu care se confruntă societatea este căutată în educaţie. Deci, viitorul depinde în special de creşterea capacităţii de înţelegere şi acţiune umană, care sunt dependente de sistemul educaţional.

Acad. Gh. Duca la o prelegere din cadrul cursului Chimie ecologică în aula 405, USM

Fiind cadru didactico-ştiinţific, acad. Gh. Duca este *conştientient* de faptul că şi în rezolvarea problemelor de mediu, ca şi în cazul altor probleme ale societăţii educaţia este esenţială. Domnia sa pledează pentru complementarea pregătirii chimiştilor şi a viitorilor profesori de chimie cu elemente de protecţie a mediului ambiant. Acest imperativ al timpului l-a expus în cadrul celui de al *III-ea Seminar metodic unional cu privire la îmbunătăţirea educaţiei universitare chimice* (1985), participând cu lucrarea *„О необходимости преподавания экологической химии в высшей школе”* [1].

Începând cu anul 1985, studenţii specialităţii *„Chimist, profesor de chimie*” a Facultăţii de Chimie devin primii audienţi ai prelegerilor de „*Chimie ecologică”* [2]. Introdusă pentru prima dată în anul 1985, disciplina este prezentă de peste 35 de ani în planurile de învăţământ ale tuturor specialităţilor pe care le-a avut în portofoliul său Facultatea de Chimie şi Tehnologie Chimică. Şi timp de aproape patru decenii această disciplină l-a avut în calitate de titular pe acad. Gh. Duca, chiar dacă domnia sa, în această perioadă, a fost şi Deputat, şi Ministru, şi Preşedinte de Academie.

Formările [8] la Institutul de Chimie Fizică al Academiei de Ştiinţe din Rusia (1985-1986, instruire postdoctorat) şi la Universitatea ”La Sapienza” din Roma, Italia (1989-1990, cercetări în domeniul ingineriei ambientale), activitatea în calitate de profesor invitat (1990-1992, Universitatea ”La Sapienza”), preocupările ştiinţifice (teza de doctor habilitat „*Механизмы экохимических процессов в водной среде”, 1988*), l-au determinat pe prof. Gh. Duca să înainteze către conducerea Facultăţii de Chimie şi cea a Universităţii de Stat din Moldova un demers privind infiinţarea în cadrul Facultăţii de Chimie a unei catedre care să pregătească specialişti şi să realizeze cercetări ştiinţifice pentru domeniile *Protecţia mediului* şi *Tehnologia chimică*. Argumentele demersului

Colectivul catedrei Chimie Industrială şi Ecologică în a. 1996

erau: „*cunoaşterea legităţilor proceselor naturale şi reglarea nivelului de influenţă a omului asupra acestora sunt probleme de prioritate ale chimiei, iar pentru soluţionarea complexă a problemelor de protecţie a mediului este necesară pregătirea specialiştilor cu profil larg*”. Astfel, Senatul USM din 26 mai 1992 a discutat şi a soluţionat pozitiv problema înfiinţării la Facultate de Chimie a unei noi catedre [7]. În conformitate cu ordinul Rectorului nr. 93 din 07.07.1992, începând cu 15 august 1992 se deschidea *catedra Chimie industrială şi ecologică* pentru pregătirea la specialitatea *„Tehnologie chimică”*, cu două specializări: *Tehnologia chimică* şi *Protecţia mediului ambi*ant [7].

În anul 2005 intră un vigoare *Nomenclatorul* domeniilor de formare profesională şi al specialităţilor pentru pregătirea cadrelor în instituţiile de învăţământ superior, ciclul I, care prevedea la domeniul general de studiu *Protecţia mediului* formarea profesională la două specialităţi: *Protecţia mediului* şi *Securitatea ecologică*. Având ca suport acest act normativ catedra îşi reorganizează oferta educaţională, astfel că *Protecţia mediului* devine specialitate *desinestătoare* şi nu mai constituie o specializare a programului *Tehnologia chimică*. Pe parcurs oferta educaţională este suplinită cu specialitatea *Securitatea ecologică* (2012), care ca urmare a declinului demografic din RM a avut număr redus de solicitanţi şi s-a menţinut timp puţin în oferta educaţională a catedrei.

Pregătirea la programul de studii necesita resurse de învăţare, manuale şi îndrumare de laborator. În anul 1994 la editura *„Высшая школа”* (Moscova) apare manualul *„Введение в экологическую химию”*, fiind un produs al colaborării prof. Gh. Duca cu prof. Yu. Scurlatov (Rusia) şi prof. A. Misiti (Italia). În prefaţa acestui manual este menţionat că suportul de curs a fost elaborat în baza prelegerilor predate studenţilor de la Facultatea de Chimie a Universităţii de Stat din Moldova în anii 1985-1992, studenţilor de la Colegiul Chimic Superior din Moscova (a. 1991), studenţilor de la Facultatea de Inginerie a Universităţii din Roma „La Sapienza” (a. 1991), precum şi a materialelor Şcolilor Unionale I (Chişinău, 1985) şi II (Erevan, 1988) şi a Şcolii Internaţionale III (Alma-Ata, 1990) de Chimie ecologică a mediului acvatic şi a rezultatelor obţinute în cadrul proiectelor internaţionale (parteneri din SUA, Italia, România, Rusia) privind problemele mediului ambiant. În anul 1999 manualul este editat în limba română, la editura „MatrixRom” din Bucureşti. Lista autorilor ediţiei româneşti fiind mai largă şi completată cu autori cadre didatice de la catedra de Inginerie a mediului de la Universitatea „Gh. Asachi” din Iaşi, România: prof., dr. ing. Matei Macoveanu, şef catedră şi dr. Mioara Surpăţeanu. Au urmat şi alte apariţii editoriale pentru studenţii de la Chişinău cu implicarea cadrelor didactice de la universitatea „Gh. Asachi”: *„Epurarea avansată a apelor uzate conţinând compuşi organici*

Unele din publicaţii metodico-didactice ale colectivului departamentului Chimie industrială şi ecologică

nebiodegradabili" (M. Macoveanu, Carmen Teodosiu, Gh. Duca, ed. „Gheorghe Asachi", Iaşi 1997); *„Poluarea în industria metalurgică şi chimică"* (Gh. Nica, Gh. Duca, ed. „Performantica", Iaşi, 1997) [1].

Suportul colegilor de la universitatea ieşeană nu se rezumă doar prin participarea la scrierea manualelor şi a îndrumarelor de laborator, aceştia îşi împărtăşă experienţa didactică şi la predarea unor cursuri de specialitate. Astfel, studenţilor de la catedra Chimie industrială şi ecologică li se oferă posibilitatea de a audia cursurile *Modelarea şi optimizarea proceselor industriale* (dr. ing. M. Macoveanu) şi *Poluarea urbanistică şi industrială* (dr. ing. Gh. Nica) [6].

Dat fiind faptul că cercetările realizate în domeniu ofereau date şi răspunsuri noi, în anul 2003, apare de sub tiparul editurii Universităţii de Stat din Moldova, a doua ediţie a manualului *„Chimie ecologică"* [1]. Concomitent cu ediţia a II-a română s-a lucrat şi la varianta engleză *„Ecological chemistry"* (Gh. Duca, Iu. Scurlatov, Chişinău, CE USM, 2002) [1]. Manualele au fost urmate de editarea „*Îndrumarului de laboraror la cursul Chimie ecologică"* (Gh. Duca, M. Gonţa, E. Popovici, D. Iutic, Chişinău, USM, 1997, I-a ediţie), reeditat în anii 2002 (l. română) şi 2005 (l. rusă), avându-i în calitate de autori pe acad. Gh. Duca Gh., conf. M. Gonţa şi conf. V. Matveevici [1]. Dintre primele manuale de specialitate este şi *„Chimia apelor naturale"* (1995) [1], editat în limbile română şi rusă, şi l-a conţinutul căruia, alături de prof. Gh. Duca, a contribuit substanţial dna Nelly Goreaceva, dr. în biologie, care deţinea o experienţă vastă în domeniul apelor naturale ca urmare a activităţii la Institutul de cercetări ale problemelor apei şi a irigării din cadrul Concernului de Stat pentru gospodărirea apelor "ACVA", actualmente Agenţia „Apele Moldovei".

Un produs editorial de excepţie este *Dicţionarul poliglot de chimie ecologică*, care este o ediţie ştiinţifico-informativă sistematizată ce conţine termeni şi îmbinări de cuvinte utilizate în literatura ştiinţifică în limba română, după care traducerea lor în limbile engleză, rusă, germană şi franceză [1].

Pornind de la cursul de *Chimie ecologică*, pe parcurs, au fost elaborate mai multe discipline de specialitate care să acopere cât mai complet calificarea profesională pentru domeniul protecţiei mediului. Acad. Gh. Duca redactează cursurile: *Estimarea riscului chimic, Cinetica şi Termodinamica sistemelor ecologice, Procese redox în mediul ambiant, Auditul ecologic* ş.a. [2,8]. Cursuri noi sunt create şi de echipa de cadre didactico-ştiinţifice şi didactice care au format şi dezvoltat împreună cu acad. Gh. Duca catedra de profil.

Locul de frunte în această echipă îi revine dnei dr. hab., prof. univ. Maria Gonţa, şef catedră (2001-2016), care s-a consacrat elaborării, perfecţionării şi dezvoltării continue a planurilor, cursurilor, suporturilor didactice, organizării laboratoarelor didactice şi de cercetare. Pe parcursul anilor prof. M. Gonţa a elaborat şi a predat cursuri pentru pregătirea în domeniul de protecţie a mediului ambiant aşa ca: *Controlul chimic al apei, Controlul chimic al aerului, Chimia ecologică a nitraţilor, nitriţilor şi NNA*. În baza notelor de curs a fost editată monografia „*Chimia ecologică a nitraţilor, nitriţilor şi N-nitrozoaminelor* " (M. Gonţa, Gh. Duca, CEP USM, 2009) şi

suportul pentru lucrări de laborator „*Controlul chimic al mediului: lucrări practice”* (Gh. Duca, M. Gonţa, CEP USM, 2007) [1,8].

Dna dr., conf. univ. Viorica Gladchi, cadru didactic la departament din anul 1996 şi decan al Facultăţii Chimie și Tehnologie Chimică din anul 2008 s-a implicat consecvent în pregătirea specialiştilor cu pregătire ambientală. În acest scop a redactat cursurile *Ecologia generală, Chimia apelor naturale, Procese redox în mediul ambiant, Ecologia socio-umană, Legislaţia în domeniul protecţiei mediului ambiant şi Europa durabilă*. Participă, alături de alţi colegi, la editarea a 3 lucrări care ocupă un loc de seamă în literatura ştiinţifică din domeniu, monografiile: *„Procese redox în mediul ambiant”* (Gh. Duca, Cr. Zanoagă, M. Duca, V. Gladchi, CEP USM, 2001), *„Procese de poluare şi autoepurare a apelor naturale”* (Gh. Duca, V. Gladchi, L. Romanciuc, CEP USM, 2002), *„Transformările catalitice şi starea redox a mediului ambiant*” (V. Gladchi, CEP USM, 2018) [1,8].

Contribuţia distinselor doamne M. Gonţa şi V. Gladchi în pregătirea specialiştilor şi promovarea chimiei ecologice a fost apreciată de către conducerea AŞM RM cu *Medalia „Nicolae Milescu Spătaru”*, care le-a fost înmânată de către Preşedintele Academiei Gh. Duca cu ocazia sărbătoririi a 25 ani de la fondarea Departamentului/catedrei Chimie industrială şi ecologică.

Acad. Gh. Duca înmânează Medalia „Nicolae Milescu Spătaru” dnei dr. hab., prof. M. Gonţa

Un cadru didactic cu un aport substanţial la dezvoltarea cercetărilor din domeniul protecţiei mediului ambiant este dr. hab., prof. Valentin Bobeică. Ca urmare a ocupării a mai multe poziţii cheie din cadrul Ministerului Mediului al RM şi a implicării în elaborarea a mai multor documente naţionale vine la departament cu o vastă experienţă în domeniu pe care o reflectă în cursurile de specialitate predate (*Bazele producerii mai pure, Auditul ecologic şi prevenirea poluării, Utilizarea durabilă a resurselor naturale, Fitochimia ecologică* şi *Economia mediului şi dezvoltarea durabilă)* şi în manualul *„Producerea durabilă”*, editat în anul 2007 cu suportul financiar al Fondului Ecologic Naţional din Moldova.

Disciplinile *Fotochimie, Tratarea deşeurilor* şi *Tratarea apelor naturale şi reziduale* sunt elaborate în baza propriilor rezultate obţinute în calitate de cercetător la Institutul de Fizică Aplicată al AŞM de către dna dr., conf. univ. Vera Matveevici. În prezent, 2 dintre aceste cursuri (*Tratarea deşeurilor* şi *Tratarea apelor naturale şi reziduale*) au fost preluate de către dr., lect. Ruslan Borodaev, care, totodată, a contribuit la suplimentarea cursurilor pentru program prin elaborarea conţinuturilor disciplinei *Monitoringul ecologic*.

După pregătirea în şcoala doctorală, în calitate de cadru didactic este angajată dr. Elena Bunduchi care pe parcurs a devenit titulara cursurilor *Bazele protecţiei solurilor* şi *Cataliza în procese ecochimice*, iar din 2016 este şef al departamentului Chimie industrială şi ecologică.

Alte discipline predate de absolvenţii şcolii doctorale sunt *Ecotoxicologie* şi *Estimarea riscului chimic* (asistent Angela Lis) şi *Tehnologii şi echipamente de epurare* (asistent Vladislav Blonschi).

În procesul didactic au participat foarte activ şi cercetătorii Centrului de Cercetări Ştiinţifice „Chimia aplicată şi ecologică". Doctor Nelly Goreaceva şi doctor Lidia Romanciuc sunt primele titulare de curs şi coordonatoare ale activităţilor practice la disciplina *Chimia apelor naturale*, iar dr. hab. Olga Covaliova şi dr. Victor Covaliov au asigurat predarea cursurilor *Ingineria chimică ambientală* şi *Auditul ecologic* [6].

Cadrele departamentului au realizat şi realizează multiple cercetări în cadrul proiectelor internaţionale („*Copernicus", MRDA-CRDF, NATO, RFFI-Moldova, ANCS STCU, TACIS, Alliance Francaise de Moldavie ş.a.*), proiectelor de cercetări aplicative din cadrul Programului de Stat *„Cercetări ştiinţifice şi de management a calităţii apelor*" şi proiectelor de cercetări aplicative instituţionale [2,4].

În *mai 2005* Universitatea de Stat a aderat la *Procesul de la Bologna* şi *Convenţia de la Lisabona.* Ca rezultat învăţămîntul superior a fost structurat pe cicluri: *ciclul I* – studii superioare de licenţă; *ciclul II* – studii superioare de master. Conform ordinului nr.385 din 30 mai 2008 a Ministerului Educaţiei şi Tineretului al RM Universitatea de Stat din Moldova este autorizată pentru realizarea pregătirii la programele de masterat, dintre care şi programul de master de cercetare „*Chimia ecologică şi protecţia mediului".* În *Nota informativă* a planului de învăţământ a programului se menţiona: „*scopul acestui program este de a pregăti specialişti capabili de a se antrena în prevenirea şi minimalizarea impactului antropogen sporit asupra mediului ambiant. Pregătirea la acest program implică parcurgerea disciplinelor ce explică procesele ecochimice ce decurg în atmosferă, sol, ape naturale, organisme vii, precum şi situaţiile de aplicare a proceselor de tratare a deşeurilor, tehnologiilor de condiţionare a apelor potabile şi de tratare a apelor reziduale*". Acest program este înlocuit, în anul 2021, de programul „*Tehnologii moderne în industria cosmetică, farmaceutică şi în protecţia mediului".* Substituirea s-a făcut ca urmare a intrării în vigoare a *Nomenclatorului* domeniilor de formare profesională şi al specialităţilor în învăţământul superior din anul 2017, care prevede durata studiilor la programele de la ciclul I, oferite de departament, de 4 ani. Respectiv, pentru a realiza continuitatea în procesul de pregătire universitar în domeniu a fost înaintat programul de masterat nou. În *Nota informativă* acestui program se poate citi următoarele: "*Misiunea programului este de a extinde interdisciplinaritatea formată, la ciclul licenţă, dintre domeniile tehnologic şi de protecţie a mediului şi de a asigura dezvoltarea şcolii ştiinţifice. Obiectivul programului este de a pregăti specialişti capabili să realizeze proiectări îmbunătăţite ale producerilor pentru a atinge performanţe sub aspect economic, ecologic şi uman".*

Pentru a oferi sustenabilitate proiectului *Chimia ecologică* şi durabilitate rezultatelor acestuia, acad Gh. Duca creează şcoala doctorală, care pregăteşte doctori şi doctor habilitaţi la specialităţile *Chimie fizică, Protecţia mediului ambiant şi folosirea raţională a resurselor naturale, Tehnologia produselor speciale,* iar odată cu aprobarea

noului *Nomenclator* al specialităţilor ştiinţifice (2013) la *Chimia ecologică* şi *Chimia ecologică a apei.* Tematica lucrărilor de doctorat realizate în această şcoală, sub ghidarea domniei sale, este diversă: *Pocese de autopurificare chimică a sistemelor acvatice; Tehnologii de tratare şi potabilizare a apelor naturale; Estimarea riscului chimic pentru mediul ambiant; Tratarea şi valorificarea deşeurilor industriale; Metode de diminuare a riscului chimic al nitraţilor, nitriţilor şi N-nitrozoaminelor; Elaborarea catalizatorilor pentru epurara noxelor gazoase; Tratarea apelor reziduale de poluanţi etc.*

Până în prezent, în cadrul şcolii doctorale, sub conducerea acad. Gh. Duca, au fost elaborate 18 teze de doctor [4,8]: Transformarea chimică a permetrinei şi triflurarinei în mediul acvatic (*Reznic Ala, 1998*); Studiul proceselor de transformare a N-nitrosaminelor în mediul ambiant (*Subotin Iurie, 1998*); Extracţia, analiza şi tratarea solurilor poluate cu hidrocarburi petroliere (*Juc Diana, 1998*); Transformările redox catalitice ale unor substanţe tiolice în procesele de poluare şi autoepurare a apelor naturale (*Gladchi Viorica, 2001*); Tratarea apelor potabile prin metoda combinată cu coagulanţi, radiaţii ultraviolete şi sorbţie (*Read Saleh, 2001*); Analiza şi transformarea compuşilor de azot în fumul de ţigări şi estimarea riscului asupra sănătăţii (*Stepanov Irina, 2002*); Studiul cineticii formale şi al mecanismelor de oxidare a unor coloranti industriali (*Isac Tatiana, 2003*); Elemente de protecţie a mediului ambiant în predarea chimiei (*Buga Alina, 2004*); Optimizarea tehnologiei de obţinere a unor oxiacizi din deşeurile oenologice (*Mereuţa Aliona, 2004*); Analiza şi evaluarea gazelor cu efect de seră, provenite din depozitele de deşeuri menajere (*Ţugui Tatiana, 2007*); Tehnologii de obţinere a compuşilor complecşi moleculari ai ciclodextrinelor cu unele substanţe chimioterapice (*Boldescu Veaceslav, 2008)*; Transformările red-ox catalitice ale hidrochinonei şi acidului glioxalic (*Bunduchi Elena, 2010*); Studierea proceselor de autopurificare a apelor naturale în prezenţa formelor dizolvate ale fierului şi cuprului (*Borodaev Ruslan, 2012*); Separarea acidului tartric din produsele secundare vinicole cu utilizarea anioniţilor impregnaţi (*Marchitan Natalia, 2013*) [4].

Susţinerea tezei de doctor elaborată de dna Bunduchi Elena, a. 2010.

În anul 2008, dr., conf. univ. Maria Gonţa, susţine teza de doctor habilitat cu titlul *„Transformarea nitratilor, nitritilor, formarea N-nitrozaminelor şi utilizarea inhibitorilor în procese redox”*, iar în anul 2016, dr. conf. Olga Covaliova obţine titlul de doctor habilitat ca urmare a prezentării tezei de doctorat *„Metode fizico-chimice combinate de tratare a apelor reziduale tehnogene”*, la elaborarea ambelor teze a participat în calitate de consultant ştiinţific acad. Gh. Duca [4]. Lucrarea de doctorat *„Utilizarea compuşilor obţinuţi din produse secundare vinicole în inhibiţia proceselor de formare a N-nitrozoaminelor”* a fost realizată de către Diana Porubin (2009) sub conducerea dr., conf. M. Gonţa şi consultarea nemijlocită a acad. Gh. Duca [4,8].

În prezent sunt în proces de expertizare, la diferite etape, 3 teze de doctorat, autorii cărora, la fel, au fost ghidaţi de acad. Gh. Duca: *„Transformările fotochimice ale unor substanţe tiolice şi participarea acestora în procese de autopurificare chimică a apelor naturale”* (*autor Blonschi Vladislav*, sp. 145.02. Chimie ecologică a apelor, susținerea tezei a avut loc pe 28 decembrie 2021); *„Legităţile de transformare fotochimică ale unor substanţe tiolice în sistemele acvatice”* (*autor Lis Angela,* sp. 145.02. Chimie ecologică a apelor, prezentarea tezei la departament a avut loc pe 21 decembrie 2021); *„Aplicarea metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanţilor textili din soluţii apoase”* (*autor Mocanu Larisa,* sp. 145.01. Chimie ecologică).

O activitate extracurriculară relevantă dedicată promovării cercetărilor în domeniul *Chimiei ecologice* realizate de studenţii departamnetului Chimie industrială şi ecologică este organizarea anuală a *Conferinţei ştiinţifice republicane a tinerilor cercetători.* Iniţiativă privind realizarea unui for ştiinţific al tinerilor vine, la fel, din partea acad. Gh. Duca. La această manifestaţie participă, alături de studenţii catedrei/departamentului şi a facultăţii, studenţi de alte instituţii superioare de învăţământ din republică: Universitatea de Stat de Medicină şi Farmacie „Nicolae Testemiţanu”, Universitatea Tehnică a Moldovei, Universitatea din Tiraspol cu sediul la Chişinău. La primele două ediţii (aa. 1997, 1998) conferinţa s-a desfăşurat sub numele „Estimarea şi managementul riscului chimic”, începând cu cea de a III-ia ediţie (1999) şi până în 2016 reuninea s-a numit „Chimia ecologică şi estimarea riscului chimic”, iar din a. 2020 se desfăşoară sub titlul „Chimia ecologică şi a mediului”.

În cuvântul introductiv al I-ei ediţei din 29 martie 1997 prof. Gh. Duca scria: „*un veridic şi frumos rezultat al participării studenţilor la Simpozionul Internaţional „Chimia ecologică” (Chişinău, 1995) prezintă organizarea Conferinţei republicane a tinerilor cercetători în domeniul estimării şi managamentului riscului chimic..., ...conferinţa actuală şi tezele publicate relevă un interes deosebit multilateral al tinerilor faţă de mediul în care trăim şi problemele de protecţie a lui*” [5]. La fiecare dintre ediţiile ulterioare acad. Gh. Duca este implicat plenar şi cu satisfacție felicită tinerii pentru succesele lor.

Participanţii conferinţei „Chimia ecologică şi estimarea riscului chimic”, ediţia a XV-a (2015)

În calitate de organizatori şi participanţi ai conferinţei regăsim nume de studenţi, care, ulterior s-au afirmat profesional atât pe plan naţional, cât şi internaţional aşa ca: Sărăteanu Olga (Şefa serviciului chimic, Termoelectrica S.A., Chişinău),

Musteaţă Radu (Director General, Agenţia Naţională pentru Siguranţa Alimentelor a RM), Barbărasă Ion (specialist Agenţia de Guvernare Electronică, RM), Bostan Lilian (vice-director standardizare, Institutul de Standardizare din Moldova), Vasiliu Elena (şef Laborator „Apă potabilă", S.A. „Apă-Canal", Chişinău), Lis Angela şi Blonschi Vladislav (departamentul Chimie industrială şi ecologică, USM), Guţu Alexandru (şef secţie USAID-Moldova), Cojocaru Cornel şi Rotaru Alexandru (Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni", Iaşi, România), Zinicovscia Inga (şef de sector, Institutul Unificat de Cercetări Nucleare din Dubna, Rusia), Stepanov Irina (cercetător la Universitatea din Minnesota, SUA) etc.

Remarcând cei 20 de ani de implicare a tinerilor în dezvoltarea şi promovarea cercetărilor din domeniul *Chimiei ecologice*, organizatorii ediţiei a *VI-a a Conferinţei Internaţionale Chimie Ecologică şi Chimia Mediului* (a. 2017) au oferit studenţilor o platformă de discuţie mai largă, asigurând tinerilor în cadrul lucrărilor conferinţei o secţie aparte cu numele *„Tineri cercetători în domeniul Chimiei ecologice şi Chimiei mediului"* [4].

Înţelegând că pentru a atinge rezultate cât mai bune în demersul pentru protecţia mediului nu este suficient realizarea procesului educativ doar în universitate, dar este necesar extinderea acestuia şi în societate, peste 2 ani de la fondarea catedrei, în anul 1994, acad. Gh. Duca creează organizaţia republicană obştească de mediu *„TERRA NOSTRA"* [2,4]. Nucleul acestei organizaţii fiind format de membrii catedrei dr. L. Romanciuc, dr. N. Goreaceva, lect. I. Mardari şi ing. R. Borodaev. Pe parcurs membri activi ai acestei organizaţii au devenit studenţii catedrei. Mai mulţi ani actvităţile practice ale organizaţiei au fost dirijate de dr. L. Romanciuc, în prezent directorul executiv este dr., conf. V. Gladchi.

Membrii organizaţiei „Terra Nostra" participanţi ai expediţiei ecologice de pe r. Prut, 2002

Este cunoscut faptul că pentru a câştiga sprijinul unui număr cât mai mare de oameni din societate pentru promovarea şi implemnatrea unei idei este necesară informarea şi educarea acestora. În acest scop membrii organizaţiei au realizat seminare, mese rotunde şi întâlniri cu autorităţile publice locale, populaţia matură şi elevi din diferite localităţi ale republicii. Pentru popularizarea cunoştinţelor în domeniul ocrotirii mediului ambiant, în special printre elevi, membrii „TERRA NOSTRA" au elaborat şi editat, în limbile română şi rusă, broşurile: *Jocuri ecologice în şcoală: elaborare metodică; Basmele văzduhului; Ploi acide; Apa şi sănătatea;* S.*O.S.! Natura în pericol! etc*. [1,8].

Pentru a veni cu date statistice noi despre starea mediului în localitatea lor şi cum a evaluat aceasta ca urmare a întâlnirilor anterioare, membrii organizaţiei au realizat 5 expediţii ecologice pe râul Prut. Rezultatele practice obţinute în decursul

expediţiilor erau prezentate imediat populaţiei satelor şi autorităţilor publice de pe malul râului. Organizaţia a reuşit să atragă fonduri care au fost valorificate pentru diferite acţiuni de mediu. Astfel, cu sprijinul financiar al NOVIB (Olanda) a fost realizat proiectul *„Drinking water in rural area of Moldova”* (1998-2002). În cadrul proiectului a fost evaluată situaţia ecologică în multe localităţi rurale ale Moldovei şi estimată calitatea apelor (400 surse) folosite în scopuri potabile, reparate mai multe fîntâni şi sonde arteziene. Cu sprijinul REC-Moldova a fost realizat Proiectul *“Prevenirea poluării mediului în satul Ţînţăreni, raionul Anenii Noi”* (1999-2000) [4].

Este evident că dezvoltarea şi schimbarea au loc datorită faptului că unii oameni au încercat să gândească şi să procedeze altfel decât marea majoritate, să-şi asume riscuri şi responsabilităţi. Acum 30 de ani în urmă, acad. Gheorghe Duca, un intelectual pasionat al reflecţiei, un chimist cu responsabilitate pentru acţiunile sale, un cadru didactic inovator, pune bazele *învaţământului universitar de protecţie a mediului* şi *de tehnologie chimică.* Astfel că, timp de trei decenii, la Departamentul Chimie Industrială şi Ecologică de la Universitatea de Stat din Moldova se realizează procesul educaţional şi de cercetare ştiinţifică pentru a asigura circuitul informaţional continuu privind relaţiile dintre Natură (Mediul ambiant) şi Om.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27 ”Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”, finanțat de ANCD.

Referinţe bibliografice:

1. Academicianul Gh. Duca: Bibliografie. Coord. şt. Aurelia Hanganu, Chişinău: Bibl. Şt. Centrală „Andrei Lupan” a Acad. de Ştiinţe a Moldovei, 2012.
2. Catedra Chimie industrială şi ecologică, 10 ani de activitate. În: Mediul ambiant nr.3(3), 2002, p. 35-47.
3. COZMA, Valeriu. Istoria Universităţii de Stat din Moldova (1946-1996). Red. resp. Dr hab., prof. univ. Gh. Rusnac, Chişinău: S.a, 1996, 549 p.
4. Departamentul Chimie industrială şi ecologică – 25 ani de activitate. Chişinău, 2017, 24 p.
5. Estimarea şi managementul riscului chimic: materiale conf. şt. rep. a tinerilor cercet., 29 martie 1997, Universitatea de Stat din Moldova. Coord. şt. Gheorghe Duca, Chişinău: USM, 1997, 49 p.
6. RUSNAC, Gheorghe, COZMA, Valeriu. Universitatea de Stat din Moldova (1996-2006). Chişinău: CEP, USM, 2006, V.II, 646 p.
7. Istoria Universităţii de Stat din Moldova. Coord. Eremeia Ion, Chişinău: CEP, USM, 2016, 740 p.
8. www.duca.md, accesat pe 23.12.2021.

CHIMIA ECOLOGICĂ A APELOR NATURALE ȘI PROCESE DE AUTOPURIFICARE A SISTEMELOR ACVATICE. ISTORIA ȘI DEZVOLTAREA LA UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Viorica GLADCHI,
Elena BUNDUCHI,
Vladislav BLONSCHI,
Lidia ROMANCIUC*
Universitatea de Stat din Moldova
**Institutul de Chimie*

Date despre autori:

Viorica GLADCHI, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, decanul Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică a Universității de Stat din Moldova. Specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, titular la 10 discipline universitare, autor a peste 100 lucrări științifice, a 3 monografii, 6 lucrări metodico-didactice pentru studenți. A participat la realizarea peste 10 proiecte științifice internaționale și naționale. Sfera intereselor științifice: studiul proceselor de autoepurare chimică a apelor naturale; transformările redox catalitice şi fotochimice a poluanţilor în apele natural; dinamica stării redox a apelor; calitatea apelor de suprafaţă şi a celor subterane; informarea şi instruirea ecologică.
e-mail: ***viorica.gladchi@gmail.com***
ORCID: **0000-0002-5847-4466**

Elena BUNDUCHI, doctor în ştiinţe chimice (2010), conferenţiar universitar (2014), şef al Departamentului Chimie industrială şi ecologică (2016-prezent) a Facultăţii de Chimie şi Tehnologie chimică, Universitatea de Stat din Moldova. Preocuparile în cercetare şi publicaţiile ştiinţifice se referă la procesele chimice de autopurificare a apelor naturale asigurate de formele active ale oxigenului (H_2O_2, radicalii OH) şi rolul acestor forme în stabilirea calităţii apelor naturale, ca mediu de viaţă pentru hidrobionţi.
e-mail: ***egbunduchi@gmail.com***
ORCID:**0000-0003-2275-9918**

Vladislav BLONSCHI, asistent universitar, Departament Chimie industrială și ecologică, Universitatea de Stat din Moldova. A susținut teza de doctor în științe chimice la specialitatea *Chimia ecologică a apei* (2021). Este membru în 2 proiecte științifice naționale în domeniul chimiei ecologice a apelor, a publicat a peste 20 lucrări științifice în domeniu; titular al disciplinei Tehnologii și echipamente de epurare a mediului ambiant; responsabil de activitatea Cercului științific Tehnologie chimică și Protecția mediului. Domenii de interese științifice: chimia ecologică a apelor, procese fotochimice din mediul ambiant, procese de autopurificare a mediului ambiant, circuitul elementelor în natură, în special, a sulfului.
e-mail: ***blonschivlad@mail.ru***
ORCID**: 0000-0001-8628-6756**

Lidia ROMANCIUC, doctor în științe chimice, cercetător științific superior în cadrul Institutul de Chimie, Chisinau, Republica Moldova. Are o pregătire științifică în chimie fizică (cinetică și cataliză) și chimie ecologică. Domeniul principal de interes științific este axat pe cercetarea mecanismelor de autopurificare a apelor, transformarea chimică și fotochimică a poluanților din apa naturală, procesele redox în mediul acvatic, calitatea apei, hidrochimie și monitorizarea râurilor mici. Este absolventă a Universității de Stat din Moldova. Este câștigătoare a mai multor burse științifice în Europa, Japonia, Rusia, SUA. Are cca 100 de publicații științifice și brevete de invenții. A contribuit la organizarea unor serii de conferințe științifice internaționale de chimie ecologică și de mediu, cu participarea savanților experimentați și tineri din CSI, Europa, SUA etc. A contribuit la dezvoltarea relațiilor de cooperare științifică bilaterale, regionale și internaționale.

e-mail: ***romanciuclidia@gmail.com***

ORCID:**0000-0002-4555-1194**

Rezumat

Cercetările științifice în domeniul chimiei ecologice a apelor sub conducerea academicianului Gheorghe Duca se desfășoară la Universitatea de Stat din Moldova în cadrul Laboratorului de cercetări științifice *Chimie ecologică*, unde mai mult de 30 de ani în urmă s-au început multiple investigații în ceea ce privește studiul compoziției chimice a apelor, a proceselor de autopurificare, a mecanismelor de transformare a poluanților, a dinamicii stării redox și a capacității de inhibiție a apelor. Rezultatele principale sunt prezentate în materialul ce urmează.

Introducere

Unul dintre domeniile chimiei ecologice trasate de fondatorul şcolii, academicianul Gheorghe Duca, îl constituie procesele ecochimice ce se desfăşoară în apele naturale. În Republica Moldova problemele legate de compoziţia chimică a apelor, de monitoringul diferitor obiective acvatice au fost cercetate de mai mulţi savanţi, dar până în anii ’80 ai secolului trecut ele aveau drept scop, mai cu seamă, determinarea compoziţiei chimice a apelor, depistarea în diferite obiective acvatice a elementelor biogene de diverse tipuri, ţinând cont de faptul că apele naturale constituie mediu de viaţă pentru hidrobionţi. Tot în această perioadă deveneau tot mai actuale problemele ce ţin de poluarea antropică a mediului şi, în primul rând, a apelor naturale. Pe parcursul cercetărilor s-a ajuns la convingerea necesităţii unor studii ştiinţifice ample şi aprofundate privind procesele de oxido-reducere în sistemele naturale şi, în special, rolul acestora în estimarea calităţii mediului ambiant.

În anul 1996, la Universitatea de Stat din Moldova, pe lângă catedra (pe atunci) Chimie industrială și ecologică, academicianul Gheorghe Duca a inaugurat un Centru de Cercetări Științifice (CCȘ) Chimia aplicată și ecologică. Inițial, în cadrul CCȘ au fost realizate cercetări în cele patru laboratoare de cercetări științifice (LCȘ), unul dintre care este cel de Chimie ecologică. De fapt, Laboratorul de Chimie Ecologică a fost

creat încă în anul 1988 pe lângă Catedra de Chimie Fizică, dar după formarea Catedrei Chimie Industrială şi Ecologică realizează activitatea sa pe lângă catedra nou formată.

Pe parcursul anilor, la obținerea rezultatelor de valoare în acest domeniu, a contribuit o echipa de savanți printre care se enumără:

- Gheorghe Duca, academician, doctor habilitat, profesor universitar, fondatorul laboratorului, personalitate remarcabilă în domeniul chimiei ecologice, chimiei fizice și a protecției mediului ambiant, autorul primului manual de Chimie ecologică pentru studenții din învățământul superior, ale celor cca 1800 de lucrări științifice din domeniul vizat;
- Nelly Goreaceva, doctor în biologie, colaborator ştiinţific coordonator, a publicat peste 100 lucrări ştiinţifice în domeniile protecției mediului ambiant, hidrochimiei apelor de suprafață, calităţii apelor naturale, proceselor de autopurificare a apelor naturale;
- Lidia Romanciuc, doctor în chimie, colaborator ştiinţific coordonator, Laureat al Premiului Republican în domeniu ştiinţei şi tehnicii, este autor și coautor în peste 80 de lucrări ştiinţifice în domeniile chimiei ecologice, proceselor redox în apele naturale, proceselor de autopurificare şi transformare chimică a poluanţilor în apele naturale;
- Viorica Gladchi, doctor în chimie, conferențiar universitar, specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, autor a peste 100 lucrări ştiinţifice, a 3 monografii, 6 lucrări metodico-didactice pentru studenți.
- Elena Bunduchi, doctor în chimie, conferențiar universitar, specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului, autor a peste 60 de lucrări științifice în care se analizează procesele ecochimice în sistemele acvatice și legitățile de autopurificare chimică a apelor cu participarea radicalilor liberi, precum și starea redox a acestora;
- Ruslan Borodaev, doctor în chimie, lector universitar, specialist în domeniul chimiei ecologice a apelor, autor a mai multor lucrări științifice dedicate analizei legităților de migrație în apele naturale ale diferitor forme ale metalelor de tranziție – cuprul și fierul;
- Vladislav Blonschi, cercetător științific, tânăr specialist în domeniul chimiei ecologice și a participării substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale, autor a celor cca 30 publicații științifice;
- Angela Lis, master în chimie, asistent universitar, cercetător științific care se preocupă cu studiul legităților proceselor de transformare ale unor substanțe tiolice și participarea acestora în procese de autopurificare fotochimică a apelor naturale, autor a cca 30 publicații științifice în domeniul dat.

În cadrul LCȘ Chimie ecologică a apelor, sub conducerea acad. Gh. Duca au fost efectuate mai multe cercetări ce ţin de studiul mecanismelor de oxidare a substanţelor organice în sisteme acvatice similare apelor naturale. Rezultatele ştiinţifice au fost incluse în numeroase monografii şi articole [1-13].

Perioada anilor 1996-2000

În anii ’90 ai secolului trecut academicianul Gheorghe Duca lansează teoria, conform căreia estimarea complexă a stării obiectelor acvatice nu poate fi realizată numai prin analiza parametrilor hidrochimici tradiţionali, dar şi prin aplicarea metodelor avansate, care descriu mai complet procesele chimice ce decurg în apele naturale şi caracterizează mai adecvat apa ca mediu de viaţă pentru hidrobionţi. Teoria propusă se bazează pe noţiunea de *stare redox* a apelor şi rezultă din analiza legităţilor echilibrului echivalenţilor redox în mediul acvatic.

Conceptul propus denotă necesitatea introducerii şi implementării metodelor noi pentru caracterizarea stării apelor naturale şi estimarea capacităţii de autopurificare a acestora.

În perioada anilor 1996-2000 în LCȘ Chimie ecologică sub conducerea acad. Gh. Duca au fost efectuate cercetări fundamentale și aplicative în cadrul proiectului instituțional ”*Procese fizico-chimice de autopurificare a apelor naturale*”. Obiectivul de bază al proiectului a constat în elaborarea parametrilor noi de estimare a calității apelor naturale și crearea bazei de date despre caracteristicile calitative ale transformărilor chimice ale poluanților. Pentru realizarea obiectivului au fost trasate următoarele sarcini:

- efectuarea cercetărilor în baza sistemelor model a cineticii și mecanismelor proceselor catalitice redox, prin radicali liberi și fotochimice, ce duc la transformarea unei diversități de substanțe poluante;
- studiul capacității de autoepurare a apelor de suprafață din Republica Moldova cu aplicarea metodelor de evaluare a stării lor redox și a parametrilor cinetici, precum și prin metode clasice de analiză a apelor;
- elaborarea și implementarea indicatorilor noi mai semnificativi cu privire la calitatea apelor naturale și capacitatea lor de autopurificare;
- crearea bazei de date despre caracteristicile calitative ale transformărilor chimice ale poluanților.

În rezultatul cercetărilor au fost formulate mai multe concluzii privind procesele de transformare chimică a substanţelor tiolice în sistemele acvatice.

Substanţele tiolice cercetate (cisteina, tioureea şi glutationul) reprezintă substraturile de tip peroxidazic. Fiind prezente în sistemele acvatice în cantităţi mici, ele nu se supun oxidării necatalitice cu oxigenul dizolvat, dar sunt oxidate de el în prezenţa ionilor metalelor de tranziţie. Procesul de oxidare catalitică a cisteinei, tioureei şi glutationului decurge mult mai efectiv cu peroxidul de hidrogen, care este purtătorul echivalenţilor oxidativi în apele naturale. De aceea în cazul prezenţei în mediu al tiolilor (pe parcursul proceselor metabolice ale hidrobionţilor, ca rezultat al dezvoltării în masă a algelor albastre-verzui sau în urma impactului antropogen) tot peroxidul de hidrogen poate fi “utilizat” pentru oxidarea acestor substanţe. Ca rezultat, poate fi creată starea reducătoare a mediului, care are mai multe efecte ecologice negative.

Un rol important în procesul de transformare al substanţelor tiolice, ce posedă calităţi pronunţate de donatori de electroni şi capacităţi de liganzi, joacă ionii de fier. În urma interacţiunii substanţelor tiolice studiate cu aceștia are loc transformarea redox, în rezultatul căreia se obţine forma redusă a fierului (Fe^{2+}) aceasta formând cu tiolii compuşi complecşi. Activitatea catalitică este caracteristică anume pentru particulele microcoloidale ale fierului. Prezenţa în mediu a humiatului de sodiu ce formează cu fierul compuşi complecşi solubili, inactivează procesul de oxidare al tiolilor.

La fel, în transformările redox ale substanţelor tiolice, un rol important îl joacă şi ionii de Cu^{2+}, care în condiţiile apelor naturale se află în forma omogenă. Cisteina, tioureea şi glutationul exclud ionii de cupru din alte procese redox, transformîndu-i în formă biologică inaccesibilă în componenţa compuşilor complecşi intermediari. Activitatea catalitică a ionilor de cupru este mai pronunţată în comparaţie cu cea a ionilor de fier. Introducerea în sistemul Tiol–Cu^{2+}–H_2O_2 a EDTA, ce formează compuşii complecşi cu ionii de Cu^{2+}, duce la încetinirea procesului de oxidare, de aceea se poate de considerat că rolul de catalizatori în acest proces îl joacă anume ionii necomplexaţi ai cuprului.

Au fost propuse relaţiile cinetice de determinare a vitezelor iniţiale ale proceselor de oxidare catalitică a tiolilor de către peroxidul de hidrogen în condiţii aerobe şi calculate constantele efective ale acestor transformări.

Mecanismele proceselor de oxidare catalitică a cisteinei, tioureei şi glutationului sunt asemănătoare. În toate cazurile procesul redox decurge prin formarea compusului complex intermediar al tiolului cu ionii metalelor de tranziţie care apoi poate intra în reacţie sau cu oxigenul dizolvat sau cu peroxidul de hidrogen. În urma oxidării de către oxigen procesul include participarea celor doi ioni de metal, iar în cazul oxidării de către peroxidul de hidrogen în transformări participă numai un ion de metal. Comparând activitatea agenţilor oxidanţi, se poate confirma că procesul de oxidare cu peroxidul de hidrogen decurge mai intens în comparaţie cu oxidarea de către oxigenul dizolvat. Mecanismul proceselor este ion-molecular şi decurge după un tip activat. Procesul de oxidare a tiolilor de către peroxidul de hidrogen reprezintă un caz rar, când în mediu nu se formează radicalii liberi.

Prezenţa substanţelor tiolice în mediul natural acvatic poate duce la inhibarea proceselor de autopurificare chimică a acestuia pe de o parte, din cauza eliminării ionilor metalelor de tranziţie din mediu prin formarea cu ei a compuşilor stabili şi, pe de altă parte, a diminuării sau chiar a înlăturării conţinutului de H_2O_2, care joacă un rol important în reglarea stării redox a apelor naturale. Toate acestea contribuie la formarea stării reducătoare, care este toxică pentru organismele acvatice [14].

Unul din rezultatele obținute a confirmat ipoteza precum că radicalii OH în sistemele acvatice se consumă în rezultatul interacţiunii cu diverse substanţe dizolvate. În prezenţa diverselor substanţe tiolice pot fi realizate două tipuri diferite de interacțiuni, în funcţie de tiolul prezent în mediul. Acidul tioglicolic (ATG) face parte din substanţele tiolice care sub influenţa razelor UV posedă capacitate de generator efectiv al cantităţilor suplimentare de radicali OH în sistem, fapt ce joacă un rol pozitiv

în procesele de oxidare a poluanţilor pe cale radicalică. În cazul prezenţei concomitente în sistem a ATG, ionilor de Cu^{2+} şi colorantului paranitrozo-dimetil-anilină (PNDMA), se observă acelaşi efect de realizare mai efectivă a procesului de distrucţie radicalică a colorantului, deoarece are loc un efect cumulativ de generare a radicalilor. Ca rezultat, în mediul acvatic se creează situaţia favorabilă pentru realizarea proceselor de autoepurare radicalică. Dacă în mediul reactant ce conţine ATG şi PNDMA se adaugă ioni de Fe^{3+}, atunci se formează compuşi complecşi $(ATG)_2Fe^{2+}$, care exclud ATG din procesele de autopurificare radicalică, micşorînd astfel eficacitatea acestor procese.

La rândul său, tioureea şi glutationul fac parte din acele substanţe tiolice, care, din contra, posedă proprietăţi de acceptori efectivi de radicali şi prin aceasta inhibă oxidarea radicalică a altor poluanţi, cum este PNDMA. Pentru aceste substanţe tiolice au fost determinate constantele vitezei de interacţiune cu radicalii OH, constantele efective ale vitezelor de distrucţie a tiolilor studiaţi pe cale radicalică şi timpul de înjumătăţire. Prezenţa în sistem a ionilor de Cu^{2+} şi de Fe^{3+} duce la diminuarea şi mai pronunţată a calităţii mediului şi la înrăutăţirea considerabilă a tuturor parametrilor cinetici ce caracterizează eficacitatea decurgerii proceselor radicalice. Faptul se explică prin aceea că complecşii $(Tiol)_2Me^{n+}$ sunt acceptori de radicali OH mai efectivi decât tiolii necomplexaţi. Acest fenomen are consecinţe negative pentru calitatea mediului nu numai din cauza că în urma interacţiunii complecşilor cu radicalii OH aceştia din urmă sunt eliminaţi din sistemul reactant, dar şi din cauza că în urma formării acestor complecşi din mediu sunt eliminaţi ionii de Cu^{2+} şi de Fe^{3+} care au un rol important de catalizatori a diverselor procese de oxido-reducere.

Cercetările efectuate asupra apelor naturale în perioada vizată au scos în evidenţă faptul că prezenţa substanţelor tiolice are un efect ecologic negativ asupra mediului, care se manifestă prin diminuarea conţinutului sau înlăturarea peroxidului de hidrogen, excluderea participării radicalilor liberi în procesele de autoepurare, ceea ce duce la crearea condiţiilor pentru formarea stării reducătoare a ecosistemelor acvatice. S-a stabilit că schimbarea stării redox de la oxidantă în luna mai ($[H_2O_2]=4,8\cdot10^{-6}$ M) până la reducătoare în lunile iulie - august ($[Red]=2,6\cdot10^{-6}$M) determină calitatea apelor râului Prut. Dinamica stării redox este însoţită de creşterea concentraţiei substanţelor tiolice în apă (de la $1,5\cdot10^{-6}$M până la $4,2\cdot10^{-6}$M), capacităţii de inhibiţie (de la $2,7\cdot10^{5}$ s^{-1} până la $1,26\cdot10^{6}$ s^{-1}), şi diminuarea conţinutului radicalilor liberi OH (de la $5,3\cdot10^{-16}$M până la $0,6\cdot10^{-16}$M).

În perioada realizării acestui proiect au fost susținute două teze de doctor în științe chimice, publicate 17 articole științifice și înregistrat un brevet de invenție. Rezultatele cercetărilor au fost prezentate în 31 teze și 23 de rapoarte la diverse conferințe, simpozioane și congrese internaționale. Au fost editate patru cărți și două materiale didactice [15].

Rezultatele obținute în domeniul chimiei ecologice a apelor în perioada anilor 2001-2005

Pentru a continua această tematică de perspectivă, în perioada anilor 2001-2005, academicianul Gheorghe Duca cu echipa de cercetători ai laboratorului a realizat

proiectul instituțional *Procese de autopurificare a sistemelor acvatice*, care a finalizat cu obținerea mai multor rezultate relevante în domeniu, principalele fiind următoarele.

Pentru prognozarea comportamentului unor substanțe în apele de suprafață, în calitate de substrat s-au studiat acidul glioxalic și hidrochinona (Hch).

S-a dovedit că acidul glioxalic se oxidează mult mai efectiv cu oxigenul dizolvat în apă decât cu peroxidul de hidrogen, astfel formând cantităţi suplimentare de peroxid de hidrogen. Acest proces este însoţit de generarea radicalilor liberi şi de formarea peroxidului de hidrogen ca compus intermediar, ceea ce duce la realizarea unui alt proces, şi anume a procesului de autoepurare.

Hidrochinona în mediul acvatic se supune oxidării necatalitice şi catalitice, viteza ultimei fiind de 2-3 ordine mai mare. Viteza de oxidare a hidrochinonei cu oxigenul dizolvat este mult mai mică decât cu peroxidul de hidrogen. În cazul procesului de oxidare a hidrochinonei cu oxigenul dizolvat, în urma interacţiunii cu ionii de Cu^{2+} se formează un compus complex cu raportul [Hch]:[$CuOH^+$]=1:1. Prezenţa ionului $CuOH^+$ contribuie la mărirea considerabilă a vitezei de oxidare, spre deosebire de vitezele mai mici în cazul oxidării necatalitice a substratului studiat. Mecanismul procesului de oxidare catalitică a hidrochinonei cu oxigenul este ion-molecular, ceea ce este nefavorabil pentru mediul acvatic, deoarece nu are loc procesul de autoepurare a acestuia. Mecanismul procesului de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 este radicalic, ceea ce reprezintă un factor favorabil pentru mediului acvatic. Odată cu creşterea pH-lui creşte şi viteza de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 în comparaţie cu oxigenul dizolvat. Acest fenomen este nefavorabil deoarece prezenţa Hch duce la micşorarea considerabilă a concentraţiei de H_2O_2 în mediu acvatic. La temperaturi mai joase deasemenea se observă micşorarea concentraţiei de H_2O_2 în cazul oxidării catalitice a substratului. Valorile rH-lui în sisteme-model, ce conţin Hch, ionii de Cu^{2+}, OD şi H_2O_2, denotă că în toate cazurile există tendinţa spre formarea stării redox a mediului acvatic, deoarece rH-ul în toate microcosmele este mai mic decât cel optim. Viteza de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 este cu mult mai mare decât cea cu oxigenul dizolvat; odată cu creşterea pH-lui viteza de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2 este cu mult mai mare dect cea cu oxigenul dizolvat; cu micşorarea temperaturii creşte şi viteza de oxidare catalitică a Hch cu H_2O_2. Toate acestea dovedesc că prezenţa Hch în sistemele acvatice este nefavorabilă [16].

În ceea ce privește starea ecochimică a corpurilor de apă în intervalul anilor 2001-2005, au fost monitorizate 3 obiecte acvatice – lacul Valea Morilor, râul Prut și fluviul Nistru. Calitatea apelor din lacul Valea Morilor a fost evaluată conform unor indicatori hidrochimici tradiţionali, cum sunt temperatura, pH-ul, mineralizarea, cantitatea de oxigen dizolvat, CBO_5, CCO. În afară de aceasta au fost obţinute date noi despre conţinutul în apă a substanţelor biogene şi aportul substanţelor humice. După analiza valorilor pH-lui (7,9-9,1), apele din lacul Valea Morilor fac parte din categoria apelor poluate. Aceste valori ale pH-lui pot duce la apariţia microflorei patogene şi a altor factori de toxicitate. Valorile mineralizării (733-1472 mg/L) denotă o variaţie a calităţii apei de la ape dulci la ape cu mineralizare înaltă. După conţinutul oxigenului

dizolvat în apă (4,1-29,8 mgO_2/L) şi după valorile consumului biochimic de oxigen (0,8-21,4 mgO_2/L) apele din Valea Morilor fac pare din categoria apelor poluate, având clasa de calitate 1V, iar după gradul de saturare a apei cu oxigen (37-285%) – fac parte din categoria apelor poluate (clasa de calitate 1V) și puternic poluate (clasa de calitate V). Deci, acești parametri denotă o variaţie a calităţii apei de la poluată la puternic poluată. Valorile oxidabilităţii permanganatometrice variază în limitele 2,88–42,5 mgO/L, iar a celei bicromatice - în limitele 14–49 mgO/L, ceea ce confirmă o poluare mai intensă a apelor cu substanţe humice. Calitatea apelor din lacul Valea Morilor este nesatisfăcătoare şi este supusă impactului antropogen sporit. Procesele de autoepurare radicalică în lac decurg destul de lent, în perioada rece a anului, şi mai energic în perioada caldă, îndeosebi primăvara. Acest fapt se datorează temperaturilor joase a apei, proceselor vitale lente ale organismelor şi plantelor acvatice, intensităţii mici a radiaţiilor solare, etc. - pentru perioada rece a anului și intensificarea proceselor de autoepurare radicalică odată cu creșterea temperaturii și intensității iradierii solare [17].

Starea ecochimică a râului Prut a fost determinată în cadrul mai multor expediții ecochimice, organizate de domnul academician Gheorghe Duca, la care, în afară de cercetători științifici, au participat elevi și studenți de la facultate. Rezultatele denotă că starea ecochimică a râului în această perioadă, pe segmentul de la s. Criva până la s. Valea Rusului, a fost satisfăcătoare. În probele din apă a râului s-a înregistrat peroxidul de hidrogen în cantităţi $1,1\cdot10^{-7}$–$5,0\cdot10^{-7}$M. Situaţia se înrăutăţeşte în regiunea s. Gherman – Medeleni, unde peroxidul de hidrogen nu a fost depistat, concentraţiile substanţelor reducătoare variind în diapazonul $5,3\cdot10^{-7}$-$7,3\cdot10^{-7}$M, ceea ce caracterizează înrăutăţirea stării redox a apei.

Monitorizarea compoziției chimice a apelor fluviului Nistru la fel, a fost realizată în cadrul multiplelor expediții ecologice. S-a depistat că reglarea debitului cu fluxurile reci ale apelor din rezervorul-tampon de la s. Naslavcea puternic influenţează regimul termic al râului, aceasta influenţă fiind observată până la rezervorul de la or. Dubăsari (secţiunea s. Erjovo). Conform rezultatelor obţinute în lunile august-septembrie ale anului 2005 temperatura apelor Nistrului varia în limitele 18-23^{0}C cu valorile minime în aval de barajul – tampon de la Naslavcea. În punctul de prelevare de la Naslavcea au fost depistate şi valorile cele mai mici ale parametrilor pH şi Eh. Valorile durităţii totale a apelor se schimbau în limite mici şi constituiau 3,10–3,95 mmol/L cu tendinţă spre o micşorare în punctul în aval de barajul de la Dubăsari [18].

Mineralizarea apelor pe porţiunea studiată varia în limitele 258-360 mg/L. După raportul dintre conţinutul de anioni şi cationi aceste ape pot fi clasificate fiind de clasa hidrogenocarbonată, grupa Ca, de tip II. Pe parcursul fluviului conţinutul total al ionilor principali avea o uşoară tendinţă spre majorare. Acest fenomen a fost caracteristic preponderent pentru hidrogenocarbonaţi, conţinutul altor ioni varia neesenţial [19].

În lunile iulie şi septembrie în secţiunea s. Naslavcea, în aval de baraj, a fost înregistrată micşorarea evidentă a gradului de saturaţie a apelor cu oxigenul dizolvat de până la 63–64%. Mai jos de această secţiune regimul de oxigen a fost favorabil.

Parametrul CBO_5, ce determină prezenţa substanţelor organice uşor degradabile pe cale biochimică, avea valorile majorate pe toată porţiunea studiată a Nistrului. Creşterea valorii parametrului se observa pe secţiunile or. Otaci, or. Soroca și s. Cocieri. În perioada cercetărilor, în apele Nistrului, dinspre teritoriul Ucrainei pătrundeau mase de ape cu conţinut sporit de substanţe organice, cantitatea cărora este prezentată de parametrul CCO_{Cr}. Acest parametru varia în limitele 11,0–43,0 mgO/L. Capacitatea de autoepurare a apelor în aval de s. Naslavcea se caracteriza ca una scăzută. În perioada de vară poluarea mai avansată a apelor după acest parametru se înregistra pe secţiunile or. Soroca şi s. Erjovo (CCO_{Cr}=29,0–55,0 mgO/L). Pe parcursul cercetărilor s-a observat poluarea fluviului cu azot amoniacal şi azot nitric. Cantităţile acestor forme de azot depăşeau CLA după criteriul toxicităţii pentru ihtiofaună (0,5 mg NH_4^+/L şi 0,08 mg NO_2^-/L). În luna aprilie apele cu conţinut sporit al ionilor NH_4^+ se înregistrau pe secţiunea s. Naslavcea în locul pătrunderii apelor de pe teritoriul Ucrainei. În luna iulie pe secţiunea or. Soroca conţinutul ionilor NH_4^+ constituia 1,26 mg/L şi în acest caz a fost un pericol real pentru activitatea vitală a peştilor. Pe porţiunea râului dintre s. Naslavcea şi s. Erjovo, în luna mai, au fost depistate cantităţi sporite de nitriţi, care depăşeau CLA. Aceeaşi situaţie a fost înregistrată şi în lunile iunie şi iulie în secţiunile or. Dubăsari, s. Erjovo, s. Cocieri, iar pe secţiunea or. Soroca conţinutul de nitriţi a fost mai mare decât concentraţiile limite admisibile pe parcursul întregii perioade de investigare. Situaţia ecologică nefavorabilă a apelor a fost înregistrată şi după conţinutul formelor minerale de fosfor în probele investigate. Conţinutul ionilor de fosfat permanent depăşea concentraţia limită admisibilă după criteriul ecologic (0,05 mg PO_4^{3-}/L). Fosfaţii reprezintă un factor de bază ce determină eutrofizarea rezervoarelor de ape naturale prin contribuţia la schimbarea statutului trofic ale acestora. Cantităţi sporite ale fosforului mineral se depistau în apele Nistrului în secţiunea s. Naslavcea. Pe porţiunea cercetată apele se mai îmbogăţeau cu ioni fosfat.

În apele fluviului au fost prezente şi metale grele – fier, cupru, zinc, mangan. Concentraţiile fierului, cuprului şi a zincului nu depăşeau CLA după criteriul de utilizare a apelor în scopuri economice, dar conţinutul lor a fost mai mare decât CLA după criteriul toxicologic pentru dezvoltarea peştilor. Pe toată porţiunea cercetată a Nistrului a fost depistat mangan având concentraţiile 0,1-0,4 mg/L, ceea ce reprezintă 10-40 CLA după criteriul de toxicitate pentru dezvoltarea peştilor. De pe teritoriul Ucrainei în fluviu pătrundea mangan în concentraţii de 0,1-0,3 mg/L [20].

Apele Nistrului erau poluate cu substanţe fenolice. Concentraţia fenolilor în probele de apă pe secţiunea s. Naslavcea constituia 0,010–0,047 mg/L, ceea ce depăşea concentraţiile limite admisibile de 10–47 de ori. Prezenţa fenolilor a fost înregistrată până la or. Dubăsari.

Calitatea joasă a apelor Nistrului, ce pătrund din rezervorul de acumulare de la Naslavcea este confirmată nu numai prin intermediul parametrilor hidrochimici tradiţionali, dar şi prin analiza stării redox a apelor. Este nevoie de menţionat că parametrii hidrochimici tradiţionali nu pot caracteriza valoarea biologică a apelor, ci numai starea chimică a acestora. Parametrii cinetici, aşa cum sunt conţinutul de peroxid

de hidrogen şi de substanţe reducătoare de natura peroxidazică oferă posibilitate de a preveni înrăutăţirea stării biologice a apelor şi apariţia factorilor de toxicitate ale acestora pentru supravieţuirea hidrobionţilor. Pentru apele Nistrului este caracteristică schimbarea stării redox de la oxidantă nestabilă în luna mai până la reducătoare în perioada lunilor iunie–septembrie. Aceasta schimbare poate avea mai multe consecinţe negative, printre care pot fi enumerate următoarele: toxicitatea mediului acvatic în raport cu organismele aerobe, aflate în perioada de creştere sau cu microorganismele care efectuează un schimb intens de apă cu mediul extern, este legată de impactul unui sau a mai multor factori de redox toxicitate pentru hidrobionţii, precum ar fi acţiunea toxică nemijlocită a reducătorilor, care se manifestă prin blocarea centrelor active ale fermenţilor redox, dereglarea echilibrului redox intercelular etc; transferarea cuprului într-o formă biologică inaccesibilă şi, prin urmare, apariţia sistemelor fermentative cu defecte; lipsa în mediul acvatic a peroxidului de hidrogen în timpul dezvoltării iniţiale a organismelor acvatice; reducerea capacităţii de autoepurare a mediului acvatic şi sporirea posibilităţilor de acumulare a substanţelor toxice, care puteau fi oxidate în cazul prezenţei peroxidului de hidrogen; crearea condiţiilor favorabile pentru dezvoltarea microflorei patogene [21-23].

Proiecte internationale realizate în perioada anilor 2005-2009

Fondatorul laboratorului academicianul Gheorghe Duca prin motivare argumentată a contribuit la realizarea, în perioada anilor 2005-2009, a mai multor proiecte științifice naționale și internaționale, printre care se evidențiază cele trei proiecte internaționale:

- Proiectul „The Study of Redox Conditions in the Dniester River**”,** finanţat CRDF/MRDA, conducător dr., conf. univ. V. Gladchi (2005-2006);
- Proiectul „Procese redox catalitice chimice şi fotochimice cu participarea compuşilor complecşi ai fierului trivalent cu liganzi organici şi rolul acestora în procese de autoepurare a sistemelor acvatice naturale” din cadrul Proiectelor şi Programelor Internaţionale de cofinanţare (RFFI-Moldova), conducător dr., cerc. şt. coord. L. Romanciuc (2006-2007);
- Proiectul „Fotodegradarea substanţelor organice în sistemele acvatice modelate şi apele naturale”, din cadrul Proiectelor şi Programelor Internaţionale de cofinanţare (RFFI-Moldova), conducător acad. Gh. Duca (2008-2009).

În cadrul acestor proiecte au fost obținute mai multe rezultate relevante, care au contribuit la suplinirea informației în ceea ce privește starea redox a apelor, termen propus și dezvoltat de academicianul Gh. Duca, dar și legitățile de transformare fotochimică a poluanților în mediul acvatic și influența unor astfel de procese asupra stării ecochimice a apelor.

Proiectul științific internațional privind studiul condițiilor redox a apelor din fluviul Nistru a fost realizat în colaborare cu partenerii din SUA sub conducerea domnului profesor Greg Cutter de la Departamentul de Științe ale Oceanului, Pământului și Atmosferei, Old Dominion University, Norfolk. Pentru realizarea cercetărilor, în perioada anilor 2005 –2006 pe lungimea fluviului au fost alese 6 puncte de captare a probelor dispuse în următoarea ordine: punctul de captare 1 – la nord de s. Naslavcea, cu 10 m mai jos de barajul rezevorului tampon; 2 – s. Mereşeuca, la kilometrul al 18-lea de la barajul rezervorului tampon; 3 – s. Cosăuţi, la kilometrul al 87-lea de la barajul rezervorului tampon; 4 – s. Boşerniţa, la kilometrul al 145-lea de la Naslavcea; 5 – or. Dubăsari, înainte de barajul bazinului de acumulare Dubăsari, la kilometrul al 309-lea de la Naslavcea; 6 – 100 m mai jos de barajul bazinului de acumulare Dubăsari (310 km de la punctul de captare 1). În perioada investigaţiilor au fost realizate 8 expediţii hidrochimice.

Fig.1. Puncte de prelevare a probelor: 1. rezervorul-tampon 2. s. Mereşeuca (150 m în aval de baraj) 3. s. Cosăuţi de la Naslavcea 4. s. Boşerniţa 5. Dubăsari (mai sus de baraj) 6. Dubasari (100 m în aval de baraj)

Probele de apă au fost prelevate din orizontul de la suprafaţă. S-au măsurat parametrii hidrochimici tradiţionali şi componenţii chimici, care influenţează starea redox a apelor râului.

Cercetările efectuate pe sectorul Naslavcea, aval de barajul de la rezervorul-tampon – aval barajului de la Dubăsari, oferă posibilitate de a concluziona următoarele. În anii 2005-2006, mai jos de rezervorul tampon al nodului hidrotehnic Dnestrovsc, se vărsau ape de tip hidrocarbonatice, hidrocarbonat-sulfatice ale grupei calciului sau magneziului. Mineralizarea pe întreaga durată analizată a variat în domeniul de valori 257-417 mg/L, duritatea de la 3,5 până la 4,8 mg-echiv/L, compoziţia ionică a fost instabilă pe durata anului. Apele deversate din rezervorul tampon, în cea mai mare parte, contribuiau la stabilirea mineralizării, durităţii şi instabilităţii compoziţiei ionice a apelor nistrene pe tot segmentul ulterior. A fost stabilită o corelare strânsă dintre mineralizarea apelor în Naslavcea şi în celelalte puncte de captare (tab. 1) [24].

După indicatorul rH, apele nistrene se caracterizau prin instabilitate, atât pe lungimea râului, cât şi în diferite anotimpuri. Starea redox se schimba de la reducătoare spre oxidantă. După raportul dintre oxidanţi şi reducători din apă, ea se caracteriza ca neutră în Naslavcea, vara şi primăvara în Cosăuţi, toamna şi primăvara în Boşerniţa şi Dubăsari (mai sus şi mai jos de baraj). În Mereşeuca valorile acestui indicator indicau dominanţa proceselor reducătoare.

Tabelul 1

Ecuaţiile de corelare în pereche a mineralizării apelor nistrene în diverse punctele de prelevare

Punctele de prelevare	*Expresia ecuaţiei de corelare*	*Coeficientul de corelare Pearson*
Naslavcea-Mereşeuca,	0,872 · X + 31,525, unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,78
Naslavcea-Cosăuti	0,7905 · X + 64,725, unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,92
Naslavcea-Boşerniţa	0,651 ·X + 109,6, unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,82
Naslavcea-Dubăsări, amonte	0,958 · X + 1,343, unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,91
Mereşeuca- Cosăuti	0,9607 · X + 21,0, unde X – mineralizarea apelor la Mereşeuca	0,93
Cosăuti - Boşerniţa	0,982 · X + 8,55, unde X – mineralizarea apelor la Cosăuţi	0,94
Boşerniţa-Dubăsari, amonte	0,806 · X + 49,72, unde X – mineralizarea apelor la Boşerniţa	0,98

Pentru apele Nistrului este caracteristică schimbarea sezonieră a stării redox. Tendinţa generală pentru perioada de toamnă-primăvară este descreşterea concentraţiei peroxidului de hidrogen şi crearea stării instabile sau chiar cvasi-reducătoare a apelor din punct de vedere a echilibrului echivalenţilor redox – a peroxidului de hidrogen şi a reducătorilor de tip peroxidazic. În perioada de vară conţinutul peroxidului de hidrogen în apă creşte, astfel că în luna iunie 2006 valoarea H_2O_2 a fost de ordinul 10^{-6}M. Creşterea, însă, este înregistrată doar pentru sectorul Naslavcea-Cosăuţi, pe când pentru sectorul Boşerniţa-Dubăsari aval peroxidul de hidrogen a fost lipsă. Majorarea din luna iunie este urmată de o descreştere de practic cu un ordin în luna august 2006. Diminuarea concentraţiei H_2O_2 de la septembrie spre noiembrie, precum şi de la iunie spre august, lipsa lui în luna martie, poate fi explicată prin aceea că pe de o parte, scade activitatea fotosintetică, iar rolul dominant în formarea H_2O_2 în apele naturale îl are radiaţia solară (sub acţiunea căreia se formează radicalul anion superoxid $O_2^{\cdot-}$, precursorul H_2O_2). Pe de altă parte, scade temperatura apelor (în cazul lunilor de toamnă), care este unul din parametrii fizico-chimici ce influenţează viteza proceselor redox-catalitice. Valorile concentraţiilor de H_2O_2 înregistrate au fost preponderent de ordinul 10^{-7}M, valoare insuficientă pentru realizarea eficientă a proceselor de autoepurare chimică a apelor. Punctul cu stare instabilă sau reducătoare continuu a apelor reprezintă Boşerniţa, care face parte din sectorul de acumulare a apelor până la barajul Dubăsari. Pe lângă Boşerniţa, poate fi nominalizat şi punctul de captare Dubăsari aval. Din cele şapte măsurări a stării redox în acest punct, trei dintre ele au indicat la situaţia nefavorabilă a apelor după conţinutul peroxidului de hidrogen în probele de apă. În perioada de vară în apele Nistrului efectiv se desfăşoară procesele de autoprificare chimică cu participarea radicalilor OH, care ameliorau procesul de poluare

a apelor [25]. Pe porţiunea cercetată au fost calculaţi următoarele corelaţii şi coeficienţii de corelaţie și stabilite ecuațiile matematice ale legăturii între agenţii redox (tab. 2).

Tabelul 2

Relaţiile de corelare dintre parametrii redox şi coeficienţii de corelare

Variabilile corelate	*Ecuația de predicție a relației dintre variabile*	*Coeficientul de corelare Pearson*
Naslavcea		
$[H_2O_2]$ =frH	***$[H_2O_2] = 1,45\cdot10^{-6}\cdot rH-3,94\cdot10^{-5}$***	***0,7***
$[H_2O_2]$ =f(CBO)	***$[H_2O_2] = 6,68\cdot10^{-7}\cdot CBO - 6,24\cdot10^{-7}$***	***0,7***
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	$[H_2O_2] = 4,23\cdot10^{-8}\cdot(\%O_2) - 3,43\cdot10^{-6}$	0,4
$rH = f[PO_4^{3-}]$	$rH = 1,20\cdot[PO_4^{3-}] + 26,55$	0,4
$rH = f(\%O_2)$	$rH = 0,01\cdot(\%O_2) + 26,00$	0,6
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2] = 0,002\cdot[O_2] + 0,008$	0,3
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,259\cdot[O_2] + 1,164$	0,6
Mereşeuca		
CBO= f[O_2]	***$CBO = 0,49\cdot[O_2] - 2,345$***	***0,7***
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2] = 0,003\cdot[O_2] - 3,49\cdot10^{-6}$	0,4
Boşerniţa		
$rH = f(\%O_2)$	$rH = 0,02\cdot(\%O_2) + 26,09$	0,5
rH = f(pH)	***$rH = 1,76\cdot pH + 14,17$***	***0,9***
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	***$[H_2O_2] = 1,73\cdot10^{-8}\cdot(\%O_2) - 1,54\cdot10^{-6}$***	***0,8***
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,002\cdot[O_2] + 0,002$	0,5
Cosăuţi		
$[H_2O_2] = f(CBO)$	$[H_2O_2] = 2,24\cdot10^{-7}\cdot CBO + 2,66\cdot10^{-7}$	0,5
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	$[H_2O_2] = 9,13\cdot10^{-9}\cdot(\%O_2) - 1,39\cdot10^{-7}$	0,4
$rH = f[NO_2^-]$	$rH = 9,99\cdot[NO_2^-] + 27,75$	0,6
$rH = f[O_2]$	$rH = 0,06\cdot[O_2] + 27, 72$	0,6
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,16\cdot[O_2] + 1,26$	0,3
Dubăsari, amonte de baraj		
CBO= f[O_2]	***$CBO = 0,63\cdot[O_2] - 2,303$***	***0,7***
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,003\cdot[O_2] - 0,0008$	0,3
Dubăsari, aval de baraj		
$rH = f(pH)$	$rH = 2,16\cdot pH + 9,13$	0,5
$rH = f[O_2]$	$rH = 0,38\cdot[O_2] + 22,75$	0,4

Rezultatele obţinute au scos în evidenţă faptul că apele Nistrului continuă să fie poluate cu substanţe reducătoare care diminuează conţinutul peroxidului de hidrogen în bazinul acvatic, ceea ce crează condiţii pentru formarea stării reducătoare a ecosistemelor acvatice – stare nefavorabilă pentru hidrobionţi. Deprecierea calităţii apelor Nistrului are la bază atât gradul ridicat de poluare al afluenţilor şi a apelor menajere deversate din localităţile riverane, cât şi deversările de ape acumulate în bazinele de acumulare de până la barajul Naslavcea şi Dubăsari [26].

Celelalte două proiecte internaționale care au fost realizate în cadrul Programului bilateral cu Rusia RFFI-Moldova, au fost realizate în colaborare cu partenerii de la Institutul de Cinetică Chimică și Combustie al Filialei Siberiene a Academiei de Științe din Rusia, Novosibirsk, sub conducerea profesorului Victor Pliusnin. Obiectivul de bază ale acestora a constat în elucidarea legităților de fotooxidare a poluanților în mediul acvatic și rolul diverselor forme ale fierului în calitate de catalizator în astfel de procese. În calitate de poluanți au fost studiate pesticidele DDT, DDE, hexaclorciclohexan (HCCH), deltametrina (DM) și fenvalerat (FV).

Studiul procesului de autoepurare chimică a mediului acvatic în prezenţa pesticidelor DDT şi DDE după așa parametrii cinetici ca capacitatea de inhibiţie a sistemului. Și concentraţia staţionară a radicalilor OH, a demonstrat că ele afectează procesele de autoepurare şi nu se includ în grupul substanţelor poluante care manifestă efecte pozitive în procesul de autoepurare. Efectele pesticidelor DDT şi DDE sunt similare, diferă însă nivelul de impact asupra proceselor de inhibare a reacţiilor radicalice (tab. 3).

Tabelul 3

Parametrii cinetici de autopurificare a mediului acvatic la diverse concentraţii a DDT și DDE. $[PNDMA]_0=2\cdot10^{-5}$ *M;* $[H_2O_2]_{sol}=1\cdot10^{-3}$ *M , pH 7, t=20*^{0}*C*

$[DDT]\cdot 10^5$ M	$\sum k_i [S_i] \cdot 10^{-6}$ s^{-1}	$[OH^\cdot]\cdot 10^{17}$ M	$[DDE]\cdot 10^5$ M	$\sum k_i [S_i] \cdot 10^{-6}$ s^{-1}	$[OH^\cdot]\cdot 10^{19}$M
0,5	2,6	15,0	0,5	1,9	4,4
1,0	5,2	4,0	1,0	1,9	4,4
1,5	3,4	3,7	1,5	1,2	3,3
2,0	7,5	1,0	2,0	0,9	4,4

În prezenţa ionilor de Fe(III) are loc formarea compuşilor complecşi care manifestă proprietăţi mai reduse de inhibare a proceselor de autoepurare chimică prin intermediul radicalilor liberi OH a mediului acvatic, în comparaţie cu pesticidele necomplexate. Tendinţa rămâne aceeaşi, indicii se păstrează în limitele apelor poluate, şi totuşi, valorile capacităţii de inhibiţie a amestecului pesticid, DDT şi DDE, cu ionii Fe(III) fiind mai mici. Este important de menţionat că în prezenţa pesticidului DDT se înregistrează apariţia unei cantităţi suplimentare de radicali OH ceea ce nu se observă în prezenţa DDE, care captează mult mai energic radicalii liberi OH manifestând astfel toxicitate mai avansată [27].

Cercetarea proceselor de fotodegradare a pesticidelor DDT şi DDE în prezenţa adausului de Fe(III) şi a hidroxiacizilor şi în sistemul model lipsit de aceste substanţe, au arătat diferenţa în produsele de degradare. Ca rezultat se observă neconcordanţă în proprietatea de inhibare a procesului de autoepurare şi concentraţia staţionară a radicalilor OH, a căror conţinut creşte. Nu se exclude formarea compuşilor, la interacţiune ionilor de Fe(III) cu hidroxiacidul, care în continuare are efect dublu: primul, de a interacţiona cu DDT şi DDE formând produs care la iradiere generează alt tip de radicali, nu radicali OH, iar cel de-al doilea, de a produce radicali OH la fotoliză.

Totalitatea parametrilor cinetici analizaţi în sistemele „populate” de pesticidele

DDT şi DDE au scos la suprafaţă caracterul mai persistent și capacitatea de a fi supus mai greu tansformărilor, pentru DDE.

Hexaclorciclohexan (HCCH), spre deosebire de pesticidele DDT și DDE, are o influenţă pozitivă în desfăşurarea proceselor de autoepurare radicalică a sistemelor acvatice, deoarece el este un generator efectiv de radicali OH. În prezenţa HCCH concentraţia staţionară de radicali OH în sistemele model variază în diapazonul 10^{-16} M, ceea ce este favorabil pentru desfăşurarea proceselor radicalice. Capacitatea de inhibiţie în acest caz variază în limitele $(4{,}61\text{-}0{,}13)\cdot 10^{5}\ s^{-1}$, ceea ce este caracteristic pentru apele aflate în stare normală (tab. 4).

Tabelul 4

Parametrii cinetici a procesului de decolorare a colorantului PNDMA în prezenţa diferitor cantităţi de HCCH.

pH 7, t=20°C, $[H_2O_2]$=const=10^{-3}M, $[PNDMA]_0$=1,05·10^{-5}M

$[HCCH]\cdot 10^{5}$, M	$Wo\cdot 10^{8}$ $M\cdot s^{-1}$	$W_i\cdot 10^{11}$ $M\cdot s^{-1}$	$\sum K_i[S_i]\cdot 10^{-5}$, s^{-1}	$[OH]\cdot 10^{16}$, M
0.5	1.3	0.14	4.61	0.03
1.0	1.4	0.14	1.21	0.12
1.5	1.5	0.37	0.18	2.05
2.0	1.5	0.61	0.13	4.65
2.5	1.4	1.10	0.49	2.25

Aşadar, HCCH joacă un rol duabil în sistemele acvatice. Pe de o parte, prezenţa acestuia contribuie la realizarea mai eficientă a proceselor de autoepurare chimică cu participarea radicalilor OH. Iar pe de altă parte, acest pesticid are o capacitate de bioacumulare avansată, fapt care îl face extrem de periculos pentru hidrobionţi şi desfăşurarea transformărilor metabolice în organismele vii.

Pentru a compara influenţa DM şi FV asupra proceselor de autoepurare radicalică a mediului acvatic au fost modelate sisteme similare şi determinaţi parametrii cinetici. Rezultatele obţinute denotă că influenţa pesticidelor are un caracter similar, totuşi, în comportamentul acestora se evidenţiază şi deosebiri. Capacitatea de inhibiţie în ambele sisteme se micşorează, fiind încadrată între $7{,}3\cdot 10^{6}$–$1{,}3\cdot 10^{6}\ s^{-1}$, ceea ce indică un grad avansat de poluare a mediului acvatic. În cazul FV tendinţa de micşorare a parametrului este mai evidenţiată. Rezultă că FV participă mai intensiv în procesele de autoepurare cu participarea radicalilor OH. Aşadar, prezenţa în sistemele acvatice a pesticidelor fenvaleratului şi a deltametrinei are un efect duabil. Pe de o parte ele posedă proprietăţi de generare a radicalilor liberi în mediu graţie structurii chimice, iar pe de altă parte, prezenţa acestora are un efect toxic pentru hidrobionţi [28].

Participarea în Programul de Stat "Cercetări ştiinţifice şi de management ale calităţii apelor", conducătorul programului – academicianul Gheorghe Duca

Programul de Stat condus de academicianul Gheorghe Duca *„Cercetări ştiinţifice şi de management ale calităţii apelor",* care a demarat la 1 ianuarie 2009, a avut ca scop crearea bazei legislative, ştiinţifico-metodologice, cadastrale şi tehnologice pentru

valorificarea durabilă şi managementul resurselor acvatice, aprovizionarea cu apă potabilă, implementarea tehnologiilor moderne de tratare, epurare, reutilizare a apelor reziduale şi irigare [29-32].

Pe parcursul anilor 2009-2012 echipa de cercetători din cadrul LCȘ Chimie ecologică a realizat proiectul *Rolul afluenţilor asupra formării compoziţiei chimice a apelor fluviului Nistru şi Studiul calităţii apei izvoarelor/cişmelelor din bazinul Nistrului ca surse de alimentare cu apă şi pentru irigare* care a fost câștigat în cadrul Programului de Stat *"Cercetări ştiinţifice şi de management ale calităţii apelor",* sub conducerea academicianului Gheorghe Duca. La realizarea proiectului au participat G. Duca, dr. hab., prof. univ., acad., V. Gladchi, dr., conf. univ., N. Goreaceva, dr., cerc. șt. coord., E. Bunduchi, dr., conf. univ., L. Romanciuc, dr., cerce. șt. sup., Lis A., cerc. șt. Scopul principal al proiectului a constat în evaluarea gradului de influenţă al afluenţilor asupra maselor de apă ale Nistrului. Obiectele de studiu a fost prezentat de fluviul Nistru, precum și cei mai mari afluenţi de pe malul drept ale acestuia – Răut, Ichel, Bâc, Botna. Cercetările realizate au inclus observaţii, în câmp asupra debitului şi compoziţiei chimice a afluenţilor Nistrului, râurilor Răut, Ichel, Bâc şi Botna la gurile de vărsare, precum şi compoziţia chimică a apelor fluviului Nistru în amonte şi aval de afluenţi. În rezultatul realizării proiectului au fost evidenţiate următoarele rezultate.

Apele afluenţilor din dreapta Nistrului la gurile de vărsare pot fi caracterizate ca fiind cu mineralizare sporită şi duritate totală avansată. Valorile medii ale conţinutului ionilor principali au variat nesemnificativ de la 892 mg/L până la 1039 mg/L. Variaţiile conţinutului ionilor principali pe parcursul anilor au fost neînsemnate pentru toţi afluenţii, cu excepţia r. Botna, apele căruia aveau fluctuaţii considerabile ale mineralizării (Tab. 5). Apele r. Răut şi Ichel se caracterizau cu indexul hidrochimic corespunzător - C^{Mg}_{II} şi C^{Mg}_{III}. În apele r. Bâc dintre anioni, la fel, dominau ionii hidrogenocarbonaţi, iar cationii Na^{+}+K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} au fost prezenţi în cantităţi foarte apropiate [33]. Apele r. Botna au fost de clasa hidrogenocarbonaţilor şi clorurilor, grupa magneziului şi tipul III.

Tabelul 5

Conţinutul mediu al ionilor principali (Σi) şi duritatea totală ($D_{tot.}$) a apelor afluenţilor din dreapta Nistrului în perioada anilor 2009-2012

Afluent	$D_{tot.}$, *mmol/L*	*Ionii, mg/L*						*Σi, mg/L*
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	
Răut	10.9	67.8	91.5	76.9	486	171	88.6	982
Ichel	11.6	78	92.7	33.9	446	161	80.4	892
Bâc	8.3	87	48.3	118	426	147	107	934
Botna	11.9	74.6	100	101	368	144	251	1039

Pentru r. Răut, Ichel şi Botna a fost identificată o dependenţă liniară bine determinată dintre conţinutul ionilor hidrogenocarbonat şi conţinutul total al ionilor principali. În apele acestor afluenţi s-a observat o tendinţă vădită de creştere a concentraţiei ionilor Cl^-, SO_4^{2-}, ionilor metalelor alcaline (Na^++K^+) în cazul majorării mineralizării. Pentru apele r. Bâc nu a fost depistată nicio corelare.

Duritatea totală medie a apelor r. Răut, Ichel şi Botna constituia 11,0-11,9 mmol/L, iar a Bâcului - 8,3 mmol/L. Pentru cei trei afluenţi valorile durităţii sunt preponderent condiţionate de prezenţa sărurilor de magneziu, iar în cazul r. Bâc aportul sărurilor de calciu şi magneziu în duritatea totală a fost aproximativ egal.

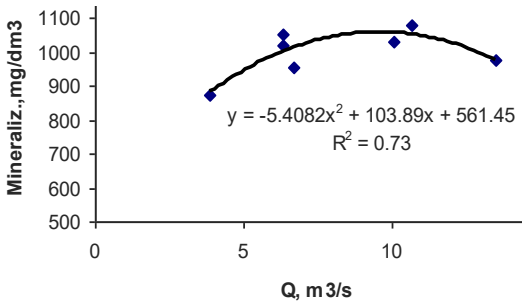


Fig. 2. Corelarea dintre valorile mineralizării şi debitul apei în r. Răut

Dinamica mineralizării apelor r. Răut, Ichel şi Bâc pe parcursul anului a fost asemănătoare şi devia nesemnificativ de la valorile medii anuale.În apele r. Botna conţinutul sumar al ionilor principali varia într-un diapazon mai larg.

Pentru apele r. Botna a fost înregistrată scăderea bruscă a valorilor mineralizării şi durităţii totale în cazurile apelor mari de pe Nistru şi pătrunderea acestora în gura de vărsare a afluentului.

Pentru apele r. Răut a fost depistată o corelare bună dintre mineralizarea şi debitul apei (Fig. 2), iar pentru r. Ichel şi Botna aceasta dependenţă are un grad de corelare slab.

Cercetările ce ţin de echilibrul acido-bazic al apelor şi capacitatea de tamponare ale acestora (după *Van-Slaic*) nu au indicat la pericolul de acidifiere. Pentru toate râurile cercetate este caracteristică stabilitatea relaţiei Alk > Acid, indicatorul capacităţii de tamponare nu a depăşit valorile alcalinităţii. Cu toate acestea, în probele de apă din r. Bâc s-a depistat un conţinut sporit al bioxidului de carbon, fapt ce indică la poluarea intensivă cu substanţele organice şi decurgerea cu viteze mari a proceselor de oxidare ale acestora. Conţinutul de CO_2 la gura de vărsare ale acestuia în Nistru varia între 4,9 şi 32,6 mg/L, media fiind de 12,13 mg/L. În acest râu valorile pH-lui apelor a fost permanent mai mici în comparaţie cu alţi afluenţi ai Nistrului (Tab.6).

Tabelul 6

Parametrii medii a echilibrului acido-bazic şi capacitatea de tamponare (β)a apelor

Locul	*pH*	*HCO_3^-*	*Acid*	*Alk.*	*β*	*pK*	*K* 10^7*	*CO_2*
		mmol-echiv/L						*mg/L*
Răut	8,4	8,33	0,21	8,33	0,44	6,88	1,54	3,48
Ichel	8,2	7,52	0,23	7,52	0,51	6,76	1,92	5,12
Bâc	7,8	7,18	0,61	7,18	0,91	6,56	3,24	12,13
Botna	8,4	6,15	0,16	6,15	0,36	7,18	0,83	2,18

Conţinutul de oxigen în apele afluenţilor studiaţi şi gradul de saturaţie a apelor cu oxigen (G.S.) pe parcursul perioadei de investigaţie a suferit variaţii esenţiale. Cea mai favorabilă situaţie a fost înregistrată la gura de vărsare a r. Răut, unde saturaţia cu oxigen a apelor s-a menţinut favorabilă, cu excepţia unei situaţii când acest parametru a coborât până la 61,7%.

În gurile de vărsare ale r. Ichel şi r. Botna regimul de oxigen a fost instabil, variind de la situaţiile cu deficit în oxigen (G.S. 45,4-69,6%) până la suprasaturaţie (G.S. 128-168%). La gura de vărsare a r. Bâc regimul de oxigen a fost nefavorabil pe toată perioada de monitorizare, gradul de saturaţie nu depăşea mai mult de 69%, iar deseori oxigenul dizolvat lipsea în apă.

Apele afluenţilor studiaţi în secţiunile de vărsare în Nistru sunt poluate considerabil cu substanţe organice şi biogene. Valorile medii ale substanţei organice (S.O.), care au fost determinate cu ajutorul indicatorului CCO_{Cr}, constituie 24,2 mg O/L în Răut, 29,0 mg O/L în Botna, 43,5 mg O/L în Ichel şi 40,2 mg O/L în Bâc. Valorile maxime au fost înregistrate în apele r. Ichel – 126,0 mg O/L.

Raportul dintre parametrii CCO_{Mn} şi CCO_{Cr} denotă că apele afluenţilor conţin între 18-24% substanţe humice. Pentru toţi afluenţi sunt caracteristice valori sporite ale parametrului CBO_5, care caracterizează substanţele organice biodegradabile [34]. Cele mai mari valori ale parametrului au fost înregistrate în apele r. Bâc, unde valorile CBO_5 variau între 5,0 şi 34,0 mgO_2/L (Tab.7). În medie, în apele r. Bâc ponderea substanţei organice proaspăt formate în totalitatea substanţelor organice constituie 41%. În apele r. Ichel această pondere este cea mai mică - 18%, iar în apele r. Răut şi r. Botna conţinutul substanţelor organice degradabile biochimic constituie respectiv 25% şi 28% (Tab.7).

Analiza rezultatelor determinărilor pentru apele din r. Răut a scos în evidenţă o corelare strânsă dintre parametrii CCO_{Cr} şi CCO_{Mn} (r=0,97) şi o corelare mai mică între parametrii CCO_{Cr} şi debitul apei în secţiunea de prelevare (r=0,77). Pentru apele r. Ichel au fost evidenţiate corelări dintre parametrii CCO_{Mn} şi debitul apelor (r=0,97) și CCO_{Cr} şi debitul apelor (r=0,91).

Tabelul 7

Conţinutul mediu a substanţelor organice în apele afluenţilor fl. Nistru

râu	CCO_{Cr}	CCO_{Mn}	CBO_5, mgO_2/L	$\frac{CBO_5}{CCO_{Cr}}$	$N\text{-}NH_4^+$	$N\text{-}NO_2^-$	$N\text{-}NO_3^-$	PO_4^{3-}
	mgO/L				*mg/L*			
Răut	24.2	5.1	4.4	0.3	0.5	0.04	2.7	2.6
Ichel	43.5	7.9	7.8	0.2	0.9	0.08	2.8	2.3
Bâc	40.2	8.4	16.0	0.4	12.5	0.06	2.2	9.1
Botna	29	7.0	7.1	0.3	0.3	0.07	2.2	2.1

Elementele biogene permanent au fost prezente în apele tuturor afluenţilor. În foarte rare cazuri în apele r. Botna lipsea azotul amoniacal şi ionii nitrit. Cel mai avansat grad de poluare a apelor cu azot amoniacal a fost înregistrat în gurile de vărsare ale r. Ichel şi Bâc, cu valorile medii corespunzătoare 0,91 $mgN\text{-}NH_4^+/L$ şi 12,54 mgN-

NH_4^+/L. Conţinutul minim al acestei forme a azotului în apele r. Bâc depăşeade 1,6 ori concentraţia limită admisibilă, iar valorile maximale depăşeau de 11,6 ori CLA. Apele afluenţilor Nistrului conţineau o cantitate mare de fosfaţi. Valorile medii ale acestui parametru au constituit: pentru apele r. Botna 2,12 mg/L, pentru r. Ichel – 2,39 mg/L, r. Răut 2,64 mg/L, r. Bâc – 9,15 mg/L. Pentru apele r. Ichel şi r. Răut a fost evidenţiată o corelare strânsă dintre conţinutul ionilor PO_4^{3-} şi debitul apelor (Q). În cazul r. Ichel relaţia corespunzătoare este: $[PO_4^{3-}]$, mg/L=12.25•Q–1.159; r=0,9. Pentru r. Răut: $[PO_4^{3-}]$, mg/L=0,383•Q+2,628; r=0,8.

După parametrii cinetici apele afluenţilor cercetaţi pot fi caracterizate ca fiind obiecte acvatice cu situaţia ecologică nefavorabilă, adică valoarea biologică de habitare a apelor pentru hidrobionţi era redusă (tab. 8). Starea redox a apelor din Răut, Ichel şi Bâc mai des era reducătoare, în probele de apă lipsea peroxidul de hidrogen şi se depistau substanţe cu proprietăţi reducătoare (DH_2). Valorile medii indică că cel mai înalt conţinut de substraturi peroxidazice a fost atestat în apele r. Ichel (1,53 μg/L), urmate de cele ale r. Bâc (1,30 μg/L), în apele r. Botna cantitatea a fost mai redusă (0,64 μg/L), iar cea mai mică cantitate a fost stabilită în apele r. Răut (0,11 μg/L). Menţionăm că, în perioada monitorizării, pentru apele r. Botna, pe data de 27.09.2010, a fost atestată starea superoxidantă, ceea ce semnala despre prezenţa în apele acestui afluent a unor cantităţi apreciabile de produse şi semiproduse ale ciclurilor tehnologice, adică despre un impact antropogen destul de agresiv. Stabilirea atât a stării oxidante, cât şi a celei reducătoare indică despre deprecierea considerabilă a stării ecologice a unui ecosistem acvatic.

Tabelul 8

Parametrii cinetici medii ai apelor afluenţilor Nistrului

râu	$[H_2O_2]$,μg/L	$[DH_2]$,μg/L	$OH_{hv}\cdot 10^{14}$,M	$OH_{bio}\cdot 10^{17}$, M	$\Sigma k_i\cdot[S_i]\cdot 10^{-5}$, s^{-1}
Răut	0,0	0,11	1,94	14,98	5,01
Ichel	0,0	1,53	2,15	4,54	4,38
Bâc	0,0	1,30	1,4	6,26	3,38
Botna	1,06	0,64	1,96	7,94	4,22

Analiza parametrului *capacitatea de inhibiţie,* $\Sigma k_i\cdot[S_i]$ ($5{,}01\cdot 10^{-5}$ s^{-1}), care caracterizează constanta efectivă de interacţiune a radicalilor OH cu substanţele de natura reducătoare, demonstrează că procesul de autopurificare cu radicali a avut un aport redus în procesul global de autopurificare a apelor r. Răut. Valorile medii ale capacităţii de inhibiţie a apelor râurilor Ichel ($4{,}38\cdot 10^{-5}$ s^{-1}) şi Botna ($4{,}22\cdot 10^{-5}$ s^{-1}) denotă că, în perioada monitorizată, conţinutul de substanţe care întrerup lanţul procesului de autopurificare radicalică a fost aproximativ acelaşi în apele ambelor râuri. Cu toate că concentraţia acestor substanţe în apele r. Bâc a fost mai redusă, totuşi cantitatea lor a fost suficientă pentru a diminua viteza procesului de autopurificare cu radicali ($3{,}38\cdot 10^{-5}$ s^{-1}).

Este necesar de menţionat că pentru toate râurile monitorizate a fost depistată tendinţa de dominare a agenţilor redox, formaţi în rezultatul reacţiilor fotochimice, în comparative cu formarea acestora pe calea biotică ($OH_{\lambda} > OH_{bio}$). Această situaţie denotă că condiţiile redox ale apelor nu au fost optime pentru dezvoltarea intensă a microorganismelor care elimină în mediul exterior produse ale activităţii vitale cu proprietăţi reducătoare puternice şi toxice.

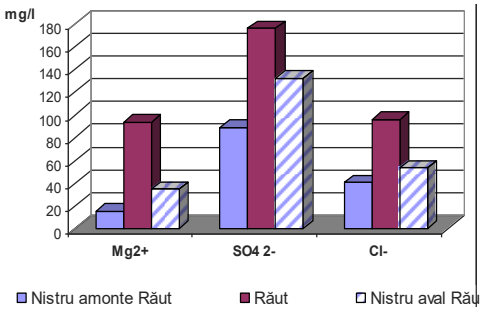


Fig. 3. Influenţa apelor r. Răut asupra conţinutului ionilor principali în fl. Nistru

Rezultatele obţinute denotă despre influenţa negativă a apelor afluenţilor asupra compoziţiei chimice şi a capacităţii de autopurificare chimică a apelor fl. Nistru. Cel mai evident impact negativ au manifestat apele din r. Răut şi Bâc. În apele Nistrului, în aval de gurile de vărsare ale acestor afluenţi se depistează majorarea conţinutului ionilor principali, ce determină mineralizarea apelor (Mg^{2+}, Na^{+} + K^{+}, SO_4^{2-}, Cl^{-}) şi valorile durităţii totale a apelor, în medie cu 41% în cazul Răutului şi 26% în cazul r. Bâc (fig. 3). Apele r. Răut şi Bâc contribuie la majorarea poluării apelor Nistrului cu fosfaţi, compuşi ai azotului, substanţe organice biodegradabile (după parametrul CBO_5). În aval de vărsare a r. Răut, r. Ichel şi r. Botna în apele Nistrului cresc valorile oxidabilităţii bicromatice (fig. 4-5).

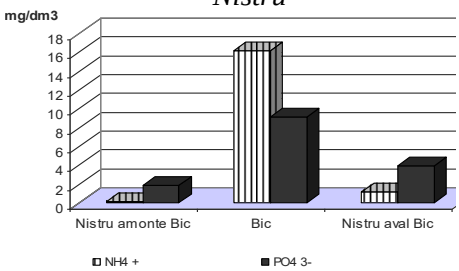


Fig. 4. Influenţa r. Bâc asupra conţinutului substanţelor biogene în apele Nistrului

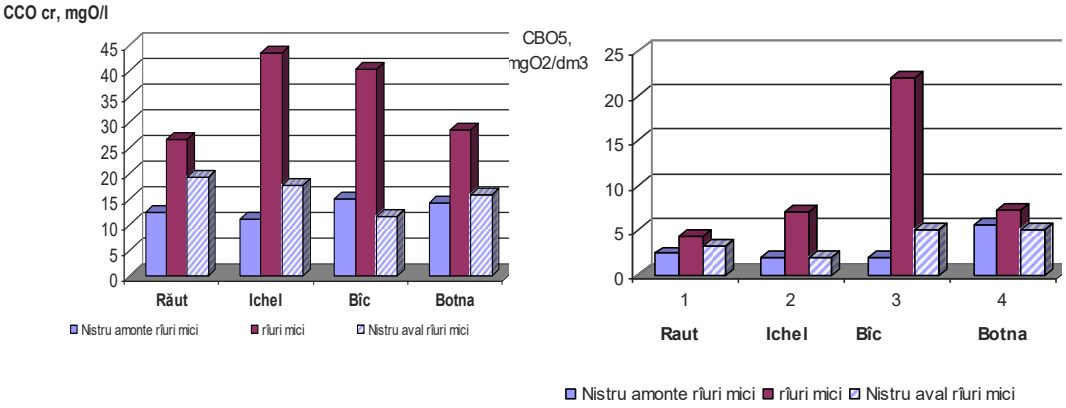


Fig. 5. Impactul afluenţilor asupra conţinutului substanţelor organice în apele Nistrului

Influenţa esenţială a râurilor mici asupra compoziţiei chimice a apelor Nistrului este demonstrată de fluxurile diurne ale unor substanţe chimice ce pătrund cu apele r. Răut (tab. 9).

Deversarea apelor poluate din afluenţi în Nistru contribuie la diminuarea intensităţii proceselor de autopurificare chimică a apelor fluviului, dominanţa reducătorilor de tip peroxidazic, diminuarea conţinutului radicalilor OH şi creşterea capacităţii de inhibiţie a apelor faţă de desfăşurarea proceselor cu participarea acestor particule active.

Tabelul 9

Valorile medii diurne ale fluxului de substanţe ce pătrund în Nistru cu apele r. Răut pe parcursul anilor 2009-2010, în t/zi

Anul	Q, m^3/s	Σi	SO_4^{2-}	Cl^-	C_{org}	$N\text{-}NO_3^-$	$N\text{-}NH_4^+$	PO_4^{3-}
2009	8.41	752.4	129.1	69.59	8.66	1.65	0.464	1.065
2010	10.14	848.6	144.8	68.30	5.88	1.44	0.760	4.560

Aşadar, cercetările realizate au demonstrat că afluenţii Nistrului pot fi consideraţi factori de risc pentru fluviu şi cercetările în acest domeniu trebuie continuate pentru a analiza totalitatea factorilor ce vor contribui la ameliorarea situaţiei create.

Râurile Răut şi r. Bâc contribuie esenţial la schimbarea compoziţiei chimice a fluviului Nistru. Se observă creşterea valorilor mineralizării totale şi a duritătii apelor din Nistru în aval de afluenţi; în perioada de vară apele r. Răut şi Bâc nu corespund cerinţelor, prevăzute de *Regulament Igienic. Protecţia bazinelor de apă contra poluării;* poluarea avansată a r. Bâc cu substanţe biogene ($N\text{-}NH_3$, $N\text{-}NO_2^-$ şi PO_4^{3-}) contribuie esenţial la perturbarea biocenozelor acvatice, diminuarea conţinutului de oxigen dizolvat şi la dereglarea proceselor de autopurificare chimică a apelor din Bâc şi Nistru; în perioada de vară-toamnă se înregistrează colorarea în brun a apelor r. Bâc şi prezenţa mirosului pronunţat al apei, ceea ce contribuie la "moartea" acestuia.

Influenţa râurilor Ichel şi Botna asupra calităţii apelor Nistrului este nesemnificativă, ceea ce poate fi explicat prin faptul că Ichel are un debit neesenţial care nu provoacă schimbări importante în compoziţia chimică a Nistrului, iar cursul r. Botna este puternic reglat şi la vărsarea afluentului în Nistru este construit un baraj care, practic stopează pătrunderea apelor din Botna în fluviu. Ambele râuri se caracterizează prin mineralizare avansată şi conţinut sporit al diferitor forme de elemente biogene, ceea ce denotă un grad de poluare antropogen pronunţat [35].

Activitatea LCŞ Chimie ecologică în perioada anilor 2011-2014

În anii 2011-2014 sub conducerea academicianului Gh. Duca la departamentul Chimie industrială și ecologică în cadrul celor două laboratoare științifice s-a realizat proiectul instituțional *Studiul proceselor ecochimice şi elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant.* Scopul proiectului pentru membrii echipei din laboratorul *Chimie ecologică* a constituit cercetarea proceselor abiotice de transformare a poluanţilor în mediul acvatic.

Pentru realizarea scopului au fost alese grupuri de poluanți de diferit tip – pesticide (deltametrina), componente ale deșeurilor agricole (furfuralul) și coloranți (albastru aprins direct (AAD), roșu aprins direct (RAD)).

Deltametrina face parte din clasa piretroidelor sintetice. Aceste pesticide se caracterizează printr-o toxicitate foarte înaltă pentru hidrobionți, dar, totodată sunt foarte uşor degradabile în mediul natural. Principalele procese de transformare a pesticidului ce contribuie la diminuarea toxicităţii sunt hidroliza, oxidarea şi fotoliza. În prezenţa luminii solare deltametrina se supune în primele 1,5-2,5 ore izomerizării [36]. Sterioizomerii pesticidului acţionează direct asupra toxicităţii pe care o posedă. Se cunoaște că structura iniţială a pesticidului, *izomerul 1* (cis-1R, 3R) se transformă în timpul iradierii în *izomerul 2* (cis-1S, 3S), *izomerul 3* (trans- 1R, 3S), iar în final în *izomerul 4* (trans - 1S, 3R) (fig. 6).

Toxicitatea izomerilor scade de la *izomerul 1* spre *izomerul 4*, astfel, ultimul fiind cel mai puţin toxic pentru organismele acvatice.

Din cauza că acest pesticid are un efect toxic major asupra florei şi faunei, îndeosebi asupra peştilor, este foarte important de a studia eficacitatea autopurificării mediului acvatic în cazul poluării cu acesta.

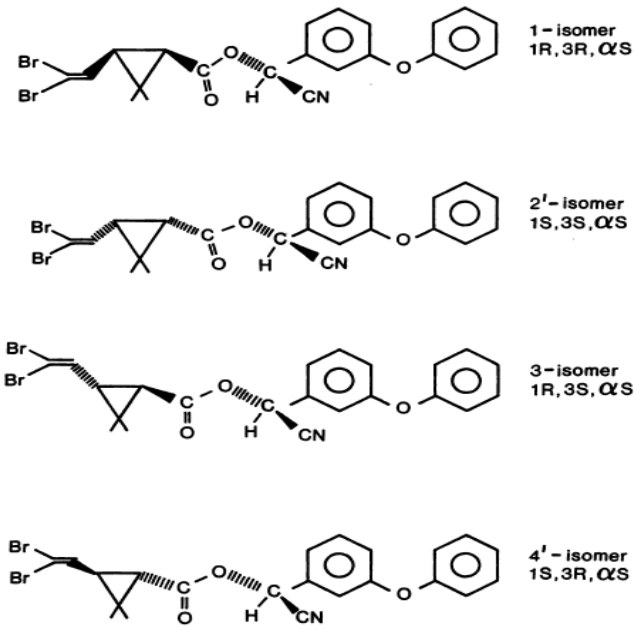


Fig. 6. Izomerii deltamethrinei [37]

Pentru a demonstra rolul deltametrinei în procesele de autopurificare fotochimică a apelor, a fost determinată capacitatea de inhibiție ($\Sigma k_i S_i$) a sistemelor model supuse iradierii și concentrația staționară de radicali OH în ele (fig. 7). Datele obținute denotă despre micșorarea esențială a capacității de inhibiție a mediului cu creșterea conținutului de pesticid în sistemele modelate, starea mediului acvatic se schimbă de la poluată până la normală. Micșorarea capacității de inhibiție a sistemului confirmă faptul că pesticidul partcipă la autopurificarea mediului acvatic și la interacţiunea lui cu radicalii OH are loc formarea unor noi radicali liberi activi care duc la decolorarea PNDMA-ului. Așadar, numărul „capacanelor" de radicali în sistemele model iradiate se majorează odată cu creşterea concentraţiei de deltamethrină. Ca rezultat, creșterea concentrației staționare al radicalilor OH, de la ordinul 10^{-17}M până la 10^{-15}M, favorizează desfășurarea proceselor de autopurificare chimică a mediului acvatic pe cale radicalică [38].

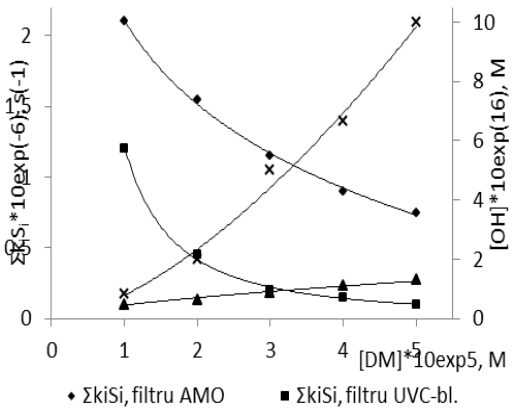


Fig. 7. Variaţia capacităţii de inhibiţie și a concentrației radicalilor OH la iradierea cu simulatorul de Soare funcție de concentrația deltametrinei în sistemele modelate

Generalizând, se poate de constatat următoarele. Deltametrina se supune fotolizei directe cu o viteză foarte mică, ceea ce nu este favorabil în realizarea proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic prin fotoliza directă. Important este că pesticidul are un rol duabil în ecosistemele acvatice. Pe de o parte, el este toxic pentru hidrobionți și reprezintă un factor de risc pentru biota mediului acvatic din cauza acumulării în organismele vii și perturbării proceselor biochimice. Pe de altă parte, deltametrina are rol pozitiv în realizarea proceselor ecochimice de autopurificare pe calea fotochimică și cu participarea radicalilor liberi, deoarece în rezultatul acestor procese, la degradarea pesticidului se formează cantități suplimentare de radicali liberi care contribuie la desfășurarea mai efectivă a proceselor nominalizate.

În ceea ce privește participarea furfuralului în procese ecochimice, se poate de menționat următoarele. Furfuralul nu se supune fotolizei directe și fotolizei induse, sau aceste procese sunt foarte lente, ceea ce înseamnă că moleculele de furfuralul au o stabilitate chimică foarte mare. Pentru sistemul *Furfural – PNDMA – H_2O_2 – hυ* s-a demonstrat că apele ce conțin furfural cu concentrație de ordinul 10^{-4} M, sunt foarte poluate, deoarece valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^7 s^{-1}, iar concentrația radicalilor OH - 10^{-19} M, ceea ce este caracteristic apelor foarte poluate. Prezența concomitentă a furfuralului și a ionilor de cupru este mai avantajoasă pentru desfășurarea proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic, deoarece în acest caz capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH au valorile mai

favorabile. S-a ajuns la concluzia că furfuralul este un poluant foarte persistent și influențează negativ asupra proceselor de autoepurare radicalică a apelor naturale.

Colorantul *Albastru Activ Direct* (AAD), care se folosește în industria textilă, se supune fotolizei directe, dar cu o viteză foarte mică, de ordinul 10^{-9} M/s. S-a confirmat că prezența peroxidului de hidrogen care în urma iradierii generează radicalii OH favorizează distrucția colorantului și el se supune fotolizei induse. Pentru sistemul *AAD–H_2O_2–hυ* au fost determinate ordinul de reacție, viteza, constanta și timpul de înjumătățire, care au permis a afirma că fotoliza indusă acestuia decurge foarte lent ($\tau_{1/2}$=9 ore 57 min.). Pentru sistemul *AAD–H_2O_2–Cu^{2+}–hυ* au fost stabilite ordinul de reacție, viteza, constanta și timpul de înjumătățire, care au permis să deducem că ionii de cupru (II) intensifică procesul de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice, timpul de înjumătățire fiind de 44 s. Comparația sistemelor *AAD–H_2O_2* și *AAD–H_2O_2–Cu^{2+}* demonstrează că în prezența ionilor de Cu^{2+} constanta efectivă a procesului este mai mare cu 3 ordine, iar timpul de înjumătățire se micșorează de cca 800 de ori (tabelul 10).

Tabelul 10

Comparația valorilor costantelor efective și a timpurilor de înjumătățire la fotoliza colorantului Albastru Activ Direct (AAD)

	AAD–H_2O_2	AAD–H_2O_2–Cu^{2+}
k, s^{-1}	$2\cdot10^{-5}$	$1,57\cdot10^{-2}$
τ	9 h 37 min	44 s

În cazul fotolizei directe a colorantului se distrug legăturile NN, astfel are loc diminuarea concentrației AAD în mediu acvatic, ceea ce reprezintă un proces favorabil în autopurificarea fotochimică a apelor. Participarea în proces a ionilor de Cu^{2+} este deasemenea un fapt pozitiv, deoarece aceștia generează radicali OH suplimentari, iar oxidarea colorantului are loc foarte rapid cu un timp de înjumătățire foarte mic.

Așadar, prezența în bazinele acvatice a cantităților mici de colorant este inofensivă pentru mediul acvatic, deoarece în bazinele naturale sunt prezenți atât echivalenți necesari procesului de oxidare, cât și iradierea solară, factori care influențează nemijlocit procesul de distrugere a particulelor de colorant în mediul acvatic.

În ceea ce privește comportamentul altui colorant, *Roșu Aprins Direct* (RAD), s-a costatat că acesta este instabil, se supune proceselor fotochimice, astfel ușor poate fi înlăturat din apele naturale. În acest caz se distrug legăturile grupării azo- din componența acestuia, care asigură absorbția colorantului în domeniul vizibil, și prin aceasta are loc diminuarea concentrației colorantului AAD în mediul acvatic, ceea ce reprezintă un proces favorabil în autopurificarea fotochimică a apelor.

Peroxidul de hidrogen contribuie la formarea radicalilor liberi, care prin interacțiunea cu molecula de RAD duc la distrucția acestuia. În acest caz de fotoliză indusă constanta efectivă este semnificativă, are valorile de ordinul 10^{-3} s^{-1}, iar timpul de înjumătățire a substratului constituie 1 min 24 s, ceea ce denotă faptul că colorantul AAD se distruge rapid, fenomen benefic în realizarea procesului de autopurificare fotochimică a bazinelor acvatice. În prezența ionilor de cupru (II), care joacă rolul de catalizator efectiv în procese fotochimice, are loc creșterea valorii constantei efective a

fotolizei și micșorarea timpului de înjumătățire a poluantului până la 44 s. În condițiile mediului ambiant RAD se va transforma mai efectiv prin procese de fotoliză indirectă, decât prin fotoliză directă. Timpul de înjumătățire relativ mic denotă faptul că RAD are un grad de persistență mic în mediul acvatic.

Proiect instituțional "Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanţi greu biodegradabili şi compoziţia, autopurificarea chimică, posibilităţi de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos" (anii 2015-2019)

Pentru realizarea proiectului echipa LCȘ a formulat obiectivul de bază care a constat în monitorizarea și studiul compoziției chimice, proceselor de poluare și autopurificare a apelor din bazinul fluviului Nistru. Pentru a realiza acest obiectiv, pe parcursul anilor 2015-2019, a fost monitorizată porțiunea fluviului de la amonte de vărsare în el a r. Răut (priza de captare – aval barajului de la Dubăsari) – aval de vărsare în Nistru a r. Botna (s. Chițcani). Pentru a evalua impactul afluenților asupra compoziției chimice a apelor din fluviul Nistru, au fost prelevate probe din secțiunile de vărsare a r. Răut și r. Ichel în fluviu. La fel, a fost monitorizată starea apelor din două bazine de acumulare din bazinul hidrografic al Nistrului – lacul Ghidighici, format pe r. Bâc, și lacul Dănceni, format pe r. Șnovăț, ambii fiind afluenții Nistrului. În total, pentru realizare proiectului, au fost alese 7 prize de captare, după cum urmează:

- priza nr. 1. – Nistru, barajul de la Dubăsari, amonte de vărsare a r. Răut;
- priza nr. 2. – Răut, gura de vărsare în Nistru, s. Ustia;
- priza nr. 3. – Nistru, or. Criuleni, aval de vărsare a r. Răut, amonte de vărsare a r. Ichel;
- priza nr. 4. – Ichel, regiunea de vărsare în Nistru;
- priza nr. 5. – Nistru, Vadul lui Vodă, aval de vărsare a r. Ichel;
- priza nr. 6. – lacul Ghidighici, regiunea lângă baraj;
- priza nr. 7. – lacul Dănceni.

Pe parcursul realizării proiectului anual au fost organizate a câte 4-6 expediţii sezoniere cu prelevarea probelor din obiectele nominalizate, efectuarea determinărilor hidrochimice clasice în câmp, conservarea probelor şi apoi analiza acestora în laborator. În condiţiile de teren au fost determinate dinamica diurnă a valorilor temperaturii, pH-lui, Eh-lui, schimbării conţinutului de oxigen dizolvat şi a peroxidului de hidrogen. În perioadele expedițiilor au fost determinate dinamicile conţinutului peroxidului de hidrogen, a substanţelor reducătoare (tiolice) şi variaţiile rH-lui.

Priza de captare - Nistru, amonte r. Răut (avalul barajului Dubăsari)

Conținutul ionilor principali ai apelor a fost determinat de masele de apă ce pătrundeau din rezervorul de acumulare de la Dubăsari. În apele Nistrului, în această priză de captare, a fost observat un conținut ionic instabil, care se manifestă prin diapazonul mare de variație a mineralizării apelor (284-1011 mg/L), schimbarea tipurilor de cationi și anioni dominanți, instabilitatea indexului hidrochimic al apelor. Se evidențiază fenomenul când în cca 20% de cazuri apele se caracterizează ca fiind ape clorice, grupa sodiului și potasiului. Mineralizarea și duritatea totală a apelor au un

trend spre micșorare pe parcursul anilor de investigare. În general, apele Nistrului în această priză de captare se caracterizează ca fiind din clasa apelor hidrogenocarbonate, grupa calciului, de tipul II, în care conținutul echivalent al ionilor de hidrogenocarbonați, carbonați și sulfați este mai mare decât duritatea totală [39]. Pe parcursul cercetărilor a fost depistată o corelare foarte înaltă dintre conținutul ionilor de sodiu și potasiu și mineralizarea apelor (*r=0,97*) și dintre conținutul de cloruri și mineralizare (*r=0,89*), corelație înaltă dintre conținutul de hidrogenocarbonați și mineralizarea (*r=0,77*), duritatea totală și conținutul ionilor de Ca^{2+} (*r=0,77*). La fel, a fost depistată o corelare rezonabilă dintre valorile durității totale și a mineralizării apelor (*r=0,63*).

Parametrii de calitate ai apelor nistrene, așa ca: conţinutul oxigenului dizolvat şi gradul de saturaţie a apelor cu el, conţinutul diferitor forme ale elementelor biogene şi a substanţelor organice au fost în dinamica sezonieră şi multianuală. Analiza rezultatelor denotă că în aceasta priză de captare regimul de oxigen, în general, este favorabil pentru funcționarea ecosistemelor, gradul de saturație mediu multianual fiind de 79%, ceea ce corespunde apelor cu clasa de calitate III – apele moderat poluate din cauza activităților umane. Conținutul substanțelor organice biodegradabile, depistate cu aplicarea parametrului CBO_5, a variat între 0,3 mg O_2/L (clasa I de calitate – foarte bună) până la 7,1 mg O_2/L, ceea ce corespunde apelor din clasa a V-a, foarte poluate. Cantitatea medie multianuală a substanțelor organice biodegradabile este de 3,1 mg O_2/L și atribuie apele clasei a II-a, de calitate bună [40].

Prezența în apă a substanțelor organice bionedegradabile a fost detectată prin indicii CCO_{Mn} (mai puțin stabile) și CCO_{Cr} (mai stabile, deseori xenobiotice). Conform acestor date, în perioada monitorizării, apele din aceasta priză au fost de clasa a II-a, de calitate bună. Totuși, analiza rezultatelor demonstrează tendința de creștere a conținutului substanțelor organice greu degradabile, ceea ce indică la sporirea impactului antropogen asupra râului pe parcursul anilor de studiu.

Analiza valorilor sezoniere medii ale diferitor forme ale elementelor biogene demonstrează că azotul mineral a fost prezentat preponderent prin ionii de nitrat, conținutul cărora a fost maximal primăvara, iar apoi, antrenat în procese metabolice, a tins spre micșorare. În general, după conținutul azotului de nitrat și azotului de nitrit apele pot fi atribuite clasei de calitate I (foarte bună), iar după conținutul de azot de amoniu – clasei a II-a de calitate (bună).

Tabelul 11

Valorile medii sezoniere ale diferitor forme ale elementelor biogene în apele Nistrului la priza de căptare Dubăsari, amonte de vărsare a r. Răut

Anotimp	*$N\text{-}NO_3^-$ mg/L*	*$N\text{-}NO_2^-$ mg/L*	*$N\text{-}NH_4^+$ mg/L*	*$\sum N_{min}$, mg/L*	*PO_4^{3-} mg/L*	*P_{min}, mg/L*	*N_{min}/P_{min}*
Primavara	2,4	0,005	0,13	2,579	0,32	0,10	40,1
Vara	2,2	0,005	0,12	2,298	0,36	0,12	29,6
Toamna	2,0	0,004	0,12	2,159	0,35	0,11	29,6

Conținutul fosfaților nu variază esențial, dar concentrația acestor ioni are valori sporite și apele Nistrului după acest parametru pot fi caracterizate fiind din clasa de calitate a IV-a – apele poluate.

Priza de captare – r. Răut, 500 m până la varsare în Nistru

În perioada monitorizării în apele Răutului la gura de vărsare a acestuia în Nistru (s. Ustia) se înregistrau cantități sporite de ioni principali, care au determinat duritatea totală și mineralizarea apelor. Conținutul ionilor principali varia în diapazon larg, concomitent cu schimbările pH-ului apelor de la 7,9 până la 9,8. În perioada de cercetare apele Răutului pot fi caracterizate ca fiind puternic mineralizate, cu duritatea excesivă și pH-ul alcalin. Valoarea medie a pH-ului a constituit 8,8 și a variat în diapazonul 7,9-9,8. Mineralizarea medie a apelor a constituit 1691 mg/L și a variat în limitele de la 737mg/L până la 3433 mg/L. Este important de subliniat faptul că apele din acest afluent al Nistrului au pH-ul alcalin. Caracterul sodic al apelor Răutului a fost confirmat și prin prezența ionilor de carbonat – în 78% din probe investigate au fost determinați astfel de ioni, iar conținutul mediu al acestora a constituit 17,8 mg/L. Apele în cele mai dese cazuri pot fi atribuite la clasa apelor sulfatice, sulfato-clorice, din grupa sodiului și tipul I sau II. În perioada de cercetare în apele Răutului a fost depistată o corelare liniară dintre conținutul ionilor principali și mineralizare. Cel mai mare coeficient de corelare în acest sens a fost înregistrat între conținuturile cationilor monovalenți și mineralizare (*r=0,98*) și între conținutul sulfaților și mineralizare (*r=0,93*).

Regimul de oxigen în apele r. Răut pe parcursul cercetărilor a fost nefavorabil și a suferit fluctuații esențiale de la 20% GS în luna iunie a anului 2016 (apele din clasa a V – apele puternic poluate, cod roșu) până la 111% GS în luna aprilie a anului 2015 (apele din clasa I – ape pure, cod verde). În medie gradul de saturație al apelor cu oxigen pe parcursul anilor a constituit cca 64%, ceea ce caracterizează apele râului ca fiind din clasa a III-a – ape moderat poluate. În cca 50% cazuri gradul de saturație al apelor cu oxigen este sub 70%. În apele Răutului conținutul substanțelor organice biodegradabile, depistate prin parametrul CBO_5, au variat în limitele 0,6 mg O_2/L (clasa de calitate I – ape pure, cod verde) – 8,0 mg O_2/L (clasa de calitate V – ape puternic poluate, cod roșu), valoarea medie fiind de 3,7 mg O_2/L (clasa de calitate II). În 60% din probele analizate parametrul CBO_5 depășea valoarea admisibilă pentru ecosistemele acvatice (3,0 mg O_2/L). Acest fapt denotă o poluare avansată a apelor cu substanțele organice biodegradabile, care în mare parte provin din deversările de apele menajere netratate, aruncarea gunoiului menajer pe malurile râului etc. Conținutul unor astfel de substanțe în totalul substanțelor organice a constituit în medie cca 14%. În ceea ce privește conținutul substanțelor organice greu degradabile, depistate cu ajutorul parametrului $CCO_{Cr,}$ rezultatele demonstrează că toate probele de apă conțineau cantități sporite de astfel de substanțe și în toate cazurile apele de la gura de vărsare a r. Răut, pe parcursul cercetărilor, se atribuiau apelor din clasa a V-a de calitate – ape puternic poluate, cod roșu. Acest fapt reprezintă un pericol vădit nu numai pentru ecosistemul râului, dar și pentru ecosistemul Nistrului, în care se revarsă.

În ceea ce privește conținutul elementelor biogene se poate de constatat că formele minerale ale azotului şi ale fosforului au fost permanent prezente în apele Răutului. Conţinutul sumar al azotului mineral a constituit 2,8 mg N/L, iar a fosforului – 0,6 mg P/L.

Priza de captare - Nistru, aval r. Răut

În aval de vărsare a apelor afluentului Răut, compoziția chimică a apelor Nistrului poate fi caracterizată ca una instabilă, cu un diapazon larg al valorilor ale parametrilor hidrochimici. În general, pentru această priză de captare sunt valabile aceleași tendințe multianuale și sezoniere de schimbare a mineralizării și durității totale a apelor, ca și în amonte de Răut. Cu toate acestea, au fost identificate și schimbări esențiale în formarea compoziției chimice a apelor. Indexul hidrochimic al apelor indică schimbarea anionului și cationului dominant în componența apelor. Numai 55% din probe aparțin clasei apelor hidrogenocarbonate – tipice pentru apele cu mineralizarea medie și pentru Nistru în general. În același timp, peste 40% din probe indica fenomenul apariției în calitate de anion principal a ionilor sulfat cloruri, sau concurența ale acestora cu anionii dominanți tradiționali – cei de HCO_3^-. La fel, în cca 20% de probe în calitate de cationii dominanți, care determină grupa apelor, au fost identificați ionii de Na^+ și K^+, ceea ce nu este caracteristic pentru apele Nistrului. Pentru aceasta priză de captare a fost identificată o corelație înaltă dintre conținutul ionilor de hidrogenocarbonați și mineralizare (*r=0,84*) și conținutul de cloruri și mineralizare (*r=0,77*). O corelație rezonabilă s-a depistat dintre conținutul ionilor principali și duritatea totală a apelor și dintre conținutul de hidrogenocarbonați și duritate (*r=0,71).*

Duritatea totală a apelor Nistrului crește cu cca 13% după vărsarea în el a Răutului, ceea ce confirmă influența negativă a afluentului asupra râului principal. Aceeași tendință se observă și pentru valorile medii anuale ale mineralizării apelor, care crește cu cca 40% în comparație cu priza de captare de pe Nistru în amonte de Răut. În afară de aceasta, pe parcursul perioadei de monitorizare se observă modificarea raportului dintre conținutul echivalent al ionilor principali în Nistru după vărsarea în el a r. Răut. Cu alte cuvinte, în apele Nistrului, după vărsare în el a r. Raut, se înregistrează creșterea de 2,6 ori a ponderii clorurilor, de 1,6 ori a cationilor monovalenți, pe contul micșorării mai evidente a ponderii ionilor de Ca^{2+} (cu 25%) și a hidrogenocarbonaților (cu 22%). Acest fenomen poate fi explicat prin pătrunderea în Nistru a apelor poluate cu deșeuri și ape menajere și comunale netratate sau slab tratate.

Datele obținute confirmă influența negativă a râului Răut asupra compoziției chimice și a gradului de poluare a apelor Nistrului cu diverse substanțe organice biodegradabile și persistente.

Tabelul 12

Regimul de oxigen și poluarea râului Nistru cu substanțe organice

	OD, mgO_2/L	*GS, %*	*CBO_5, mgO_2/L*	*CCO_{Cr}, mgO/L*
Nistru amonte Răut	8,4	79	3,1	12,8
Răut	7,5	73	3,3	17,3
Nistru aval Răut	7,6	74	3,4	17,4

Așadar, apele Răutului au contribuit la micșorarea gradului de saturație a apelor Nistrului cu 6% în aval de vărsare în el a afluentului și la creșterea cu 10% a conținutul substanțelor organice biodegradabile. Este alarmantă creșterea cu 36% a substanțelor organice persistente în Nistru după vărsarea în el a Răutului. Acest fapt denotă un grad avansat de poluare antropogenă a fluviului principal din partea afluentului său. Toate acestea confirmă faptul că Răutul poluează apele Nistrului nu numai cu substanțe organice biodegradabile, provenite din apele menajere și de canalizare netratate, dar și cu substanțe persistente, xenobiotice mediului acvatic, care contribuie la diminuarea calității apelor

Priza de captare – r. Ichel, 500 m până la varsare în Nistru

Pe parcursul monitoringului au fost stabilite concentraţii avansate ale ionilor principali cu formarea apelor dure, puternic mineralizate. În 80% de probe în apă au fost depistați carbonații, ceea ce le atribuie grupei apelor sodice, ca și în cazul apelor din Ichel, salinitatea medie a apelor în perioada de investigare a constituit 1380 mg/L. Aceste rezultate denotă faptul că în afară de precipitațiile atmosferice, o sursă importantă de alimentare a râului o constituie și deversările antropogene necontrolate.

În ceea ce privește indexul hidrochimic al apelor, în medie, pe perioada de cercetare, acesta a fost din clasa apelor hidrogenocarbonatice şi sulfatice, din grupa sodiului sau şi a magneziului, de tipul II sau I. Pentru această priză de captare au fost depistate mai multe corelații dintre conținutul ionilor principali, duritate și mineralizare, cele mai bune fiind interdependențele dintre conținutul cationilor monovalenți și mineralizare (*r=0,94*) și conținutul de sulfați și mineralizare (*r=0,93*).

În perioada realizării proiectului conținutul oxigenului dizolvat a variat de la 28% GS (clasa a V – apele foarte poluate, cod roșu) până la 190% GS (clasa I – ape pure, cod albastru), media fiind de cca 76% GS, ceea ce corespunde clasei a III-a – apele moderat poluate (cod galben).

Apele r. Ichel se caracterizau prin conținutul avansat de substanțe biodegradabile și cele greu degradabile. Conținutul mediu al substanțelor organice biodegradabile a constituit 5,6 mg O_2/L, ceea ce corespunde clasei a III-a a apelor. Numai în 15% de probe analizate conținutul substanțelor organice biodegradabile nu depășea valorile admisibile (3 mg O_2/L); în peste 40% de probe conținutul acestora a fost mai mult de 2 ori mai mare decât limita admisibilă. Ponderea medie a acestor substanțe constituie 23% din totalitatea substanțelor organice, depistate prin parametrul CCO_{Cr}. Acest fapt denotă o poluare antropogenă intensă a râului cu deșeuri și ape menajere, resturi animale și alte organisme moarte aflate în proces de putrefacție.

Conținutul mediu al substanțelor organice greu degradabile, în perioada de cercetare constituie 26,7 mg O/L, ceea ce corespunde apelor din clasa a III-a de calitate. În cca 30% de probe parametrul CCO_{Cr} a depășit valoarea limită admisibilă (30 mg O/L).

Pentru apele r. Ichel este caracteristic conținutul sporit al ionilor de amoniu, valoarea medie fiind de 3,37 mg $N\text{-}NH_4^+$/L, ceea ce aproape de 7 ori depășește valoarea limită admisibilă pentru ecosistemele acvatice (0,5 mg $N\text{-}NH_4^+$/L). După conținutul

mediu al ionilor de amoniu apele r. Ichel pe toată perioada de monitorizare se atribuie clasei a V-a – ape puternic poluate (cod roșu). Acest fenomen reprezintă un pericol real pentru poluarea apelor nu numai a r. Ichel, dar și a Nistrului. La fel, prezența excesivă a ionilor de amoniu indică la poluarea permanentă a apelor cu deșeuri menajere, ape menajere netratate, substanțe organice în putrefacție etc. Acest fapt perturbează procesele de autopurificare a apelor, contribuie la acumularea elementelor nutritive în apă și eutrofizarea acestora, duce la scăderea conținutului de oxigen dizolvat în apă. Analiza conținutului ionilor fosfat în apă denotă că acestea fac parte din categoria apelor eutrofe ceea ce contribuie la degradarea ecosistemului studiat. Așadar, conținutul diverselor forme ale elementelor biogene în apele r. Ichel reprezintă un factor de risc sporit pentru râul Nistru, în care se revarsă.

Priza de căptare – Nistru, Vadul lui Vodă

Acest punct de prelevare a probelor se află după vărsarea în Nistru a afluentului Ichel. În perioada de raportare, ca și în alte prize de captare, în acest punct a fost observată o variație largă în conținutul ionilor principali și a indexului apelor. Mineralizarea medie a apelor în această priză constituia 461 mg/L, cu variațiile între 279 mg/L și 1044 mg/L. Analiza ponderii ionilor în conținutul mineralizării denotă că pe parcursul observațiilor apele au fost preponderent din clasa apelor hidrogenocarbonate, din grupa calciului și a sodiului, de tipul II, ceea ce este caracteristic pentru acest tip de râuri. În aceasta priză de captare a fost depistată o corelare foarte înaltă dintre mineralizare și conținutul ionilor monovalenți ($r=0,98$), corelație înaltă dintre conținutul clorurilor și mineralizare ($r=0,85$); o corelare rezonabilă (medie) dintre mineralizare și conținutul ionilor de hidrogenocarbonat ($r=0,75$).

Regimul de oxigen al apelor Nistrului în această priză de captare poate fi caracterizat ca unul instabil, cu fluctuații semnificative ale gradului de saturație de la 22% la 130%, valoarea medie multianuală fiind de 70% (clasa a III-a de calitate). De menționat că în 40% din probe s-a atestat un conținut scăzut de oxigen și un grad de saturație al apelor mai mic de 60%.

Conținutul mediu al substanțelor organice biodegradabile în apă, determinate cu ajutorul paramentrului CBO_5 demonstrează eficiența proceselor de autopurificare biochimică a apelor, deoarece ele pot fi atribuite clasei de calitate I – ape de suprafață de calitate foarte bună. În apele Nistrene în această priză sunt prezenți cantități considerabile de substanțe organice persistente determinate prin parametrul CCO_{Mn}. Raportul CCO_{Mn}/CCO_{Cr} indică la faptul că substanțele organice de natura humică reprezintă numai o treime din totalul substanțelor organice persistente, celelalte două treimi fiind prezentate de substanțe organice xenobiotice ce pătrund în apele râului în rezultatul activităților antropogene. Acest lucru este confirmat și de valoarea medie a raportului CBO_5/CCO_{Cr}, care indică că aproape 85% din substanțele organice în apele Nistrului sunt bionedegradabile, ceea ce contribuie la diminuarea calității apelor în calitate de mediu de viață pentru hidrobionți [41, 42].

Conținutul mediu al diverselor forme minerale ale azotului în apă nu prezintă un factor de risc pentru ecosistemul acvatic și acestea sunt de clasa I de calitate. Totuși, în cca 40% din probe colectate conținutul azotului de amoniu a fost mai mare și corespundea clasei de calitate a II-a. Acest fapt poate fi argumentat prin poluarea râului cu ape menajere netratate sau prezența animalelor pe pășunile de lângă malurile râului. Apele conțin cantități semnificative de fosfați, valorile medii corespunzând clasei a III-a de calitate, faptul care poate să contribuie la creșterea avansată a biomasei și la desfășurarea procesului de eutrofizare în cazurile debitului reglat al apelor și vitezei nesemnificative a curentului de apă. Menționăm că în trei probe conținutul de fosfor mineral a fost mai mare de 0,5 mg/L, ceea ce corespunde clasei de calitate a V-a a apelor. La fel, pe parcursul perioadei de monitorizare, se observă tendința de creștere a poluării apelor cu ape și deșeuri menajere și agricole, ceea ce se confirmă prin dinamica conținutului azotului de amoniu. Acest fenomen duce la creșterea raportului N_{min}/P_{min} care denotă că azotul mineral devine un factor de limitare în productivitatea primară a ecosistemului acvatic.

În general, pe întreagă porțiune studiată, rezultatele relevă o influență semnificativă a apelor afluentului Răut și impact negativ neînsemnat al afluentului Ichel (tab. 13).

În aval de vărsare în Nistru a afluentului Răut, are loc creșterea conținutului ionilor principali și a mineralizării apelor râului principal, ceea ce nu se evidențiază după vărsarea în el a afluentului Ichel. Comparația conținutului masic al ionilor principali între prima și ultima priză de captare indică la creșterea de 3 ori a conținutului de cloruri, care sunt indicatorii poluării antropogene cu ape menajere; creșterea aproape dublă a conținutului ionilor de Na^+ și K^+ și majorarea mineralizării apelor cu 22%.

Tabelul 13

Valorile medii ale unor parametri hidrochimici ai apelor fl. Nistru pe segmentul Dubăsari (amonte de vărsare a r. Răut) – Vadul lui Vodă (aval de vărsare a r. Ichel)

Priza de căptare	D_{tot},	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	SO_4^{2-}	Cl^-	$\sum i$
	mmol/L	*mg/L*				
Nistru, amonte Răut	3,8	12,5	32,6	58,5	19,4	377
Nistru, aval Răut	4,3	14,6	72,1	64,2	56,5	518
Nistru, aval Ichel	4,0	17,4	61,5	67,3	60,1	461

Toate acestea demonstrează impactul negativ al Răutului asupra principalei artere acvatice din republică.

Afluenţii Răut şi Ichel au contribuit și la poluarea suplimentară a apelor fluviului Nistru cu substanţe organice. În aval de vărsare ale acestora în fluviu, conţinutul mediu al substanţelor organice persistente creşte, influenţând negativ calitatea apelor din el (tab. 14).

Tabelul 14

Conţinutul mediu al substanţelor organice în apele Nistrului

Priza de captare	*OD, mgO_2/L*	*GS, %*	*CBO_5, mgO_2/L*	*CCO_{Cr}*	*CCO_{Mn}*	*$\frac{CBO_5}{CCO_{Cr}}$*	*$\frac{CCO_{Mn}}{CCO_{Cr}}$*
				mgO/L			
Nistru Dubăsari, amonte Răut	8,4	79,1	3,1	12,8	5,3	0,24	0,41
Nistru, aval Răut	8,4	79,7	3,1	18,4	6,2	0,23	0,40
Nistru, aval Ichel	7,6	72,3	2,1	15,0	4,9	0,16	0,35

Așadar, datele obținute denotă că pe porțiunea Nistrului de la Dubăsari, amonte de varsare a r. Răut – Vadul lui Vodă, aval de varsare a r. Ichel are loc micșorarea cu 9% a gradului de saturație a apelor cu oxigen, cerșterea cu 17% a parametrului CCO_{Cr} și majorarea ponderii substanțelor organice bionedegradabile persistente, ceea ce se confirmă prin micșorare cu 15% a raportului CCO_{Mn}/CCO_{Cr} și cu 33% a raportului CBO_5/CCO_{Cr}. La fel, analiza rezultatelor obţinute în diferite prize de captare pe Nistru a evidenţiat faptul că conţinutul mediu al substanţelor organice persistente în el crește după varsarea afluenților, influența negativă mai pronunțată revenind r. Răut. Impactul negativ al r. Ichel este mai mic, ceea ce poate fi explicat prin volumul mult mai mic al apelor revarsate și diluției acestora cu apele Nistrului. Pe parcursul segmentului Nistrului studiat are loc creșterea continuă a încărcăturii antropogene a apelor cu substanțele organice persistente, ceea ce poate perturba calitatea ecosistemului acvatic studiat.

Lacul de acumulare Ghidighici

Lacul de acumulare Ghidighici face parte din bazinul hidrografic al Nistrului și este construit pe r. Bâc ce se revarsă în Nistru. În perioada de cercetare în lacul de acumulare se formau masele de apă alcaline, cu pH-ul mediu de 9,2 și cu conținut permanent al ionilor de carbonat. Valorile pH-ului au variat în limitele între 8,7 și 10,2, ceea ce corespunde apelor alcaline sau puternic alcaline și depășește valorile admisibile pentru apele de suprafață. Alcalinitatea sporită a apelor poate contribui la formarea condițiilor de toxicitate și de dezvoltare a microorganismelor și a bacteriilor patogene. Mineralizarea apelor a variat de la 823 mg/L până la 3017 mg/L, media fiind de 1423 mg/L. Apele se caracterizau prin conținutul instabil și variabil al ionilor principali, prin schimbarea cationilor și anionilor dominanți în indexul hidrochimic al apelor, dar în general apele pot fi caracterizate fiind din clasa hidrogenocarbonată-sulfatică, grupa sodiului și magneziului de tipul doi. Conținutul anionilor erau în dependență liniară cu valorile mineralizării apelor. Ea a manifestat un grad de corelare puternic dintre ionii de HCO_3^- și SO_4^{2-} și un grad de corelare mediu pentru ionii de Cl^-. Ecuațiile respective au următoarele expresii: $[HCO_3^-]=0.264\cdot\sum i+137,68$; $r=0.91$; $[SO_4^{2-}]=0.258\cdot\sum i+8,26$; $r=0.89$; $[Cl^-]=0.131\cdot\sum I - 49.48$; $r=0.75$.

Conținutul oxigenului dizolvat în perioada de cercetare a variat în lac de la 3,1 mg/L până la 15,7 mg/L, media multianuală fiind de 9,3 mg/L. Gradul de saturație a

apelor cu oxigen a variat între 36% (clasa de calitate IV – ape poluate, cod portocaliu) și 147% (clasa de calitate I – ape foarte pure, cod albastru), media fiind de 88%, ceea ce corespunde apelor din clasa II – ape pure, cod verde. În regimul de oxigen au fost observate două extremități – suprasaturația apelor cu oxigen și deficitul de oxigen.

Apele din lacul de acumulare în perioada de cercetare conţineau cantităţi substanţiale de substanţe organice. Conţinutul mediu al substanţelor organice biodegradabile, ce se determină prin intermediul parametrului CBO_5, constituia 4,7 mg O_2/L, ceea ce depăşeşte cu peste 50% valorile admisibile pentru ecosistemele acvatice de suprafaţă şi atribuie apele la clasa a II-a. Cantitatea substanţelor organice biodegradabile a variat între 0,3 mg O_2/L (clasa I – apele foarte pure) şi 12,7 mg O_2/L (clasa a V – apele foarte puternic poluate, cod roşu). Din totalul de probe de apă prelucrate, peste 50% conţineau substanţe organice biodegradabile în concentaţii ce depăşeau concentraţia limită admisibilă ale acestora. În peste 40% din probe conţinutul substanţelor organice biodegradabile mai mult de 2 ori depăşeau valorile CLA. Analiza datelor obţinute denotă o poluare avansată a apelor cu substanţele organice biodegradabile, care pot fi formate în lac ca rezultat al proceselor metabolice, dar pot să pătrundă şi cu apele de şiroire, de scurgere, menajere netratate sau puţin tratate, de la unităţile zootehnice etc. Așadar, lacul Ghidighici are un conținut sporit de substanțe organice biodegradabile, ceea ce contribuie la formarea stărilor cu deficit de oxigen dizolvat în apă şi posibilităţi de eutrofizare rapidă a lacului.

În afară de substanţele organice biodegradabile, în apele lacului au fost depistate cantităţi enorme de substanţe organice greu degradabile, cantitatea cărora este redat de parametrul CCO_{Cr}. Conţinutul acestor substanţe practic permanent depăşeau valorile admisibile şi prezentau un pericol real pentru ecosistemul lacului.

Pe parcursul cercetărilor valoarea medie a oxidabilităţii bicromatice (CCO_{Cr}), care caracterizează prezenţa substanţelor organice greu degradabile, a constituit 36,3 mgO/L, ceea ce depăşeşte mai mult de 2 ori concentraţia limită admisibilă. Aşadar, apele lacului de acumulare au fost supuse impactului antropogen sporit.

În apele lacului de acumulare Ghidighici permanent au fost prezente diverse forme minerale ale azotului și ale fosforului, conținutul cărora varia funcție de anotimp sau anul de monitorizare. Conținutul total al formelor minerale de azot constituia 3,91 mg/L, dintre care ponderea de bază revine nitraților, cu conținutul mediu pe parcursul anilor de 3,4 mg/L. Nitrații constituie 87% din toate formele minerale ale azotului, ponderea nitriților este de 1,4%, iar a ionilor de amoniu – 11,6%. Datele obținute denotă prezența fosfaților în cantități foarte mari – până la 29 mg/L. Acest fapt contribuie la decurgerea rapidă a proceselor de eutrofizare a lacului, ceea ce poate avea consecințe nedorite în ecosistemul studiat, în ecosistemul r. Bâc și a Nistrului. După conținutul mediu al formelor minerale ale azotului și ale fosforului (N_{tot}=3,91 mg/L; P_{tot}=0,63 mg/L) lacul Ghidighici poate fi caracterizat ca un obiect acvatic puternic eutrofizat.

Pentru a estima calitatea apelor din lac în scopul utilizării acestora pentru irigare au fost folosite metodele de calcul tradiționale care se folosesc în acest scop.

Pentru calcularea coeficienților respectivi au fost folosite valorile medii ale conținutului ionilor principali în perioada anilor de studiu (tab.15).

Tabelul 15

Estimarea calității apelor din lacul Ghidighici pentru utilizarea acestora la irigare

Estimarea riscului la irigare	*Metoda de estimare*	*Valoarea admisă*	*Valoarea calculată*
Pericolul de salinizare a solurilor	1. Mineralizarea, mg/dm^3; 2. $\sum i/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$, mmol/dm^3	≤ 1000 mg/dm^3 ≤ 4.0	*1539 mg/dm^3* *4.5*
Pericolul de alcalinizare (solonetizare) a solurilor; Pericolul de alcalinizare secundară a solurilor; Pericol de alcalinizare din contul ionilor de magneziu și sodiu;pH	a) $(Na^+ + K^+)/ Ca^{2+}+Mg^{2+}$, mmol/dm^3 b) $(Na^+ + K^+)/\sum$cation., mmol/dm^3 3. Raportul de absorbție a sodiului: SAR= $(Na^+ + K^+)/\sqrt{(Ca^{2+}+Mg^{2+}/2)}$ a) $Na^+/ \sum$cationi, mmol/dm^3, % b) Mg^{2+} % $\sum$cationi, mmol/dm^{3,} % c) pH	≤ 0.7 ≤ 9 ≤50% ≤50% ≤50% 8-8.5	*1.2* *0.6* *55%* *60%* *36%* *9.3*
Coeficientul empiric de irigare pentru tipul de apă studiat	K= 288/ Na^+ + 4 Cl^-, mmol/dm^3 (după Stebler)	Calitatea satisfăcătoare a apelor: K=18 ÷6	*K=9.0*

Așadar, calcule efectuate demonstrează că apele din lacul Ghidighici au alcalinitatea sporită, mineralizarea excesivă, conținutul majorat al ionilor de sodiu, ceea ce poate contribui la salinizarea și alcalinizarea solurilor. Utilizarea acestor ape în scopuri de irigare este limitată.

Lacul de acumulare Dănceni

În perioada de cercetare în lacul de acumulare s-au format mase de apă alcaline cu mineralizare și duritate totală excesive și conținut instabil al ionilor principali. Valorile pH-lui apelor permanent au fost mai mari decât cele admisibile pentru apele de suprafață, media a constituit 9,3, ceea ce corespunde apelor puternic alcaline, care sunt potențial periculoase din cauza favorizării apariției factorilor de toxicitate ca urmare a dezvoltării bacteriilor și microorganismelor patogene. Duritatea totală a apelor, la fel, a demonstrat că apele din lacul de acumulare sunt foarte dure, valoarea medie fiind de 10,8.

Salinitatea apelor a fost supusă schimbărilor sezoniere și multianuale, media fiind de 1540 mg/L, cu variația de la 1133 mg/L până la 3365 mg/L. În lac se acumulau

ape cu indexul hidrochimic relativ stabil, din clasa apelor hidrogenocarbonate, grupa magneziului și sodiului sau sodiului și magneziului, de tipul I, pentru care este caracteristică următoarea relație dintre conținuturile ionilor principali: $HCO_3^-+CO_3^{2-} > Ca^{2+}+Mg^{2+}$. Ponderea medie a ionilor principali în componența mineralizării apelor pote fi redată în felul următor: $[HCO_3^-]$ - 32%; $[Na^++K^+]$ - 24%; $[Mg^{2+}]$ - 20% (în mmol/L).

Studiul corelativ a depistat o legătură directă strânsă între mineralizarea apelor și conținutul cationilor monovalenți (*r=0,98*), ionilor sulfat (*r=0,9*) și hidrogenocarbonat (*r=0,85*).

Regimul de oxigen în lacul de acumulare pe parcursul anilor a fost satisfăcător și a constituit în medie 8,0 mg O_2/L, ceea ce corespunde apelor din clasa de calitate II. Apele lacului conțineau cantități sporite de substanțe organice biodegradabile și greu degradabile. Conținutul mediu al substanțelor organice biodegradabile a constituit 4,4 mg O_2/L, ceea ce corespunde clasei a II-a de calitate. În 60% din probele analizate, conținutul substanțelor organice biodegradabile depășea concentrația limită admisibilă; în 28% din probe această depășire este mai mare de 2 ori față de valorile admisibile.

În ceea ce privește conținutul și dinamica substanțelor organice greu degradabile, se poate de evidențiat următoarele. Conținutul mediu al substanțelor greu degradabile, determinat prin parametrul CCO_{Cr} a constituit 42,8 mgO/L, ceea ce caracterizează apele ca fiind din clasa a IV-a de calitate. După analiza raporturilor CCO_{Mn}/CCO_{Cr} și CBO_5/C_{org} se poate de confirmat că în perioada de cercetare în apele lacului au fost prezente în cantități considerabile substanțele organice proaspăt formate.

În perioada de referință în apele lacului se formau și pătrundeau cantități sporite de diverse forme minerale ale elementelor biogene. Cantitatea medie de nitriți, care demonstrează o poluare permanentă a apelor, depășește concentrația limită admisibilă și constituie 0,1 mg/L. Conținutul mediu multianual al ionilor de amoniu, care indică o poluare recentă cu apele și deșeurile menajere, a constituit 0,52 mg/L, ceea ce atribuie apele la categoria a III-a. Analiza ponderii diverselor forme minerale ale azotului în conținutul lui total denotă că acesta este constituit din 86% de nitrați, 1,7% de nitriți și cca 13% -ionii de amoniu. Valoarea medie a ionilor fosfați în apele lacului a constituit 2,8 mg/L, ceea ce demonstrează că acest obiect acvatic se află într-o stare eutrofică avansată. Așadar, reieșind din conținutul nutrienților în apele lacului Dănceni se poate afirma despre un grad avansat de eutrofizare a apelor și un impact antropogen sporit asupra rezervorului acvatic.

Pentru a estima calitatea apelor din lac în scopul utilizării acestora pentru irigare au fost folosite metodele tradiționale de calcul ce se folosesc pentru acest scop. Pentru calcularea coeficienților respectivi au fost folosite valorile medii ale conținutului ionilor principali în perioada anilor de cercetare (tab.16).

Calculele efectuate demonstrează că apele din lacul Dănceni au alcalinitatea sporită, mineralizarea excesivă, conținutul majorat al ionilor de sodiu, ceea ce poate contribui la salinizarea și alcalinizarea solurilor. Conform coeficientului empiric de irigare, această apă nu poate fi utilizată în scopuri de irigare.

Tabelul 16

Estimarea calității apelor din lacul Dănceni pentru utilizarea acestora la irigare

Estimarea riscului la irigare	*Metoda de estimare*	*Valoarea admisă*	*Valoarea calculată*
Pericolul de salinizare a solurilor	1. Mineralizarea, mg/dm^3; 2. $\sum$i/(Ca^{2+}+Mg^{2+}), mmol/dm^3	≤ 1000 mg/dm^3 ≤ 4.0	*1606* *10,9*
Pericolul de alcalinizare (solonetizare) a solurilor; Pericolul de alcalinizare secundară a solurilor; Pericol de alcalinizare din contul ionilor de magneziu și sodiu; pH	1. (Na^++ K^+)/ Ca^{2+}+Mg^{2+}, mmol/dm^3 2. (Na^++ K^+)/$\sum$cationi, mmol/dm^3 3. Raportul de absorbție a sodiului: SAR= (Na^++ K^+)/$\sqrt{(Ca^{2+}+Mg^{2+}/2)}$ 1. Na^+/ $\sum$cationi, mmol/dm^3, % 2. Mg^{2+} % $\sum$cationi, mmol/dm^3, % 3. pH	≤ 0.7 ≤ 9 ≤50% ≤50% ≤50% 8.0-8.5	*4,1* *8* *76%* *78%* *40%* *9,2*
Coeficientul empiric de irigare pentru tipul de apă studiat	K= 288/ Na^+ + 4 Cl^-, mmol/dm^3 (după Stebler)	Calitatea satisfăcătoare a apelor: K=18 ÷6	*2.3*

La fel, în cadrul proiectului au fost studiate și aspectele cinetice ale procesului de autopurificare a apelor, prin determinarea concentrației peroxidului de hidrogen, substanțelor reducătoare de tip peroxidazic, capacității de inhibiție a apelor și concentrațiilor staționare de radicali OH. Sinteza valorilor medii anuale, de pe durata monitorizării, pune în evidenţă că ecartul de concentraţii ale H_2O_2 este cuprins între minima de 1,7 μg/L şi maxima de 14,5 μg/L în cazul fl. Nistru; 0 şi 20,1 μg/L pentru apele r. Râut şi de 0-9,2 μg/L pentru cele ale r. Ichel; între 2,4 şi 13,2 μg/L în apele lac. Ghidighici şi de 2,5-8,5 μg/L – lac. Dănceni. Faptul că aceste concentraţii au fost frecvent mai aproape de limita inferioară a ecartului de valori stabilite pentru oxidant în apele naturale (10-100 μg/L) demonstrează că a existat un consum constant şi mare de H_2O_2 în procesele redox ce susţin capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Adică în apele monitorizate fluxul de substanţe uşor oxidabile cu H_2O_2 a fost permanent înalt.

În anii 2015 şi 2016 conţinutul de H_2O_2 în apele fl. Nistru, pe tronsonul aval barajul Dăbăsari-Vadul lui Vodă, a fost aproximativ la acelaşi nivel, de circa 2,5 μg/L, după care cantitatea oxidantului creşte, atingând valorile de 4,9-9,7 μg/L în a. 2017 şi

de 10,5-14,5 μg/L în a. 2018. Creşterea este urmată, în a. 2019, de o descreştere de aproape 3 ori, cantităţile înregistrate fiind de ordinul 3,6-5,6 μg/L. Aceeaşi tendinţă de majorare a cantităţii de oxidant, cu atingerea conţinutului maxim în a. 2018, se observă şi pentru apele r. Răut (14,7 μg/L) şi r. Ichel (9,2 μg/L). Spre deosebire de apele fluviului, unde cantitatea de oxidant în a. 2019, comparativ cu anii 2017-2018, doar s-a micşorat, în apele afluenţilor scăderea acestuia s-a produs până la lipsa lui. Confruntarea datelor pentru amonte şi aval de gura de vărsare, nu relevă despre influenţa apelor Răutului şi Ichelului asupra conţinutului (micşorare sau mărire) de H_2O_2 în apele fluviului [43].

În perioada de referinţă, în apele lac. Ghidighici au fost stabilite valori mai înalte ale H_2O_2 (2,4-13,2 μg/L) comparativ cu conţinutul acestuia în apele lac. Dănceni (2,5-8,5 μg/L), şi situaţie viceversa după cantitatea de substanţe peroxidazice. Se observă aceeaşi tendinţă privind dinamica valorilor medii anuale ale conţinutului de H_2O_2 ca şi pentru restul apelor, cu valori maxime pentru a. 2017, urmate de perioade de descreştere a acestora (aa. 2018-2019). Spre deosebire de apele fluviului şi ale afluenţilor, micşorările conţinutului de H_2O_2 faţă de valorile maxime au fost mai mici, de cel mult 2 ori.

Analiza comparativă a datelor medii anuale privind conţinutul de substraturi peroxidazice indică la prezenţa lor în apele fluviului şi ale afluenţilor începând cu anul 2016, când sunt înregistrate practic cele mai înalte valori de pe durata monitorizării: 1,7-3,5 μg/L în apele fl. Nistru; 3,4 μg/L – r. Răut şi 2,8 μg/L – r. Ichel. În perioadele următoare acestea descresc cu până peste 5 ori şi chiar până la un ordin. Datele, pentru amonte şi aval de gura de vărsare, nu remarcă influenţa apelor Răutului şi Ichelului asupra conţinutului (micşorare sau mărire) de substraturi peroxidazice în apele fluviului.

În apele lac. Ghidighici prezenţa echivalenţilor reducători a fost semnalată doar o singură dată în a. 2016 (0,2 μg/L), pe când în apele lac. Dănceni pe întreaga durată a măsurărilor, doar că cantităţile s-au menţinut aproximativ la acelaşi nivel (0,2-0,5 μg/L).

Comparând valorile medii anuale ale indicatorului capacitatea de inhibiţie, remarcăm o dinamică în creştere uşoară a poluării cu substanţe captori de radicali OH a apelor supravegheate în perioada aa. 2015-2017, urmată de o descreştere moderată în anii următori, 2018-2019.

Evoluţia proceselor de autopurificare cu radicali, arată că în apele nistrene, în aa. 2015-2016, procesele decurg cu aproximativ aceeaşi intensitate pe întreg tronsonul supravegheat, menţinând gradul de poluare al apelor la nivelul de uşor poluată ((1,4-2,2)$\cdot 10^5$ s^{-1}). În următorii ani, 2017-2019, situaţia se modifică, se constată o majorare de circa 1,5-2,0 ori a valorii indicatorului capacitatea de inhibiţie. Aceleaşi date mai relevă că pe cursul fluviului, graţie realizării mai bune a proceselor de autopurificare cu radicali, capacitatea de inhibiţie descreşte de la $4,8\cdot 10^5$ s^{-1} (aval barajul Dubăsari) până la $3,6\cdot 10^5$ s^{-1} (a. 2017) şi $3,5\cdot 10^5$ s^{-1} (a. 2018) în punctul de captare or. Criuleni, şi până la $3,3\cdot 10^5$ s^{-1} (a. 2017) şi $1,5\cdot 10^5$ s^{-1} (a. 2018) în punctul de captare terminal or. Vadul

lui Vodă. În a. 2019 micşorarea parametrului a fost de la $3,1 \cdot 10^5$ s^{-1} (aval barajul Dubăsari) până la $2,6 \cdot 10^5$ s^{-1} (or. Vadul lui Vodă) .

Supravegherea afluenţilor (r. Răut şi r. Ichel) la gura de vărsare, a scos în evidenţă faptul că prin cantitatea de substanţe ce întrerup lanţul de autopurificare cu radicali prezentă în aceste ape a fost depăşită capacitatea de autopurificare radicalică. Valorile înregistrate ale parametrului au fost mai mari decât $5,0 \cdot 10^5 s^{-1}$, dar nu au întrecut valoarea de $9,0 \cdot 10^5 s^{-1}$. Chiar dacă r. Râut are un debit mai mare decât r. Ichel, respectiv, şi gradul de diluare este mai mare, totuşi, capacitatea de autopurificare de substanţe poluante cu proprietăţi de captori de radicali OH a fost practic la acelaşi nivel în ambele obiecte acvatice pe toată perioada de referinţă.

Confruntarea potenţialului de autopurificare radicalică al lacurilor Ghidighici şi Dănceni arată că procesele de autopurificare radicalică sunt mai încetenite în lac. Dănceni. Cel mai înalt grad de poluare cu substanţe captori de radicali OH a fost atestat în lac. Dănceni în a. 2015, când valoarea medie anuală a indicatorului a fost egală cu $12,6 \cdot 10^5$ s^{-1}. În următorii ani poluarea s-a redus în medie de 1,6 ori, fapt remarcat prin micşorarea parametrului până la valorile cuprinse de limitele ($(5,2\text{-}8,7) \cdot 10^5$ s^{-1}). Pentru lac. Ghidighici indicatorul capacitatea de inhibiţie are valorile puţin mai mici ($(2,5\text{-}6,3) \cdot 10^5$ s^{-1}) decât valorile acestui indicator pentru apele lac. Dănceni [44].

Rezultatele monitoringului fluviului Nistru în porțiunea evaluată în perioada anilor de studiu indică la următoarele. Datorită proceselor ce decurg în rezervorul de la Dubăsari, apele Nistrului în aval de acesta se caracterizează prin compoziția schimbată, comparativ cu porțiunea Nistrului de sus. Această compoziție chimică a apelor este modificată suplimentar din cauza pătrunderii apelor din afluenții din dreapta – Răut și Ichel.

Rezultatele obținute demonstrează influența vădită a Răutului asupra conținutului ionilor principali și a mineralizării apelor din Nistru. Valorile medii pe toată perioada de investigare denotă creșterea durității apelor Nistrului în aval de vărsare a Răutului cu 15% în comparație cu situația depistată în Nistru în amonte de vărsare a afluentului. La fel, se observă și creșterea mineralizării apelor nistrene cu 10% în aval de vărsare a Răutului. Acest afluent contribuie la creșterea ponderii ionilor de magneziu și sulfat.

Apele afluenților din dreapta a Nistrului – râurilor Răut și Ichel sunt excesiv poluate cu substanțele organice greu degradabile, diverse forme minerale ale elementelor biogene.

Asupra compoziției chimice a Nistrului indirect influențează și alte obiecte acvatice situate pe afluenții săi – lacul Ghidighici, situat pe afluentul Nistrului r. Bâc și lacul Dănceni, situat pe afluentul Bâcului r.Ișnovăț. Aceste obiecte acvatice sunt extrem de poluate cu nutrienții și substanțe organice biodegradabile și greu degradabile.

Calculele efectuate demonstrează că apele din lacurile Ghidighici și Dănceni au alcalinitatea sporită, mineralizarea excesivă, conținutul majorat al ionilor de sodiu, ceea ce poate contribui la salinizarea și alcalinizarea solurilor. Utilizarea acestor ape în scopuri de irigare este limitată.

Supravegherea celor 3 grupe de obiecte acvatice a scos în evidenţă faptul că atât valorile individuale, cât şi mediile anuale indică la cantităţi scăzute (cca 10 μg/L) sau lipsa peroxidului de hidrogen în toate apele investigate, fapt ce demonstrează că a existat un consum constant de oxidant în procesele redox ce susţin capacitatea de autopurificare a apelor naturale, adică în apele monitorizate fluxul de substanţe uşor oxidabile cu H_2O_2 a fost frecvent înalt. Parametrul *capacitatea de inhibiţie* relevă tendinţa de consum constant mai mare a radicalilor OH în apele afluenţilor şi ale lacurilor faţă de cele ale fluviului, fapt ce indică la prezenţa substanţelor-captori de radicali OH în cantităţi mai joase în apele nistrene decât în restul apelor. Nu a fost remarcat impactul afluenţilor asupra capacităţii de autopurificare redox a apelor fl. Nistru, iar evaluând general,valorile indicatorilor cinetici caracterizează apele naturale monitorizate ca ecosisteme bunăstarea ecologică a cărora este perturbată reversibil.

Participarea personalului LCȘ Chimie ecologică în proiectul "Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu", director de proiect academicianul Gh. Duca, doctor habilitat, profesor universitar

Începând cu anul 2021 echipa de cercetare a laboratorului face parte din colectivul mare de savanți, care include reprezentanți de la Institutul de Chimie (organizația Lider), Universitatea de Stat din Moldova și Universitatea Tehnică a Moldovei (organizațiile partenere) și care pe parcursul anilor 2021-2023 trebuie să realizeze obiectivele de bază ale proiectului *"Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu".* Obiectivul principal al echipei din laboratorul Chimie ecologică constă în estimarea influenței unor clase de substanțe asupra stării redox și intensității proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic prin studiul legităţilor cinetice şi mecanismelor ipotetice de transformare chimică (hidroliză, fotoliză şi oxidare) a reducătorilor din clasa tiolilor (cisteina, glutationul) și vitaminelor (vitaminele din grupa B) în mediul acvatic. În acest context se realizează cercetări privind stabilirea legităţilor şi mecanismelor de transformare redox și fotochimice ale unor substanţe reducătoare în mediul acvatic cu participarea oxigenului dizolvat, peroxidului de hidrogen, ionilor de cupru și fier și diferitor liganzi; se interpretează procesele cu participarea radicalilor liberi în transformările redox ale unor substanţe din clasele nominalizate; se determină încărcătura de antioxidanți ce poate fi acceptată de apele naturale fără a manifesta un impact negativ ireversibil asupra mediului acvatic și se evaluează rolul substanţelor investigate în formarea stării redox a mediului acvatic.

Pentru studiul legităților cinetice de transformare a tiolilor pe exemplul glutationului (GSH), inițial a fost verificat și calibrat aparatajul utilizat. A fost verificată performanța spectrofotometrelor UV-Vis, modelele SP 8001 și T 70+, conform metodelor standard. Au fost înregistrate spectrele de absorbție și identificate patru maxime și minime de absorbție a soluției standard. La lungimile de undă stabilite au fost înregistrate valorile absorbanțelor și calculate abaterile standard. Astfel, erorile medii calculate pentru

ambele spectrofotometre (cca 1,09%) nu depășesc limita specificată în documentația tehnică.

Pentru studiul transformărilor fotochimice ale tiolilor pe exemplul glutationului (GSH), sunt necesare metode de analiză cantitative cu exactitate înaltă și cu timp de răspuns mic. Astfel, după verificarea performanței aparatajului utilizat, a fost adaptată metoda Ellman de determinare a concentrației grupelor -SH din compoziția tiolilor.

Din motiv că în literatura de specialitate sunt indicate mai multe valori ale coeficientului molar de extincție, a fost stabilit empiric valoarea acestuia, pentru a exclude orice controverse. Astfel, a fost înregistrat spectrul de absorbție în domeniul Vis al anionului TNB^{2-} și s-a confirmat maximul de absorbție (412 nm). A fost determinată valoarea empirică a coeficientului molar de absorbție al acidului 2-nitro-5-tiobenzoic. Pentru aceasta a fost preparată o serie de soluții de diferite concentrații ale glutationului și a fost determinată absorbanța fiecăreia. Valoarea medie obținută (14133,00 $M^{-1}cm^{-1}$) este apropiată de valoarea determinată de Riddles, prin urmare coeficientul molar de absorbție al acidului 2-nitro-5-tiobenzoic în soluție tampon cu pH-ul 8, este egal cu 14150 $M^{-1}cm^{-1}$. La fel, a fost stabilit că soluția tampon ($Na_2B_4O_7$+HCl) poate fi utilizată la determinarea cantitativă a concentrației grupelor -SH libere din compoziția tiolilor prin metoda Ellman.

Dat fiind că în compoziția apelor naturale se regăsesc ionii metalelor de tranziție, în special ionii de Cu(II) și Fe(III), următoarea etapă a constituit-o modelarea sistemelor redox de transformare a GSH în prezența oxigenului dizolvat. Prin urmare, pentru studiul legităților de interacțiune ale GSH cu ionii de Cu(II), a fost modelat sistemul *GSH–Cu(II)–O_2*. Prin analogie cu legitățile de interacțiune a cisteinei cu ionii metalelor de tranziție, a fost aplicată metoda seriilor molare, care permite determinarea compoziției compușilor complecși care se pot forma între GSH și ionii de Cu(II). Spectrul de absorbție în domeniul UV-Vis al amestecului de GSH și ionii de Cu(II) în cantități echivalente a înregistrat un maximum de absorbție la lungimea de undă 296 nm. Tinând cont de aceea că pH-ul mediului poate influența direct procesul de complexare, a fost ajustat pH-ul cu ajutorul soluției tampon fosfat până la valoarea 7, care se încadrează în limitele pH-lui apelor naturale (6,5-8,5). Astfel, au fost identificați mai mulți compuși complecși formați dintre substraturi și anume complecșii în raport molar [GSH]:[Cu(II)]= 1:1; 2:1 și 4:1. Așadar, a fost demonstrat că în condiții aerobe, la valori neutre ale pH-lui, glutationul formează compuși complecși cu ionii de Cu(II) în diferite raporturi molare. Prin urmare, în condițiile apelor naturale, glutationul va forma compuși complecși cu ionii metalelor de tranziție. În cazul concentrațiilor sporite ale metalelor grele, GSH va îndeplini rolul de detoxicant, eliminând ionii acestor metale din circuitul hidrochimic, iar în cazul unor concentrații mici ale metalelor grele, cum sunt microelementele (Cu, Mn ș.a.), GSH elimină aceste metale, provocând fenomenul de toxicitate, modificându-le biodisponibilitatea. Ulterior, au fost studiate, pe sisteme model, transformările fotochimice ale GSH prin modelarea *fotolizei directe* (sistemul I). În calitate de sursă de iradiere a fost selectată lampa policromatică model DRT-400 spectrul de emisie al căreia cuprinde toate maximurile substratelor adăugate. Dat fiind

că în compoziția apelor naturale sunt prezenți și ionii metalelor de tranziție, în special ionii de Cu(II) și Fe(III), aceștia au fost adăugați ca substrat la modelarea sistemelor (sistemul II). Totodată, literatura de specialitate indică despre o posibilă influență a mineralizării apelor asupra intensității transformărilor fotochimice ale poluanților, din acest motiv a fost modelat al III-lea sistem, cu adăugarea ionilor bicarbonat - ioni dominanți în apele cu mineralizare joasă. Astfel, pentru studiul fotolizei directe au fost modelate 3 sisteme:

1. GSH–hν;
2. GSH–M^{n+}–hν, unde: M^{n+}- ionii de Cu(II) și Fe(III);
3. GSH–HCO_3^-–hν.

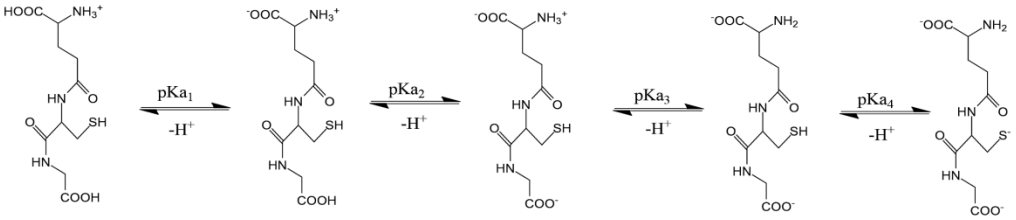
Cinetica procesului de fotoliză a fost urmărit după doi parametri: constanta efectivă de viteză și timpul de înjumătățire (Tab. 17). Conform valorilor constantelor de viteză s-a depistat că ionii de Fe(III) catalizează mai puțin eficient intensitatea fotolizei, probabil din cauza valorilor neutre ale pH-lui sistemelor modelate, la care ionii de Fe(III) trec în forma suspendată. O creștere a vitezei fotolizei s-a înregistrat la adăugarea ionilor de Cu(II) în sistem.

Tabelul 17

Valorile constantelor efective de viteză și timpului de înjumătățire la fotoliza glutationului

Sistem model	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
GSH–hν	2,04	56 min 38 s
GSH–Fe(III)–hν	3,36	34 min 23 s
GSH–Cu(II)–hν	3,90	29 min 37 s
GSH–HCO_3^-–hν	11,4	1 min 8 s

Modificarea mineralizării sitemelor modelate a avut un impact considerabil asupra intensității fotolizei, astfel că valoarea constantei de viteză este cu un ordin mai mare (Tab. 17). O astfel de creștere a intensității fotolizei GSH ar putea fi explicată de disocierea grupei tiolice grație creșterii valorii pH-ului sistemului (Fig. 8).



pKa_1 = 2,1; pKa_2 = 3,5; pKa_3 = 8,7; pKa_4 = 9,1

Fig. 8. Mecanismul de disociere a moleculei de glutation

Formarea ionului tiolat a fost demonstrată de deplasarea batocromă a maximului de absorbție al soluției de glutation. Totodată, s-a observat că odată cu deplasarea batocromă a maximului de absorbție are loc extinderea benzii de absorbție. Lărgirea benzii de absorbție în transformările fotochimice duce la creșterea intensității acestor procese. Astfel, pentru a determina dacă creșterea intensității fotolizei are loc

doar grație creșterii pH-ului, a fost modelată fotoliza directă a glutationului la diferite valori ale pH-ului. Valorile constantelor de viteză demonstrează că ionul tiolat posedă o reactivitate mai înaltă. Totuși valorile obținute ale constantei sunt mai mici comparativ cu cea pentru sistemul GSH–HCO_3^-–hν. Astfel, se poate presupune că mineralizarea contribuie la sporirea intensității transformărilor fotochimice ale GSH.

Glutationul (GSH) s-a supus transformărilor fotochimice la diferite surse de iradiere, inclusiv simulatorul solar, care emite radiații apropiate de radiațiile emise de Soare. În rezultatul iradierii soluțiilor model, s-a determinat că GSH se supune fotolizei directe, induse și sensibilizate. Pentru cuantificarea fotolizei directe a GSH s-a determinat randamentul cuantic al procesului și s-a constatat că este mult subunitar, de ordinul 10^{-2}-10^{-5}, ceea ce se explică prin faptul că în soluții are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului și totodată spectrul de absorbție al GSH coincide mai puțin cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere și probabilitatea inițierii reacțiilor fotochimice este mult mai mică.

S-a constatat că GSH se supune fotolizei induse cu H_2O_2, mult mai efectiv în absența ionilor de Cu(II) și Fe(III) la toate sursele folosite în studiu și vitezele de fotoliză indusă a acestora depind direct proporțional de concentrația substratului și mai mult a H_2O_2, a ionilor de Cu(II) și Fe(III) în sistem precum și de fluxul de fotoni și spectrul de emisie al surselor de iradiere. S-a confirmat faptul că GSH leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în compuși complecși.

S-a determinat că GSH se supune fotolizei sensibilizate cu substanțe humice (SsH). Din rezultatele obținute pe sisteme model, se poate concluziona că substanțele humice prezente în sistemele acvatice, la iradiere cu razele solare vor contribui la accelerarea procesului de degradare a GSH pe două căi principale, în primul rând poate transmite energia de excitare substratelor, rezultând degradarea acestora și pe de altă parte sensibilizatorii pot transmite energia de excitare electronică oxigenului dizolvat din apă, cu formarea particulelor active, care ulterior pot conduce la oxidarea substratelor.

S-a demonstrat că GSH, este un acceptor efectiv de radicali OH, respectiv conduce la diminuarea intensității proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice. La fel s-a demonstrat că GSH interacționază cu ionii de Cu(II) și Fe(III) cu formarea de compuși complecși astfel pe de o parte se exclud ionii de Cu(II) și Fe(III) care sunt principalii catalizatori la generarea radicalilor OH, din sistemele acvatice, iar pe de altă parte s-a demonstrat că compușii formați sunt mult mai reactivi cu radicalii OH în comparație cu GSH, respectiv conduc la consumul unei cantități mai mari de radicali OH din sistemele acvatice. Aceasta având o influență negativă asupra proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice.

Pentru extrapolarea legităților la sistemele reale, în perioada vizată a fost evaluată starea redox a unor corpuri de apă ce fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru prin determinarea conținutului de reducători peroxidazici- compușii tiolici.

Totodată, pentru eliminarea interferențelor la determinarea optică a conținutului de compuși tiolici, provocate de acizii humici, probele de apă au fost trecute prin filtru cu diamentrul porilor 0,45 μm. După filtrarea probelor, conținutul tiolilor a scăzut în medie de 2 ori în cazul apelor râului Ichel și lacului Dănceni.

Pentru a stabili încărcătura de tiol glutation din sistemul acvatic care nu va periclita capacitatea de autopurificare a acestuia s-a realizat aplicarea parametrilor redox şi a microcosmelor în evaluarea aportului proceselor de transformare a glutationului la formarea proprietăţilor redox ale mediului acvatic. Tipul de sistem utilizat în cercetare a fost microcosmul, model al ecosistemului menţinut în ambianţă de laborator, utilizând în calitate de ecosistem natural apele lacului Dănceni. Au fost selectate apele acestui lac, dat fiind faptul că monitorizarea, de mai mulţi ani, efectuată asupra lacului au scos în evidenţă o stare de poluare cronică a acestor ape. Concentraţiile glutationului au fost alese în aşa fel ca să modeleze situaţia de poluare în apele lacului şi au fost, cu circa două ordine mai mari decât conţinutul total de tioli (~10^{-6} M) stabilit în sistemul acvatic natural şi au constituit: $0.8\cdot10^{-4}$ M (I); $1.0\cdot10^{-4}$ M (II); $1.5\cdot10^{-4}$ M (III); $2.0\cdot10^{-4}$ M (IV). Volumul fiecărui sistem cu apă naturală a constituit 5.0 L. Au fost realizate 2 serii de modelări, cu apă din sezonul de primăvară (luna martie) şi cu apă de vară (luna iunie). Capacitatea de autopurificare a fost supravegheată după parametrii de calitate: gradul de saturaţie cu oxigen (GS), oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}) şi capacitatea de inhibiţie ($\sum k_i\cdot[S_i]$).

Unul dintre parametrii principali de calitate ai ecosistemelor acvatice este gradul de saturaţie cu oxigenul dizolvat, acesta participă atât în procesele de oxidare biochimice, cât şi chimice din interiorul apelor naturale. Măsurările preliminare au demonstrat o saturaţie cu oxigen peste valoarea maximă (100%) a apelor lacului în luna martie şi un deficit de oxigen de aproape 50% în apele din luna iunie. În primele 24 de ore, gradul de saturaţie cu oxigen a înregistrat descreşteri cu peste 30% în sistemele cu ape de primăvară poluate cu glutation. De unde se poate deduce că sistemul de autopurificare a apelor lacului Dănceni a a reacţionat la pătrunderea poluantului prin punerea în funcţiune a proceselor de autopurificare cu participarea oxigenului. În următoarele zile conţinutul oxidantului practic nu s-a modificat, fie uşor a descrescut (I), fie a înregistrat fluctuaţii uşoare în sensul creşterii sau descreşterii (II-IV). Faptul că în următoarele zile nu are loc restabilirea saturaţiei cu oxigen poate fi explicată prin aceea că în apele de primăvară nu sunt încă dezvoltate suficient algele fotosintetizatoare, iar resorbţia oxigenului din atmosferă, fiind un proces fizic lent, nu poate suplini rapid deficitul de oxigen care s-a format ca urmare a consumului.

O altă situaţie se atestă în cazul condiţiilor de vară. Ecosistemul nu a implicat imediat oxigenul ca răspuns la poluarea accidentală. Adăugarea tiolului nu a modificat saturaţia cu oxigen în sensul descreşterii, dar, mai degrabă, s-a atestat o creştere uşoară, de până la 20% a conţinutului de oxidant în primele 24 h. O descreştere moderată a gradului de saturaţie s-a produs după trecerea a 24 h, adică peste 48 h de la adăugarea tiolului. Realizarea fenomenului de poluare în ecosistemul natural, odată cu adăugarea glutationului, este confirmată de creşterea valorilor oxidabilităţii permanganatometrice.

Atenuarea poluării s-a produs în primele 24 h, atât în sistemele pe bază de ape de primăvară, cât şi în cele pe bază de ape de vară. Având în vedere că măsurările au indicat la diminuarea gradului de saturaţie cu oxigen în apele de primăvară în primele 24 de ore, se poate conchide că descreşterea poluării confirmată de parametrul CCO_{Mn} a avut loc datorită proceselor de oxidare cu participarea oxigenului. În cazul apelor de vară, parametrul GS nu a susţinut participarea activă a oxigenului în eliminarea poluării provocate de glutation, respectiv micşorarea valorilor parametrului CCO_{Mn} poate fi atribuită altor procese de autopurificare specifice sistemelor acvatice aşa ca cele fizice şi chimice cu participarea altor oxidanţi. Descreşterea parametrului CCO_{Mn} este mai accentuată pentru apele de vară, în medie, de 1.6 ori mai mare faţă de valorile sistemelor cu ape de primăvară. Având în vedere că turbiditatea apelor de vară (451 mg SiO_2/L) o depăşeşte de cca 2.2 ori pe cea de primăvară (206 mg SiO_2/L) poate fi înaintată supoziţia că micşorarea poluării în apele de vară s-a produs ca urmare a implicării procesului de precipitare.

Măsurările preliminare, până la adăugarea glutationului, efectuate asupra apei naturale, atât din sezonul de primăvară, cât şi de vară au confirmat poluarea acestor ape cu substanţe cu proprietăţi de captori de radicali OH. În apele de vară conţinutul acestor substanţe era de aproape 2 ori mai mare decât în sezonul de primăvară. Valorile indicatorului cinetic măsurat la 2 ore de la începerea experimentului, timpul urmat de la adăugarea în apa naturală a glutationului, au semnalat despre amplificarea poluării sistemelor cu substanţe-captori de radicali OH. În raport cu referinţa, valoarea parametrului capacitatea de inhibiţie în microcosmele cu glutation a crescut de 2 şi mai multe ori. Peste 24 h, indiferent de apă, de primăvară sau vară, se atestă o micşorare a capacităţii de inhibiţie, mai accentuată fiind pentru sistemele cu concentraţii mai mari ale tiolului (III, IV). În următoarea perioadă, pentru ambele serii, se observă descreşterea lentă a parametrului, care indică la eliminarea poluării în sisteme, dar, totodată aceasta rămâne încă mai înaltă faţă de sistemul de referinţă.

Aşadar, cercetările au demonstrat că pentru eliminarea poluării provocate de glutation, sistemul de autopurificare a ecosistemului apelor lacului Dănceni consumă oxidanţii din ape, oxigenul dizolvat şi forma activă a oxigenului, radicalii OH. Sistemul de autopurificare chimico-biologic al ecosistemului poate neutralizat, timp de până la 24 h, efectul de poluare accidentală cauzat de glutationul cu concentraţia iniţială de până la $0.8 \cdot 10^{-4}$ M. Pentru poluarea cu concentraţii mai mari de tiol potenţialul de autopurificare a sistemului acvatic nu are capacităţi suficiente.

Concluzii

Generalizând cele expuse, este evident că autoepurarea apelor naturale în condiţii prielnice este cauzată de un ansamblu de procese fizice, biologice şi chimice. În domeniul evaluării şi prognozării proceselor fizice şi biologice cu rol determinant în autoepurarea apelor au fost obţinute succese remarcabile prin aplicarea metodelor hidrodinamice, fizico-matematice, biologice şi biochimice, elaborate de savanţi şi practicieni. Procesele chimice de autoepurare sunt relativ puţin studiate în lume, dar

anume în acest domeniu în Republica Moldova se realizează pe parcursul ultimelor decenii, sub conducerea academicianului Gheorghe Duca, un şir de cercetări complexe ce ţin de metodele de evaluare şi apreciere cantitativă a transformărilor chimice ale poluanţilor în mediul acvatic.

Ca rezultat, au fost acumulate mai multe argumente convingătoare în favoarea rolului însemnat pe care îl au procesele chimice în restabilirea calităţii mediului ambiant, inclusiv al hidrosferei. Această concluzie este confirmată de rezultatele obţinute în: cercetarea legităţilor cinetice ale transformărilor redox- catalitice ale poluanţilor în sisteme acvatice în prezenţa ionilor şi compuşilor complecşi ai cuprului şi fierului; examinarea proceselor de autoepurare chimică a sistemelor acvatice; elaborarea parametrilor noi de estimare a calităţii apelor naturale şi crearea bazei de date privind caracteristicile calitative ale transformărilor chimice ale poluanţilor; studierea stării redox cinetice a apelor de suprafaţă; propunerea metodelor de estimare complexă a stării obiectivelor acvatice.

Cercetările ştiinţifice prioritare în domeniul chimiei ecologice a apelor naturale includ şi studiul proceselor de autoepurare chimică a sistemelor acvatice. Pentru aceasta se efectuează cercetări în baza sistemelor model privitoare la cinetica şi mecanismele proceselor redox-catalitice, prin radicali liberi şi fotochimice, ce duc la transformarea unei diversităţi largi de substanţe poluante; se studiază capacitatea de autoepurare a apelor de suprafaţă din Moldova cu aplicarea metodelor de evaluare a stării redox şi a parametrilor cinetici, precum şi prin metodele tradiţionale de analiză a apelor; se elaborează indicatori noi, semnificativi, cu privire la calitatea apelor naturale şi capacitatea lor de autoepurare, precum şi recomandări pentru implementarea lor; se creează baza de date privind caracteristicile calitative ale transformărilor chimice ale poluanţilor.

Noutatea acestor cercetări constă în aplicarea metodelor cinetice în: studiul proceselor şi estimarea nivelului de autopurificare a mediului acvatic; estimarea rolului substanţelor investigate în formarea stării redox a mediului acvatic; acţiunea substanţelor cercetate asupra proceselor de autopurificare radicalică a mediului acvatic; studiul dinamicii sezoniere a stării redox a apelor de suprafaţă şi corelarea acestui parametru cu dinamica capacităţii de inhibiţie a apelor, concentraţia radicalilor OH şi prezenţa substanţelor care au fost investigate în condiţiile de laborator. Realizarea acestor cercetări face posibilă descrierea detaliată a proceselor din sistemele chimice şi biochimice şi elucidează un şir de fenomene din natura vie.

Rezultatele cercetărilor se aplică pentru cunoaşterea fenomenelor de transformare redox-catalitică ale unor substanţe din diferite clase în apele naturale. Valorile constantelor reacţiilor de transformare chimică ale substanţelor examinate în condiţii de laborator se utilizează la estimarea eficacităţii proceselor de autoepurare a apelor naturale. Spectrul larg al parametrilor fizico-chimici (cum sunt conţinutul substanţelor organice, a radicalilor OH, a peroxidului de hidrogen şi capacitatea de inhibiţie a apelor naturale) se foloseşte pentru o apreciere mai complexă a stării ecologice a apelor naturale şi pentru prevenirea efectelor negative.

Valoarea ştiinţifică a rezultatelor obţinute sub conducerea academicianului Gheorghe Duca rezultă din aportul cercetărilor la dezvoltarea teoriei catalizei omogene prin idei noi cu privire la oxidarea redox a poluanţilor în soluţii apoase. Introducerea teoriei catalizei omogene redox în procesul de instruire contribuie la aprofundarea cunoştinţelor cu privire la procesele din mediul ambiant şi va face posibilă prognozarea consecinţelor ecologice în funcţie de sarcina antropică asupra obiectivelor acvatice.

Aşadar, cercetările în domeniul chimiei ecologice a apelor naturale demonstrează într-un mod argumentat şi sigur că aplicarea parametrilor cinetici în estimarea stării obiectivelor acvatice reprezintă o complementare necesară la parametrii hidrochimici care se determină tradiţional. În cazurile situaţiilor critice pe diverse obiecte acvatice (pieirea în masă a peştilor, deversările unor cantităţi sporite de substanţe poluante etc.), aplicarea metodelor de determinare a peroxidului de hidrogen în apă, a stării redox, a capacităţii de inhibiţie şi a concentraţiei staţionare de radicali liberi pot deveni necesare pentru aplicarea acţiunilor urgente de ameliorare a situaţiei.

Și pe viitor, discipolii academicianului Gheorghe Duca vor urma această cale de descoperire fascinantă a chimiei ecologice a apelor, care deschide secretele sale pentru cei pasionați de cunoaștere, cercetare, restabilire și păstrare a leagănului vieții – APA.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27 ”Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”, finanțat de ANCD.

Bibliografia

1. ДУКА, Г. Г. *Исследование самоочищающей способности природной воды в модельных условиях* / Г. Г. Дука, Н. В. Горячева, Л. С. Романчук // *Водные ресурсы*, 1996, T. 23, Nr. 6, p. 668–671.
2. DUCA GH. *Methodological aspects of the pesticides' chemical transformation study în water* / Gheorghe Duca, Ala Reznik, Dumitru Batîr // *Cellulose chemistry and technology*, 1996, Vol. 30
3. DUCA GH. *Investigation of the natural water self-purification capacity under simulated conditions* / Gheorghe Duca, N. V. Goryacheva, L. S. Romanciuc // *Water resources*, 1996, Vol. 23, Nr. 6, p. 619–623.
4. DUCA GH. *Free radicals in natural water* / Gheorghe Duca // Free Radicals în Biology and Environment, Dordrecht, 1997, p. 475–489. – (NATO ASI Series. 3. High Technology. Vol.27).
5. ДУКА Г. *Научное исследование в области технологии очистки питьевой и сточной воды* / Георге Дука // Сборник рефератов НИР и ОКР / МолдНИИТЭИ, Ch., 1998, p. 129–130.
6. DUCA GH. *Starea factorilor de mediu din Republica Moldova*/Gheorghe Duca, Ion Stoleru, Alexandru Teleuţă; Min. Ecologiei, Construcţiilor şi Dezvoltării Teritoriului al RM, Banca Mondială, ONG „Ecospectru”, Chişinău, Grafema

Libris, 2003, 79 p.

7. DUCA GH. *Ecological Chemistry: monografie* / Gheorghe Duca, Iu. Scurlatov; Univ. de Stat din Moldova. Chişinău: CE USM, 2002, 289 p.
8. DUCA GH. *Procese de poluare şi autoepurare a apelor naturale: pentru uzul studenţilor* / Gheorghe Duca, Viorica Gladchi, Lidia Romanciuc; Univ. de Stat din Moldova. Chişinău: CE USM, 2002, 144 p.
9. DUCA GH. *Redox Catalysis and Ecological Chemistry: monografie*/Gheorghe Duca, Yu. Scurlatov, A. Sycev. Chişinău: CE USM, 2002, 316 p.
10. СЫЧЕВ, А. Я. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы. Vol. 1: монография*/А. Я. Сычев, Г. Г. Дука; Молд. Гос. Ун-т. Chişinău: CE USM, 2002, 442 p.
11. СЫЧЕВ, А. Я. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы. Vol. 2: монография* / А. Я. Сычев, Г. Г. Дука; Молд. Гос. Ун-т. Chişinău : CE USM, 2002, 332 p.
12. ДУКА, Г. Г. *Экологическая химия сточных вод в условиях МССР* / Г. Г. Дука, Ю. И. Скурлатов, Е. В. Штамм. Кишинев: МолдНИИНТИ, 1986, 54 p.
13. DUCA GH. *Peroxidul de hidrogen şi starea redox a apelor naturale* / Gheorghe Duca, Viorica Gladchi // *Anale şt. Seria Ştiinţe chimico-biologice / Univ. de Stat din Moldova*, Chişinău, 2000, p. 330–333.
14. DUCA GH., GLADCHI V., ROMANCIUC L. Procese de poluare şi autoepurare a apelor naturale Chişinău, CEP USM, 2002, 167 p.
15. Centrul Științific Chimia Aplicată și Ecologică. În: Mediul ambiant. Revista științifică, de informație și cultură ecologică, nr. 3(3), august-septembrie 2002, p. 40.
16. BUNDUCHI E. *Procese de autopurificare chimică a apelor naturale în prezenţa hidrochinonei*. În: Analele şt. ser. chim.-biolog. Univ. de Stat din Moldova. 2006, p. 515-518.
17. GLADCHI V., GOREACEVA N., CĂLUGĂREANU N. Forming of water quality in the Valea Morilor reservoir. The second international conference on Ecological Chemistry, Abstract Book. October 11-12, 2002, chisinau, Republic of Moldova, p. 41.
18. GLADCHI V., GOREACEVA N., BORODAEV R. Caracteristica hidrohimică a apelor fluviului Nistru în porţiunea s.Naslavca-or.Dubăsari. Managem. integral al resurselor naturale din bazinul transfrontalier al fluviului Nistru. – Chişinău: Eco-Tiras, 2004, p.89-94.
19. ГОРЯЧЕВА Н., ГЛАДКИЙ В., БУНДУКИ Е., БОРОДАЕВ Р., МАРДАРЬ И. *Ионный состав и жесткость вод среднего Днестра*. În: Revista ştiinţifică Studia universitatis, seria Ştiinţe ale naturii, Nr.1, Chişinău, 2007, p.233-238.
20. BORODAEV R., GOREACEVA N., GLADCHI V., BUNDUCHI E., CUTTER GR. C., CUTTER L. *Formele de migrare a cuprului şi fierului în apele Nistrului medial.* În: Revista ştiinţifică Studia universitatis, seria Ştiinţe ale naturii, Nr.1,

Chişinău, 2007, p. 229-232.
21. BUNDUCHI E. Starea redox şi valoarea biologic a apelor fluviului Nistru. În: În: сб. Управление бассейном трансграничной реки Днестр и водная рамочная директива Европейского союза. ECO-TIRAS, Chisinau, 2004, с. 63-65б.
22. DUCA GH.,BUNDUCHI E., GLADCHI V., ROMANCIUC L., GOREACEVA N. *Estimation of the natural water self-purification capacity from the kinetic standpoint*. Chemistry Journal of Moldova, V 3, Nr. 1, 2008, pp. 10-21.
23. GLADCHI V., GOREACEVA N., DUCA GH.,BUNDUCHI E., ROMANCIUC L., MARDARI I., BORODAEV R. *The Study Redox Conditions in the Dniestr River*. Chemistry Journal of Moldova, V 3, Nr. 1, 2008, pp. 70-76).
24. GLADCHI V., GOREACEVA N., BORODAEV R. Caracteristica hidrohimică a apelor fluviului Nistru în porţiunea s. Naslavca-or. Dubăsari. Managem. integral al resurselor naturale din bazinul transfrontalier al fluviului Nistru. – Chişinău: Eco-Tiras, 2004, p.89-94.
25. BUNDUCHI E., DUCA GH., GLADCHI V., GOREACEVA N., MARDARI I. Assessment of kinetic parameters in the water of the Nistru course in the section Naslavcea-Dubasari. Chemistry Jornal of Moldova, volume 1, N1, 2006, pp.68-73.
26. DUCA GH., BUNDUCHI E., GLADCHI V., ROMANCIUC L., GOREACEVA N. Estimation of the Natural Water Self-Purification capacity from the Kinetic Standpoint. Chemistry Journal of Moldova, 2008, vol. 3, no.1, p 10-21.
27. GLADCHI V., GOREACEVA N., ROMANCIUC L., BUGA E. Rolul pesticidilor DDt şi DDE în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice. Revistă Ştiinşifică Universităţii de Stat din Moldova, 2008, no. 2(12), p. 207-211.
28. GLADCHI, V. Participarea pesticidului deltametrina în procese de autopurificare fotochimică a mediului acvatic. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*, 2019, nr. 6 (126), pp.59-67.
29. GOREACEVA N. *Problemele apelor de suprafaţă ale Republicii Moldova* / Nelly Goreaceva, Lidia Romanciuc, Gheorghe Duca // *Anale şt. Ser. Ştiinţe chimico-biologice / Univ. de Stat din Moldova*, Chişinău, 2000, p. 367–373.
30. *Starea ecologică a apelor de suprafaţă în Republica Moldova* / GHEORGHE DUCA, NELLI GOREACEV, LIDIA ROMANCIUC, VIORICA GLADCHI // *Intellectus: rev. inventatorilor şi cercetătorilor*, 1999, Nr. 4, p. 62–68.
31. DUCA GH. *Poluarea şi autopurificarea râului Prut* / Gheorghe Duca, Nelli Goreaceva, Lidia Romanciuc // *Anale şt. Seria Ştiinţe chimico-biologice / Univ. de Stat din Moldova*, Chişinău, 1998, p. 71–74.
32. *The Role of Ecological Chemistry în Pollution Research and Sustainable Development : Proc. of the NATO Advanced Research Workshop, Chisinau, Moldova, 8–11 October 2008* / ed. by Ali Müfit Bahadir, Gheorghe Duca. Dordrecht : Springer, 2009, 308 p. – (NATO Science for Peace and Security Ser. C: Environmental Security).
33. GH. DUCA; V. GLADCHI; N., GOREACEVA; E., BUNDUCHI; R., BORODAEV; A., LIS; L., ANGHEL; O., ŞURÎGHINA; L., ROMANCIUC.

Impactul afluenţilor din dreapta asupra calităţii apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. *Revistă ştiinţ.Studia Universitatis, seria Ştiinţ.ale Naturii*. 2010, nr.1(31), p. 146-155.

34. ГОРЯЧЕВА, Н.; В., ГЛАДКИЙ; Г., ДУКА; Е., БУНДУКИ; Р., БОРОДАЕВ; О., ШУРЫГИНА. Формирование химического стока р. Реут в условиях 2009 года. *Revistă ştiinţ. Studia Universitatis, seria Ştiinţ.ale Naturii*. 2010, nr.1(31), p. 158-162.
35. GLADCHI V., GOREACEVA N., DUCA GH., BUNDUCHI E., BORODAEV R., ŞURÎGHINA O., LIS A. Chemical Compozition of Right Bank tributaries of Nistru River and Their General Impact. In the Management of Water Quality in Moldova, Edited by Springer. 2014, pp. 81-96.
36. JAMES MAGUIRE. Chemical and Photochemical Isomerization of Deltamethrin. – Canada: Centre for Inland Waters, 1999. – 1613-1617p.
37. KRISTIN E. DAY. Transformation Products and Aquatic. – Canada: National Water Research Institut, 1991. – 241p.
38. GLADCHI V. Participarea pesticidului deltametrina în procese de autopurificare fotochimică a mediului acvatic. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii),* 2019, nr. 6 (126), pp.59-67.
39. ГЛАДКИЙ В.И. Химический состав и загрязнение вод среднего Днестра в период 2015-2019 годов. *InterConf,* (41), Proceedings of the 7th International Scientific and Practical Conference SCIENTIFIC HORIZON IN THE CONTEXT OF SOCIAL CRISES, TOKYO, JAPAN, 6-8.02.2021, TOKYO-2021, p. 851-859.
40. ГОРЯЧЕВА Н.В., ГЛАДКИЙ В.И., БУНДУКИ Е.Г.. Кислородный режим вод нижнего Днестра в 2015-2016 гг. Materialele Conferinţei internaţionale “Интегрированное управление трансграничным бассейном Днестра: платформа для сотрудничества и современные вызовы”. Tiraspol, 26-27 octombrie 2017, pp. 64-67.
41. ГОРЯЧЕВА Н., ГЛАДКИЙ В., БУНДУКИ Е. Исследование взаимосвязи бихроматной и перманганатной окисляемости вод Днестра и его притоков. *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii.* 2017, nr. 6 (106), 120-123.
42. GLADCHI V., GOREACEVA N., BUNDUCHI E. Substanţele organice în apele Nistrului Mijlociu. *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii*. 2016, nr. 6 (96), p. 121-125.
43. BUNDUCHI ELENA, GLADCHI VIORICA. Evaluarea, în baza produselor de activare ale oxigenului, a poluării şi a autopurificării prin procese redox a unor ape naturale. Studia Universitatis Moldaviae, Seria “Științe reale și ale naturii”, 2020, nr.1(131), p.48-52.
44. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., ROMANCIUC, L.Ecological Chemistry of the natural water.În:”*Handbook of Research on Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry”.* Red. Gh. Duca, A. Vaseashta. Ed.: IGI Global, SUA, 2020, pp. 196-211.

Dedicat academicianului Gheorghe DUCA
cu ocazia împlinirii a 70 de ani de la naștere

SCLAREOLUL - MATERIE PRIMĂ SUSTENABILĂ PENTRU SINTEZA COMPUȘILOR TERPENICI CU VALOARE ADĂUGATĂ ÎNALTĂ*

Aculina ARÎCU,
Veaceslav KULCIȚKI,
Nicon UNGUR
Institutul de Chimie,
Chişinău, Republica Moldova

Date despre autori

Aculina ARÎCU, doctor habilitat în științe chimice, director al Institutului de Chimie, Chișinău, Republica Moldova. Este specializată în chimia organică și bioorganică, chimia compușilor naturali și fiziologic activi. Contribuţiile majore în cercetare țin de elaborarea metodelor chemo-, regio- și stereoselective de sinteză a compușilor norlabdanici și drimanici optic activi, inclusiv derivați care conțin azot și halogen, cât și a compușilor cu schelet hibrid terpeno-heterociclic pe baza diterpenoidei labdanice naturale accesibile sclareol, elucidarea mecanismelor de reacție și a condițiilor optime de obținere a compușilor menționați, sinteza dirijată a compușilor noi cu potențial ridicat de activitate biologică prin aplicarea metodelor computaționale de prognozare a activității, cu posibilități de aplicare industrială.
e-mail : ***aculina.aricu@ichem.md***
ORCID: **0000-0001-7201-2519**

Veaceslav KULCIȚKI, doctor habilitat în științe chimice, șef al laboratorului Chimia Compușilor Naturali și Biologic Activi, Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova. Este specializat în chimia organică de sinteză, chimia compușilor naturali, chimia medicinală, chimia analitică. Contribuţiile majore în cercetare țin de domeniul chimiei terpenoidelor, în particular sinteza unui șir de familii de compuși terpenici în baza Principiului Biomimetic Aleatoriu, utilizarea regrupărilor cationice pentru modificări scheletale a terpenoidelor, utilizarea transformărilor radicalice pentru funcționalizarea terpenoidelor cu heteroatomi, identificarea derivaților terpenici cu activitate biologică, utilizarea metodelor HPLC, RMN și GC-MS pentru analiza și valorificarea metaboliților secundari în surse vegetale, implementarea principiilor Chimiei Verzi în valorificarea practică a compușilor naturali.
e-mail: ***veaceslav.kulcitki@ichem.md***
ORCID: **0000-0002-9363-1615**

Nicon UNGUR, doctor habilitat în științe chimice, cercetător științific principal al laboratorului Chimia Compușilor Naturali și Biologic Activi, Institutul de Chimie, Chişinău, Republica Moldova. Este specializat în chimia bioorganică, chimia organică sintetică, chimia compuşilor naturali, în special a isoprenoidelor. Contribuţiile majore în cercetare țin de elaborarea metodelor biomimetice de sinteză a mono-, sesqui-, di- şi sesterterpenoidelor ciclice din precursori alifatici sau parţial ciclizaţi, sinteza terpenoidelor naturale inclusiv cu activitate biologică, sinteza unor terpenoide cu schelet nou prin regrupări moleculare, sinteza terpenoidelor cu proprietăți odorante, valorificarea resurselor locale de compuşi biologic activi.
e-mail: ***nicon.ungur@gmail.com***
ORCID: **0000-0002-7457-4520**

Introducere

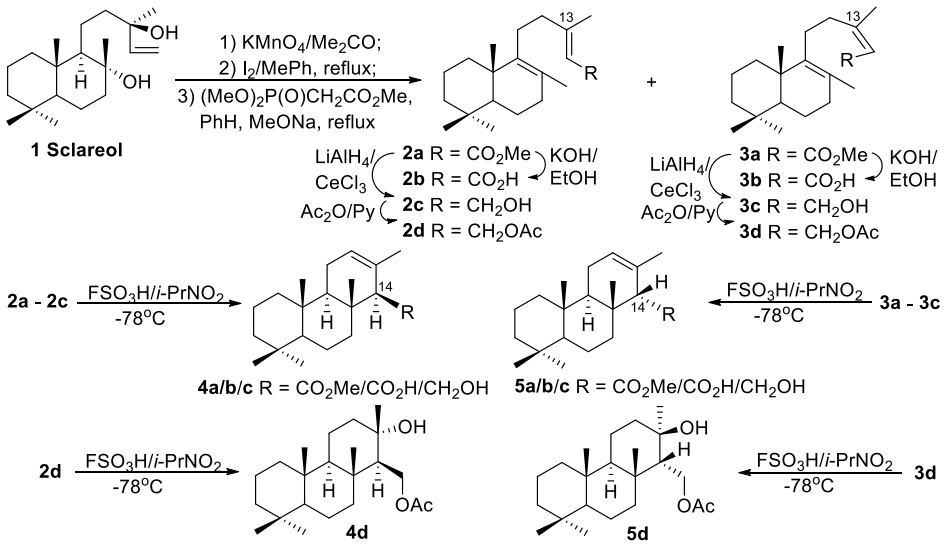
Puterea creativă a chimiei reprezintă o pârghie crucială în progresul societății moderne. Odată cu aceasta, schimbările climatice și provocările de mediu actuale impun abordarea paradigmelor alternative pentru integrarea metodelor sintezei chimice în produsele și procesele de utilitate practică. Enunțarea principiilor chimiei verzi a trasat o linie strategică clară pentru comunitatea globală a chimiștilor. Astfel, unul din elementele esențiale ale „dodecalogului" lui Anastas și Warner [1] este cerința de utilizare a materiilor prime din surse renovabile. În acest context, chimia compușilor naturali este în consonanță deplină cu perspectiva de utilizare a metaboliților secundari din surse vegetale în calitate de materii prime valoroase la scară industrială.

Din șirul surselor vegetale locale disponibile, *Salvia sclarea* se evidențiează atât prin potențialul de utilizare a produsului de bază – uleiul eteric, precum și a substanțelor obținute din deșeuri, dintre care sclareolul (**1**) este un compus cu structură diterpenică de relevanță industrială. Numai la o singură întreprindere autohtonă din sudul Moldovei, care activează cu succes deja de mult timp, producția de sclareol atinge cote de ordinul zecilor de tone, livrat exclusiv pentru export la prețuri de sute de Euro per kilogram. Utilizarea lui principală include producția de odorante pentru scopuri parfumerice, cosmetice, medicinale și alimentare.

Cercetătorii din laboratorul Chimie a Compușilor Naturali și Biologic Activi au depus eforturi considerabile de-a lungul întregii perioade de existență a Institutului de Chimie pentru identificarea noilor posibilități de valorificare a sclareolului. Regretații Gheorghe Lazurievski și Dumitru Popa, Pavel Vlad și Mihai Colța au fost cei care în cea mai mare măsură și-au dedicat elanul de cercetare pentru explorarea chimiei sclareolului. Pentru a demonstra continuitatea cu străduițele predecesorilor, autorii prezintă în lucrarea de față rezultatul propriei contribuții la cele mai recente realizări în acest domeniu.

Modificarea chimică a sclareolului cu păstrarea atomilor de carbon ai scheletului labdanic

Sclareolul (**1**) conține trei grupe funcționale reactive care au fost explorate pe larg pentru modificarea structurală în diverse moduri, cu păstrarea scheletului carbonic C-20 intact. Astfel, diolul **1** a servit ca punct de pornire la sinteza compuşilor diterpenici cu schelet carbonic triciclic *ent*-isocopalic. La baza sintezei acestor compuşi a fost metoda de ciclizare superacidă la temperatură joasă a substratelor labdanice **2a - 2d** şi **3a - 3d** (Schema 1).

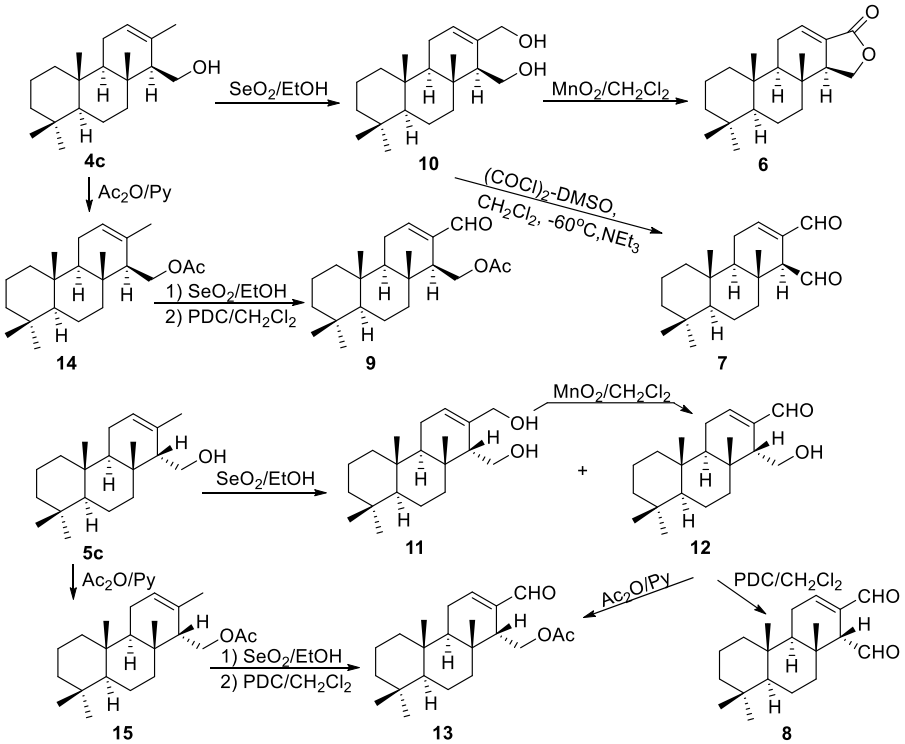


Schema 1. Sinteza diterpenoidelor cu schelet carbonic *ent*-isocopalic.

După cum s-a demonstrat, reacţia de ciclizare superacidă a substratelor labdanice **2a - 2d** şi **3a - 3d** decurge structural-specific şi chemo-selectiv, cu formare de diterpenoide *ent*-isocopalice **4a - 4d** şi **5a - 5d** [2-5]. Diterpenoidele *ent*-isocopalice **4a - 4d** şi **5a - 5d** au servit în calitate de substanţe iniţiale la sinteza altor compuşi diterpenici bioactivi, inclusiv naturali. Astfel, alcoolii *ent*-isocopalici **4c** şi **5c** au fost utilizaţi la sinteza unor diderpenoide naturale **6 - 9**, izolate anterior din bureţii de mare *Spongia officinalis*, colectaţi în Marea Mediterană [6, 7]. Alcoolul *ent*-isocopalic **4c** a fost oxidat cu dioxid de selen în diolul diterpenic **10**, care într-o altă reacţie de oxidare selectivă cu MnO_2 a produs compusul natural – isoagatholactonul (**6**) [8]. Diterpenoidul **6** este primul reprezentant natural al acestei subclase de diterpenoide triciclice, izolat în 1974 de Cimino ş.a. [6] (Schema 2).

Oxidarea diolului **10** în condiţiile reacţiei Swern a condus la formarea dialdehidei naturale **7** [9], izolată anterior din aceiaşi sursă marină [7].

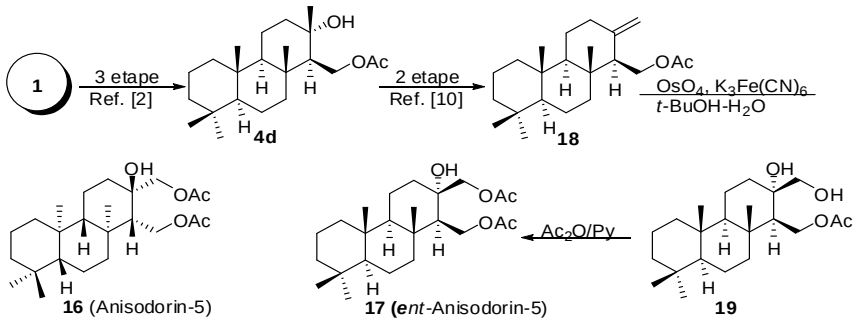
Dialdehida naturală **8**, care este epimerul la C-14 al aldehidei **7**, a fost obţinută din alcoolul **5a**. Astfel, la oxidarea cu SeO_2 în etanol, alcoolul **5c** a format un amestec din diolul **11** şi hidroxialdehida **12**. Ultima la oxidare cu complexul piridinium dichromat (PDC) a condus la formarea dialdehidei **8**. Trebuie de menţionat, că oxidarea diolului **11** cu dioxidul de mangan a produs doar hidroxialdehida **12**, iar epimerul la C-14 a isoagatolactonului **7** nu s-a format. Sinteza acetoxialdehidei *ent*-isocopalice naturale **9**, şi a epimerului ei la C-14 - acetoxialdehidei **13** a fost realizată prin dubla oxidare a acetaţilor respectivi – **14** şi **15**, cu SeO_2, apoi cu complexul PDC (Schema 2).



Schema 2. Sinteza unor diterpenoide naturale ent-isocopalice.

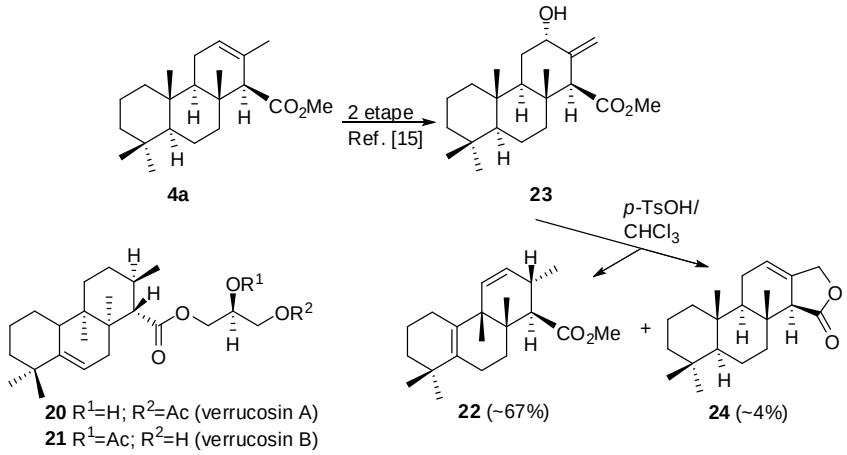
Din moluştele marine *Anisodoris fontaini* autorii [10] au izolat un metabolit, cu structură isocopalică **16**, denumit anisodorin-5, la care n-a fost determinată structura şi stereochimia absolută. Deaceea a fost necesară sinteza acestui diterpenoid, pornind de la un diterpenoid cu stereochimia absolută cunoscută. Cu acest scop a fost realizată sinteza hidroxidiacetatului **17** (*ent*-anisodorin-5) (Schema 3) [11].

Astfel, pornind de la sclareol (**1**), s-a obţinut în 3 etape, conform metodei [2], hidroxiacetatul **4d**. În alte 2 etape diterpenoidul **4d** a fost transformat în acetatul *ent*-isocopalic exociclic **18**. Ultimul la oxidarea cu amestecul de OsO_4 – $K_3Fe(CN)_6$ a condus la formarea dihidroxiacetatului **19**, care la acetilare în condiţii standart a produs *ent*-anisodorinul-5 (**17**). În aşa fel a fost stabilită configuraţia absolută a compusului natural – anisodorin-5 (**16**).



Schema 3. Sinteza *ent*-anisodorinului-5 din sclareol.

Compuşii diterpenici verrucosin A (**20**) şi verrucosin B (**21**) au fost izolaţi din moluştele *Doris verrucosa*, colectate în Marea Mediterană [12]. Acilgliceridele **20** şi **21** posedă activitate biologică în calitate de activatori ai protein kinasei C [13]. Partea diterpenică din esterii **20** şi **21** reprezintă schelet isocopalic regrupat. Pornind de la *ent*-isocopalatul de metil **4a**, a fost realizată sinteza esterului diterpenic **22** (Schema 4) [14].

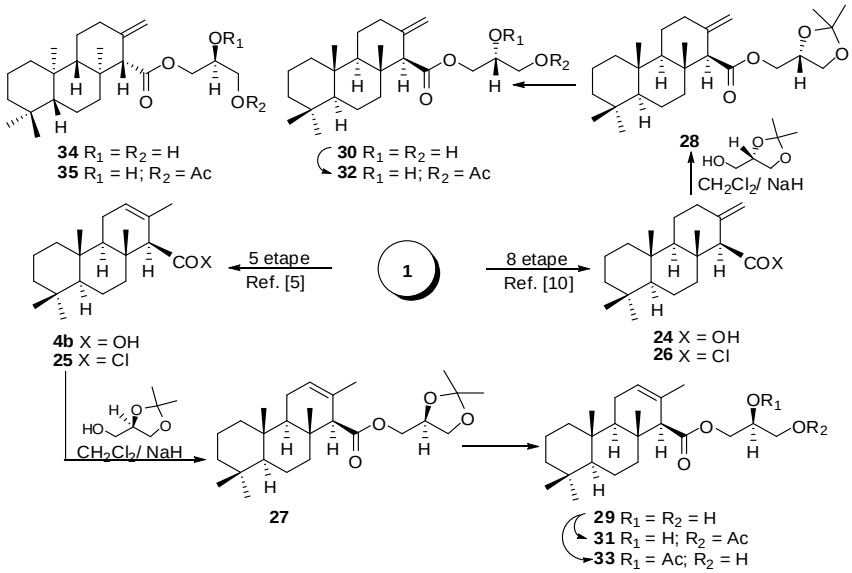


Schema 4. Sinteza scheletului carbonic al *ent*-verrucosinului (**22**).

Astfel, esterul **4a** a fost transformat în 2 etape conform metodei [15] în hidroxi esterul alilic **23**, care în mediu de acid *p*-toluensulfonic în cloroform, formează un amestec de doi compuşi **22** şi **24**, în care produsul majoritar este esterul dienic **22** cu schelet carbonic *ent*-verrucosinic.

Acilglicerolii terpenici reprezintă un grup interesant de compuşi bioactivi naturali, care ar putea servi în calitate de marcheri chimici al moluştelor marine de genurile înrudite: *Anisodoris*, *Archidoris*, *Austrodoris*, etc. Aceşti compuşi de obicei posedă activitate biologică, de exemplu în calitate de activatori ai proteinkinasei C.

Pornind de la sclareol (**1**) a fost elaborată o schemă de sinteză a acilgliceridelor terpenice, utilizând acizii terpenici **4b** şi **24** (Schema 5), care au fost transformaţi în cloranhidridele respective **25** şi **26**, şi imediat au fost cuplate cu (-)-1,2-*O*-isopropiliden-*sn*-glicerol sau (+)-1,2-*O*-isopropiliden-*sn*-glicerol, formmând respectiv esterii **27** şi **28**.



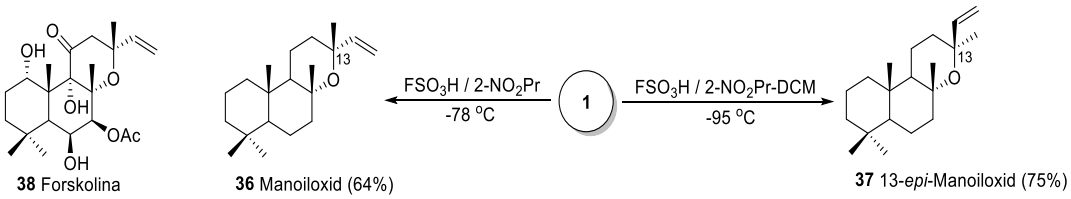
Schema 5. Sinteza acilgliceridelor diterpenice naturale si a unor analogi.

Deprotejarea grupei acetonid în mediu acid a format monoacilglicerolii diterpenici **29** şi **30**. 1,3-Diacilglicerolii **31** şi **32** au fost obţinuţi în rezultatul acetilării selective a monoacilglicerolilor **29** şi **30** cu N-acetilimidazol.

1,2-Diacilglicerolul diterpenic **33** a fost sintetizat din monoacilglicerolul **29**. Grupa primară hidroxil a compusului **29** a fost selectiv potejată, iar compusul format după acetilare şi deprotejare în condiţii moi, a furnizat compusul natural – 1,2-diacilglicerolul **33** [10], [16], [17]. Trebuie de menţionat că monoacilglicerolul **30** şi 1,3-diacilglicerolul **32** sunt enantiomerii compuşilor naturali **34** şi **35** izolaţi din moluştele *Anisodoris fontaini* [10].

Manoiloxizii **36**, **37** posedă schelet carbonic identic cu cel al forskolinei **38**, care este un compus sesquiterpenic natural cu activitate de amplificare a nivelului adenozinmonofosfatului prin stimularea adenilatciclazei. Ambii epimeri **36** și **37** pot fi preparați pe mai multe căi pornind de la sclareol.

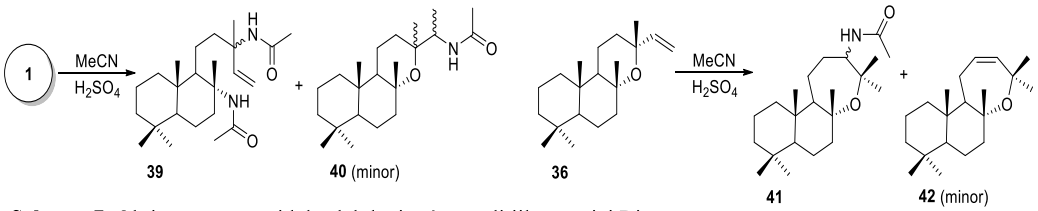
O cale convenabilă de ciclizare directă a fost elaborată cu utilizarea acidului fluorosulfonic în mediu de 2-nitropropan la temperatura de -75 ºC [18]. La un raport dintre sclareol și superacid de 1:5, a fost obținut un randament de 64% al manoiloxidului **36** (Schema 6).



Schema 6. Sinteza selectivă a manoiloxizilor.

Pentru realizarea sintezei selective a epimerului **37**, au fost realizate studii suplimentare, care au condus la identificarea condițiilor de reacție în care deshidratarea **1** permite obținerea *epi*-manoiloxidului **37** cu un randament de 75 % și o selectivitate excelentă de 90:10 față de manoiloxidul **36** [19]. O astfel de inversare a diastereoselectivității procesului de deshidratare intramoleculară a fost posibilă la tratarea substratului **1** cu 5 moli-echivalenți de acid fluorosulfonic în amestec de diclorometan - 2-nitropropan (1:1) la o temperatură de -95 ºC timp de 15 min. Astfel, modularea condițiilor de reacție permite obținerea selectivă a fiecărui epimer. E de menționat faptul că realizarea acestei transformări cu acizi obișnuiți la temperaturi mai înalte a condus la obținerea manoiloxizilor cu randamente bune, dar cu o selectivitate mult mai inferioară [20].

Lărgirea diversității structurale a compușilor cu schelet labdanic a fost demonstrată cu succes la funcționalizarea directă a sclareolului cu grupe funcționale ale azotului. Pentru a realiza substituția într-o singură etapă a grupelor hidroxil cu grupe amine a fost utilizată reacția Ritter [21], care reprezintă o transformare simplă de adiție a acetonitrilului catalizată de acizi puternici. În rezultat au fost obținuți amino-derivații sclareolului în forma acetamidelor epimere **39** (Schema 7).



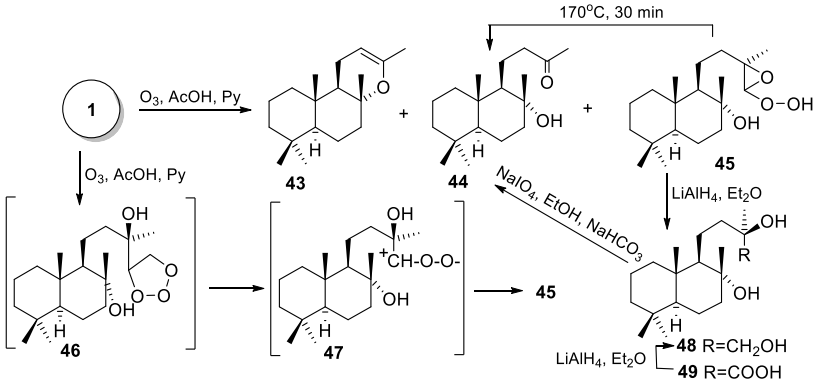
Schema 7. Obtinerea acetamidelor labdanice în conditiile reactiei Ritter.

E de menționat faptul că această transformare nu este destul de selectivă, de rând cu compușii de bază **39** se mai formează o serie de compuși minori, dintre care s-a reușit caracterizarea acetamidelor **40** [20].

Formarea acesteia a fost explicată prin ciclizarea inițială a sclareolului în mediu acid până la manoiloxizi, care în continuare interacționează cu acetonitrilul conform unui mecanism de adiție electrofilă. Această ipoteză, însă, nu a fost confirmată, deoarece la interacțiunea manoiloxizilor cu acetonitrilul în aceleași condiții s-au obținut o serie de compuși cu scheletul carbonic regrupat **41**, **42** dintre care predomină amidele **41**. Compușii **41**, **42** au format fragmentul oxepanic în urma lărgirii ciclului inițial al manoiloxizilor și structural reprezintă un exemplu de inversare a conexiunii primului fragment de izopren în catena labdanică de la modul cap-coadă la modul coadă-coadă. Astfel de transformări realizate într-o singură etapă nu mai au precedent în literatura științifică.

Modificarea chimică a sclareolului prin degradarea scheletului labdanic

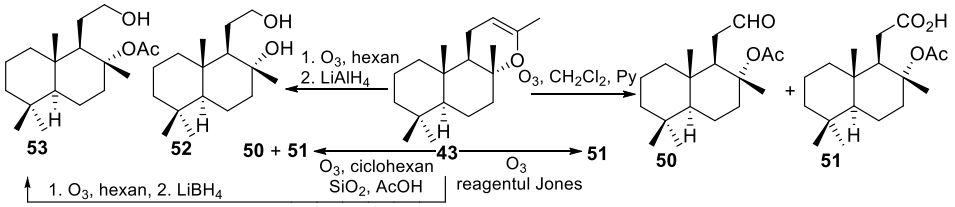
Sclareolul este unul dintre labdanoidele de bază, folosite pentru obţinerea compuşilor norlabdanici. Din aceste considerente a fost studiată detaliat, reacţia de ozonizare a sclareolului în scopul elaborării unor metode selective de preparare a compuşilor practic valoroşi şi studiul influenţei condiţiilor de ozonizare asupra direcţiei reacţiei şi caracterului produselor formate [22-24]. La ozonizarea sclareolului **1** în acetat de etil în prezenţa a 5% de piridină la -65 ÷ - 70°C se obţine un amestec de trei compuşi: 8α,13-epoxi-14,15-bisnorlabda-12-ena **43** (37%), 8α-hidroxi-14,15-bisnorlabda-13-ona **44** (17%), care au fost identificaţi cu probe autentice ale lor, şi un produs instabil (13*R*,14*R*)-15-nor-13,14-epoxi-14-hidroperoxilabdan-8α-olul **45** (Schema 8).



Schema 8. Sinteza sclareoloxidului (**43**) din sclareol (**1**) prin ozonizare.

Structura acestuia a fost stabilită în baza datelor spectrale și a unor transformări chimice. La încălzire compusul **45** se descompune cu formarea unui amestec complex de substanţe, în care predomină hidroxicetona **44**, iar la reducere cu alumohidrură de litiu a fost obţinut cu randament satisfăcător un compus, ce conţine două grupe hidroxil terţiare şi una primară şi are structura 15-norlabda-8α,13,14-triolului **48**. La oxidarea triolului **48** cu periodat de sodiu se obţine hidroxicetona **44**, ceea ce-i confirmă structura. Structura lui a fost confirmată şi prin reducerea acidului sclareolic cunoscut **49** cu alumohidrura de litiu. Formarea (13*R*,14*R*)-15-nor-13,14-epoxi-14-hidroperoxilabdan-8α-olului are loc în conformitate cu mecanismul ozonizării alcoolilor alilici propus de Everest şi col., conform căruia amfionul **47** format din ozonida primară **46** se stabilizează sub formă de hidroperoxid **45**.

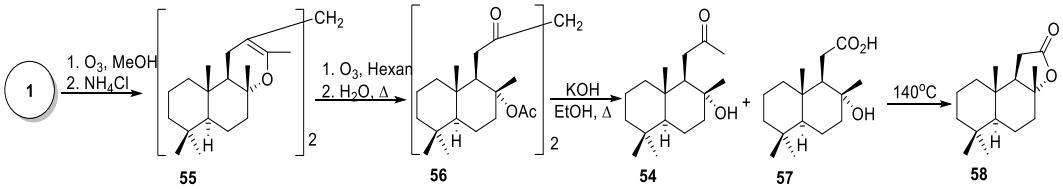
Sclareoloxidul (**43**) serveşte în calitate de compus iniţial la sinteza multor compuşi tetranorlabdanici valoroşi din punct de vedere practic. A fost studiată detaliat reacţia de ozonizare a sclareoloxidului **43** [25]. Ozonizarea oxidului **43** în clorură de metilen sau acetat de etil în prezenţă de piridină la -25 ÷ -30ºC conduce la obţinerea 8α-acetoxi-13,14,15,16-tetranorlabdan-12-alului **50** (~80%) şi a acidului 8α-acetoxi-13,14,15,16-tetranorlabdan-12-oic **51** (~19%) (Schema 9).



Schema 9. Sinteza compusilor tetranorlabdanici din sclareoloxid (**43**).

În cazul tratării ozonidei obţinute cu peroxid de hidrogen, selectivitatea reacţiei de ozonizare scade, obţinându-se amestecul de compuşi **50** şi **51** în raport de 2:3. Acelaşi rezultat se obţine prin ozonizarea oxidului **43** în ciclohexan în prezenţa unui echivalent molar de acid acetic şi a unei cantităţi mici de silicagel, urmată de reducerea produsului de reacţie pe catalizator Lindlar. Cu mărirea cantităţii de adsorbant randamentul acidului **51** creşte în paralel cu scăderea randamentului aldehidei **50**, iar la un raport de oxid **43** şi SiO_2 de 1:10 acetoxiacidul **51** se obţine ca produs de bază (70%). La tratarea ozonidei cu reagentul Jones, acetoxiacidul **51** este unicul produs al reacţiei, însă randamentul acestuia nu a depăşit 65%. Prin ozonizarea oxidului **43** în hexan şi reducerea ozonidei cu alumohidrură de litiu a fost obţinut 13,14,15,16-tetranorlabdan-8α,12-diolul **52** (76%). Ozonizarea oxidului **43** în metanol şi reducerea peroxizilor formaţi cu borohidrura de litiu sau borohidrura de potasiu, fără saponificarea ulterioară a produsului de reacţie, conduce la 8-monoacetatul 11-homo-drim-8α-acetoxi-12-olului **53** şi o mică cantitate de acetoxiacid **51**. Astfel, datele menţionate mai sus demonstrează, că variind condiţiile reacţiei de ozonizare a oxidului **43** poate fi efectuată în mod selectiv sinteza compuşilor tetranorlabdanici **50, 51**, **52** şi **53** [25].

11-Bishomodriman-8α-ol-12-ona **54** este un sinton preţios pentru sinteza compuşilor norlabdanici şi drimanici polifuncţionali. A fost elaborată o metodă eficientă de obţinere a acesteia din sclareol **1**, utilizând din nou metoda ozonolitică [26]. La ozonizarea sclareolului **1** în metanol la 15÷20°C şi tratarea ulterioară a produsului cu clorură de amoniu anhidră, a fost obţinut dimerul **55** (randament 80%) (Schema 10).

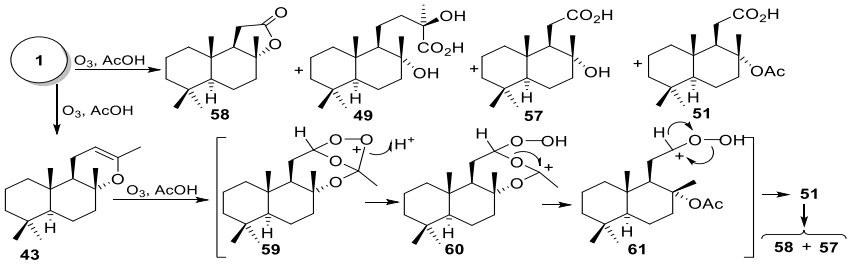


Schema 10. Sinteza 11-bishomodriman-8-ol-12-onei **54**.

Ozonizarea succesivă a acestuia în hexan la -65 ÷ -70°C şi descompunerea ozonidei prin încălzire (70°C) în prezenţa apei a condus cu randament cantitativ la bis-(13,14,15,16-tetranorlabdan-8α-acetoxi-12-on-12-il)-metanul **56** instabil. La scindarea acestuia cu bază alcoolică a fost obţinut amestecul de 14,15,16-trisnorlabdan-8α-ol-12-onă **54** (46%) şi acidul 13,14,15,16-tetranorlabdan-8α-ol-12-oic **57** (48%) [26].

Ultimul compus la încălzire se transformă în sclareolida **58**, randamentul căreia a constituit 48%, calculat la dimerul **55**. Astfel, cercetările efectuate au permis stabilirea condiţiilor optime de obţinere a 14,15,16-trisnorlabdan-8α-ol-12-onei **54** şi sclareolidei **58** din sclareol **1** prin metoda ozonizării, cu un grad redus de poluare [26].

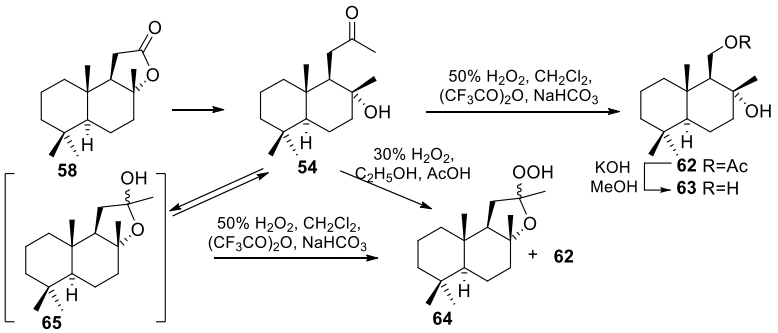
Ţinând cont de rolul important al sclareolidei **58** în semisinteza labdanilor şi a compuşilor înrudiţi, a fost elaborată o metodă alternativă de obţinere a acesteia la ozonizarea sclareolului **1** în mediul de acid acetic la 20°C [27]. Fracţia neutră a produsului reacţiei conţine sclareolida **58** (26%), iar cea acidă – acidul sclareolic **49** (10%), oxiacidul **57** (7%) şi acetoxiacidul **51** (39%) (Schema 11).



Schema 11. Sinteza sclareolidei **58**.

Reieşind din componenţa produsului reacţiei, a fost realizată saponificarea şi lactonizarea acestuia prin încălzire la 130 – 140°C, iar apoi purificarea prin cristalizare. Urmând această cale, randamentul sclareolidei **58** a constituit 69%. Mecanismul posibil al transformării sclareolului **1** în sclareolida **58** include în calitate de intermediari plauzibili sclareoloxidul **43**, ozonida **59** şi produşii de transformare ai ei **60** şi **61**. Această schemă este confirmată şi de datele obţinute la ozonizarea sclareoloxidului **43** în aceleaşi condiţii, obţinânduse aceeaşi compuşi **57** şi **58.** Metoda ozonolitică propusă pentru obţinerea sclareolidei **58** [27] constituie o ameliorare a metodelor cunoscute, fiind mai eficientă şi cu potenţial de aplicare industrială.

De asemenea, sclareolul **1** a servit în calitate de compus iniţial la prepararea monoacetatului drimandiolului **62** [28], care, la rândul său, este un intermediar valoros pentru sinteza derivaţilor drimanici biologic activi. Reacţia sclareolidei **58** cu metillitiu într-un raport molar de 1:2 dă produsul cunoscut 14,15,16-trisnorlabdan-8α-ol-12-ona **54** cu un randament de 65% (Schema 12) [28].

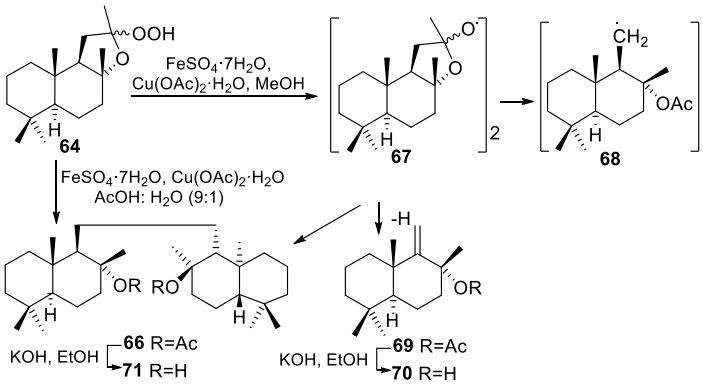


Schema 12. Sinteza oxiacetatului **62** si a 12-hidroperoxi-8α,12-epoxi-homodrimanului **64**.

S-a realizat oxidarea oxicetonei **54** în oxiacetatul **62** după metoda Baeyer-Williger cu randament cantitativ, folosind acidul trifluoroperacetic, obţinut *in situ* din peroxid de hidrogen de 50% şi un exces de anhidridă trifluorocetică în prezenţă de tampon $NaHCO_3$ [28]. S-a dovedit însă ca cantitatea de $NaHCO_3$ influienţează esenţial asupra rezultatelor reacţiei. Dacă raportul dintre $(CF_3CO)_2O$ şi $NaHCO_3$ este 1:1 oxiacetatul **62** se obţine cu randament cantitativ. În cazul când oxidarea se petrece fără $NaHCO_3$, randamentul compusului **62** constituie doar 30-40%. Dacă raportul dintre $NaHCO_3$ şi $(CF_3CO)_2O$ este mai mare de 1:1 randamentul **62** se micşorează, deoarece concomitent se formează hidroperoxidul **64.**

Randamentul maximal al acestui compus a atins 75% la raportul molar $NaHCO_3$: $(CF_3CO)_2O$=6,4:1. În acest caz randamentul oxiacetatului **62** constituie 24%. Hidroperoxidul **64** se obţine, probabil, din forma ciclică **65** a oxicetonei **54**, cu care ea se află în echilibru. Luând în consideraţie că hidroperoxidul **64** este un compus valoros a fost elaborată o metodă de sinteză simplă a lui. La tratarea oxicetonei **54** în amestecul de etanol şi acid acetic cu H_2O_2 de 30% în condiţii moi, hidroperoxidul se obţine cu randament practic cantitativ [29]. Acest hidroperoxid, spre deosebire de alţi compuşi din această clasă de substanţe, este stabil la păstrare îndelungată. Această stabilitate, dar şi accesibilitatea şi particularităţile structurale ale hidroperoxidului îl fac ca compus iniţial convenabil pentru sinteza unui şir de terpenoide. Această metodă a fost brevetată [29]. 12-Hidroperoxi-8α,12-epoxi-11-bishomodrimanul **64**, obţinut în premieră, a fost testat în calitate de compus ce posedă proprietăţi antimicotice pronunţate care poate fi utilizat la tratarea bolilor provocate de fungi [30].

12-Hidroperoxi-8α,12-epoxi-11-bishomodrimanul **64** a fost folosit în calitate de compus iniţial la sinteza diacetatului onocerandiolului **66**, triterpenoidă tetraciclică din seria onoceranică (Schema 13) [31].

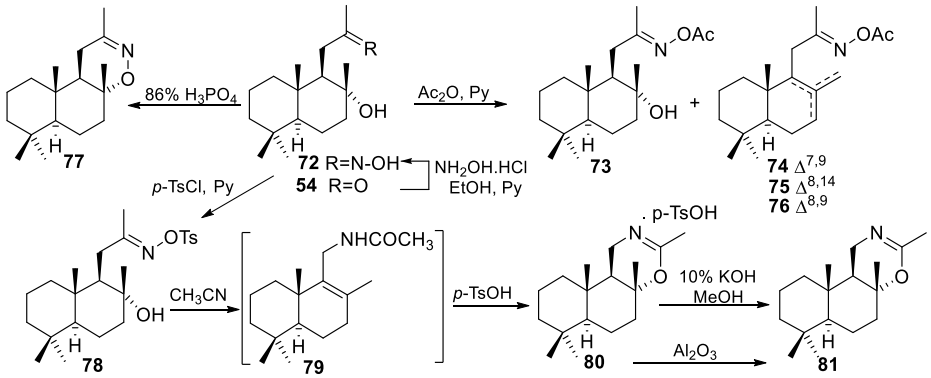


Schema 13. Sinteza onocerandiolului (**71**).

Este cunoscut faptul, că în alcoxiradicalii terţiari are loc scindarea legăturii C-C în poziţia β cu formarea carboradicalilor şi a compuşilor carbonilici. La rândul lor, carboradicalii se stabilizează prin recombinare sau prin eliminarea unui atom de hidrogen, cu formare de olefine. Astfel, alcoxiradicalul **67** care poate fi obţinut din hidroperoxidul **64** prin intermediul acetoxi-carboradicalului **68**, poate conduce la

formarea diacetatului onocerandiolului **66**, ori a acetatului drim-9(11)-en-8α-olului **69**. În scopul scindării reductive a hidroperoxidului **64**, a fost studiată detaliat reacţia acestuia cu amestecul $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şi $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$. S-a stabilit, că la efectuarea reacţiei în mediu de acid acetic-apă (9:1) hidroperoxidul **64** se transformă în mod cantitativ în hidroxicetona iniţială **54**, pe când la petrecerea reacţiei în soluţie de metanol se formează diacetatul onocerandiolului **66** cu un randament înalt (68%), iar în calitate de produs secundar – acetatul drim-9(11)-en-8α-olului **69** (28%). Tentativele de a mări randamentul obţinerii compusului **66** prin modificarea condiţiilor de reacţie nu s-au încununat cu succes. Structura diacetatului **66** a fost elucidată în baza datelor spectrale şi a spectrelor de masă. Acetatul onocerandiolului **66**, fără separarea prealabilă a produsului reacţiei, a fost saponificat în onocerandiolul cunoscut **71**. Astfel, prin reacţia de scindare radicalică a compusului accesibil 12-hidroxiperoxi-8α,12-epoxi-11-bishomodrimanul **64** pentru prima dată a fost realizată, într-o singură etapă, o sinteză simplă şi eficientă a triterpenoidei tetraciclice - diacetatul onocerandiolului **66**, compus natural important, care poate fi utilizat în calitate de adjuvant ce potenţează efectul imunologic al vaccinurilor.

Rezultate relevante au fost înregistrate de către colectivul Laboratorului Chimia Compuşilor Naturali şi Biologic Activi şi în sinteza compuşilor polifuncţionali chirali cu unităţi structurale terpenice şi heterociclice cu azot ce manifestă activitate biologică selectivă şi toxicitate joasă datorită originii naturale a substanţelor nominalizate. Cercetările descrise se referă la sinteza compusilor cu conţinut de azot prin intermediul transpoziţiei Beckmann a oximei **72** a 11-bishomodriman-8α-ol-12-onei **54** în prezenţa diferitor reagenţi [32]. Oxima **72** a fost obţinută din hidroxicetona **54** la interacţiunea acesteia cu clorohidratul hidroxilaminei în amestecul de solvenţi etanol şi piridină (Schema 14).

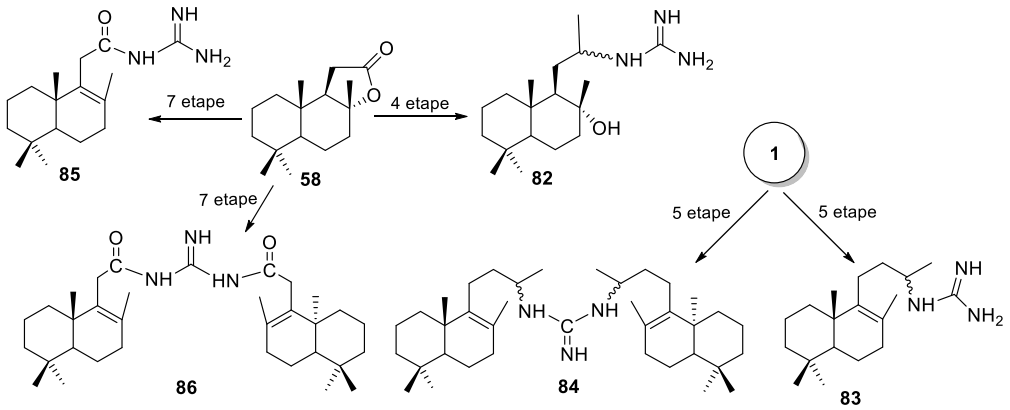


Schema 14. Sinteza sesquiterpenoidelor drimanice cu continut de azot din 11-dihomodriman-8 -ol-12-ona **54**

Conform datelor cromatografice şi spectrale, produsul reacţiei reprezintă amestecul izomerilor *Z* şi *E*. Reieşind din faptul, că izomerul *E* este termodinamic mai stabil, iar izomerul *Z* uşor se transformă în izomerul *E*, oxima **72** a fost utilizată în reacţiile ulterioare sub formă de amestec. Este cunoscut, că regruparea Beckmann

decurge în mod stereospecific în rezultatul anti-migraţiei radicalului mai voluminos. Astfel, produsul de bază al regrupării Beckmann al oximei **72** urmând să fie o amidă. S-a stabilit însă, că la tratarea oximei **72** cu Ac_2O în piridină la 105-110°C aceasta nu se regrupează, dar se transformă în acetatul **73** (90%) şi o mică cantitate (5%) de amestec ai acetaţilor oximelor izomerice **74-76** în raport de cca 5:4:1. La încălzirea soluţiei oximei **72** în H_3PO_4 de 86%, regruparea Beckmann deasemenea nu are loc, în rezultatul deshidratării şi ciclizării se formează (1S,2S,4aS,8aS)-2,5,5,8a-tetrametildecahidro-1H-nafto[1,2][5,6]-3-metil-4,5-dihidro[1,2,6]-oxazina **77**. În urma interacţiunii oximei **72** cu cloranhidrida acidului *p*-toluensulfonic la temperatura camerei se obţine tozilatul oximei **78**, care la refluxare în CH_3CN elimină apa şi acidul *p*-TsOH, regrupându-se conform transpoziţiei Beckmann, cu formarea unui amestec aproape cantitativ de amidă nesaturată **79** şi acidul *p*-TsOH. Sub influenţa acidului *p*-TsOH are loc ciclizarea compusului **79**, cu obţinerea unei sări, care conform datelor spectrelor IR- și RMN a fost identificată drept sarea acidului *p*-toluensulfonic a (1*S*,2*S*,4a*S*,8a*S*)-2,5,5,8a-tetrametidecahidro-1H-nafto[1,2][5,6]-2-metil-4,5-dihidro[1,3,6]-oxazinei **80**. Acidul *p*-TsOH a fost înlăturat la tratare cu o soluţie de 10% KOH în MeOH, obţinându-se 1,3,6-oxazina **81**.

Folosind sclareolul și sclareolida ca materii prime, derivații guanidinici ai 12-amino-11-dihomodriman-8a-olui **82** și 13-amino-14,15-bis-dinorlabd-8(9)-enei (**83**), (**84**) au fost sintetizați prin reacția aminelor corespunzătoare cu hidrogenamida de sodiu în soluție de etanol – apă. S-a realizat, deasemenea, sinteza derivaților cu fragment guanidinic ai acidului $\Delta^{8,9}$-biciclohomofarnesenoic, care a fost obținut din sclareolidă în șase etape cu un randament de 62% [33]. Acidul a fost activat cu carbonildiimidazol (CDI) în DMF, apoi s-a adăugat soluția de guanidină în DMF la temperatura camerei. Ca rezultat au fost obținute N-($\Delta^{8,9}$-biciclohomofarnesenoil)-guanidina **85** și N,N′-di-($\Delta^{8,9}$-biciclohomofarnesenoil)-guanidina **86** (Schema15).



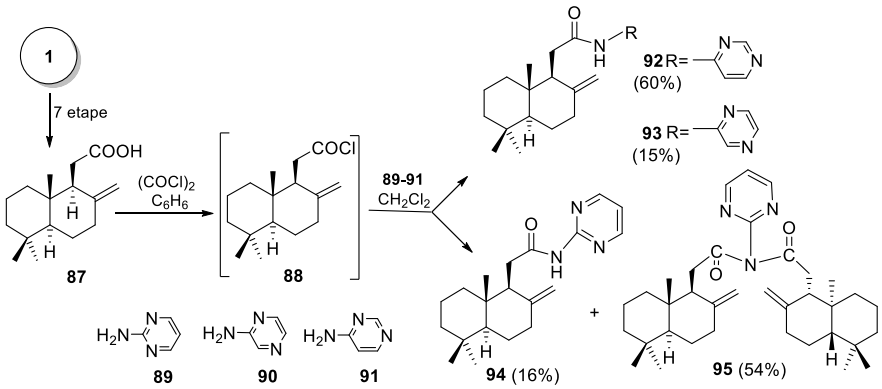
Schema 15. Sinteza compusilor cu fragmente guanidinice

Evaluarea activității antiproliferative și citotoxice a acestor compuși a demonstrat că, două dintre guanidinele testate **82** și **83** prezintă un nivel înalt de activitate asupra

fibroblastelor pulmonare umane MRC5 și asupra celulelor adenocarcinomului de colon [34, 35].

În scopul obţinerii compuşilor chirali cu schelet hibrid terpenic şi azaheterociclic a fost elaborată o metodă eficientă de preparare a amidelor diazinice ale compuşilor terpenici. În calitate de material iniţial terpenic, care a condus la compusul homodrimanic optic activ a servit sclareolida **58**. Aceasta a fost transformată în acidul biciclohomofarnezenoic **87.**

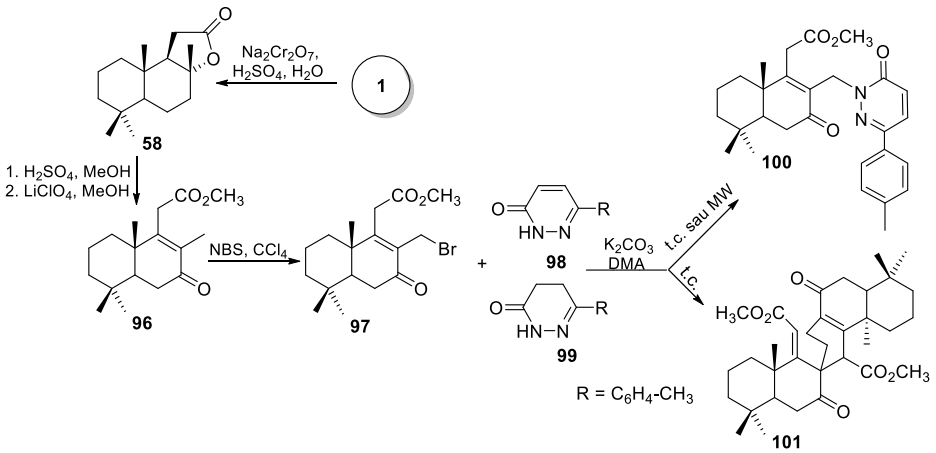
La tratarea acidului **87** cu clorura de oxalil a fost obţinută cloranhidrida acidului biciclohomofarnezenic **88**, care a fost supusă reacţiei *in situ* cu diazinele corespunzătoare (Schema 16).



Schema 16. Sinteza amidelor acidului $\Delta^{8(13)}$-biciclohomofarnezenoic.

La interacţiunea cloranhidridei acidului biciclohomofarnezenic **88** cu 2-aminopirimidina **89** au fost obţinuţi 2 compuşi: 2-(dibiciclohomofarnezenoil)-aminopirimidina **95** şi 11-(pirimidil-2-aminooxo)-11-dihomodrim-8(13)-ena **94** cu randamente de 51% şi 15%, respectiv. În reacţia cloranhidridei acidului biciclohomofarnezenic **88** cu 4-aminopirimidina **90** a fost preparată 11-(pirimidil-4-aminooxo)-11-dihomodrim-8(13)-ena **93** cu un randament de 69%, iar în cazul utilizării 2-aminopirazinei **91** în condiţii similare a fost sintetizată 11-(pirazinil-2-aminooxo)-11-dihomodrim-8(13)-ena **92**. Așadar, procesul de bis-acilare are loc numai în cazul 2-aminopirimidinei. Fără îndoială, acest fenomen se datorează amplasării grupei aminice între cei doi atomi de azot ai inelului pirimidinic, care are un efect electronic inductiv, în urma căruia se activează grupa amină.

Aceste cercetări reprezintă o continuare a investigațiilor în chimia (-)-sclareolului **1** și include sinteze noi a compușilor norlabdanici, pornind de la esterul metilic al acidului 7-oxo-13,14,15,16-tetranorlabd-8-en-12-oic **96**. Acest compus poate fi obținut, în două etape cu un randament de 77%, din (+)-sclareolida **58** [38]. Cetoesterul **96** a fost supus reacției de bromurare cu NBS (1.5 eq.) cu formarea bromurii norlabdanice **97** (Schema 17).

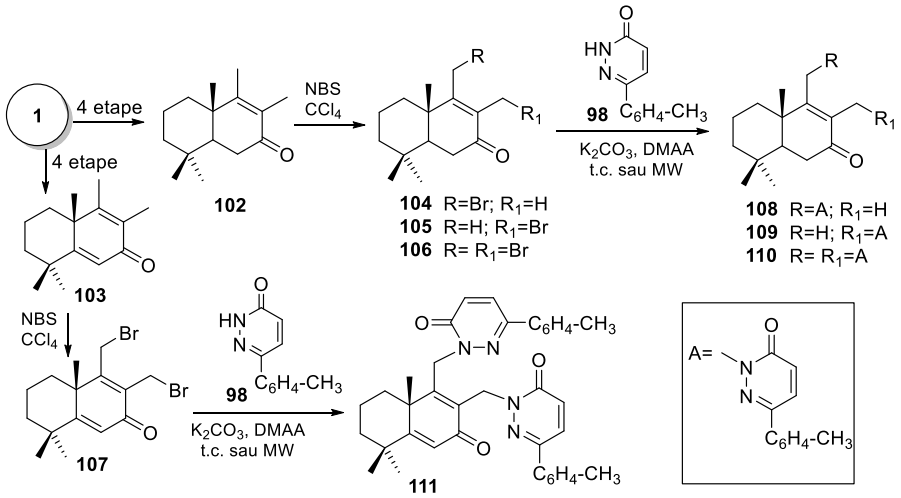


Schema 17. Reactia de cuplare a cetobromurii **97** cu *p*-tolilpiridazinonele **98** si **99**.

Cetobromura **97** a fost cuplată cu 6-(*p*-tolil)-3(2H)-piridazinona **98** în mediu bazic (K_2CO_3) în *N*,*N*-dimetilacetamidă (DMAA), cu formarea sesquiterpenoidei homodrimanice cu fragment piridazinonic **100**. Această reacție decurge datorită faptului că piridazinona **98** este o substanță nesaturată conjugată care mărește reactivitatea legăturii N-H, ușor deprotonabilă în condițiile bazice create [38] (Schema 17). Reacția de cuplare a fost realizată atât în condiții clasice, cât și la iradiere cu microunde.

Contrar așteptărilor, interacțiunea bromurii **97** cu 6-(*p*-tolil)-4,5-dihidro-3(2H)-piridazinona **99** în mediu bazic nu conduce la compusul cu schelet hibrid homodrimanic și piridazinonic dorit. Acest fapt se datorează unui sistem saturat care scade substanțial reactivitatea legăturii N-H. În aceste condiții are loc dimerizarea cetobromurii **97** cu formarea compusului **101** cu structură complexă, cu un randament de 70% [38]. Structurile acestor compuși au fost stabilite în baza datelor spectrale (^{1}H și ^{13}C RMN, IR) și stereochimia compusului **101** a fost confirmată și prin metoda difracției cu raze X pe monocristal.

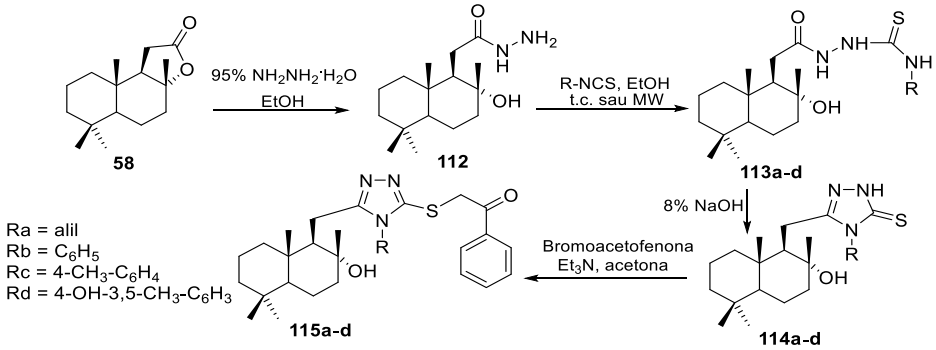
Cetonele pentanorlabdanice **102** și **103** sunt compuși inițiali importanți pentru sinteza compușilor cu schelet hibrid pentanorlabdanic și heterociclic. Acești compuși manifestă o reactivitate sporită datorită legăturii duble C-8, C-9 care activează atomii de carbon din pozițiile C-11 şi C-12. Cetonele **102** și **103**, obținute din (+)-sclareolida **58**, au fost tratate cu *N*-bromsuccinimida (NBS) în tetraclorură de carbon cu formarea bromurilor: 11-bromo-drim-8(9)-en-7-ona **104**, 12-bromo-drim-8(9)-en-7-ona **105**, 11,12-dibromo-drim-8(9)-en-7-ona **106** și 11,12-dibromo-drim-5(6),8(9)-dien-7-ona **107**. Raportul acestora în amestec poate fi modificat variind cantitatea de *N*-bromsuccinimidă și durata reacției (Schema 18) [39].



Schema 18. Sinteza compusilor pentanorlabdanici cu fragment *p*-tolil-piridazinonic

Bromurile **104-105** au fost supuse reacției de cuplare cu piridazinona **98**, în mediu bazic (KOH) în DMAA, atât în condiții clasice, cât și la iradiere cu microunde [39]. Bromurile **104** și **105**, cromatografic inseparabile, aflate în amestec într-un raport de 3:2 au fost cuplate cu 6-(*p*-tolil)-3(*2H*)-piridazinona **98**. Produșii de reacție monosubstituiți 11-*p*-tolil-piridazonil-drim-8(9)-en-7-ona **108** și 12-*p*-tolilpiridazonil-drim-8(9)-en-7-ona **109**, spre deosebire de bromurile inițiale **104** și **105**, au fost separate prin cromatografie pe coloană cu silicagel, randamentul sumar al acestora fiind de 85%.

În calitate de materie primă pentru sinteza compușilor cu unități structurale norlabdanice și 1,2,4-triazolice s-a utilizat 8*α*-hidroxi-homodrim-11-hidrazida **112**. Acest compus a fost obținut din (+)-sclareolida **58**, într-o etapă, cu un randament de 85%, conform Schemei 19 [40].



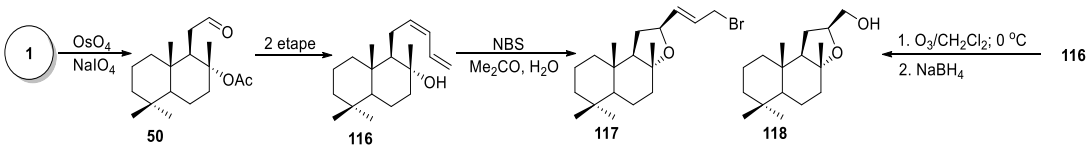
Schema 19. Sinteza compusilor norlabdanici cu fragment 1,2,4-triazolic

În continuare, hidrazida **112** a fost cuplată cu arilizotiocianații substituiți în etanol, cu formarea hidrazincarbotioamidelor **113a-d**. Sinteza hidrazincarbotioamidelor

113a-d prin metoda clasică, care include încălzirea, prezintă dezavantaje majore cum ar fi, durata reacției (270-300 min) și, în consecință, un consum mare de energie. Din aceste motive, s-a apelat la metodele neconvenționale și sinteza a fost realizată prin iradiere cu microunde, la o putere de iradiere constantă, dar variind temperatura. Conform datelor experimentale la iradiere cu microunde, timpul de reacție scade considerabil (de la câteva ore la 5 min), energia consumată, deasemenea scade considerabil, iar randamentele cresc ușor. Prin urmare, reacțiile de cuplare a hidrazidei **112** cu arilizotiocianați la iradiere cu microunde sunt considerate ecologice [40].

Hidrazincarbotioamidele **113a-d** au fost tratate cu soluție apoasă de NaOH (8%), la temperatura de 70˚C, cu formarea compușilor norlabdanici respectivi cu fragment triazolic **114a-d** cu randamente de 70–83%. 1,2,4-Triazolii-*S*-substituiți **115a-d** au fost obținuți prin reacția de cuplare a triazolilor **114a-d** cu bromoacetofenona în acetonă în prezență de trietilamină (Et_3N). Teoretic, grupa funcțională N-H din fragmentul triazolic poate fi supusă reacției de condensare cu un derivat aromatic halogenat, în cazul nostru bromoacetofenona. Însă, fragmentul triazolic din compușii **114a-d**, există sub formă de două structuri de rezonanță. Unul dintre aceștea este zwitterionul aromatic unde N1 este încărcat pozitiv, iar sulful este negativ. Excesul de electroni face ca sulful să fie un nucleofil care reacționează ușor cu bromoacetofenona.

Elaborarea multiplelor căi simple de scindare a catenei laterale a sclareolului până la compuși homodrimanici au condus la aplicarea acestora în scheme de sinteză a terpenoidelor ciclice cu catena laterală inferioară labdanilor. Astfel, aldehida **50**, obținută cu un randament bun la scindarea sclareolului cu tetraoxid de osmiu și perioadat, a fost olefinată în condițiile reacției Wittig formând diena **116** (Schema 20).



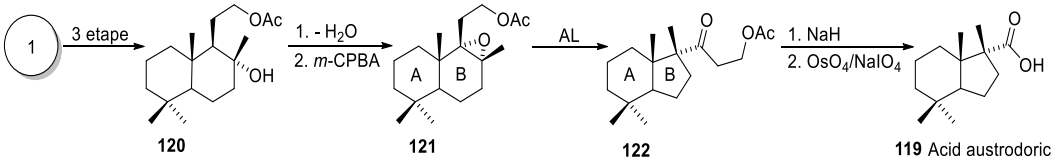
Schema 20. Sinteza unor derivati ai ambroxidului cu fragmentul tetrahidrofuranic functionalizat.

Reactivitatea acestei diene a fost explorată cu scopul de a obține compuși heterociclici din seria tetrahidrofuranilor – derivați funcționalizați ai ambroxidului. Metoda cea mai simplă care a condus la rezultatul dorit a reprezentat o reacție de hidrobrominare-deshidratare intramoleculară (haloeterificare) inițiată de N-bromosuccinimidă (NBS). Astfel, tratarea dienei **116** cu NBS în acetonă apoasă a condus cu un randament excelent la derivatul tetrahidrafuranului bromurat **117** [41]. Utilitatea sintetică a bromului în poziția alilică a fost demonstrată la substituția cu diferiți nucleofili ca acetatul sau azida.

O transformare mai interesantă a dienei **116** a inclus o reacție de ozonizare, la care sistemul dienic conjugat a interacționat cu ozonul în mod specific, rezultând în scindarea numai a doi atomi de carbon ai dienei și ciclizare simultană prin intermediul grupei hidroxil terțiare din ciclul B [42]. Un astfel de rezultat a fost explicat prin reactivitatea specifică a intermediarilor Criegee bipolari, care printr-un atac electrofilic

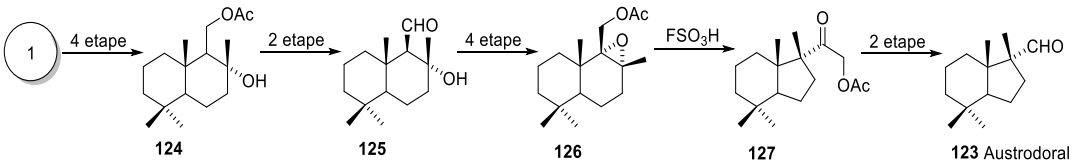
la oxigenul hidroxilic conduc la O-ciclizare. Reducerea finală cu borohidrura de sodiu generează alcoolul **118**, care a fost izolat cu un randament destul de bun (60%). De menționat faptul, că la efectuarea reacției la temperatură joasă (-70°C) compusul heterociclic **118** nu se formează defel, produsul majoritar izolat fiind diolul rezultant al scindarii totale a catenei dienice.

Acidul austrodoric **119** este un compus nor-sesquiterpenic cu structură regrupată, izolat din nudibranhiile doridoide *Austrodoris kerguelenensis*, care a fost legat biogenetic de un proces de contractare a ciclului B în scheletul drimanic sau homodrimanic, mult mai răspândite atât în sursele marine cât și terestre. În baza acestei ipoteze a fost elaborată o procedură biomimetică [42] de sinteză a acidului **119**, pornind de la compusul cunoscut **120** (Schema 21).



Schema 21. Sinteza acidului austrodoric.

Astfel, acetoxialcoolul **120** a fost deshidratat selectiv apoi epoxidat cu peracid în acetoxiepoxidul **121**. Etapa cheie a fost regruparea acestui epoxid sub influenţa unui acid Lewis (AL), care prin deschiderea grupei epoxid a declanşat o contractare a ciclului B, formându-se acetoxicetona **122** cu structură perhidrindanică. Această transformare a fost un prim exemplu de contractare directă a ciclului în sesquiterpenoidele homodrimanice și o confirmare a ipotezei biogenetice puse la baza compușilor din familia austrodoranilor, care în afară de acidul austrodoric include și aldehida **123**, numită sugestiv austrodoral și izolată de rând cu acidul **119** din aceiași sursă naturală. Sinteza aldehidei **123** a fost realizată [44] aplicând o strategie de îngustare a ciclului, similară cu cea prezentată mai sus. Succesiunea transformărilor respective este reprezentată în Schema 22.



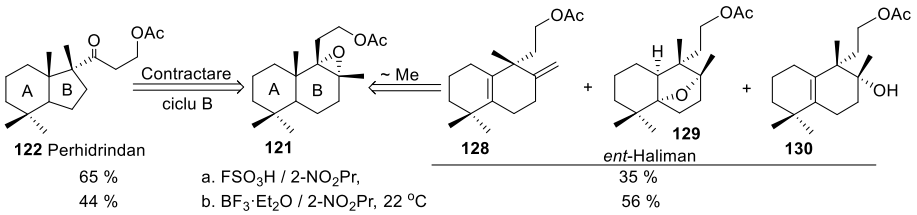
Schema 22. Sinteza austrodoralului.

Succesiunea sintetică a pornit de la oxiacetatul drimanic **124**, obținut după o metodă cunoscută în 4 etape din sclareol **1**. Deshidratarea selectivă a acetatului **124** nu a decurs în mod analog cu substratul homodrimanic **120**. Această transformare a fost totuși posibilă în cazul hidroxialdehidei **125**, obținută la hidroliza esterului inițial, urmată de oxidare Swern. Tratarea ultimei cu iod in benzen la reflux a condus exclusiv la aldehida nesaturată tetrasubstituită, care după reducere, epoxidare și acetilare a dat epoxiacetatul **126** - substratul potrivit pentru reacția de îngustare a ciclului. Pentru

aceasta au fost testați mai mulți inițiatori acizi, dintre care acidul fluorsulfonic s-a dovedit a fi cel mai comod, asigurând izomerizarea către cetona **127** în condiții catalitice cu un randament cantitativ. Reducerea ulterioară și scindarea cu periodat a condus la aldehida naturală **123**. Austrodoralul s-a dovedit a fi extrem de toxic în concentrații de peste 10 ppm, ceea ce confirmă ipoteza inițială despre rolului ecologic al acestui compus în combaterea speciilor de pradă și protecția chimică a nudibranhiilor din specia *Austrodoris*.

Exemple de regrupări mai profunde de schelet sunt prezente în diverse aplicații sintetice ale terpenoidelor, necătând la dificultățile legate de necesitatea de a controla o cascadă de etape care afectează mersul și selectivitatea reacției. Ele reprezintă căi biosintetice general acceptate pentru diverse clase de compuși naturali și mimarea lor de asemenea pune la îndemână mijloace sintetice eficiente. În particular, reacția de contractare a ciclurilor, folosită cu succes în exemplele de mai sus pentru sinteza scheletului austrodoranic, la fel, reprezintă o abordare biomimetică relevantă. Etapa-cheie la sinteza acidului austrodoric a fost contractarea ciclului în substratul homodrimanic **121** sub acțiunea unui acid Lewis.

Însă randamentul relativ moderat al compusului-țintă cu structură perhidrindanică **122** (cca. 44 %) ne-a făcut să studiem mai profund produșii secundari obținuți la regruparea epoxidului **121** inițiată de diverși inițiatori acizi [45]. Această incursiune în subtilitățile reacției a condus la identificarea tuturor produșilor secundari, care s-au dovedit a fi, la fel, produși de regrupare, însă conform unei căi alternative celei de îngustare a ciclului B. Acest rezultat a stimulat interesul față de posibiltatea de a controla selectivitatea în aceste procese paralele. Produșii secundari identificaţi au rezultat în urma unei regrupări de schelet mai profunde (Schema 23).

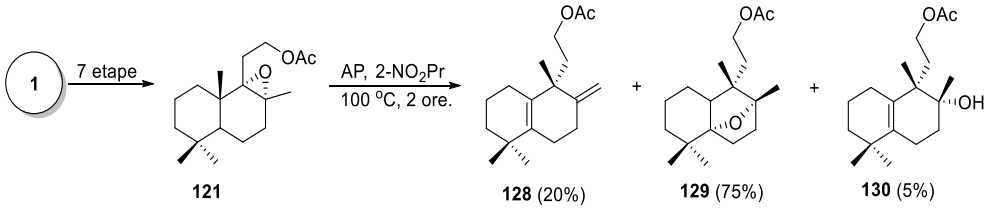


Schema 23. Regrupările biomimetice ale substratului homodrimanic.

Aceasta a inclus o cascadă de migrări de metil şi ioni de hidrură, urmate de eliminarea protonului sau heterociclizare, conducând la compuşii **128-130** cu structura sistemului biciclic al *ent*-halimanilor. Prin ajustarea condiţiilor de reacţie, inclusiv a temperaturii, naturii agentului acid şi a solventului, s-a reusit de a atinge un control moderat al selectivităţii către produsul de contractare a ciclului sau către produşii cu schelet biciclic halimanic. Acest exemplu integrează două căi biogenetice diferite spre compuşi cu structură perhidrindanică şi halimanică. Diferenţa vădită între reactivitatea acetoxi-epoxidului homodrimanic **121** şi analogului drimanic **126** este explicată prin efectul lungimii catenei laterale asupra stabilizării speciilor ionice de carboniu intermediare care conduc la ambele căi de regrupare scheletală.

Având ca scop îmbunătățirea selectivității în transpozițiile moleculare ale epoxidului homodrimanic **121**, a fost întreprins un studiu [46] de izomerizare a acestuia sub acțiunea unui catalizator solid ce reprezintă argilă pivotată de tip Al-H-Na-Lar (AP).

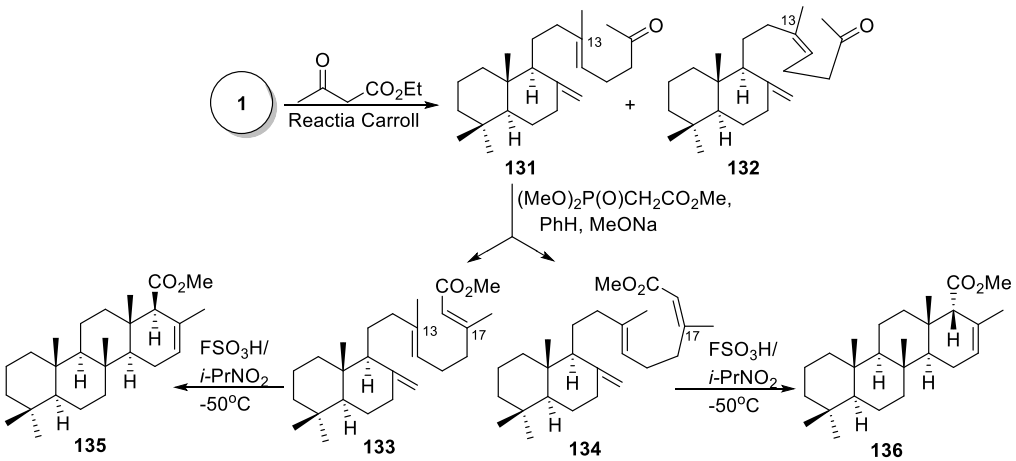
Produșii predominanți de regrupare **128-130** cu schelet biciclic de tip *ent*-halimanic au fost obținuți în mod exclusiv, fără urme de produs de îngustare a ciclului **122**. Reacția a decurs la încălzire în 2-nitropropan la temperatura de 100 ^{o}C timp de 2 ore, rezultând cu formarea selectivă a oxidului **129** (75%), de rând cu cantități minore de acetați **128** și **129** (Schema 24).



Schema 24. Sinteza selectivă a scheletului *ent*-halimanic.

Modificarea chimică a sclareolului cu suplimentarea atomilor de carbon ai scheletului labdanic

Sesterterpenoidele scalaranice sunt compuşi naturali care au fost izolaţi preponderent din organisme marine, - bureţi de mare, moluşte, dar recent au fost găsiţi şi în plante terestre, precum şi în ciuperci. Compuşii scalaranici posedă un spectru larg de activităţi biologice interesante, precum ar fi antifeedante, antimicrobiene, antifungice, antitumorale, citotoxice anti-HIV, antiinflamatore etc. [47]. Noi am elaborat o cale de sinteză a sesterterpenoidelor scalaranice [48] pornind de la sclareolul (**1**) comercial accesibil (Schema 25).

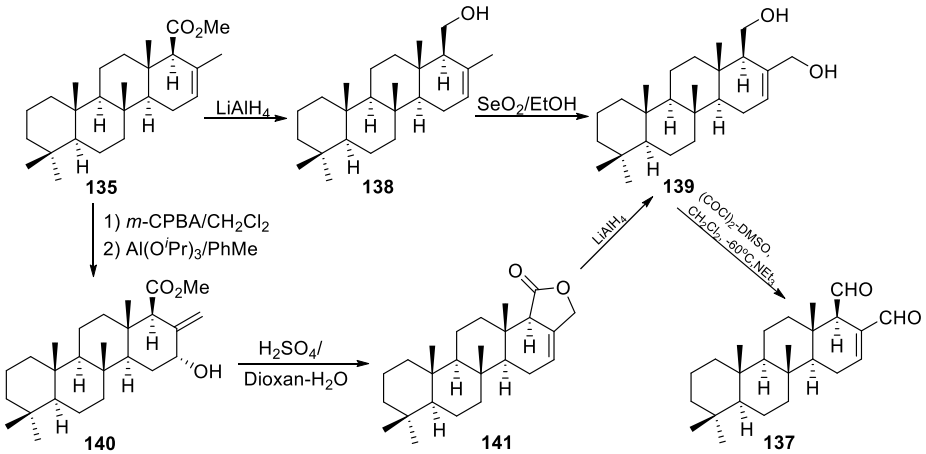


Schema 25. Sinteza esterilor scalaranici din sclareol.

Astfel sclareolul (**1**) a fost transformat în amestecul de cetone biciclice **131** şi **132**, izomere la legătura dublă de atomul C-13. Cetona **131** (majoritară) a fost transformată în condiţiile reacţiei Wittig-Horner, în esterii sesterterpenici **133** şi **134**, izomeri la legătura dublă de la centrul C-17.

Ciclizarea superacidă la temperatură joasă, a esterior **133** şi **134**, a condus la formarea, cu randamente bune, respectiv, către esterii scalaranici **135** şi **136**. Procesul de ciclizare este efectiv şi structural selectiv [5, 49].

Având elaborată metoda de sinteză a esterilor scalaranici, noi am realizat o cale de sinteză a unor sesterterpenoide naturale. Astfel esterul **135** a fost punct de pornire în sinteza dialdehidei **137**. Reducerea esterului **135** în alcoolul scalaranic **138**, care apoi a fost oxidat, cu SeO_2, în diolul scalaranic **139** cu un randament modest de ~28% (Schema 26).



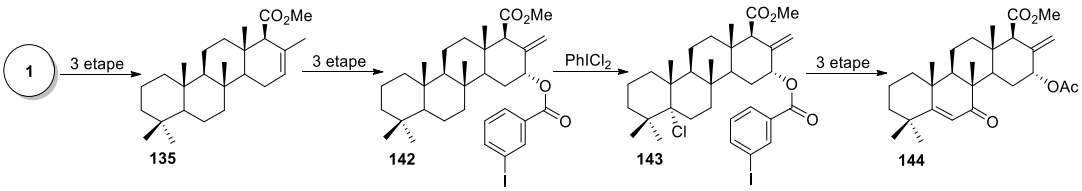
Schema 26. Sinteza (-)-12-deoxiscalaradialului (**137**).

Ultimul a fost oxidat în condiţiile reacţiei Swern, în dialdehida scalaranică - 12-deoxiscalaradialul **137**. Randamentul total al acestei sinteze în 3 etape a constituit ~12%. Trebuie de menţionat, că la momentul publicării acestei sinteze [49], dialdehida **137** nu era cunoscută în natură, fiind izolată mai târziu din bureţii de mare *Cacospongia mollior* [50].

Dat fiind faptul că randamentul total al 12-deoxiscalaradialului **137** în sinteza descrisă mai sus a fost modest, noi am decis să elaborăm o altă cale de sinteză. Astfel esterul **135** a fost oxidat cu peracid în epoxidul corespunzător, apoi izomerizat cu $Al(OiPr)_3$ în hidroxiesterul alilic **140**, cu un randament total de 82% în 2 etape. Tratarea compusului **140** cu acid sulfuric a condus cu un randament bun (~81%) către lactonul scalaranic **141**. Reducerea cu $LiAlH_4$ a lactonului **141** a format cu un randament aproape cantitativ (~95%) diolul scalaranic **139**. Ultimul a fost transformat prin reacţia Swern în compusul natural – (-)-12-deoxiscalaradialul **137** (~59%) [51]. Astfel randamentul total, după 5 etape, al dialdehidei scalaranice **137** constituie ~38%.

Sinteza sesterterpenoidelor scalaranice cu grupe funcţionale oxigenate plasate în diferite poziţii ale scheletului carbonic tetraciclic natural reprezintă o cale sigură de

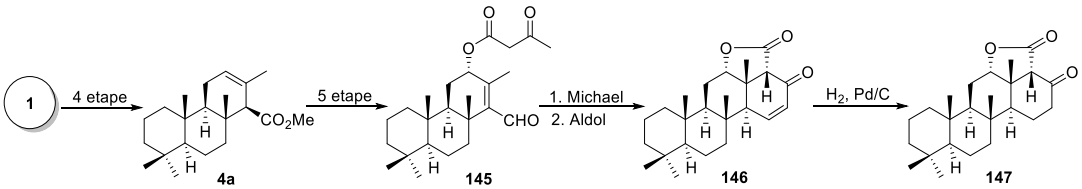
generare a noilor derivați cu potențial sporit al activitatății biologice. Una din strategiile sintetice de perspectivă în acest context include două etape distincte: asamblarea scheletului tetraciclic scalaranic și funcționalizarea ulterioară a grupelor C-H neactivate, realizată în transformări cu radicali liberi. Strategia a fost aplicată cu succes [52] la sinteza unor derivați scalaranici funcționalizați în ciclul B. Prima fază a sintezei a inclus 3 etape care au condus la creșterea catenei laterale în sclareol cu un reziduu de izopren și ciclizarea în scalaranul tetraciclic **135** (Schema 27).



Schema 27. Utilizarea functionalizării radicalice spatiale pentru sinteza compusilor scalaranici.

În faza a doua compusul **135** a fost transformat în esterul acidului 3-iodobenzoic **142**, care a reprezentat un „suport" pentru generarea unui radical liber de clor și transferul specific al lui către atomul de hidrogen neactivat din poziţia terţiară a ciclului B. Radicalul de clor a jucat rolul de iniţiator care substituie eficient hidrogenul din ciclul B, formând clorderivatul **143**. Eliminarea ulterioară a acidului clorhidric a generat legătura dublă în ciclul B, care poate fi funcţionalizată mai departe în diverse moduri. În acest caz a fost efectuată o oxidare alilică eficientă pentru a introduce o grupă funcţională oxigenată în sctructura scalaranului **144**.

O abordare sintetică total diferită pentru sinteza scheletului scalaranic funcționalizat simultan în ciclurile C și D a fost raportată recent [53]. Aceasta include o creștere succesivă a catenei laterale în scheletul diterpenic preluat din **1** cu instalarea simultană a grupelor funcționale în pozițiile necesare (Schema 28).

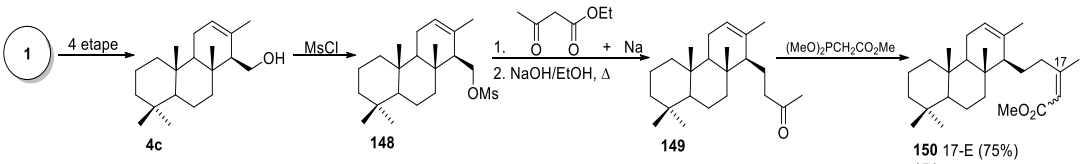


Schema 28. Sinteza 17-oxo-20-norscalaran-12α,19-O-lactonei.

Astfel esterul izocopalic **4a** obținut din **1** (Schema 1) a fost transformat ulterior în acetoacetatul **145** care a reprezentat substratul potrivit pentru o succesiune de reacții intramoleculare Michael-aldol, conducând la sistemul pentaciclic dorit **146**. Hidrogenarea catalitică a acestuia a culminat cu sinteza 17-oxo-20-norscalaran-12α,19-O-lactonei (**147**) – precursor important pentru prepararea scalaranilor funcționalizați.

Un exemplu de prenilare a sclareolului cu un reziduu de izopren adițional este prezentat în sinteza compușilor cu schelet cheilantanic în formă optic activă [54]. Pentru a avea acces la cheilantani cu catena pendantă β-orientată, care sunt larg răspândiţi în sursele naturale, a fost elaborată o metodă de sinteză, bazată pe prenilarea

post-ciclizare [55]. Metoda poate fi abordată ca una biomimetică, deoarece o ciclizare enzimatică a Ger-Ger-OPP şi adiţie ulterioară a unei molecule de IP-OPP poate conduce la structura triciclică a cheilantanilor. În calitate de compus iniţial în această cale de sinteză a fost utilizat compusul *ent*-izocopalic cunoscut **4c**, disponibil în câteva etape din **1** (Schema 1). Astfel, transformarea grupei hidroxil primare în una nucleofugă prin mezilare şi alchilarea **148** cu enolatul derivat din esterul acetilacetic a condus la cetoesterul respectiv, care la hidroliză bazică s-a decarboxilat în metilcetona **149** (Schema 29).



Schema 29. Sinteza sesterterpenoidelor cheilantanice în formă optic activă.

E de menţionat faptul că aceasta a fost etapa critică a schemei date, randamentul cetonei **149** fiind unul relativ scăzut. Produsul secundar nedorit a fost diena rezultantă de la eliminarea acidului mezic în condiţii bazice. Utilizarea grupei tozil în calitate de nucleofug a redus randamentul produsului de substituţie şi mai mult, făcându-ne să tragem concluzia că impedimentele sterice sunt cauza principală a procesului paralel de eliminare şi în consecinţă a unui randament modest al metilcetonei dorite **149**. După cum era şi de aşteptat, etapa finală de olefinare cu trimetilfosfonoacetat a decurs fără impedimente, ceea ce a permis accesul la esterii **150** şi **151** cu structură cheilantanică.

Concluzii și perspective

Chimia diterpenoidelor reprezintă un domeniu vast de cercetare, în care transformările sclareolului ocupă un loc major datorită disponibilității acestui compus din sursele regenerabile. Publicațiile științifice în care sclareolul este abordat în plan sintetic sunt abundente, numai în contribuția de față au fost prezentate peste 50 de lucrări recente ce reprezintă în marea majoritate numai contribuția autorilor. În același timp, fiecare an atestă noi și noi cercetări, inclusiv din domeniul sintezei organice în care sunt demonstrate posibilitățile flexibile de utilizare a diolului **1** pentru obținerea atât a compușilor naturali, cât și a analogilor acestora ce au proprietăți relevante. O simplă căutare pe portalul Scholar Google ne prezintă numai pentru 2021 peste 290 de referințe identificate după cuvântul cheie „sclareol”. Este bineînțeles, că potențialul de exploatare a acestui compus remarcabil este pe departe de a fi studiat pe deplin. Eforturile cercetătorilor de la Institutul de Chimie sunt de asemenea concentrate spre o valorificare cât mai eficientă a sclareolului în scopul identificării noilor derivați cu proprietăți importante, care ar putea găsi aplicație în diferite domenii a economiei naționale, în strictă corespundere cu principiile chimiei verzi.

Notă: *Lucrarea a fost realizată cu suportul financiar al ANCD în cadrul proiectului „Noi substanțe cu potențial preventiv și terapeutic în baza compușilor naturali de origine vegetală și a metodelor moderne de sinteză organică”, cifru 20.80009.8007.03.*

Referințe

1. ANASTAS, P. T., KIRCHHOFF, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. In: *Acc. Chem. Res.* 2002, 35 (9), p. 686-694.
2. VLAD, P. F., UNGUR, N. D., BARBA, A. N., TATAROVA, L. E., GATILOV, YU. V., KORCHAGINA, D. V., BAGRIANSKAYA, I. YU., GATILOVA, V. P., SHMIDT, E. N., BARKHASH, V. A. Cyclization of some labdane alcohols and their acetates in superacids. In: *Zh. Org. Khim*. 1986, 22 (12), p. 2519-2533.
3. UNGUR, N. D., NGUEN, V. T., VLAD, P. F. Cyclization and rearrangements of diterpenoids x. superacid cyclization of labd-8,13*E*- and -8,13*Z*-dien-15-oic acids and their esters. In: *Chem. Nat. Compd*. 1991, 27 (5), p. 642-643.
4. VLAD, P. F., UNGUR, N. D., NGUEN V. H., PERUTSKY, V. B. Superacidic low-temperature cyclization of terpenols and their acetates. In: *Russ. Chem. Bull*. 1995, 44 (12), p. 2390-2403.
5. VLAD, P. F., UNGUR, N. D., NGUEN V. T. Superacidic Cyclization of Higher Terpenoid Acids and their Esters. In: *Russ. Chem. Bull.* 1995, 44 (12), p. 2404-2411.
6. CIMINO, G., DE ROSA, D., DE STEFANO, S., MINALE, L. Isoagatholactone, a Diterpene of a New Structural Type from the Sponge *Spongia officinalis*. In: *Tetrahedron* 1974, 30 (5), p. 645-649.
7. CIMINO, G., MORRONE, R., SODANO, G. New Deterpenes from *Spongia officinalis*. In: *Tetrahedron Lett.* 1982, 23 (40), p. 4139-4142.
8. VLAD, P. F., UNGUR, N. D. Cyclization and Rearrangement of Diterpenoids. III. Synthesis of Isoagatholactone and Methyl Spongia-13(16),-14-dien-19-oate. In: *Chem. Nat. Compd*. 1984, 20 (6), p. 685-691.
9. UNGUR, N. D., VLAD, P. F. Synthesis of Isoagathane Aldehydes Representing Metabolites of the Sponge *Spongia officinalis.* In: *Chem. Nat. Compd*. 1985, 21 (1), p. 42-47.
10. GAVAGNIN, M., UNGUR, N., CASTELLUCCIO, F., MUNIAN, C., CIMINO, G. New Minor Diterpenoid Diacylglycerols from Skin of the Dorid Nudibranch *Anisodoris fontaini*. In: *J. Nat. Prod*. 1999, 62 (2), p. 269-274.
11. UNGUR, N., GAVAGNIN, M., MOLLO, E., CIMINO, G. Absolute Stereochemistry of Anisodorin 5. In: *Tetrahedron: Asymm*. 1999, 10 (9) p. 1635-1636.
12. CIMINO, G., GAVAGNIN, M., SODANO, G., PULITI, R., MATTIA, C. A., MAZZARELLA, L. Verrucosin-A and -B, Ichthyotoxic Diterpenoic acid

Glycerides with a new Carbon Skeleton from the Dorid Nudibranch *Doris verrucosa*. In: *Tetrahedron* 1988, 44 (8), p. 2301-2310.

13. DE PETROCELLIS, L., ORLANDO, P., GAVAGNIN, M., VENTRIGLIA, M., CIMINO, G., DI MARZO, V. Novel Diterpenoid Diacylglycerols from Marine Molluscs: Potent Morphogens and Protein Kinase C Activators. In: *Experientia* 1996, 52, p. 874-877.
14. GRINCO, M., GÎRBU, V., GORINCIOI, E., BARBA, A., KULCIȚKI, V., UNGUR, N. The First Biomimetic Synthesis of a Diterpenoid with the *ent*-Verrucosin A/B Skeleton. In: *Tetrahedron Lett*. 2016, 57 (19), p. 2084-2086.
15. MISCHNE, M. P., SIERRA, M. G., RUVEDA, E. A. Synthesis of the Novel Marine Diterpenes (±)-Isocopal-12-ene-15,16-dial, (±)-14-Epiisocopal-12-ene-15,16-dial, and (±)-15-Acetoxyisocopal-12-en-16-al from Methyl Isocopalate. In: *J. Org. Chem*. 1984, 49 (11), p. 2035-2037.
16. UNGUR, N., GAVAGNIN, M., CIMINO, G. Synthesis of Diastereomeric ent-Isocopalic Acid Glycerides. In: *Tetrahedron Lett*. 1996, 37 (20), p. 3549-3552.
17. UNGUR, N., GAVAGNIN, M., FONTANA, A., CIMINO, G. Synthetic Studies on Natural Diterpenoid Glyceryl Esters. In: *Tetrahedron* 2000, 56 (16), p. 2503-2512.
18. UNGUR N., BARBA, A., VLAD, P. Cyclization and rearrangement of diterpenoids. VII. Composition of the hydrocarbon fraction of a mixture of the products of cyclization of manool and sclareol by ordinary acids. In: *Chem. Nat. Compd.* 1988, 24 (5), p. 612-614.
19. MORARESCU, O., TRAISTARI, M., BARBA, A., DUCA, Gh., UNGUR, N., KULCIȚKI, V. One - step selective synthesis of 13-epi-manoyl oxide. In: *Chem. J. Mold*. 2021, 16 (1), p. 99-104.
20. KOVAL'SKAYA, S. S., KOZLOV, N. G., KULCITKI, V., ARICU, A., UNGUR, N. Transformation of sclareol under Ritter reaction conditions. In: *Russ. J. Org. Chem*. 2013, 49 (2), p. 303−311.
21. KOVAL'SKAYA, S. S., KOZLOV, N. G., KULCITKI, V., ARICU, A., UNGUR, N. (-)-Sclareol conversion in the Ritter's reaction conditions. In: *Chem. J. Mold*. 2012, 7 (2), p. 147-148.
22. VLAD, P. F., ARIKU, A. N. Ozonolytic transformations of labdane diterpenoids. *Russ. Chem. Rev*. 1992, 61 (7), p. 716-730.
23. VLAD, P. F., ARIKU, A. N., KOLTSA, M. N. Investigation of the products of the ozonolysis of sclareol and the pathways for their formation. In: *Chem. Nat. Compd.* 1991, 27 (4), p. 436–443.
24. ИНСТИТУТ ХИМИИ АН МССР. *Способ получения 14, 15-биснор-8α,13-эпоксилабд-12-ена*: Авторское свидетельство 1779026A 1, SU, C 07 D 311/92, C 07 C 45/40. ВЛАД, П.Ф., АРЫКУ, А. Н. КОЛЦА, М. Н. Дата подачи заявки 10.04.90.

25. ARIKU, A. N., KOLTSA, M. N., VLAD, P. F. Synthesis of bicyclohomofarnesane compounds by the ozonization of “sclareoloxide”. In: *Chem. Nat. Compd.* 1991, 27 (2), p. 179–183.
26. ARIKU, A. N., KOLTSA, M. N., VLAD, P. F., KUKOVINETS, O. S.; ODINOKOV, V. N.; TOLSTIKOV, G. A. Synthesis of bicyclohomofarnesane derivatives from bis(8α,13-epoxy-14,15-bisnorlabd-12-en-12-yl)methane - a product of the ozonolysis of sclareol. In: *Chem. Nat. Compd.* 1991, 27 (3), p. 295–300.
27. ИНСТИТУТ ХИМИИ АН МССР. *Способ получения норамбреинолида*. Авторское свидетельство 1633784 A 1, SU, C 07 D 307/92. Изобретатели: ВЛАД, П. Ф., КОЛІЦА, М. Н., АРЫКУ, А. Н. Дата подачи заявки 24.07.89.
28. KUCHKOVA, K. I., CHUMACOV, YU. M., SIMONOV, YU. A., BOCELLI, G., PANASENCO, A. A., VLAD, P. F. A Short Efficient Synthesis of 11-monoacetate of Drimane-8α-11-diol from Norambreinolide. In: *Synthesis* 1997, (9), p. 1045-1048.
29. INSTITUTUL DE CHIMIE DIN MOLDOVA. *Procedeu de obţinere a 12-hidroperoxi-8α,12-epoxi-11-bishomodriman-8α-ol-12-onă.* Brevet MD nr. 2639 C2, C 07 B 41/14; C 07 C 409/20; C 07 D 307/92. Inventatori: VLAD, P., CUCICOVA, C., ARÎCU, A. Cererea depusă 14.02.2003, BOPI nr 12/2004.
30. INSTITUTUL DE CHIMIE DIN MOLDOVA. *12-Hidroperoxy-8α,12-epoxy-11-bishomodriman – pentru utilizare în tratamentul afecţiunilor micotice.* Brevet MD nr. 3358 G2, MD, A 61 K 31/327; C 07 B 41/14; C 07 C 409/20; C 07 D 307/92; A 61 P 31/10. Inventatori: VLAD, P. F.,CUCICOVA, C., ARÎCU, A., PRISACARI, V., DIZDARI, A., RUDIC, V., MUŞET, G., SAVIN, A., PROCA, L., GONCIAR, V. Cererea depusă 14.07.2006, BOPI nr 7/2007.
31. VLAD, P. F., KUCHKOVA, K. I, ARICU, A. N., DELEANU, K. Efficient synthesis of onoceranediol from 12-hydroperoxy-8α,12-epoxy-11-bishomodrimane. In: *Russ. Chem. Bull.* 2005, 54 (11), p. 2656-2658.
32. KUCHKOVA, K. I., ARÎCU, A. N., VLAD, P. F., DELEANU, C., NICOLESCU, A. Synthesis of N-containing drimane sesquiterpenoids from 11-dihomodriman-8α-ol-12-one. In: *Chem. Nat. Compd.* 2010, 46 (4), p. 539-544.
33. DUCA, GH., ARICU, A., KUCHKOVA, K., SECARA, E., BARBĂ, A., DRAGALIN, I., UNGUR, N., SPENGLER, G. Synthesis, structural elucidation and biological evaluations of new guanidine-containing terpenoids as anticancer agents. In: *Nat. Prod. Res.* 2019, *33* (21), p. 3052-3056.
34. INSTITUTUL DE CHIMIE DIN MOLDOVA. *Compusul 1-(4-((4aS,8aS)-2,5,5,8a-tetrametil-3,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftalen1-il)butan-2-il)guanidină cu activitate antiproliferativă şi citotoxică.* Brevet MD nr. 4630 C1, Inventatori: ARÎCU, A., KUCHKOVA, K., DUCA, GH., SECARA, E., BARBA, A., DRAGALIN, I., UNGUR, N. BOPI 5/2019.

35. INSTITUTUL DE CHIMIE DIN MOLDOVA. *Compusul N-carbamimidoil-2-((8aS)-2,5,5, 8a-tetrametil-3,4,4a,5,6,7,8,8aoctahidronaftalen-1-il)acetamidă cu activitate antiproliferativă şi citotoxică.* Brevet MD nr. 4631 C1, Inventatori: ARÎCU, A., KUCHKOVA, K., DUCA, GH., SECARA, E., BARBA, A., DRAGALIN, I., UNGUR, N. BOPI 5/2019.
36. KUCHKOVA, K., ARICU, A., BARBA, A., VLAD, P., SHOVA, S., SECARA, E., UNGUR, N., ZBANCIOC, Gh., MANGALAGIU, I. An efficient and straightforward method to new organic compounds: homodrimane sesquiterpenoids with diazine units. In: *Synlett*, 2013, 24 (6), p. 697-700.
37. KUCHKOVA, K., ARICU, A., SECARA, E., BARBA, A., VLAD, P., UNGUR, N., TUCHILUS, C., SHOVA, S., ZBANCIOC, Gh., MANGALAGIU, I. Design, synthesis, and antimicrobial activity of some novel homodrimane sesquiterpenoids with diazine skeleton. In: *Med. Chem. Res.* 2014, 23 (3), p. 1559–1568.
38. CIOCARLAN, A., ARICU, A., LUNGU, L., EDU, C., BARBA, A., SHOVA, S., MANGALAGIU, I., D'AMBROSIO, M., NICOLESCU, A., DELEANU, C., VORNICU, N.Synthesis of novel tetranorlabdane derivatives with unprecedented carbon skeleton. In: *Synlett* 2017, 28(5), p. 565–571.
39. ARICU, A., CIOCARLAN, A., LUNGU, L., BARBA, A., SHOVA, S., ZBANCIOC, G., MANGALAGIU, I., D'AMBROSIO, M., VORNICU, N. Synthesis, antibacterial, and antifungal activities of new drimane sesquiterpenoids with azaheterocyclic units. In: *Med. Chem. Res.* 2016, 25(10), p. 2316-2323.
40. LUNGU, L., CIOCARLAN, A., BARBĂ, A., SHOVA, S., POGREBNOI, S., MANGALAGIU, I., MOLDOVEANU, C., VORNICU, N., AMBROSIO, M., BABAK, M., ARION, V., ARICU, A. Synthesis and evaluation of biological activity of homodrimane sesquiterpenoids bearing hydrazinecarbothioamide or 1,2,4-triazole unit. In: *Chem. Heterocyc. Compd.* 2019, *55* (8), p. 716-724.
41. KULCITKI, V., CARA, M., BOURDELAIS, A., SCHUSTER, T., BADEN, D. Synthesis of a functionalized furan fragment through bromination – cyclization of a conjugated diene. In: *Chem. J. Mold.* 2010, 5 (1), p. 118-120.
42. KULCITKI, V., BOURDELAIS, A., SCHUSTER, T., BADEN, D. Synthesis of a functionalized furan *via* ozonolysis—further confirmation of the Criegee mechanism. In: *Tetrahedron Lett.* 2010, 51 (31), p. 4079–4081.
43. KULCITKI, V., UNGUR, N., GAVAGNIN, M., CARBONE, M., CIMINO, G. Synthesis and Absolute Stereochemistry of Marine nor-Sesquiterpene Austrodoric Acid. In: *Tetrahedron: Asymm.* 2004, 15 (3), p. 423-428.
44. KULCIŢKI, V., UNGUR, N., GAVAGNIN, M., CARBONE, M., CIMINO, G. Further Synthetic Studies Towards the Austrodorane Skeleton: Synthesis of Austrodoral. In: *Eur. J. Org. Chem*. 2005, (9), p. 1816–1822.
45. KULCIŢKI, V., SÎRBU, T., UNGUR, N. On the peculiarities of the ring contraction reactions of homodrimanes via acid mediated epoxide rearrangement. In: *Chem. J. Mold.* 2011, 6 (1), p. 110-112.

46. SÎRBU, T.; GIRBU, V., HARGHEL, P., RUSU, V., UNGUR, N., KULCIŢKI, V. Selectivity Control in Terpene Rearrangements: A Biomimetic Synthesis of the Halimanic Bicyclic Core. In: *Synthesis*, 2019, 51 (9), p. 1995-2000.
47. UNGUR, N.; KULCIŢKI, V. Synthetic Paths Towards Scalaranes: Assembling the Scalaranic Skeleton and Following Transformations. In: *Phytochem. Rev.* 2004, 3, (3), 401-415.
48. VLAD, P. F.,UNGUR, N. D., NGUEN, V. T. Superacidic Cyclization of Bicyclogeranylfarnesic and Geranylfarnesic Acids and Their Esters. *Mendeleev commun*. 1992, (2), p. 61-62.
49. UNGUR, N. D., NGUEN, V. T., VLAD, P. F. Synthesis of 12-Deoxyscalaralactone and 12-Deoxyscalaradial. In: *Chem. Nat. Compd*. 1992, *28* (5), p. 435-438.
50. DE ROSA, S., PULITI, R., CRISPINO, A., DE GIULIO, A., MATTIA, C. A., MAZZARELLA, L. A New Scalarane Sesterterpenoid from the Marine Sponge *Cacospongia mollior*. In: *J. Nat. Prod.* 1994, *57* (2), p. 256-262.
51. UNGUR, N., GAVAGNIN, M., CIMINO, G. Synthesis of (-)-12-Deacetoxyscalaradial. In:*Nat. Prod. Lett.* 1996, 8 (2), p. 275-280.
52. KULCIŢKI, V., UNGUR, N., GAVAGNIN, M., CASTELLUCCIO, F. AND CIMINO, G. Ring B functionalization of scalarane sesterterpenes by radical relay halogenation. In: *Tetrahedron*, 2007, 63 (32), p. 7617–7623.
53. MORARESCU, O., GRINCO, M., KULCIŢKI, V., SHOVA, S., UNGUR, N. An alternative approach towards C-12 functionalized scalaranic sesterterpenoids. Synthesis of 17-oxo-20-norscalaran-12α,19-O-lactone. In: *Marine Drugs*, 2021, 19(11), p. 636.
54. UNGUR, N.; KULCIŢKI, V. Occurrence, biological activity and synthesis of cheilanthane sesterterpenoids. In: *Tetrahedron*, 2009, 65 (19), 3815–3828.
55. UNGUR, N., KULCIŢKI, V., GAVAGNIN, M., CASTELLUCCIO, F., CIMINO, G. Synthesis of optically active 14α- and 14β-cheilanthanic esters. In: *Synthesis*, 2006, (14), p. 2385-2391.

ASPECTE TEORETICE ALE UNOR REACȚII RADICALICE ÎN MEDIU ACVATIC

Ion ARSENE [1,2], Eduard COROPCEANU [1]
[1]Universitatea de Stat din Tiraspol
[2]Institutul de Chimie

Date despre autori:

Ion ARSENE, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol. Studiul structurii electronice și stabilității sistemelor moleculare; Studiul suprafețelor de energie potențială, dinamica, profilul energetic și mecanismul reacțiilor chimice; Studiul cuanto-chimic al mecanismului unor reacții radicalice, de substituție, de condensare etc. Participant în calitate de membru în 5 proiecte instituționale, 3 proiecte pentru tineri cercetători și un proiect internațional MRDA-CRDF. Rezultatele științifice sunt redate în peste 60 de lucrări științifice și științifico-didactice.
e-mail: ***arsene.ion@ust.md***
ORCID: **0000-0003-3102-3507**

Eduard COROPCEANU, doctor în științe chimice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol. Domeniile de interes științific: Chimia coordinativă (sinteza și studiul complecșilor în baza agenților de coordinare homo-, poli/heterofuncționali cu proprietăți utile) și Didactica chimiei (promovarea instruirii prin cercetare interdisciplinară; dezvoltarea metodologiei STEM în contextul Științelor naturii). Autor a peste 400 lucrări științifice și științifico-didactice, dintre care peste 150 articole, 18 brevete de invenție, o monografie.
e-mail: ***coropceanu.eduard@ust.md***
ORCID: **0000-0003-1073-828X**

Dezvoltarea tehnologiilor actuale permite studiul proceselor fine din natură pentru a estima corect domeniile posibile de aplicare practică a noilor idei inovative sau a raționalizărilor. Ingineria mediului generează noi soluții pentru studiul prospectiv al unor fenomene cu impact de lungă durată asupra biogeocenozelor naturale și artificiale. Aceste studii inter- și transdisciplinare integrează diferite domenii: chimia ecologică, chimia fizică, tehnologiile chimice, ingineria materialelor, educația ecologică etc., fapt care creează premise favorabile pentru dezvoltarea unor metode de cercetare și adaptarea lor pentru studii în contexte particulare. O cale eficientă pentru analiza predictivă a unor fenomene este modelarea moleculară și a proceselor naturale în baza calculelor cuanto-chimice [1].

Aceste exerciții permit integrarea tehnologiilor informaționale, care cunosc o dezvoltare explozivă, cu problemele actuale ale mediului ambiant. Este foarte important ca algoritmul dezvoltării competențelor profesionale, ce țin de analiza teoretică a unor procese naturale să fie dezvoltat în evoluție de la cursuri simple spre cursuri universitare avansate în domeniu: Tehnologii informaționale aplicate în chimie →

Modelare computațională la chimie → Chimie computațională → Chimie cuantică → Energetica unor procese în sisteme naturale. Calitatea formării profesionale a tinerilor specialiști și capacitatea studiului unor probleme în context complex, integrând diverse metode și mecanisme din domeniile conexe sporește probabilitatea identificării unor soluții optimale pentru problemele examinate.

În baza cunoașterii mai profunde a mecanismelor cercetate de formare a oxigenului molecular la nivel celular, devine posibilă sinteza dirijată a materialelor cu proprietăţi prestabilite. Complecșii metalici (catalizatori biochimici) studiaţi pot fi aplicaţi în diverse domenii științifice și arii de activitate umană, cum sunt medicina, protecția mediului, în special pentru purificarea apelor reziduale, industria chimică, cataliza, ținându-se cont de înalta activitate catalitică în procesul de descompunere a H_2O_2.

Cercetarea detaliată a proprietăților catalitice ale compușilor coordinativi implică necesitatea formării unor sisteme catalitice noi cu eficacitate înaltă și cu proprietăţi oxidante bine pronunțate, care pot fi folosite în practică (spre exemplu la purificarea apelor de diferiţi poluanţi organici). Deoarece compușii coordinativi sunt destul de caracteristici pentru ionii metalelor de tranziție cu un grad de oxidare ce poate varia în limitele câtorva unităţi, devine clar interesul cercetătorilor față de acești compuşi [2]. O atenție deosebită se acordă reacțiilor de oxidare catalitică, formării și proprietăților intermediarilor, rolului acestora în mediul natural. Prezența H_2O_2 în mediul acvatic este considerată a fi o condiție necesară pentru autoepurarea apelor (formarea radicalilor activi $OH^{\bullet}$), proces opus poluării apei [3].

Procesele fizico-chimice cunoscute sub denumirea generică de „Procese de oxidare avansată” constituie un domeniu actual de cercetare ştiinţifică interdisciplinară, fapt ce permite degradarea oxidativă, neselectivă şi energică a substanţelor organice şi anorganice din mediul apos în prezenţa speciilor de radicali $HO^{\bullet}$ înalt reactive.

Activarea chimică şi complecşi activaţi. Caracteristica cantitativă principală a unei reacţii chimice este ordinul de reacţie. Aceasta depinde de factorii cinetici, cum sunt temperatura şi concentraţia reactanţilor, la fel și de mecanismele reacțiilor elementare. În timp ce factorii cinetici în multe reacţii au caracteristici similare, pot fi controlate relativ uşor, actul elementar este cea mai importantă etapă ce determină specificul şi diversitatea mare a reacţiilor chimice [4].

Profilul energetic al reacţiilor chimice elementare este de obicei bazat pe noţiunea de barieră de energie a reacţiei. Considerăm o reacţie elementară începând cu reactanţii stabili şi formarea unor produşi stabili (Figura 1) [4].

Transformarea moleculelor de reactanți în produși de reacție decurge cu scindarea legăturilor existente și formarea unor legături chimice noi. De obicei, aceasta necesită mai întâi slăbirea sau activarea unor legături şi apoi transformarea acestora, ceea ce înseamnă că în procesul reacţiei chimice energia sistemului mai întâi se mărește (la activare), după care se micşorează (la formarea unei noi legături).

Energia acestui proces este mai joasă în cazul când sunt corelate deplasările atomilor ce realizează ruperea unor legături şi formarea altor noi. Coordonata generată de aceste deplasări atomice se numește coordonata reacţiei sau calea reacţiei. Configuraţia pentru care energia sistemului de interacţiune este maximă se numeşte starea activă a reacţiei sau complex activat, iar energia se numeşte energie de activare a reacţiei chimice E_a (Figura 1). Pentru reacţiile directe sau inverse E_a este aceeaşi, în timp ce entalpia de reacție ΔH îşi schimbă semnul de la reacţia exotermă la cea endotermă și invers.

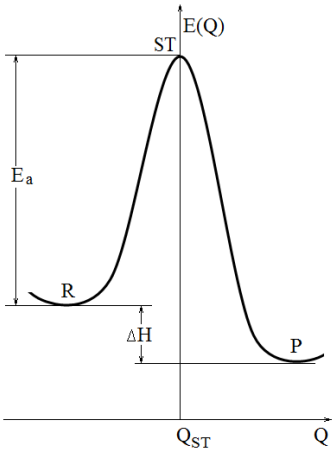


Fig. 1. Curba energiei potenţiale a reacţiei chimice de-a lungul coordonatei Q ce descrie calea reacţiei de la reagenţi (R) la produşi (P) prin starea de tranziție (ST) [4]

Micşorarea valorii de la E la E* este numită activarea moleculei, de aceea relația E_a=E-E* poate fi numită energie de activare chimică.

Activare cu raze UV. Deoarece peroxidul de hidrogen poate fi folosit pentru anumite tipuri de oxidări, activarea este necesară pentru utilizarea peroxidului într-o varietate de reacții mai mare**.** De exemplu, soluțiile de peroxid de hidrogen pot fi iradiate cu ajutorul radiațiilor UV pentru a scinda homolitic legătura peroxidică, fapt ce conduce la formarea a doi radicali hidroxil:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet} \quad (1)$$

Radicalul hidroxil este un oxidant nespecific, cu un singur electron, care poate să reacționeze ușor cu alchenele (Figura 2) prin adiție la legătura dublă [5]. Radicalul organic obținut poate reacționa cu un alt radical hidroxil și forma un diol, iar în prezența fierului(II) și într-un mediu acid poate forma un alcool. În funcție de modul de scindare a legăturii duble poate avea loc, de asemenea, o polimerizare radicalică, conform Figurii 3 [5].

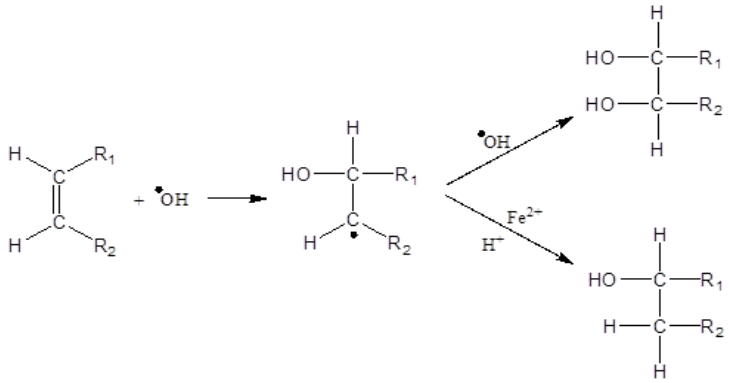


Fig. 2. Schema de interacțiune a olefinelor cu radicalii hidroxil [5]

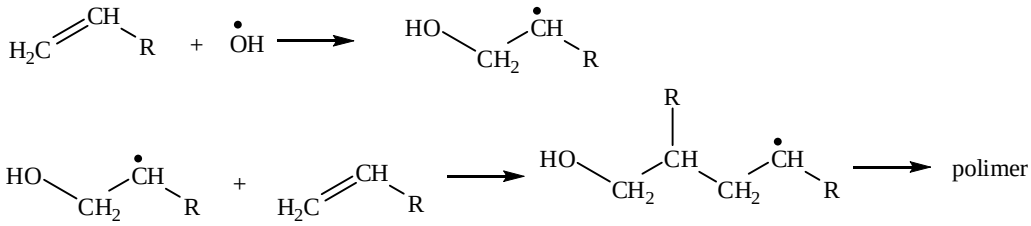


Fig. 3. Polimerizarea olefinelor favorizată de radicalii hidroxil [5]

Activare acido-bazică. De asemenea, peroxidul de hidrogen poate fi activat cu acizi puternici. Protonarea unuia dintre atomii de oxigen din molecula peroxidului de hidrogen conduce la polarizarea legăturii O-O cu generarea unui oxidant puternic electrofil de tip OH^+, care reacționează cu nucleofilii, cum ar fi alchenele (Figura 4). Un alt produs al reacției este apa (Ecuația 2) [5].

$$H_2O_2 + H^+ \rightarrow HO^+ + H_2O \quad (2)$$

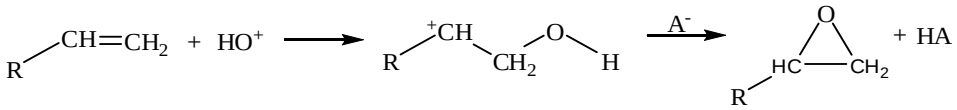


Fig. 4. Interacțiunea alchenelor cu electrofili de tip OH^+ cu formare de epoxizi [5]

Sunt cunoscute și alte metode de activare a peroxidului de hidrogen. Reacția peroxidului de hidrogen cu o bază puternică generează anioni hidroperoxizi, așa cum se vede în Ecuația 3. Anionul hidroperoxid este un oxidant nucleofil eficient care poate să epoxideze o alchenă electrofilă, așa cum se vede în Figura 5 [5].

$$H_2O_2 + {}^-OH \rightarrow {}^-OOH + H_2O \quad (3)$$

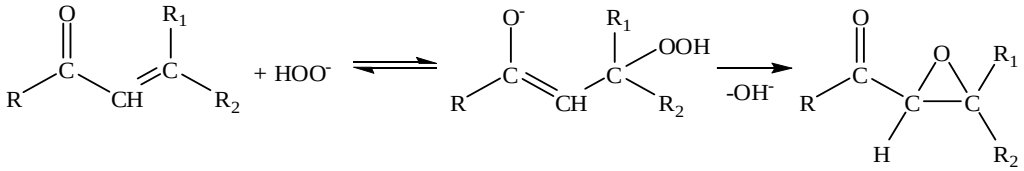


Fig. 5. Interacțiunea olefinelor cu oxidanți nucleofili de tip hidroperoxid cu formare de epoxid [5]

Activarea cu compuși coordinativi ai manganului a fost cercetată foarte puţin din cauza dificultăţii studierii manganului la general. Acumularea cunoştinţelor despre catalizatori în bază de compuşi ai manganului a condiţionat sporirea interesului pentru continuarea investigaţiilor în acest domeniu, în cadrul cărora a fost studiat procesul de oxido-reducere a acestor sisteme. Reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezenţa catalizatorilor poate fi reprezentată prin ecuația:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (4)$$

În lipsa catalizatorilor acest proces nu poate să decurgă (descompunerea peroxidului de hidrogen se poate desfășura sub acţiunea razelor solare, de acea el se păstrează în vase întunecate). Unul dintre cei mai eficienţi catalizatori ai procesului de descompunere a H_2O_2 în mediu neutru este hidrogenocarbonatul de mangan(II). În sistemul $Mn^{II}(HCO_3)_2$-H_2O_2 descompunerea catalitică omogenă a peroxidului de hidrogen are loc astfel [6-9]:

$$Mn^{II}(HCO_3)_2 + H_2O_2 \rightarrow Mn^{III}(HCO_3)_2 + HO^{\bullet} + OH^{-} \quad (5)$$

Cercetarea complecșilor $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$ a început pe la mijlocul anilor 60 ai sec. XX, când s-a stabilit ca aceștia manifestă o activitate catalitică mare asupra reacţiei de disproporţionare a H_2O_2. La etapa de iniţiere se presupune că are loc ruperea legăturii O-O din molecula de peroxid, deaceasta ea prezintă un interes special.

Structura și activitatea catalitică a complecșilor de Mn^{2+} cu hidrogenocarbonatul au fost investigate prin metode voltametrice și cinetice (după randamentul de obținere a O_2 din H_2O_2) de Tikhonov [10]. Raportul concentrațiilor ionilor de HCO_3^- și Mn^{2+} influențează asupra activității catalitice, datele electrochimice demonstrează că doar complexul neutru $Mn^{2+}(HCO_3^-)_2$ catalizează descompunerea H_2O_2, în timp ce ionii pozitivi ai complexului $[Mn^{2+}(H_2O)_6]^{2+}$ și $[Mn^{2+}(HCO_3)]^+$ nu sunt activi. Randamentul de obținere a O_2 în sistemul Mn^{2+}–HCO_3–H_2O_2 (pH 7,4) este proporțional cu concentrația ionilor de Mn^{2+} la puterea a doua și concentrația ionilor de HCO_3^- la puterea a patra, care indică implicarea simultană a doi complecși $Mn^{2+}(HCO_3^-)_2$ în reacția de descompunere a H_2O_2 [10] conform Figurii 6:

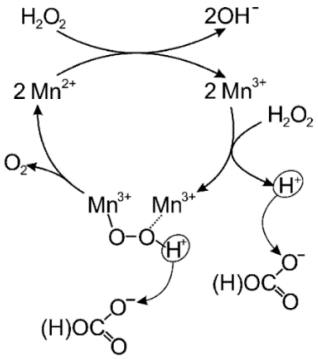


Fig. 6. Mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen cu implicarea simultană a doi complecşi ai manganului(II) [10]

Unii cercetători presupun că, atât la descompunerea directă a peroxidului de hidrogen, cât şi în prezenţa complecşilor metalelor de tranziţie, la anumite etape intermediare au loc următoarele reacţii [2, 3, 6]:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2H_2O + O_2 \quad (4)$$

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (5)$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + HO^{\bullet} \quad (6)$$

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (7)$$

$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (8)$$

$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$ (9)

Termenul de specii reactive ale oxigenului este un termen general care se referă nu numai la „radicalul oxigenului central”, dar include şi alte specii chimice reactive ale oxigenului, numiți radicali falși [11, 12].

Scopul acestei cercetări a fost studiul mecanismului teoretic de descompunere a peroxidului de hidrogen sub acțiunea compuşilor complecşi cu implicarea hidrogenocarbonatului de mangan(II) $Mn^{II}(HCO_3)_2$-H_2O_2 și reacțiile radicalice intermediare.

Studiul cuanto-chimic se foloseşte pe larg pentru a explica formarea orbitalilor moleculari (OM) în complecşii metalelor de tranziție cu diferiţi liganzi şi a analiza legăturile chimice în aceşti compuşi. Este cunoscut faptul că coordonarea ligandului la ionul de metal conduce la deplasarea densităţii electronice şi modificarea capacităţii de reacție. Stabilirea diferenţei între nivelele de graniță ale OM ai reagenţilor (îndeosebi orbitalii HOMO şi LUMO) poate fi utilă pentru discutarea celor mai favorabile căi de desfășurare a reacţiilor chimice, deoarece, de obicei reacția decurge între două centre ce au o diferenţă mai mare între densităţile electronice pe orbitalii de graniță. În aşa mod se pot obţine informaţii importante despre caracterul legăturii în complecşii metalelor de tranziție şi proprietăţile acestor complecşi [13]. A fost efectuată o analiză cuanto-chimică a posibilității de realizare a acestui proces de obţinere a radicalului $HO^{\bullet}$ [14], care participă la diferite etape în continuare.

Optimizarea geometriei moleculare (reactanții, stările de tranziție și produșii de reacție), calculele spectrelor vibraționale (stările de tranziție), precum și mecanismele teoretice de reacție au fost efectuate folosind pachetul de programe PRIRODA 06 [15] și metodele teoriei funcţionalei de densitate (DFT) cu PBE funcții, utilizând pentru funcţiile atomice baza relativistă L1 (analog cu cc-pVDZ). Nici o restricţie de simetrie nu a fost aplicată în timpul optimizării geometriei. Frecvenţele vibraţionale au fost calculate la geometria optimizată pentru a se asigura că nu a fost obţinută nici o frecvenţă imaginară și a confirmat că aceasta corespunde unui minim local pe suprafața de energie potenţială.

Geometria moleculară este una din caracteristicile de bază ale oricărui sistem molecular care determină aproape toate celelalte proprietăţi. Evaluarea teoretică directă a geometriei poate fi făcută prin intermediul calculelor numerice ale suprafeţei energiei potenţiale sau potenţialului adiabatic, ca funcţie a coordonatelor nucleelor şi determinarea poziţiei minim absolute. În continuare a fost efectuat un studiu cuanto-chimic al posibilităţii de interacţiune dintre complex şi H_2O_2. Calculele cuanto-chimice ale sistemului [Mn^{II}-ligand-H_2O_2] au fost efectuate în baza activităţii catalitice a complexului [$Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4$].

La I-a etapă au fost analizate două modalități de interacțiune a peroxidului de hidrogen cu complexul inițial. În primul caz molecula interacționează cu complexul direct, iar în al doilea o moleculă de apă a fost înlocuită cu molecula peroxidului de hidrogen. În ambele cazuri s-a stabilit că ruperea legăturii O-O în molecula de H_2O_2

coordinată la prima etapă a reacției conduce la obținerea radicalului liber $HO^{\bullet}$ conform ecuațiilor reacției:

$[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4] + H_2O_2 \rightarrow$ ST-i $\rightarrow [Mn^{III}HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)] + HO^{\bullet} + H_2O$ (10)

$[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_3(H_2O_2)] \rightarrow$ ST-ii $\rightarrow [Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)] + HO^{\bullet}$ (11)

La etapa a II-a complexul intermediar activ $[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)]$ interacționează cu molecula de peroxid de hidrogen, generându-se complexul inițial $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$ și punerea în libertate a radicalului hidroperoxil $HO_2^{\bullet}$ conform ecuației:

$[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)] + H_2O_2 \rightarrow$ ST-iii $\rightarrow [Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4] + HOO^{\bullet}$ (12)

La a III-a etapă s-au studiat toate reacțiile radicalice intermediare (4-9) ce pot avea loc în rezultatul obținerii radicalilor $HO^{\bullet}$ și $HO_2^{\bullet}$ în etapele I și II.

La I etapă (a și b) se presupune că are loc slăbirea și apoi ruperea legăturii O-O din molecula de peroxid de hidrogen. Această etapă prezintă un interes special în vederea obținerii radicalului hidroxil $HO^{\bullet}$, care are o activitate foarte mare și o durată de viață scurtă. A fost efectuată o analiză cuanto-chimică a posibilității de realizare a acestui proces de obţinere a radicalului $HO^{\bullet}$, care participă la diferite etape intermediare ale procesului de descompunere a peroxidului [16, 17].

Optimizarea decurge în mai multe etape, unde pentru fiecare modificare a coordonatelor se calculează energia electronilor în configurația dată a nucleelor.

Mecanismul de descompunere a peroxidului de hidrogen a fost investigat utilizând două metode chimice. Prima metodă elaborată include interacțiunea moleculei de peroxid de hidrogen cu complexul $Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4$, iar cea de a doua este înlocuirea unei molecule de apă cu molecula de H_2O_2. Pentru ambele cazuri au fost optimizate structurile geometrice ale reagenților și produșilor de reacție, precum și Hessianul pentru confirmarea stărilor de tranziție.

Etapa Ia: $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + H_2O_2$. S-a studiat teoretic interacțiunea unei molecule de peroxid de hidrogen cu atomii de hidrogen a două molecule de apă legate de ionul central Mn^{2+}. Acest sistem se oxidează cu H_2O_2 până la complexul $[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)]^{2+}$, unde are loc scindarea homolitică a legăturii O1-O2 și generarea unei molecule de H_2O și a radicalului hidroxil $HO^{\bullet}$ cu ruperea unui atom de hidrogen H1 de la molecula de apă respectivă și obținerea unui ion hidroxil legat de ionul central al manganului. Lungimea legăturii O1-O2 în molecula de H_2O_2 la începutul reacției era egală cu 1,48 Å, iar în urma scindării aceasta crește până la 2,24 Å (Figura 7).

Energia de activare a acestei reacții este E_a=12,21 kcal/mol, cu un câștig total al reacției de 1,31 kcal/mol, deci este o reacție exotermă. Cu ajutorul calculelor teoretice s-a determinat starea de tranziție ST-i optimizată pentru această reacție, apoi calculând Hessianul s-a obținut o singură frecvență imaginară cu valoarea de 342,17i cm^{-1}, care corespunde mișcării atomilor de oxigen O1 și O2 în molecula peroxidului de hidrogen, cu scindarea legăturii O1-O2 și migrarea atomului de hidrogen H1 spre molecula de peroxid. Începând cu această configurație (ST-i), s-a efectuat calculul IRC (coordonata

internă de reacție), care ne arată profilul energetic minim al reacției, de la reactanți la produși, prin starea de tranziție:

$[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4] + H_2O_2 \rightarrow$ ST-i $\rightarrow [Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)] + HO^{\bullet} + H_2O$ (10)

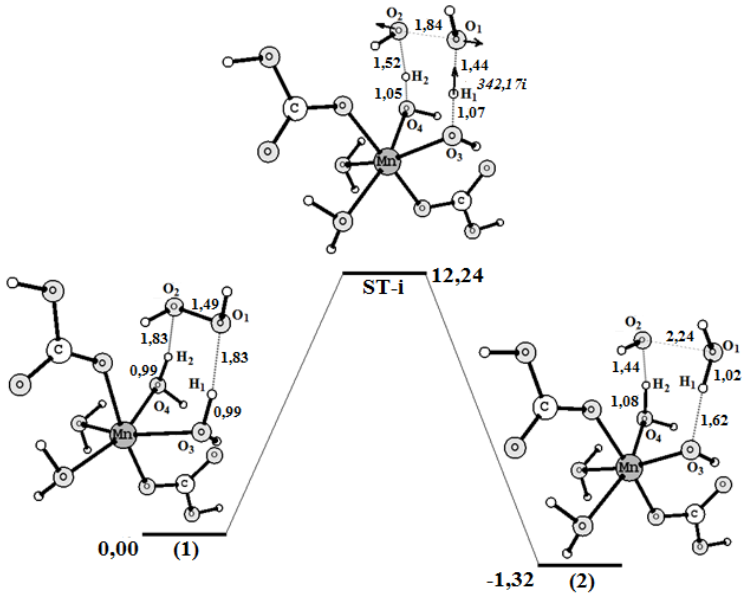


Fig. 7. Profilul energetic și modul de transformare a complexului (1) în (3) cu (S=5/2) prin starea de tranziție ST-i

În baza calculelor efectuate şi din schemele prezentate putem conchide că disproporţionarea peroxidului de hidrogen sub influența complexului $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$ are loc cu punerea în libertate a radicalului $HO^{\bullet}$.

<u>Etapa Ib: $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_3H_2O_2]^{2+}$(3)</u>. Se presupune că la prima etapă a reacției are loc înlocuirea unei molecule de apă cu peroxidul de hidrogen în complexul studiat $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_3H_2O_2]^{2+}$ (3), conform reacției:

$[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$ (1) + H_2O_2 = $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_3H_2O_2]^{2+}$ (3) + H_2O (13)

Prin urmare, au fost caracterizate proprietățile structurale și electronice ale complexului $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_3H_2O_2]^{2+}$ (3). S-a constatat că cea mai stabilă configurația este cea cu spin înalt (5/2), ceea ce a fost demonstrat și pentru $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$. Calculele au arătat că presupusul schimb între H_2O cu un ligand H_2O_2 este termodinamic ușor favorizat, cu o valoare a energiei de 5,08 kcal/mol.

În Figura 8 este reprezentat profilul energetic al reacției, pornind de la complexul $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_3(H_2O_2)]$ (3), unde o moleculă de apă a fost înlocuită cu o moleculă de peroxid de hidrogen. Această etapă are loc conform ecuației de reacție:

$[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_3(H_2O_2)] \rightarrow$ ST-ii $\rightarrow [Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)] + HO^{\bullet}$ (11)

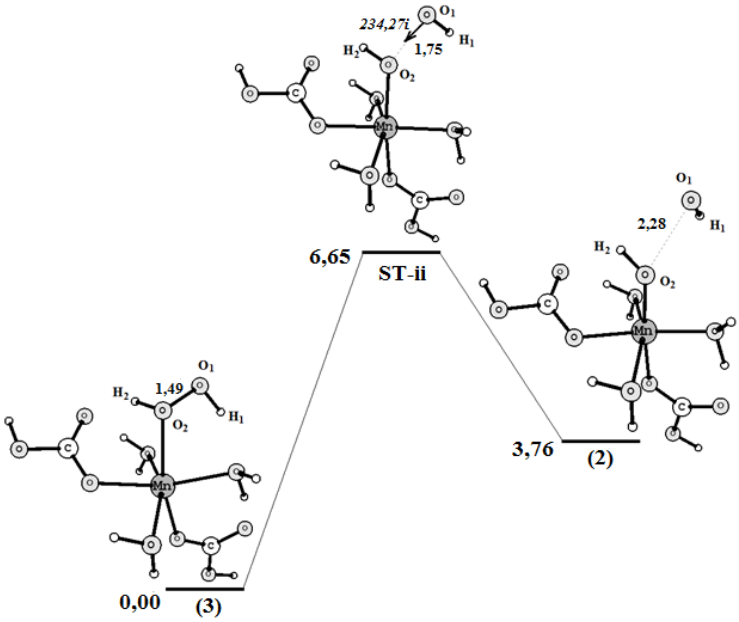


Fig. 8. Profilul energetic și modul de transformare a complexului (3) în (4) cu (S=5/2) prin starea de tranziție ST-ii

Energia de activare a acestui proces este de 6,65 kcal/mol, iar starea de tranziție (ST-ii) (Figura 8) este caracterizată printr-o singură frecvență imaginară cu valoarea de 234,27i cm^{-1} și corespunde mișcării atomului de oxigen O1 din molecula coordinată a peroxidului spre ionul central al manganului. În complexul intermediar $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_3(H_2O_2)]$ (3), lungimea legăturii O1-O2 are valoarea de 1,50 Å, apoi pe durata reacției în starea de tranziție (ST-ii) are lungimea de 1,75 Å și la finalul reacției devine egală cu 2,28 Å. Această reacție este una endotermă cu valoarea energiei de 3,76 kcal/mol. Ca rezultat al reacției are loc punerea în libertate a radicalului $HO^{\bullet}$ care ulterior participă în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

În ambele cazuri (Ia și Ib) prioritară este scindarea legăturii O-O din molecula de H_2O_2, mai exact energia de rupere a acestei legături. Probabil că în primul caz (Ia), atunci când interacționează o moleculă de peroxid de hidrogen cu complexul, legătura se rupe mai greu decât în cazul doi (Ib), când se înlocuiește o moleculă de apă cu molecula de peroxid de hidrogen. Energiile de scindare a legăturii O-O sunt egale cu 12,24 kcal/mol și 6,65 kcal/mol, respectiv.

<u>A II-a etapă: $[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3OH]^{2+}$ + H_2O_2</u>. La această etapă are loc transferul intermolecular a protonului de la molecula H_2O_2 la complexul $[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3OH]^{2+}$. Ca rezultat se obține intermediarul (6) cu generarea radicalului hidroperoxil $HO_2^{\bullet}$. Acest radical activ interacționează în continuare în etapa a III-a cu radicalul hidroxil $HO^{\bullet}$, obținut la prima etapă.

Inițial o moleculă de H_2O_2 interacționează cu complexul $[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3OH]^{2+}$ obținându-se intermediarul $[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3HO\text{-}H\text{-}$

OOH] (5). Legătura dintre complexul reactant și peroxidul de hidrogen se formează prin intermediul unei legături de hidrogen H1-O3 și are lungimea de 1,52 Å.

Următoarea etapă a optimizării constă în localizarea stării de tranziție a acestei reacții. Obținând această stare de tranziție (ST-iii), s-a calculat Hessianul pentru configurația geometrică, obținându-se o singură frecvență imaginară negativă cu valoarea de 1618,40i cm^{-1}, care corespunde migrării atomului de hidrogen H1 de la molecula de peroxid de hidrogen. Distanța dintre atomul de oxigen O3 și atomul de hidrogen H1 se micșorează până la 1,20 Å, iar distanța dintre oxigenul O1 și hidrogenul H1 s-a mărit până la 1,22 Å.

La ultima etapă (produșii de reacție) are loc generarea complexului inițial $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$ și punerea în libertate a radicalului hidroperoxil $HO_2^{\bullet}$.

În Figura 9 este prezentat profilul energetic al reacției studiate, care decurge conform ecuației:

$$[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)] + H_2O_2 \rightarrow \text{ST-iii} \rightarrow [Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4] + HO_2^{\bullet} \qquad (12)$$

Din punct de vedere termodinamic această reacție este endotermă, adică cu absorbție de energie de 17,68 kcal/mol. Bariera de reacție sau energia de activare este în concordanță cu experimentul E_a=24,85 kcal/mol.

Ambele căi de scindare a legăturii O-O în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen sunt însoțite de o barieră de reacție, cu energie de activare pentru ST-i egală cu 12,24 kcal/mol, pentru ST-ii E_a=6,65 kcal/mol. De asemenea ambele căi duc la formarea produșilor de reacție identici $[Mn^{III}(HCO_3)_2(H_2O)_3(OH)]$ și la generarea radicalului hidroxil $HO^{\bullet}$.

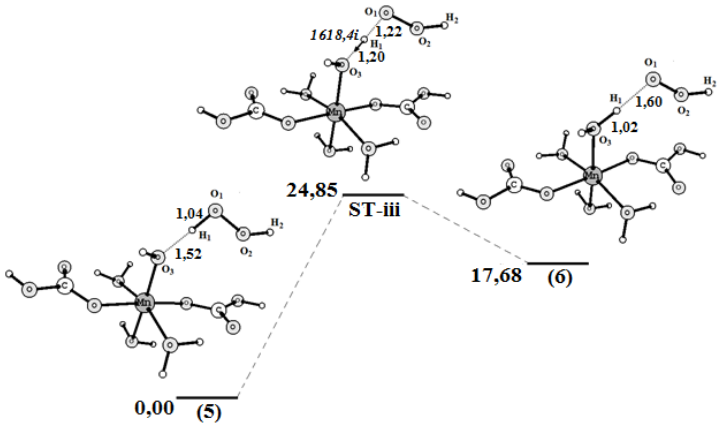


Fig. 9. Profilul energetic al reacției cu generarea complexului inițial și a radicalului $HO_2^{\bullet}$

Energia de activare a stării de tranziție ST-iii pentru etapa a II-a este egală cu 24,85 kcal/mol. La această etapă are loc ruperea hidrogenului de la molecula peroxidului de hidrogen, cu migrarea acestuia spre grupa hidroxilică, legată de ionul de mangan. Ca rezultat, se regenerează complexul inițial $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$, obținându-se radicalul $HO_2^{\bullet}$.

Etapa a III-a. Pentru fiecare particulă din reacțiile menționate (H_2O_2, $HO_2^{\bullet}$, $HO^{\bullet}$, H_2O și O_2), s-a determinat geometria optimală şi s-au calculat energiile totale. În toate cazurile s-a considerat că configuraţia nucleară spațială a moleculelor studiate corespunde grupului de simetrie C_1.

Valorile parametrilor geometrici şi energiile totale pentru particulele studiate, obținute ca rezultat al optimizării, sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1.

Valorile parametrilor geometrici şi energiile totale
(în paranteze sunt indicate datele din literatură)

Specii	*R(O-H), Å*	*<(HOO)*	*R(O-O), Å*	E_{tot}, *u.a.e*
H_2O_2	1,00 (0,94 [18])	100,67 (99,5 (18) [18])	1,40 (1,44 [18])	-151,4428
$HO_2^{\bullet}$	1,00 (0,99 [19])	103,89 (104,96 [19])	1,35 (1,33 [19])	-150,8052
H_2O	0,99 (0,96 [19])	100 (104,45 [19])	-	-76,3659
$HO^{\bullet}$	1,01 (0,97 [19])	-	-	-75,6719
O_2	-	-	1,22 (1,20 [19])	-150,2236

Menționăm, că valorile obținute pentru lungimile de legătură (*R*) şi unghiurile particulelor studiate într-o mare măsură corelează cu cele din literatură (Tabelul 1).

În continuare, cunoscând structurile geometrice și energiile totale ale sistemelor studiate, s-a calculat profilul energetic al reacțiilor studiate. În Tabelul 2 este prezentată energia proceselor chimice ce au loc, fără starea de tranziție care se va calcula pentru fiecare reacție pe parcurs.

Din datele obținute se observă că toate reacțiile sunt energetic exotermice. Ținând cont de aceasta, în continuare se va realiza un studiu mai detaliat al acestor reacții din punct de vedere teoretic.

Tabelul 2.

Energiile totale ale reactanților, produșilor de reacție și câștigul energetic al reacției

Nr	*Reacția*	*E(reactanți)*	*E(produși)*	*ΔE*	
				u.a.e.	*kcal/mol*
4	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	-302,8856	-302,9554	-0,0698	-44,0
5	$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	-227,1147	-227,1711	-0,0564	-35,40
6	$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + HO^{\bullet}$	-302,248	-302,2641	-0,0161	-10,10
7	$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	-301,6104	-301,6664	-0,0560	-35,10
8	$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$	-226,4771	-226,5895	-0,1124	-70,50
9	$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	-151,3438	-151,4428	-0,099	-62,10

$\Delta E = \Delta E_{Produși} - \Delta E_{Reactanți}$

Modelarea reacţiilor intermediare în procesul de descompunere a H_2O_2

În continuare a fost efectuată optimizarea configuraţiei geometrice a perechilor de molecule participante la reacţiile (4-9) aflate iniţial în apropierea imediată. În toate

reacţiile cercetate atomii de oxigen la începutul optimizării sunt într-un plan, tendinţă care se păstrează şi pe parcurs, ceea ce nu se poate spune despre atomii de hidrogen. Privirea generală a acestor reacţii, modul de interacţiune a particulelor una cu alta şi desfăşurarea mecanismelor reacţiilor sunt descrise şi analizate în ceea ce urmează.

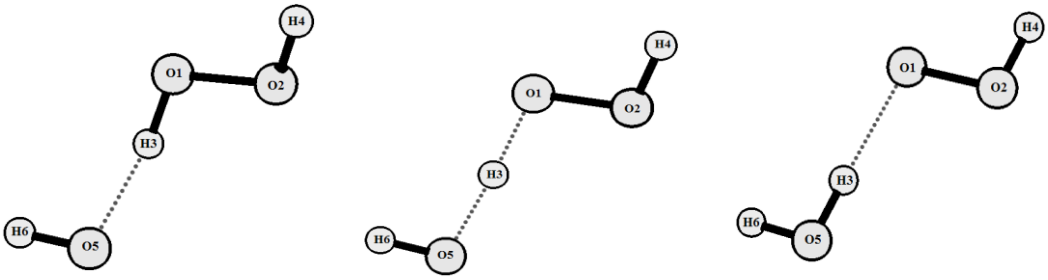
I. Reacţia H_2O_2 + H_2O_2. Ținând cont de faptul că această reacție din punct de vedere energetic este exotermă, s-a încercat de a optimiza două molecule de peroxid de hidrogen. Pentru a decurge de la sine această reacție necesită o energie de activare foarte înaltă, de aceea este necesar procesul de cataliză.

II. Reacţia H_2O_2 + $HO^\bullet$. În continuare a fost analizată interacţiunea peroxidului de hidrogen cu radicalul $HO^\bullet$. Reacțiile de obținere a radicalului $HO^\bullet$ sunt printre cele mai importante din chimia atmosferică, una dintre cele mai răspândite fiind reacția de interacțiune cu peroxidul de hidrogen:

$$H_2O_2 + HO^\bullet = HO_2^\bullet + H_2O \quad (5)$$

Au fost efectuate numeroase măsurători experimentale a constantei de viteză k(T) a reacției (5), pe un interval larg de temperatură T [20, 21]. În lucrările sale Ravishankar ș. a. [20] și Kaufman ș. a. [21] menționează că energia de activare E_a a reacției (5), conform ecuației lui Arrhenius, nu trebuie să depășească 0,5 kcal/mol, iar Wang ș. a. [22] au confirmat existența unui complex stabil $HO^\bullet$-H_2O_2 cu ajutorul calculelor *ab initio* și DFT.

Calculele teoretice ale geometriei optimizate pentru reactanți (H_2O_2, $HO^\bullet$) și produșii de reacție (H_2O, $HO_2^\bullet$) reprezintă o sarcină simplă, principala dificultate într-un astfel de studiu o constituie localizarea complecșilor intermediari HO-HOOH, HOH-OOH (Figura 10a, c) și complexul activat H_3O_3, ca structură a stării de tranziție (Figura 10b). Din acest motiv, discuțiile se vor concentra în continuare pe rezultatele geometriei HO-HOOH, HOH-OOH și H_3O_3.



(a) (b) (c)

Fig. 10. Structurile geometrice ale complecșilor intermediari HO-HOOH (a), HOH-OOH (c) și a stării de tranziție H_3O_3 (b)

În Tabelul 3 și Figura 10 sunt raportați parametrii geometrici ai H_3O_3 și HO-HOOH, folosind metoda DFT (PBE), care sunt comparați cu cei determinați de Wang ș. a. [22] DFT-UMP2 (full)/6-311++G(d, p) și de Bahri ș. a. [23] după calculele *ab initio* cu setul de baze cc-pVTZ.

Conform Figurii 10a observăm că complexul intermediar este format din șase atomi, adică reactanții sunt uniți între ei printr-o legătură de hidrogen. Această legătură de hidrogen este localizată între atomii H3 și O5. Rezultatul lui Wang și colaboratorii săi ne permite să presupunem că legătura de hidrogen este egală cu 2,149 Å, în timp ce calculul lui Bahri ș. a. arată o mică diferență față de cel efectuat de Wang, adică 2,355 Å, iar conform calculelor noastre aceasta este de 1,952 Å. În cazul stării de tranziție (Figura 10b) se vede că lungimea legăturii O1-H3 este mai scurtă cu 0,106 Å decât legătura nou formată H3-O5, în timp ce la omologii lor în H_2O_2 și, respectiv, H_2O acestea sunt aproape egale (1,002 și 0,990 Å), fapt ce confirmă că starea de tranziție este ca un reactant propriu-zis și care este în concordanță cu caracterul exoterm al reacției (5). Valoarea unghiului de îndoire O5-H3-O1 de 176,1º indică că este preferabil ca legarea moleculei de H_2O_2 și a radicalului $HO^{\bullet}$ să se formeze în așa mod încât atomii O5, H3, O1 să fie aproape coliniari.

Tabelul 3.

Parametrii geometrici calculați ai complecșilor intermediari HO–HOOH, HOH-OOH și a stării de tranziție H_3O_3

Parametrii	*HO-HOOH*			*H_3O_3*		*HOH-OOH*
	Calculat	*Literatură*		*Calculat*	*Literatură*	*Calculat*
		Bahri [23]	*Wang [22]*		*Bahri [23]*	
R(O1-O2)	1,422	1,386	1,450	1,384	1,355	1,364
R(O1-H3)	1,062	0,965	0,969	1,376	1,124	1,903
R(O2-H4)	0,980	0,963	0,964	0,976	0,965	0,987
R(H3-O5)	1,542	2,355	2,150	1,482	1,255	0,981
R(O5-H6)	0,980	0,975	0,973	0,973	0,974	0,972

Matricea Hessianului a stării de tranziție posedă doar o singură frecvență imaginară care are o magnitudine de 2041,8 cm^{-1}. Vectorul propriu-zis al stării de tranziție asociat cu frecvența imaginară unică este în primul rând o mișcare a atomului de hidrogen H3 între O1 și O5, care reprezintă o structură adecvată stării de tranziție.

Energiile totale ale reactanților, produșilor, intermediarilor HO–HOOH, HOH-OOH și ale stării de tranziție H_3O_3 sunt listate în Tabelul 4.

Tabelul 4.

Energia totală (u.a.) a H_2O_2, $HO^{\bullet}$, H_2O, $HO_2^{\bullet}$, HO-HOOH, HOH-OOH și H_3O_3

Speciile	*Calculate*	*Literatură*	
		Bahri [23]	*Wang [22]*
H_2O_2	-151,4428	-151,3622	-151,2833
$HO^{\bullet}$	-75,6719	-75,6419	-75,6149
$HO_2^{\bullet}$	-150,8052	-150,7231	-
H_2O	-76,3659	-76,3312	-
HO-HOOH	-227,1542	-227,0149	-226,9308
HOH-OOH	-227,1795	-	-
H_3O_3	-227,1532	-227,0082	-

În Figura 11 este prezentat schematic profilul energetic al acestei reacții. Pentru a obține o perspectivă asupra mecanismelor de reacție și pentru a sprijini activitatea experimentală au fost întreprinse studii teoretice de calculare a energiilor și identificarea structurilor stărilor de tranziție și a complecșilor pre- și post-reacție. Calculele arată că complexul pre-reacție are o energie de legătură de -24,79 kcal/mol, energia stării de tranziție este de -24,16 kcal/mol, iar complexul post-reacție are o energie de stabilizare de -40,66 kcal/mol. Rezultatul obținut indică un complex al stării de tranziție mai puțin stabil decât reactanții și o energie de activare a acestei reacții cu o valoare de 0,63 kcal/mol.

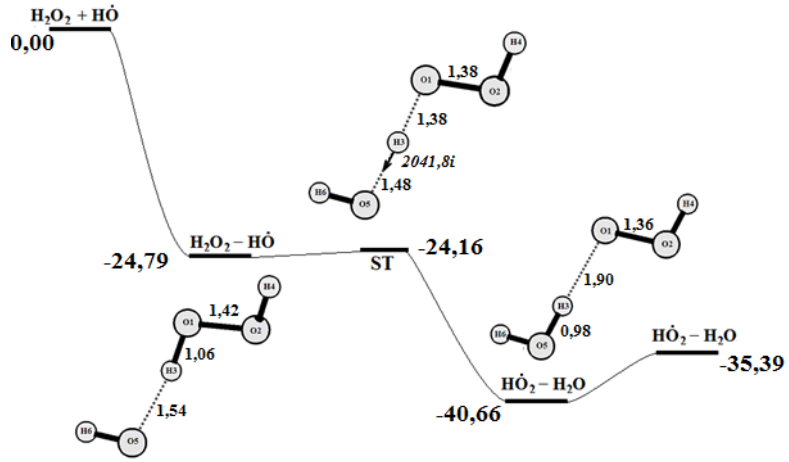


Fig. 11. Profilul energetic de formare a radicalului $HO_2^{\bullet}$ prin interacţiunea peroxidului de hidrogen cu radicalul $HO^{\bullet}$

III. Reacţia H_2O_2 + $HO_2^{\bullet}$. Clasele de compuși radicalici HO_x joacă un rol destul de important în chimia ozonului stratosferic. În ultimii ani, mai multe studii au contribuit la calculul teoretic al legăturii de hidrogen cu formarea unor complecși dintre radicalii HO_x ($HO^{\bullet}$ și $HO_2^{\bullet}$) și molecule, cum sunt H_2O, H_2O_2 [24-28]. Acești complecși sunt, de asemenea, importanți în procesele de oxidare troposferică. Până în prezent, deși existența unor complecși radicalici H_2O_2-HO_2 a fost sugerată de studiile de laborator [29-32], nu a fost raportat nici un studiu despre detectarea experimentală a unui complex H_2O_2-HO_2. Înainte de a începe un set de experimente dificile, ar fi util să existe un instrument care le poate aprecia teoretic. Prin urmare, este necesar un calcul precis al complexului H_2O_2-HO_2. Scopul acestei cercetări este de a oferi o predicție teoretică, pentru a ajuta la identificarea experimentală a acestor specii. Autorii lucrărilor [33] au efectuat toate calculele folosind setul de programe GAUSSIAN 98 [34]. Structurile geometrice ale monomerilor complecșilor intermediari și ale stării de tranziție au fost optimizate fără restricții de simetrie folosind metoda DFT (UB3LYP).

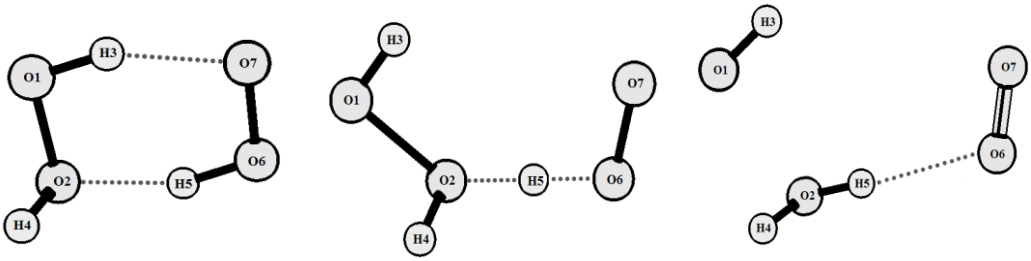
Ecuația completă a reacţiei propuse pentru analiza teoretică este:

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + HO^{\bullet} \quad (6)$$

La interacțiunea acestor molecule are loc formarea a două legături de hidrogen O2-H5 și O7-H3 cu formarea unui complex stabil HOO-HOOH (Figura 12a), apoi

transferul atomului H5 de la radicalul hidroperoxil la peroxidul de hidrogen, ce provoacă ruperea legăturii O1-O2, dând naștere unui radical nou $HO^{\bullet}$ și a două molecule stabile: oxigen și apă $HO^{\bullet}+HOH+O_2$ (Figura 12c).

Geometriile optimizate ale complecșilor radicalici și ale tuturor intermediarilor sunt ilustrate în Figura 12. După cum se observă în Figura 12a, complexul intermediar este format din șase atomi uniți între ei într-un ciclu prin intermediul a două legături de hidrogen: una localizată între hidrogenul moleculei de H_2O_2 și un atom de oxigen terminal al radicalului $HO_2^{\bullet}$, (O2-H5) și alta mai mare între hidrogenul radicalului $HO^{\bullet}_2$ și un atom de oxigen din molecula H_2O_2 (O7-H3) cu formarea unui complex stabil HOO-HOOH. Aceste legături de hidrogen între atomii (O2-H5) și (O7-H3) sunt egale cu 1,661 Å și 1,756 Å.



(a) (b) (c)

Fig. 12. Structurile geometrice ale complecșilor intermediari HOO-HOOH (a), HO-HOH-O_2 (c) și ale stării de tranziție H_3O_4 (b)

În cazul stării de tranziție (Figura 12b) se vede că lungimea legăturii O6-H5 este de 1,220 Å, mai mare cu 0,039 Å decât legătura nou formată H5-O2 care are lungimea de 1,181 Å. Totodată, legătura O1-O2 se mărește până la valoarea de 1,750 Å, mai mare cu 0,254 Å decât omologul său H_2O_2 care este de 1,496 Å, fapt ce confirmă că starea de tranziție este ca un reactant propriu-zis. Aceasta este în concordanță cu caracterul exoterm al reacției (6). Valoarea unghiului de îndoire O6-H5-O2 egal cu 177,2° indică faptul că legarea moleculei de H_2O_2 și a radicalului $HO_2^{\bullet}$ se face de preferință în așa mod, încât atomii O5, H3, O1 să fie aproape coliniari. Cei doi atomi de oxigen ai radicalului $HO_2^{\bullet}$ sunt mai strâns legați unul de altul în complex decât în monomerul izolat $HO_2^{\bullet}$. În complexul activ (Figura 12b) distanța O6-O7 este de 1,303 Å, iar în radicalul liber este de 1,361 Å.

Tabelul 5.

Parametrii geometrici (Å) calculați pentru complecșii intermediari HOO-HOOH, HO-HOH-O_2 și starea de tranziție H_3O_4

Parametrii	*HOO-HOOH*		*H_3O_4*		*HO-HOH-O_2*
	Calculat	*Literatură [33]*	*Calculat*	*Literatură [33]*	*Calculat*
R(O1-O2)	1,496	1,452	1,750	1,454	2,359
R(O1-H3)	1,005	0,973	0,982	0,978	0,983
R(O2-H5)	1,661	1,886	1,181	1,804	2,172
R(O7-H3)	1,756	2,197	3,349	1,946	3,642

R(H5-O6)	1,020	0,988	1,220	0,990	0,977
R(O6-O7)	1,361	1,327	1,303	1,327	1,235

Matricea Hessianului a stării de tranziție posedă doar o singură frecvență imaginară, care are o magnitudine de 1034,8i cm^{-1}. Vectorul propriu al stării de tranziție, asociat cu frecvența imaginară unică, este în primul rând o mișcare a atomului de hidrogen H5 între O2 și O6 care reprezintă o structură adecvată a stării de tranziție.

Energiile totale ale reactanților, produșilor, intermediarilor HOO-HOOH, HO-HOH-O_2 și ale stării de tranziție H_3O_4 sunt listate în Tabelul 6.

Tabelul 6.

Energia totală (u.a.) a H_2O_2, $HO_2^{\bullet}$, H_2O, O_2, $HO^{\bullet}$, HOO-HOOH, HO-HOH-O_2 și H_3O_4

Speciile	*Calculate*	*Literatură*	
		Bahri [23]	*Yuhui [33]*
H_2O_2	-151,4428	-151,3622	
$HO_2^{\bullet}$	-150,8052	-150,7231	
H_2O	-76,3659	-76,3312	
$HO^{\bullet}$	-75,6719	-75,6419	
O_2	-150,2236		
HOO-HOOH	-302,2754		-302,5852
HO-HOH-O_2	-302,2795		
H_3O_4	-302,2489		-302,5881

În Figura 13 se prezintă schematic profilul energetic al acestei reacții.

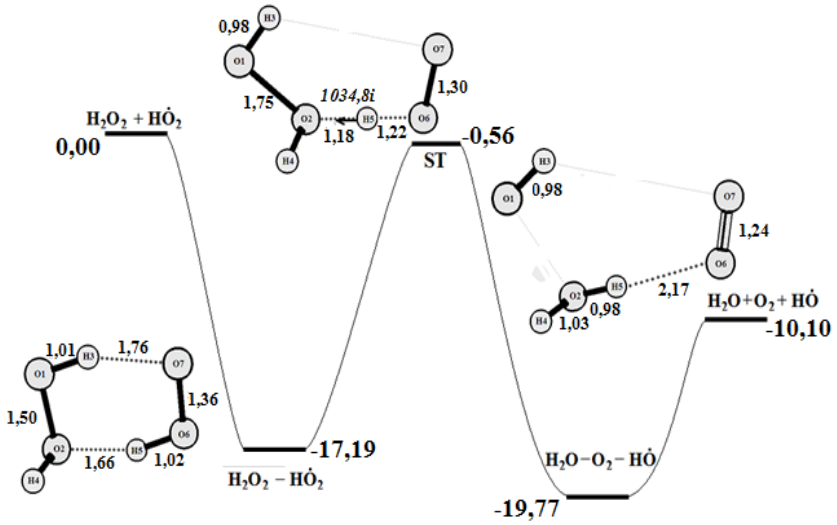


Fig. 13. Modul optim de interacțiune a radicalului $HO_2^{\bullet}$ și peroxidului de hidrogen cu obținerea radicalului $HO^{\bullet}$

Pentru a obține o perspectivă asupra mecanismelor de reacție și pentru a sprijini activitatea experimentală au fost întreprinse studii teoretice de calculare a energiilor și

de identificare a structurilor stărilor de tranziție și ale complecșilor pre- și post-reacție. Calculele arată că complexul pre-reacție are o energie de legătură de -17,19 kcal/mol, starea de tranziție are o energie de -0,56 kcal/mol și complexul post-reacție posedă o energie de stabilizare de -19,77 kcal/mol. Rezultatul obținut indică un complex al stării de tranziție mai puțin stabil decât reactanții și o barieră de activare a acestei reacții cu o valoare de 16,63 kcal/mol.

În Figura 13 este prezentată o privire generală a desfășurării reacției și produșii obținuți.

IV. Reacţia $HO_2^{\bullet}$+$HO_2^{\bullet}$. Interacţiunea dintre doi radicali $HO_2^{\bullet}$ poate fi considerată un proces de întrerupere a reacţiilor radicalice: $HO_2^{\bullet}$ + $HO_2^{\bullet}$. Este o reacție bimoleculară în fază gazoasă care decurge practic de la sine, adică cu energie de activare foarte mică, fiind subiect de cercetare pentru numeroase lucrări științifice experimentale [35-37] și teoretice [38-43], de asemenea joacă un rol important în chimia atmosferică [44, 45]. Această reacție are loc conform ecuației:

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow HOOH + O_2 \quad (7)$$

obținându-se peroxidul de hidrogen și oxigenul molecular. De asemenea, a fost studiată această reacție prin formarea unui intermediar stabil H_2O_4, care poate să disocieze în reactanți sau reacționează pentru a forma produși stabili. Singletul, dar și tripletul acestei stări de tranziție H_2O_4 au fost studiați într-un șir de lucrări teoretice [41-43, 46-48].

Tabelul 7.

Parametrii geometrici (Å) calculați ai complecșilor intermediari HOO-HOO, HOOH-O_2 și ai stării de tranziție H_2O_4

Parametrii	*HOO-HOO*		*H_2O_4*		*HOOH-O_2*
	Calculat	*Literatură*	*Calculat*	*Literatură*	*Calculat*
R(O1-O2)	1,360	1,324	1,376	1,350	1,476
R(O5-O6)	1,360	1,324	1,342	1,289	1,242
R(O1-H4)	1,585	1,796	1,369	1,377	0,979
R(O5-H4)	1,043	0,995	1,112	1,075	3,249
R(O2-H3)	1,043	0,995	1,029	0,977	0,986
R(O6-H3)	1,585	1,796	1,643	-	1,884

Doi radicali $HO_2^{\bullet}$ în starea fundamentală (2A") pot forma fie o stare de spin singlet, fie de triplet. Din moment ce suntem interesați de produșii de reacție (7), în starea electronică fundamentală, și anume singlet HOOH (^1A) și triplet pentru oxigen molecular ($^3O_2$), toate calculele pentru reactanți, produși și starea de tranziție a acestei reacții au fost efectuate pentru starea de spin triplet.

Calculele arată că cea mai stabilă structură triplet H_2O_4 este atunci când atomii de hidrogen sunt legați prin intermediul legăturilor de hidrogen de atomii de oxigen formând un inel planar cu 6 atomi cu simetria C_{2h} (Figura 14). Acest intermediar este format din cei doi radicali $HO_2^{\bullet}$ și raportat la reactivi, energia lui de stabilizare este de -15,7 kcal/mol. Cele două legături de hidrogen sunt egale și au valoarea de 1,80 Å,

unghiul HOO este egal cu 103,9°, iar aceste rezultate corelează destul de bine cu datele din literatură [41-43, 46-48].

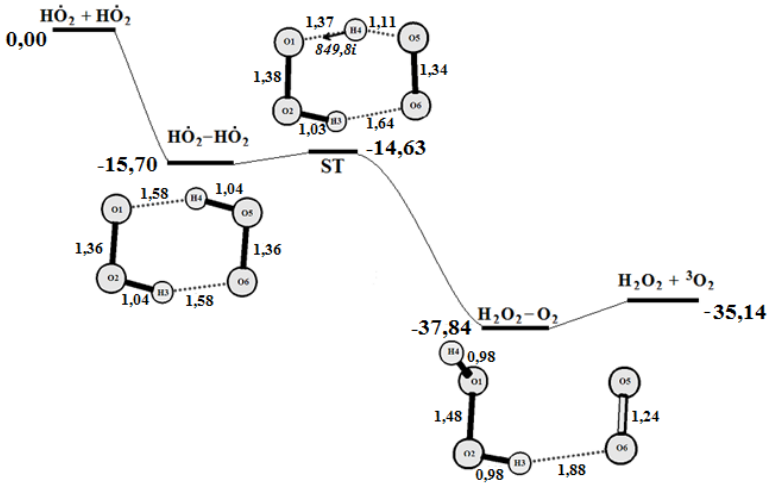


Fig. 14. Reacția de combinare a doi radicali $HO_2^{\bullet}$ cu obținerea moleculei de oxigen și peroxid de hidrogen

În Figura 14 este evidentă localizarea stării de tranziție de la reactanți spre produși. Această structură este caracterizată prin transferul parțial al atomului de hidrogen H4 de la atomul de oxigen O5 la oxigenul O1: lungimea legăturii O5-H4 a crescut cu 0,07Å, în timp ce valoarea R (O6-H3) a scăzut cu 0,21 Å. Cei trei atomi implicați în procesul de rupere a legăturii și de formare a legăturii noi, și anume O1, H4 și O5, sunt aproape liniari: unghiul O1-H4-O5 este de 161,8°. Atomul de hidrogen H3 suferă o deplasare cu ieșirea sa din plan, unghiul diedru H3-O2-O1-H4 este egal cu 16,20°. Energia de activare a acestei reacții este foarte mică având valoarea de 1,07 kcal/mol. Calculele frecvenței armonice vibraționale dovedesc că starea de tranziție obținută este într-un adevărat punct de „șa" de ordinul unu, caracterizată printr-o frecvență imaginară egală cu 849,78i cm^{-1}. Vectorul de tranziție arată că mișcarea moleculară a acestei frecvențe este dominată de transferul atomului de hidrogen H4 de la O5 la O1 și deplasarea cu ieșirea din plan a hidrogenului H3. În plus, mișcarea de torsiune care are loc implică patru atomi de oxigen.

Ca rezultat al reacției (7) se obține complexul H_2O_2-O_2, legat prin legătură de hidrogen, care are o valoare energetică cu 22,14 kcal/mol mai mică decât substanțele reactante. Câștigul total de energie al acestei reacții (7) este de 35,14 kcal/mol față de valoarea experimentală care are valoarea de 38,28 kcal/mol [49].

V. Reacția $HO_2^{\bullet}$ + $HO^{\bullet}$. Radicalul $HO^{\bullet}$, format predominant prin fotoliza ozonului, acidului azotos și aldehidelor, precum și prin ozonoliza alchenelor, joacă un rol important în menținerea unei compoziții atmosferice echilibrate prin controlul capacității oxidative a atmosferei [50]. Mai mult, radicalii hidroxil $HO^{\bullet}$ pot, de asemenea, reacționa cu radicalii peroxizi. Dintre toate reacțiile care implică radicalii peroxi, inclusiv reacții cu $HO^{\bullet}$, auto-reacții $HO^{\bullet}$ + $HO^{\bullet}$ și reacția încrucișată $HO_2^{\bullet}$ + $HO^{\bullet}$ este foarte importantă în chimia radicalilor $HO_x^{\bullet}$, deoarece se consideră a fi o

reacție de întrerupere a reacției în lanț prin interacțiunea radicalilor între ei ($HO^{\bullet}$ și $HO_2^{\bullet}$), ambii radicali catalizând distrugerea ozonului în atmosfera superioară [51-53]. Cinetica reacției $HO_2^{\bullet}$ + $HO^{\bullet}$ într-un interval larg de temperaturi a făcut obiectul experimental pentru numeroase investigații [51, 53, 54]. Mecanismele teoretice și cinetica reacției $HO_2^{\bullet}$ + $HO^{\bullet}$ au fost investigate de Gonzalez și alții [16, 17]. Acest grup de cercetători a postulat mecanismul acestei reacții care conduce la formarea unei molecule de apă și a oxigenului molecular cu starea fundamentală tripletă ($^3O_2$).

În acest studiu a fost investigat teoretic mecanismul reacției:

$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (8)$$

Efectul catalitic al acestei reacții a fost investigat teoretic folosind pachetul de programe PRIRODA 06 și metodele DFT, PBE. Au fost optimizate structurile geometrice ale reactanților ($HO_2^{\bullet}$ și $HO^{\bullet}$) și ale produșilor de reacție ($^3O_2$ și H_2O) (Figura 15). Parametrii geometrici calculați sunt prezentați în Tabelul 8, unde legăturile și valorile unghiurilor calculate teoretic și experimental sunt într-o bună corelare.

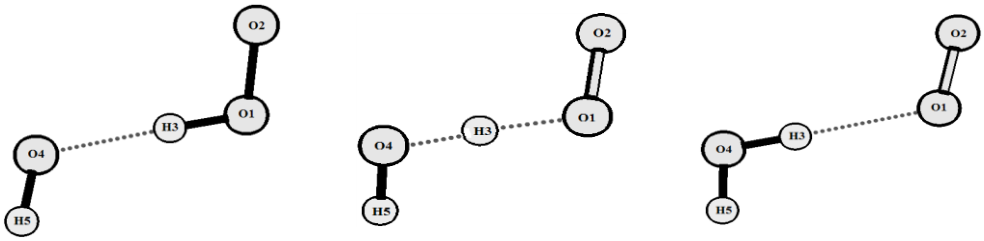
Fig. 15. Structura geometrică a reactanților ($HO_2^{\bullet}$ și $HO^{\bullet}$) (a) și a produșilor ($^3O_2$ și H_2O) (b) în reacția studiată $HO_2^{\bullet}$ + $HO^{\bullet}$

Tabelul 8.

Parametrii geometrici ai reactanților ($HO_2^{\bullet}$ și $HO^{\bullet}$) și produșilor ($^3O_2$ și H_2O) în reacția studiată $HO_2^{\bullet}$ + $HO^{\bullet}$ (în paranteze sunt valorile din literatură [24])

Specii	*R(O-H), Å*	*<(HOO)*	*R(O-O), Å*
$HO_2^{\bullet}$	1,00 (0,99)	103,89 (104,96)	1,35 (1,33)
H_2O	0,99 (0,96)	100 (104,45)	-
$HO^{\bullet}$	1,01 (0,97)	-	-
O_2	-	-	1,22 (1,20)

La o privire generală asupra acestei reacții, se observă că mai întâi are loc formarea legăturii de hidrogen (O4-H3), apoi transferul hidrogenului (H3), cu formarea unei molecule de apă și a unei molecule de oxigen în stare tripletă (Figura 16).



(a) (b) (c)

Fig. 16. Structurile geometrice ale complecșilor intermediari HO-HOO (a), HOH-O_2 (c) și ale stării de tranziție H_2O_3 (b)

Structurile geometrice optimizate ale complecșilor radicalici și ale tuturor intermediarilor sunt prezentate în Figura 16. După cum se observă din Figura 16a, complexul intermediar este format din cinci atomi, dintre care 3 de oxigen și 2 de hidrogen, uniți între ei prin intermediul unei legături de hidrogen dintre atomul de hidrogen (H3) al radicalului hidroperoxil $HO^{\bullet}_2$ și oxigenul (O4) al radicalului hidroxil $HO^{\bullet}$ cu formarea unui complex stabil HO-HOO. Această legătură de hidrogen între atomii (O4-H3) este egală cu 1,929Å. În cazul structurii stării de tranziție (Figura 16b) se vede, că lungimea legăturii O1-H3 este de 1,314 Å, mai mică cu 0,296 decât legătura nou formată H3-O4, care are lungimea de 1,610 Å. Acest lucru dovedește că starea de tranziție este ca un reactant propriu-zis și este în concordanță cu caracterul exoterm al reacției (5). Valoarea unghiului de îndoire O4-H3-O1 de 172,2º indică faptul că se preferă ca legarea radicalilor hidroxil $HO^{\bullet}$ și hidroperoxil $HO_2^{\bullet}$ să se facă în așa fel încât atomii O4, H3, O1 să fie aproape coliniari. Cei doi atomi de oxigen ai radicalului hidroperoxil $HO_2^{\bullet}$ sunt mai strâns legați unul de altul în complex decât în monomerul izolat $HO_2^{\bullet}$. În complexul activ (Figura 16b) distanța O1-O2 este de 1,332 Å, iar în radicalul liber este de 1,361 Å.

Parametrii geometrici a intermediarilor activi din această reacție sunt prezenți în Tabelul 9.

Tabelul 9.

Parametrii geometrici (Å) calculați pentru complecșii intermediari HO-HOO, HOH-O_2 și starea de tranziție H_2O_3

Parametrii	*HO-HOO*		*H_2O_3*		*HOH-O_2*	
	Calculat	*Literatură [17]*	*Calculat*	*Literatură [17]*	*Calculat*	*Literatură [17]*
R(O1-O2)	1,333	1,322	1,332	1,295	1,234	1,246
R(O1-H3)	1,015	0,977	1,314	1,064	2,160	-
R(O4-H3)	1,929	2,016	1,610	1,332	0,973	0,960
R(O4-H5)	0,984	0,970	0,983	0,973	0,972	0,960

Matricea Hessianului a stării de tranziție posedă doar o singură frecvență imaginară care are o magnitudine de 2005,0 cm^{-1}. Vectorul propriu al stării de tranziție asociat cu frecvența imaginară unică este în primul rând o mișcare a atomului de hidrogen H3 între O1 și O4 care reprezintă o structură adecvată a stării de tranziție.

Energiile totale ale reactanților, produșilor, intermediarilor HO-HOO, HOH-O_2 și stării de tranziție H_2O_3 sunt prezentate în Tabelul 10.

Tabelul 10.

Energia totală (u.a.) a $HO_2^{\bullet}$, H_2O, O_2, $HO^{\bullet}$, HO-HOO, HOH-O_2 și H_2O_3

Specii	*Calculate DFT/PBE*	*Literatura HF/6-31GS* [16, 17]*
$HO_2^{\bullet}$	-150,8052	-150,1766
H_2O	-76,3659	-76,0236
$HO^{\bullet}$	-75,6719	-75,3883

$^3O_2$	-150,2236	-149,5414
HO-HOO	-226,5020	-225,5715
HOH-O_2	-226,5917	-225,6415
H_2O_3	-226,4992	-225,5331

În Figura 17 este prezentat schematic profilul energetic al acestei reacții. Pentru a obține o perspectivă asupra mecanismelor de reacție și pentru a sprijini activitatea experimentală, au fost întreprinse studii teoretice de calculare a energiilor și de identificare a structurilor stărilor de tranziție și a complecșilor până și după reacție.

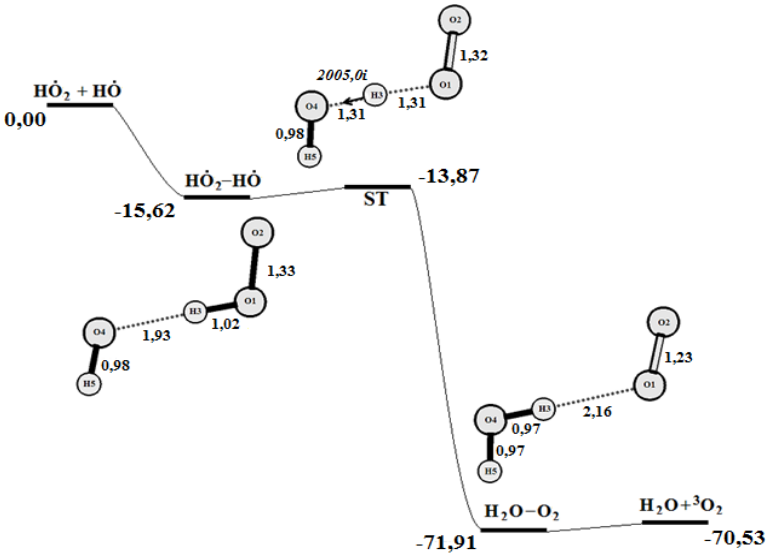


Fig. 17. Schema combinării radicalilor HO• şi HO_2•

Calculele arată că complexul până la reacție are o energie de legătură de -16,62 kcal/mol, pentru starea de tranziție energia este de -13,87 kcal/mol, energia de stabilizare a complexului de după reacție fiind de -71,91 kcal/mol. Rezultatul obținut confirmă că complexul stării de tranziție este mai puțin stabil decât reactanții și energia de activare a acestei reacții are o valoare de 1,75 kcal/mol. În Figura 17 este prezentat un aspect general al profilului energetic al reactanților, complecșilor intermediari, stării de tranziție și produșilor de reacției obținute.

Interacțiunea dintre acești radicali mai poate fi considerată ca o etapă de întrerupere a reacțiilor studiate cu obținerea moleculei de apă și oxigen, care sunt stabile.

VI. Reacția HO• + HO•. O altă reacție de stopare a procesului catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen este cea de recombinare a doi radicali HO•. Din datele experimentale [3], se cunoaște că radicalului HO• îi este convenabil să se combine cu un alt radical HO•, cu formarea unei molecule de peroxid de hidrogen, prin stoparea lanțului catalitic. Analizând această reacție teoretic s-a demonstrat că într-adevăr are loc combinarea a doi radicali HO• cu formarea moleculei de peroxid de

hidrogen neutre. Această reacție decurge fără nici un fel de barieră de reacție. Această reacție mai poate fi numită etapă de întrerupere a descompunerii catalitice a peroxidului de hidrogen.

Analizând mecanismele reacțiilor studiate se poate concluziona că substanțele reactante şi produșii de reacţie sunt separați de o barieră energetică ΔE_1, cu un câştig de energie ΔE_2 (Tabelul 11). Utilizând datele energiei totale pentru sistemele studiate şi calculând energia reacţiei după formula: $\Delta E_2 = \sum_i E_i^{(prod.)} - \sum_j E_j^{(react.)}$ se poate construi profilul energetic al reacţiilor (Figura 18). Din schemă este evident că produşii de reacţie sunt energetic mai convenabili decât substanţele iniţiale. Valorile energiei totale în starea fundamentală a sistemelor optimizate sunt prezentate în Tabelul 11.

Tabelul 11.

Bariera de energie ΔE_1 şi energia reacţiei ΔE_2 (kcal/mol)

Nr	*Reacția*	ΔE_1*(ST)*	ΔE_2*(energ. reacț.)*
4	$H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + H_2O + O_2$	-	-44,0
5	$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$	0,63	-40,66
6	$HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + HO^\bullet$	16,63	-19,77
7	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	1,07	-37,84
8	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	1,75	-71,91
9	$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	-	-62,10

În Figura 18 este prezentat profilul energetic al reacțiilor (5-8), din care observăm că câştigul energetic cel mai mare este la reacțiile de întrerupere a lanțului radicalic.

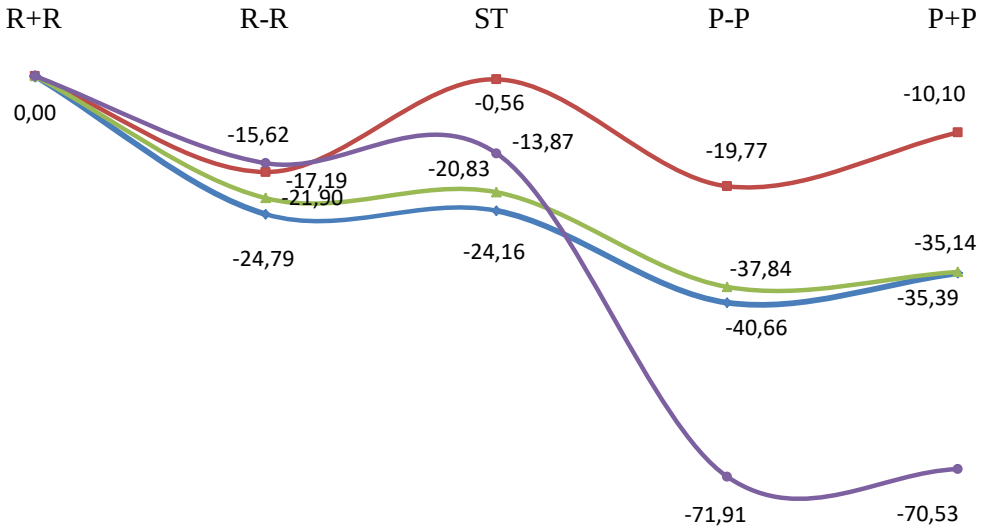


Fig. 18. Profilul energetic al reacțiilor radicalice studiate (kcal/mol)

Totodată putem spune că energia de activare cea mai mare este la reacția 6, cu valoarea de 16,63 kcal/mol, unde are loc ruperea legăturii O-O și câștigul energetic cel mai mare este la reacția 8, adică de combinare a radicalilor $HO^{\bullet}$ și $HO_2^{\bullet}$, energia de reacție fiind egală cu -71,91 kcal/mol.

Concluzii

A fost evidențiat faptul, că în cazul compusului complex $[Mn^{II}(HCO_3)_2(H_2O)_4]$, obținut la prima etapă, se pune în libertate radicalul $HO^{\bullet}$. Au fost analizate două modalități de interacțiune a peroxidului cu complexul inițial. În primul caz molecula interacționează cu complexul în mod direct, iar în al doilea caz o moleculă de peroxid de hidrogen intră în compoziția complexului. În ambele cazuri s-a stabilit că ruperea legăturii O-O în molecula de H_2O_2, coordonată la prima etapă a reacției, conduce la generarea radicalului liber $HO^{\bullet}$.

Calculele cuanto-chimice efectuate au dovedit că în toate reacțiile studiate scindarea legăturii O-O din molecula de peroxid de hidrogen este cea mai dificilă din punct de vedere termodinamic, având energia de activare maximă.

S-a confirmat că reacțiile intermediare în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen sunt convenabile din punct de vedere energetic. Au fost stabilite stările de tranziție ale reacțiilor cu participarea speciilor H_2O_2, $HO^{\bullet}$ și $HO_2^{\bullet}$.

Modelarea procesului de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen vizează o serie de procese naturale și industriale, fapt care servește ca premisă pentru studii particulare în cadrul cursurilor „Modelare computațională la chimie”, „Tehnologii informaționale aplicate în chimie” etc. la specialitățile de profil. Abordările sunt de natură teoretico-aplicativă, incluzând elaborarea şi implementarea unor aspecte metodologice interpretate prin valori numerice, investigații experimentale, proiectarea, realizarea şi aplicarea unor sisteme specifice de oxidare avansată în activitatea practică.

Notă: Studiul a fost realizat cu suportul financiar al proiectelor 20.80009.5007.27 și 20.80009.5007.28 (Agenția Națională pentru Cercetare și Dezvoltare din Republica Moldova).

Bibliografie

1. Codreanu, S., Arsene, I., Coropceanu, E. Using of the study on energy profile in the predicting of the substitution reaction occurring at the chemistry course. In: Social Sciences and Education Research Review. 2020, Vol. 7, 1, p. 194-211.
2. Duca, G. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, Vol. 102, p. 478.
3. Duca, G. Hydrogen peroxide in ecological and environmental chemistry. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2021, 16(2), p. 28-45.
4. Sâciov, A., Isac, V. Cataliza moleculară: cataliza omogenă prin combinaţiile coordinative ale metalelor de tranziţie. Chişinău: s.n., 1997.

5. Patai, S., Rappoport, Z. The Chemistry of Alkenes; John Wiley & Sons: New York. 1964, p. 469-584.
6. Будников, С., Пинеда, Л., Сычёв, А. Кванто-химической исследования реакции разложения перекиси водорода, катализированной бикарбонатными комплехсами марганца (II). In: Журн. Физ. Химии. 1985, Vol. LIX, p. 1702-1706.
7. Сычёв, А.Я., Исак, В.Г., Дао Ван Лап. Механизм реакции каталитическово разложения перекиси водорода карбонатами Mn(II). In: Журн. Физ. Химии. 1978, Vol. 52, p. 107-112.
8. Сычёв, А.Я., Исак, В.Г., Дао, Ван Лап. Каталитические свойства карбонатных комплексов Mn(II) и Co(II) в реакциях разложения H_2O_2. In: Журн. Физ. Химии. 1977, Vol. 51, p. 363-366.
9. Karipides, A., Reed, A.T. Stereochemistry of carboxylate complexes. Crystal structure of (-)598-malatodiaquomanganese(II) hydrate. In: Inorg. Chem. 1979, Vol. 15, p. 44-47.
10. Tikhonov, K.G. et al. Composition and CatalaseLike Activity of Mn(II)–Bicarbonate Complexes. In: Biochemistry (Moscow). 2006, Vol. 71 (11), p. 1270-1277.
11. Halliwell, .B, Gutteridge, J. In: Free radicals in biology and medicine. 4th Edition: Oxford UK, 2007.
12. Duca, G. Free radicals in natural water. Free Radicals in Biology and Environment. Dordrecht. 1997, Vol. 27, p. 475-489.
13. Сычёв, А.Я., Исак, В.Г. Координационные соединения марганца в катализе. Кишинёв: Штиинца. 1990, p. 83-98.
14. Ogurtsov, I., Arsene, I. Ab initio study of some intermediate complexes in disproportionation of H_2O_2 by Mn(II) buffer. 12-th International Conference on Physical Chemistry București, România, September 6-8, 2006, p. 28.
15. Laikov, D.N. PRIRODA, Electronic Structure Code, Version 6. 2006.
16. Gonzalez, C. et al. Kinetics of the Reaction between OH and HO_2 on the Singlet Potentlal Energy Surface. In: J. Phys. Chem. 1991, Vol. 95, p. 6784-6792.
17. Gonzalez, C. et al. Kinetics of the Reaction between OH and HO_2 on the Triplet Potentiai Energy Surface. In: J. Phys. Chem. 1992, Vol. 96, p. 1767-1774.
18. Harding, Lawrence B. Theoretical studies of the hydrogen peroxide potential surface. 1. An ab initio anharmonic force field. In: J. Phys. Chem. 1989, Vol. 93, p. 8004-8013.
19. Zhao, M., et al. Quantum chemical study on the reaction mechanism of OBrO radical with OH radical. In: Chinese Journal of Chemistry. 2004, Vol. 22, p. 611-615.
20. Vaghjiani, G.L., Ravishankara, A.R., Cohen, N. Reactions of hydroxyl and hydroxyl-d with hydrogen peroxide and hydrogen peroxide-d2. In: J. Phys. Chem. 1989, Vol. 93, p. 7833-7837.

21. Sridharan, U.C., Reimann, B., Kaufman, F. Kinetics of the reaction $OH+H_2O_2 \rightarrow HO_2+H_2O$. In: The Journal of Chemical Physics. 1980, Vol. 73 (3), p. 1286-1293.
22. Wang, B., Hou, H., Gu, Y. Existence of hydrogen bonding between the hydroxyl radical and hydrogen peroxide: $OH \bullet H_2O_2$. In: Chem. Phys. Lett. 1999, Vol. 309, p. 274-278.
23. Bahri, M. et al. Ab initio study of the hydrogen abstraction reaction $H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$. In: Journal of Molecular Structure (Theochem). 2003, Vol. 664-665, p. 229-236.
24. Kim, K.S. et al. Hydrogen bonding between the water molecule and the hydroxyl radical ($H_2O \cdot OH$): The 2 A‘ and 2 A’ minima. In: J. Chem. Phys. 1991, Vol. 94, p. 2057-2062.
25. Xie, Y., Schaefer, H.F. Hydrogen bonding between the water molecule and the hydroxyl radical ($H_2O \cdot HO$): The global minimum. In: J. Chem. Phys. 1993, Vol. 98, p. 8829-8833.
26. Wang, B., Hou, H., Gu, Y. Density functional study of the hydrogen bonding: $H_2O \bullet HO$. In: Chem. Phys. Lett. 1999, Vol. 303, p. 96-100.
27. Aloisio, S., Francisco, J.S. Existence of a Hydroperoxy and Water ($HO_2 \bullet H_2O$) Radical Complex. In: J. Phys. Chem. A. 1998, Vol. 102, p. 1899-1902.
28. Nelander, B. The Peroxy Radical as Hydrogen Bond Donor and Hydrogen Bond Acceptor. A Matrix Isolation Study. In: J. Phys. Chem. A. 1997, Vol. 101, p. 9092-9096.
29. Hamilton, E.J. Water vapor dependence of the kinetics of the self-reaction of HO_2 in the gas phase. In: J. Chem. Phys. 1975, Vol. 63, p. 3682-3683.
30. Cox, R.A., Burrows, J.P. Kinetics and mechanism of the disproportionation of hydroperoxyl radical in the gas phase. In: J. Phys. Chem. 1979, Vol. 83, p. 2560-2568.
31. Lii, R.R. et al. Temperature dependence of the gas-phase self-reaction of hydroperoxo radicals in the presence of ammonia. In: J. Phys. Chem. 1980, Vol. 84, p. 813-817.
32. Kircher, C.C., Sander, S.P. Kinetics and mechanism of hydroperoxo and hydroperoxo-d disproportionations. In: J. Phys. Chem. 1984, Vol. 88, p. 2082-2091.
33. Yuhui, Qu et al. Existence of hydroperoxy and hydrogen peroxide radical complex ($HO_2 \bullet H_2O_2$). In: Chemical Physics Letters. Issues, 10 December 2002, Vol. 366 (3-4), p. 260-266.
34. Frisch, V.F. et al. Gaussian 09, revisionB.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT. 2009.
35. Bloss, W.J. et al. In: Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, Vol. 4, p. 3639-3647.
36. Kappel, Ch., Luther, K., Troe, J. Shock wave study of the unimolecular dissociation of H_2O_2 in its falloff range and of its secondary reactions. In: J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, Vol. 4, p. 4392-4398.

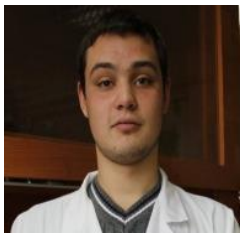
37. Stone, D., Rowley, D.M. Kinetics of the gas phase HO_2 self-reaction: Effects of temperature, pressure, water and methanol vapours. In: Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, Vol. 7, p. 2156-2163.
38. Arsene, I., Gorinchoy, N. DFT study of the entire reaction cycle of H_2O_2 decomposition and O_2 generation catalyzed by Fenton reagent. In: Chemistry Journal of Moldova, V. 14(1), 2019, p. 88-97.
39. Mozurkewich, M., Benson, S.W. Self-Reaction of HO_2 and DO_2: Negative Temperature Dependence and Pressure Effects. In: Int. J. Chem. Kinet. 1985, Vol. 17, p. 787-808.
40. Fitzgerald, G. et al. The open chain or chemically bonded structure of H_2O_4: The hydroperoxyl radical dimer. In: J. Chem. Phys. 1985, Vol. 83, p. 6275.
41. Fitzgerald, G., Schaefer, H.F. The cyclic, two-hydrogen bond form of the HO_2 dimer. In: J. Chem. Phys. 1984, Vol. 81, p. 362.
42. Fermann, J. T. et al. The Hydroperoxyl Radical Dimer - Triplet Ring or Singlet String. In: J. Chem. Phys. 1997, Vol. 106, p. 5102-5108.
43. Zhu, R.S., Lin, M.C. The self-reaction of hydroperoxyl radicals: ab initio characterization of dimer structures and reaction mechanisms. In: Phys. Chem. Commun. 2001, Vol. 4, p. 106-111.
44. Lightfoot, P.D. et al. Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. In: Atmos. Environ. Part A. 1992, Vol. 26 A, p. 1805-1961.
45. Wallington, T. J., Dagaut, P., Kurrylo, M. UV absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase. In: J. Chem. Rev. 1992, Vol. 92, p. 667-710.
46. Anglada, J.M., Olivella, S., Solé, A. New Insight into the Gas-Phase Bimolecular Self-Reaction of the HOO Radical. In: J. Phys. Chem. A. 2007, Vol. 111, p. 1695-1704.
47. Donaldson, D.J., Francisco, J.S. Bimolecular reaction of molecular oxygen with overtone excited HOOH: Implications for recycling HO_2 in the atmosphere. In: Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, Vol. 5, p. 3183–3187.
48. Zhou, D. et al. Theoretical Determination of the Rate Coefficient for the $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$ Reaction: Adiabatic Treatment of Anharmonic Torsional Effects. In: J. Phys. Chem. A. 2012, Vol. 116, p. 2089−2100.
49. Tyndall, G.S. et al. Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals. In: J. Geophys. Res. 2001, Vol. 106, p. 12157-12182.
50. Alicke, B. et al. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment. In: J. Geophys. Res. 2003, Vol. 108, p. 8247-8254.
51. Schwab, J.J., Brune, W.H., Anderson, J.G. Kinetics and mechanism of the hydroxyl + hydroperoxo reaction. In: J. Phys. Chem. 1989, Vol. 93, p. 1030–1035.
52. Rozenshtein, V.B. et al. Reactions of HO_2 with NO, OH and HO_2 studied by EPR/LMR spectroscopy. Chem. Phys. Lett. 1984, Vol. 112, pg. 473–478.

53. Keyser, L. F. Kinetics of the reaction hydroxyl + hydroperoxo = water + oxygen from 254 to 382 K. In: J. Phys. Chem. 1988, Vol. 92, p. 1193-1200.
54. Sridharan, U.C., Qiu, L.X., Kaufman, F. Rate constant of the hydroxyl + perhydroxyl (HO_2) reaction from 252 to 420 K. In: J. Phys. Chem. 1984, Vol. 88, p. 1281-1282.

MONITORINGUL CONȚINUTULUI SUBSTANȚELOR TIOLICE ÎN UNELE APE DE SUPRAFAȚĂ

Vladislav BLONSCHI
Viorica GLADCHI
Elena BUNDUCHI
Universitatea de Stat din Moldova

Date despre autori:



Vladislav BLONSCHI, asistent universitar, Departament Chimie industrială și ecologică, Universitatea de Stat din Moldova. A susținut teza de doctor în științe chimice, specialitatea Chimia ecologică a apei (2021). Este membrul în 2 proiecte științifice naționale în domeniul chimiei ecologice a apelor, a publicat peste 20 lucrări științifice în domeniu; titular al disciplinei Tehnologii și echipamente de epurare a mediului ambiant; responsabil de activitatea Cercului științific Tehnologie chimică și Protecția mediului din cadrul Departamentului Chimie industrială și ecologică. Domenii de interese: chimia ecologică a apelor, procese fotochimice din mediul ambiant, procese de autopurificare a mediului ambiant, circuitul elementelor în natură, în special, a sulfului. Deținător a burselor: Bursa Federației Mondiale a Savanților (2020); Bursa nominală a Guvernului RM ”A. Ablov” (2019-2020).
e-mail: ***blonschivlad@mail.ru***
***ORCID*: 0000-0001-8628-6756**

Viorica GLADCHI, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, decanul facultății de Chimie și tehnologie chimică a Universității de Stat din Moldova. Specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, titular la 10 discipline universitare, autor a peste 100 lucrări ştiinţifice, a 3 monografii, 6 lucrări metodico-didactice pentru studenți. A participat la realizarea peste 10 proiecte științifice internaționale și naționale. Sfera intereselor științifice: studiul proceselor de autoepurare chimică a apelor naturale; transformările redox catalitice şi fotochimice a poluanţilor în apele naturale; dinamica stării redox a apelor; calitatea apelor de suprafaţă şi a celor subterane; informarea şi instruirea ecologică.
e-mail: ***viorica.gladchi@gmail.com***
***ORCID:* 0000-0002-5847-4466**

Elena BUNDUCHI, doctor în ştiinţe chimice (2010), conferenţiar universitar (2014), şef al Departamentului Chimie industrială şi ecologică (2016-prezent) a Facultăţii de Chimie şi Tehnologie chimică, Universitatea de Stat din Moldova. Preocupările în cercetare şi publicaţiile ştiinţifice se referă la procesele chimice de autopurificare a apelor naturale asigurate de formele active ale oxigenului (H_2O_2, radicalii OH) şi rolul acestor forme în stabilirea calităţii apelor naturale, ca mediu de viaţă pentru hidrobionţi.
e-mail: ***egbunduchi@gmail.com***
***ORCID:* 0000-0003-2275-9918**

Economia Republicii Moldova este asigurată cu necesarul de apă în principal din două surse, apele curgătoare de suprafață și cele subterane. Circa 54% din necesitățile de apă a economiei țării sunt asigurate din fluviul Nistru. Rețeaua hidrografică a Moldovei este constituită din 3 bazine hidrografice, cel mai mare fiind cel al fluviului Nistru [1]. De aici survine importanța monitorizării calității acestor ape, inclusiv ca mediu de viață pentru organismele acvatice (hidrobionți).

Starea biologică valoroasă a ecosistemelor acvatice este asigurată de dominanța echivalenților oxidativi, în special a peroxidului de hidrogen, care este o formă activă a oxigenului dizolvat [2]. Pentru caracterizarea acestui echilibru dinamic dintre echivalenții oxidativi și cei reducători se utilizează un parametru cinetic specific, numit *starea redox a apelor*. Altfel spus, starea ecologică satisfăcătoare a corpurilor de apă poate fi corect evaluată prin utilizarea unor parametri specifici, în special cinetici.

Starea redox a apelor se apreciază prin determinarea conținutului în ele a peroxidului de hidrogen [3]. Dacă în cazul echivalenților oxidativi a fost demonstrat că principala formă activă a oxigenului dizolvat este peroxidul de hidrogen, atunci în cazul echivalenților reducători la fel trebuie să existe un compus/ o clasă de compuși ce ar duce la formarea echilibrului dinamic dintre aceste 2 forme. Din diversitatea mare a reducătorilor din compoziția apelor naturale, cel mai probabil că principalii compuși reducători sunt tiolii (R-SH) [4].

Astfel, prezenta cercetare este consacrată monitoringului conținutului de compuși tiolici în unele obiecte acvatice din bazinul hidrografic al fluviului Nistru în vederea aprecierii stării redox și a stabilirii unor corelații statistice între parametrii ecochimici determinați.

Ținând cont că procesele de autopurificare chimică a apelor naturale decurg cu intensități diferite în sisteme *lotice* (râuri), reprezentate de apele curgătoare și cele *lentice* (lacuri, formate în urma umplerii cu apă a depresiunilor naturale din scoarța terestră), au fost selectate 5 obiecte acvatice: 3 râuri (Nistru, Răut, Ichel) și 2 lacuri de acumulare (Ghidighici, Dănceni).

Râurile se deosebesc de lacuri printr-o serie de particularități, dintre care: schimbul energic de substanțe dintre apă și solul sau rocile cu care vine în contact; dependența strânsă dintre regimul acvatic și condițiile climaterice și fizico-geografice; legătura reciprocă dintre regimul acvatic și cel hidrochimic; interacțiunea apei cu atmosfera [5].

În perioada anilor 2015-2019 a fost monitorizat conținutul compușilor tiolici, a peroxidului de hidrogen, potențialul de oxido-reducere (Eh), pH-ul și temperatura. Probele au fost prelevate sezonier, cu o intensitate de 5-7 ori pe an, din 7 prize de captare, conform metodologiilor în vigoare (Fig. 1) [6].

Conținutul de compuși tiolici a fost cuantificat utilizând metoda Ellman [7]. Principiul metodei se bazează pe interacțiunea acidului 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzoic) (DTNB) cu grupa -SH din structura tiolilor, la pH 8, cu formarea acidului 2-nitro-

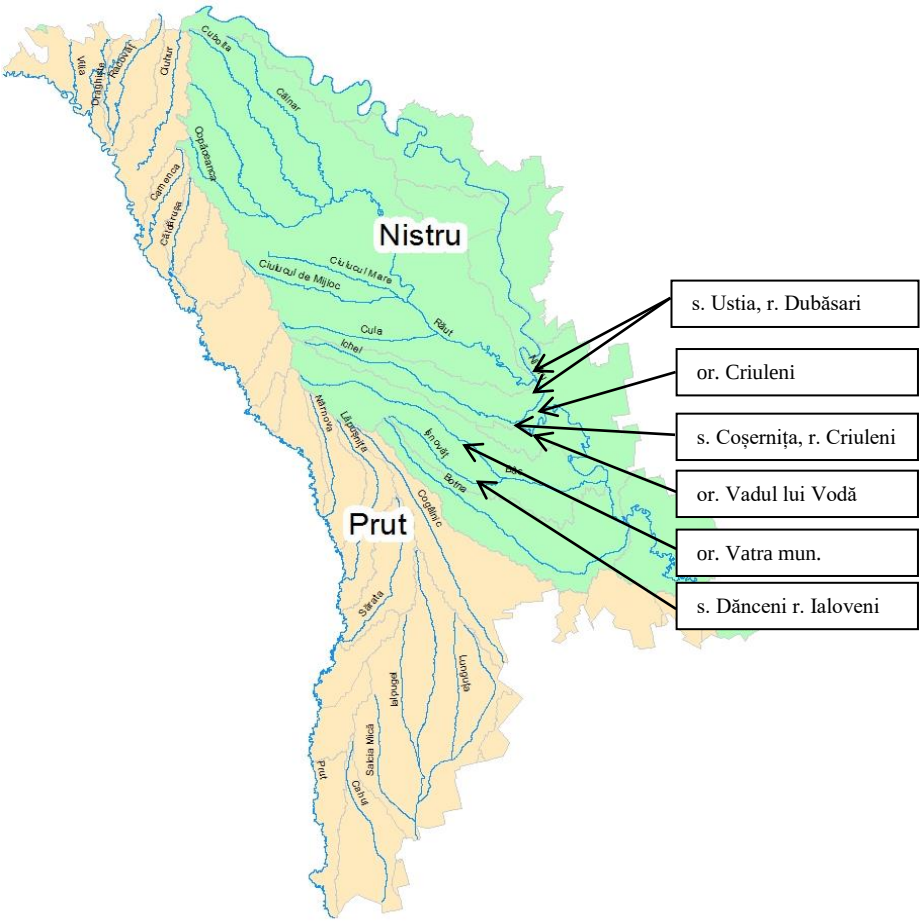
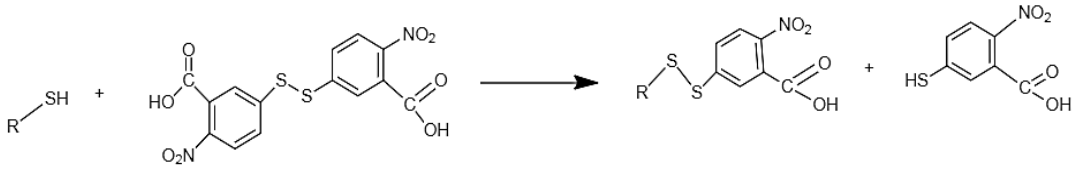


Fig. 1. Prizele de captare a probelor de apă

5-tiobenzoic (TNB), care ulterior, la valoarea pH 8 disociază, cu formarea anionului TNB^{2-}, care are maximul de absorbție la lungimea de undă λ=412 nm:



Conținutul de peroxid de hidrogen a fost determinat cu reactivul *verde de malahit* conform [6]. Potențialul de oxido-reducere (Eh) și pH-ul au fost determinați potențiometric, iar parametrul rH, prin calcule matematice.

Rezultatele cercetărilor au arătat că concentrațiile compușilor tiolici au variat, în toate prizele de captare, în limitele 10^{-5}-10^{-6} M. Cele mai mari concentrații au fost determinate în afluenții fluviului Nistru, râurile Răut și Ichel (Fig. 2- 3).

Din motiv că, în mod natural, în compoziția apelor de suprafață se regăsesc și acizi humici (AH), substanțe macromoleculare, ce conțin grupe cromofore, pentru a înlătura interferența acestora la determinarea optică a grupelor -SH libere prin metoda

derivativă Ellman probele de apă au fost trecute prin filtru, cu dimensiunea porilor 0,45µm [8, 9].

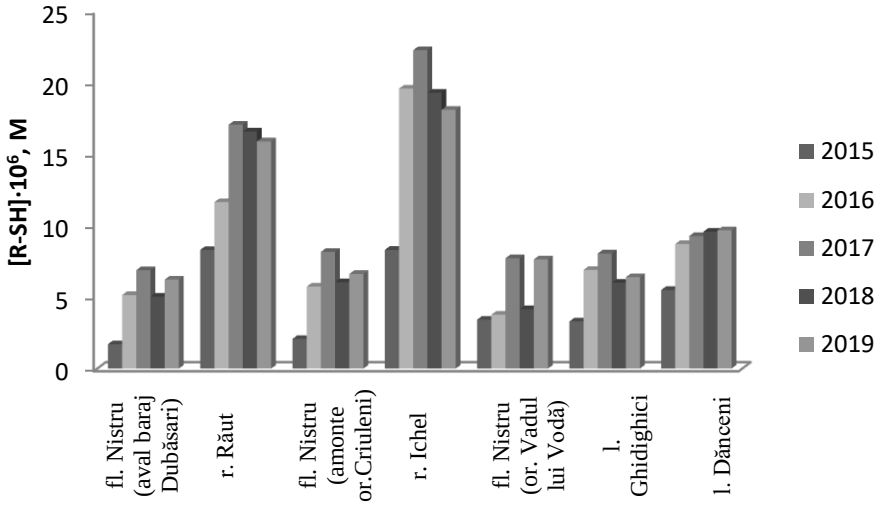


Fig. 2. Dinamica conținutului de compuși tiolici determinați în probele nefiltrate, în bazinele acvatice cercetate, pe parcursul anilor 2015-2019

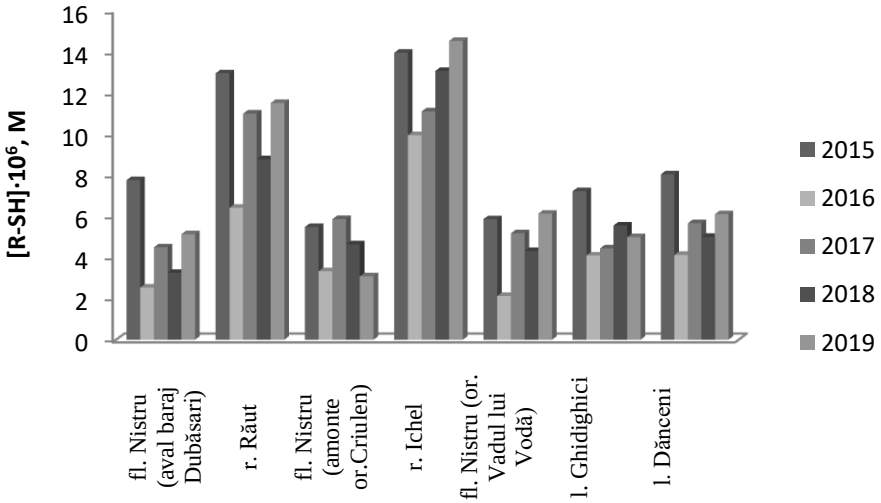


Fig. 3. Dinamica conținutului de compuși tiolici determinați în probele filtrate, în bazinele acvatice cercetate, pe parcursul anilor 2015-2019

Rezultatele obținute au indicat la prezența substanțelor humice în apele naturale (Fig. 2), deoarece după filtrarea probelor, conținutul grupelor -SH a scăzut în mediu, în limita aceluiași ordin (10^{-6} M), cu 23,5% (Fig. 3).

Conținutul compușilor tiolici în sisteme lotice

Pentru a urmări dinamica tiolilor și, totodată, pentru a stabili impactul celor doi afluenți, Răut și Ichel, asupra compoziției chimice ale apelor fluviului, pe cursul fluviului Nistru au fost prelevate probe din 3 puncte de captare:

1) aval barajul de la Dubăsari și amonte de râul Răut;
2) amonte or. Criuleni, aval de râul Răut și amonte de râul Ichel;
3) or. Vadul lui Vodă, aval râul Ichel.

În perioada monitorizării, în apele nistrene, concentrația tiolilor a variat într-un interval îngust, în limita ordinului 10^{-6} M (Tab.1), cu excepția anului 2015, pe perioada de vară, când a fost înregistrat un conținut de substanțe tiolice de ordinul 10^{-5} M (Fig. 4-5).

Tabelul 1

Mediile multianuale ale concentrației substanțelor tiolice din apele fluviului Nistru, în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	*[R-SH]·10⁶, M*					*Media·10⁶, M*
	2015	*2016*	*2017*	*2018*	*2019*	
fl. Nistru, (aval baraj Dubăsari)	7,78	2,54	4,50	3,26	5,15	4,65
fl. Nistru, (amonte or. Criuleni)	5,50	3,34	5,88	4,65	3,09	4,49
fl. Nistru, (or. Vadul lui Vodă)	5,88	2,13	5,19	4,32	6,15	5,35

Comparând concentrațiile medii anuale ale tiolilor pe cursul fluviului, se atestă inițial o ușoară diminuare a conținutului acestora după deversarea în Nistru a apelor râului Răut, iar, apoi, o ușoară creștere a conținutului de tioli, după deversarea celui de-al doilea afluent, râul Ichel.

Activitatea biologică a hidrobionților este influențată direct de factorii de mediu, în special de temperatură. Prin urmare, activitatea biologică maximă este înregistrată vara, când temperatura sistemelor acvatice atinge valori optimale, adecvate valorii biologice de creștere și dezvoltare ale hidrobionților. Așadar, în lipsa factorului antropic, caracteristic apelor naturale de suprafață este dinamica sezonieră a compușilor tiolici.

În primul punct de captare (aval baraj de la Dubăsari) s-a depistat, în perioada anilor 2015-2017, o variație sezonieră firească înregistrându-se concentrații maxime ale tiolilor vara. În ultimii doi ani de monitoring, concentrații maxime au fost înregistrate primăvara, probabil condițiile meteorologice, a influențat creșterea conținutul tiolilor mai pronunțată a temperaturilor în această perioadă (Fig. 4).

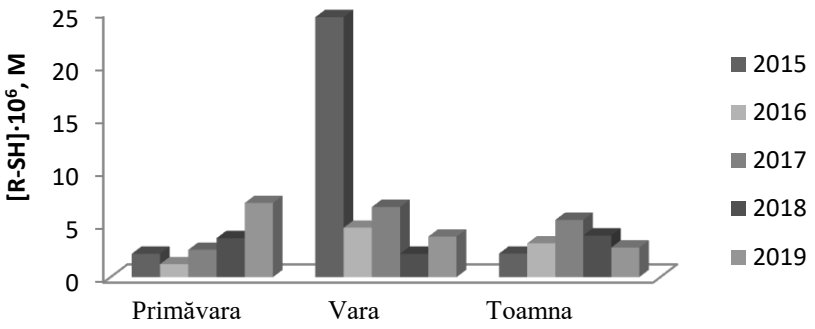


Fig. 4. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare fl. Nistru (aval baraj Dubăsari) pe parcursul anilor 2015-2019

Astfel, pe parcursul anilor 2018-2019, se atestă o concentrație maximă a tiolilor pe timp de primăvară, grație creșterii temperaturii mediului ambiant, care determină intensificarea proceselor biochimice, în special a celor metabolice, ale hidrobionților (Fig. 4). Însă, pe timp de vară, această legitate nu se respectă, astfel că valorile conținutului de compuși tiolici determinați sunt mai mici, în pofida faptului că temperatura apelor naturale avea valori mai ridicate. Lipsa dependenței directe între concentrația tiolilor și valorile temperaturii apei se datorează condițiilor meteorologice pe timp de vară, când au predominat precipitațiile atmosferice. Ploile reprezintă surse externe importante de oxidanți în apele naturale, precum peroxidul de hidrogen (H_2O_2) și radicalii liberi (RL) [10, 11].

În a doua priză de captare de pe cursul Nistrului (amonte or. Criuleni) s-a depistat variația sezonieră a tiolilor în toată perioada de monitoring (Fig. 5), cu excepția anilor 2016 și 2019, posibil din cauza influenței apelor râului Răut (anul 2016), care au perturbat intensitatea proceselor de autopurificare ale apelor fluviului Nistru (Fig. 3), iar în anul 2019, din cauza precipitațiilor atmosferice.

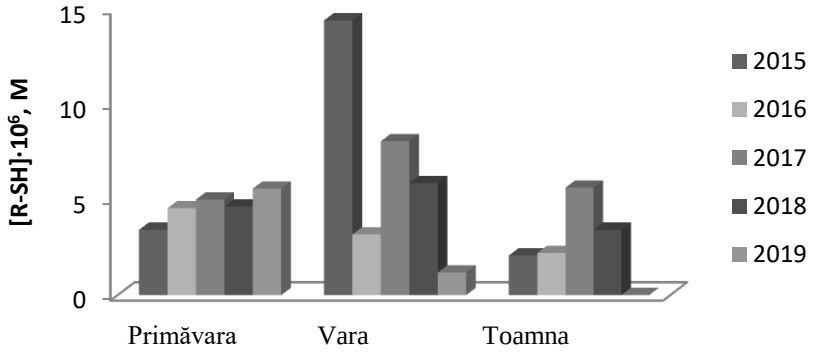


Fig. 5. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare fl. Nistru (amonte or. Criuleni) pe parcursul anilor 2015-2019

Pe cursul fluviului, în al treilea punct de captare (or. Vadul lui Vodă), pe parcursul a toți 5 ani de monitoring s-a atestat dinamica sezonieră a conținutului de tioli (Fig. 6).

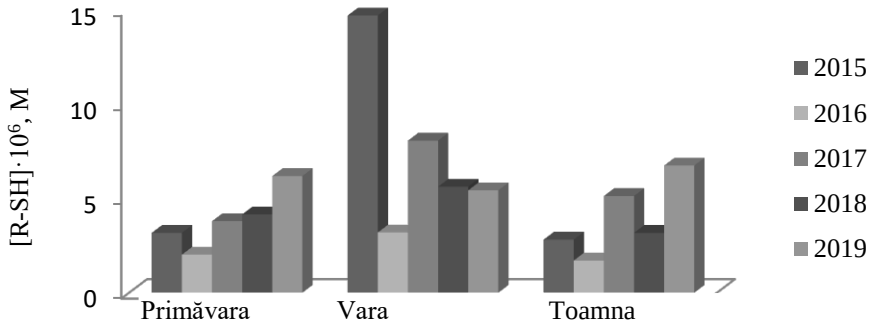


Fig. 6. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă) pe parcursul anilor 2015-2019

Pe parcursul anului 2019 s-a depistat concentrația maximă a tiolilor toamna. Această creștere considerabilă s-ar putea datorat deversării apelor râului Ichel în Nistru, deoarece, în amonte de gura de vărsare a râului Ichel, conținutul de tioli în apele Nistrului este egal cu 0 (Fig. 5).

Așadar, pe cursul fluviului Nistru, în baza variațiilor sezoniere depistate, se poate concluziona despre o proveniență naturală a tiolilor în apele acestuia. Variația într-un interval mic a concentrației (10^{-5}-10^{-6} M), indică indirect la starea redox a apelor Nistrului, respectiv la prezența echivalenților oxidativi, îndeosebi a peroxidului de hidrogen, deoarece substanțele tiolice sunt echivalenți reducători de tip peroxidazic.

Pentru evaluarea impactului substanțelor tiolice asupra stării redox a apelor naturale ale fluviului Nistru, au fost analizate corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici: potențialul de oxido-reducere (Eh), parametrul rH, conținutul de H_2O_2 și concentrația staționară a radicalilor $O^{\bullet}H$.

Au fost constatate dependențe inverse pronunțate între conținutul de tioli, potențialul de oxido-reducere (Eh) și parametrul rH, în priza de captare aval baraj din Dubăsari (Fig. 7). Aceste dependențe confirmă influența tiolilor asupra stării redox a apelor naturale.

Dependența depistată se atenuează pe cursul fluviului, astfel că în următoarele 2 prize de captare, se observă o creștere a mediei parametrilor Eh și rH pe parcursul anului, probabil din cauza că în fluviul Nistru se revarsă cei doi afluenți, Răut și Ichel, care alimentează apele nistrene cu cantități suplimentare de echivalenți atât oxidativi, cât și reducători.

De asemenea, a fost calculat *coeficientul de corelație liniară Pearson* (r) și stabilit tipul corelației pentru dependențele dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici sus menționați (Tab. 2).

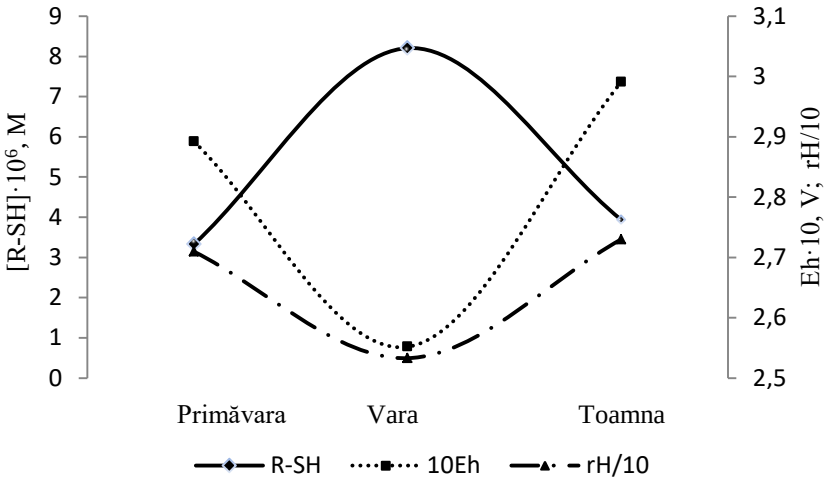


Fig. 7. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare fl. Nistru (aval baraj Dubăsari) pe parcursul anilor 2015-2019

Pe perioada monitorizării, în toate cele 3 prize de captare, pe cursul fluviului Nistru s-a înregistrat o corelație liniară negativă (invers proporțională) între conținutul compușilor tiolici și parametrii Eh și rH (Tab. 2). La valorile pH-ului apelor fl. Nistru (cca 8,0-8,5), gruparea tiolică (-SH) disociază cu eliberarea protonului, influențând direct valorile parametrilor redox (Eh, rH).

Tabelul 2

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[\dot{O}H]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019, pe cursul fl. Nistru

Priza de captare	*Parametrul monitorizat*	*Media multianuală*			*Coef. de corelație liniară Pearson, r*	*Tipul corelației*
		Primăvara	*Vara*	*Toamna*		
fl. Nistru, aval baraj Dubăsari	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$,M	3,33	8,21	3,94	-	-
	Eh, mV	289,20	255,18	299,08	- 0,95	*foarte puternică*
	rH	27,10	25,33	27,30	-0,98	*foarte puternică*
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,65	1,50	2,51	0,52	*moderată*
	$[\dot{O}H]\cdot10^{17}$, M	7,71	7,16	4,76	0,23	*foarte slabă*
fl. Nistru, amonte or. Criuleni	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$,M	4,15	6,54	2,67	-	-
	Eh, mV	290,23	304,35	327,70	-0,50	*slab moderată*
	rH	26,84	27,75	28,43	-0,30	*foarte slabă*
	$[H_2O_2]\cdot10^7$, M	1,52	1,72	2,26	-0,61	*moderată*
	$[\dot{O}H]\cdot10^{17}$, M	88,89	5,18	6,80	-0,15	*foarte slabă*
fl. Nistru,	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$,M	3,87	7,41	3,92	-	-
	Eh, mV	290,76	291,68	318,46	-0,46	*slab-moderată*

or. Vadul lui Vodă	rH	26,99	26,44	27,86	-0,79	*puternică*
	$[H_2O_2]\cdot 10^7$, M	1,44	1,84	2,12	0,10	*foarte slabă*
	$[\dot{O}H]\cdot 10^{17}$, M	4,44	4,72	12,47	-0,46	*slab-moderată*

Deci, tipul corelației negativă indică asupra faptului că variația conținutului compușilor tiolici influențează direct potențialul redox al apelor naturale, aceștia fiind agenți reducători puternici, însă grație variației mici a concentrației tiolilor, ei nu provoacă efecte negative pronunțate.

Evaluarea asocierii tiolilor cu concentrația H_2O_2și conținutul radicalilor $\dot{O}H$ s-a relevat corelații moderate (priza 1) și foarte slabe (prizele 2 și 3). În primul punct de prelevare corelațiile sunt pozitive, ceea ce sugerează despre prezența altor compuși de natură reducătoare, cum ar fi tocoferolii, vitaminele A, D, K, carotenoidele, care nemijlocit consumă echivalenții oxidativi. În a doua priză de captare corelațiile sunt negative, fapt ce indică asupra oxidării tiolilor preponderent cu H_2O_2 prin mecanisme ion-moleculare, probabil cu participarea ionilor metalelor de tranziție (Cu, Fe). În a 3-a priză de captare, domină procesele de oxidare radicalică a tiolilor.

Un astfel de comportament al corelației liniare sugerează despre participarea substanțelor tiolice în procesele de autopurificare radicalică, precum și în cele redox-catalitice și totodată indică despre intensitatea desfășurării proceselor chimice comparativ cu cele biologice, ținând cont de faptul că s-a depistat natura autohtonă a tiolilor în apele cercetate.

Lipsa corelației ar indica la dominanța proceselor biologice de autopurificare, când majoritatea concentrației tiolilor este consumată în procesele metabolice ale hidrobionților (aval baraj din Dubăsari) [12]. Pe cursul fluviului, în celelalte 2 puncte de prelevare, se observă amplificarea proceselor chimice. Inițial, tiolii se oxidează predominant prin mecanisme ion-moleculare (amonte or. Criuleni), iar apoi prin mecanisme radicalice (or. Vadul lui Vodă), probabil din cauza amestecării volumelor de apă ale Nistrului cu afluenții lui, care modifică intensitatea desfășurării proceselor biologice de autopurificare.

Conținutul compușilor tiolici în râul Răut

În perioada monitorizării conținutului substanțelor tiolice în apele râului Răut, principalul afluent al fluviului Nistru pe teritoriul Republicii Moldova, s-au depistat concentrații cuprinse în limitele ordinelor 10^{-5}-10^{-6}M, iar media anuală constituie $10{,}15\cdot 10^{-6}$M (Tab. 3).

Tabelul 3

Mediile multianuale ale concentrației substanțelor tiolice din apele râurilor Răut și Ichel,în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	$[R\text{-}SH]\cdot 10^6$, M					Media$\cdot 10^6$, M
	2015	2016	2017	2018	2019	
r. Răut	12,97	6,43	11,01	8,80	11,52	10,15
r. Ichel	13,96	9,96	11,11	13,08	14,53	12,53

Nu s-a înregistat variația sezonieră firească pentru condițiile naturale, concentrație maximă vara, grație intensificării proceselor metabolice ale hidrobionților. Astfel că, pentru toți cei 5 ani de supraveghere au fost remarcate concentrații maxime toamna (Fig. 8), ceea ce indică asupra încetinirii proceselor de autopurificare chimică, din cauza, fie a insuficienței de H_2O_2, fie a prezenței în cantități sporite și altor compuși de tip peroxidazic.

Valorile ridicate ale concentrației tiolilor pot deasemenea indica asupra caracterului mixt al surselor de proveniență, autohtonă, dar și alohtonă.

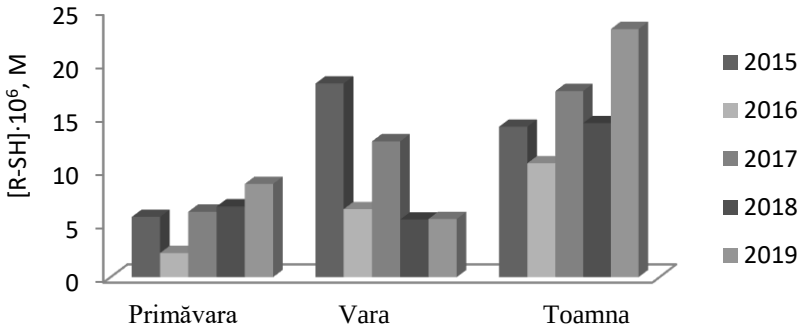


Fig. 8. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare r. Răut pe parcursul anilor 2015-2019

Concentrația substanțelor tiolice a fost corelată cu parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[O\dot{H}]$) (Tab. 4). Corelațiile tiolilor cu parametrii termodinamici Eh, rH sunt slab-moderate, probabil din cauza că există și alți compuși de natură reducătoare, care disociază mai puternic la valorile pH-ului apelor râului Răut, sau din cauza că în urma proceselor biochimice concomitent cu tiolii este eliminat în mediu și H_2O_2, purtătorul echivalenților oxidativi.

În cazul evaluării legăturii dintre tioli și concentrația H_2O_2 precum și conținutul de radicali $O\dot{H}$, s-au obținut corelații slab-moderate și moderate. Faptul dat indică asupra dominanței proceselor biologice de autopurificare în apele râului Răut, iar dintre procesele chimice, tiolii se oxidează predominant cu H_2O_2 prin procese redox neradicalice.

Conținutul compușilor tiolici în râul Ichel

A fost monitorizat conținutul substanțelor tiolice într-un alt afluent al fluviului Nistru, râul Ichel. Media multianuală a tiolilor constituie $12{,}53 \cdot 10^{-6}$ M (Tab. 3). S-a depistat variația sezonieră a substanțelor tiolice, cu excepția anului 2017 (Fig. 9).

Concentrațiile mari ale tiolilor, înregistrate în apele râului Ichel, se datorează prezenței acizilor humici în cantități considerabile (Fig. 2-3). Apa din Ichel posedă o turbiditate înaltă, respectiv intensitatea proceselor de autopurificare fotochimică este mică, ceea ce mărește viteza desfășurării reacțiilor redox cu participarea H_2O_2, ducând astfel la micșorarea bruscă a concentrației acestui oxidant, respectiv la schimbarea stării redox.

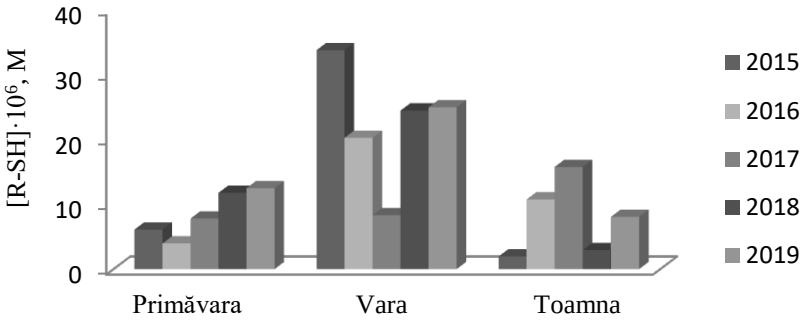


Fig. 9. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare r. Ichel pe parcursul anilor 2015-2019

S-a constatat o corelație inversă puternică între conținutul substanțelor tiolice și parametrii Eh, rH (Fig. 10, Tab. 4). Aceasta poate fi explicată de concentrațiile mari ale tiolilor (10^{-5} M) în apele râului Ichel pe tot parcursul anului și influența vădită a acestora asupra parametrului starea redox.

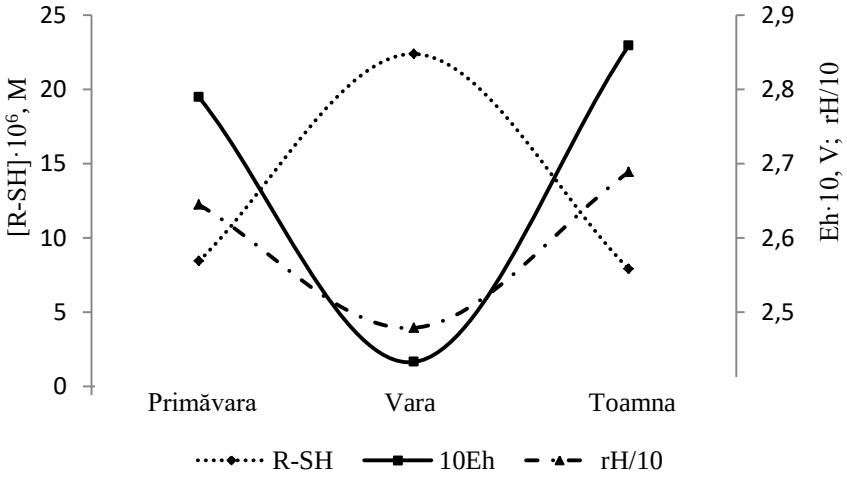


Fig. 10. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare r. Ichel, pe parcursul anilor 2015-2019

S-au stabilit corelații pozitive moderate și puternice între concentrațiile tiolilor, H_2O_2 și [$\dot{O}H$], fapt care indică asupra participării nesemnificative a R-SH în procesele de autopurificare chimică, fie din motiv că domină cele biologice, sau din cauză că majoritatea tiolilor sunt adsorbiți de către acizii humici, prezenți în cantități considerabile, fapt ce limitează procesele de oxidare ale tiolilor.

Concentrațiile sporite ale acizilor humici pot explica și prezența tiolilor în concentrații de ordinul 10^{-5} M pe perioada de toamnă.

Tabelul 4

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, [H_2O_2], [$\dot{O}H$]), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019

Priza de captare	*Parametrul monitorizat*	*Media multianuală*			*Coef. de corelație liniară Pearson, r*	*Tipul corelației*
		Primăvara	*Vara*	*Toamna*		
r. Răut	[R-SH]·10^6,M	5,87	9,60	15,47	-	-
	Eh, mV	294,96	240,40	311,74	0,35	slab moderată
	rH	27,75	26,22	28,12	0,31	slab moderată
	[H_2O_2]·10^7,M	2,65	4,45	2,56	-0,17	foarte slabă
	[$\dot{O}H$]·10^{17}, M	5,14	4,77	4,90	-0,54	moderată
r. Ichel	[R-SH]·10^6,M	8,45	22,38	7,91	-	-
	Eh, mV	278,94	243,30	285,90	-0,99	foarte puternică
	rH	26,45	24,79	26,89	-0,99	foarte puternică
	[H_2O_2]·10^7,M	1,42	2,70	2,43	0,64	moderată
	[$\dot{O}H$]·10^{17}, M	2,45	2,95	1,77	0,84	puternică

Influența râurilor Răut și Ichel asupra stării redox a fluviului Nistru

În urma analizei datelor experimentale multianuale a parametrilor ecochimici ([R-SH], [H_2O_2], [$\dot{O}H$]) s-a constatat că după parametrul chimic - concentrația tiolilor, râurile Răut și Ichel nu modifică esențial concentrația substanțelor tiolice în apele fluviului Nistru (Fig. 11-12).

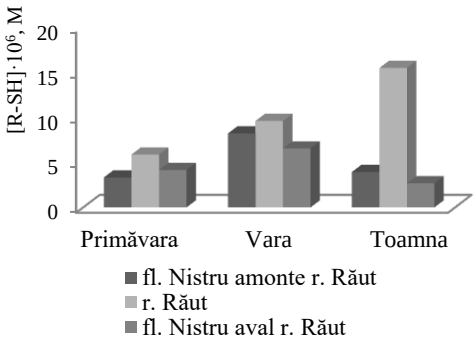


Fig. 11. Variația sezonieră a concentrației compușilor tiolici în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

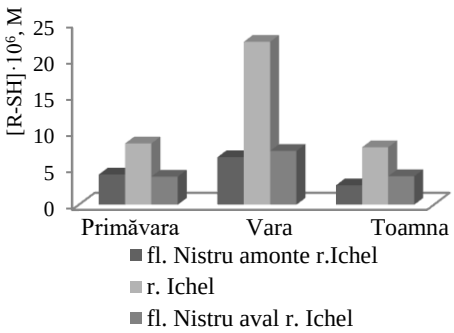


Fig.12. Variația sezonieră a concentrației compușilor tiolici în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

Însă, s-a observat o dependență inversă între conținutul substanțelor tiolice și a peroxidului de hidrogen la vărsarea râului Răut în fluviul Nistru (Fig. 13).

În cazul râului Ichel, de asemenea nu a fost depistată influența asupra parametrilor ce caracterizează starea redox (Fig. 14).

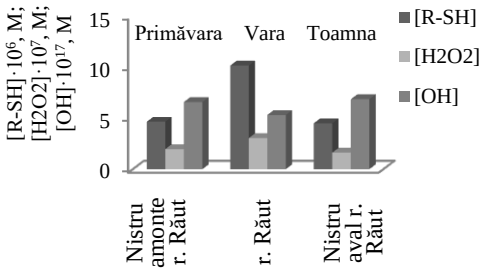


Fig. 13. Concentrațiile medii ale substanțelor tiolice, peroxidului de hidrogen și concentrației radicalilor OH în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

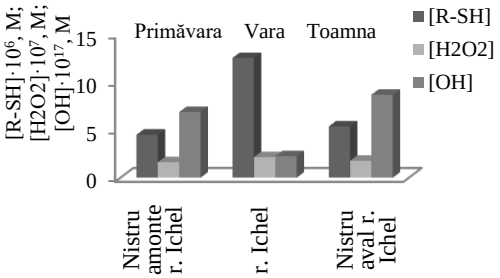


Fig. 14. Concentrațiile medii ale substanțelor tiolice, peroxidului de hidrogen și concentrației radicalilor OH în obiectele acvatice monitorizate pe parcursul anilor 2015-2019

Așadar, după parametrii chimici, așa cum sunt concentrația substanțelor tiolice, a peroxidului de hidrogen și a concentrației staționare de radicali O̤H, s-a constatat că râurile Răut și Ichel nu au o influență negativă majoră asupra stării redox a fluviului Nistru [13].

Conținutul compușilor tiolici în sisteme lentice

Conținutul compușilor tiolici în lacul Ghidighici

Concentrația compușilor tiolici a fost monitorizată în două lacuri de acumulare Ghidighici și Dănceni, construite pe cursurile a două râuri Bîc șiIșnovăț. RâulIșnovăț este unul din principalii afluenți ai râului Bîc, iar cel din urmă este afluentul fluviului Nistru. Prin urmare, lacurile Ghidighici și Dănceni fac parte din bazinul hidrografic al fluviului Nistru.

Media anuală a concentrației tiolilor în apele lacului Ghidighici constituie $5{,}27 \cdot 10^{-6}$ M (Tab. 5).

Tabelul 5

Mediile multianuale ale concentrației substanțelor tiolice din apele lacurilor Ghidighici și Dănceni, în perioada anilor 2015-2019

Punct de captare	*[R-SH]·10⁶, M*					*Media·10⁶, M*
	2015	*2016*	*2017*	*2018*	*2019*	
l. Ghidighici	7,24	4,11	4,45	5,57	5,00	5,27
l. Dănceni	8,07	4,14	5,68	5,02	6,12	5,80

S-a stabilit variația sezonieră a tiolilor, înregistrându-se valori maxime vara (Fig. 15), ceea ce denotă proveniența naturală a acestora (cu excepția anului 2017), însă aceasta este foarte lentă. Se observă că concentrația variază într-un interval îngust (cu excepția anului 2015), fapt ce ar putea fi explicat prin viteze foarte mici ale proceselor de autopurificare chimică. Tot aici trebuie de remarcat și faptul că omogenizarea

straturilor de apă se realizează încet, ceea ce la fel are impact considerabil asupra proceselor de autopurificare chimică.

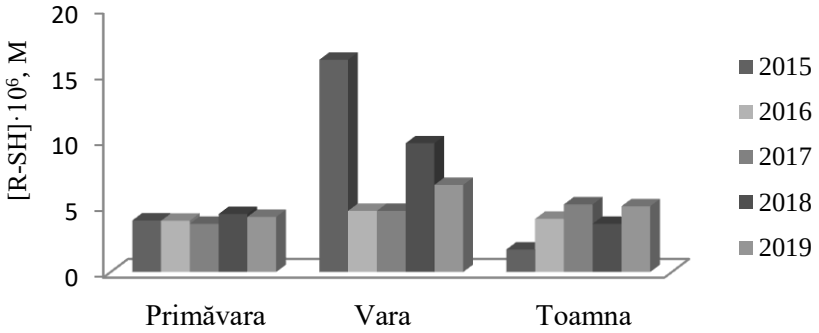


Fig. 15. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare lacul Ghidighici pe parcursul anilor 2015-2019

Corelațiile calculate între concentrația substanțelor tiolice și parametrii termodinamici (Eh, rH) ale apelor lacului Ghidighici, sunt moderate (Fig. 16, Tab. 6). Tiolii influențează direct valorile Eh și rH, însă grație concentrațiilor mici de substanțe tiolice, acești parametri variază într-un interval îngust, în jurul valorii ce caracterizează mediul ca fiind oxidant.

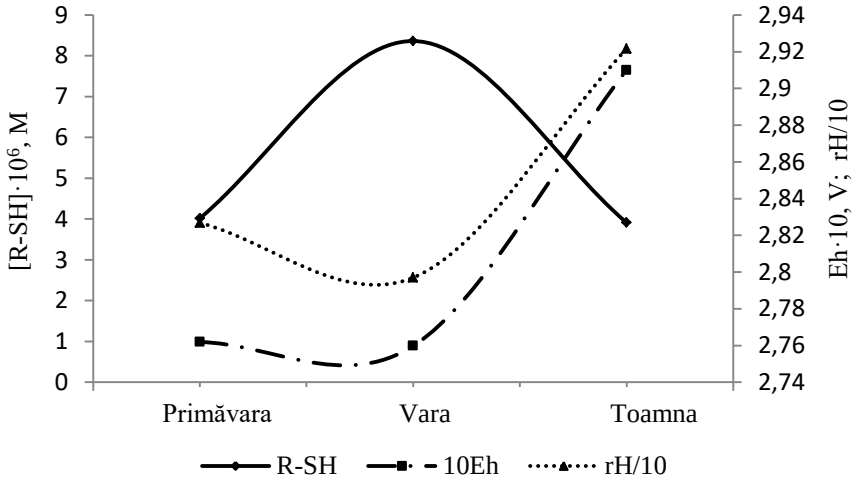


Fig. 16. *Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare lacul Ghidighici, pe parcursul anilor 2015-2019*

Dependența inversă moderată dintre compușii tiolici și concentrația staționară a radicalilor O$\dot{H}$ denotă faptul că tiolii se oxidează preponderent prin procese radicalice.

Conținutul compușilor tiolici în lacul Dănceni

În apele lacului Dănceni media conținutului de tioli constituie $5{,}80 \cdot 10^{-6}$M. Conținutul mai mare depistat în apele lacului Dănceni poate fi explicată de volumul de apă al lacului care este de 10 ori mai mic decât cel al lacului Ghidighici (Tab. 5) [14].

Concentrațiile tiolilor sunt practic aceleași pentru toate anotimpurile, cu excepția anilor 2015 și 2019 (Fig. 17), ceea ce indică asupra desfășurării încetinite a proceselor de autopurificare chimică, posibil din cauza turbidității apei, datorată acizilor humici (Fig. 2) și ca rezultat, a limitării proceselor fotochimice, atât de generare a H_2O_2, cât și de distrugere prin fotoliză a compușilor tiolici.

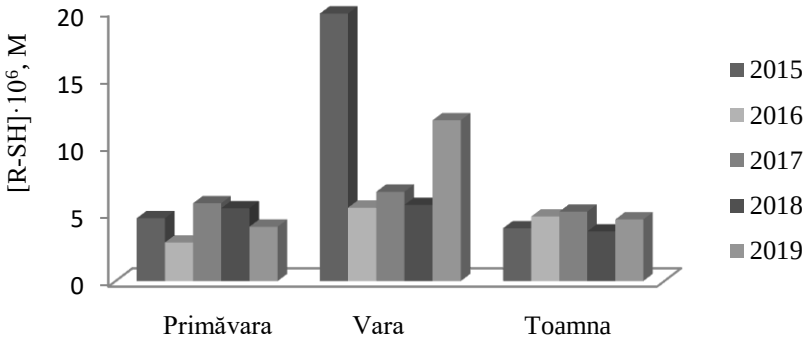


Fig. 17. Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în punctul de prelevare lacul Dănceni pe parcursul anilor 2015-2019

Au fost stabilite tipurile de corelații liniare între parametrii ecochimici și substanțele tiolice (Fig. 18, Tab. 6). Deși s-a depistat o corelație puternică între tioli, potențialul de oxido-reducere (Eh) și parametrul rH, totuși variația compușilor tiolici nu a condus la modificarea esențială a echilibrului redox, acesta determinând pe tot parcursul anului, starea instabilă, spre oxidantă.

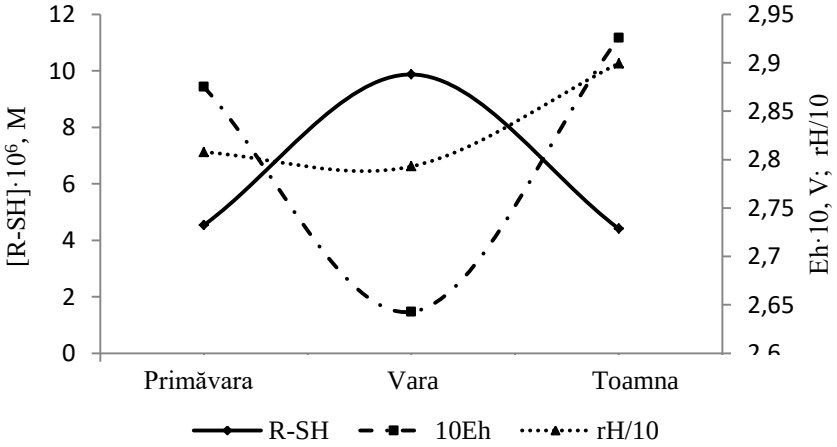


Fig. 18. Variația sezonieră multianuală a compușilor tiolici, potențialului de oxido-reducere (Eh) și a parametrului rH în punctul de prelevare lacul Dănceni, pe parcursul anilor 2015-2019

La fel a fost stabilită o corelație foarte puternică între tioli și H_2O_2, grație caracterului peroxidazic a acestora.

Valoarea pozitivă a coeficientului Pearson calculat pentru tioli și radicali $O\dot{H}$, indică că odată cu creșterea concentrației tiolilor crește și concentrația radicalilor $O\dot{H}$. Aceasta ar putea fi explicat prin aceea că pe de o parte radicalii $O\dot{H}$, generați de H_2O_2, interacționează cu alți compuși, de natură reducătoare, pe de altă parte din cauza gradului mic de omogenizare a straturilor de apă și turbidității provocate de acizii humici, substanțele tiolice se supun predominant transformărilor redox-catalitice, prin mecanisme ion-moleculare.

În prezența ionilor metalelor de tranziție, tiolii probabil, reduc oxigenul dizolvat până la apă. Totodată, în compoziția acestor ape naturale se pot afla și compuși care generează radicali liberi.

Tabelul 6

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și parametrii ecochimici (Eh, rH, $[H_2O_2]$, $[O\dot{H}]$), monitorizați pe parcursul anilor 2015-2019

Priza de captare	*Parametrul monitorizat*	*Media multianuală*			*Coef. de corelație liniară Pearson, r*	*Tipul corelației*
		Primăvara	*Vara*	*Toamna*		
l. Ghidighici	$[R\text{-}SH]\cdot 10^6$,M	4,02	8,36	3,91	-	-
	Eh, mV	276,19	275,98	291,00	-0,53	moderată
	rH	28,27	27,97	29,22	-0,70	moderată
	$[H_2O_2]\cdot 10^7$, M	2,13	2,45	2,66	0,10	foarte slabă
	$[O\dot{H}]\cdot 10^{17}$, M	5,64	2,64	3,00	-0,58	moderată
l. Dănceni	$[R\text{-}SH]\cdot 10^6$,M	4,54	9,87	4,41	-	-
	Eh, mV	287,50	264,28	292,56	-0,99	foarte puternică
	rH	28,08	27,93	28,99	-0,62	puternică
	$[H_2O_2]\cdot 10^7$,M	1,47	0,60	1,99	-0,94	foarte puternică
	$[O\dot{H}]\cdot 10^{17}$, M	1,29	2,29	1,56	0,96	foarte puternică

Așadar, în perioada monitorizării în toate 7 prize de captare a obiectelor acvatice cercetate concentrațiile substanțelor tiolice au variat în limitele ordinelor 10^{-5}-10^{-6} M. Pe cursul fluviului Nistru, în râul Ichel și lacul Ghidighici s-a depistat variația sezonieră a compușilor tiolici, fapt care confirmă natura autohtonă a acestora. În restul obiectelor acvatice variația sezonieră a tiolilor fie lipsește, fie este foarte mică.

A fost stabilit că asupra concentrației de H_2O_2 și conținutului de radicali $O\dot{H}$ tiolii influențează semnificativ, fiind de natură peroxidazică contribuie la micșorarea conținutului acestora în procesele de autopurificare chimică.

Pentru parametrii ecochimici monitorizați au fost stabilite tipurile de corelații liniare Pearson, cu ajutorul cărora a fost evaluată intensitatea proceselor de autopurificare și care dintre aceste procese contribuie la transformarea compușilor

tiolici din apele naturale. Totodată a fost evaluată dominanța proceselor de autopurificare chimică, prin mecanisme ion-moleculare și/sau radicalice, cu participarea H_2O_2.

Au fost analizate corelațiile liniare între conținutul compușilor tiolici și potențialul de oxido-reducere (Eh), parametrul rH, concentrația de H_2O_2 și concentrația staționară a radicalilor $O\dot{H}$, pentru evaluarea impactului tiolilor asupra stării redox a apelor nistrene. Dependențele inverse pronunțate depistate între conținutul de tioli și parametrii termodinamici (Eh, rH) au confirmat caracterul reducător al tiolilor. Prin urmare, compușii tiolici influențează starea redox a apelor. Corelațiile slabe pozitive între conținutul tiolilor și concentrația de H_2O_2 și a radicalilor $O\dot{H}$ denotă asupra prezenței altor echivalenți reducători care consumă aceste specii reactive ale oxigenului. În a doua priză de captare pe cursul fluviului, corelațiile sunt negative, valoarea coeficientului Pearson (-0,61) indică asupra oxidării tiolilor predominant prin mecanisme moleculare, probabil cu participarea ionilor metalelor de tranziție. În a 3-a priză de captare pe Nistru (or. Vadul lui Vodă), compușii tiolici se oxidează prin mecanisme radicalice, fapt susținut de valoarea coeficientului calculat (-0,46). Un astfel de comportament dinamic de transformare a tiolilor pe cursul fluviului indică asupra dominanței proceselor chimice de autopurificare. Lipsa corelațiilor între parametrii ecochimici monitorizați arată asupra dominanței proceselor de autopurificare biologică.

În cazul afluenților Nistrului, râurile Răut și Ichel, concentrațiile depistate de tioli se încadrează predominant în limitele ordinului 10^{-5} M. În apele râului Răut nu a fost depistată o variație sezonieră firească a tiolilor, ceea ce indică asupra intensității mici de autopurificare a acestor ape. În baza corelațiilor calculate dintre parametrii ecochimici determinați în apele Răutului, se poate concluziona că tiolii contribuie nemijlocit la consumul radicalilor liberi $O\dot{H}$ (r= -0,54). Prin urmare, valorile ridicate ale concentrației tiolilor în apele râului Răut, indică asupra caracterului mixt al surselor de proveniență, autohtone, dar și alohtone.

Situația ecologică a apelor râului Ichel diferă esențial de cea a Răutului, chiar dacă în apele primului râu la fel au fost identificate concentrații sporite ale compușilor tiolici. În perioada monitorizării a fost depistată o variație sezonieră a tiolilor. Concentrațiile sporite ale tiolilor confirmă că aceștia participă la formarea stării redox, fapt confirmat de corelațiile negative perfecte dintre conținutul tiolilor și parametrii Eh și rH. Corelațiile pozitive dintre conținutul reducătorilor și cel al speciilor reactive ale oxigenului indică asupra participării nesemnificative a tiolilor în procesele de oxidare și radicalice de autopurificare, probabil din cauza dominării proceselor de autopurificare biologică, sau a celor de fotoliză sensibilizată, grație concentrațiilor sporite de acizi humici.

Selectarea topografică a prizelor de captare pe cursul râurilor a permis de a analiza influența afluenților Răut și Ichel asupra calității apelor nistrene. S-a constatat că după parametrii chimici: concentrația de compuși tiolici, de peroxid de hidrogen și concentrația staționară a radicalilor $O\dot{H}$, râurile Răut și Ichel nu manifestă o influență majoră asupra stării redox a apelor fluviului Nistru.

Monitoringul parametrilor ce caracterizează starea redox în apele lacurilor de acumulare Ghidighici și Dănceni, a permis concluzionarea asupra desfășurării proceselor de autopurificare cu o intensitate mult mai mică. Astfel, au fost depistate variații sezoniere a conținutului de tioli, dar diferența de concentrații per sezon este foarte mică, îndeosebi în apele lacului Dănceni. În baza corelațiilor calculate s-a constatat că în apele lacului Ghidighici tiolii se oxidează predominant prin procese radicalice, iar în apele lacului Dănceni prin mecanisme ion-moleculare.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27 ”Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”, finanțat de ANCD.

Referințe bibliografice

1. ГОРЯЧЕВА Н. В., ДУКА, Г. Г. *Гидрохимия малых рек Республики Молдова*. Кишинэу: Изд.-полигр. центр Молд. гос. ун-та, 2004, 288 с.
2. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reaction’s mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry*. 2020, Vol. 9, N. 2, pp. 36-44.
3. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant*. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p.
4. DUCA, Gh., BLONSCHI, V., GLADCHI, V., TRAVIN, S. Dynamics of Different Sulfur Forms in Natural Waters and Their Influence on the Redox State. In:*American Journal of Physical Chemistry*. 2020, Vol. 9, No. 3, pp. 52-61.
5. DUCA, Gh., MIHĂILĂ, Gh., GOREACEVA, N., CHETRUȘ, P. *Chimia apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 1995. 288 p.
6. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA N. *Lucrări practice la Chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p.
7. ELLMAN, G.L. Tissue sulfhydryl groups. In:*Arch. Biochem. Biophys*. 1959, № 82, pp. 70-77.
8. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Monitoring of thiolic substances in the Dniester river water during the period of 2015-2019. In: *International conference „Actual scientific & technical issues of chemical safety”, ASTICS-2020*, October 6-8. Kazan: FRCCPRAS, 2020, pp. 44-45.
9. JOE-WONG C., SHOENFELT E., HAUSER E.J., CROMPTON N., MYNENI S.C.B. Estimation of reactive thiol concentrations in dissolved organic matter and bacterial cell membranes in aquatic systems. In: *Environmental Science & Technology*. 2012, V. 46, pp. 9854-9861.
10. MARINONI, A., PARAZOLS, M., BRIGANTE, M., DEGUILLAUME, L., AMATO, P., DELORT, A.M., LAJ, P., MAILHOT, G. Hydrogen peroxide in natural cloud water: Sources and photoreactivity.In: *Atmospheric Research.* 2011, Vol. 101(1-2), pp. 256–263.

11. MOSTOFA, K.M.G., LIU, C.Q., SAKUGAWA, H., VIONE, D., MINAKATA, D., WUK, F. *Photobiogeochemistry of Organic Matter. Environmental Science and Engineering*. Springer, 2013, pp. 139-207. [citat 13.08.2021].
12. BLONSCHI, V.V., GLADCHI, V.I., DUCA, Gh.G. The hydrochemical parameters and the content of the thiol substances in the upper layers of the lower Dniester river. In: *International scientific conference "Achievements in studies of marginal effect in water ecosystems and their practical significance",* Book of abstracts, June 13-14, 2019. Odessa, 2019, pp. 12.
13. BLONSCHI, V. Influența râului Ichel asupra capacității de autopurificare chimică a fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2019. În: *Conferința științifică internațională "Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației*", 5 iunie 2020. Cahul: Centrografic, 2020, pp. 319-324.
14. BLONSCHI, V., GLADCHI, V. Monitoringul substanțelor tiolice în apele lacurilor Ghidighici și Dănceni în perioada anilor 2015-2018. În: *Conferința științifică națională cu participare internațională "Integrare prin cercetare și inovare", Științerealeși ale naturii*, 7-8 noiembrie 2019. Chișinău: CEP USM, 2019, pp. 193-195.

MODELAREA UNOR PROCESE ÎN ŞTIINŢA ŞI INGINERIA MEDIULUI

Corneliu COJOCARU
Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni",
Iași, România

Date despre autor:

Corneliu COJOCARU, doctor în inginerie chimică, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iaşi. Cercetător ştiinţific experimentat în domeniul modelării şi optimizării proceselor fizico-chimice (adsorbţie, capilaritate, adsorbţie-ultrafiltrare, (foto)cataliză). *Domenii de interes:* materiale polimere şi compozite pe bază de polimeri pentru aplicaţii în combaterea poluării şi protecţiei mediului; modele cinetice; modele empirice; modele pe baza de reţele neuronale artificiale; metode chemometrice de optimizare; regresie neliniară; modelare moleculară şi chimie computaţională. Coautor a 110 articole publicate în reviste internaţionale cotate ISI.
e-mail: ***cojocaru.corneliu@icmpp.ro***
ORCID: **0000-0002-3651-6178**

Introducere

În contextul dezvoltării durabile, cerințele tehnice moderne acordă în prezent o importanță tot mai crescută protecției mediului ambiant. În acest sens, cercetările interdisciplinare în domeniul științei și ingineriei mediului au devenit actualmente foarte atractive, în special cele ce combină eficient investigațiile experimentale și studiile computaționale axate pe modelare-simulare.

Cercetarea științifică modernă se bazează atât pe observații experimentale, cât și pe estimări (predicții) relevante furnizate de modele matematice validate statistic. Astfel, modelarea și simularea asistată pe calculator reprezintă un set de instrumente științifice indispensabile pentru detalierea unor aspecte importante referitoare la un sistem, un proces sau o tehnologie. Diversitatea fenomenelor chimice și fizico-chimice ce apar în elaborarea de noi materiale depoluante, precum și aplicări ale acestora, subliniază necesitatea apelării la o serie de tehnici computaționale de modelare, simulare și optimizare în vederea elucidării relațiilor structură-proprietăți, intensificării proceselor, sau a eficientizării materialelor obținute. În mod evident, modelarea sistemelor și optimizarea proceselor fizico-chimice implică utilizarea calculatoarelor performante și, respectiv, a tehnicilor computaționale moderne orientate spre avansarea nivelului de cercetare în domeniul chimiei și ingineriei mediului. În acest sens, pot fi menționate o serie de procese (aferente științei și ingineriei mediului) ce au fost modelate matematic, de exemplu: nitrozarea metilureei în vederea precizării mecanismului de formare a produsului de reacție (*N-nitrozo-N-metiluree*) [1], valorificarea unor produși esențiali (*d.e.*, acidul tartric) din deșeuri vinicole prin extracție reactivă [2-4], optimizarea procesului de oxidare a acidului tartric [5], optimizarea procesului de epurare anaerobă a unor ape uzate provenite din industria

vinului [6], sorbția hidrocarburilor lichide prin fenomene de capilaritate [7], precum și alte procese.

În următoarele secțiuni sunt prezentate și exemplificate câteva tehnici esențiale de modelare și optimizare aplicate proceselor de combatere a poluărilor din ingineriei mediului.

Modelarea matematică a proceselor prin experiment activ

Modelarea empirică sau experimental-statistică a unui proces constă în stabilirea relației funcționale dintre variabila de răspuns (y) și variabilele independente (z_1, z_2, ..., z_n) ale procesului. Această tehnică de modelare se bazează pe *experiment activ*, care implică de fapt *programarea experimentului*. Mai exact, un experiment activ este efectuat după un plan prestabilit (denumit și *program experimental* sau *matrice experimentală*), care presupune modificarea simultană a variabilelor independente ale procesului. De menționat faptul că în literatura de specialitate referitoare la programarea experimentelor, variabilele independente ale procesului mai sunt cunoscute și sub denumirea de *variabile de decizie*, *factori de influență* sau *parametri de operare*. De regulă, în vederea modelării experimental-statistice a unui proces sau sistem, factorii reali (z_1, z_2, ..., z_n) sunt convertiți în *variabile codificate* (x_1, x_2, ..., x_n). O astfel de abordare permite considerarea variabilelor independente în cadrul aceluiași domeniu adimensional denumit și spațiul factorial. Relația matematică utilizată în mod curent pentru trecerea de la factorii reali la variabile codificate este [8-14]:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \qquad \text{(Ec.1)}$$

în care, x_i denotă valoarea codificată a factorului z_i; z_i^0 – nivelul de bază (centrat) al factorului de influență; Δz_i – intervalul de variație al factorului. Conform acestei relații (Ec.1), variabila codificată (x_i) va avea un nivel inferior notat cu (-1), un nivel de bază sau centrat notat cu (0) și un nivel superior (+1).

Astfel, programarea experimentelor prin abordare activă reprezintă un instrument util de investigare sistematică a proceselor prin varierea simultană a factorilor de influență, urmată de înregistrarea variabilei de ieșire sau răspunsul sistemului (y). În literatura de specialitate există o serie de planuri prestabilite sau programe standardizate pentru studiul unui proces sau sistem prin experiment activ. Spre exemplu, *programe de ordinul întâi*, cum ar fi *planuri factoriale complete* sau *fracționate* aplicate pentru construcția modelelor de regresie multiplă ce implică efecte liniare și de interacțiune. Aceste programe factoriale, și respectiv modelele empirice rezultante, sunt utilizate pentru determinarea efectelor principale și a interacțiunilor dintre factori, precum și pentru identificarea direcțiilor ce indică îmbunătățirea funcției obiectiv, care descrie răspunsul sistemului (y). Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului investigat, se apelează, de regulă, la *programe experimentale de ordinul doi*. Acestea se referă la *programe central-compoziționale ortogonale* sau *rotabile*, planuri de tip Box–Behnken sau Doehlert, precum și alte matrici experimentale ce implică

diverse valori ale punctelor axiale. În general, un program experimental de ordinul doi permite construcția unui model matematic ce reprezintă o ecuație polinomială de gradul II, care include termeni liniari, pătratici și de interacțiune binară [8-14]:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^{n} b_i x_i + \sum_{i=1}^{n} b_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j}^{n} b_{ij} x_i x_j \qquad \text{(Ec.2)}$$

în care $\hat{\boldsymbol{y}}$ denotă estimarea variabilei de răspuns (adică, valoarea calculată conform modelului); x_i – variabilele de decizie codificate (factori de influență); b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij} – coeficienții de regresie. Ecuația (2) poate fi scrisă și într-o formă mai compactă, utilizând notația vectorial-matricială, după cum urmează [11]:

$$\hat{y} = b_0 + \mathbf{x}^{\mathrm{T}}\mathbf{b}_{\mathrm{L}} + \mathbf{x}^{\mathrm{T}}\mathbf{B}\mathbf{x} \qquad \text{(Ec.3)}$$

în care, **x** reprezintă vectorul variabilelor de decizie, $\mathbf{x}^{\mathrm{T}}$ – transpusa vectorului **x**; $\mathbf{b}_{\mathrm{L}}$ – vectorul coeficienților liniari, și **B** – matricea coeficienților pătratici și de interacțiune.

Astfel, problema modelării matematice prin experiment activ se reduce la calculul coeficienților modelului $\mathbf{b}=\{b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij}\}^{\mathrm{T}}$ prin *metoda de regresie multiplă* [8-11]:

$$\mathbf{b} = \left(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{y} \qquad \text{(Ec.4)}$$

în care **b** denotă vectorul coloană asociat coeficienților de regresie, **X** – matricea de experimentare (în valori codificate), $\mathbf{X}^{\mathrm{T}}$- matricea transpusă, și **y** – vectorul coloană ce include valorile experimentale ale răspunsului observat.

O etapă importantă în cadrul modelării empirice o reprezintă validarea statistică a modelului elaborat. În acest sens, pentru estimarea adecvanței modelului matematic dezvoltat se pot aplica diverse teste statistice, cum ar fi analiza de varianță (ANOVA) sau de dispersie [11, 13-14]. De asemenea, verificarea concordanței modelului poate fi sugestiv vizualizată prin construcția graficului abaterii erorilor reziduale (experiment-model) de la dreapta bisectoare. Un model matematic validat din punct de vedere statistic este ulterior utilizat pentru analiza suprafețelor de răspuns și pentru optimizarea procesului investigat. Analiza suprafeței de răspuns se referă la reprezentarea grafică a influenței factorilor asupra răspunsului estimat ($\hat{\boldsymbol{y}}$). Aceste grafice sunt construite, de regulă, sub forma unor diagrame tridimensionale (3D) a suprafeței de răspuns, sau sub forma unor hărți bidimensionale (2D) indicând liniile de contur, care reprezintă proiecția suprafeței de răspuns în planul factorial. Trebuie menționat faptul că în literatura de specialitate, programarea prin experiment activ împreună cu modelarea statistică prin tehnica de regresie multiplă sunt incluse în cadrul *metodologiei suprafeței de răspuns* („*response surface methodology*”, RSM), care are drept scop modelarea matematică, analiza influenței factorilor și a efectelor de interacțiune, precum și optimizarea proceselor [8-15].

În contextul problemei de optimizare, funcția neliniară (Ec.2) supusă maximizării sau minimizării este cunoscută și sub denumirea de *funcție scop* sau *funcție obiectiv*. Metoda clasică de optimizare presupune determinarea punctului staționar prin anularea derivatelor parțiale de ordinul-I ale funcției scop în raport cu variabilele de decizie. Pentru funcția neliniară scrisă în forma vectorial-matricială (Ec.3), punctul staționar $\mathbf{x}_S=[x_1^*, x_2^*, ...x_n^*]^T$ poate fi calculat astfel:

$$\mathbf{x}_S = -\frac{1}{2}\mathbf{B}^{-1}\mathbf{b}_L \qquad \text{(Ec.5)}$$

Natura punctului staționar (adică, dacă acesta reprezintă un punct de maxim, fie de minim, sau de inflexiune) poate fi precizată prin *analiza canonică* [8-11] sau prin analiza derivatelor parțiale de ordinul-II ale funcției obiectiv și calcularea determinantului *Hessian* [16-17]. În cadrul analizei canonice, natura punctului staționar poate fi precizată prin calcularea valorilor proprii (λ_j) ale matricei **B**, rezolvând ecuația caracteristică [8-11]:

$$\det\left(\mathbf{B} - \boldsymbol{\lambda}\ \mathbf{E}\right) = 0 \qquad \text{(Ec.6)}$$

în care, **E** denotă *matricea unitate*, iar $\boldsymbol{\lambda}$ reprezintă vectorul coeficienților canonici (valorile proprii ale matricei pătratice **B**). Dacă coeficienții canonici sunt negativi ($\lambda_j < 0$) punctul staționar reprezintă un punct de maxim, iar daca aceștia sunt pozitivi ($\lambda_j > 0$) punctul staționar indică un punct de minim. Pentru cazul mixt, când există deopotrivă coeficienți canonici negativi și pozitivi, punctul staționar reprezintă un punct de inflexiune (*minimax*).

Practica aplicării metodologiei suprafeței de răspuns (RSM) a arătat că punctul staționar poate fi situat și în afara domeniului admisibil definit de regiunea de experimentare. În această situație, se apelează la metode numerice de optimizare în vederea determinării unui optim local situat în interiorul domeniului admisibil sau pe frontiera acestuia. Metodele de optimizare numerică implică calcularea funcției obiectiv pentru diverse iterații de căutare a optimului. Acestea includ tehnici de căutare directă (*pattern-search, simplex*) [12, 16], metode de căutare stocastică (Monte-Carlo) [17], precum și *algoritmi genetici* [18]. În cazul optimizărilor multi-criteriale sau multi-obiectiv, în care se consideră mai multe variabile de răspuns, se aplică metode speciale de optimizare cum ar fi *metoda funcției deziderat* [19] sau algoritmii evolutivi (*d.e.*, algoritmul genetic cu sortare ne-dominată NSGA-II [20]). Actualmente, modelarea empirică și optimizarea proceselor pot fi realizate pe calculator utilizând programe (software) specializate, precum Design-Expert și Minitab; sau cu ajutorul unor programe matematice de uz general, de exemplu: Matlab, Scilab, MathCAD sau SMath Studio.

Metodologia suprafeței de răspuns (RSM) a demonstrat o largă aplicabilitate pentru modelarea și optimizarea diverselor procese aferente științei și ingineriei mediului. În acest sens, pot fi menționate o serie de procese care au fost optimizate prin experiment activ și regresie multiplă, și anume, procese de extracție reactivă [2-4], procese de adsorbție [21, 22], procese (foto)catalitice de oxidare avansată a poluanților

organici persistenți [23, 24], precum și procese de separare prin membrane polimere (*d.e.*, ultrafiltrarea, osmoza inversă, pervaporarea, distilarea prin membrană) [25-30].

În **Fig. 1** se prezintă, drept exemplu, suprafața de răspuns 3D (**Fig. 1a**) și respectiv curbele de contur 2D (**Fig. 1b**) ce descriu efectul sinergetic al factorilor de influență C_0 și pH asupra variabilei de răspuns *Y*% (eficiența de separare) într-un proces hibrid de adsorbție-ultrafiltrare [26]. Analiza grafică a evidențiat o suprafață de maxim în spațiul factorial C_0 – pH, iar localizarea punctului optim a fost realizată prin metoda algoritmului genetic [26].

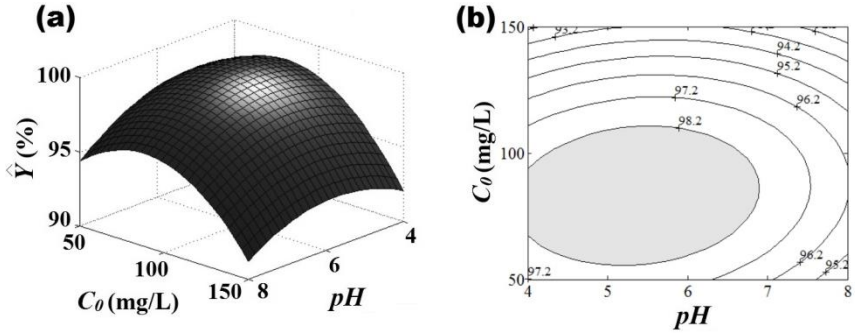


Fig.1. Reprezentarea grafică a funcției obiectiv ce descrie performanța unui proces hibrid de adsorbție – ultrafiltrare [26]*: suprafața de răspuns 3D (**a**) și harta 2D a liniilor de contur (**b**).*

Rețele neuronale artificiale - instrumente avansate de modelare a proceselor

Un concept relativ nou aplicat în scopul modelării diverselor sisteme complexe și procese din viața reală implică utilizarea *rețelelor neuronale artificiale* („*artificial neural networks*" - ANN). Aceste modele (ANN) reprezintă instrumente computaționale avansate bazate pe ajustarea conexiunilor în calculul de procesare a informațiilor, fiind inspirate de modul de structurare și funcționare a rețelelor neuronale biologice. În ultimele decenii, rețelele neuronale artificiale (ANN) au fost utilizate pentru abordarea unui spectru larg de aplicații, cum ar fi probleme complexe de clasificare, grupare, recunoaștere, asociere, aproximare, estimare/predicție și automatizare.

În sensul modelării și optimizării proceselor fizico-chimice, pot fi dezvoltate rețelele neuronale artificiale pentru aproximarea, estimarea și predicția eficienței procesului. Pentru probleme de aproximare și predicție a performanței proceselor, rețelele neuronale reprezintă sisteme matematice adaptive (de tip *cutie neagră* / "*black-box*"), care permit elaborarea unor modele de aproximare prin procesarea datelor experimentale și aplicând un algoritm de antrenare (învățare) [2, 27, 31-33]. Din punct de vedere structural, o rețea neuronală artificială reprezintă un ansamblu de unități funcționale (neuroni artificiali) interconectate prin *conexiuni sinaptice* și activate prin *praguri* valorice (θ, θ). Fiecare conexiune are asociată o pondere numerică. Ansamblu de ponderi numerice sinaptice ($w_1, w_2,...,w_n$) plus pragurile de activare (θ, θ) reprezintă parametrii (numerici) ai rețelei neuronale artificiale. Referitor la neuronul artificial

(unitatea funcțională), acesta reprezintă un model computațional simplificat (nod de calcul) având mai multe intrări și o ieșire (**Fig. 2**). Din punct de vedere matematic, neuronul artificial implică două funcții [27, 31]: (1) *funcția de agregare* (sau operatorul de însumare); și (2) *funcția de activare* (sau *transfer*). Funcția de agregare permite combinarea semnalelor de intrare în unitatea funcțională (neuron). Semnalul integrat ($A_i=\Sigma w_{i,j}x_j+\theta_i$), este preluat mai apoi de către funcția de activare, care generează semnalul de ieșire al neuronului și îl transferă în rețea [31]. Pentru construcția modelelor de regresie multiplă pe bază de rețea neuronală, cel mai frecvent se aplică ca și funcții de activare: funcția liniară (*purelin*), funcția sigmoidală (*logsig*) și tangenta hiperbolică (*tansig*) (**Fig. 2**).

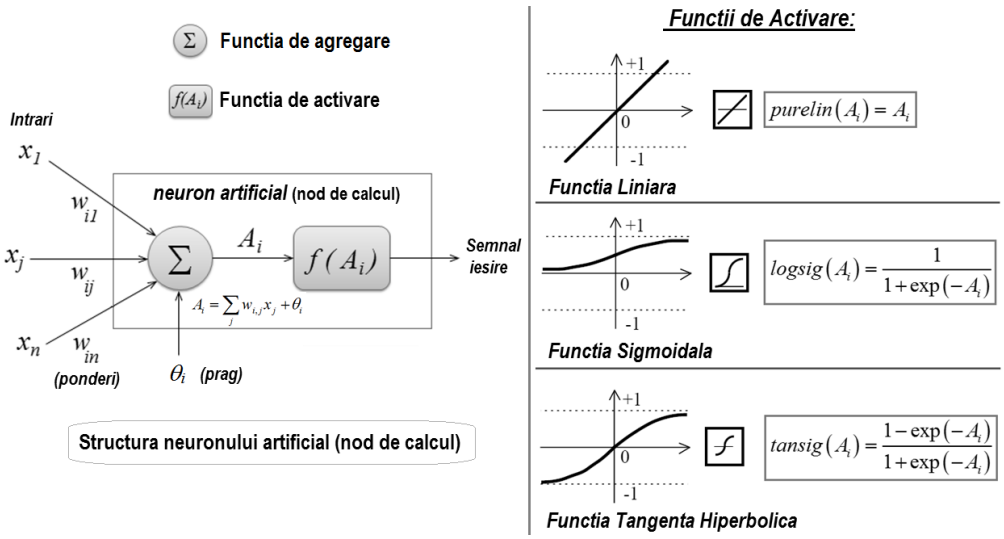


Fig. 2. Structura neuronului artificial și tipuri de funcții de activare aplicate în regresia multiplă

Organizarea neuronilor artificiali în rețea este realizată în mai multe straturi, și anume: *stratul de intrare*, *stratul ascuns* (sau straturi ascunse) și *stratul de ieșire*. Modul de plasare, organizare și interconectare a neuronilor artificiali reprezintă ***arhitectura*** (***topologia***) rețelei și este definită de un graf suport. În vederea elaborării modelelor de regresie multiplă, cel mai des se aplică rețelele neuronale multistrat cu arhitecturi *unidirecționale („feed-forward”)*, în care informația se deplasează într-un singur sens (*intrare* → *ieșire*). Pentru acest tip de arhitectură *unidirecțională*, graful suport nu conține cicluri (neuronii sunt plasați pe nivele consecutive), iar vectorul de ieșire se determină prin calcul direct din vectorul de intrare. Rețelele neuronale unidirecționale („*feed-forward*”) sunt antrenate aplicând un algoritm de învățare ce implică *propagarea inversă* a erorii (*„back-propagation”*). Acest algoritm permite ajustarea parametrilor rețelei neuronale (și anume: ponderile sinaptice *w*, și pragurile de activare θ), astfel încât răspunsul rețelei ($\hat{Y}$) să fie cât mai aproape de observația

experimentală (Y_{obs}). Cel mai utilizat algoritm de antrenare prin *propagare inversă* se bazează pe metoda Levenberg-Marquardt.

Spre exemplu, în **Fig. 3** este ilustrată arhitectura unei rețele neuronale artificiale unidirecționale de tip multistrat aplicată pentru învățarea unui proces de adsorbție [32].

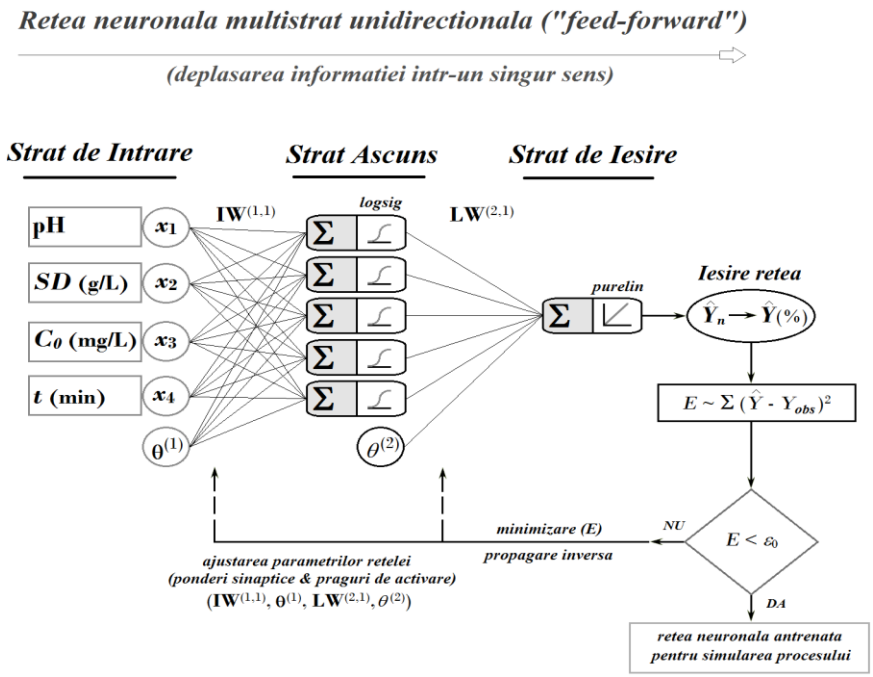


Fig. 3. Rețea neuronală multistrat cu arhitectură unidirecțională aplicată pentru modelarea unui proces de adsorbție, utilizând ca algoritm de antrenare propagarea inversă a erorii [32].

În acest proces de adsorbție (**Fig. 3**) a fost explorat potențialul unui adsorbant compozit pe bază de alginat reticulat cu glutaraldehidă și cu conținut (15%) de ferită de cobalt ($CoFe_2O_4$@ALG-GA). Acest adsorbant compozit cu proprietăți magnetice a fost aplicat pentru eliminarea poluantului organic persistent (Rhodamină 6G, Rh6G) din soluții apoase [32]. În cadrul acestui studiu s-a investigat influența variabilelor de intrare: pH-ul soluției, dozajul de adsorbant (*SD*), concentrația inițială a poluantului (C_0), și timpul de contact (*t*) asupra eficienței de eliminare a poluantului, sau gradul de depoluare (*Y*,%).

Dezvoltarea unei rețele neuronale robuste implică o etapă de ***pre-procesare***, care este aplicată pentru a normaliza datele de intrare și de ieșire din setul de antrenare. Această etapă de *pre-procesare* este efectuată pentru a evita supraestimarea parametrilor rețelei și pentru a asigura o capacitate robustă de predicție. În acest scop, variabilele de intrare pot fi normalizate în intervalul [0 – 1] utilizând următoarea relație [33]:

$$x_i = \frac{\left(z_i - z_i^{\min}\right)}{\left(z_i^{\max} - z_i^{\min}\right)} \qquad \text{(Ec.7)}$$

în care, x_i denotă variabila de intrare normalizată; z_i - variabila de intrare reală; $z_i^{\min}$ şi $z_i^{\max}$ semnifică nivelul minim și respectiv maxim al variabilei de intrare în coordonate reale. Pentru normalizarea variabilei de ieșire sau răspunsul sistemului (Y) se poate aplica următoarea relație [33]:

$$Y_n = \left(1 - 2\Delta\right)\frac{\left(Y - Y_{\min}\right)}{\left(Y_{\max} - Y_{\min}\right)} + \Delta \qquad \text{(Ec.8)}$$

în care, Y_n reprezintă variabila de răspuns normalizată; Y_{min} şi Y_{max} denotă nivelul minim și respectiv maxim al variabilei de răspuns în coordonate reale; iar, Δ reprezintă o cantitate subunitară pozitivă (*d.e.*, Δ=0,2) care permite normalizarea răspunsului în domeniul 0,2...0,8. Un astfel de interval ușor restrâns oferă modelului ANN și o capacitate de extrapolare pentru domeniul normalizat extins [0…1].

După etapa de *pre-procesare*, urmează etapa de antrenare a rețelei pe baza setului de date normalizat. În această etapă de antrenare, parametrii rețelei (ponderile sinaptice și pragurile de activare) sunt ajustați sistematic în vederea minimizării erorii reziduale. În cazul unei rețele neuronale cu un singur răspuns, *funcția obiectiv* supusă minimizării reprezintă *eroarea reziduală* (E), care estimează potrivirea dintre model și experiment, și poate fi calculată astfel [27, 32-33]:

$$E = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\hat{Y}_j^{(calc)} - Y_j^{(obs)}\right)^2 \qquad \text{(Ec.9)}$$

în care, $Y_j^{(obs)}$ este variabila de răspuns observată (determinată experimental), $\hat{Y}_j^{(calc)}$ - variabila de răspuns calculată conform modelului neuronal ANN, N - numărul total de observații (date experimentale), și j denotă variabila de control a iterației. După faza de antrenare a rețelei, valorile optime ale parametrilor de rețea (ponderi și praguri) sunt consemnate și utilizate pentru realizarea simulărilor în vederea analizei suprafețelor de răspuns și optimizării procesului studiat. În cazul unei rețele unidirecționale cu un singur strat ascuns și o singură variabilă de răspuns în stratul de ieșire (**Fig. 3**), modelul neuronal (ANN) poate fi exprimat generic în formă vectorial-matricială, după cum urmează [2, 27, 32-33]:

$$\hat{\mathbf{Y}}_n\left(\mathbf{x}\right) = \mathbf{F}^{(2)}\left(\mathbf{LW}^{(2,1)}\mathbf{F}^{(1)}\left(\mathbf{IW}^{(1,1)}\mathbf{x} + \boldsymbol{\theta}^{(1)}\right) + \theta^{(2)}\right) \qquad \text{(Ec.10)}$$

în care, $\hat{\mathbf{Y}}_n$ este vectorul cu valori normalizate ale răspunsului (valori calculate conform modelului ANN); $\mathbf{x}$ - vectorul variabilelor de intrare (valori normalizate); $\mathbf{F}^{(1)}$

– vectorul funcțiilor de activare *logsig* corespunzător stratului ascuns (stratul nr. 1); $\mathbf{F}^{(2)}$ - vectorul funcțiilor de activare *purelin* corespunzător stratului de ieșire (stratul nr. 2); $\mathbf{IW}^{(1,1)}$ – matricea ponderilor sinaptice; $\mathbf{LW}^{(2,1)}$ – vectorul ponderilor sinaptice, $\boldsymbol{\theta}^{(1)}$ - vectorul pragurilor de activare; și $\theta^{(2)}$ – pragul de activare (scalar) asociat neuronului artificial din stratul de ieșire.

După etapa de antrenare în spațiul normalizat urmează etapa de ***post-procesare***, care implică trecerea (conversia) de la valori normalizate ale variabilelor de intrare și ieșire la valori reale. În acest sens, relațiile matematice de conversie pot fi exprimate prin (**Ec. 11**) pentru variabilele de intrare, și prin (**Ec.12**) pentru variabila de ieșire (răspuns) [33]:

$$z_i = z_i^{\min} + x_i\left(z_i^{\max} - z_i^{\min}\right) \tag{Ec.11}$$

$$\hat{Y} = Y_{\min} + \frac{\left(\hat{Y}_n - \Delta\right)\left(Y_{\max} - Y_{\min}\right)}{\left(1 - 2\Delta\right)} \tag{Ec.12}$$

Ultima etapă de dezvoltare a unui model neuronal (ANN), implică validarea rețelei, adică, analiza comportării rețelei pentru date ce nu fac parte din setul de antrenare. Aceste date pot fi structurate în două seturi, *setul de validare* și *setul de testare*. De asemenea, pentru validarea statistică a modelului se poate utiliza analiza de dispersie a datelor față de linia bisectoare construită în spațiul coordonatelor *predicții-observații* sau se poate aplica testul analizei de varianță (ANOVA) [2, 27, 31-33]. Un model matematic care are la bază o rețea neuronală antrenată și validată poate fi ulterior folosit pentru predicția suprafeței de răspuns și optimizarea performanței procesului investigat. În **Fig. 4** se prezintă, drept exemplu, curbele de contur (ale suprafeței de răspuns) generate de modelul matematic ce are la bază rețeaua neuronală antrenată pentru predicția performanței sistemului de adsorbție $CoFe_2O_4$@ALG-GA / Rh6G [32]. Reprezentarea grafică a suprafeței de răspuns sau a proiecțiilor acesteia sub forma liniilor de contur se mai numește și *generalizarea rețelei*. Optimizarea procesului de adsorbție menționat ($CoFe_2O_4$@ALG-GA / Rh6G) s-a realizat prin cuplarea rețelei neuronale cu o metodă numerică stocastică (Monte-Carlo) de căutare a optimului [32].

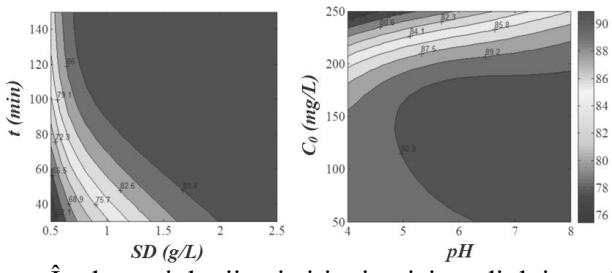


Fig. 4. Curbe de contur ale suprafeței de răspuns generate de rețeaua neuronală antrenată pentru predicția performanței procesului de adsorbție [32].

În domeniul științei și ingineriei mediului, rețelele neuronale artificiale (ANN) au fost aplicate cu succes pentru modelarea și optimizarea proceselor de extracție reactivă [2], separare prin membrane [27, 31], și adsorbție [32, 33]. Deși, atât rețelele neuronale

artificiale (ANN) cât și metodologia suprafeței de răspuns (RSM) reprezintă instrumente eficiente aplicate pentru modelarea experimental-statistică a proceselor, acestea nu precizează mecanismul fizico-chimic, adică, nu pot oferi detalii privind interacţiile la nivel molecular. Pentru abordarea acestei chestiuni, se apelează la tehnici speciale de simulare, discutate în următoarea secțiune.

Modelarea moleculară - elucidarea mecanismelor de interacţie

Modelarea moleculară reprezintă un instrument computațional extrem de util aplicat în mod curent pentru a oferi detalii privind configurațiile electronice, geometriile conformaționale și dinamica speciilor chimice de interes (molecule, macromolecule, și complecși), precum și a interacţiilor dintre acestea. În general, în cadrul chimiei computaționale se desprind două direcții principale: (1) *mecanică cuantică* și (2) *mecanică moleculară* (MM) [34, 35].

În *mecanica cuantică*, cele mai mici particule supuse modelării (prin ecuația Schrödinger) sunt electronii și nucleele. Prin urmare, tehnicile de *chimie cuantică* tratează electronii în mod explicit (prin *funcţii de undă*) și permit abordarea moleculelor prin metode speciale de calcul dedicate explorării configurațiilor electronice (*d.e.*, metode *ab-initio*, DFT, și metode *semi-empirice*). Pe de cealaltă parte, în mecanica moleculară (MM), nucleele și electronii nu sunt tratați în mod explicit, ci în mod implicit, adică, nucleele și electronii sunt unificați în atomi. În consecință, cea mai mică particulă supusă modelării în cadrul MM este *atomul*, care este considerat în această abordare computațională ca o sferă rigidă având o anumită dimensiune, masă și sarcină-parțială. Mai mult, în mecanica moleculară legăturile covalente dintre atomi sunt privite ca arcuri flexibile (oscilatoare armonice). Asumând aceste principii ale mecanicii clasice, instrumentele computaționale de *mecanică moleculară* (MM) permit simularea eficientă a structurilor şi sistemelor (macro)moleculare imense (cu peste zeci de mii de atomi). Dintr-o altă perspectivă, *mecanica moleculară* poate fi privită ca fiind frontiera dintre *mecanica clasică* și *mecanica cuantică*. În acest sens, orientarea conformațiilor (macro)moleculare poate fi aproximată aplicând legi din mecanica și dinamica clasică. În schimb, studiile privind configurația electronică și efectele electronilor sunt abordate exclusiv prin *mecanică cuantică*.

În prezent, *mecanica moleculară* (MM) este aplicată cu succes pentru elucidarea mecanismelor de interacţie la nivel molecular. În cadrul calculelor de mecanică moleculară, energia potențială totală (U) a unei molecule poate fi exprimată ca suma contribuțiilor energetice rezultate din: (1) oscilațiile legăturilor covalente (ΣU^L), (2) modificările unghiurilor de valență (ΣU^V), (3) mișcările de torsiune (unghiuri diedre) în jurul legăturilor simple (ΣU^D), și (4) interacțiile de atracție/repulsie dintre atomii nelegați covalent (ΣU^N):

$$U = \sum_i U_i^L + \sum_j U_j^V + \sum_k U_k^D + \sum_q U_q^N \qquad \text{(Ec.13)}$$

Termenii din (**Ec. 13**) sunt detaliați prin expresii matematice particulare în literatura de specialitate [34-35]. Trebuie menționat faptul că interacţiile dintre atomii nelegați simulează, de fapt, energiile de interacțiune de tip *Van der Waals* (VdW) și *electrostatice*, acestea fiind cel mai adesea aproximate prin potențialul Lennard-Jones (12-6) și respectiv prin modelul Ewald de însumare a interacțiunilor Coulomb.

Expresia matematică explicită a energiei potențiale (**Ec. 13**) și a parametrilor asociați este cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea de *câmp de forță*. Prin urmare, abordările pe baza mecanicii moleculare mai sunt denumite și metode bazate pe câmpuri de forțe [34-35]. În ultimele decenii, au fost dezvoltate diverse tipuri de câmpuri de forță. Unele dintre ele includ termeni suplimentari de energie pentru a îmbunătăți acuratețea modelului mecanic. Parametrii câmpului de forță trebuie optimizați pentru un anumit set de funcții de energie potențială. Această procedură este cunoscută sub numele de *parametrizare* a câmpului de forță. Cele mai cunoscute câmpuri de forță în literatura de specialitate sunt: MM+, UFF, AMBER, CHARMM, GROMOS, OPLS, YASARA, NOVA, YAMBER, *ş.a*. [34-37].

Andocarea moleculară

Andocarea moleculară reprezintă o strategie computațională de studiu în cadrul mecanicii moleculare, care permite investigarea interacțiunii (cuplării conformaționale) dintre o moleculă (*ligand*) și o macromoleculă (*receptor*) cu formarea unui complex de andocare (*ligand-receptor*). Andocarea prezice, de fapt, orientarea preferată a *ligandului* atunci când acesta este asociat cu *receptorul*, formând complexul de agregare. Astfel, andocarea moleculară poate fi definită ca o problemă de optimizare, care indică orientarea cea mai potrivită a *ligandului* în conformația complexului. Pe parcursul simulărilor de andocare, *ligandul* își ajustează conformația pentru a obține poziția și potrivirea optimă față de *receptor*. Tăria acestei asocieri non-covalente (*ligand-receptor*) poate fi exprimată prin *afinitatea de legare* (E_b - aproximată prin *funcții de scor*) sau prin *constanta de disociere* a complexului andocat (K_d). Cu cât valorile acestor doi parametri (E_b şi K_d) sunt mai mici, cu atât complexul de andocare este mai stabil. Cele mai populare metode de andocare moleculară sunt AutoDock [38] şi AutoDock-VINA [39]. În general, tehnica de andocare moleculară se aplică frecvent în domeniul biochimiei computaționale pentru studiul asocierilor dintre molecule și macromolecule de interes biologic (*d.e.*, proteine, acizi nucleici, lipide). În ultimii ani, andocarea moleculară a fost aplicată, de asemenea, și pentru elucidarea unor mecanisme de interacţii la nivel molecular pentru studiul unor procese de adsorbție și complexare-ultrafiltrare aferente științei și ingineriei mediului [21, 26, 31-32, 40]. Spre exemplu, cu ajutorul tehnicii de andocare moleculară a fost detaliat mecanismul de interacțiune dintre colorantul cationic albastru de metilen (*ligand*) și acidul poliacrilic (*receptor*) într-un proces hibrid de adsorbţie-ultrafiltrare (**Fig. 5**) [40]. Rezultatele teoretice pentru acest sistem (**Fig. 5**) au pus în evidență o energie totala de interacțiune de −97.81 kcal/mol; din aceasta energie totală doar 12% au fost atribuite interacţiei VdW şi 88% interacţiilor electrostatice (Coulomb) [40].

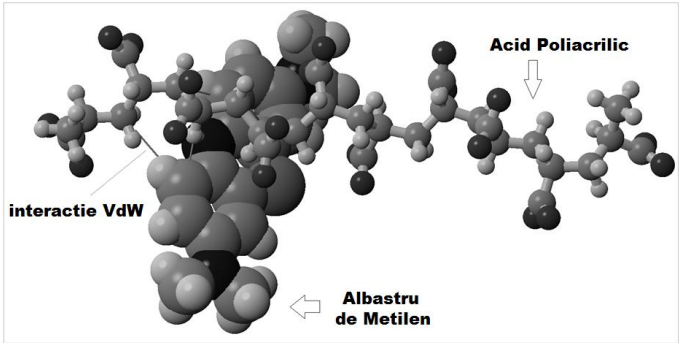


Fig. 5. Conformația optimizată a complexului de andocare: interacţia dintre albastru de metilen (ligand) și acidul poliacrilic (receptor), $K_d = 3.26\,mM$ [40].

Dinamica Moleculară

O altă strategie importantă de studiu computațional în cadrul *mecanicii moleculare* se referă la *dinamica moleculară* (MD – „*molecular dynamics*"), care investighează evoluția în timp a conformațiilor (macro)moleculare și a stabilității complecșilor andocați. În fapt, *dinamica moleculară* este o tehnică ce utilizează integrarea numerică a ecuației de mișcare a lui Newton ($F_i = m_i \ddot{r}_i$) pentru a simula evoluția în timp a atomilor în sistemele moleculare. De exemplu, folosind integrarea *Verlet* (bazată pe tehnica diferențelor finite) evoluția poziției atomilor în timp poate fi estimată prin următoarea schemă de iteraţie [41]:

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \mathbf{v}_n \Delta t + 0.5\left(\mathbf{F}_n / \mathbf{m}\right)\Delta t^2 \qquad \text{(Ec.14)}$$

în care, $\mathbf{r}_n$ indică poziția atomilor (vectorul tuturor coordonatelor atomice) la pasul n (sau la momentul t), iar $\mathbf{r}_{n+1}$ indică poziția la pasul următor n+1 (la momentul $t+\Delta t$); $\mathbf{m}$ – masa atomilor implicați; $\mathbf{v}_n$ – viteza atomilor și $\mathbf{F}_n$ – forța care acționează asupra atomilor la pasul n. Viteza la pasul următor (n+1) poate fi estimată aproximativ ca $\mathbf{v}_{n+1}=(\mathbf{r}_{n+1} - \mathbf{r}_n)/2$. În această abordare, forța ($\mathbf{F}_n$) este aproximată prin gradientul energiei potențiale [41]:

$$\mathbf{F}_n = -\nabla U\left(\mathbf{r}_n\right) \qquad \text{(Ec.15)}$$

În ultimele decenii au fost elaborați algoritmi numerici mai performanți pentru soluționarea ecuațiilor de mișcare (prin adoptarea unor raționamente similare). În general, protocolul de simulare MD implică următoarele etape principale [41]: (1) prepararea sistemului supus modelării (această etapă implică definirea celulei de simulare și a condițiilor la frontieră, precum și solvatarea sistemului cu molecule explicite de solvent); (2) echilibrarea sistemului (prin tehnici de optimizare și dinamică moleculară de scurtă durată); (3) rularea efectivă ("*producția*") a dinamicii moleculare; (4) analiza traiectoriilor și trasarea concluziilor.

Simulările din domeniul dinamicii moleculare (MD) sunt esențiale pentru investigarea evoluțiilor conformațiilor (macro)moleculare și a interacțiunilor intermoleculare. Acest tip de simulări au fost aplicate cu succes în domeniul *biochimiei computaționale*, dar și în domeniul *chimiei mediului* pentru studiul stabilității complecșilor de andocare de tip poluant-receptor [21, 26, 31-32]. Simulările de dinamică moleculară pot fi realizate folosind pachete speciale de programe software dezvoltate în acest scop, cum ar fi YASARA-Structure, SAMSON-Connect, GROMACS, NAMD/VMD, AMBER, LAMMPS, și altele.

Concluzii

Procesele fizico-chimice aferente științei și ingineriei mediului pot fi modelate matematic în vederea optimizării eficienței, apelând la metodologia suprafeței de răspuns (ce implică programarea experimentelor și tehnici de regresie multiplă), sau construind rețele neuronale artificiale pentru estimarea funcțiilor obiectiv ce descriu performanțele proceselor investigate.

În general, atât metodologia suprafeței de răspuns (RSM), cât și rețelele neuronale artificiale (ANN) reprezintă instrumente universale de modelare a proceselor. Aceste tehnici de modelare stabilesc relațiile funcționale dintre variabilele de intrare (factorii procesului) și variabila de ieșire (răspunsul procesului). În cazul existenței unor efecte neliniare mai accentuate dintre factorii de influență și răspunsul procesului, rețelele neuronale (ANN) s-au dovedit a fi mai eficiente decât modelele de regresie multiplă (RSM) în ceea ce privește estimarea funcțiilor obiectiv. Cu toate acestea, ambele tehnici de modelare (RSM și ANN) sunt utile pentru aproximarea suprafeței de răspuns, analiza efectelor factorilor și optimizarea proceselor.

Totuși, atât metodologia suprafeței de răspuns (RSM) cât și rețelele neuronale artificiale (ANN) nu oferă detalii privind mecanismul fizico-chimic al procesului, *d.e.*, acestea nu precizează interacţiile dintre speciile chimice la nivel molecular. În acest sens, pot fi utilizate tehnici speciale de modelare din cadrul *chimiei computaționale*, precum *andocarea* și *dinamica moleculară*. Aceste tehnici reprezintă instrumente computaționale bazate pe câmpuri de forță, ce permit detalierea unor aspecte privind mecanismele de interacţie ale entităților moleculare și macromoleculare.

Bibliografie

1. C. COJOCARU, GH. DUCA, M. GONTA, Chemical kinetic model for methylurea nitrosation reaction: Computer-aided solutions to inverse and direct problems, *Chem. Eng. J.* **217** (2013) 385-397.

2. N. MARCHITAN, C. COJOCARU, A. MEREUTA, GH. DUCA, I. CRETESCU, M. GONTA, Modeling and optimization of tartaric acid reactive extraction from aqueous solutions: A comparison between response surface methodology and artificial neural network, *Sep. Purif. Technol*. **75** (2010) 273-285.

3. GH. DUCA, A. MEREUTA, M. GONTA, C. COJOCARU, Production of tartaric acid from wine yeast via reactive extraction, *Environ. Eng. Manage. J.* **3** (2004) 771-780.

4. ONISCU C., COJOCARU C., MEREUTA A., CASCAVAL D., DUCA GH., MACOVEANU M., Mathematical Modelling and Optimization of Tartaric Acid Separation Process from Aqueous Phase by Reactive Extraction, *Rom. Biotechnol. Lett*. **7** (2002) 1023 – 1030.

5. Gh. DUCA, C. ONISCU, A. MEREUTA, C. COJOCARU, M. GONTA, Mathematical Modeling and Optimization of Synthesis Process of Dihydroxyfumarate Acid Sodium Salt, *Rom. Biotechnol. Lett*. **7** (2002) 897-904.

6. I. SUMAN, C. COJOCARU, I. CRETESCU, GH. DUCA, J.F. MALINA, V. COVALIOV, Modelarea statistică și optimizarea procesului de epurare anaerobă a apelor uzate de la vinificație, *Rev. Chim*. **58** (2007) 1134-1141.

7. COJOCARU C., MACOVEANU M., DUCA GH., Process simulation of hydrocarbons removal from water surface using a capillary absorption system, *Environ. Eng. Manage. J.* **2** (2003) 47-54.

8. С.Л. АХНАЗАРОВА, В.В. КАФАРОВ, Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии, (1978), Издательство “Высшая школа”, Москва. 9. D. Taloi, *Optimizarea proceselor tehnologice: Aplicații în metalurgie*, (1987), Editura Academiei Rep. Soc. România, București.

10. D. TALOI, C. BRATU, E. FLORIAN, E. BERCEANU, *Optimizarea proceselor metalurgice*, (1983), Editura Didactică și Pedagogică, București.

11. D.C. MONTGOMERY, *Design and Analysis of Experiments*, (2001) fifth Ed., John Wiley & Sons, New York.

12. C. LITEANU, I. RÎCĂ, *Optimizarea proceselor analitice*, (1985), Editura Academiei Rep. Soc. România, București.

13. M.A. BEZERRA, R.E. SANTELLI, E.P. OLIVEIRA, L.S. VILLAR, L.A. ESCALEIRA, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* **76** (2008) 965-977.

14. M. MÄKELÄ, Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review, *Energy Convers. Manag*. **151** (2017) 630-640.

15. O. SMIGELSCHI, A. WOINAROSCHY, *Optimizarea proceselor în industria chimică*, (1978), Editura Tehnică, București.

16. I. CURIEVICI, *Optimizări în industria chimică*, (1980), Editura Didactică și Pedagogică, București.

17. S.S. RAO, Engineering Optimization Theory and Practice. 4th ed. New Jersey: John Wiley and Sons; 2009.

18. E.G. SHOPOVA, N.G. VAKLIEVA-BANCHEVA, BASIC—A genetic algorithm for engineering problems solution, *Comput. Chem. Eng*. **30** (2006) 1293-1309.

19. N.R. COSTA, J. LOURENCO, Z.L. PEREIRA. Desirability function approach: A review performance evaluation in adverse conditions. *Chemom. Intell. Lab. Syst*. **107** (2011) 234-244.

20. K. DEB, A. PRATAP, S. AGARWAL, T. MEYARIVAN, A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II, *IEEE Trans. Evol. Comput*. **6**(2) (2002) 182–197.
21. C. COJOCARU, A.C. HUMELNICU, P. SAMOILA, P. PASCARIU, V. HARABAGIU, Optimized formulation of NiFe2O4@Ca-alginate composite as a selective and magnetic adsorbent for cationic dyes: Experimental and modeling study, *React. Funct. Polym*. **125** (2018) 57–69;
22. A. C. HUMELNICU, C. COJOCARU, P. PASCARIU DORNEANU, P. SAMOILA, V. HARABAGIU, Novel chitosan-functionalized samarium-doped cobalt ferrite for adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions, *Comptes Rendus Chimie* **20** (2017) 1026-1036;
23. P. PASCARIU, C. COJOCARU, N. OLARU, A. AIRINEI, Photocatalytic Activity of ZnO–SnO2 Ceramic Nanofibers for RhB Dye Degradation: Experimental Design, Modeling, and Process Optimization, *Phys. Status Solidi B* **256** (2019) 1800474 /1-8.
24. A. F. CALIMAN, C. COJOCARU, A. ANTONIADIS, I. POULIOS, Optimized photocatalytic degradation of Alcian Blue 8 GX in the presence of TiO2 suspensions, *J. Hazard. Mater.* **144** (2007) 265 – 273.
25. C. COJOCARU, G. ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, Response surface modeling and optimization of copper removal from aqua solutions using polymer assisted ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* **298** (2007) 56–70.
26. C. COJOCARU, L. CLIMA, Polymer assisted ultrafiltration of AO7 anionic dye from aqueous solutions: Experimental design, multivariate optimization, and molecular docking insights, *J. Membr. Sci.* **604** (2020) 118054 / 1-11.
27. M. KHAYET, C. COJOCARU, M. ESSALHI, Artificial neural network modeling and response surface methodology of desalination by reverse osmosis, *J. Membr. Sci.* **368** (2011) 202-214.
28. C. COJOCARU, M. KHAYET, G. ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, A. JAWORSKA, Modeling and multi-response optimization of pervaporation of organic aqueous solutions using desirability function approach, *J. Hazard. Mater*. **167** (2009) 52-63.
29. C. COJOCARU, M. KHAYET, Sweeping gas membrane distillation of sucrose aqueous solutions: Response surface modeling and optimization, *Sep. Purif. Technology* **81** (2011) 12 – 24.
30. M. KHAYET, C. COJOCARU, A. BAROUDI, Modeling and optimization of sweeping gas membrane distillation, *Desalination* **287** (2012) 159-166.
31. M. KHAYET, C. COJOCARU, Artificial neural network model for desalination by sweeping gas membrane distillation, *Desalination* **308** (2013) 102-110.
32. C. COJOCARU, A.C. HUMELNICU, P. PASCARIU, P. SAMOILA, Artificial neural network and molecular modeling for assessing the adsorption performance of a hybrid alginate-based magsorbent, *J. Mol. Liquids* **337** (2021) 116406 / 1-13

33. C. COJOCARU, P. SAMOILA, P. PASCARIU, Chitosan-based magnetic adsorbent for removal of water-soluble anionic dye: Artificial neural network modeling and molecular docking insights, *Int. J. Biol. Macromol*. **123** (2019) 587-599.
34. JENSEN, F. (2007). *Introduction to computational chemistry*, Second Edition, Wiley, Chichester, UK, 2007, pg. 22-77.
35. LEWARS, E. (2004). *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, Kluwer Acad. Publishers, pg. 43-79.
36. KRIEGER, E., VRIEND, G., YASARA View—molecular graphics for all devices—from smartphones to workstations. *Bioinformatics*, **30** (2014), 2981-2982.
37. KRIEGER, E., VRIEND, G., New ways to boost molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.* **36** (2015), 996-1007.
38. MORRIS, G. M., HUEY, R., LINDSTROM, W., SANNER, M. F., BELEW, R. K., GOODSELL, D. S., & OLSON, A. J., AUTODOCK4 AND AUTODOCKTOOLS4: Automated docking with selective receptor flexibility. *J. Comput. Chem.* **30** (2009), 2785–2791.
39. O. TROTT, A.J. OLSON, AUTODOCK VINA: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading, *J. Comput. Chem.* **31** (2010) 455–461.
40. C. COJOCARU, L. Clima, Binding assessment of methylene blue to human serum albumin and poly (acrylic acid): Experimental and computer-aided modeling studies, *J. Mol. Liquids* **285** (2019) 811-821.
41. BECKER, O. M. & WATANABE, M. (2001). Dynamics Methods, in “Computational Biochemistry and Biophysics”, eds. Becker, O. M., MacKerell, A.D. Jr., Roux B., Watanabe, M., Marcel Dekker, New York, pg. 39–67.

PROCESE DE EPURARE A APELOR REZIDUALE DE POLUANȚI GREU BIODEGRADABILI

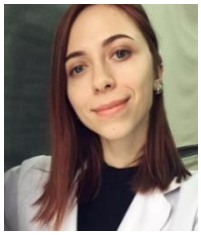
Maria GONȚA,
Larisa MOCANU,
Vera MATVEEVICI,
Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR
Universitatea de Stat din Moldova

Date despre autori:

Maria GONȚA, doctor habilitat, profesor universitar, departamentul CIE, FCTC, cercetător științific principal, LCȘ Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. Domeniile de cercetare: studiul proceselor de transformare a nitraților, nitriților şi formare a N-nitrozoaminelor în apă, produse alimentare, tutun şi produse farmaceutice; utilizarea reductonilor naturali și a polimerilor funcționalizați cu antioxidanți în inhibiția formării N-nitrozoaminelor şi proceselor oxidative; tratarea apelor reziduale de poluanți (nitrați, nitriți, coloranți textili, surfactanţi, medicamente); studiul proceselor de oxidare lipidică şi inhibiția lor în produse alimentare și cosmetice. A publicat circa 275 de lucrări științifice în domeniul chimiei fizice, chimiei ecologice şi protecției mediului ambiant, inclusiv ca coautor la 3 monografii, 5 manuale, 70 de articole în reviste recenzate naționale și internaționale, 14 brevete de invenții, 45 de materiale în culegeri și teze la conferințe naționale şi internaționale. A participat ca coordonator la realizarea a 6 proiecte internaționale și 6 naționale.
e-mail: ***mvgonta@yahoo.com***
ORCID ID: **0000-0003-3476-0967**

Larisa MOCANU, master în Chimie ecologică și protecția mediului, cercetător științific, LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne,* Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. *Domeniile de cercetare:* epurarea apelor reziduale cu conținut de poluanţi greu biodegradabili și elaborarea tehnologiilor de epurare. A publicat cca 70 lucrări științifice în domeniul *chimiei ecologice şi protecției mediului ambiant,* inclusiv coautor la 2 capitole din monografii, un brevet de invenție, 24 de articole, 40 de materiale în culegeri și teze la conferințe naționale/internaționale. Deținătoare a Bursei nominală Anton Ablov oferită de către Guvernul Republicii Moldova (2017) și Bursă de excelență oferită de Federația Mondială a Savanților din Elveția (2016-2017).
e-mail: ***lmdordea@gmail.com***
ORCID ID: **0000-0003-33065292**

Vera MATVEEVICI, doctor în chimie, cercetător științific superior, LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne,* Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. *Domeniile de cercetare:* condiționarea, tratarea şi epurarea apelor naturale de compuși ai fluorului, acizi humici, nitraţi, stronţiu şi alţi ioni toxici prin aplicarea metodelor fizico-chimice combinate; epurarea apelor reziduale de compuși organici refractari, coloranți textili, surfactanți, acizi humici şi alte impurități organice solubile prin aplicarea metodelor fizico-chimice. Autor și coautor a 5 brevete de invenție, 3 monografii și 140 publicații în domeniul Chimiei Ecologice și protecția mediului ambiant.
e-mail: ***vmatveevici@yahoo.com***
ORCID ID: **0000-0002-4669-0081**



Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR, master în Chimie ecologică și protecția mediului, cercetător științific, LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne,* Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. *Domeniile de cercetare:* epurarea apelor reziduale cu conținut de substanțe greu biodegradabile. A publicat circa 25 lucrări științifice în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, inclusiv ca coautor la 10 articole științifice și 15 materiale în culegeri și teze la conferințe naționale/internaționale. Deținătoare a Bursei de excelență oferită de către Guvernul Republicii Moldova (2019-2020).
e-mail: ***varvaraporubi@mail.ru***
ORCID ID : **0000-0003-2640-3134**

Introducere

Unul din domeniile cercetărilor științifice din cadrul laboratorului *Redox-cataliza şi tehnologii mai pure în apă şi produse alimentare* este S*tudiul formării substanțelor cancerigene în diferiți factori de mediu***.** Această direcție științifică a fost inițiată începând cu anul 1992 (în cadrul laboratorului de Chimie Ecologică). Cercetările științifice din acest domeniu s-au dezvoltat în câteva direcții: (i) - monitorizarea surselor de NNC cunoscuți în mediul ambiant şi produse alimentare, (ii) - determinarea mecanismelor de formare ale cancerigenilor şi (iii) - elaborarea metodelor de prevenire a apariției și răspândirii agenților cancerigeni.

Astfel, una din direcțiile științifice conduse de academicianul Gheorghe DUCA este *Transformarea nitraţilor, nitriţilor, formarea N-nitrozoaminelor şi utilizarea inhibitorilor în procese redox*. În acest domeniu au activat dr. hab., Maria Gonţa, dr. Irina Stepanov, dr. Iurie Subotin şi dr. Diana Porubin. Cercetările științifice experimentale au fost realizate în colaborare cu diferite centre științifice internaționale: Centrul de Cancer, Universitatea Nebrasca, Omaha, SUA; Laboratorul Ştiinţific *Chimie Analitică şi Biomonitoring*; *Centrul de Cancer* al Universității din Minesota, SUA şi Laboratorul *Termodinamică Aplicativă* INSA, Lyon, Franţa.

Aceste cercetări au fost axate pe elaborarea noilor metode de inhibiție în procesul

de formare al substanțelor cancerigene, ce duce la diminuarea concentrației NNA care se pot forma atât *în vitro,* cât şi *în vivo*. O importanță mare au cercetările realizate pe sistemele *in vitro*. În acest scop s-au realizat cercetări cu privire la oxidarea oxihemoglobinei cu ioni nitriţi [1-3] și au fost elaborate noi metode de inhibiție în oxidarea oxihemoglobinei cu ioni nitriţi la utilizarea reductonilor obținuți din produse secundare vinicole [4-8].

În cercetările realizate în teza de doctor a Irinei Stepanov, ce se referă la formarea substanțelor cancerigene în tutun şi fumul de țigară, s-a stabilit că tartratul de potasiu este un inhibitor mai efectiv în procesul de nitrozare al nicotinei, comparativ cu acidul citric şi tartric în eliminarea N-nitrozoaminelor (NNA) specifice tutunului la fermentare, iar utilizarea lui îmbunătățește calitatea tutunului, aroma fumului şi acționează pozitiv asupra duratei de ardere a tutunului. Aceste cercetări au fost realizate în colaborare cu savanții din Minisota şi Nebrasca, SUA. Sub conducerea academicianului Gheorghe DUCA în această direcţie au fost susţinute teze de doctor şi doctor habilitat. În 1998 a fost susținută teza de doctor *Studiul proceselor de transformare a N-nitrozaminelor în mediul ambiant* de către Iurie Subotin.

O importanță destul de mare au avut cercetările în domeniul formării substanțelor cancerigene în tutun, iar rezultatele științifice obținute au stat la baza elaborării tezei de doctor *Analiza şi transformarea compuşilor de azot în fumul de ţigări şi estimarea riscului asupra sănătății*, susținută în 2002 de către Irina Stepanov.

În continuare, în baza cercetărilor mecanismelor de formare şi de inhibiţie a NNC (N-nirozocompuși) cu utilizarea reductonilor naturali a fost elaborată teza de doctor habilitat *Transformarea nitraţilor, nitriţilor, formarea N-nitrozoaminelor şi utilizarea inhibitorilor în procese redox* de către Maria Gonţa, care a fost susţinută în anul 2008, iar în 2009 a fost editată o monografie (*Chimia ecologică a nitraţilor, nitriţilor şi N-nitrozoaminelor*/ Maria Gonţa, Gheorghe Duca CEP USM, 2009. – 268 p.). În 2009, tot în acest domeniu, a fost susţinută teza de doctor de către Diana Porubin (cond. şt. dr. hab., Maria Gonța).

Paralel cu studiul sintezei şi inhibiţiei procesului de formare a NNA au fost efectuate cercetări cu privire la ***tratarea apelor naturale de ioni nitraţi şi nitriţi*** prin utilizarea metodelor electrochimice (Gheorghe Duca, Maria Gonţa, Vera Matveevici şi Viorica Iambarţev), deoarece una dintre sursele principale a agenților de nitrozare a diferitor substraturi sunt NO_3^- din ape. Scopul principal al cercetărilor a fost atingerea nivelului CMA pentru ionii nitraţi şi nitriţi la tratare atât în sisteme model, cât şi în apele naturale. Ca rezultat al cercetărilor științifice s-a constatat că la tratarea apelor naturale de ionii nitrați şi nitriți, prin metoda electrochimică cu anozi solubili de aluminiu, fier şi magneziu efectul de diminuare a concentrației acestor ioni depinde de pH-ul mediului, intensitatea curentului electric și cantitatea de current electric. Astfel au fost optimizate condițiile de tratare a apelor naturale de ioni nitriți şi nitrați, pentru atingerea CMA [6].

În perioada 2006-2010 în cadrul laboratorului LCȘ *Redox-cataliza şi tehnologii mai pure în apă şi produse alimentare,* se desfășoară cercetări în domeniul epurării

apelor reziduale de coloranți textili (Gheorghe Duca, Maria Gonţa, Vera Matveevici, Viorica Iambarţev și Larisa Mocanu) [9-14].

În perioada 2011-2014 s-au studiat procesele de oxidare avansată (POA) pentru degradarea compușilor organici greu degradabili. Procesele de oxidare avansată au fost definite ca procese oxidative care au loc în condiții obișnuite de temperatură, implicând generarea unor specii foarte reactive (în special radicalii hidroxil), în cantitate suficientă pentru a avea efect în procesele de purificare a apei. Acești poluanți sunt degradați de către radicalii OH, care se obțin fotocatalitic la descompunerea peroxidului de hidrogen. Dintre POA, un loc important îl ocupă fotocataliza omogenă și eterogenă, metode eficiente care înlocuiesc metodele alternative de îndepărtare a coloranților, surfactanţilor şi polialcoolilor din apele uzate, datorită capacității de a transforma coloranții în produși anorganici, netoxici pentru mediu, ca de exemplu: CO_2, H_2O şi acizi minerali. Însă, prin aceste metode pot fi epurate apele uzate cu concentrații nu prea mari de compuși organici (CCO fiind de 250-300 mgO/L) [15-19]. Apele mai concentrate se epurează cu mult mai greu, fiindcă atât coloranții, cât şi surfactanţii sunt substanțe stabile din punct de vedere chimic, se oxidează foarte greu şi nu se supun procesului de tratare biochimică. Astfel, pătrunzând în bazinele acvatice, duc la diferite dereglări în procesul de autopurificare a apelor şi sunt toxice pentru viețuitoarele acvatice. Gradul de oxidare/mineralizare depinde în mare măsură de lungimea şi structura radicalilor hidrofobi şi hidrofili din compoziția surfactantului și a coloranților [16-20].

Pe măsură ce lungimea radicalului de hidrocarbură se mărește, gradul de oxidare/mineralizare ajunge la 60,0-80,0%, însă, concentrația remanentă a compușilor degradați este cu mult mai mare decât limita admisibilă prevăzută pentru deversarea apelor epurate în bazinele acvatice. Surfactanții, prezenți în apele reziduale textile, sunt stabilizați de alte substanțe auxiliare textile care se aplică în procesul tehnologic de vopsire a diferitelor țesături și se înlătură cu mult mai greu. De aceea, la prima etapă de tratare a apelor reziduale textile ce conțin poluanți organici se aplică metode de concentrare precum coagularea, flotarea sau filtrarea, care duc la decolorarea apelor reziduale cu 60,0-70,0%, iar concentrația compușilor organici, după valoarea CCO, se micșorează cu 50,0-60,0% [15,16,18].

Următoarele etape se aplică în funcție de concentrația remanentă a compușilor organici după prima etapă de tratare (oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen, sau adsorbția pe cărbune activ). Prin urmare, procesul de tratare şi epurare a apelor reziduale textile reprezintă o problemă complexă în R. Molodva, care poate fi rezolvată numai prin combinarea eficientă a metodelor mecanice, chimice, fizico-chimice şi biologice. Cu acest scop a fost studiat procesul de diminuare a concentrației compușilor organici din soluțiile model ce conțin coloranți direcți şi activi şi surfactanți în lipsa şi în prezența etilenglicolului, prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică sau fotocatalitică cu peroxid de hidrogen, urmată de adsorbția pe cărbunr activ în funcție de concentrația coloranților direcți și activi, a surfactanţilor, de timpul electroflotării, oxidării catalitice în prezența ionilor fier(II), oxidului de titan(IV), la

iradierea cu raze UV, precum şi de adsorbția lor pe cărbune activ (CA) [15-18].

În perioada anilor 2015-2019 echipa de cercetare a LCȘ *Redox procese și tehnologii avansate în apă, produse cosmetic, farmaceutice și alimentare* a realizat studii științifice în cadrul proiectului cu tema *Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili şi compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos*. În una dintre direcțiile acestui proiect au participat academicianul Gheorghe Duca, Maria Gonța, Vera Matveevici, Viorica Iambarțev și Larisa Mocanu. **S**-a studiat procesul de înlăturare a agenților de dispersie, fixare, emulsionare din apelor reziduale textile. S-a realizat epurarea prin metode combinate, ce includ la prima etapă coagularea cu sulfatul de aluminiu hidrat şi electroflotarea lor cu gazele electrolitice, iar epurarea lor la etapa a doua, s-a realizat prin combinarea metodelor de oxidare fotocatalitică (Fe^{2+} și TiO_2) şi adsorbția compușilor degradați pe cărbune activ [21-27].

Începând cu anul 2020 echipa laboratorului științific realizează cercetări în cadrul proiectului din Programul de Stat sub conducerea academicianului *Gheorghe DUCA* cu tema *Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice și de mediu*. Una din direcțiile proiectului a fost realizată în cadrul LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. În cadrul etapei realizate de către Maria Gonța, Vera Matveevici, Larisa Mocanu și Veronica Porubin-Schimbător s-a studiat cinetica și mecanismele de transformare a contaminanților emergenți (CE) sub formă de medicamente, și surfactanți în funcție de complexitatea structurii chimice a CE din sistemele omogene și eterogene prin aplicarea POA: Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), foto-Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}/UV, fotoliza UV, (UV/H_2O_2), UV/TiO_2, UV/H_2O_2/TiO_2 și metode combinate [28-31].

Metodologia cercetării

Reactivi. Toate substanțele utilizate în cercetare au fost chimic pure (Sigma-Aldrich, Germania). Oxidul de titan (IV), sub formă de nanoparticule este utilizat în calitate de catalizator precum și sarea Mohr (ioni Fe^{2+}), iar peroxidul de hidrogen (30%) s-a folosit în calitate de oxidant.

Echipamentul și modelarea sistemelor. Procesele fotochimice s-au realizat într-un reactor de tip deschis cu o capacitate totală de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L, amplasat într-o cameră UV dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz), iar puterea Philips a fiecărui tub fiind 15 W poziționată orizontal deasupra reactorului. Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei – 20-22^{0}C. Ajustarea valorii pH-lui s-a realizat cu ajutorul pH-metrului de tip Consort C3030. Soluțiile au fost agitate cu o viteză de 500 rpm cu ajutorul agitatorului magnetic de tip Wiss Stir MSH-20D dotat cu stabilizator de temperatură.

Metode de analiză. Prin metoda spectrofotometrică s-a determinat principalul indicator al proceselor de epurare – CCO. Concentrația remanentă a poluanților organici a fost calculată după determinarea CCO_{Cr} din curba de calibrare a absorbanței,

măsurată la λ=600 nm, în funcție de CCO și a fost determinată, conform ecuației dreptei de regresie. În baza valorilor CCO obținute practic, s-a calculat gradul de oxidare/mineralizare, conform relației 1:

$$\textbf{Gr. oxid. /min., \%} = \frac{(CCOi - CCOf)}{CCOi} x100\% \quad (1)$$

Concentrațiile remanente ale poluanților (CE) au fost determinate din curba de calibrare. Pentru determinarea ordinelor parțiale de reacție și a constantei de viteză s-a folosit metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale ale unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți, conform ecuației de mai jos:

$Log(W)=log(k)+nLog([C_0]$, unde: W - viteza de reacție pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților; $[C_0]$ – concentrațiile inițiale ale reactanților; k - constantele de viteză; n - ordinele parțiale de reacție. Din regresia lineară $Log(W)=f(Log[C_0])$ se calculează k și n: $Log(W)=f(Log[C_0])$.

1. ELABORAREA PROCEDEELOR DE EPURARE A APELOR REZIDUALE TEXTILE DE POLUANȚI GREU BIODEGRADABILI

1.1. Înlăturarea amestecului de coloranți direcți, activi şi a substanțelor auxiliare prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare și adsorbție pe CA

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației componenților organici (prin variația valorii CCO) din soluțiile model, care conțin amestec de coloranți textili direcți (roșu direct (RD), activi (portocaliu (PA) şi roşu (RA)), împreună cu substanțele auxiliare (oxid de propilenă şi sarea de natriu a acidului lignosulfonic (dispersanți), acidul 2,2-dihidroximetil propionic (emolient) şi dietilenglicolul (fixator) în lipsa şi în prezența etilenglicolului. Concentrația componenților organici se micșorează ca rezultat al electroflotării lor cu ajutorul gazelor electrolitice, urmată de oxidarea lor catalitică cu peroxid de hidrogen şi ionii Fe^{2+} şi adsorbția compușilor remanenți pe *CA*) în funcție de concentrația şi natura coloranților şi substanțelor auxiliare, concentrația peroxidului de hidrogen, timpul de electroflotare şi de oxidare fotocatalitică [21, 23-27]. S-a constatat că cel mai eficient se înlătură amestecul de colorant PA şi oxidul de propilenă şi cel mai mic efect al electroflotării are loc pentru amestecul de colorant PA şi dietilenglicol.

Pentru amestecul de colorant direct RD şi substanțele auxiliare, efectul de electroflotare este mai mare în prezența acidului 2,2-dihidroximetil propionic (emolient), care duce la micșorarea concentrației compușilor remanenți până la CMA (6-8 mgO/L) numai prin procesul de electroflotare. În cazul amestecului de colorant RD şi sarea de Na a acidului ligninsulfonic (dispersant) sau în amestec cu dietilenglicolul (fixator), efectul de electroflotare este mai mic şi procesul de epurare se efectuează prin combinarea metodelor de electroflotare şi adsorbție pe CA. După gradul de înlăturare se obține următorul șir: *RD-OP* > *RD-DEgl* > *RD-DMPA*. De aceea, în sistemele model *RD-OP* (200-20 până la 80 mg/L), *RD-DMPA* (200-20 până la 60 mg/L), *RD-DEgl* și *RD-LSNa* (200-20 până la 40 mg/L), concentrația compușilor remanenți se încadrează în limitele admisibile prin aplicarea numai a procesului de electroflotare, iar la mărirea

concentrației dispersantului, emolientului sau dietilenglicolului de la 40 la 80 mg/L, soluțiile se epurează prin combinarea metodei de electroflotare şi adsorbție pe CA.

Ca rezultat al cercetărilor s-a obținut că eficiența înlăturării poluanților în sistemele model *RD-auxiliari* este mai mare decât a sistemelor model *PA-auxiliari*, şi anume: în prezența acidului 2,2-dihidroximetil propionic, efectul de electroflotare variază în intervalul de la 21,37 în 16,41%, în prezența dietilenglicolului efectul variază de la 15,76 până la 21,52%.

Eficiența sporită față de RD se explică prin formarea particulelor asociate de colorant RD cu substanțele auxiliare cu dimensiuni mai mari în comparație cu particulele asociate ale colorantului PA şi aceleași substanțe auxiliare, astfel că ele se înlătură mai eficient cu ajutorul gazelor electrolitice. Prin urmare, s-a constatat că efectul de electroflotare al amestecului de colorant direct RD şi substanțe auxiliare este mai mare şi soluțiile se epurează prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe CA, iar efectul de electroflotare al amestecului de colorant PA şi aceleași substanțe auxiliare este mai mic și mai depinde şi de natura substanțelor auxiliare, adică de proprietățile lor hidrofobe sau hidrofile.

Din rezultatele cercetarilor se observă că efectul electroflotarii amestecului de colorant RD şi dietilenglicol este mai mare decât efectul electroflotării amestecului de colorant RD şi etilenglicol la concentrația colorantului de 100 şi 200 mg/L. Aceasta se explică prin faptul că proprietățile hidrofile ale etilenglicolului sunt mai pronunțate decât ale dietilenglicolului şi aceasta duce la o antrenare mai slabă a particulelor asociate de colorant RD şi fixator din procesul de electroflotare astfel efectul de înlăturare a lor este mia mic.

1.2. Înlăturarea amestecului de coloranți direcți, activi şi substanțe auxiliare prin combinarea metodelor de coagulare, oxidare şi adsorbție pe CA

Una dintre metodele importante de concentrare este şi metoda de coagulare cu ioni de aluminiu care se obțin ca rezultat al hidrolizei sulfatului de aluminiu în soluții apoase. De aceea, în continuare a fost studiat procesul diminuării amestecului de coloranți şi dispersanți, coloranți şi emolienți şi coloranți şi fixatori. La prima etapă s-au studiat soluțiile model, care conțin amestec de colorant direct RD, activ RA sau PA cu substanțele auxiliare la tratarea lor cu coagulantul de aluminiu în funcție de valoarea pH-lui, concentrația ionilor de aluminiu, concentrația substanțelor auxiliare şi coloranților [23, 26].

Efectul maxim de coagulare a amestecului de colorant RD cu substanțele auxiliare la concentrația maximă a ionilor de aluminiu este de 98,1-99,1% pentru concentrația colorantului RD de 100 mg/L, de 98,5-99,4% pentru concentrația colorantului RD de 200 mg/L şi de 91,4-96,8% pentru concentrația RD de 300 mg/L. Concentrația remanentă a compușilor organici se încadrează în limitele normelor admisibile şi sistemele indicate se epurează eficient numai prin metoda de coagulare.

Destul de eficient se înlătură compușii organici (98,0-98,7%) din soluțiile care conțin amestec de colorant activ RA şi substanțele auxiliare, prin metoda de coagulare

la o concentraţie minimă de ioni de aluminiu de 2,16 mg/L.

Pentru sistemele care conţin amestec de colorant activ PA şi substanţe auxiliare, eficienţa coagulării depinde de natura şi concentraţia substanţelor auxiliare. Cu mărirea concentraţiei substanţelor auxiliare de la 20 la până 80 mg/L, efectul de coagulare se măreşte neesenţial (pentru substanţele hidrofile), iar pentru cele hidrofobe, efectul de coagulare se micşorează de la 84,17% până la 82,92%. În funcţie de natura substanţelor auxiliare, efectul de coagulare este mai mare pentru substanţele cu proprietăţi hidrofile (acid 2,2-dixidroximetil propionic, dietilenglicol) şi mai mic, pentru substanţele auxiliare cu proprietăţi hidrofobe (oxid de propilenă). Spre deosebire de sistemele, care conţin amestec de colorant direct RD sau activ RA cu substanţele auxiliare şi care au mase moleculare şi factorul de asociere mai mare (au efectul de coagulare cel mai mare), sistemele care conţin amestec de colorant activ PA cu masă moleculară şi factor de asociere mai mic în prezenţa aceleaşi substanţe auxiliare se coagulează cu un efect cu mult mai mic şi nu se epurează eficient nici prin combinarea metodelor de coagulare şi adsorbţie pe CA. Aceasta se explică prin formarea unor particule cu dimensiuni mai mari în cazul coloranţilor RD şi RA, care necesită concentraţii mai mici de ioni Al(III) şi care se coagulează mai eficient, decât în cazul sistemelor care conţin colorantul PA, care are masă moleculară mai mică şi factor de asociere mai mic. Astfel, aceasta duce la formarea unor particule mai mici (adică concentraţia particulelor asociate creşte într-un volum determinat) şi ele necesită o concentraţie mai mare de ioni Al(III), iar efectul de epurare se micşorează.

S-a stabilit că eficienţa coagulării depinde de valoarea pH-lui şi de concentraţia substanţelor auxiliare. Pentru concentraţia sumară a substanţelor auxiliare de 60 mg/L, efectul de coagulare este de 99% pe tot intervalul de pH (5,0-9,0) şi concentraţia remanentă se încadrează în limitele admisibile (CMA), iar pentru concentraţia sumară a substanţelor auxiliare de 180 mg/L, efectul optim de coagulare se obţine în intervalul de pH=5,0-5,5. Dar cu mărirea valorii pH-lui, efectul de coagulare se micşorează şi concentraţia remanentă a compuşilor organici se măreşte astfel depăşind limita admisibilă. Coagularea are loc în intervalul de pH unde se îndeplineşte condiţia de egalitate a sarcinilor electrice pentru particulele asociate şi a particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu.

La fel, s-a studiat procesul de coagulare în sisteme model, în compoziţia cărora se găsesc formaldehidă şi floculant cationic, *RD-AF* şi *RD-LSNa-DMPA-DEgl-AF* în funcţie de valoarea pH-lui. Conform rezultatelor experimentale, efectul de coagulare a amestecului de colorant RD cu aldehida formică este cel mai mare la valoarea pH-lui de 5,5, iar al amestecului de colorant RD cu substanţele auxiliare şi aldehidă formică este mai mare la valoarea pH-lui de 5,0, la care şi adsorbţia compuşilor remanenţi este maximă şi se încadrează în limitele admisibile.

Astfel, s-a determinat că eficienţa de coagulare se măreşte odată cu mărirea masei moleculare şi factorul de asociere a coloranţilor, dar se micşorează cu mărirea concentraţiei coloranţilor, substanţelor auxiliare şi etilenglicolului. În lipsa etilenglicolului sistemele se epurează numai prin metoda de coagulare, iar în prezenţa

etilenglicolului se epurează prin combinarea metodei de coagulare şi adsorbție. La mărirea concentrației compușilor organici, eficiența de coagulare se micșorează și crește doar la mărirea concentrației ionilor Al(III).

Sistemele model care conțin RD (cu concentrația de 100 și 200 mg/L) și aldehida formică în prezența substanțelor auxiliare, se epurează prin mărirea concentrației ionilor de aluminiu (2-4 ori) sau prin combinarea metodelor de coagulare şi adsorbție sau coagulare şi oxidare catalitică. La mărirea concentrației colorantului RD (300 și 400 mg/L) în prezența aldehidei formice și a substanțelor auxiliare, sistemul se epurează prin combinarea metodelor de coagulare şi oxidare.

Efectul de coagulare al amestecului de colorant RA cu aldehida formică şi substanțele auxiliare este mai mare decât a amestecului de colorant RD cu aceleași substanțe, iar soluțiile se epurează prin metoda de coagulare la concentrația colorantului RA de 100 și 200 mg/L, iar la concentrații mai mari ale colorantului (300 și 400 mg/L), efectul de coagulare este mai mic şi soluțiile se epurează prin combinarea metodei de coagulare, oxidare catalitică şi adsorbție pe CA.

1.3. Înlăturarea amestecului de coloranți direcți, activi și a substanțelor auxiliare prin combinarea metodelor de electroflotocoagulare, oxidare şi adsorbție pe CA

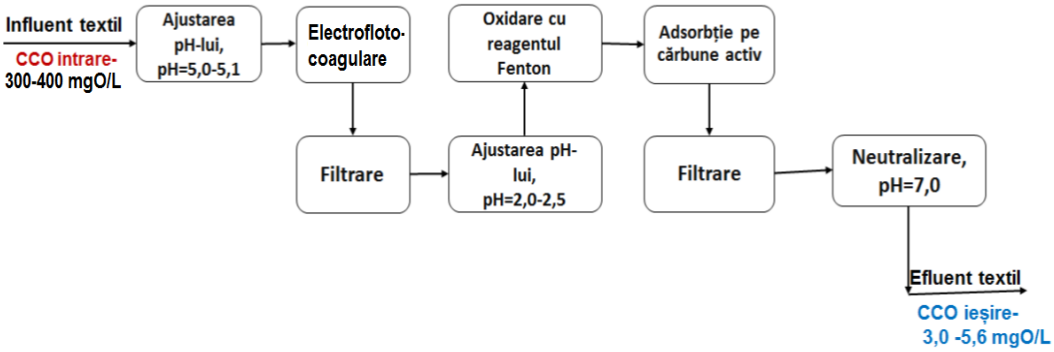
A fost studiat procesul diminuării concentrației amestecului de colorant direct RD, coloranți activi RA, PA și substanțe auxiliare (sarea de natriu a acidului lignosulfonic, acid 2,2-dixidroximetil propionic, dietilenglicol) din soluțiile model, la tratarea lor cu coagulantul de aluminiu şi electroflotarea complecșilor formați în funcție de timpul electroflotării, concentrația ionilor de aluminiu, concentrația substanțelor auxiliare şi a colorantului [22, 27].

Efectul înlăturării amestecului de colorant direct RD şi sarea de natriu a acidului lignosulfonic, crește cu mărirea concentrației ionilor de aluminiu, însă acest efect este mai mare (96,4%) la aceeași concentrație a ionilor de aluminiu comparativ cu PA. Aceasta se explică prin faptul, că particulele asociate de colorant direct RD şi dispersant au dimensiuni mai mari şi sunt coagulate şi electroflotate mai eficient, în comparație cu particulele de colorant activ PA şi dispersant, oxid de propilenă.

Efectul de înlăturare al coloranților RD, RA şi PA în amestec cu substanțele auxiliare prin metoda de electroflotocoagulare depinde şi de natura colorantului. Deoarece are loc formarea de particule asociate cu dimensiuni mai mari la mărirea concentrației colorantului RA, care are masa moleculară mai mare față de coloranții RD şi PA şi mărirea sarcinii acestor particule, care necesită o concentrație mai mare de ioni Al(III) pentru coagulare. Cu creșterea masei moleculare şi a factorului de asociere al moleculelor de colorant, efectul de electroflotocoagulare se mărește și soluțiile care conțin în amestec colorantul RD sau RA se epurează numai prin electroflotocoagulare (la concentrația colorantului de 100 mg/L), iar cu micșorarea masei moleculare şi a factorului de asociere (colorantul activ PA) efectul de electroflotocoagulare se micșorează şi soluțiile pot fi epurate numai prin combinarea metodelor de electroflotocoagulare şi adsorbție pe CA.

Pentru micşorarea cantităţii de coagulant şi a deşeurilor formate au fost efectuate cercetări experimentale pentru epurarea amestecului de colorant RD cu substanţele auxiliare în prezenţa etilenglicolului prin combinarea metodei de electroflotocoagulare şi adsorbţie pe cărbune activ. Astfel, s-a obţinut o micşorare a concentraţiei ionilor de aluminiu de 5-10 ori.

Odată cu majorarea concentraţiei colorantului se măresc dimensiunile particulelor asociate de colorant cu substanţele auxiliare, care îşi modifică atât sarcina electrică a acestor particule, cât şi proprietăţile hidrofile şi aceasta duce la creşterea concentraţiei remanente după procesul de electroflotocoagulare şi la mărirea, în consecinţă, a compuşilor degradaţi, care deja nu pot să fie adsorbiţi pe CA până la normele admisibile.



Schema tehnologică de epurare a sistemelor model care conţin coloranţi textili, substanţe auxiliare şi etilenglicol

Combinarea procesului de electroflotare cu cel de coagulare – electrofloto-coagulare, este o metodă fizico-chimică aplicată, la fel, la prima etapă de epurare. Sistemele *RD-AF, RA-AF, RA-LSNa-DMPA-Degl-AF* şi *RD-LSNa-DMPA-DEgl-AF* au fost supuse procesului de electroflotocoagulare. Astfel, combinarea metodelor de electroflotocoagulare şi oxidare catalitică cu peroxidul de hidrogen cu concentraţia de 3,0 mM şi în prezenţa catalizatorului (Fe^{2+}=0,3 mM) intensifică procesul. În acelaşi timp, concentraţia ionilor de aluminiu necesară pentru neutralizarea şi flocularea particulelor formate de colorant cu substanţele auxiliare şi aldehida formică se micşorează de 2-3 ori, iar acesta duce la intensificarea procesului de epurare cu un consum mai mic de coagulant. Ca rezultat al oxidării catalitice al compuşilor organici remanenţi se formează compuşi organici cu mase moleculare mai mici, care pot fi înlăturaţi prin procesul de adsorbţie pe CA până la CMA.

2. PROCESE DE OXIDARE AVANSATĂ LA MINERALIZAREA ANTIBIOTICELOR

Contaminanţii emergenţi (CE) nu se supun degradării în staţiile de epurare (decât în proporţie de 10-20 %), deoarece sunt toxici pentru microorganism. Ajunşi in cursurile de apă, persistă până la mari distanţe de locurile de deversare, prezentând pericol de toxicitate pentru sanătatea populaţiei. Rezistenţa antibioticelor la bacteriile

patogene reprezintă o mare problemă de sănătate publică în R. Moldova. Mai mult ca atât, medicamentele *in vivo* se pot nitroza și forma substanțe cancerigene (N-nitrozamine), pot dezvolta genotoxicitate și perturbare endocrină. Din cauza lipsei actuale a informațiilor privind comportamentul contaminanților emergenți și a mecanismelor lor de transformare este necesar de studiat cinetica și mecanismele de degradare avansată a acestor contaminanți emergenți pentru a realiza o mineralizare mai rapidă si mai completă în scopul diminuării toxicității [28,29,31,33].

Procesele POA prezintă interes științific deoarece au un potențial mare de transformare a majorității compușilor farmaceutici organici în compuși cu masă moleculară mai mică. În aceste procese se generează specii reactive de oxigen, în principal, radicali hidroxil (OH), care sunt agenți puternici de oxidare (E=2,8 V) și foarte reactivi (timpul de înjumătățire~1 ns). Acești radicali hidroxil, fiind particule care au deficit de electroni reacționează cu grupele compușilor organici bogate în electroni formând adesea contaminanți mai puțin nocivi decât compusul inițial. Mai mult, mineralizarea completă a compușilor farmaceutici (CF) până la CO_2, H_2O și compuși anorganici poate fi realizată și fără transferul de fază al poluanților.

Prezența compușilor farmaceutici în apele uzate prezintă adevărate pericole pentru mediul înconjurător. Astfel, conform studiilor de specialitate se constată apariția unei noi clase de contaminanți emergenți numiți micropoluanți sau compuși farmaceutici. În natură, CF se găsesc în concentrații foarte mici (de la µg/L până la ng/L), însă influența lor asupra mediului ambiant și sănătății umane este puțin studiată. Antibioticele, sunt utilizate atât în medicina umană, cât și în cea veterinară, în consecință, CF sunt identificați în apele subterane, cele de suprafață, în sol etc. Acumularea acestor contaminanți în mediul ambiant duce la apariția agenților patogeni mult mai rezistenți, provocând un impact incomensurabil asupra sănătății umane și a ecosistemelor. Prin urmare, studiul proceselor de îndepărtare a CF din apele reziduale este important și a sporit interesul cercetătorilor din acest domeniu.

Conform literaturii [28-33], procesul foto-Fenton (Ec. 1-6) este simplu din punct de vedere tehnic și extrem de eficient pentru oxidarea, în special, a antibioticelor din apele uzate. În plus, iaradierea cu raze UV accelerează generarea de radicali $OH^{\cdot}$, reducând astfel consumul de H_2O_2 în comparație cu procesul tradițional Fenton. Sistemul foto-Fenton implică în primul rând reacția dintre ionii Fe^{2+} cu peroxidul de hidrogen (Ec. 1). Apoi, ionii Fe^{3+}, produși inițial, formează complecși aqua ferici (de exemplu, $[Fe(OH)]^{2+}$), care absorb lumina între 290 și 410 nm și pot fi reduși în mediul acid prin acțiunea razelor UV, generându-se suplimentar radicali hidroxil (Ec. 3) și ioni Fe^{2+}, iar prin fotoliza peroxidului de hidrogen (Ec. 4) concentrația lor crește.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + HO^{-} \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)]^{2+} + H^{+} \quad (2)$$

$$Fe(OH)]^{2+} + hv_{(UV\ 254\ nm)} \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\cdot},\ (\lambda<580\ nm) \quad (3)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\ HO^{\cdot},\ (\lambda<310\ nm) \quad (4)$$

$$HO^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \quad (5)$$

Procedeul de oxidare cu regentul foto-Fenton este o metodă convenabilă de

laborator, însă este foarte importantă optimizarea condițiilor operaționale pentru obținerea unui rezultat cu eficiență înaltă. Fotocataliza eterogenă este, la fel, o metodă eficientă de degradare și mineralizare a antibioticelor. Mecanismele de interacțiune a compușilor organici cu oxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate. Procesul de fotocataliză este determinat de iradierea catalizatorului cu raze UV-VIS, iar ca răspuns la absorbția acestor radiații se pot forma diferite particule oxidative. Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în oxidarea și mineralizarea AMX, însă asigură condițiile necesare pentru formarea oxidanților, conform ecuațiilor 6-9:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + e_{cb}^- + TiO_2 + h^+_{vb} \quad (6)$$

$$TiO_2 + e_{cb}^- + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + OH^- + HO^{\cdot} \quad (7)$$

$$TiO_2 + h^+_{vb} + OH^-_s \rightarrow TiO_2 + OH^* \quad (8)$$

$$TiO_2 + h^+_{vb} + H_2O \rightarrow TiO_2 + OH^* + H^+ \quad (9)$$

Conform referințelor bibliografice, s-a ajuns la concluzia că fotocataliza omogenă și eterogenă sunt metode potențiale pentru degradarea CF în condiții optime la concentrații mici de poluant, dar acest proces trebuie adaptat la concentrații reale de substrat. Astfel, prezentul studiu are ca scop principal optimizarea parametrilor de fotooxidare catalitică a amoxicilinei si cefalexinei la concentrații reale cu utilizarea reagentului Fenton, foto-Fenton și dioxidul de titan în lipsa și prezența peroxidului de hidrogen.

2.1. Mineralizarea amoxocilinei în sistemul AMX/H_2O_2/Fe^{2+}

Valoarea pH-ului ifluențează generarea radicalilor hidroxil și în consecință, eficiența oxidării. În acest studiu, au fost testate valori ale pH-ului în intervalul de la 2,9 până la 6,5. La pH <2,0 există o inhibiție în formarea radicalilor hidroxil, iar la valori mai mari de 4,0 are loc precipitarea hidroxizilor de fier, inhibând atât regenerarea speciei active de Fe^{2+}, cât și formarea radicalilor OH. Prin urmare, substratul din sistemele model studiate se oxidează eficient la valoarea pH-lui cuprinsă între 2,2-2,5 [28,31].

Concentrația peroxidului de hidrogen este un alt parametru care influențează procesul Fenton. S-a demonstrat că în intervalul testat degradarea amoxicilinei a fost ușor îmbunătățită atunci când concentrația de H_2O_2 a crescut de la 1,0 până la 3,0 mM, iar pentru concentrații mai mari de H_2O_2, viteza de oxidare rămâne practic neschimbată. Creșterea concentrației de peroxide de hidrogen promovează un efect inhibitor prin eliminarea radicalilor hidroxil și formarea unui alt radical ($HO_2^{\bullet}$), care are un potențial de oxidare considerabil mai mic decât radicalul OH.

Performanța de oxidare a AMX s-a evaluat prin valorile CCO și C_{AMX} la variația concentrației de catalizator Fe^{2+} în intervalul 0,01-0,30 mM. La concentrații mici de catalizator, valorile CCO sunt ridicate și ating CMA doar la 1800 s și 0,05 mM ioni de Fe^{2+}. Însă, la mărirea, în continuare, a concentrației ionilor Fe^{2+}, valorile CCO se micșorează de 1,5-2,0 și gradul de oxidare și mineralizare se mărește neesențial în timp. S-a constatat că pe măsură ce concentrația inițială de amoxicilină a crescut de la 100 la 300 mg/L, eficiența eliminării a crescut de la 83 până la 94% timp de 100 min.

Rezultatele cercetărilor relevă faptul că mărirea concentrației de amoxicilină necesită doze mai mari de peroxid de hidrogen și ioni de Fe^{2+} în vederea obținerii unei eficiențe înalte de oxidare/mineralizare.

2.2. Mineralizarea amoxocilinei în sistemul UV/TiO_2/H_2O_2

Ca rezultat al cercetărilor de laborator s-a constatat că amoxicilina se oxidează eficient în prezența peroxidului de hidrogen (34 mg/L), dioxidului de titan (100 mg/L) la iradierea cu raze UV (λ=254 nm) în intervalul de pH 3,5-4,0. Degradarea AMX ajunge până la 50% timp de 600 s, iar cu mărirea timpului de reacție sau a valorii pH-lui, efectul de degradare se micșorează, ceea ce indică despre faptul că catalizatorul se inactivează în aceste condiții [29].

Influența pH-lui asupra degradării antibioticelor poate fi explicată luându-se în considerare proprietățile atât ale catalizatorului, cât și ale AMX. Pe măsură ce pH-ul crește, sarcina totală de suprafață a TiO_2 se schimbă de la sarcina pozitivă (pKa1=2,6) la negativă (pKa2=9,0), punctul de încărcare zero fiind la pH-ul de 6,4. La fel, și pentru speciile ionice ale antibioticului: în mediul puternic acid predomină sarcinile pozitive, iar în mediul alcalin AMX este încărcată negativ. Când pH-ul soluției este acid (pH <3,0), atât TiO_2, cât și AMX sunt încărcate pozitiv și adsorbția AMX pe suprafața TiO_2 este redusă.

Pentru a studia efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării AMX, concentrația TiO_2 a fost variată în intervalul 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 și 0,5 g/L la pH optim de 3,8, iar restul parametrilor s-au păstrat constanți. Creșterea suplimentară a concentrației TiO_2 peste 0,3 g/L nu a produs o îmbunătățire semnificativă a procesului de degradare și oxidare/mineralizare a antibioticului AMX, deoarece a crescut turbiditatea mediului de reacție. Prezența oxidantului H_2O_2 în timpul procesului de oxidare fotocatalitică contribuie la creșterea formării de radicali OH, astfel mărește rata de degradare și de oxidare/mineralizare.

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH + O_2 \qquad (10)$$

S-au efectuat o serie de cercetări experimentale prin modificarea concentrației inițiale de oxidant în intervalul 27,0-102,0 mg/L. Din curbele cinetice de degradare fotochimică a AMX s-a constatat că la concentrația de 102,0 mg/L constanta de viteză este cea mai mare, 0,0019 s^{-1}, însă nu cu mult mai mare decât la concentrația de 68,0 mg/L (0,0014 s^{-1}). Liniaritatea graficelor $\ln C/C_0$ în funcție de timp sugerează că degradarea fotocatalitică a antibioticului urmează aproximativ o reacție de ordinul pseudo întâi.

S-a determinat că la o concentrație mai mare de amoxicilină (300 mg/L), viteza de reacție se dublează și este de $11{,}68 \cdot 10^{-6}$ M/s față de viteza de reacție pentru concentrația AMX de 200 mg/L ($5{,}710^{-6}$ M/s). Deși, epurarea are loc până la 97,0%, concentrația compușilor remanenți este de 11,9-12,5 mgO/L, ceea ce indică despre prezența unor compuși organici stabili care sunt greu oxidabili în condițiile de mai sus.

Prin urmare, degradarea amoxicilinei prin POAs în vederea scindării inelului β-lactamic și transformarea substratului în compuși mai simpli, depinde de concentrația

peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, de temperatură, timpul de reacție și valoarea pH-lui. S-au optimizat condițiile pentru oxidarea AMX cu TiO_2/H_2O_2 și s-a constatat că valoarea optimă a pH-lui este de 3,8, iar ca rezultat al reacțiilor fotocatalitice are loc mineralizarea compușilor organici până la CO_2 și H_2O. S-a stabilit că atât viteza de oxidare, cât și performanța de degradare se mărește odată cu creșterea timpului de iradiere, atunci când concentrația oxidului de titan este de 200 mg/L la lungimea de undă de 254 nm. La fel, s-a determinat că dependența vitezei de oxidare în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen trece printr-un maximum la raportul dintre oxidant (H_2O_2) și antibiotic (AMX) de 3:1 și aceasta duce la mărirea vitezei de oxidare de 2,0-2,5 ori atunci când se mărește concentrația antibioticului în sistemele analizate [29].

2.3. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic

În scopul optimizării procesului de oxidare a CLX cu reagentul foto-Fenton la iradiere cu raze UV, concentrația de lucru a soluției de antibiotic a fost de 50 mg/L. Această concentrație inițială a fost aleasă în baza valorilor reale, determinate în apele uzate industriale farmaceutice [33].

Performanța foto-oxidării sistemului model ce conține CLX depinde semnificativ de parametrii fizico-chimici ai mediul de desfășurare a reacției foto-Fenton. Valoarea pH-lui influențează asupra structurii poluantului, vitezei reacției de oxidare, precum și asupra producerii radicalilor OH. În sistem se formează diferite specii de ioni de fier, care sunt principalii componenți responsabili de descompunerea peroxidului de hidrogen și generarea radicalilor OH.

Alegerea intervalului de pH a fost realizată în conformitate cu valorile pKa a cefalexinei. La pH < 2,0 (k=0,0161 s^{-1}) scade stabilitatea H_2O_2 datorită formării ionilor de hidroxoniu (H_3O^+), ceea ce duce la reducerea reactivității sale cu ionii Fe^{2+}. La fel, în aceste condiții, cantitatea ionilor de Fe^{3+} scade, formându-se ioni H^+ care inhibă formarea radicalilor OH. Creșterea pH-ului peste 4,0 inhibă atât regenerarea speciei active de ioni Fe^{2+}, cât și formarea radicalilor hidroxil $^{\cdot}OH$, astfel constanta de viteză k este de 0,0109 s^{-1}. Creșterea constantei de viteză odată cu micșorarea valorilor pH se explică reieșind din structură moleculară a CLX, care are tendința de a interacționa cu protonii de hidrogen. Prin urmare, la pH puternic acid, crește concentrația protonilor de hidrogen în mediul de reacție, iar prin absorbția lor se modifică structura CLX care are tendința de a interacționa cu ionul pozitiv și, prin urmare, când pH-ul este micșorat sarcina pozitivă a mediului de reacție crește, iar CLX este modificată și se oxidează cu o consntantă de viteză k de 0,0165 s^{-1}.

La oxidarea CLX s-a obținut o performanță de 88% în mediul acid (la pH de 2,0-2,5), iar odată cu mărirea valorilor de pH eficiența scade neesențial (83%). Scăderea concentrației CLX se datorează, pe de-o parte, reacției de hidroliză și dimerizare (prin atac nucleofil al grupei amino din lanțul lateral asupra grupei carbonil β-lactamice) cu formarea de produși intermediari, iar pe de altă parte depinde de cantitatea de radicali hidroxil. Concentrațiile peroxidului de hidrogen și a ionilor Fe^{2+} sunt parametri importanți pentru performanța de degradare în sistemul ce conține CLX, deoarece acești

factori influențează, în mod direct viteza de reacție.

În acest scop s-a studiat influența diferitor concentrații de H_2O_2 în intervalul de 0-34,0 mg/L asupra degradării CLX. La interacțiunea ionilor Fe^{2+} cu H_2O_2 și iradiere cu raze UV (sursă suplimentară de radicali $^{\cdot}OH$) are loc producerea radicalilor OH care se caracterizează printr-o constantă de viteză înaltă (k=53-76 s^{-1}). Din acest motiv, după etapa inițială, producția de radicali se reduce (Ec. 5), în plus, radicalul hidroperoxil generat ($HOO^{\cdot}$, E=1,46 V) este un agent oxidant mai slab decât radicalul OH (E=2,8 V). În consecință, degradarea antibioticelor este practic stopată în primele 10 min. Însă, razele UV accelerează regenerarea ionilor Fe^{2+} și crește cantitatea de radicali OH disponibilă pentru degradarea CLX, astfel rezultând performanțe înalte.

Prin urmare, eficiența îndepărtării CLX după valorile CCO este de 78% în lipsa catalizatorului și crește până la 86% pentru 28 mg/L ioni Fe^{2+} și 3,4 mg/L peroxid de hidrogen. Eficiența eliminării CLX prin aplicarea procesului foto-Fenton este de 78,0%.

S-a investigat efectul de îndepărtare și gradul de oxidare/mineralizare în intervalul de concentrații de la 50, 100 și 200 mg/L pentru sistemul *CLX/H_2O_2/Fe^{2+}*/UV. Astfel, conform rezultatelor experimentale s-a calculat viteza și constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a CLX. S-a stabilit că pe măsură ce concentrația CLX se mărește de la 50 până la 200 mg/L, constantele de viteză a proceselor se micșorează: $k_1 > k_2 > k_3$ (0,0165, 0,007 și 0,003 s^{-1}), astfel micșorând performanța de degradare de la 50 la 35%. S-a stabilit că valorile CCO nu se încadrează în concentrația limită admisibilă (CMA=6-8 mgO/L). Astfel, compușii remanenți necesită un tratament suplimentar, de ex. adsorbția pe cărbune activ [33].

2.4. Oxidarea fotocatalitică eterogenă a cefalexinei în sistemele: CLX/TiO_2/UV, CLX/TiO_2/UV/H_2O_2, CLX/TiO_2/ZrO_2/UV, CLX/TiO_2/ ZrO_2/UV/H_2O_2

Degradarea cefalexinei prin oxidare eterogenă s-a realizat la pH de 3,8 unități (care a fost stabilit experimental ca pH optim), concentrațiile CLX de 50 mg/L și a H_2O_2 de 3,4 mg/L și la iradierea cu raze UV, utilizând modelul cinetic de ordin pseudoîntâi. Conform cercetărilor, s-a stabilit că procesele eterogene au eficiență ridicată la iradiere cu raze monocromatice de tip UV-A (365 nm) deoarece semiconductorul dioxidul de titan nu poate fi activat decât de lumină cu lungimea de undă ≤ 390 nm.

Pentru a determina efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării CLX, s-au testat 3 valori: 25, 50 și 100 mg/L pentru sistemul CLX/TiO_2/UV. S-a determinat că la concentrația de 50 mg/L s-a degradat 65% de CLX, iar mineralizarea a atins 90% în prezența a 25 mg/L TiO_2. Creșterea suplimentară a concentrației de TiO_2 nu a produs o îmbunătățire semnificativă a procesului de degradare și oxidare/mineralizare. Acest lucru poate fi atribuit reducerii pătrunderii luminii în sistem, creșterii dispersiei razelor UV, aglomerării și sedimentării la o concentrație mai mare de catalizator. Prin urmare, optimizarea dozei de TiO_2 este importantă deoarece reduce costul TiO_2 implicat în degradarea fotocatalitică a CLX. Constantele de viteză (k) obținute în funcție de doza de catalizator (25, 50 și 100 mg/L) timp de 30 min au

fost de 0,0166, 0,0111 și 0,0055 s^{-1} corespunzător, cu o performanță de mineralizare de 65, 66 și 67%. Prezența H_2O_2 a condus la scăderea eficienței de degradare/mineralizare de la 66 până la 61% pentru degradare și de la 82 la 76% pentru mineralizare. Procesul s-a realizat cu o viteză de reacție de $1,46 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$, o constantă de viteza k=0,0160 s^{-1} și timpul de înjumătățire de 43 s.

Ca rezultat al cercetărilor s-a determinat că atât viteza de oxidare, cât si performanța de degradare/mineralizare depind de concentrația inițială a CLX. Astfel, la oxidarea CLX/TiO_2/UV cu concentrația CLX de 50, 100 și 200 mg/L rezultă o degradare de 66, 63 și 60% cu o viteza de reacție de 1,45, 2,95 și, respectiv $5,28 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$ și cu constante de viteză k=0,0166, 0,0171 și 0,0249 s^{-1}.

Pentru mărirea activității foto-catalitice a TiO_2 se aplică metoda de dopare cu diferite metale de tranziție cum ar fi: Pt^+, Li^+, Zr^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+ etc. Aceasta favorizează formarea radicalilor OH fie prin modificarea proprietăților la suprafața catalizatorului, fie prin crearea unor site active, prezentate de defectele din structura catalizatorului, favorizând astfel reacțiile la suprafață prin adsorbția lor selectivă.

Astfel, a fost studiată degradarea CLX prin oxidarea cu dioxid de titan în amestec cu dioxid de zirconiu CLX/TiO_2/ZrO_2/UV, CLX/TiO_2/ZrO_2/UV/H_2O_2. Concentrația CLX a fost 50 mg/L, TiO_2-25 mg/L și s-a testat 2 concentrații de ZrO_2 (25 și 50 mg/L) la pH=3,8. Ca rezultat al cercetărilor, s-a constatat că prezența metalului de tranziție nu schimbă performanța de degradare, rezultând o constantă de viteză de 0,0165 s^{-1}. Prezența peroxidului de hidrogen, la fel, nu a schimbat rata de înlăturare. Însă, mineralizarea soluției de CLX se mărește cu 5% comparativ cu sistemele care au doar fotocatalizator *CLX/TiO_2/UV, CLX/TiO_2/UV/H_2O_2.*

Rezultatele acestui studiu, precum și datele din literatura de specialitate indică o eficiență ridicată a metodelor fotocatalitice în degradarea oxidativă a poluanților organici în mediile acvatice. Rezultatele experimentale relevă că procesul de îndepărtare a CLX ar putea fi descris prin reacție pseudocinetică de ordinul 1. Conform literaturii de specialitate, ca rezultat al degradării se reduce activitatea antibacteriană prin acțiunea radicalilor hidroxil la nucleul penicilinei, scade toxicitatea și se formează doi stereoizomeri ai acidului penicilinoic [28,29,31-33].

3. PROCESE DE OXIDARE AVANSATĂ LA MINERALIZAREA SURFACTANȚILOR

Riscul de poluare a mediului cu surfactanți este destul de semnificativ, iar pentru a preveni contaminarea apei și a solului, a fost studiat procesul de oxidare a agentului tensioactiv cationic Bromură de Cetiltrimetil Amoniu (CTAB) prin foto-degradarea în sisteme model *UV/TiO_2/H_2O_2* și *UV/Fe^{2+}/H_2O_2* (foto-Fenton) și s-au evaluat parametrii care influențează eficacitatea foto-degradării.

Concentrația remanentă a surfactantului cationic a fost determinată prin spectrofotometria UV/VIS, utilizând albastru de metilen și cloroform pentru extragerea complexului format [30,32].

3.1. Legitățile cinetice de transformare a CTAB (surfactant cationic) în procesele de oxidare/mineralizare catalitică și fotocatalitică

Rezultatele cercetărilor experimentale au arătat că concentrația CTAB poate fi micșorată prin foto-degradare și mineralizare în sistemul CTAB/Fe^{2+}/H_2O_2/UV. Parametrii operaționali care afectează în mod direct eficiența procesului sunt: timpul de oxidare, pH-ul, concentrațiile Fe^{2+}, H_2O_2 și lungimea de undă [30].

Inițial, 20 mg/L CTAB a fost supus foto-oxidării la diferite concentrații de Fe^{2+} timp de 30 min. Din curbele cinetice de consum a CTAB s-a constatat că timpul optim a procesului de fotodegradare și mineralizării este de 20 min la valoarea pH-ului de 2,5, iar concentrația remanentă a CTAB este de 9 mg/L și se mărește până la 14 mg/L la pH-ul 4,0. Aceasta se explică prin modificarea mecanismelor de reacție care au loc la diferite valori ale pH-lui. Astfel, la pH-ul 2,5 sunt favorizate reacțiile de formare a radicalilor hidroxil, ce posedă putere mare de oxidare, în timp ce la pH-ul 4 sunt favorizate reacțiile de formare ale altor specii, cu activitate redusă în degradarea surfactantului cationic sau exista posibilitatea apariției unor specii ce întrerup procesul de foto-oxidare.

Influența concentrației Fe^{2+} a fost studiată în intervalul 0,3-1,0 mM. Studiile experimentale au fost efectuate la pH 2,5 pentru evitarea formării suspensiilor de hidroxid feric insolubil, care este o barieră în absorbția fotonilor de către agentul oxidant, ceea ce determină scăderea randamentelor de generare a radicalilor activi hidroxil, dar și influențează asupra determinării concentrației remanente de surfactant cationic CTAB. S-a determinat că în prezența unei concentrații optime de 1,0 mM de catalizator (Fe^{2+}) și 1,0 mM peroxid de hidrogen, procesul de foto-oxidarea se realizează cu cea mai mare viteză de reacție (de ordinul $4{,}06 \cdot 10^{-4}$ M/s), iar concentrația remanentă a surfactantului este de 9,9 mg/L. La fel, concentrația lui scade până la 45,5% și respectiv, 68% odată cu micșorarea concentrației CTAB de la 30 până la 15 mg/L.

La o micșorare a concentrației ionilor Fe^{2+} sub 1,0 mM, procesul, de degradare și mineralizare încetinește și, respectiv, scade și viteza de reacție. La fel, procesul încetinește și la mărirea ionilor Fe^{2+} peste 1,0 mM, În acest caz procesul de descompunere a apei oxigenate ($H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO\cdot$) poate fi inhibat de creșterea concentrației ionilor Fe^{3+} care, la rândul său, poate reacționa cu apa oxigenată, conform ecuațiilor (11-15):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + Fe\text{-}OOH^{2+} \quad (11)$$

$$Fe\text{-}OOH^{2+} \rightarrow HO_2 + Fe^{2+} \quad (12)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\cdot \quad (13)$$

$$Fe^{2+} + HO_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad (14)$$

$$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2 \quad (15)$$

Pe parcursul investigațiilor experimentale s-au efectuat studii ale procesului de oxidare a CTAB în funcție de lungimea de undă (λ=254 nm, 365 nm) și concentrația inițială a CTAB. S-a stabilit că viteza de reacție nu se schimbă esențial în procesul de foto-oxidare a surfactantului CTAB la variația intensității razelor UV, dar depinde esențial de concentrația CTAB. S-a constatat că cu cât este mai mică concentrația

inițială a poluantului CTAB în sistemul model, cu atât efectul de mineralizare este mai mare și atinge 68%.

3.2. Oxidarea CTAB în sistemul UV/TiO_2/H_2O_2

Ca rezultat al cercetărilor s-a constatat că concentrația inițială a CTAB (20 mg/L) poate fi micșorată prin aplicarea procesului de foto-oxidare eterogenă *UV/TiO_2/H_2O_2*. Astfel, a fost studiată dependența eficacității fotodegradării CTAB în funcție de diferiți parametri fizico-chimici. Timpul optim de oxidare foto-catalitică s-a dovedit a fi de 20 min, deoarece cu creșterea timpului concentrația remanentă a CTAB nu se schimbă esențial. S-a constatat că creșterea pH-ului de la 2,5 până la 4,0 a dus la scăderea concentrației de la 13,5 la 12 mg/L de CTAB cu o viteză de reacție de $3{,}15 \cdot 10^{-4}$ M/s, iar la pH<2,5 procesul a decurs mai lent (CTAB=14,0 mg/L și W=$3{,}25 \cdot 10^{-4}$ M/s). Acest fapt se poate explica prin disponibilitatea unui număr mare de ioni de hidrogen, care reacționează cu H_2O_2 pentru a forma ionul de peroxon ($H_3O_2^+$) (Ec. 16) care este mai puțin activ pentru a forma radicali OH și astfel s-ar putea obține concentrații mai mici de radicali OH.

$$H_2O_2 + H^+ \rightarrow H_3O_2^+ \quad (16)$$

În plus, la un pH scăzut, TiO_2 se poate transforma în TiOH, care ar putea fi deasemenea protonat de ionii de hidrogen (Ec. 17), astfel ar putea reduce formarea radicalilor OH. Din aceste considerente se realizează o foto-degradare mai puțin eficientă la valori de pH sub 2,0.

$$TiOH + H^+ \rightarrow TiOH_2^+ \quad (17)$$

Foto-oxidarea surfactantului CTAB este indusă de atacul radicalilor OH proveniți din fotoliza H_2O, H_2O_2 și TiO_2 în timpul expunerii la lumina UV. Interacțiunea CTAB cu radicalii OH este reprezentată de Ec. 18.

$$OH^* + [(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3]Br^- \rightarrow NH_4 + H_2O + \text{compuși anorganici} \quad (18)$$

Viteza de degradare și mineralizare este determinată de concentrația radicalilor OH formați pe suprafața catalizatorului şi de probabilitatea ca radicalii OH să interacționeze cu moleculele de surfactant. S-a stabilit că în sistemul UV/Fe^{2+}/H_2O_2 (foto-Fenton) viteza de oxidare a CTAB este mai înaltă comparativ cu sistemul UV/TiO_2/H_2O_2, respectiv și gradul de mineralizare este mai înalt.

3.3. Legitățile cinetice de transformare a 2-EHS (surfactant anionic) în procesele de oxidare/mineralizare catalitică și fotocatalitică

Rezultatele obținute în urma cercetărilor experimentale au arătat că concentrația surfactantului anionic 2-EHS poate fi micșorată prin oxidarea catalitică și foto-catalitică în sistemele: Fe^{2+}/H_2O_2, UV/Fe^{2+}/ H_2O_2 și UV/TiO_2/H_2O_2 [32].

Inițial a fost cercetat efectul pH-lui în intervalul 2,0-5,0 și s-a constatat că oxidarea catalitică a 2-EHS cu reagentul Fenton decurge cu cea mai înaltă viteză inițială de reacție (W=$28{,}25 \cdot 10^{-7}$ M/s) la pH-ul 2,5, datorită faptului că anume la acest pH în sistemele Fenton se generează cea mai înaltă concentrație de radicali OH pentru degradarea poluantului.

Influența concentrației peroxidului de hidrogen s-a studiat în intervalul cuprins între (0,1-3,0 mM). Conform rezultatelor experimentale s-a stabilit că odată cu mărirea concentrație de H_2O_2 până la anumit nivel (H_2O_2=0,3 mM) procesul de oxidare în sistemul Fe^{2+}/H_2O_2 decurge cu o viteză inițială de reacție W=28,11$\cdot 10^{-7}$ M/s și cu o eficiență de aproximativ 80%. Dar cu crește concentrația peroxidului de hidrogen în continuare, procesul de oxidare încetinește, respectiv, la concentrația de H_2O_2=3,0 mM viteza de reacție este mai joasă (W=27,5$\cdot 10^{-7}$ M/s).

Gradul de oxidare/mineralizare a surfactanților anionici depinde, la fel, de concentrația ionilor Fe^{2+}. În consecință, a fost evaluată influența concentrației de Fe^{2+} în intervalul (0,1-1,0 mM). Ca urmare a investigațiilor experimentale s-a constatat că creșterea concentrației ionilor Fe^{2+} până la 1,0 mM, duce la creșterea vitezei inițiale de reacție a procesului de oxidare a 2-EHS (W=30,5$\cdot 10^{-7}$ M/s) și are un grad de oxidare/mineralizare aproximativ de 85%.

Influența concentrației inițiale de 2-EHS asupra eficienței eliminării acestui surfactant a fost studiată prin variația concentrațiilor acestuia de la 20 până la 50 mg/L. S-a stabilit că concentrația inițială a surfactantului are un efect considerabil asupra vitezei de reacție în procesul de oxidare: cu cât concentrația 2-EHS este mai mare (2-EHS=50 mg/L) cu atât viteza de reacție este mai mare (W=22,76$\cdot 10^{-7}$ M/s), comparativ cu viteza de reacție (W=12,20$\cdot 10^{-7}$ M/s) în sistemul model ce conține 20 mg/L de surfactant 2-EHS.

3.4. Oxidarea/mineralizarea foto-catalitică a 2-EHS în sistemul UV/Fe^{2+}/ H_2O_2

Influența Fe^{2+} a fost studiată în intervalul 0,3-1,3 mM la o concentrație a 2-EHS=50 mg/L. Rezultatele obținute evidențiază că în intervalul concentrațiilor 0,8-1,0 mM Fe^{2+}, procesul de foto-oxidare se produce cu cea mai înaltă viteză de reacție (W=(28,12-30,37)$\cdot 10^{-7}$ M/s), respectiv, cu o eficiență de 80-88% [32].

La variația concentrației H_2O_2 în intervalul concentrațiilor (0,1-3,0 mM), eficiența procesului foto-Fenton în degradarea surfactantului anionic 2-EHS crește odată cu creșterea cantității de radicali HO, generată prin descompunerea fotocatalitică a H_2O_2. Concentrația de H_2O_2 poate fi considerată ca un parametru important, de rând cu concentrația de Fe^{2+}, care induce producerea de radicali hidroxil în timpul degradării prin UV/H_2O_2/Fe^{2+}.

Creșterea concentrației inițiale de H_2O_2 până la 0,3 mM îmbunătățește procesul de oxidare, rezultând o creștere a vitezei de reacție, respectiv, și scăderea concentrației remanente de 2-EHS, până la atingerea unui grad de mineralizare maxim de 80%. Pentru concentrații de H_2O_2 peste 0,3 mM, nu există o creștere semnificativă a gradului de mineralizare. În concluzie se poate de menționat că creșterea concentrației de H_2O_2 până la un anumit nivel ar putea spori concentrația de radicali OH, care au promovat o degradare mai eficientă. Eficacitatea oxidării agentului tensioactiv odată cu creșterea în continuare a concentrației de H_2O_2 începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces ar putea reacționa cu radicalii OH care au fost prezenți pentru a forma apă și oxigen (Ec. 19-20).

$$H_2O_2 + OH \rightarrow HOO^{\bullet} + H_2O \quad (19)$$

$$HOO^{\bullet} + OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad (20)$$

Ca rezultat s-au stabilit condițiile optime de degradare ale surfactantului anionic 2-EHS prin aplicarea metodei de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton, obținând o eficiență de până la 95%. În baza rezultatelor experimentale s-a stabilit că cea mai optimă concentrație, respectiv și cea mai înaltă viteză de reacție ($W=28,16 \cdot 10^{-7}$ M/s) s-a obținut la concentrația de H_2O_2 de 0,3 mM. S-a determinat că concentrația surfactantului are un efect vizibil asupra vitezei de reacție în procesul de oxidare: cu cât concentrația 2-EHS este mai mare în sistemul model (2-EHS=50 mg/L) cu atât viteza de reacție este mai mare ($W=22,64 \cdot 10^{-7}$ M/s), comparativ cu viteza de reacție ($W=12,63 \cdot 10^{-7}$ M/s) în sistemul model ce conține [2-EHS] =20 mg/L.

3.5. Oxidarea/mineralizarea foto-catalitică a 2-EHS în sistemul UV/TiO_2/H_2O_2

Studiul efectului pH-lui asupra eficienței oxidării foto-catalitice a 2-EHS cu concentrația de 20 mg/L au fost realizate la valori ale pH-lui în intervalul 2,5-5,5. Eficiența maximă de fotodegradare și mineralizare a 2-EHS în prezența pulberii de TiO_2 a fost la pH-ul 5,2 și s-a obținut o viteză de reacție $W=1,30 \cdot 10^{-7}$ M/s. La micșorarea pH-lui în sistemul model se generează o concentrație mai mică de radicali OH, respectiv procesul are loc cu o viteză de reacție mai scăzută $W=0,88 \cdot 10^{-7}$ M/s.

Fotodegradarea și mineralizarea surfactantului 2-EHS în funcție de concentrațiile de TiO_2 s-a efectuat în intervalul $(0,5\text{-}4,0) \cdot 10^{-4}$ g/mL și s-a constatat că cea mai optimală doză de dioxid de titan este de $1,0 \cdot 10^{-4}$ g/mL. Studiile experimentale realizate în sistemul UV/TiO_2 fără prezența peroxidului de hidrogen s-au dovedit a fi ineficiente. Astfel, prezența H_2O_2 în sistemul în 2-EHS/UV/TiO_2 determină formarea radicalilor OH. S-a constatat că concentrația de H_2O_2 este cel mai important parametru în oxidarea 2-EHS, deoarece acesta ar putea spori concentrația de radicali OH, care induc o fotodegradare mai eficientă. Fotodegradarea și mineralizarea surfactantului 2-EHS în funcție de concentrațiile de H_2O_2 s-a efectuat în intervalul 0,5-10 mM. S-a stabilit că cea mai optimă concentrație este în intervalul 8-10 mM pentru sistemele model [2-EHS] = 20 mg/L și [2-EHS] = 50 mg/L, eficiența cărora constituie 50% în timp de 60 minute. La fel, s-a constatat că la o concentrație mai mare de surfactant (2-EHS=50 mg/L) viteza de reacție este mai mare ($W=1,8 \cdot 10^{-8}$ M/s) comparativ cu concentrația de 20 mg/L ($W=0,71 \cdot 10^{-8}$ M/s) în timp de 180 min.

În cazul proceselor de iradiere cu raze UV în sistemul 2-EHS/ UV/TiO_2, timpul de reacție s-a dovedit a fi cu mult mai mare (180 min) comparativ cu oxidarea în sistemele omogene Fenton și Foto-Fenton (20 min). În urma oxidării foto-catalitice (UV/TiO_2/H_2O_2) timp de 180 min a 2-EHS cu concentrațiile de 20 și 50 mg/L la condițiile optime determinate s-a obținut o degradare de 75%.

În concluzie, procesul de oxidare catalitică și foto-catalitică a 50 mg/L 2-EHS se realizează eficient timp de 120 min. Din rezultatele experimentale s-a constatat că procesul de oxidare Fe^{2+}/H_2O_2 a decurs cu o viteză de reacție mai mică $W=2,45 \cdot 10^{-8}$ M/s comparativ cu procesul de foto-oxidarea UV/Fe^{2+}/H_2O_2 ($W=2,68 \cdot 10^{-8}$ M/s) în aceleași condiții experimentale. În procesul foto-catalitic cu reagentul Fenton, are loc formarea unei concentrații mai înalte a radicalilor OH, ca urmare procesul decurge cu o viteză de

reacție și cu un efect de mineralizare mai înalt – 90% comparativ cu procesul Fenton – 80% și fotocatalitic eterogen –75%.

Concluzii

- S-a studiat procesul de înlăturare a coloranților în prezența agenților de dispersie, fixare și emulsionare din apelor reziduale textile. S-a realizat epurarea prin metode combinate, ce includ la prima etapă coagularea poluanților şi electroflotarea lor cu gazele electrolitice, iar epurarea lor la etapa a doua s-a realizat prin combinarea metodelor de oxidare fotocatalitică (Fe(II), TiO_2) şi adsorbţia compușilor degradați pe cărbune activ.
- S-au optimizat condițiile de înlăturare a poluanților textili din soluții apoase în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.
- S-a stabilit influența parametrilor fizico-chimici asupra procesele de oxidare/mineralizare a poluanților: pH-ul mediului, concentrația și natura oxidanților și a catalizatorilor, intervalul de iradiere ș.a. S-au determinat constantele de viteză ale reacțiilor bimoleculare pentru radicalii OH cu diferiți poluanți emergenți prin aplicarea catalizei omogene și eterogene. S-a determinat eficiența și viteza proceselor de transformare ale poluanților.
- S-au optimizat condițiile de degradare/mineralizare a antibioticilor și surfactanților din soluțiile apoase prin aplicarea metodelor POAs după variația concentrației de poluanți și variația CCO și s-a stabilit că procesul de degradarea/mineralizare a depinde de pH: pentru procesele de oxidare omogene (foto-Fenton) pH 2,5 și 3,8-4,0 pentru procesele eterogene (TiO_2)
- Natura catalizatorului influențează direct performanța de înlăturare a poluanților emergenți: aplicarea fotolizei induse în sistemul $CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ a condus la degradarea lor, în medie, cu 80%, iar mineralizarea a atins 85-90%, ceea ce este mai înaltă comparativ cu sistemele CLX/$H_2O_2/TiO_2/UV$ degradarea CLX a alcătuit, în medie, 70%.

Notă: *Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27" Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu", finanțat de ANCD.*

Referințe bibliografice

1. PORUBIN, D., HECHT STEPHEN, S., Zhong-Ze, Li, GONŢA, M., STEPANOVA, I. Endogenous Formation of N-Nitrosonornicotine in F344 rats in the presence of some antioxidants and grape seed extract. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, nr.17(55), pp.7199-7204. Disponibil: https://doi.org/10.1021/jf0712191
2. GONŢA, M. Nitrozarea aminelor ciclice (în baza morfolinei) cu nitriţi. Inhibiţia procesului de formare a N-nitrozomorfolinei. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria*

Ştiinţe ale naturii, 2008, nr.2 (12), pp.172-185. ISSN 1857-1735.

3. GONŢA, M. Influenţa inhibitorilor în formarea N–nitrozoaminelor în sistemele sucului gastric. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe ale naturii”,* 2009. nr.1(21), pp.111-123. ISSN 1857-1735.
4. GONŢA, M., PORUBIN, D. Activitatea antioxidantă a unor compuşi din produse secundare vinicole la reducerea nitritului. În: S*TUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe ale naturii”*, 2007. nr.1, pp.261-267. ISSN 1857-1735.
5. DUCA, Gh., GONŢA, M., COVALIOV, V., LUPAŞCU, T., IORGA, E., MEREUŢĂ, A. Prelucrarea şi utilizarea deșeurilor din industria vinicolă, precum şi obţinerea produselor noi. În: *Pomicultura, Viticultura şi Vinific*aţia *în Moldova*, 2007, nr.4,5, pp.14-17. ISSN 1857-3142.
6. DUCA GH., MARCHITAN, N., MERIUŢĂ, A., HERBERT, B. Study of the separation process of tartaric acid by ion-exchange with solid anionites Amberlite Ira -67 and Amberlite Ira-410. In: *Environmental engineering and management journal*, 2008, no.7(4), pp.413-416.Disponibil: http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/
7. GONŢA, M., DUCA GH., PORUBIN D. Antioxidant (antiradicalic activity of the inhibitors using the DPPH-radical). In: *Chemistry Journal of Moldova,* 2008, nr.1(3), pp.118-126. ISSN 1857-1727.
8. DUCA, Gh., GONTA, M., MEREUTA, A. Processing and valoritzaion of secondarz winery products. In: *Role of Ecological Chemistrez in Polution Recherch and sustainable Development, NATO. Science for pace and security*, 2009, pp.197-207. Dsiponibil: DOI:10.1007/978-90-481-2903-4_21
9. DUCA, Gh., GONŢA, M., MATVEEVICI, V., COPTU, O. Înlăturarea coloranţilor direcţi din apele reziduale textile prin metode electrochimice. În: *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe ale naturii*”, 2007. nr.1, pp.256-260. ISSN 1857-1735.
10. MATVEEVICI, V., ZAMŞA, V. Înlăturarea coloranţilor activi din apele reziduale textile prin metode electrochimice. În: *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe ale naturii”,* 2007. nr.7, pp.205-212. ISSN 1857-1735.
11. DUCA, Gh., GONŢA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARŢEV, V. Oxidarea catalitică cu apă oxigenată a coloranţilor activi textili din soluţiile model. În: *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe ale naturii”*, 2008. nr.2(12), pp.164-173. ISSN 1857-1735.
12. MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. Removal of colorants from textile reziduel waters throush combuned methods. В: *Электронная обработка материалов,* 2009, nr.4(258), pp.69-75. ISSN 0013-5739.
13. GONŢA, M., DUCA, GH. C*himia ecologică a nitraţilor, nitriţilor şi N-nitrozoaminelor*. Chiţinău, CEP USM, 2009, 268 p.
14. MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., ISAC, T., MOCANU, L. Studierea procesului de diminuare a concentraţiei coloranţilor activi din soluţiile model prin aplicarea metodelor fizico-chimice. În: *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe ale naturii*”, 2010, nr.1(31), pp.162-172. ISSN 1857-1735.

15. MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., GONŢA, M., IAMBARŢEV, V., MOCANU, L. Studierea procesului de diminuare a concentrației coloranților direcți din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico–chimice. În: *STUDIA UNIVERSITATIS, seria „Ştiinţe reale ale naturii”,* 2011, nr.1(41), pp.147-160. ISSN 1857-1735.
16. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., DUCA, Gh., MOCANU, L. Studiul influenției substanțelor surfactante anionice asupra procesului de înlăturare a coloranților din soluţiile model la tratarea lor prin metode fizico-chimice. În: *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe reale ale naturii”,* 2012, nr.1(51), pp.169-178. ISSN 1814-3237.
17. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., DUCA, Gh., MOCANU, L. Diminuarea concentrației amestecului de coloranţi şi surfactanţi în soluţiile model la oxidarea lor catalitică şi fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen. În: *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe reale ale naturii”*, 2013, nr.1(61), pp.143-153. ISSN 1814-3237.
18. GONŢA, M., DUCA, Gh., MATVEEVICI, V., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Textile wastewater treatment of dyes by combining the coagulation and catalytic oxidation with hydrogen peroxide methods. In: *Management of Water Quality in Moldova. Springer, Part IV, Chapter 10*, 2014, pp.197-2008. ISSN 0921-092x.
19. GONTA, M., DUCA, Gh., MATVEEVICI, V., MOCANU, L. The diminishing of the content of textile direct dyes and auxiliary compounds during their catalytic oxidation. In: *Chemistry Journal of Moldova,* 2014, nr.9(1), pp.85-92. ISSN 1857-1727.
20. GONŢA, M., LIS, A., MOCANU, L. Apeducte, sisteme de canalizare şi staţii de epurare în Republica Moldova. În: *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe reale ale naturii”,* 2014, nr.6(76), pp.137-144. ISSN 1814-3237.
21. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., MOCANU, L., IAMBARTEV, V. Studierea diminuării concentraţiei coloranţilor textili şi a surfactanţilor din soluţiile model, prin utilizarea metodelor fizico-chimice. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale ale naturii”,* 2015, nr.1(81), pp.164-172. ISSN 1814-3237.
22. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., MOCANU, L, IAMBARTEV, V. Înlăturarea amestecului de coloranţi şi dispersanţi din soluţii prin aplicarea metodelor de electroflotocoagulare şi adsorbţie. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale ale naturii”,* 2016, nr.6(96), pp.142-152. ISSN 1814-3237.
23. GONŢA, M., MATVEEVICI, V., IAMBARTEV, V., MOCANU, L, DUCA, Gh. Studiul de înlăturare a colorantului portocaliu activ și a acidului 2,2-dihidroximetil propionic prin metode de concentrare, la prima etapă, urmate de oxidare şi adsorbţie. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale ale naturii”,* 2017, nr.6(106), pp.68-77. ISSN 1814-3237.
24. MOCANU, L, GONŢA, M., DUCA, Gh. Parametrii fizico-chimici care influențează rata de oxidare/mineralizare a sării de natriu a acidului lignosulfonic cu reagentul Fenton. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale ale naturii”,* 2017, nr.6(106), pp.78-85. ISSN 1814-3237.
25. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., MOCANU, L, PORUBIN, V. Înlăturarea coloranţilor textili şi a substanţelor auxiliare prin electroflotare la prima etapă. În:

Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii), 2018, nr.1(111), pp.170-178. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.

26. MATVEEVICI, V., GONŢA, M., MOCANU, L., IAMBARŢEV, V., DUCA, Gh. *Înlăturarea coloranţilor şi surfactanţilor din apele reziduale textile.* Chișinău: CEP-USM 2018. 162 p. ISBN 978-9975-71-980-3.
27. DUCA, Gh., MATVEEVICI, V., GONŢA, M., MOCANU, L. Epurarea efluentului textil prin apilcarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică şi de adsorbţie pe cărbune activ. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*, 2019, nr.6 (126), pp.48-58. ISSN 1814-3237. ISSNe 1857-498X.
28. MOCANU, L., GONŢA, M., MATVEEVICI, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a amoxicilinei în soluții apoase. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii*). 2020, nr 1(131), pp.38-47. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
29. MOCANU, L., GONŢA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN–SCHIMBATOR, V. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu oxid de titan (IV) și peroxid de hidrogen. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii*). 2020, nr 6(133), pp.157-166. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
30. PORUBIN-SCHIMBATOR, V., GONŢA, M., MOCANU, L. Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu TiO_2/H_2O_2 și Fe^{2+}/H_2O_2 (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii*). 2020, nr 6(133), pp.167-176. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
31. MOCANU, L., DUCA, GH., GONŢA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN–SCHIMBATOR, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a contaminanților emergenți farmaceutici (amoxicilina) în soluție apoasă. În: *Prospects and problems of research and education integration into the European area*. Volumul VII, Partea 1, Cahul 2020. pp.325-331.
32. PORUBIN V., GONȚA M. Procesele avansate de oxidare (reagent Fenton) pentru mineralizarea surfactatnului cationic cetil-trimetil-amoniu bromid. În: *Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educație*i, 05 iunie 2020, Cahul, R. Moldova– National/ international reports.
33. MOCANU, Larisa, GONŢA, Maria, MATVEEVICI, Vera, DUCA, Gheorghe, PORUBIN-SCHIMBĂTOR, Veronica. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic Fenton. In: *Revista de Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos”*. 2021, nr. 2(61), pp.53-60. ISSN 1857-0461, DOI: 10.52673/18570461.21.2-61.03

FOTOLIZA DIRECTĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE ÎN MEDIUL ACVATIC ȘI ROLUL LOR ÎN PROCESELE ECOCHIMICE DIN APELE NATURALE

***Angela LIS*[*],**
***Viorica GLADCHI*[*],**
***Sergey TRAVIN*[**]**
[*]*Universitatea de Stat din Moldova*
[**] *Centrul Federal de Cercetări Chimie Fizică N. Semionov, AȘR, Moscova*

Date despre autori:

Angela LIS, asistent universitar, cercetător științific, USM, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică. Domenii de interese: chimia apelor; capacitatea de tamponare a apelor naturale; calitatea apelor de suprafaţă; transformări fotochimice ale poluanţilor de mediu în sistemele acvatice; capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Rezultatele obținute au fost publicate în 23 lucrări științifice: 7 articole în reviste naționale de categoria A și B (dintre care 1 fără coautori); 1 capitol în monografie; 15 rezumate ale prezentării la diferite manifestări științifice naționale și internaționale.
e-mail: ***angelalis85@yahoo.com***
ORCID: **0000-0003-1111-7485**

Viorica GLADCHI, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, decanul facultății de Chimie și tehnologie chimică a Universității de Stat din Moldova. Specialist în domeniul chimiei ecologice și protecției mediului ambiant, autor a peste 100 lucrări ştiinţifice, a 3 monografii, 6 lucrări metodico-didactice pentru studenți. Sfera intereselor științifice: studiul proceselor de autoepurare chimică a apelor naturale; transformările redox catalitice şi fotochimice ale poluanţilor în apele naturale; dinamica stării redox a apelor; calitatea apelor de suprafaţă şi a celor subterane; informarea şi instruirea ecologică.
e-mail: ***viorica.gladchi@gmail.com***
ORCID: **0000-0002-5847-4466**

Sergey TRAVIN, doctor habilitat, profesor, Centrul Federal de Cercetări Chimie Fizică N. Semionov, AȘR, Moscova. Specialist în problemele proceselor redox catalitice, dinamicii și legităților desfășurării reacțiilor ecochimice. Coautor la 3 cărți și peste 100 de articole în domeniul chimiei ecologice, dezvoltării durabile, modelării matematice etc.
e-mail: ***travinso@yandex.ru***
ORCID: **0000-0003-2470-7855**

Rezumat

Lucrarea prezintă rezultatele studiului fotolizei directe a unor substanțe tiolice de origine autohtonă și alohtonă în mediul acvatic și rolul lor în procesele ecochimice din apele naturale. Tiolii supuși fotolizei directe, la diferite surse artificiale de iradiere, au fost cisteina (Cys), glutationul (GSH), tioureea (TU) și acidul tioglicolic (ATG).

Rezultatele obținute pe sisteme model indică asupra faptului că Cys, GSH și TU se supun fotolizei directe la acțiunea tuturor surselor de iradiere folosite în studiu. Vitezele de fotoliză directă și randamentele cuantice pentru Cys și GSH sunt foarte mici, pentru condițiile apropiate de celor din sistemele acvatice, respectiv această cale de degradare a lor în condiții naturale poate fi neglijată. Spre deosebire de Cys și GSH, TU se va supune fotolizei directe în condițiile sistemelor acvatice destul de efectiv, fapt confirmat și prin valorile randamentelor cuantice, care s-au dovedit a fi subunitare. Iar ATG, spre deosebire de celelate substraturi a demonstrat o stabilitate mai mare și nu s-a supus fotolizei directe, din cauză că spectrul de absorbție al acestuia nu se suprapune cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere folosite în studiu.

Introducere

Sistemele acvatice naturale sunt sisteme de oxido-reducere catalitice și fotochimice de tip deschis. Este cunoscut faptul că în funcție de structura și capacitatea substanței de a absorbi fotonii de lumină dispersați pe suprafață Terei de la Soare, aceasta se poate supune unor transformări fotochimice, așa ca fotoliza directă, care adesea este urmată de transformări chimice. Pentru cuantificarea reacțiilor fotochimice, cel mai des, se folosesc parametrii cinetici cum ar fi viteza reacției, constantele de viteză și randamentul cuantic. Pentru determinarea randamentului cuantic al reacțiilor fotochimice sunt folosite actinometrile chimice [1-3].

În ultimii ani, pornind de la degradarea avansată a mediului înconjurător, inclusiv a sistemelor acvatice, foarte multe cercetări se fac cu implicarea proceselor de fototransformare a poluanților din sistemele acvatice. Datorită dezvoltării avansate a industriei chimice și a multor substanțe noi, care în mare parte nu sunt biodegradabile și sunt xenobiotici pentru sistemele acvatice, acestea pot conduce la perturbarea proceselor de autopurificare și respectiv la o influență negativă asupra florei și faunei din aceste ecosisteme. Pentru determinarea influenței diferitor poluanți asupra sistemelor acvatice cercetătorii studiază procesele de fotoliză directă, indusă și sensibilizată a poluanților în sistemele acvatice [4].

Este cunoscut faptul că pentru ca o reacție fotochimică să aibă loc, poluantul trebuie să absoarbă o cuantă de lumină, iar aceasta este posibil dacă spectrul de emisie al lămpii se suprapune cu spectrul de absorbție al substanței [1-3].

Compușii sulfului sunt substanţe organice ce conţin în molecula lor sulf, larg prezente, în general, în natură şi, în particular, în organismele vii – plante, animale sau om [5]. Un grup important de compuși ai sulfului sunt tiolii, care după provenienţa lor, pot fi divizați în două subgrupuri. Primul subgrup include substanţele tiolice care participă la metabolismul hidrobionţilor, de exemplu – cisteina (Cys), și glutationul

(GSH) [3], iar al doilea subgrup include substanțe de origine antropogenă, de exemplu – tioureea (TU) și acidul tioglicolic (ATG). Datorită faptului că sunt substanțe cu potențial puternic reducător, acestea au proprietăți de captare a speciilor reactive de oxigen, respectiv sunt periculoase pentru sistemele acvatice în care ajung, din cauza consumului de oxidanți și dereglarea stării redox a sistemelor acvatice [6].

Prezența și dinamică concentrațiilor tiolilor de origine naturală, cum ar fi Cys și GSH, a fost demonstrată în diverse lucrări științifice [6]. Iar prezența tiolilor de origine antropogenă, cum ar fi TU și ATG se explică prin aplicația lor foarte largă în industrie [3,4,7]. În literatura de specialitate există foarte puțină informație referitoare la căile de transformare a acestor compuși în sistemele acvatice. În sistemele acvatice de suprafață una din potențialele căi de transformare a substanțelor este fotoliza.

Această lucrare prezintă rezultatele fotolizei directe a TU, Cys, GSH și ATG la iradiere cu diferite surse de lumină artificială, pe sisteme model, în condiții de laborator.

Metodologia cercetării

Reactivi. Cisteină, tiouree, glutation, acid tioglicolic, acid sulfuric, acidul 5,5-ditio-bis-2-nitrobenzoic (reactivul Ellman) reagenți chimic puri, produse de firmă Sigma-Aldrich (Germania); dihidrogenofosfat de potasiu și nitrat de bismut – de firmă Chem Lab (Belgia). Toate soluțiile au fost preparate cu apă distilată, obținută cu distilatorul model ДЭ-4. Absorbanțele au fost măsurate la spectrofotometrul UV/VIS, T 80+.

Sursele de iradiere. Toate sistemele s-au supus iradierei cu diferite surse de radiații: lampa UV-VIS (DRT-400), lămpile UV monocromatice ce emit lumină cu lungime de undă 254 nm și 365 nm (Vilber Lourmat, VL-215.LC) și Simulatorul Solar (Oriel Model 9119X (SS)), înzestrat cu trei filtre diferite, pentru a simula radiațiile cât mai apropiate de cele emise de Soare (Caracteristicile sunt prezentate în Tabelul 1).

Tabelul 1

Sursele de iradiere folosite în studiu și caracteristicile lor generale

Sursa de iradiere	*Filtre*	*Spectrul de emisie, nm*	*Comentarii*
Lampa DRT-400		240-440	Se caracterizează prin 3 linii intensive la 312 nm, 365 nm și 436 nm.
Lampa UV, VL-215.LC	254 nm	254	Lumină monocromatică
	365 nm	365	Lumină monocromatică
Simulator Solar, Oriel Model 9119X (SS)	Filtrul Air Mass 0 (AM0)	250-2800	Corespunde spectrului solar, până a pătrunde în atmosferă; Blochează o parte din razele IR
	Filtrul Air Mass 1.5 Direct (AM1.5D)	250-2800	Simulează cantitatea de energie solară și lungimea de undă a razelor UV ce ajung la suprafaţa solului când Soarele se găseşte la 48.2º faţă de zenit
	Filtrul UVC	290-2800	Blochează trecerea razelor

	blocking (UVC-bl.)		UV cu lungimile de undă mai mică de 290 nm

Procedura experimentală. În lucrarea data au fost determinați parametrii cinetici ai fotolizei directe ai TU, Cys, GSH și ATG, după variația concentrațiilor substratelor. Au fost modelate patru sisteme: *TU – hv; Cys – hv; GSH – hv și ATG – hv*. Soluțiile au fost menținute în condiții aerobe, aducând modelul cât mai aproape de condițiile sistemelor acvatice. A câte 50 mL de probă au fost plasate într-un pahar de cuarț de 100 mL și expuse succesiv la toate sursele de iradiere menționate mai sus (Tabelul 1) timp de 60 minute, monitorizând concentrația fiecărui substrat după fiecare 5 minute. Rezultatele obținute au fost folosite pentru determinarea vitezei de reacție, constantelor efective de viteză precum și randamentele cuantice.

Determinarea concentrației grupărilor –SH din cisteină și glutation. Concentrația grupărilor –SH din Cisteină au fost determinate sprectrofotometric, cu ajutorul reactivului Ellman (acidul 5,5-ditio-bis-2-nitrobenzoic), care interacționează cu grupările tiolice la pH-ul 8 cu formarea anionului n-nitrofenilic de culoare galbenă intensă (la 412 nm) [8], concentrația grupărilor –SH se determină conform relației 1:

$$C = \frac{D}{\varepsilon} * A \quad (1)$$

unde: *C* - reprezintă concentrația grupărilor –SH; *D* – absorbanța la 412 nm; ε - coeficientul molar de extincție (13600 L/mol·cm); A – factorul de diluție.

Determinarea concentrației tioureei. Concentrația tioureei a fost determinată spectrofotometric, cu ajutorul soluției de nitrat de bismut, care la interacțiune cu TU formează compus complex de culoare galbenă și ulterior se măsoară densitatea optică a amestecului la lungimea de undă de 400 nm [8]. Folosind datele obținute pentru curba de calibrare, a fost construită dependența grafică $D^{400} = f(C)$ și a fost obținută următoarea relație pentru determinarea concentrației de TU (ec. 2):

$$C(TU) = \frac{D^{400} - 0{,}0896}{66.319} \quad (R^2 = 0.999) \quad (2)$$

Determinarea concentrației acidului tioglicolic [2,3,5,8,9]. Metoda folosită în studiu se bazează pe absorbția proprie a acidului tioglicolic și constă în faptul că se determină coeficientul de extincție a ATG, care are maximul de absorbție la 234 nm. Pentru determinarea concentrației ATG a fost construită dependența grafică $D^{234} = f(C)$ și a fost obținută următoarea relație (ec. 3):

$$C(ATG) = \frac{D^{234} - 0.0465}{265{,}17} \quad (R^2 = 0.999) \quad (3)$$

Calculul parametrilor cinetici. Calculul parametrilor cinetici s-a făcut după concentrația substratului (conform ec. 4-7), reieșind din legitățile pentru reacțiile de ordinul pseudo-unu [2, 3, 20-21, 32-33]:

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{[C]_2 - [C]_1}{t_2 - t_1} = -k[C] \quad (4)$$

unde: *r* - vitezele de fototransformare a substratului, M/s; $[C]_1$ și $[C]_2$ - concentrațiile substratului la timpul t_1 și t_2, respectiv, M; t_1 și t_2 - timpul de iradiere, s.

Din regresia liniară s-au determinat constantele de viteză, conform relației 5:

$$ln\frac{[C]_t}{[C]_0} = k \quad (5)$$

unde: k - constantele efective de viteză ale tiolului, s^{-1}; t – timpul de iradiere, s; $[C]_0$ - concentrațiile inițiale ale tiolului, M; $[C]_t$ - concentrațiile tiolului la timpul t, M.

Timpul de înjumătățire s-a determinat conform relației 6:

$$\tau_{1/2} = \frac{ln2}{k} \quad (6)$$

unde, $\tau_{1/2}$ – timpul de înjumătățire a tiolului, s; k – constanta efectivă de viteză a tiolului, s^{-1}.

Randamentele cuantice ale substratelor s-au determinat conform relației 7:

$$\phi = \frac{\Delta N}{I_0 \cdot t} \quad (7)$$

unde: ϕ – randamentul cuantic al substratului; I_0 – intensitatea luminii emise de sursa de iradiere, Enstein·L^{-1}·s^{-1}; ΔN - cantitatea de moli de substrat care a reacționat în urma iradierii, mol; t – timpul iradierii, s.

Rezultate și discuții

Fotoliza directă se realizează în cazurile în care substanţa poluantă P, sub acţiunea razelor solare, absoarbe fotonii de lumină și este direct supusă transformărilor chimice [10].

Pentru a studia procesele de fotoliză directă a tiolilor menționați a fost modelat următorul sistem, în care a fost variată concentrația inițială a tiolului: *H_2O(dist.)-Tiol*. Sistemul dat a fost iradiat cu diferite surse de radiații artificiale care au fost menționate anterior (Tabelul 1).

Fotoliza directă a tioureei. Reieșind din faptul că o reacție fotochimică ca să aibă loc substratul trebuie să absoarbă o cuantă de lumină, care este posibil dacă spectrul de emisie al lămpii se suprapune cu spectrul de absorbție al substanței. Inițial, pentru a determina dacă TU ar putea să se supună fotolizei directe, a fost înregistrat spectrul de absorbție al soluției apoase de TU (Fig. 1).

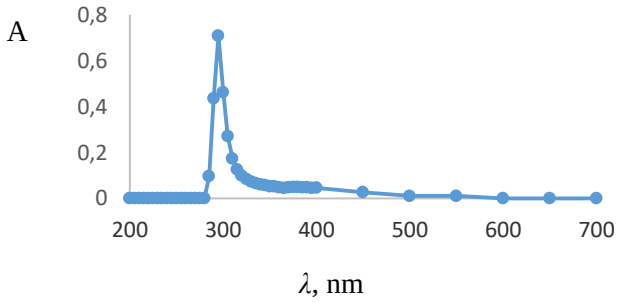


Fig. 1. Spectrul de absorbție al tioureei: C(TU) = 0,1M, l = 1 cm

Din Fig. 1 se observă ca maximul de absorbție al TU se manifestă la λ = 300 nm, fapt ce ne indică că TU se poate supune fotolizei directe, deoarece sursele de lumină

folosite în cercetarea dată (Tab. 1), precum și Soarele în condiții naturale emit și radiații cu așa lungime de undă.

A fost modelat sistemul în care au fost variate cinci concentrații inițiale de TU în intervalul ($2{,}0\cdot10^{-3}$-$5{,}2\cdot10^{-3}$ M). Concentrațiile TU au fost selectate reieșind din sensibilitatea metodei folosite, deși în sistemele acvatice naturale se întâlnesc concentrații mult mai mici, de ordinul 10^{-8}-10^{-6} M [3,6]. Concentrația TU a fost verificată peste fiecare 5 minute, de la iradiere. Paralel s-a monitorizat concentrația TU într-o probă neiradiată și s-a constatat că fără iradiere concentrația TU nu se modifică esențial în timp.

Pentru caracterizarea cinetică a procesului de fotoliză directă a TU, pentru toate sursele de iradiere, în baza rezultatelor obținute, au fost calculate vitezele de reacție și s-au construit dependențele grafice ale vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a TU în sistem (-dC/dt) = f([TU]$_0$) (Fig. 2).

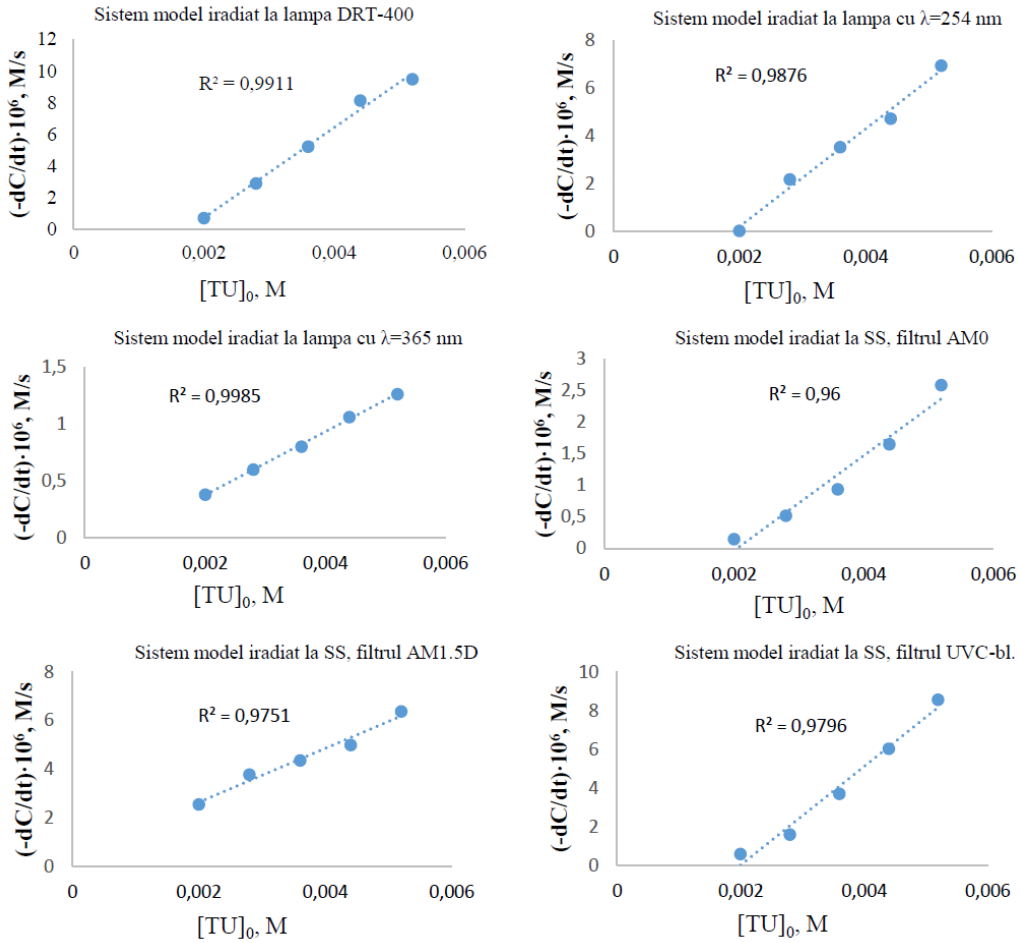


Fig. 2. Variația vitezelor de fotoliză directă ale TU în funcție de concentrația ei, la diferite surse de iradiere, pH=6.8, t=25°C

Din Fig. 2 putem constata că TU se supune fotolizei directe la toate sursele de

iradiere și viteza de fotoliză directă a TU (Fig. 2) depinde direct proporţional de concentrația inițială a TU în sistem. Astfel, pentru concentrațiile luate în studiu ($2,0\cdot10^{-3}$ -$5,2\cdot10^{-3}$ M) valorile vitezelor de fotoliză directă ale TU se încadrează în intervalul $2,0\cdot10^{-8}$-$8,6\cdot10^{-6}$ M/s. La fel se observă că viteza de fotoliză directă a TU depinde atât de intensitatea radiațiilor emise, cât şi de calitatea acestora. Astfel, cea mai mare viteză de fotoliză directă a TU s-a dovedit a fi pentru SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. şi lampa policromatică DRT-400, deoarece spectrul de emisie al acestor surse de iradiere se suprapune cel mai bine cu spectrul de absorbție al TU. Iar cea mai mică – pentru SS, înzestrat cu filtrul AM0 şi lampa monocromatică cu λ = 254 nm, deoarece spectrul de emisie al acestor surse de iradiere, cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al TU. Cu toate că lampa monocromatică cu λ = 254 nm emite radiaţii mai rigide, cu lungime de undă mai mică (adică, cu energie mai mare comparativ cu Simulatorul Solar), viteza fotolizei directe este mai mică, dar totuși decurge, deoarece spectrul de absorbție al TU se încadrează în diapazonul 260-360 nm cu un maximum de absorbţie la 300 nm (Fig. 1). Totodată, se cunoaște că în soluțiile apoase, predomină forma tionică a TU [8], care este mai stabilă. Rostkowska et all în lucrarea sa [11], au demonstrat că la iradierea soluției de TU cu raze cu λ > 300 nm, TU va trece în forma sa tiolică, care se produce prin transferul fotoindus de protoni de la unul dintre atomii de azot la atomul de sulf.

Reieșind din faptul că în sistemele acvatice ajung radiații solare cu λ > 300 nm, putem constata că acest proces va decurge și în sistemele modelate și în apele naturale [11]. Deci cu excepția sistemului iradiat la lampa monocromatică cu λ = 254 nm, în toate sistemele model, TU va fi un amestec dintre forma sa tiolică și cea tionică.

Din cele expuse mai sus putem concluziona că TU se va supune uşor fotolizei directe în condiţii naturale, deoarece absoarbe radiaţii ce se încadrează în spectrul de emisie al Soarelui. Pentru un tablou mai complet au fost calculaţi parametrii cinetici ai reacţiilor fotochimice, cum sunt vitezele iniţiale (-dC/dt), constantele efective ale proceselor (k), randamentul cuantic (ϕ) și timpul de înjumătăţire ($\tau_{1/2}$) ai TU (Tab. 2).

Din datele prezentate în Tab. 2 observăm ca randamentul cuantic în cazul TU depinde direct proporțional de concentrația acesteia în sistem și este mai mare ca 1, pentru sursele de iradiere lampa DRT-400 și lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm și λ = 365, nm ceea ce denotă faptul că în procesul de fotoliză directă a TU doar la etapa iniţială are loc o reacţie fotochimică, care este urmată de reacţii chimice [9], posibil radicalice, respectiv, TU poate fi iniţiator al proceselor de autopurificare chimică.

Tabelul 2

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai TU în funcție de sursa de iradiere

Parametrii cinetici	*Sursa de iradiere*					
	DRT-400	*λ=254 nm*	*λ=365 nm*	*SS, AM0*	*SS, AM1.5D*	*SS, UVC-bl.*
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	0,69	0,02	0,38	0,15	2,55	0,58
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	2,90	4,52	3,78	3,36	3,98	6,71
ϕ	0.345	0,08	0,72	0,01	0,29	0,12
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	2,89	2,18	0,60	0,52	3,77	1,59
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	5,00	2,97	2,69	2,48	3,16	4,48
ϕ	4,33	8,32	1,13	0,05	0,43	0,34
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60
$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	5,21	3,53	0,80	0,94	4,35	3,69
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	5,10	3,48	2,86	2,18	3,20	3,49
ϕ	7,81	13,47	1,51	0,09	0,50	0,78
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40
$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	8,11	4,73	1,06	1,65	4,99	6,03
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	6,4	2,67	2,78	2,23	3,03	3,59
ϕ	12,16	18,05	2,01	0,16	0,57	1,28
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20
$-dC/dt \cdot 10^6$, M/s	9,46	6,95	1,26	2,59	6,37	8,57
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	4,30	2,83	2,46	2,35	2,76	3,48
ϕ	14,18	26,52	2,39	0,25	0,73	1,82
$K_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}	4,74	3,29	2,91	2,52	3,23	4,35
$\tau_{1/2}$	24 min 37 s	35 min 11 s	40 min	45 min 50 s	35 min 46 s	26 min 33 s

Pentru SS, randamentul cuantic este subunitar, ceea ce se explică prin faptul că în soluții are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic în urma ciocnirii cu moleculele solventului, care mai depinde foarte mult și de sursa de iradiere. Deci în condiții reale, care sunt comparative cu sistemul iradiat la SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. randamentul cuantic, ca şi viteza reacţiilor, depinde direct proporţional de concentraţia iniţială a TU în sistem, precum şi de intensitatea radiaţiilor emise și, totodată, oxidarea fotochimică a TU va decurge după mecanisme radicalice. Constantele de viteză sunt de ordinul 10^{-4} s^{-1} şi variază în dependenţă spectrul de emisie și de fluxul de fotoni emis de aceste surse. Cu toate că timpul de înjumătăţire a sistemelor iradiate la SS este mai mare, totuşi s-a constatat că TU se va supune fotolizei directe şi în condiţii naturale. Timpul de înjumătăţire variază de la o lampă la alta şi este în diapazonul de la cca. 25 min (pentru lampa DRT-400) până la 45 min (pentru SS, înzestrat cu filtrul AM0).

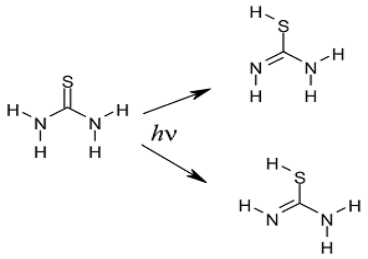
Reieșind din cele expuse mai sus, putem presupune că TU se va supune fotolizei directe conform mecanismului descris de ec. 8-9, iar produșii de reacție cei mai probabili, vor fi cei prezentați în ec. 10-11 [11].

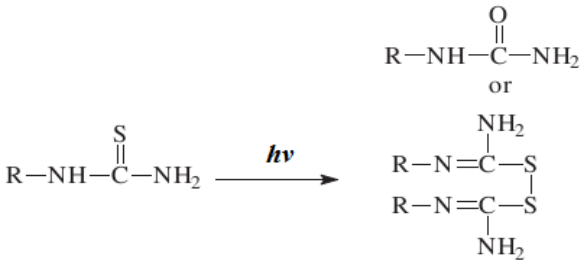
$$TU \xrightarrow{hv} TU^* \quad (8)$$

$$TU^* \longrightarrow P, \quad (9)$$

unde: P- produși de reacție:

(10)





(11)

Așadar, printre produsele de reacție pot fi enumărate: doi izomeri ai formei tiolice ai tioureei, ureea, disulfura de TU etc.

Fotoliza directă a cisteinei. Un alt tiol care a fost supus fotolizei directe în acest studiu este cisteina (Cys). Concentrația grupărilor –SH din cisteină a fost determinată cu ajutorul reactivului Ellman. Conform cercetărilor făcute anterior se știe că Cys ca și ceilalți tioli studiați, se supune oxidării cu oxigenul molecular cu viteze foarte mici [8], ceea ce ne indică asupra faptului că tiolii, fiind substanțe reducătoare, conduc la consumul H_2O_2 din ape, astfel contribuind la dezechilibre în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice.

La fel ca și în cazul TU, inițial, pentru a determina dacă Cys potențial ar putea să se supună fotolizei directe, a fost înregistrat spectrul de absorbție al soluției apoase de Cys (Fig. 3).

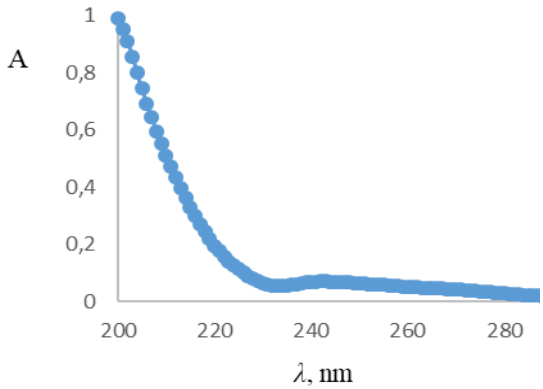


Fig. 3. Spectrul de absorbție al Cys: [Cys] = 1·10^{-1} M, l = 1 cm

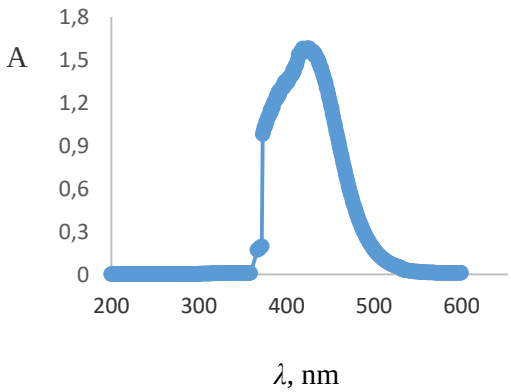


Fig. 4. Spectrul de absorbție al produsului de interacțiune al Cys cu r. Ellman:[Cys] = 3·10^{-3}M, l = 1 cm

Din Fig. 3 putem constata că Cys absoarbe în domeniul λ = 190-260 nm. Deci spectrul de absorbție al Cys mai puțin, comparativ cu TU, se suprapune cu spectrul de emisie al surselor de iradiere folosite în studiu, deci se așteaptă că fotoliza directă a Cys va decurge cu viteze mult mai mici.

Pentru determinarea concentrațiilor de Cys s-a verificat formarea compusului complex dintre cisteină și r. Ellman, respectiv a fost măsurat spectrul de absorbție al acestui compus și s-a determinat că maximul de absorbție al acestuia este la λ_{max} = 425 nm (Fig. 4), adică coincide cu datele prezentate în literatură [8].

La fel ca și pentru TU, s-au modelat 5 concentrații diferite ale Cys ((0,33-3,33) $\cdot 10^{-5}$ M), care s-au supus iradierii, pe rând, la toate sursele folosite în studiu (Tab. 1). Concentrațiile Cys s-au selectat reieșind din sensibilitatea metodei și din concentrațiile ce se întâlnesc în sistemele acvatice (10^{-6}-10^{-5} M) [3,6,8]. Paralel s-a monitorizat concentrația Cys într-o probă neiradiată și s-a constatat că fără iradiere concentrația Cys practic nu se modifică în timp. Rezultatele obținute s-au folosit la trasarea curbelor cinetice și s-au calculat vitezele de fotoliză directă ale Cys (Fig. 5).

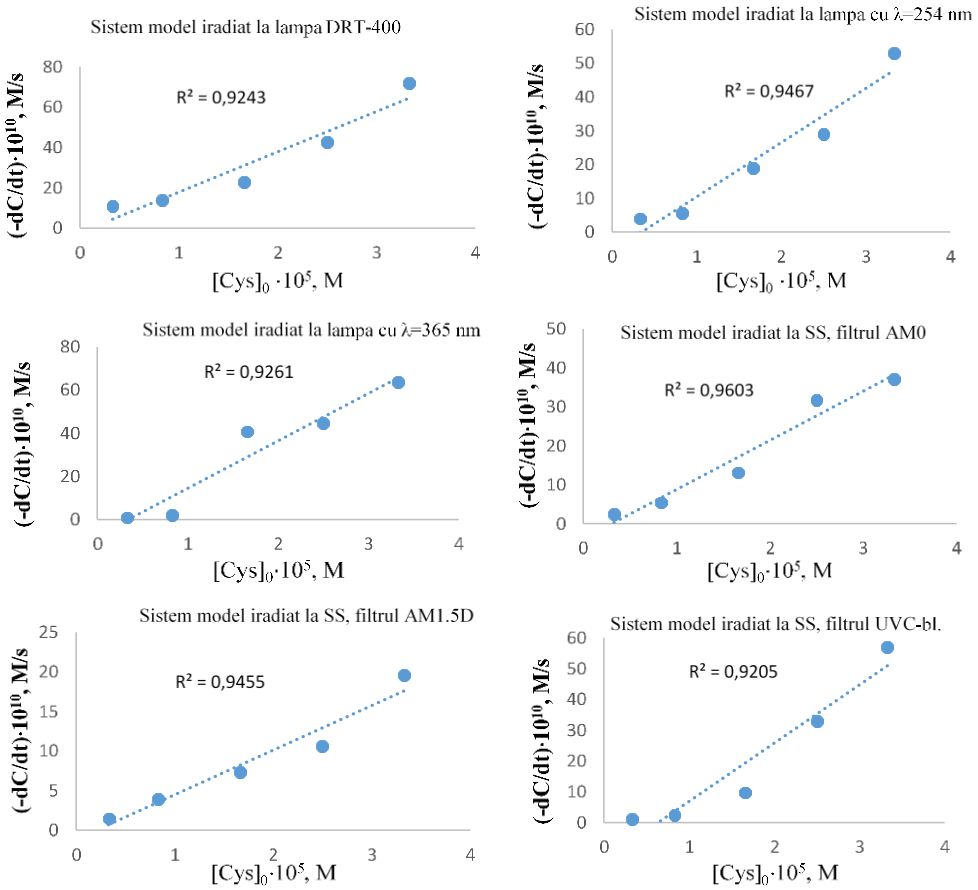


Fig. 5. Variația vitezelor de fotoliză directă ale Cys în funcție de concentrația ei inițială, la diferite surse de iradiere, pH 6,8, 25 ℃

Din Fig. 5 se observă că la concentrațiile luate în studiu, vitezele inițiale ale fotolizei directe ale cisteinei, s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-9}–10^{-10} M/s. S-a constatat că viteza de oxidare a grupelor –SH din cisteina, crește odată cu creșterea concentrației ei în sistem și variază în funcție de sursa de iradiere. Deci cele mai mari viteze s-au înregistrat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 (1,09-7,2·10^{-9} M/s), lampa monocromatică cu λ = 254 nm (0,4-5,3·10^{-9} M/s) și cu λ = 365 nm (0,1-6,3·10^{-9} M/s) și cele mai mici pentru sistemele iradiate cu SS (0,1-5,3·10^{-9} M/s). Din datele experimentale se poate confirma că Cys se supune fotolizei directe, dar vitezele de fotoliză sunt foarte mici și depind direct proporțional de concentrația ei și de calitatea și cantitatea razelor emise. Ulterior s-au calculat constantele de viteză și randamentele cuantice ale procesului fotolitic, pentru toate sursele de iradiere (Tab. 3).

Tabelul 3

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai cisteinei la diferite surse de iradiere

Parametrii cinetici	*Sursa de iradiere*					
	DRT-400	*λ=254 nm*	*λ=365 nm*	*SS, AM0*	*SS, AM1.5D*	*SS, UVC-bl.*
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	10,90	4,08	1,06	1,47	1,17	2,45
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	3,83	0,29	0,40	1,08	1,11	0,29
$\phi \cdot 10^3$	1,63	1,56	0,20	0,01	0,01	0,05
$[Cys]_0 \cdot 10^5$	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	13,80	5,7	1,96	3,92	2,45	5,39
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	2,14	0,71	0,31	3,39	0,50	0,32
$\phi \cdot 10^3$	2,06	2,17	0,37	0,04	0,03	0,11
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	22,80	18,90	40,80	7,35	9,80	13,20
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	1,73	1,59	0,61	0,22	0,27	0,42
$\phi \cdot 10^3$	3,42	7,21	7,74	0,07	0,11	0,28
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	42,60	29,00	44,90	10,60	33,00	31,80
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	2,20	0,73	1,27	0,53	0,63	0,19
$\phi \cdot 10^3$	6,38	11,07	8,52	0,10	0,38	0,67
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M/s	72,00	53,10	63,70	19,60	57,00	37,20
$K \cdot 10^4$, s^{-1}	3,06	4,90	1,89	2,15	0,24	0,67

$\phi \cdot 10^3$	10,79	20,26	12,08	0,19	0,66	0,79
$K_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}	2,59	1,64	0,89	1,47	0,55	0,38
$\tau_{1/2}$	44 min 37 s	1 h 10 min 26 s	2 h 9 min 48 s	1 h 18 min 58 s	3 h 30 min 4 s	5 h 4 min

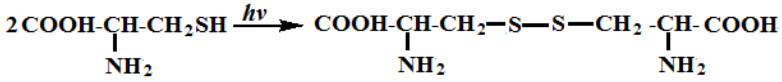
Din Tab. 3 se observă că pentru concentrațiile luate în studiu constantele efective de viteză ale procesului de fotoliză directă ale Cys sunt de ordinul 10^{-5}-10^{-4} s^{-1} și variază în funcție de sursa de iradiere. Constantele de viteză medii ale fotolizei directe ale Cys, descresc în funcție de sursa de iradiere, în șirul: lampa DRT-400 ($2{,}59 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) > lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=254 nm ($1{,}64 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul AM0 ($1{,}47 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) > lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=365 nm ($8{,}9 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D ($5{,}5 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. ($3{,}8 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}). Această ordine se datorează faptului că domeniul de absorbție al Cys se încadrează în intervalul 190-260 nm [12] și, respectiv, acest interval cel mai bine se suprapune cu spectrul de emisie al lămpii DRT-400 și al lămpii monocromatice VL-215.LC cu λ = 254 nm și cel mai puțin cu SS, înzestrat cu filtrele AM1.5D și UVC-bl. precum și cu lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 365 nm. Pentru caracterizarea probabilității decurgerii fotolizei directe pentru toate sistemele modelate s-a determinat randamentul cuantic (Tab. 3). După rezultatele obținute s-a determinat că randamentul cuantic al fotolizei directe al cisteinei este mult subunitar, ceea ce poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic în urma ciocnirii cu moleculele solventului [9]. S-a dovedit că randamentul cuantic al Cys depinde direct proporțional de concentrația acesteia în sistem. Totodată, s-a constatat că randamentul cuantic depinde de calitatea și cantitatea radiațiilor emise și pentru sursele de iradiere folosite în studiu s-a divizat în două categorii: surse care asigură desfășurarea mai eficientă a fotolizei directe a Cys - lampa DRT-400, lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 365 nm și λ = 365 nm, pentru care randamentul cuantic este de ordinul 10^{-3} și surse mai puțin eficiente în desfășurarea fotolizei directe a Cys-SS înzestrat cu cele trei filtre, pentru care randamentul cuantic s-a dovedit a fi de ordinul 10^{-5}-10^{-4}. După valorile randamentului cuantic putem constata că în condițiile sistemelor acvatice fotoliza directă a Cys practic poate fi neglijată, deoarece probabilitatea desfășurării acesteia este foarte mică, fapt demonstrat și prin randamentele cuantice, aceste rezultate sunt în concordanță cu cercetările anterioare [1,13]. Pentru toate sistemele modelate s-a calculat timpul de înjumătățire după ordinul de reacție *pseudo-unu* (Tab. 3) și s-a constatat că acesta depinde de calitatea și cantitatea radiațiilor emise. Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în șirul: lampa DRT-400 (44 min 36 s) < lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm (1 h 10 min 26 s) < SS, înzestrat cu filtrul AM0 (1 h 18 min 58 s) < lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=365 nm (2 h 9 min 48 s)<SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D (3 h 30 min 4 s) < SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. (5 h 4 min 1 s).

Din rezultatele obținute putem presupune că Cys se va supune fotolizei directe conform mecanismului prezentat în ec. 12-13, iar principalele produse de reacție sunt

prezentate în ec. 14:

$$Cys + hv \rightarrow Cys^* \quad (12)$$

$$Cys^* \rightarrow P \quad (13)$$



(14)

Principalul produs de reacție în rezultatul fotolizei directe a Cys, cel mai probabil, va fi cistina.

Fotoliza directă a glutationului. Pentru a avea un tablou mai clar despre procesele din apele natural a fost supus transformărilor fotochimice și glutationul (GSH), care este un tripeptid cu numeroase funcții fiziologice. Mecanismele de transformare ale GSH ca și ale Cys în organismele vii au fost pe larg studiate de către cercetătorii din întreaga lume [14]. Reeșind din faptul că sunt produse ale metabolismului prezența acestora în sistemele acvatice este evidentă și s-a dovedit a fi în concentrații de ordinul 10^{-6}-10^{-5} M [3,6]. Conform cercetărilor făcute anterior se știe că GSH ca și Cys se supune oxidării cu oxigenul molecular cu viteze foarte mici [8], ceea ce ne indică asupra faptului că tiolii, fiind substanțe reducătoare, conduc la consumul H_2O_2 din ape, astfel contribuind la dezechilibre în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice. De aceea devine important studiul influenții acestuia în sistemele acvatice. Concentrația glutationului redus ca și a cisteinei a fost determinată cu ajutorul reactivului Ellman. Pentru determinarea cineticii fotolizei directe a GSH pe sisteme model, la fel ca și în cazurile anterioare s-au modelat cinci concentrații diferite ale GSH (0,33-3,33·10^{-5} M), care s-au selectat reeșind din sensibilitatea metodei și concentrațiile întâlnite în sistemele acvatice. Sistemele modelate s-au supus iradierii la toate sursele menționate anterior (Tab. 1). Paralel, la fel s-a monitorizat concentrația GSH, într-o probă neiradiată.

La fel ca și în cazurile precedente, inițial, pentru a determina dacă GSH potențial ar putea să se supună fotolizei directe a fost măsurat spectrul de absorbție al soluției apoase de GSH (Fig. 6).

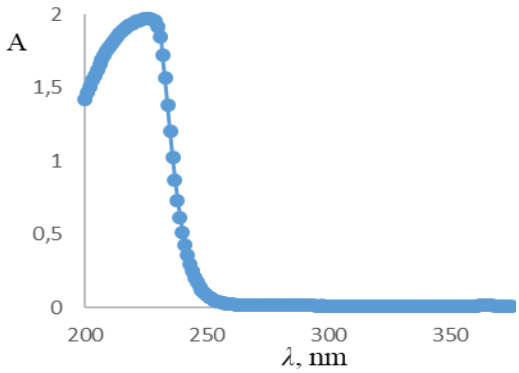


Fig. 6. Spectrul de absorbție al GSH: [GSH] = 1·10^{-1} M, l = 1 cm

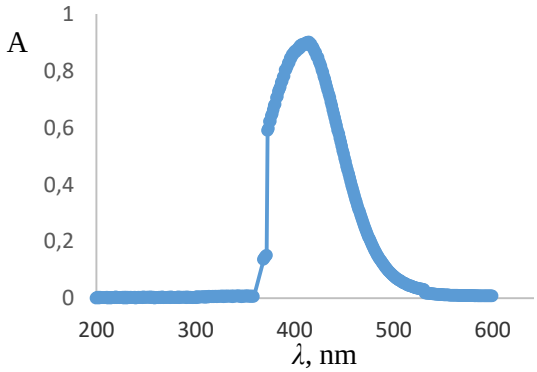


Fig. 7. Spectrul de absorbție al produsului de interacțiune al GSH cu r. Ellman, [GSH] = 3·10^{-3}M, l = 1 cm

Din Fig. 6 se observă că GSH absoarbe în domeniul 190-380 nm, deci putem presupune că GSH se va supune fotolizei directe, deoarece spectrul de absorbție mai mult sau mai puțin coincide cu spectrul de emisie al lămpilor folosite în studiu.

Pentru verificarea formării compusului complex dintre GSH și r. Ellman, a fost măsurat spectrul de absorbție al produsului de interacțiune și s-a determinat că maximul de absorbție al acestui compus este la λ_{max}=415 nm (Fig. 7), adică conform rezultatelor descrise în literatură [1,8].

În baza rezultatelor practice obținute, au fost trasate curbele cinetice și s-au calculat vitezele de transformare fotochimică ale GSH și s-au construit dependențele grafice ale vitezei de oxidare în funcție de concentrația inițială a GSH în sistem, supusă iradierii la diferite surse (Fig. 8).

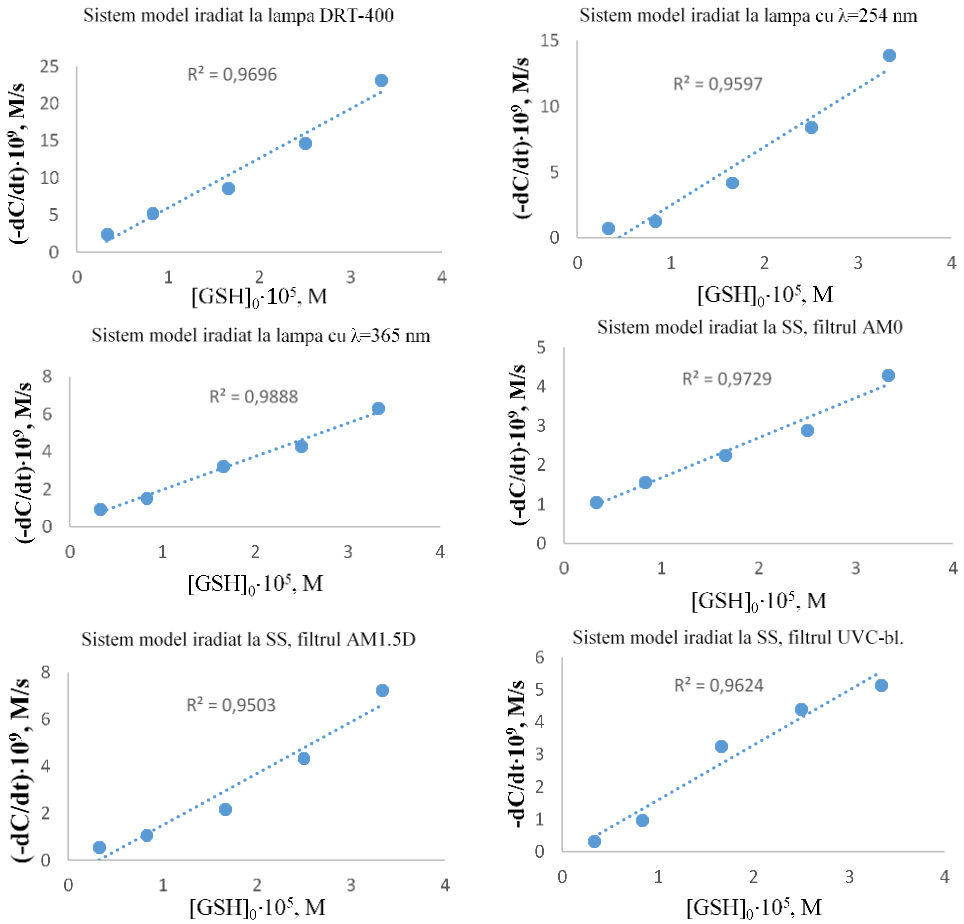


Fig. 8. Variația vitezelor de fotoliză directă ale GSH în funcție de concentrația lui inițială, la diferite surse de iradiere, pH 6.8, t = 25 ℃

Din Fig. 8 se observă că GSH se supune fotolizei directe și vitezele de fotoliză directă ale GSH sunt de ordinul 10^{-9} M/s, aproximativ cu un ordin mai mari decât cele ale Cys, așa cum s-a presupus și din start, reieșind din spectrul de absorbție al GSH. Spre deosebire de Cys, vitezele de fotoliză directă ale GSH se încadrează într-un

domeniu de valori mai restrâns, pentru toate lămpile studiate. Cele mai mari valori ale vitezelor de fotoliză directă ale GSH s-au înregistrat pentru lampa DRT-400 ($2,4\cdot10^{-9}$-$2,3\cdot10^{-8}$ M/s) și pentru lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=254 nm, ceea ce se explică prin faptul că spectrele de emisie ale acestor lămpi cel mai bine se suprapun cu spectrul de absorbție al GSH. Iar cele mai mici valori ale vitezelor de fotoliză directă ale GSH s-au înregistrat pentru lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=365 nm și SS, înzestrat cu cele trei filtre, pentru care valorile s-au încadrat în domeniul 0,3-$7,2\cdot10^{-9}$ M/s, datorită faptului că spectrele de emisie ale acestor lămpi se suprapun mai puțin cu spectrul de absorbție al GSH.

Reieșind din rezultatele obținute putem concluziona că în condițiile reale, vitezele de fotoliză directă ale GSH, vor fi apropiate de rezultatele obținute pentru SS, înzestrat cu cele trei filtre, spectrele de emisie ale cărora sunt cele mai apropiate de spectrul de emisie al Soarelui. Pentru un tablou mai complet, pentru toate sistemele modelate s-au calculat constantele de viteză și timpul de înjumătățire, după ordinul de reacție *pseudo-unu* (Tab. 4). Pentru determinarea probabilității desfășurării fotolizei directe în sistemele modelate, s-au calculat randamentele cuantice ale fotolizei directe ale GSH, pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu (Tab. 4).

Rezultatele prezentate în Tab. 4 denotă faptul că și constantele de viteză, la fel ca vitezele de fotoliză, variază în funcție de sursa de iradiere, adică depinde de fluxul de fotoni și spectrul de emisie al lămpii folosite.

Tabelul 4

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai GSH la diferite surse de iradiere

Parametrii cinetici	*Sursa de iradiere*					
	DRT-400	*λ=254 nm*	*λ=365 nm*	*SS, AM0*	*SS, AM1.5D*	*SS, UVC-bl.*
$[GSH]_0\cdot10^5$	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
$-dC/dt\cdot10^9$	2,44	0,73	0,92	1,06	0,57	0,33
$K\cdot10^5$	9,48	6,19	11,3	7,21	2,74	3,86
$\phi\cdot10^3$	1,22	2,79	1,75	0,10	0,06	0,07
$[GSH]_0\cdot10^5$	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
$-dC/dt\cdot10^9$	5,24	1,25	1,53	1,56	1,07	0,97
$K\cdot10^5$	10,92	4,52	9,25	6,16	4,24	2,16
$\phi\cdot10^3$	2,62	4,77	2,90	0,15	0,12	0,20
$[GSH]_0\cdot10^5$	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
$-dC/dt\cdot10^9$	8,66	4,20	3,26	2,26	2,17	3,26
$K\cdot10^5$	7,60	4,07	10,4	5,45	4,16	11,7
$\phi\cdot10^3$	4,33	16,00	6,19	0,22	0,25	0,69
$[GSH]_0\cdot10^5$	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
$-dC/dt\cdot10^9$	14,66	8,40	4,29	2,89	4,35	4,41
$K\cdot10^5$	13,16	9,80	8,21	4,83	4,13	8,42

$\phi \cdot 10^3$	7,33	32,10	8,14	0,28	0,51	0,94
$[GSH]_0 \cdot 10^5$	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
$-dC/dt \cdot 10^9$	23,11	13,90	6,31	4,29	7,25	5,14
$K \cdot 10^5$	12,01	20,40	8,78	6,31	10,2	9,72
$\phi \cdot 10^3$	11,6	53,10	12,00	0,41	0,83	1,09
$K_{med.} \cdot 10^5$	10,63	8,90	9,60	6,00	5,09	7,17
$\tau_{1/2}$	1 h 48 min 39 s	2 h 9 min 46 s	2 h 18 s	3 h 12 min 30 s	3 h 46 min 54 s	2 h 41 min 5 s

Cu toate că vitezele de oxidarea ale GSH sunt mai mari comparativ cu cele ale Cys, totuși constantele efective de viteză sunt mai mici și sunt de ordinul 10^{-5}-10^{-4} s^{-1}, aceasta se datorează faptului că GSH are o structură mult mai complexă ca a Cys, în compoziția căruia intră trei aminoacizi, inclusiv Cys. După constantele efective de viteză medii ale fotolizei directe ale GSH la diferite surse de iradiere, în ordinea descreșterii valorilor se aranjează în felul următor: lampa DRT-400 ($1{,}06 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) > lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=365 nm ($9{,}6 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > lampa monocromatică VL-215.LC cu λ=254 nm ($8{,}9 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. ($7{,}17 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul AM0 ($6{,}0 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}) > SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D ($5{,}09 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}). Deci cel mai efectiv, procesul de fotoliză directă a GSH se desfășoară la lampa DRT-400, spectrul de emisie al acestei lămpi include tot spectrul de absorbție al GSH. Dacă să ne referim la sistemele acvatice reale, putem să presupunem că procesul de fotoliză directă a GSH se va desfășura comparativ cu sistemele modelate la SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl., care are spectrul de emisie cel mai apropiat de cel al Soarelui. Cu ajutorul constantelor efective de viteză s-a calculat și timpul de înjumătățire a fotolizei directe a GSH. Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în șirul: lampa DRT-400 (1 h 48 min 39 s) < lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 365 nm (2 h 18 s) < lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm (2 h 9 min 46 s) < SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. (2 h 41 min 5 s) < SS, înzestrat cu filtrul AM0 (3 h 12 min 30 s) < SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D (3 h 46 min 54 s).

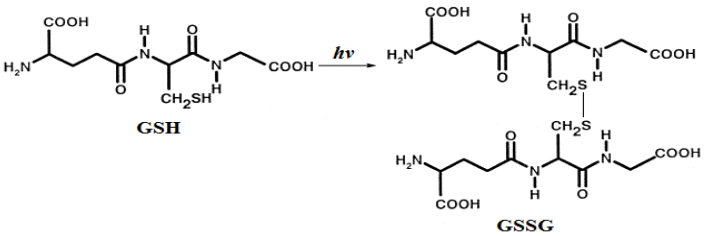
Pentru caracterizarea probabilității decurgerii fotolizei directe, pentru toate sistemele modelate s-a determinat randamentul cuantic al GSH (Tab. 4). După rezultatele obținute s-a determinat că randamentul cuantic al fotolizei directe a GSH ca și cel al Cys este mult subunitar, ceea ce poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului [9]. Putem constata că randamentul cuantic al GSH depinde direct proporțional de concentrația acestuia în sistem. Totodată, s-a constatat că randamentul cuantic depinde de calitatea și cantitatea radiațiilor emise și pentru sursele de iradiere folosite în studiu s-au divizat în două categorii: surse care asigură desfășurarea mai eficientă a fotolizei directe a GSH-lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm și λ = 365 nm și lampa DRT-400, pentru care randamentul cuantic este de ordinul 10^{-3}-10^{-1}, și surse mai puțin eficiente în desfășurarea fotolizei

directe a GSH-SS înzestrat cu cele trei filtre, pentru care randamentul cuantic s-a dovedit a fi de ordinul 10^{-5}-10^{-3}. Cu toate că randamentul cuantic al GSH este mult subunitar, totuși comparativ cu cel al Cys este cu 2 ordine mai mare, datorită faptului că are un spectru de absorbție mult mai larg (190-380 nm) și respectiv spectrul de acțiune al surselor de iradiere este mult mai larg. După valorile randamentului cuantic, putem constata că în condiții reale, fotoliza directă a GSH ca și a Cys practic poate fi neglijată, deoarece probabilitatea desfășurării fotolizei directe a GSH este foarte mică, fapt demonstrat și prin randamentele cuantice, aceste rezultate sunt în concordanță cu cercetările anterioare [1,13].

Reieșind din rezultatele obținute putem presupune că fotoliză directă a GSH va decurge conform mecanismului descris de ec. 15-16, iar principalele produse de reacție sunt prezentate în ec. 17:

$$GSH + hv \rightarrow GSH^* \quad (15)$$

$$2GSH^* \rightarrow GSSG \quad (16)$$



(17)

Din mecanismul prezentat în ec. 17 putem constata că principalul produs la fotoliză directă a GSH va fi glutationul oxidat (glutation-disulfură).

Fotoliza directă a acidul tioglicolic. Spre deosebire de Cys și GSH, ATG (acidul tioglicolic) ca și TU are o proveniență antropogenă și are o influență negativă directă asupra organismelor vii [122], de aceea devine important studiul transformării ATG în sistemele acvatice.

La fel ca și în cazurile precedente, inițial, pentru a determina dacă ATG potențial ar putea să se supună fotolizei directe, a fost măsurat spectrul de absorbție al soluției apoase de ATG (Fig. 9).

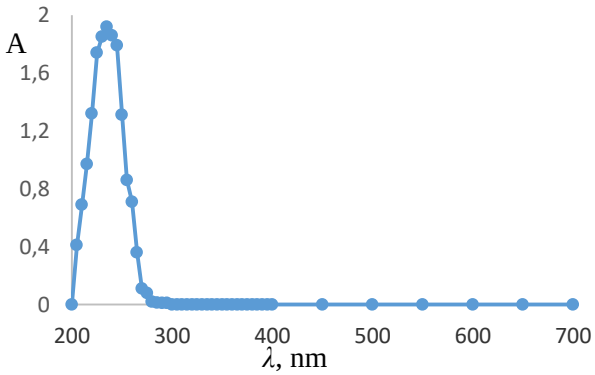


Fig. 9. Spectrul de absorbție al acidului tioglicolic. [ATG] = $1 \cdot 10^{-3}$ M, l =1 cm

Din Figura 9 se observă că ATG are un maxim de absorbție λ_{max} = 234 nm, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [15]. Dacă suprapunem spectrul de absorbție al ATG, cu spectrele de emisie ale lămpilor folosite în studiu, putem presupune că ATG nu se va supune fotolizei directe, deoarece spectrele de emisie ale lămpilor nu se suprapun cu spectrul de absorbție a ATG. Absorbția maximă a ATG este la 234 nm, iar sursele de iradiere folosite în lucrarea dată, au spectre de emisie începând cu 240 nm, pentru lampa DRT-400, la fel și în sistemele acvatice ATG nu se va supune fotolizei directe, deoarece pe suprafața terestră ajung foarte puține radiații cu $\lambda < 290$ nm.

Ca să confirmăm sau să infirmăm ipotezele înaintate ca și în cazurile precedente s-au modelat cinci concentrații diferite de ATG, care s-au supus iradierii cu sursele menționate în Tab. 1.

Concentrația acidului tioglicolic a fost determinată după absorbția proprie, la λ_{max} = 234 nm. În urma iradierii ATG la sursele de lumină selectate, s-a determinat că concentrația lui nu se modifică în timp, ceea ce confirmă ipoteza că el nu se supune fotolizei directe și pentru oxidarea lui e nevoie de condiții mai rigide.

$$\text{ATG} + h\nu \not\rightarrow \qquad (18)$$

Deci din cele relatate putem constata că ATG, la iradiere, se comportă absolut diferit de ceilalți tioli luați în studiu, deoarece nu se supune fotolizei directe.

Concluzii

S-a stabilit că TU, Cys și GSH se supun fotolizei directe, la toate sursele de iradiere folosite în studiu, datorită faptului că spectrele de absorbție ale substratelor se suprapun mai mult sau mai puțin cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere. Vitezele de fotoliză directă a acestora depind direct proporțional de concentrația substratului în sistem precum și de fluxul de fotoni și spectrul de emisie al surselor de iradiere.

S-a constatat că ATG nu se supune fotolizei directe la sursele de iradiere folosite, din cauză că spectrul de absorbție a lui nu se suprapune cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere, iar pentru ca o reacție fotochimică să aibă loc, substratul trebuie să absoarbă o cuantă de lumină.

S-a determinat că randamentul cuantic al TU la concentrațiile stuadiate ((2-5,2)$\cdot 10^{-3}$ M), pentru sursele de iradiere lampa DRT-400 și lampa monocromatică VL-215.LC cu λ = 254 nm și λ = 365 nm este mai mare ca unitate, ceea ce denotă faptul că în procesul de fotoliză directă a TU doar la etapa inițială are loc o reacţie fotochimică, care este urmată de reacţii chimice, posibil radicalice.

La iradierea TU cu SS, randamentul cuantic este puțin subunitar, adică dacă transferăm rezultatele pe sistemele acvatice naturale, putem constata inițierea reacțiilor fotochimice în prezența TU va fi mai puțin efectivă.

În cazurile fotolizei directe a Cys și GSH randamentul cuantic este mult subunitar, de ordinul 10^{-2}-10^{-5}, ceea ce se explică prin faptul că în soluții are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele

solventului precum și din cauză că spectrele de absorbție ale acestora se suprapun mai puțin cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere și probabilitatea inițierii reacțiilor fotochimice este mult mai mică. Probabilitatea inițierii acestor transformări în condițiile sistemelor acvatice reale este foarte mică, fapt confirmat de randamentele cuantice, de aceea sunt necesare studii suplimentare asupra transformărilor acestor poluanți cu implicarea unor componenți prezenți în sistemele acvatice.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului 20.80009.5007.27 ”Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”, finanțat de ANCD.

***Bibliografie*:**

1. VIONE, D. Photochemical reactions in sunlit surface waters. In: Applied Photochemistry. 2016, 92, pp. 343-376. ISSN 978-3-319-31671-0_7 12. Disponibil: doi:10.1007/978-3-319-31671-0_7
2. LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, GH., TRAVIN, S. Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment. In: Chem. J. Mold., 2021, 6(1), pp. 46-59. DOI: http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.796
3. LIS, A. Fotoliza directă a cisteinei și tioureei în soluții apoase. In: STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, seria „Ştiinţe reale şi ale naturii”. 2016, 6(96), pp. 133-141. ISSN 1814-3237
4. GE, L., ZHANG, P., HALSALL, C., LI, Y., CHEN, C.E., LI, J., YAO, Z. The importance of reactive oxygen species on the aqueous phototransformation of sulfonamide antibiotics: Kinetics, pathways, and comparisons with direct photolysis. In: Water Research [online]. 2019, 149, pp. 243-250. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2018.11.009
5. SABOU, D.M. Studiul cinetic al oxidării tiolilor și mercaptoacizilor cu ioni ai unor metale tranziționale: rezumatul tezei de dr. în științe chimice. Cluj-Napoca, 2011. 55 p.
6. DUCA, Gh., BLONSCHI, V., GLADCHI, V., TRAVIN, S. Dynamics of different sulfur forms in natural waters and their influence on the redox state. In: American Journal of Physical Chemistry [online]. 2020, 9(3), pp. 52-61. Disponibil: doi: 10.11648/j.ajpc.20200903.12
7. NAIK, R. M., AGARWAL, A., PRASAD, S., VERMA, A. K. Trace determination of thiosulphate and thioglycolic acid using novel inhibitory kinetic spectrophotometric method. In: Microchemical Journal [online]. 2009, 93(1), pp. 43–48. Disponibil: doi:10.1016/j.microc.2009.04.006
8. DUCA, GH., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale. Chișinău: Centrul editorial al USM, 2002. 145 p.
9. МЕЛЬНИКОВ, М.Я., ИВАНОВ, В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Москва: Издательство Московского

университета [online], 2004. 125 с. ISBN: 5-211-04923-3. Disponibil: https://istina.msu.ru/publications/book/60735974/

10. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reactions' mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: American Journal of Physical Chemistry [online]. 2020, 9(2), pp. 36-44. Disponibil: DOI: 10.11648/j.ajpc.20200902.13
11. ROSTKOWSKA, H., LAPINSKI, L., NOWAK, M.J. Hydrogen-atom tunneling through a very high barrier; spontaneous thiol → thione conversion in thiourea isolated in low-temperature Ar, Ne, H_2 and D_2 matrices. In: Physical Chemistry Chemical Physics [online]. 2018, 20(20), pp. 13994–14002. Disponibil: doi:10.1039/c8cp01703d
12. SCHMID, F.X. Biological Macromolecules: UV-visible Spectrophotometry. In: Encyclopedia of Life Sciences [online]. 2001. Disponibil: doi:10.1038/npg.els.0003142
13. CHU, C., ERICKSON, P.R., LUNDEEN, R.A., STAMATELATOS, D., ALAIMO, P.J., LATCH, D. E., MCNEILL, K. Photochemical and Nonphotochemical Transformations of Cysteine with Dissolved Organic Matter. Environmental Science & Technology [online]. 2016, 50(12), pp. 6363–6373. Disponibil: doi:10.1021/acs.est.6b01291
14. YIN, C.X., XIONG, K.M., HUO, F.J., SALAMANCA, J.C., STRONGIN, R.M. Fluorescent Probes with Multiple Binding Sites for the Discrimination of Cys, Hcy, and GSH. In: Angewandte Chemie International Edition [online]. 2017, 56(43), pp. 13188–13198. Disponibil: doi:10.1002/anie.201704084
15. ATTAR, A.R., BLUMLING, D.E., KNAPPENBERGER, K.L. Photodissociation of thioglycolic acid studied by femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy. In: The Journal of Chemical Physics [online]. 2011, 134(2), 024514. Disponibil: doi:10.1063/1.3526746

THE LABORATORY OF ECOLOGICAL CHEMISTRY OF THE INSTITUTE OF CHEMISTRY. BRIEF HISTORY, ACHIEVEMENTS AND PERSPECTIVES

Tudor LUPASCU,
Raisa NASTAS
Institute of Chemistry,
Republic of Moldova

The brilliant scientist Albert Einstein said: "God does not play dice with the universe".
To paraphrase this memorable phrase, we would say: "Man must not play dice with the Earth". (T. Lupascu)

About the authors:

Tudor LUPASCU, doctor habilitate in chemical sciences, professor, academician, head of the Centre of Ecological Chemistry and Environmental Protection, Institute of Chemistry, Chisinau, Republic of Moldova. *Research areas:* chemical, physicochemical and sorption mechanisms of toxic substances on solid supports; protection of the environment and rational use of natural resources; ecological chemistry of natural and residual waters; ecological chemistry of wastes; obtaining technologies of carbonaceous adsorbents from vegetal raw materials; surface, groundwater and wastewater purification technologies; full use of by-products in the wine industry and the obtaining of the biologically active preparations for medicine and agriculture. *Publications*: The total number of publications is about 865, including: 10 books and chapters in monographs, 305 scientific articles, 79 patents and 5 rationalization proposals.
e-mail: ***lupascut@gmail.com***
ORCID: **0000-0001-5913-7691**

Raisa NASTAS, doctor in chemical sciences, assoc. professor, Laboratory of Ecological Chemistry, Centre of Ecological Chemistry and Environmental Protection, Institute of Chemistry, Chisinau, Republic of Moldova. *Research areas:* **s**ynthesis of carbonaceous adsorbents from vegetal raw materials; synthesis of catalysts (on the active carbons as support) with desired proprieties for oxidation of pollutants; studying of structural parameters, surface chemistry and redox properties of carbonaceous adsorbents; removal of pollutants from water by adsorption /oxidation on active carbons; improving of water treatment procedures; testing of water treatment procedures in field conditions. *Publications:* The total number of publications is about 150, including: 3 chapters in monographs, 33 scientific articles and 6 patents.
e-mail: ***nastasraisa@yahoo.com; raisa.nastas@ichem.md***
ORCID: **0000-0002-5526-4172**

Introduction

Environmental issues, including global warming along with water, air and soil pollution are the major topics of concern and commitment both globally and locally. Over the time, in nature there was a relatively stable balance: harmony between biotic and abiotic factors lasted in the environment. Processes of conversion of chemical substances, through the mediation of living organisms, have always occurred naturally. Throughout the existence of the associated activity of the biosphere components continuously marked the biogeochemical regime necessary for life on Earth.

In the middle of the XXth century, human's influence on environment exceeded adaptation possibilities of biosphere. As a result, in many regions biologic equilibriums were deteriorated, and difficulties appeared with the provision with food and potable water, percent of allergic diseases, infections and cancer was increased.

Environmental pollution implies admission into the environment of solid, liquid and gaseous substances, microorganisms or energy (thermal, electromagnetic, noise) in the amounts that arouse changes in composition and quality of natural components, and exert unfavourable influence of man, flora and fauna. Pollution forms are numerous. The most important of them are: pollutants discharge in atmosphere, various industrial and communal wastes, oil products, mineral salts penetration into the aquatic medium, lands pollution with solid wastes, usage of pesticides, growth of ionizing irradiation level, heat accumulation in atmosphere and hydrosphere, intensification of noise influence [1]. Chemical pollution is decisive factor of unfavourable effect on environment.

Ecological chemistry has a special importance in solving the environmental problems. According to the definition of academician Gheorghe Duca, *ecological chemistry* is the science dealing with the processes, which determine the composition, structure and chemical properties of environment, adequate to the biologic value of habitation. Investigation of processes and mechanisms of transforming, migration, catalytic decomposition, immobilization, adsorption, etc. of organic and inorganic pollutants that enter the environmental objects constitute the basis for the elaboration of advanced treatment technologies for the environment [1].

Short history

The Laboratory was established in 1962 (April 6) under the name of the Laboratory of Mineral Resources within the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, by PhD in chemistry Nicolae Lobanov, with the purpose to research the chemical composition, physicochemical properties of non-ferrous minerals and their use in various fields of national economy [2]. The investigations have resulted in the development of technology for producing superior quality chalk. Subsequently, the obtained chalk has been used as filler in the production of plastics, rubber, cosmetics, etc. [3].

Later, in 1972, the laboratory was modernized by PhD in chemistry Valeriu Ropot and new directions of research have been drawn. The laboratory was renamed to

Laboratory of Mineral Resources and Water Chemistry. The main scientific objectives of this laboratory were to research and establish the laws for the formation of surface and groundwater quality and to highlight the processes and mechanisms of transformation of natural and anthropogenic pollutants in aquatic systems. PhD Valeriu Ropot paid special attention to the development of high-performance technologies for surface water purification, as well as those for wastewater treatment from economic units in the Republic of Moldova [3,4].

The scientific research, carried out under the leadership of PhD Valeriu Ropot, highlighted the mechanism of immobilization of pollutants by mineral absorbents, the role of active centres in the processes of migration and transformation of harmful substances in the aquatic environment. The technologies for water potabilisation from the Dniester and Prut Rivers have been improved, and many processes for wastewater treatment have been carried out from the economic units in the agro-industrial complex and the units with galvanic processes, etc. The scientific research, carried out by the PhD Valeriu Ropot, allowed the application of methods for reducing the content of fluoride, iron, ammonium, sulphide ions in groundwater [4].

Since 1991, the laboratory has been coordinated by PhD Tudor Lupascu who reinvigorated and renamed it to Laboratory of Ecological Chemistry, focusing the research on the evaluation of quality of the environment [5]. Over time, the laboratory has broadened its area of interest and research topics. In 2001 DSc Lupascu Tudor was elected as director of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova. Thus, the Laboratory of Ecological Chemistry was led by DSc Vasile Rusu over the period of 2002-2006 years, and by DSc Mihail Ciobanu during 2007-2014 years. In 2015, PhD Raisa Nastas has been elected as head of the Laboratory of Ecological Chemistry. Subsequently, in 2019, PhD Raisa Nastas was appointed as deputy Director of the Institute of Chemistry and the position of head of laboratory was taken over by PhD Nina Timbaliuc. Now head of the Laboratory of Ecological Chemistry is PhD Oleg Petuhov.

PhD Valeriu Ropot (1934-2002)

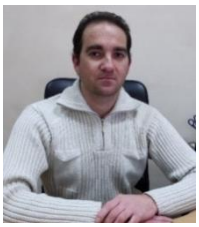
Academician Tudor Lupascu

DSc Vasile Rusu (1949-2020)

DSc Mihail Ciobanu

PhD Raisa Nastas

PhD Nina Timbaliuc



PhD Oleg Petuhov

Scientific activities and achievements

About 20 years, in Laboratory of Mineral Resources and Water Chemistry, the water quality was investigated from the main water resources of the Republic of Moldova (Danube, Dniester, Prut, Raut, Bic Rivers, Dubasari, Costesti-Stanca, Cuciurgan, Ghidighici, Taraclia, Ialpug, Cahul reservoirs etc.). Research findings allowed to elucidate the processes and the mechanisms of interaction between chemical components in water systems, depending on various factors, such as temperature, reaction medium, dissolved oxygen concentration, anthropogenic pressing, turbidity, water flow velocity, ionic strength, etc. The processes and mechanisms of immobilization, migration and transformation of heavy metals, organic and inorganic nitrogen and phosphorus compounds in water-materials system in suspensions-bottom deposits in the main waterbodies of Republic Moldova were also studied (PhD Valeriu Ropot, DSc Tudor Lupascu, PhD Maria Sandu, PhD Raisa Lozan, DSc Vasile Rusu, PhD Ion Dranca, DSc Mihail Ciobanu et al.) (Picture 1) [6,7].

Picture 1. Team of the Laboratory of Mineral Resources and Water Chemistry, 1975.
First raw: Svetlana Munteanu, Tamara Solcan, Maria Tutunaru, Gavril Stratulat, Larisa Monahova, Maria Sandu, Ludmila Vodincear, Valentina Iurasova, Aurelia Ursu, head of laboratory Valeriu Ropot.
Second raw: Vasile Rusu, Valentin Safranschi, Ion Dranca, Vasile Gutanu, Alexei Maftuleac, Dionisie Buburuz, Nicolae Scripnic

Under the leadership PhD Valeriu Ropot eight expeditions were organized to the basins of Dniester and Prut Rivers from the

Picture 2. PhD Valeriu Ropot with colleagues during expedition on the Dniester River, Novodnestrovsk, 1983

source to the Black Sea and to the Danube (Picture 2). During these expeditions the water quality of the Rivers of Dniester, Prut and small rivers- tributaries of these aquatic arteries have been studied. Sources of surface water pollution were investigated as well. The obtained results have allowed to establish the regularities of surface water quality formation. This was especially important for predicting water quality, setting the theoretical basis and implementation of the technologies for surface water potabilization [6,7].

Other research activity of the Laboratory of Mineral Resources and Water Chemistry was to investigate mineral adsorbents (bentonites, illites etc.) from localities Prodanesti (Floresti district), Naslavcea (Ocnita district), Cociulia and Larguta (Cantemir district) (PhD Gavril Stratulat, DSc Vasile Rusu, PhD Alexei Maftuleac, PhD Iurasova Valentina, researcher Larisa Monahova). Bentonites can be applied in the treatment technology of wastewater from the production of dairy and meat products, also to purify the mash obtained when producing cognac [8] and to clarify (refining) sunflower oil [9]. Extensive studies were performed in order to improve sorption and catalytic properties of bentonites being elucidated changes in the crystal lattice of montmorillonite, changes in surface chemistry, and cation exchange capacity.

With purpose to improve the wastewater treatment technologies, the composition of wastewaters from the main economic units of Republic of Moldova has been studied. The processes and mechanisms of coagulation, decantation, flotation, oxidation, adsorption on carbonaceous and mineral adsorbents of organic and inorganic pollutants detected in wastewater were investigated. The obtained results were used further to develop technologies for purifying wastewater from the food industry and textile enterprises. The most relevant achievements in this area are represented by the technologies that are developed and implemented at Wine and Brandies Factory from the Balti city (R. Moldova), which contribute to purifying the wastewater resulted from distillation of wine. Application of this technology allows the obtaining of tartaric acid and building materials from the sediments formed at decantation of the mineral adsorbents (PhD Valeriu Ropot, PhD Gavril Stratulat, DSc Vasile Rusu, PhD A. Maftuleac et al.) [3,8].

Wastes from the limestone mines near the municipality of Chisinau are a matter of concern to the scientists of the Laboratory of Ecological Chemistry. Research that was carried out has resulted in the development and patenting of five compositions of building materials having the flour of limestone as the main component. The obtained building materials are inexpensive, in comparison

Picture 3. Compositions of building materials based on flour of limestone

with similar imported materials, their quality being comparable to that of the imported products (Acad. Tudor Lupascu, PhD Victor Botan) (Picture 3) [10].

One of the major problems of mankind today is pollution. It is obvious that the natural environment is slowly deteriorating and that ecological systems can no longer adapt to the pressure of anthropogenic factors, the self-remediation of the ecosphere becoming increasingly difficult. A primary water pollution source is the discharge of untreated wastewater into water whilst the secondary pollution can result from the transformation of harmful substances under the action of natural factors and thus can have multiple effects on the components of the environment.

It is well known that textile dyes, surfactants, phenol and aniline derivatives are toxic substances of a low degree of biological degradation. Based on these realities, in order to protect the aquatic environment, it is necessary to develop and adapt local technologies for wastewater treatment. For this purpose, the coagulation processes of the dyes from the wastewater from the JSC "Steaua" (Chisinau, R. Moldova) textile factory were investigated. Aluminium sulphate and iron (III) sulphate were used as coagulants, and as flocculants - industrial polyacrylamide, as well as experimental samples of cationic polyelectrolytes, synthesized at the "P. Poni" Institute of Macromolecular Chemistry (Iasi, Romania) were used.

The obtained results showed that in the coagulation process the "direct" dyes are practically completely removed from the aqueous solutions. The removal of "acid" dyes is also quite advanced (86-93%) and the "active" dyesare the least removed. For the complete purification of wastewater from dyes and organic substances, the sorption process on various adsorbents and, in particular, on activated carbon must be used. For this purpose, for the elaboration of the feasibility study of the technologies of wastewater treatment, based on adsorption processes, the kinetics and dynamics of the adsorption of dyes on activated carbons were investigated. The technology that was developed for the treatment of wastewater from the dyeing processes in textile factories ensures practically the complete removal of dyes. The purified wastewater can return in the technological process, thus saving indirectly the drinking water sources (Acad. Tudor Lupascu, DSc Mihail Ciobanu, PhD Nina Timbaliuc, researcher Larisa Monahova) [11,12].

Development of the technologies for potabilization of surface and groundwaters was and continue to persist in the focus of researchers from the Laboratory of Ecological Chemistry. Water quality indices determined after the o treatment phases of potabilization process of water from Dniester and Prut Rivers revealed that the currently applied technologies do not provide a high and stable quality of water. Traces of chlorine-, nitrogen- and phosphorus- containing organic compounds have been determined, after application of the existing technological schemes at the Water Treatment Plants (PhD Larisa Postolachi, DSc Vasile Rusu, Acad. Tudor Lupascu et al.) [13]. The procedures to improve drinking water quality including the replacement of chlorination by the ozonation process and the adsorption of POPs traces onto activated carbons obtained from fruit stones and nut shells were evaluated. The results

of these investigations have shown that including these procedures into the process of water purification allows obtaining high-quality drinking water (PhD Valeriu Ropot, Acad. Tudor Lupascu, DSc Mihail Ciobanu, DSc Margareta Nicolau et al.) [11,12].

Groundwater in Moldova plays an important role in supplying the drinking water to the population and economic entities, especially in rural area. But as mentioned above, it does not meet quality standards for drinking water. Hydrogen sulphide present in drinking water is a problem of considerable importance in Republic of Moldova, especially in small communities that have no alternative sources of available water. The presence of hydrogen sulphide in drinking water causes different affections of human health [5]. Analysis of bibliographic sources revealed that at the moment in the world there are several technologies and techniques for removing hydrogen sulphide from water. The most commonly used method is oxidation of sulphide ions by aeration in the presence of solid supports, including activated carbons. As a result of oxidation processes of sulphide ions, the colloidal sulphur is obtained which is the main disadvantage of this method. Colloidal sulphur clogs the pores of the used adsorbents, by this diminishing their catalytic activity; on the other hand, it is difficult to be decanted and filtered.

Over the last 25 years in the Laboratory of Ecological Chemistry the scientific research is performed aiming at developing technologies for purification of the groundwater containing hydrogen sulphide and sulphides. A broad spectrum of modified carbonaceous and mineral adsorbents (modified with Fe, Cu, Mn etc.) has been tested for removal of sulphide ions from water (Acad. Tudor Lupascu, PhD Raisa Nastas, DSc Vasile Rusu et al.) [15,16]. Comparative analysis of adsorbents highlights the performance of carbonaceous adsorbents obtained by impregnation with copper (II) ions and mineral adsorbents modified with manganese ions, being recommended for practical purposes to remove hydrogen sulphide from natural waters. The use of copper modified carbonaceous adsorbents enables to oxidise sulphide ions to thiosulphate ions, sulphite and sulphate, avoiding the formation of colloidal sulphur phase, suggesting on the mechanism of catalytic oxidation of sulphur(II) species by free radical formation. The process is initiated by the transfer of electrons from the hydrosulphide ion to the metal ion, forming HS• radicals, which are further oxidized with oxygen through chain reactions [17,18]. Field tests of copper impregnated carbonaceous adsorbents for removal of hydrogen sulphide from underground waters have been performed in Hincesti town (R. Moldova). The results showed that the recommended process ensures 100% efficiency for the removal of hydrogen sulphide from underground water (PhD Raisa Nastas, Acad. Tudor Lupascu, DSc Vasile Rusu, et al.).

As previously mentioned, Moldovan underground waters contain iron, manganese, strontium ions, ammonia, etc. at concentrations often exceeding the permissible limits. Scientific investigations over the last years allowed the development and patenting the technological processes for removing the mentioned pollutants from natural waters (Acad. Tudor Lupascu, DSc Mihail Ciobanu, PhD Victor Botan) [19-21]. The performed research has shown that by aerating groundwater containing divalent

ions of iron and manganese (in weakly basic medium), the chemical oxidation occurred for the mentioned ions to trivalent iron hydroxide and tetravalent manganese hydroxide. After the sedimentation process, the water is filtered through a sand filter. Field tests of the technological processes for removal of iron and manganese ions from groundwater have been performed in Sculeni village, district Ungheni (R. Moldova) [20]. Ecological and health expertise confirmed that the proposed technology is efficient, and the treated water meets the ecological and sanitation norms regarding the quality of drinking water (Picture 4).

Picture 4.
DSc Mihail Ciobanu and PhD Victor Botan

Rational usage of by-products resulted from processing the grapes and fruits is an extremely acute problem. In the Republic of Moldova, the grapes are obtained from processing tens of thousands of tons of seeds containing 16% oil, 14% tannins and other valuable products. While processing the peaches, plums, apricots, thousands of tons of stones containing up to 5-7% oil remain [22]. Hundreds of tons of nut shells are obtained after the separation of the core. All these by-products are particularly valuable raw materials for the production of various useful products that are necessary for the economy of our country.

During the last 25 years, in the Laboratory of Ecological Chemistry the conducted scientific activity is aiming at developing the technologies for obtaining the activated carbons from fruit stones, grape seeds and nut shells. Investigations have resulted in the development and patenting of procedures to obtain the activated carbons by physicochemical, chemical and mixed activation methods. Research results have shown that quality indices of autochthonous activated carbons are comparable with those commercial. Testing of autochthonous activated carbons for treatment of water and wastewater, and for detoxification of the human body demonstrated that local activated carbons are appropriate for solving current problems, namely for protection of the environment and human health. Patents were implemented at JSC "Izomer" and LTD "Ecosorbent" (R. Moldova) for obtaining activated carbons from local by-products (Acad. Tudor Lupascu, PhD Raisa Nastas, PhD Victor Botan, researcher Larisa Monahova, PhD Oleg Petuhov et al.) [23-26].

In the last 10 years, special attention has been paid to research aiming at the synthesis and regeneration of spent activated carbons by energy-efficient technologies. One of these technologies includes the use of microwaves as a source of energy. The efficiency of using microwave irradiation in the processes of activation and regeneration of activated carbon has been demonstrated, highlighting that this is due to the specific heating mechanism and the peculiarities such as: lack of inertia and high heating speed, the concentration of energy in the sample, heating selectivity (PhD Oleg Petuhov, Acad. Tudor Lupascu).

Picture 5. Team of the Laboratory of Ecological Chemistry, Chisinau, 2017.
First raw- DSc Vasile Rusu, PhD Larisa Postolachi, PhD Raisa Nastas, PhD Nina Timbaliuc, PhD Tatiana Goreacioc.
Second raw- DSc Mihail Ciobanu, PhD Irina Ginsari, PhD Alexei Maftuleac, researcher Silvia Cibotaru, PhD Oleg Petuhov, PhD Lucian Lupascu

Research has shown the influence of carbonaceous materials electrical properties on the mode of interaction with microwaves: samples obtained at low temperatures (T <500ºC) or those with high electrical resistance, cannot be heated directly by microwave treatment; the dynamics of the heating of activated carbons in microwave treatment depends on the initial electrical resistance of the sample. The mechanism of microwaves interaction with carbonaceous substances has been established and it consists in the accumulation of electrical charges onto the surface of activated carbon granules by interfacial polarization with their subsequent electric discharge, a process accompanied by heat release [27].

In addition, it has been shown that, unlike the classical method of heating, in the case of microwave heating the activating agent has an additional role consisting in inducing and changing the dielectric properties of the mixture (raw material and activating agent), depending on the concentration of the activating agent. The microwave treatment of the biomass impregnated with potassium hydroxide leads to obtaining activated carbons with increased specific surfaces (1600-1800m^2/g) and a predominantly microporous structure. By using phosphoric acid as an activating agent, results in activated carbons with mixed pore structure, at the same time, the morphology of the raw material is maintained (PhD Oleg Petuhov, Acad. Tudor Lupascu) [27].

The comparative study of the regeneration of spent activated carbons indicated a major microwave efficiency, compared to the classical method of regeneration; this is due to the reduction of energy and time, but also to the preservation of the structural parameters of activated carbons regenerated by microwave treatment (PhD Oleg Petuhov, Acad. Tudor Lupascu) [27,28].

It is well known that the modification of activated carbons with heteroatoms leads to the modification of their properties giving them specific sorption and/or

catalytic properties. Studies revealed that activated carbons impregnated with biologically active preparation Enoxil as well as with Ag or Se nanoparticles, exhibited pronounced bactericidal properties. At the same time, kinetic studies have elucidated a delay in the activity of nanoparticles, an effect caused by the presence of the protective coating of nanoparticles (PhD Oleg Petuhov, Acad. Tudor Lupascu) [27].

Investigations regarding the immobilization processes and adsorption mechanisms of organic pollutants on autochthonous and imported activated carbons established that the adsorption of pollutants depends on the porosity of carbonaceous adsorbents and the size of organic molecules (PhD Nina Timbaliuc, DSc Mihail Ciobanu, researcher Silvia Cibotaru) (Picture 6).

Extensive research has been performed for the elucidation of the particularities of interaction and/or specific sorption, to investigate the effect of porous structure and surface chemistry, to correlate the surface properties of carbonaceous adsorbents with their sorbent and/or catalytic properties in order to improve the adsorption processes of pollutants from water. Scientific research has been carried out for the surface chemistry modification of carbonaceous adsorbents by oxidation processes (with nitric acid and nitric acid/urea mixture) and modification with chlorine ions and metal oxides. The surface chemistry of the studied activated carbons has been investigated by complementary the pH-metric titration and the Boehm technique to establish the acid-basic properties of the adsorbents, whilst the IR spectroscopy and temperature programmed decomposition (TPD-MS) were successfully used to detail the surface functional groups. The pH-metric titrations revealed on the surface of AG-5ox (oxidized activated carbon) 4 types of functional groups: pK 4.4-4.5; 5.75-5.85; 7.30-7.65; 8.40-8.65. At the same time, the pH_{pzc} value of the studied activated carbons varies from 2.1 to 8.3, depending on the modification method. The performed investigations highlighted the important role of the activated carbons surface functional groups, the pH_{pzc} value and solution pH effect on the adsorption of nitrite, cobalt(II) and strontium(II) ions, suggesting the mechanisms of adsorptions for a broad pH interval (PhD Raisa Nastas, PhD Tatiana Goreacioc, PhD Irina Ginsari) (Picture 7) [29,30].

Picture 6. PhD Nina Timbaliuc and researcher Silvia Cibotaru

Picture 7. PhD Raisa Nastas, PhD Irina Ginsari and PhD Tatiana Goreacioc

During the last 15 years, in the Laboratory of Ecological Chemistry the synthesis of a new class of adsorbents from clay minerals (pillared clays) has been performed. Pillared clays (PILCs) possess pore size higher compared with ordinary zeolites. Such materials have been obtained by pillaring of clay minerals, particularly montmorillonite, with oligomeric species by hydrolysis of polyvalent cations, especially

of aluminium ions. These are characterized by a high thermal stability, large area and catalytic properties (DSc Vasile Rusu, PhD Larisa Postolachi, PhD Alexei Maftuleac) (Picture 8) [31-33].

Picture 8. DSc Vasile Rusu and PhD Larisa Postolachi

As mentioned above, grape seeds contain large amounts of tannins, which are a group of natural substances of phenolic structure. The interest in these substances is determined by their antioxidant properties, *i.e.*, their ability to capture free radicals, thus protecting the human body from various diseases, such as cancer and cerebral infarct. Most of enotannins are soluble in alcohol and insoluble in water. This creates difficulties for the use of enotannins in various fields, including pharmaceuticals. Researches from the Laboratory of Ecological Chemistry have developed and patented a process for hydro-solubilising the enotannins by cleaving the catechin polymers of enotannins (Acad. Tudor Lupascu, Acad. Gheorghe Duca, PhD Lucian Lupascu et al.) [34,35]. As a result, a new product consisting of monomers, dimers, trimers of catechin, polydentate carboxylic acids, peroxy compounds, etc. was obtained. Microbiological pharmacological, and toxicological research, conducted as part of the projects "*New preparations from grape seeds for medicine, veterinary medicine and agriculture*" and "*Evaluation of the activity for medicinal and agricultural preparations obtained on the bases of biologically active ingredient Enoxil in clinical and field conditions*" (State Program "Processing and use the wastes from the wine industry, and obtaining the new products", led by Acad. Gh. Duca), have shown that the Enoxil preparation is not toxic and exhibit pronounced antifungal and antibacterial properties.

Based on Enoxil new pharmaceutical preparations *Enoxil-M* and *Enoxil-A* were developed and tested under clinical and field conditions. Tests under field conditions showed that *Enoxil-A* preparation enhances agricultural crops resistance [36]. Clinical testing of the pharmaceutical preparation *Enoxil-M*, produced by the local company JSC "Farmaco", has shown its beneficial activity in the treatment of diseases caused by fungi and bacteria, in particular, in healing of wounds caused by thermal and surgical injury (Acad. Tudor Lupascu, PhD Lucian Lupascu, PhD Nina Timbaliuc, researcher Alexandru Gonta et al.) [37,38]. On the preparation Enoxil (2%) an experimental batch of compositions was prepared and tested: cream, ointment and gel [39]. In 2010, the Institute of Chemistry registered a trademark for preparations based on the biologically active compound "ENOXIL" (Picture 9).

Picture 9. Academician Tudor Lupascu working with preparation Enoxil

Current concerns

In the last 2 years, the concerns of the researchers from the Laboratory of Ecological Chemistry are related to the achievement of the objectives of project within the State Program 2020-2023, "*Reducing the impact of toxic chemicals on the environment and health by using adsorbents and catalysts obtained from local raw materials*" (project no. 20.80009.7007.21) [40]. In this project, the team of the Laboratory of Ecological Chemistry was joined by the team of the Laboratory of Water Chemistry (ILAS) of Institute of Chemistry [41].

The ongoing project has as a main priority the study and development of environmentally friendly technologies lined up to the ecological situation and the needs of the Republic of Moldova. The aim is to obtain materials and technologies that would improve the quality of the environment, human health, and cooperation with local economic agents to promote into practice the obtained results. The proposed objectives include the succession of research: the synthesis of carbonaceous adsorbents by methods with low energy consumption; study of the structural parameters of carbonaceous adsorbents; obtaining of catalysts on the support of carbonaceous adsorbents by impregnation with nanoparticles of oxide/salts and functionalization with heteroatoms; analysis of the chemical composition of surface and groundwater; study of purification processes on model waters; application of the obtained results for real waters; development of complex technologies for potabilization of natural water and elimination of toxic components from wastewater. Due to the wide applicability of carbonaceous adsorbents, the aim is also to study their applicability in the field of food technology (wine conditioning) and pharmaceuticals, obtaining enterosorbents on autochthonous activated carbons with advanced ability to eliminate toxins from the human body.

Among the first most important results obtained within the project are: (i) the elaboration of the basic schemes and the assembly of two installations for obtaining activated carbons in laboratory conditions - by the hydrothermal method and the fluidized layer method; (ii) development of the basic scheme and assembly of a portable installation for testing water purification technologies (including in field conditions) (PhD Oleg Petuhov) (Pictures 10 and 11) [40].

Picture 10. PhD Oleg Petuhov and the portable installation for testing water purification technologies

The optimal conditions for the synthesis of activated carbons from local raw materials by fluidized layer and hydrothermal activation methods were established; and physical-chemical characteristics of the obtained samples were determined by standard methods (specific surface area, pore sorption volume, pore size, methylene blue and iodine adsorption indexes, humidity, ash content, metals content, density) (PhD Oleg Petuhov, PhD Lucian Lupascu, researcher Silvia Cibotaru, researcher Nina Boldurescu, etc.) [40].

Picture 11. Installation for obtaining activated carbons by the hydrothermal method (in laboratory conditions)

Adsorbents obtained by the hydrothermal method are characterized by specific properties, making it possible the impregnation with heteroatoms or metal ions at low temperatures, as a result, the process efficiency increases, and energy consumption is reduced. Thus, the synthesized adsorbents also have catalytic properties which allow their use in the process of water potabilisation and elimination of hydrogen sulphide, nitrite, iron(II) and manganese(II) ions. The redox activity of carbonaceous adsorbents modified with metal oxides, evaluated by the chemiluminescence method, is in agreement with their capacity to remove nitrite ions from water (being of about 90%) (PhD Raisa Nastas, PhD Irina Ginsari) [40].

The study of adsorption processes of dyes, B vitamins, organic acids on local (AC-C and AC-MR obtained in the laboratory) and commercially available activated carbons (FA, BI, GE of Granucol series) highlighted the mechanism of immobilization of organic pollutants. It has been established that the degree of immobilization of methylene blue dye on activated carbons increases with increasing temperature, and in the case of adsorption of vitamins B1 and B3 on the same carbonaceous adsorbents the value of adsorption decreases with increasing temperature. These phenomena are explained by the different interaction of the hydrogen bonds between the adsorbate molecules. Local activated carbon AC-C (obtained by fluidized layer method) possesses a higher capacity to retain B1 and B3 vitamins compared to the commercial activated carbon FA of Granucol series (PhD Nina Timbaliuc) [40,42].

It was found that the adsorption capacity of activated carbon FA (Granucol) for tannic acid is higher than that of activated carbon AC-C, being of 0.4 and 0.35 mmol/g, respectively. According to the experimental data, the adsorption equilibrium of tannic acid on activated carbon FA is established after 8-10 hours, whilst on sample AC-C (obtained in the laboratory) after 12-14 hours. By increasing the temperature from 20 to 45ºC speed of adsorption of tannic acid on the studied carbons increases insignificantly. According to the kinetics results of adsorption of tannic acid on BI (Granucol), the adsorption dependence on the square root of time, according to the Weber-Morris model, presents a multilinear profile, indicating that there are three stages in the adsorption process, namely: diffusion of the organic acid molecules on the adsorbent surface, then diffusion of the organic acid molecules into the mesopores of the

carbonaceous adsorbent and then diffusion of the organic acid molecules into the activated carbon micropores (PhD Raisa Nastas, PhD Irina Ginsari) [40].

Two samples of enterosorbents (AC-C and AC-MR) from apricot stones and apple wood, corresponding to the standards of the European Pharmacopoeia, were obtained and validated. The study of the adsorption parameters of the autochthonous activated carbon AC-MR in relation to antipyrine and quinacrine proved the conformity of the imposed adsorption capacity, so that this adsorbent is of commercial interest for use as an enterosorbent (Acad. Tudor Lupascu, PhD Oleg Petuhov, PhD Nina Timbaliuc et al.) [40].

The adsorption process of bacteria (*Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus* and *Pseudomonas fluorescens*) on AC-C (autochthonous) activated carbon at two temperatures (27 and 37ºC) was studied. According to the obtained results, with the increase of the temperature by 10ºC the adsorption value for the bacterial species *B. cereus* decreases by ~3 times, and for *B. subtilis* by about ~1.5 times. In the case of bacterial species *Ps. fluorescens*, the increase in temperature practically does not influence the adsorption process (PhD Lucian Lupascu, Acad. Tudor Lupascu) [40].

Analysis of 22 groundwater samples from Causeni district (R. Moldova) (following the parameters: hydrogen sulphide and soluble sulphides, ammonia and ammonium ions, nitrites, nitrates, total hardness, sodium ions, iron ions, fluorides, sulphates, chlorides, chemical oxygen demand and dry residue) showed that only two samples of water from the well belong to the “good” class, according to WQI. This monitoring indicated a major problem in terms of access to drinking water for the population of Causeni district (R. Moldova) and highlighted the need in modern technologies for water purification to solve this problem. Analysis of another 209 groundwater samples from different regions of the Republic of Moldova (of which 115 water samples are from wells) showed that about 95% of water samples do not meet the requirements for drinking water according to one or more parameters (according to Law 182/19/12/2019) (researchers: Tatiana Mitina, Nadejda Bondarenco, Diana Grigoras, Igor Colesnic) [40].

The testing of the efficiency of the water potabilisation procedures under dynamic conditions was performed at the portable installation developed within the project, using modelled water sample containing a series of pollutants spread in the Republic of Moldova (nitrate, sulphate, iron, ammonium, calcium ions) and three samples of natural water collected from the Panasesti (Straseni district), Sculeni (Ungheni district) and Coscodeni (Singerei district) (PhD Oleg Petuhov, Acad. Tudor Lupascu, researcher Tatiana Mitina, researcher Nadejda Bondarenco, researcher Diana Grigoras, researcher Igor Colesnic) [40].

Acknowledgements. This work was prepared within the Moldovan State Program (2020-2023) Project “Reducing the impact of toxic chemicals on the environment and health through the use of adsorbents and catalysts obtained from local raw materials”, Project no.: 20.80009.7007.21.

References

1. DUCA, Gh., SCURLATOV, Yu. *Ecological Chemistry*. CE USM: Chisinau, 2002, 289 p. ISBN: 9975-70-172-8
2. Report "State of the Environment in the Republic of Moldova: Republic of Moldova". Chisinau: Nova Imprim SRL, 2017, 88 p.
3. *Institute of Chemistry AS RSSM (1959-1984)*. Ed.: Vlad P.F. Chisinau: Stiinta, 1987, 148 p. (in Russian).
4. ARICU, A., NASTAS, R., COCU, M. The Institute of Chemistry at 60 years anniversary. Brief history, achievements and perspectives. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2019, 14(1), pp. 8-31. eISSN: 2345-1688. DOI:10.19261/cjm.2019.349
5. *The Laboratory of Ecological Chemistry*. Institute of Chemistry, ©2020. Available: https://ichem.md/laboratorul-chimie-ecologica
6. ROPOT, V.M., STRATULAT, G.V., SANDU, M.A., LUPASCU, F.G., RUSSU, V.I., CIOBANU, M.M., DRANCA, I.V., LOZAN, R.M., RUSSU, V.C., BOTAN, V.IA., SAFRANSCHII, V.N., VAVELISCHII, M.M. *Quality problems, use and protection of water resources of RSS Moldova*. Chisinau: Stiinta, 1991, 285 p. ISBN: 5-376-01191-7 (in Russian)
7. RUSU, V., LUPASCU, T. *Aquatic bottom sediments: chemistry, surface properties, physical-chemical models.* Chisinau: ElenaV.I., 2004, 272 p. ISBN: 9975-9750-3-8 (in Romanian)
8. ROPOT, V.M., STRATULAT, G.V., RUSSU, V.I. et al. Cleaning cognac bards from suspended solids. *Winemaking and Viticulture of RSSS*, 1979, No 3, p. 44-45 (in Russian)
9. CHERDIVARENCO, M.A., SEREMET, N.V., RUSSU, V.I., VASILESCU, T.N., RUSSU, V.C., ROPOT, V.M. The role of active sites of the activated clay in oil adsorption clarification. *News of AS SSR Moldova*, 1991, No. 1, p. 56-61 ISSN:1857-064X (in Russian)
10. INSTITUE OF CHEMISTRY. *New dry mixture for plastering*. MD Patent No: 3252 G2, Inventors: LUPASCU, T., BOTAN, V. CIB C04B 38/00. Pub. 28.02.2007, BOPI No 2/2007 (in Romanian)
11. LUPASCU, T., POVAR, I. Analysis of Adsorption Technologies of Water and Wastewater Treatment Used in the Republic of Moldova. In: *American Journal of Chemical Engineering*. 2016, 4(6), pp. 147-153 eISSN:2330-8613, DOI: 10.11648/j.ajche.20160406.12
12. LUPASCU, T., CIOBANU, M., TIMBALIUC, N. Use of oxidized activated carbons in water treatment processes. In: *Environmental Engineering and Management Journal*. 2002, 1(2), pp. 169-176. eISSN: 1843-3707
13. POSTOLACHI, L., RUSU, V., LUPASCU, T., MAFTULEAC, A. Improvement of coagulation process for the Prut River water treatment using aluminum sulphate. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2015, 10(1), 25-32. eISSN: 2345-1688, DOI: http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.436

14. Report "Children's health and environment in the Republic of Moldova". Chisinau, 2010, 64p.
15. INSTITUE OF CHEMISTRY. *Process for water purification from hydrogen sulfide and sulfides*. MD Patent No: 3097, G2, Inventors: LUPASCU, T., NASTAS, R. CIB C02F 1/20, 1/28, 1/58, 1/74; C01B 31/08. Pub. 31.07.2006, BOPI No 7/2006 (in Romanian)
16. INSTITUE OF CHEMISTRY. *Process for water purification from hydrogen sulfide and sulfides*. MD Patent No: 4142, C1, Inventors: RUSU, V., NASTAS, R., MAFTULEAC, A., PANIS, A., LUPASCU, T. CIB C02F 1/20, 1/72, 103/06, 101/10; B01J 20/14, 23/24. Pub. 31.12.2011, BOPI No 12/2011 (in Romanian)
17. LUPASCU, T., NASTAS, R., RUSU, V. Treatment of Sulfurous Water Using Activated Carbons. *Management of Water Quality in Moldova*. Editor Gh. Duca, New York: Springer, pp. 209-225. ISSN:978-3-319-02708-1, DOI: 10.1007/978-3-319-02708-1_11
18. NASTAS, R., RUSU, V., LUPASCU, T. Oxidation of sulphur species on active carbon: the suggested mechanism. In: *Proceedings book of 21 International symposium "The environment and the industry"*. Bucharest, Romania, 2018, 84-91, ISSN-L: 1843-5831, DOI: http://doi.org/10.21698/simi.2018.fp10
19. INSTITUE OF CHEMISTRY. *Process for groundwater treatment from hydrogen sulfide, iron (II) and manganese (II) ions*. MD Patent No: 4188, C1, Inventors: LUPASCU, T., CIOBANU, M., BOTAN, V., CATER, R. CIB C02F 1/64, 1/72, 1/52, 9/04, 9/08, 103/06. Pub. 30.06.2014, BOPI No 06/2014 (in Romanian)
20. LUPASCU, T., CIOBANU, M., BOTAN, V. Removal of divalent iron and manganese ions and of hydrogen sulfide from groundwater. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2014, 9(2), p. 58-61. eISSN: 2345-1688, DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2014.09(2).08
21. LUPASCU, T.; CIOBANU, M.; BOTAN, V.; SANDU, I.G.; DRAGALIN, I.; MITINA, T.; SANDU, I. Removal of ammonium ions and ammonia from groundwater by oxidation processes. In: *Revista de Chimie*, 2018, 69(11), pp. 3082-3086, eISSN: 2668-8212, DOI: https://doi.org/10.37358/RC.18.11.6687
22. *Natural resources and environment in Moldova*. Collecting statistics. BNSRM: Chisinau, 2012, 108 p. (in Romanian)
23. LUPASCU, T., NASTAS, R. Synthesis, studying of porous structure, sorption properties and using of new active carbons obtained from vegetal raw. In: *Adsorption, adsorbents and sorption processes of nano-porous materials*. Moscow: Granita, 2011, p. 425-446, ISBN: 978-5-94691-460-4 (in Russian)
24. INSTITUE OF CHEMISTRY. *Procedure for obtaining active carbons from by-products and additional obtaining the phosphate solutions*. MD Patent No: 2496, G2, Inventors: LUPASCU, T., NASTAS, R. CIB C01B 31/08, 31/12. Pub. 31.07.2004, BOPI No 7/2004 (in Romanian)
25. INSTITUE OF CHEMISTRY. *Procedure for obtaining of active carbons from nut shells and procedure for chemical modification*. MD Patent No: 3602, G2,

Inventors: LUPASCU, T., CIOBANU, M., BOTAN, V. CIB C01B 31/08, 31/12; B09B 3/100. Pub. 31.05.2008, BOPI No 5/2008 (in Romanian)

26. INSTITUE OF CHEMISTRY. *Procedure for obtaining of nitrogen enriched active carbon*. MD Patent No: 3910, G2, Inventors: BOTAN, V., SANDU, I., LUPASCU, T. CIB C01B 31/08, 31/12, 31/16; B01J 41/18, 20/20. Pub. 31.05.2009, BOPI No 5/2009 (in Romanian)
27. PETUHOV, O. *Synthesis and regeneration of activated carbons under microwave treatment* / Summary of the doctoral thesis in chemical sciences, Chisinau, 2017. Available: http://www.cnaa.md/files/theses/2017/52578/oleg_petuhov_abstract.pdf
28. PETUHOV, O.; LUPASCU, T.; BEHUNOVÁ, D.; POVAR, I.; TATIANA MITINA, MARIA RUSU. Microbiological Properties of Microwave-Activated Carbons Impregnated with Enoxil and Nanoparticles of Ag and Se. In: *C — Journal of Carbon Research*, 2019, 5(2), 31, ISSN: 2311-5629, DOI: https://doi.org/10.3390/c5020031
29. GOREACIOC, T. *Study of water treatment processes contaminated with nitrite ions* / Summary of the doctoral thesis in chemical sciences, Chisinau, 2018. Available: http://www.cnaa.md/files/theses/2018/53940/tatiana_goreacioc_abstract.pdf
30. GINSARI, I. *Evaluation of the influence of carbonaceous adsorbent surface chemistry on the adsorption process of pollutants* / Summary of the doctoral thesis in chemical sciences, Chisinau, 2021. Available: http://www.cnaa.md/files/theses/2021/57367/irina_ginsari_abstract_en.pdf
31. RUSU, V. EDL for montmorillonite. I. The influence of Al-pillaring. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2016, 6(96), p. 204-2013, eISSN:1814-3237 (in Romanian)
32. RUSU, V., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O., KULCITKI, V., GRINCO, M., POSTOLACHI, L., RUSU, M. Surface properties of pillared bentonite Larguta (R. Moldova) pillared with aluminum oligomeric species, In: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2015, 1(81), p. 178-185, eISSN:1814-3237 (in Romanian)
33. SIRBU, T.; GIRBU, V.; HARGHEL, P.; RUSU, V.; UNGUR, N.; KULCIŢKI, V. Selectivity control in terpene rearrangements. A biomimetic synthesis of halimanic bicyclic core. In: *Synthesis*, 2019, 51(9), pp. 1995-2000. DOI: 10.1055/s-0037-1610686. ISSN: 1437-210X
34. DUCA, Gh., LUPASCU, T., VLAD, P., KULCITKI, V., NASTAS, R. Studies on the water solubilization processes of oenotannins and their physico-chemical properties. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2006, 1(1), p. 60-64, eISSN: 2345-1688, DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2006.01(1).01
35. INSTITUE OF CHEMISTRY. *Process of obtaining of the water-soluble enotannins*. MD Patent No: 3125, G2, Inventors: LUPASCU, T., LUPASCU, L. CIB C08H 5/100, C07D 311/30, C08F 8/06, C07C 37/60. Pub. 31.08.2006, BOPI No 8/2006 (in Romanian)

36. LUPASCU, T., DUCA, GH. LUPASCU, G. *Enoxil - ecological compound for plant protection*. Chisinau: Printing House of ASM, 2010, 136 p. ISBN: 978-9975-62-274-5 (in Romanian)
37. LUPASCU, T., DUCA, Gh. *Obtaining of medicinal and agricultural preparations on the basis of biologically active substance Enoxil synthesized from enotannins*. Chisinau: Stiinta, 2011, pp. 171 – 236 (in Romanian)
38. LUPASCU, T., DUCA, GH. GONCIAR, V. *Enoxil- ecological compound for human health*. Chisinau: Printing House of ASM, 2012, 256 p. ISBN: 978-9975-62-304-9 (in Romanian)
39. DUCA, Gh., LUPAȘCU, T., GONTA, A., POVAR, I., TIMBALIUC, N., LUPAȘCU, L. Enhanced biomedical properties of chitosan-Enoxil films. In: *Farmacia.* 2019, 67(6), pp. 1048-1053. ISSN: 1810-6455, https://doi.org/10.31925/farmacia.2019.6.16
40. Project "Reducing the impact of toxic chemicals on the environment and health by using adsorbents and catalysts obtained from local raw materials" (project no. 20.80009.7007.21) (State Program 2020-2023), Institute of Chemistry, ©2020. Available: https://ichem.md/diminuarea-impactului-substantelor-chimice-toxice-asupra-mediului-si-sanatatii-prin-utilizarea
41. *The Laboratory of Water Chemistry (ILAS).* Institute of Chemistry, ©2020. Available: https://ichem.md/laboratorul-chimia-apei-ilas
42. LUPAŞCU, T., PETUHOV, O., ŢÎMBALIUC, N., CIBOTARU, S., ROTARU, A. Adsorption capacity of vitamin B12 and creatinine on highly-mesoporous activated carbons obtained from lignocellulosic raw materials. In: *Molecules*, 2020, 25(13), 3095, ISSN: 1420-3049, DOI: https://doi.org/10.3390/ molecules25133095.

TEHNOLOGII CHIMICE PRIETENOASE MEDIULUI AMBIANT

Aliona MEREUȚA
Universitatea de Stat din Moldova

Date despre autor:

Aliona MEREUȚA, doctor în științe chimice (2004), conferențiar universitar, master în științe ale mediului (2019), experiență managerială (director Î.S. Izomer, 2006-2021; șef catedra Fizică și Chimie, UnAȘM, 2011-2015; decan Facultatea Ştiinţe Exacte, UnAŞM, 2015-2018); aptitudini de implementare a tehnologiilor de tratare a deșeurilor industriale (8 proiecte naționale ca coordonator și 4 proiecte internaționale ca membru al grupului de cercetare). Printre rezultatele obținute în cadrul proiectelor științifice se numără: dezvoltarea metodelor de obținere a substanțelor valoroase din produsele secundare vinicole; elaborarea tehnologiei pentru prelucrarea complexă a deșeurilor de mase plastice; înființarea punctului autorizat pentru tratarea deșeurilor medicale infecțioase; confecționarea unui nou utilaj autohton Termoshreder 420 pentru tratarea deșeurilor medicale infecțioase. Date statistice privind numărul de publicaţii: total peste 60 publicaţii (1 manual, 1 îndrumar metodic, 2 capitole în monografie, 16 articole, 10 brevete de invenţie).
e-mail: ***aliona_mereuta@yahoo.com***, ***aliona.mereuta@usm.md***
ORCID: **0000-0003-3970-2416**

Introducere

Există un număr enorm de instituții, organizații, persoane juridice și fizice, comunități interesate să se implice în conservarea și protejarea resurselor naturale, dar nu știu de unde să înceapă să fie mai prietenoși cu mediul ambiant. Fiecare dintre noi trebuie să învețe să înțeleagă toate aspectele care fac parte din procesul de schimbare și de conservare a resurselor. A fi prietenos cu mediul înconjurător înseamnă pur și simplu a avea un stil de viață care să fie mai benefic pentru mediu și a face pași mici către Terra, în așa fel încât să faci din această planetă un loc mai bun pentru comunitățile noastre și pentru generațiile următoare.

Inițierea și desfășurarea cercetărilor științifice în domeniul valorificării deșeurilor industriale utilizând tehnologii prietenoase mediului sub conducerea academicianului, profesor universitar GHEORGHE DUCA s-a dovedit a fi o soluție reușită în acest domeniu, dezvoltată circa douăzeci de ani la Catedra Chimie Industrială și Ecologică, Universitatea de Stat din Moldova**.** Dezvoltarea domeniului tehnologiei chimice a fost consolidat prin înregistrarea unei noi specialități pentru studiile doctorat „Tehnologia produselor speciale”, cifrul 05.17.10. Astfel, în anul 2004, la această nouă specialitate, pentru prima data, a fost susţinută teza de doctor în științe chimice „Optimizarea tehnologiei de obţinere a unor oxiacizi din deşeurile oenologice”. Inovaţia cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat a fost confirmată prin obţinerea a patru brevete naţionale [1-4], patru articole ştiinţifice [5-8] şi rezumate prezentate la conferinţe ştiinţifce.

Rezultate obţinute şi discuţii

În anul 2004, potrivit Codului cu privire la ştiinţă şi inovare al RM, pentru prima dată au fost elaborate şi propuse pentru implementare Programele de Stat, determinate de Guvern şi Academia de Ştiinţe a Moldovei cu includerea unor direcţii strategice de dezvoltare pentru ţară. Programele de Stat, la rândul lor, constau dintr-un complex de proiecte strategice de dezvoltare din sfera ştiinţei şi inovării, repartizate oamenilor de ştiinţă în bază de concurs, consolidând astfel majoritatea instituţiilor de cercetare din RM. Printre acestea a fost şi Programul de Stat „***Prelucrarea şi utilizarea deşeurilor din industria vinicolă, precum şi obţinerea produselor noi***" condus de academicianul Gheorghe Duca care a avut un pronunţat caracter aplicabil al inovaţiilor elaborate ulterior [9-10].

S-a pornit de la ideea că produsele vinicole secundare în formă de ciorchini, tescovină, sedimente de bentonite sau albastru de Prusia, drojdie, borhot a distilatului, ape reziduale etc. neprelucrate se dispersează în bazinele cu apă, în sol şi în atmosferă. Pe an ce trece cantitatea acestor deşeuri se majorează şi multe din ele, în rezultatul scurgerilor acţionează dăunător asupra mediul ambiant. S-a demonstrat că, valorificându-le se pot obține o serie de produse prețioase și un venit economic considerabil, printre care și acidul tartric, ce poate fi utilizat în industria alimentară, vinicolă, panificaţie, farmaceutică, fotochimică, chimică, textilă, construcţii, electrotehnică.

Printre rezultatele finale ale cercetărilor se numără și elaborarea unui nou procedeu de obținere a acidului tartric mai simplu în realizare, care lărgește domeniul de utilizarea a materiei prime, ce conține compuși tartrici, mărește gradul de puritate a produsului finit, asigură un consum redus de reactivi și conține două elemente know-how:

1) spre deosebire de procedeul clasic, tehnologia elaborată exclude etapa de obținere a tartratului de calciu, deoarece se aplică extracția reactivă, care asigură extracția selectivă a acidului tartric din soluția apoasă cu ajutorul extractantului, care poate fi o rășină anionică de tip Amberlite LA-2 dizolvată într-un solvent organic – acetat de butil, ceea ce permite de a mări randamentul și gradul de puritate al produsului finit.

Echilibrul interfazic al reacţiei dintre acidul tartric şi rășina lichidă Amberlite LA-2 poate fi descris în general de reacţia:

$$mR(COOH)_{n(aq)} + pQ_{(o)} \rightleftharpoons [R(COOH)_n]_m \cdot Q_{p(o)},$$

unde $R(COOH)_n$ reprezintă oxiacidul (n=2 pentru acidul tartric) şi Q – Amberlite LA-2.

În funcţie de raportul molar dintre componenţi (acid tartric şi extractant), pot fi distinse trei tipuri de reacţii chimice interfazice folosite pentru extracţia reactivă:

1) în cazul unui raport m:p apropiat de 1, acidul tartric şi extractantul formează un complex hidrofob în proporţie echimoleculară (formarea perechilor de ioni):

$$R(COOH)_{n(aq)} + Q_{(o)} \rightleftharpoons R(COOH)_n \cdot Q_{(o)}$$

2) pentru rapoarte molare dintre oxiacidul organic şi extractant mult mai mici decât 1 (m:p << 1), extracţia reactivă decurge cu formarea în faza organică a unor complecşi $R(COOH)_n \cdot Q_n$:

$$R(COOH)_{n(aq)} + nQ_{(o)} \rightleftharpoons R(COOH)_n \cdot Q_{n(o)}$$

3) dacă se supun extracţiei reactive în solvenţi nepolari (de exemplu, acetatul de butil) oxiacizii organici existenţi în concentraţii iniţiale ridicate în soluţia apoasă, există posibilitatea apariţiei aşa-numitei a treia fază, care reprezintă o emulsie stabilă, cu un conţinut ridicat de complecşi acizi, insolubili atât în faza apoasă, cât şi în faza organică:

$$mR(COOH)_{n(aq)} + Q_{(o)} \rightleftharpoons [R(COOH)_n]_m \cdot Q_{(o)}$$

Analiza mecanismului individual al extracţiei reactive a acidului tartric arată că la concentraţii mai mici de 7,6 g/L extracţia reactivă decurge conform mecanismului (2) - $R(COOH)_2 \cdot Q_2$. La creşterea concentraţiei de acid tartric se stabileşte un mecanism intermediar între mecanismele teoretice (1) şi (2). Acest fenomen poate fi explicat prin formarea dimerilor de acid tartric. Prin urmare, o moleculă de Amberlite LA-2 extrage mai multe molecule de acid tartric [5,6].

2) Procesul de cristalizare a acidului tartric din amestecul azeotrop, care se formează la introducerea în soluția apoasă a unui solvent organic, în care acidul tartric este practic insolubil, se efectuează concomitent cu distilarea apei din amestec, ceea ce permite de a micșora durata de cristalizare a acidului tartric atingând și un grad de puritate mai înalt.

S-a elaborat și montat o instalație pilot de obținere a acidului tartric (fig.1) și aprobate documentele tehnologice normative necesare. Rezultatele obținute au fost promovate la diferite saloane de invenții obținându-se mai multe medalii de aur și argint. O delegație din Spania, venită la Departamentul Chimie industrială și ecologică, USM, a prezentat un inters sporit de a colabora și deschide o întreprindere de valorificare a produselor vinicole secundare în Chișinău. Însă, din motivul refuzului Ministerului Mediului al RM de a importa o cantitate suplimentară de produse vinicole secundare în scopul utilizării ca materie primă, această intenție a eșuat.

Fig.1. Instalația pilot de obținere a acidului tartric

O altă direcție de cercetare în domeniul tehnologiilor prietenoase mediului ține de elaborarea și transferul tehnologic al unui produs ecologic de protecție a plantelor. Protecţia plantelor constituie o parte componentă a tehnologiilor de cultivare a plantelor agricole. Ca factor limitativ în sporirea productivităţii fitotehniei intervin organismele nocive, bolile, dăunătorii şi buruienile. Pe plan mondial pierderile cauzate

de organismele nocive constituie în mediu 25-35%. În Republica Moldova pierderile alcătuiesc aproximativ 2-4 mlrd lei anual (statistică oficială prezentată în raportul anual al Ministerului Agriculturii). Aceste pierderi nu se compensează, explorarea lor ţine de protejarea plantelor prin utilizarea produselor fitosanitare. Republica Moldova fiind o ţară agrară, cultivă anual aproximativ 240 mii ha viţă de vie şi livezi şi 25–30 mii ha tomate. Pentru tratarea chimică a acestor plante este necesar de utilizat cel puţin 3 kg fungicide pe bază de cupru la ha, respectiv se consumă aproximativ 800 tone fungicide pa bază de cupru doar la o singură stropire la începutul vegetaţiei. Însă se recomandă de stropit cel puţin de două ori, adică și în perioada de formare a fructului sau legumei. Ca boli foarte periculoase la aceste culturi pot fi menţionate: mana viţei de vie – *plasmopara viticolă*, rapănul mărului – *venturia inaqualis*, rapănul părului – *venturia pirina,* mana tomatelor – *phytophthora infestans,* mana cepei – *peronospora destructor,* mana castraveților – *pseudoperonospora cubenzis,* peronosporoza tutunului – *perenospora tabacina,* etc.

Tehnologia de obţinere a fungicidului de contact pe bază de cupru a fost implementată în baza proiectului de transfer tehnologic "*Implementarea tehnologiei de producere a unui nou fungicid de contact pe bază de cupru*", cifrul 06.407.33T, conducătorul proiectului, acad. Gh. Duca, contractor Institutul de Chimie al AŞM, cofinanţator SRL „Avantchim". Implementarea tehnologică a derulat la Întreprinderea Experimentală Chimică „IZOMER„ a AȘM. S-a montat linia tehnologică de producere a fungicidului de contact pe bază de cupru cu capacitatea de 20 tone/an.

Procedeul elaborat a fost brevetat [11] și constă în obţinerea compoziţiei fungicide ultradisperse, care este comodă în utilizare, deoarece în amestec cu apa formează o suspensie stabilă şi pregătirea materialului pentru stropit se poate face direct în rezervorul maşinii, dimensiunea particulelor este mai mică faţă de unele preparate pe bază de cupru existente (sub 1μm), respectiv eficacitatea de aplicare pe suprafaţa plantelor este mai mare, în plus compoziţia chimică a cuprului în preparatul obţinut atinge 245 g/L. Procedeul propus pentru implementare este unul de tip închis, cu utilizarea repetată a produselor secundare, cu sporirea eficacităţii acţiunii fungicidului datorită stabilităţii şi proprietăţilor adezive înalte şi asigurarea securităţii ecologice.

Metoda propusă atinge scopul obţinerii unei suspensii stabile ultramicroscopice de $3Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 \cdot 0{,}5H_2O \cdot Al(OH)_3$ prin blocarea procesului creşterii germenilor cristalini şi este energetic mai efectivă decât metoda clasică de dispersare mecanică a sării bazice de cupru. Metoda propusă permite obţinerea suspensiei semicoloidale, ce este imposibil prin metoda clasică și include trei etape. În prima etapă se obţine sulfatul, apoi etapa a II-a constă în amestecarea soluţiei de $CuSO_4$ şi $Al_2(SO_4)_3$ în omogenizator, iar în cea de a III-a etapă amestecul obţinut interacţionează cu NH_4OH.

Procesul decurge conform următoarelor reacţii chimice:

$$CuSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Cu(NH_3)_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

$$CuSO_4 + 3\,Cu(NH_3)_2SO_4 \rightarrow Cu\,SO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 0{,}5\,H_2O + 3(NH_4)_2SO_4$$

Metoda de obţinere a suspensiei ultramicrodisperse constă în sedimentarea sării de $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 0,5H_2O$ din soluţia diluată de $CuSO_4$ (0,5~1,5%) în prezenţa $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (0,1~0,3%) cu NH_4OH (5~15%) la agitare eficientă în reactor.

Paralel cu formarea sării de cupru, în zona de reacţie are loc formarea hidrogelului $Al(OH)_3$, care execută funcţia de coloid-protector, blocând formarea cristalelor $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 0,5H_2O$ la stadiul germenilor de dimensiuni submicronice.

Hidrogelul obţinut $Al(OH)_3$ – purtătorul particulelor ultradisperse a sării bazice de cupru, la prelucrare minimală în dispergator ultrasonic, formează uşor o suspensie stabilă în prezenţa surfactanţilor anionici şi a gelatinei. Gelatina îndeplineşte funcţia de stabilizator coloidal suplimentar suspensiei şi adeziv la aplicarea pe plantă.

CuproStar 46 SC a fost omologat pentru stropirea livezilor de măr contra *Venturia inaequalis* (certificatul de omologare a produselor de uz fitosanitar nr.02-0423 din 2 aprilie 2008) şi pentru utilizarea lui la stropirea viţei de vie în combaterea ciupercii *Plasmopara viticola* (certificatul de omologare a produselor de uz fitosanitar nr.02-0423 din 15 decembrie 2008).

Rezultatele testărilor preparatului Cuprostar 46 SC la măr și viţa de vie sunt redate în figurile 2-5.

Fig.2. Simptome de mană în varianta martor netratată

Fig.3. Starea fitosanitară a plantelor în varianta tratată

Fig. 4. Rezultatele testărilor la măr

Fig. 5. Cuprostar 46 SC ambalat în 0,25 L, 0,5 L și 1,0 L

Până în prezent, au fost produse şi comercializate pe piaţa autohtonă peste 60 tone de preparat Cuprostar 46 SC. Reieșind din faptul că activitatea Î.S. Izomer a fost stopată, respectiv și producerea acestui preparat a fost întreruptă.

În anul 2011, sub conducerea acad. Gh. Duca, se inițiază o conlucrare fructuoasă cu agentul economic SRL "UISPAC", în colaborare cu care se implementează trei proiecte de succes cu tematica valorificării deșeurilor industriale utilizând tehnologii chimice prietenoase mediului. Unul dintre aceste proiecte a fost

„*Prelucrarea integrată a deşeurilor din mase plastice cu obţinerea produselor noi*” cifrul 11.824.08.136T, conducătorul proiectului, acad. Gh. Duca, contractor Institutul de Chimie al AŞM, cofinanţator SRL „UISPAC”. Pe teritoriul uzinei (fig. 6a) a fost creat un sector de prelucrare a deşeurilor din masă plastică şi a fost dată în exploatare o linie-pilot de sortare, prelucrare şi obţinere a noilor produse din materiile prime polimerice secundare. S-au prelucrat peste 25 tone de deşeuri de mase plastice şi au fost produse mai multe produse noi: ţiglă din plastic pentru acoperiş, suporturi din plastic pentru construcție, forme din plastic reciclat pentru trotuar etc (fig. 6b).

a

b

Fig. 6. a) Secția de prelucrare a deșeurilor de mase plastic, SRL UISPAC;
b) Produse noi obținute la prelucrarea deșeurilor de mase plastice

La SRL „UISPAC” se practica colectarea deşeurilor de mase plastice, separarea lor şi, respective, reciclarea a 50% dinre aceste deşeuri colectate. Insă, celelalte 50% devenind deşeuri, la fel, prezentau o problemă care necesita rezolvare, adică urma *să se elaboreze și să se implementeze o tehnologie nouă de prelucrare integrală a deșeurilor de mase plastice cu obținerea unor produse noi.* Respectiv, s-au elaborat și montat liniile tehnologice de prelucrare integrală a deșeurilor de mase plastice cu obținerea de produse noi. Conform procedeului elaborat și propus [12], deşeurile sunt transportate de banda transportoare în moara cu ciocane unde primar deşeurile de mase plastice sunt mărunţite până la diametrul de 50 mm, apoi acestea sunt mărunţite în concasoare până la 0,5 mm. După mărunţire, toate tipurile de deşeuri de mase plastice sunt îndreptate în sectorul pentru prelucrarea complexă cu obţinerea produselor noi. Deşeurile nesortate omogenizate se încarcă în buncherul extrudelului, cu o anumită viteză, prin intermediul şnecului încărcător. În extruder (reactorul de inox) amestecul este încălzit până la temperatura necesară, omogenizat şi transferat la calibrator. Masa de material calibrată este transportată în matricea utilajului de presare, unde sub acţiunea temperaturii şi presiunii se obţine produsul finit. Procedeul tehnologic propus, comparativ cu cele existente are o serie de avantaje: se elimină etapele de tratare umedă a deşeurilor, nu este necesară captarea substanţelor volatile datorită proceselor ce decurg la temperaturi joase, în jur de 200℃, permite reciclarea deşeurilor de mase plastice cu un grad de impurificare relativ înalt.

În baza acestor studii, în comun cu întreprinderea SRL „UISPAC” a fost elaborat un proiect-pilot și în anul 2013 a fost inaugurată o uzină de prelucrare a deşeurilor din masă plastică cu două sectoare tehnologice semiindustriale: *unul de sortare a deşeurilor din mase plastice* (fig. 7) polipropilen, PP; policlorura de vinil, PVC; polietilenă, PE; polistiren, PS; polietilen tereftalat, PET) şi al doilea *de prelucrare complexă a deşeurilor din mase plastice cu obţinerea produselor noi* (fig. 8) (suport armătură, ţiglă pentru trotuar, pentru acoperiş, elemente din plastic pentru formarea podelii în industria animalieră şi chimică etc.).

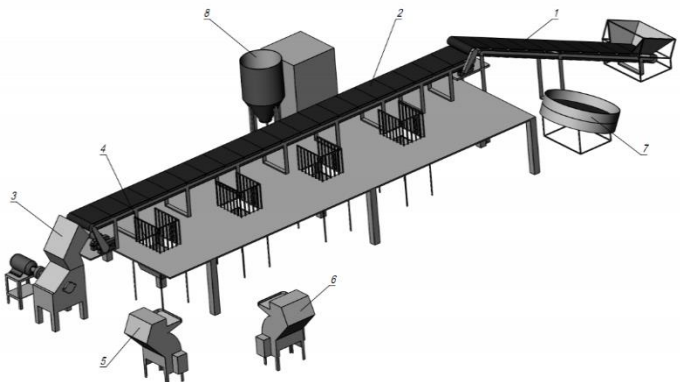


Fig. 7. Sectorul de colectare şi sortare a deşeurilor de mase plastice: 1 – bandă transportoare, 2 – banda pentru sortare, 3 – moară de mărunţit cu ciocane, 4 – celule pentru materialele sortate, 5,6 – concasor, 7 – utilaj de amestecare a deșeurilor mărunțite.

Deşeurile de masă plastică sunt transportate de banda transportoare (1) spre banda pentru sortare (2), care în conformitate cu necesităţile, se sortează manual în celulele (4) după tipul de polimer, inclusiv PE (polietilenă), PP (polipropilenă), PS (polistiren), PVC (policlorura de vinil), PET (polietilentereftalat).

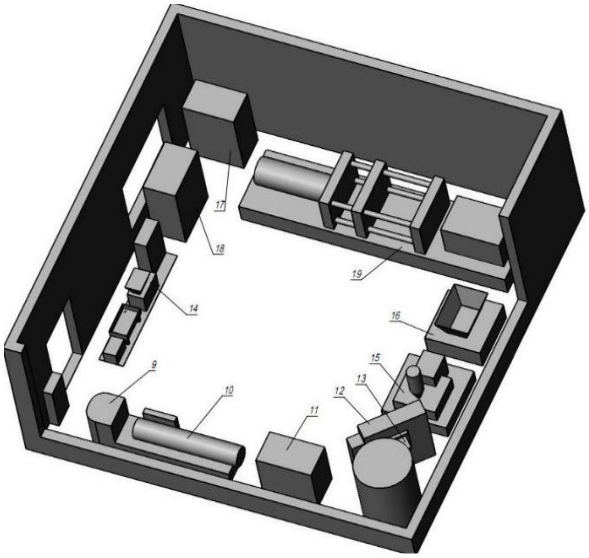


Fig. 8. Sectorul de prelucrare a deşeurilor de mase plastice: 9 – încărcător, 10 – reactor din inox cu malaxor (extruder), 11 – calibrator, 12 – utilaj de presare, 13 – matrice, 14 – granulator, 15 – pulverizator, 16 – concasor, 17, 18 – utilaje pentru uscare, 19 – utilaj de turnat

Deşeurile nesortate de pe banda de sortat (2) trec în moara cu ciocane (3) unde sunt mărunţite. Paralel, deşeurile sortate, din celulele de sortare, sunt mărunţite în concasoarele (5) şi (6). După mărunţire, toate tipurile de deşeuri de mase plastice sunt amestecate în utilajul (7) în anumite rapoarte tehnologice şi apoi îndreptate în sectorul 2 pentru prelucrarea complexă cu obţinerea produselor noi sau materiei prime reciclate.

Deşeurile nesortate omogenizate se încarcă în buncherul extrudelului (10) cu o anumită viteză prin intermediul şnecului încărcătorului (9). În extruder (reactorul de

inox) amestecul este încălzit până la temperatura necesară, omogenizat şi transferat la calibratorul (11). Masa de material calibrată este transportată în matricea (13) utilajului de presare (12), unde sub acţiunea temperaturii şi presiunii se obţine produsul finit. Masele plastice „moi" PE şi PP sortate sunt transportate în granulatorul (14), unde, în condiţii speciale de temperatură şi presiune, se obţin granulele de materiale ce pot fi prelucrate repetat. PVC sortat şi mărunţit trece în pulverizatorul abraziv (15), unde se transformă în pulbere ce poate fi reutilizată. Deşeurile de PET sortate sunt mărunţite în concasorul cu viteză redusă (16). Toate materialele mărunţite şi granulate se usucă în utilajele de uscare (17) şi (18) în decurs de 6 ore la temperatura de 160-165°C. Polietilen tereftalatul uscat se încarcă în buncherul maşinii de turnat (19) şi se obţine produsul finit (ţiglă pentru acoperiş) prin metoda injectivă.

Al doilea proiect de succes s-a soldat cu crearea unui punct autorizat de neutralizare a deșeurilor medicale infecțioase. Gestionarea sigură şi durabilă a deșeurilor medicale infecțioase reprezintă una din prioritățile de sănătate publică şi o componentă esenţială a protecţiei mediului.

Există 3 categorii de generatori de deşeuri provenite din activitatea medicală:
Producători mari: spitalele republicane, municipale, raionale și departamentale; Clinicele Universitare, Institutele de Cercetări Medicale, Institutele de Medicină Legală, Serviciile Regionale de Medicină Legală, Facultăţile de Medicină şi Farmacologie etc.
Producători mijlocii: Instituțiile medicale de asistență medicală primară, Centrele de Transfuzie a sângelui, laboratoarele Microbiologice şi Clinice, sanatoriile, cabinetele medicale şi stomatologice, Spitalele şi clinicile private etc.
Producători mici: Laboratoarele stomatologice, centrele de reabilitare, serviciile funerare, centrele oculiste, cabinetele de acupunctură, centrele de medicină preventivă, cabinete medicale private etc.

Academia de Științe a Moldovei în colaborare cu Ministerul Sănătății, Ministerul Ecologiei și SRL "UISPAC" au implementat în perioada anilor 2014-2015 un proiect pilot de tratare a deșeurilor medicale infecțioase. Tehnologia de autoclavare a deşeurilor medicale infecţioase, care permite obţinerea unui produs final prietenos mediului şi sănătăţii, a fost implementată în baza proiectului de transfer tehnologic *Implementarea tehnologiei de tratare a deșeurilor medicale infecțioase utilizând sterilizatorul STERISHRED 250, cifrul* 14.824.02.198T, conducătorul proiectului academician Gheorghe Duca, contractor Întreprinderea Experimentală Chimică IZOMER a AŞM, cofinanţator SRL „UISPAC". Rezultatul final al proiectului este punctul autorizat de tratare a deșeurilor medicale infecțioase creat (fig. 9), care este compus din următoarele încăperi: încăpere pentru primirea-recepţionarea şi păstrarea

Fig. 9. Încăperea de lucru a instalației

temporară a deşeurilor (zona murdară); încăpere de lucru a instalaţiei; încăpere pentru spălarea şi dezinfectarea pubelelor; încăpere pentru păstrarea temporară a pubelelor după procesul de spălare şi dezinfectare; încăpere pentru păstrarea temporară a deşeurilor prelucrate – dezinfectate; încăperi sociale în zona curată şi cea murdară; încăpere pentru personal şi locul de muncă. Planificarea generală a încăperilor ce include neutralizarea deșeurilor medicale divizează funcţional sectorul în două zone – zona curată şi zona murdară. La zona murdară se referă încăperile de primire şi stocare temporară a deşeurilor, încăperea autoclavei şi încăperea de spălare şi dezinfectare a pubelelor. Încăperile sociale la fel sunt divizate în două zone – curată şi murdară. Muncitorii care lucrează în zonele murdare se dezbracă de îmbrăcămintea specială şi o lasă în dulapurile speciale pentru îmbrăcămintea murdară, fac duş şi trec în zona curată îmbrăcând hainele obişnuite. Toţi muncitorii sunt asiguraţi cu dulapuri pentru păstrarea îmbrăcămintei murdare şi a celei obişnuite. Intrarea muncitorilor la locul de muncă în zona curată este una separată de celelalte intrări-ieşiri (venirea- ieşirea de la locul de muncă, luarea mesei, necesităţi fiziologice etc.) și se efectuează doar după dezbrăcarea hainelor speciale şi primirea duşului în zona murdară, după care fac duş în zona curată. În încăperile de primire şi păstrare temporară a deşeurilor, încăperea de lucru şi încăperea de spălare şi dezinfectare a pubelelor sunt instalate lămpi bactericide care sunt puse în funcțiune după orele de lucru. În încăperile zonei murdare se asigură ventilarea mecanică. Inventarul de curăţare se păstrează separat în zonele murdare şi cele curate. Regimul de lucru este de 5 zile în săptămână, cu 2 schimburi pe zi și durata unui schimb de 8 ore.

În punctul autorizat de prelucrare prin autoclavare a deșeurilor provenite din activitatea medicală se neutralizează următoarele tipuri de deșeuri:

- *obiecte ascuțite:* ace, ace cu fir, catetere, seringi cu ac, branule, lame de bisturiu, pipete, eprubete, flacoane, sticlărie de laborator sau altă sticlărie spartă sau nu de unică folosință, neîntrebuințată sau cu termen de expirare depășit, care nu a intrat în contact cu material potențial infecțios;
- *recipiente de sânge și sânge conservat* (golite total sau parțial), tuburi (sonde) medicale;
- *deșeuri a căror colectare și eliminare fac obiectul unor măsuri speciale privind prevenirea infecțiilor:* perfuzoare cu tubulatură, recipiente care au conținut sânge sau alte fluide biologice, câmpuri operatorii, mănuși, sonde și alte materiale de unică folosință, comprese, pansamente și alte materiale contaminate, membrane de dializă, pungi de material plastic pentru colectarea urinei, materiale de laborator folosite, scutece care provin de la pacienți infecțioși;
- *deșeuri a căror colectare și eliminare nu fac obiectul unor măsuri speciale privind prevenirea infecțiilor* **(**îmbrăcăminte și lenjerie necontaminate, mănuși medicale, măști de respirație, underpad-uri, tifon, șervețele, mulaje de ghips, deșeuri rezultate după tratarea termică a deșeurilor infecțioase, recipiente care au conținut medicamente, altele decât citotoxice și citostatice).

STERISHRED 250 este o metodă modernă de soluţionare locală, fără incinerare, a problemei prelucrării deşeurilor medicinale infecţioase. Procesul decurge la temperaturi joase (136°C), cu mărunţirea concomitentă, sterilizarea şi distrugerea unităţilor de păstrare a informaţiei confidenţiale într-un singur spaţiu compact. Aparatul transformă deşeurile din „pungi roşii" (biologic periculoase/biomedicale), şi anume deşeurile din categoria A, B şi C, inclusiv obiectele înţepătoare şi tăioase, în deşeuri municipale sterilizate.

Deşeurile infecţioase sunt distruse imediat după formare, astfel reducându-se riscul de purtare a răspunderii. Capacitatea de prelucrare a aparatului este de 250 L, ceea ce este echivalent cu aproximativ 28 kg de deşeuri infecţioase lichide şi solide (dacă densitatea corespunde relaţiei 100 l = 10 kg). Durata unui ciclu este de 75 min.

Un ***ciclu operaţional*** al ***STERISHRED 250*** include:

- *colectarea deşeurilor*: în cărucior sau ladă se aşterne plastic special sau pungi mari autoclavabile pentru a preveni lipirea deşeurilor de container. Apoi, pungile roşii sunt plasate în aceste containere împreună cu containerele de unică folosinţă pentru obiecte ascuţite.

- *încălzirea preliminară*: aburul este introdus în cămaşa autoclavei.

- *încărcarea deşeurilor*: containerele cu deşeuri sunt încărcate în autoclavă. Deşeurile sunt transportate prin shredder. Materialele mărunţite sunt colectate în rezervorul de tratare până la umplerea acestuia. Shredder-ul reduce volumul deşeurilor prelucrate cu 70-80 %. Aparatul, de asemenea, transformă deşeurile astfel că acestea devin de nerecunoscut. Uşa încărcătorului se închide, etanşând camera.

- *evacuarea aerului*: aerul este evacuat prin pre-vidare.

- *prelucrarea cu abur*: în cameră se introduce abur saturat până la atingerea temperaturii necesare. Suplimentar, pentru menţinerea temperaturii pe durata totală a procesului, automat se introduce abur.

- *eliminarea aburului*: aburul este evacuat din cameră pentru a reduce presiunea şi temperatura. Ciclul post-vid este folosit pentru eliminarea aburului rezidual.

descărcarea: de obicei, este nevoie de timp suplimentar pentru răcirea ulterioară, după care deşeurile tratate sunt automat evacuate. Materialele dezinfectate sunt pregătite pentru depozitare (fig. 10).

Tehnologia de autoclavare a deșeurilor medicale infecțioase nu conține procese ce generează deşeuri gazoase, ape reziduale sau alte deşeuri menajere solide. În baza analizei ecologice a procesului tehnologic a instalaţiei Sterishred 250 se poate concluziona, că funcţionarea acestei instalaţii nu prezintă nici un pericol pentru mediul înconjurător. Acest deziderat s-a confirmat prin expertiza ecologică a utilajului de autoclavare a deșeurilor medicale efectuată de către Institutul de Ecologie și Geografie, care a eliberat aviz pozitiv.

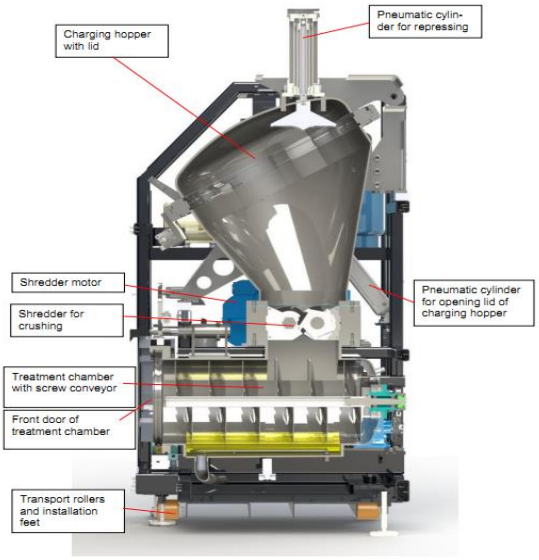


Fig. 10. Imagine cu Sterishred 250 și părțile componente a acestuia

În baza analizelor efectuate și documentației de proiect s-au obținut: avizul sanitar privind aplicarea în producție a utilajului; avizul sanitar privind amplasarea sectorului de tratare prin autoclavare a deșeurilor medicale infecțioase utilizând Sterishredul 250; avizul privind stabilirea zonei sanitare și aprobarea compartimentului Protecția mediului. Agenția de Mediu în baza documentațiilor de proiect a eliberat Autorizația de mediu pentru gestionarea deșeurilor medicale.

În rezultatul implementării tehnologiei de autoclavare a deșeurilor medicale, în perioada anilor 2017-2019, SRL UISPAC a prelucrat circa 80000 kg de deșeuri medicale infecţioase, colectându-le de la peste 200 agenți economici.

În anul 2020 din cauza situației pandemice stabilită în țară a crescut semnificativ cantitatea deșeurilor medicale supuse tratării. Covid-19 a manifestat și manifestă în continuare un impact negativ asupra sănătății publice, a economiei globale, cât și asupra mediului ambiant. Măsurile de prevenire, protecție și de combatere a coronavirusului generează diverse tipuri de deșeuri medicale suplimentare: măștile contaminate, mănușile, medicamentele folosite sau expirate și alte echipamente de protecție infectate. Gestionarea necorespunzătoare a deșeurilor medicale ar putea provoca efecte neprevăzute asupra sănătății publice și a mediului.

Agenții economici din Republica Moldova au răspuns provocării, astfel în anul 2020 SRL ”UISPAC” a beneficiat de susținerea financiară a Agenției Naționale de Cercetare și Dezvoltare și a implementat un proiect cu transfer tehnologic *Elaborarea, confecționarea, testarea și standardizarea utilajului autohton de sterilizare a deșeurilor medicale Termoshred 420,* cifrul 19.80015.5007.235T, conducătorul proiectului dr. Aliona Mereuța.

Rezultatul final al proiectului este elaborarea, confecționarea, testarea și avizarea primului utilaj autohton de neutralizare prin tratare termică a deșeurilor medicale infecțioase denumit Termoshreder 420. Neutralizarea prin sterilizare termică a

deșeurilor medicale infecţioase utilizând Thermoshrederul 420 este o metodă de soluţionare locală, fără incinerare, a problemei prelucrării deşeurilor medicale infecţioase. Procesul decurge la temperaturi de 160-190^{0}C, cu mărunţirea concomitentă, sterilizarea şi distrugerea unităţilor de păstrare a informaţiei confidenţiale într-un singur spaţiu compact. Aparatul transformă deşeurile din „pungi roşii" (biologic periculoase), inclusiv obiectele înţepătoare şi tăiaose, în deşeuri municipale sterilizate [13].

Procesul de tratare a deşeurilor medicale în utilajul autohton Termoshreder 420 este închis unde se efectuează mărunţirea tuturor tipurilor de deşeuri medicale supuse tratării şi ulterior are loc prelucrarea termică a acestora. Analiza acestui proces nu indică la oarecare eliminări de poluanţi în mediul înconjurător, cum ar fi unii poluanţi în formă gazoasă, lichidă, praf sau alte emisii în altă formă. Procesul principal de dezinfecţie reprezintă factorul termic care şi asigură neutralizarea totală a deşeurilor medicale tratate.

În procesul tehnologic al instalaţiei date nu are loc nici formarea unor ape reziduale. În rezultat se poate confirma, că în procesul de funcţionare instalaţia dată nu cauzează niciun prejudiciu mediului înconjurător: nu sunt emisii în atmosferă, nu se generează ape reziduale şi nu se formează deşeuri solide.

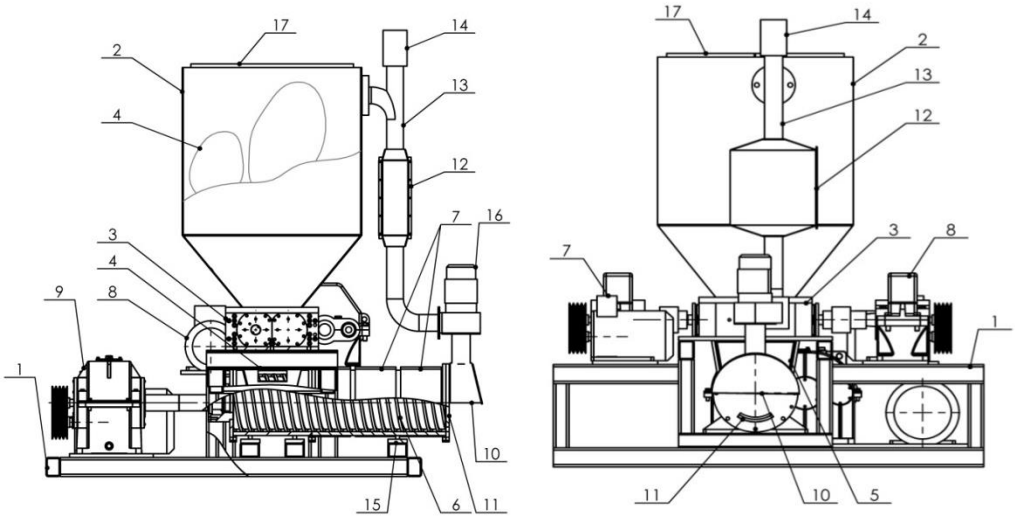
Capacitatea de prelucrare a aparatului este de 420 L, ceea ce este echivalent cu aproximativ 42 kg de deşeuri infecţioase lichide şi solide (dacă densitatea corespunde relaţiei 100 l = 10 kg). Durata unui ciclu este de 45 min.

Un ciclu operaţional al Termoshrederului 420 include:

- *colectarea deşeurilor*: în cărucior sau ladă se aşterne plastic special sau pungi mari autoclavabile pentru a preveni lipirea deşeurilor de container. Apoi, pungile roşii sunt plasate în aceste containere împreună cu containerele de unică folosinţă pentru obiecte ascuţite.
- *încălzirea preliminară* (la începutul schimbului de lucru) a utilajului în jur de 90 de minute în dependență de temperatura încăperii.
- *încărcarea deşeurilor*: containerele cu deşeuri sunt încărcate în buncher. Deşeurile sunt mărunțite prin intermediul shrederului. Materialele mărunţite cad în buncherul intermediar, după care cu ajutorul șnecului sunt transportate pe toata lungimea camerei de tratare, unde datorită temperaturii și formei șnecului se transformă într-o masă omogenă topită și dezinfectată care este evacuată prin canalul de descărcare. Utilajul reduce volumul deşeurilor prelucrate cu 70-80 %. Aparatul, de asemenea, transformă deşeurile astfel, că acestea devin de nerecunoscut.

Instalația este compusă din carcasa 1, în interiorul căruia se instalează buncărul 2 (recipient pentru încărcarea deșeurile medicale infecțioase), care vine în contact direct cu shrederul 3, acesta fiind fixat de carcasă. Shrederul 3 este înzestrat cu mai multe rânduri de cuțite 4 pentru mărunțirea deșeurilor medicale infecțioase. Cu shrederul 3 este unit buncărul intermediar 5 care îndeplinește și funcția unei legături cu șnecul. Elementele de încălzire 7, sunt instalate pe șnecul 6. Mecanismul de acționare a shrederului 8 este fixat de carcasa 1. Mecanismul de acționare 9 a șnecului 6, la fel este fixat de carcasa 1. Corpul șnecului 6, care îndeplinește și funcția transportatorului, este

conectat cu sistemul de captare a gazelor 10. Șnecul 6 îndeplinește și funcția de presare a deșeurilor, care se realizează cu placa de formare a deșeurilor 11. În instalație este prevăzut blocul de încălzire suplimentară a aerului 12, blocul de filtrare a gazelor 14 unite între ele, cu buncărul 2 și carcasa șnecului prin intermediul țevilor 13. Instalația mai prevede blocul de captare a condensatului 15 și ventilatorul 16 pentru reglarea fluxului de aer (fig.11a,b, 12).



a) vedere laterală *b) vedere frontală*

Fig.11a, b. Părțile componente a Termoshrederului 420

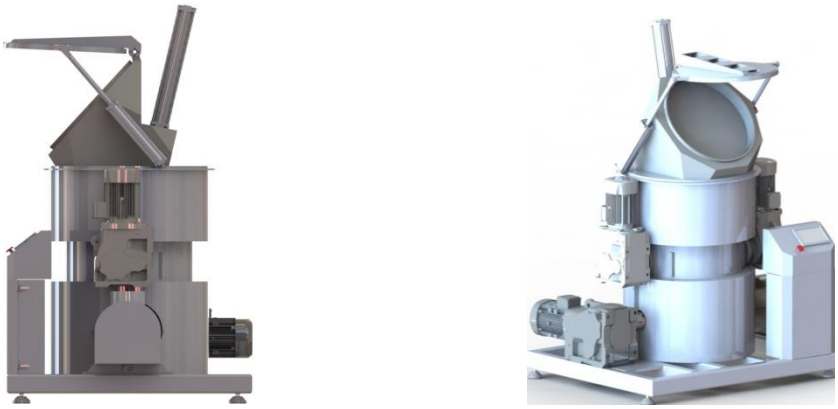


Fig. 12. Vedere laterală a Termoshrederului TS 420

În procesul de ajustare a parametrilor fizico-chimici Agenția Națională de Sănătate Publică a efectuat controlul microbiologic al deșeurilor medicale neutralizate cu termoshrederul TS 420 și emisiilor de gaze evacuate în zona de lucru și a eliberat aviz pozitiv. Totodată, s-a efectuat și expertiza ecologică a utilajului de sterilizare a deșeurilor medicale utilizând termoshrederul TS 420 de către Institutul de Ecologie și

Geografie, care la fel a eliberat aviz pozitiv. În baza analizelor efectuate și documentației de proiect s-au obținut: avizul sanitar privind aplicarea în producție a utilajului, liniilor tehnologice, substanțelor chimice noi; avizul sanitar privind amplasarea sectorului de tratare prin sterilizare termică a deșeurilor medicale infecțioase utilizând Termoshrederul 420; aviz privind stabilirea zonei sanitare și aprobarea compartimentului *Protecția mediului*. Agenția de Mediu a examinat dosarul evaluării prealabile a impactului asupra mediului a activității planificate privind tratarea prin sterilizare termică a deșeurile medicale infecțioase utilizând Termoshrederul 420; documentația de proiect și compartimentul *Protecția mediului* și a eliberat avizul expertizei ecologice de stat pentru documentația de proiect, iar în baza acesteia s-a eliberat Autorizația de mediu pentru gestionarea deșeurilor.

În prezent SRL ”UISPAC” are încheiate peste 400 de contracte cu instituțiile medicale bugetare și clinici private privind serviciile de transportare și neutralizare prin autoclavare și sterilizare termică a deșeurilor rezultate din activitatea medicală. Circa 85% din aceste contracte sunt clienți din mun. Chișinău și suburbii, restul din republică. Cantitatea deșeurilor neutralizate la SRL ”UISPAC” variază în mediu de la 20 la 25 tone pe lună.

Concluzii

Investițiile în dezvoltarea tehnologiilor prietenoase mediului pot aduce consecințe pozitive, beneficii nu doar pentru sănătate, dar și noi oportunități de dezvoltare și creștere economică.

Trebuie să începem împreună să corectăm consecințele greșelilor din trecut, care au dus la pierderea diversității biologice, eroziunea solului, defrișări ilegale ale pădurilor, poluarea aerului și a apei, gestionarea irațională a deșeurilor și alte consecințe nefaste.

De aceea activitățile în comun de protejare a mediului ambiant și rezistență la schimbările climatice au importanță crucială pentru viața noastră.

Bibliografie

1. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de obtinere a dihidroxifumaratului acid de sodiu:* brevet MD nr. 2147, Inventatori: DUCA, Gh., TARAN, N., GONTA, M., MEREUȚA, A., IAMBARȚEV, V. Publ. 2003, BOPI nr. 4.

2. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Procedeu de obtinere directa a acidului tartric din produsele vinicole secundare*: **b**revet MD nr. 2407, Inventatori: MEREUȚA, A., ONISCU, C., COVALIOV, V., DUCA, Gh., VACARCIUC, L. Publ. 2004, BOPI nr. 3.

3. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA.*Procedeu de purificare a acidului tartric: b*revet MD nr.2428, Inventatori: MEREUTA, A., ONISCU, C., CEBAN, T., DUCA, Gh. Publ. 2004, BOPI nr. 4.

4. UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA. *Aparat pentru extragerea lichida:* brevet MD nr.2422, Inventatori: COVALIOV, V., COVALIOVA, O., SUMAN, I., MEREUTA, A., DUCA., Gh. Publ. 2004, BOPI nr. 4.

5. ONISCU, C., MEREUŢA, A., CAŞCAVAL, D., DUCA, Gh. Selective separation of organic oxyacids from aqueouse phase by reactive extraction. În: *Roumanian Biotechnological Letters.* 2002. vol. 7, nr 5, p. 933-940. ISSN 2248-3942.

6. ONISCU, C., COJOCARU, C., MEREUŢA, A., CAŞCAVAL, D., DUCA, Gh., MACOVEANU, M. Mathematical modelling and optimization of tartaric acid separation process from aqueous phase by reactive extraction. În: *Roumanian Biotechnological Letters.* 2002. vol. 7, nr 6, p. 1023-1029. ISSN 2248-3942.

7. DUCA, Gh., ONISCU, C., MEREUŢA, A., COJOCARU, C., GONŢA, M. Mathematical modelling and optimization of synthesis process of dihydroxyfumarate acid sodium salt. În: *Roumanian Biotechnological Letters*. 2002. vol. 7, nr 5, p. 897-904. ISSN 2248-3942.

8. DUCA, Gh., MEREUŢA**,** A., GONTA, M., COJOCARU, C. Production of tartaric acid from wine yeast via reactive extraction. În: *Proceedings of the 2nd international Conference on Enviromental Engineering and Management*, ICEEM/02, 23-26 september, 2004. Iasi, Romania, p. 771-780.

9. DUCA, Gh., MEREUŢA, A., GONŢA, M., COVALIOV, V., LUPAŞCU, T., CĂLDARE, V., IORGA, E. Transferul tehnologic în cadrul Programului de Stat „Prelucrarea şi utilizarea deşeurilor din industria vinicolă, precum şi obţinerea produselor noi”. În: *Viticultura şi Vinificaţia în Moldova*: publicaţie şt.-practică, analitică şi de informaţie. Chişinău. 2007. nr 4, p. 14-17; nr 5, p. 16-18; nr 6, p. 21-23.

10. DUCA, Gh., GONŢA, M., MEREUŢA, A. Processing and valorisation of secondary winery products. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. *The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development*, 2009, p.197-207.

11. *Procedeu de obţinere a compoziţiei fungicide ultradisperse:* brevet MD nr. 3583. Autori: DUCA, Gh., GRĂJDIERU, B., MEREUŢA, A., PAMUJAC, N. Publ. 2008.05.31, BOPI Nr 5.

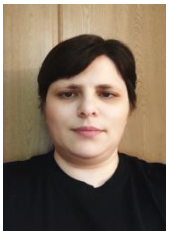
12. I.P. INSTITUL DE CHIMIE; SRL UISPAC. *Procedeu de reciclare a deşeurilor de mase plastice:* brevet MD nr. 949. Autori: MACAEV, F., MEREUŢA, A., DUCA, Gh., BUZHOR, S. Publ. 2016.04.30, BOPI Nr 2.

13. SRL UISPAC. *Procedeu de prelucrare a deșeurilor medicale și dispozitivul pentru realizarea lui.*Cerere de brevet MD nr. depozit anul 2019 0075. Autori: BUZHOR, S., CASIAN, M.Data depozit 10.04.2019.

CHIMIA ECOLOGICĂ ÎN ÎNVĂȚĂMÂNTUL PREUNIVERSITAR

Elena NICOLAU,
Institutul de Chimie,
Gimnaziul nr. 49, mun. Chișinău

Date despre autor



Elena NICOLAU, Institutul de Chimie, Laboratorul de monitorizare a calității mediului, cercetător științific; Gimnaziul nr. 49, profesor de chimie. Domenii de cercetare: implementarea metodelor de analiză calitativă și cantitativă a componentelor de mediu, estimarea riscului de poluare chimică a mediului ambiant. Experiență profesională: activitate pedagogică – 20 ani, grad didactic superior; activitate de cercetare – 10 ani. Publicații: coautor a 2 manuale, autor și coautor a 17 articole și teze la conferințe naționale și internaționale.
e-mail: ***nlinks@mail.ru***

Rezumat

Actualmente, dezvoltarea durabilă a societății din punct de vedere economic, social și de mediu constituie obiectivul de bază al umanității, căruia i se acordă prioritate, atât la nivel local, cât și global. Aspectul dat este tot mai frecvent abordat în contextul schimbărilor climatice, ce se intensifică în progresie geometrică și condiționează apariția diferitor consecințe cu impact negativ asupra ecosistemelor. Chimia ecologică, de rând cu alte științe fundamentale și aplicate, studiază diversitatea proceselor naturale și antropice, ce au loc în mediul ambiant; speciile fizice, chimice și biologice implicate în diferite transformări din ecosisteme, precum și influența acestora asupra omului și altor organisme. Reflectarea conceptelor chimiei ecologice în suporturile curriculare, studierea noțiunilor și legităților aferente acestei științe în cadrul activităților școlare și extrașcolare în învățământul preuniversitar, permit nu doar formarea unei viziuni integre asupra mediului ambiant, dar și perceperea importanței protejării componentelor mediului înconjurător. Dezvoltarea competențelor ecologice la elevi, pe parcursul nivelelor de învățământ, constituie o latură esențială în formarea viitorilor adulți - cetățeni cu o responsabilitate înaltă și o atitudine grijulie față de tot ce îi înconjoară.

Summary

Actually, the sustainable development of society from an economic, social and environmental point of view is the basic goal of humanity, which is given priority, both locally and globally. This issue is increasingly addressed in the context of climate change, which is intensifying in geometric progression and conditions the occurrence of various consequences with negative impact on ecosystems. Ecological chemistry, along with other fundamental and applied sciences, studies the diversity of natural and anthropogenic processes that take place in the environment; the physical, chemical and

biological species involved in various transformations in ecosystems, as well as their influence on humans and other organisms. The reflection of the concepts of ecological chemistry in the curricular supports, the study of the notions and legalities related to this science in school and out of school activities in pre-university education, allow not only the formation of an integral vision of the environment, but also the perception of environmental protection.The development of ecological skills in pupils, during the levels of education, is an essential aspect in the formation of future adults - citizens with a high responsibility and a caring attitude towards everything around them.

Introducere

Educația constituie factorul primordial al dezvoltării durabile a societății. Efortul comun depus de către familiile copiilor și instituțiile de învățământ permite formarea unor personalități ce dețin cunoştinţele și competenţele necesare rezolvării diferitor situații-problemă, cu care se vor confrunta pe tot parcursul vieții. Situațiile în cauză vor fi de ordin: tehnologic, economic, politic, ecologic etc., indiferent de domeniul pe care îl vor studia sau profesa viitorii adulți.

Actualmente, societatea solicită ca absolvenții instituțiilor de învățământ să nu posede doar cunoștințe teoretice și abilități practice, dar și să fie capabili să gândească critic și să selecteze cele mai raționale soluții, să socializeze și să se implice cu responsabilitate, să dea dovadă de valori pozitive altoite și atitudine grijulie față de tot ce îi înconjoară. Finalitatea dată poate fi atinsă prin implementarea unor politici educaționale corespunzătoare, aplicarea unui suport curricular adecvat și, nu în ultimul rând, prin atragerea unui personal didactic competent și motivat spre a crește profesional și a schimba lucrurile spre bine.

În conformitate cu prevederile Codului Educației al Republicii Moldova nr. 152, aprobat la 17 iulie 2014, sistemul de învățământ în țara noastră este organizat în corespundere cu Clasificarea Internaţională Standard a Educaţiei (ISCED-2011) și are mai multe niveluri şi cicluri, realizate atât în instituțiile de învățământ public, cât și în cele private [1]. Învățământul preuniversitar include: învățământul primar, secundar și profesional tehnic, care se realizează în școli primare, gimnazii, licee, școli profesionale, colegii, centre de excelență etc. Conținuturile curriculare se realizează în cadrul disciplinelor, modulelor de studiu și unităților de curs.

Abordarea integră a disciplinelor, modulelor și unităților de curs, promovată intens în ultimii ani, cu implementarea calitativă a „noilor educații”, permite formarea sistemului de competențe necesare absolvenților pentru participare activă în viața socială și economică a comunității. „Noile educații” răspund la acele exigențe pe care le înaintează societatea modernă către viitorii adulți. Printre „noile educații” se regăsește și educația relativă la mediu, implementarea căreia este condiționată de conștientizarea importanței stopării alterării progresive și continue a mediului ambiant, a schimbărilor climatice și intensificării dezastrelor naturale, precum și a celor tehnogene. Consecințele acestor procese sunt îngrijorătoare, devenind cele mai mari provocări ale omenirii. Faptul dat este confirmat și de studiile recent efectuate de Programul

Națiunilor Unite pentru Dezvoltare (PNUD), a căror rezultate au fost prezentate la începutul anului 2021 în lucrarea *Peoples' Climate Vote* [2]. Sondajul privind actualitatea schimbărilor climatice realizat de PNUD în 50 de țări a demonstrat că circa 2/3 din 1,2 milioane de respondenți implicați consideră problema dată drept o urgență globală, căreia factorii de decizie trebuie să îi acorde o atenție sporită (Figura 1). În cazul Republicii Moldova, circa 50 % din respondenți consideră problema în cauză ca fiind una prioritară.

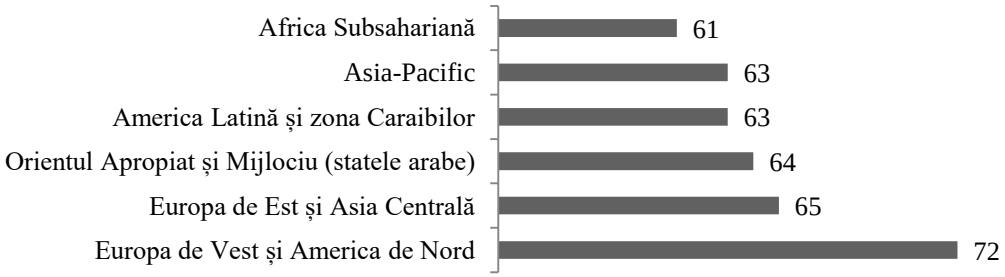


Fig. 1. Ponderea populației (în %) care consideră că schimbările climatice reprezintă o urgență globală

În plus, numărul tinerilor în vârstă de până la 18 ani, care consideră că schimbările climatice și protecția mediului ambiant este o problemă majoră, este în continuă creștere, comparativ cu numărul persoanelor cu vârstă mai înaintată. Acest fapt se datorează culturii ecologice promovate în societate, ecologizării învățământului, implementării proiectelor și realizării diferitor acțiuni de protecție a ecosistemelor, precum și adoptării politicilor prietenoase mediului la nivel global și local. Printre documentele de importanță internațională elaborate și adoptate în acest context se regăsesc:

- Obiectivele de Dezvoltare Durabilă, formulate în anul 2012 în cadrul Conferinței Națiunilor Unite privind Dezvoltarea Durabilă, care au înlocuit Obiectivele de Dezvoltare ale Mileniului;
- Acordul privind schimbările climatice (2015, COP21, Paris) și
- Cadrul pentru Reducerea Riscului Dezastrelor (2015, Sendai).

Adoptarea documentelor menționate a dus la creșterea numărului de programe și proiecte internaționale și regionale, implementate în domeniul educației ecologice și protecției mediului ambiant. Acestea sunt realizate cu suportul instituțiilor statului, partenerilor de dezvoltare, asociațiilor non-guvernamentale, mișcărilor ecologiste etc. (ex.: Uniunea Europeană, Fundaţia de Educaţie pentru Mediul Înconjurător, Organizația Națiunilor Unite pentru Educație, Știință și Cultură, Banca Mondială, Greenpeace ș.a.).
Formarea culturii ecologice, întreprinderea acțiunilor de protecție a mediului ambiant, precum și implementarea programelor și proiectelor la nivel local, regional și național, necesită o gândire constructivă, cunoștințe temeinice în domeniu, capacități și abilități de aplicarea cunoștințelor obținute în diferite situații și activități, acestea constituind competențele ecologice necesare unui cetățean activ și responsabil.

Metode şi materiale aplicate

Metodele aplicate în prezenta cercetare pot fi divizate, convențional, în două categorii: metode teoretice și metode experimentale.

Metodele teoretice implementate (documentarea, sistematizarea, compararea, studiul statistic, analiza și sinteza etc.) au permis:

- efectuarea unui studiu detaliat al documentelor de politici educaționale în domeniu;
- sistematizarea rezultatelor sondajelor realizate de Programul Națiunilor Unite pentru Dezvoltare în perioada anilor 2020-2021;
- executarea unei analize de selectare și comparare a curriculei la diferite discipline, module și unități de curs, studiate în învățământul preuniversitar;
- stabilirea conținuturilor manualelor utilizate în învățământul preuniversitar, ce au o pondere mai mare în reflectarea obiectului de studiu și sarcinilor chimiei ecologice.

Utilizarea metodelor experimentale, precum: experimentul didactic, testarea, conversația euristică etc., au asigurat realizarea cu succes a:

- elaborării itemilor cu aspect ecologic și de diferită complexitate, care nu doar contribuie la dezvoltarea competențelor ecologice, dar și la evaluarea nivelului de formare a lor;
- implementării, la toate etapele lecțiilor, a celor mai eficiente metode, ce au permis abordarea intra- și interdisciplinară a conceptelor, legilor și principiilor chimiei ecologice;
- formării unor viziuni și percepții asupra mediului ambiant și calității lui, importanței implicării active în protejarea ecosistemelor și prevenirea poluării componentelor de mediu, precum și formării unei atitudini prietenoase mediului din perspectiva educației despre mediu, în mediu și pentru mediu.

În fond, eforturile depuse în procesul de predare – învățare – evaluare în învățământul preuniversitar, în contextul studierii noțiunilor și legităților chimiei ecologice, sunt orientate spre formarea acelor competențe ecologice, care vor permite viitorului adult să ia cele mai rezonabile hotărâri, menite să asigure dreptul la un mediu ambiant curat și inofensiv pentru fiecare organism.

Rezultate obţinute şi discuţii

Competența ecologică, de facto, reprezintă „un ansamblu de cunoștințe, capacități și atitudini” specifice personalității, dobândite în procesul de instruire formală, informală și non-formală și care sunt orientate spre rezolvarea problemelor şi situaţiilor ecologice reale, de diferită complexitate și la diferite niveluri. Ansamblul de cunoștințe, capacități și atitudini este axat pe motivaţii, emoţii, valori umane, priceperi, deprinderi etc., formate atât în cadrul instituțiilor de învățământ, cât și în afara lor.

Competențele ecologice, ca și celelalte competențe, includ mai multe componente, și anume: cognitivă, motivațională, valorică, practică comportamentală și emoțional-volitivă (Figura 2).

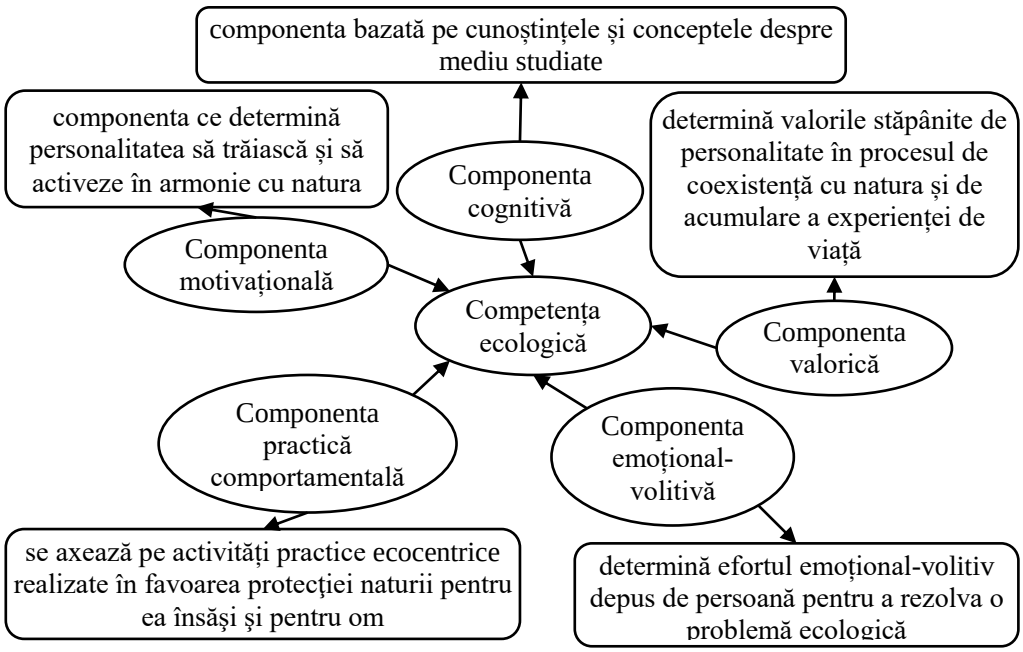


Fig. 2. Componentele competenței ecologice [3].

Componentele enumerate se formează și perfecționează pe tot parcursul vieții, dar bazele lor se pun la fiecare nivel al învățământului preuniversitar.

Formarea competenței ecologice se realizează atât în cadrul activităților curriculare și extracurriculare la diferite discipline/ module/ unități de curs, cât și în cadrul activităților educative, realizate în instituțiile de învățământ și în afara lor. Disciplinele cu cea mai mare pondere în formarea competențelor ecologice fac parte din aria curriculară *Matematică și științe*, iar modulele și unitățile de curs – din programele de formare profesională în domeniu. În aceste compartimente se regăsesc obiectele obligatorii și opționale, recomandate de Ministerul Educației și Cercetării, incluse în Planul-cadru pentru învățământul primar, gimnazial și liceal (Tabelul 1), precum și obiectele de pregătire generală, opțională și de profil, incluse în planurile de învățământ pentru învățământul profesional tehnic.

Tabelul 1

Discipline cu ponderea cea mai mare în formarea competențelor ecologice [4-6]

Nivelul sistemului de învățământ/ instituțiile	*Discipline obligatorii*	*Discipline opționale*
Nivelul I/ școli primare, complexe educaționale	Științe, Dezvoltarea personală	
Nivelul II, ciclul I/ gimnazii, complexe educaționale	Chimie, Geografie, Biologie, Dezvoltarea personală, Educație pentru societate, Educație civică	Educația ecologică, Surse de energie regenerabile, Produsele chimice și securitatea personală,

		Educație pentru dezvoltarea comunității, Geografie aplicată
Nivelul III, ciclul II/ licee	Chimie, Geografie, Biologie, Educație pentru societate, Dezvoltarea personală	Educație ecologică, Chimia și explorarea mediului, Educație pentru dezvoltarea comunității, Descoperă Moldova
Nivelul III, ciclul II/ școli profesionale	Chimie, Geografie, Biologie, Educație pentru societate	Decizii pentru un mod sănătos de viață, Educația pentru acțiuni comunitare, Educație pentru societate, Omul şi mediul, Omul și societatea, Protecția civilă
Nivelul IV și V/ centre de excelență și colegii	Chimie, Geografie, Biologie, Educație pentru societate	Se selectează în dependență de profilul instituției

În cazul instituțiilor de învățământ profesional tehnic secundar (nivelul III, ciclul II), în Republica Moldova nu există nici o școală profesională în care să se studieze vreun program de formare profesională în domeniul protecției mediului ambiant, în ansamblu, sau componentelor sale, în particular. Unicele module, ce ar putea avea o pondere mai mare în examinarea problemelor ecologice, se studiază în cadrul programelor de formare profesională la meseriile: Silvicultor, Doborâtor arbori, Controlor produse alimentare. În rest, curriculele la modulele studiate în școlile profesionale prevăd doar examinarea unor aspecte parcelate de influență a proceselor tehnologice asupra componentelor mediului ambiant și de acțiune antropică în timpul executării anumitor operațiuni specifice meseriilor profesate.

De exemplu, Curriculum-ul modular pentru pregătirea profesională la calificarea *Tâmplar universal* prevede că specialistul în domeniu va fi capabil să aplice normele de protecție a mediului ambiant la toate etapele de pregătire și prelucrare a lemnului și produselor lemnoase. Aici se includ procesele de debitare, rindeluire, finisare, furniruire etc. Practic, la fiecare unitate de conținut este analizat impactul operațiunilor executate asupra mediului înconjurător.

Un alt exemplu, diametral opus, este programul de formare profesională la meseria *Chelner (ospătar).* Curriculum-ul modular la această meserie prevede expres doar formarea competențelor de gestionare corectă a deșeurilor obținute. În astfel de situații, competențele ecologice se vor forma, preponderent, în cadrul disciplinelor de pregătire generală și de pregătire opțională.

În cazul colegiilor și centrelor de excelență, modulele și unitățile de curs cu impact major în formarea competențelor ecologice se studiază în patru instituții specializate [7-10]:

- Colegiul de Ecologie din Chişinău: Bazele ecologiei teoretice, Dezvoltare durabilă și protecția mediului, Ecologia generală, Ecologia umană, Epurarea apelor

uzate, Estimarea și managementul riscului de mediu, Expertiza ecologică și evaluarea impactului de mediu, Hidrologie, Inspecţia ecologică, Managementul ecologic și dezvoltarea durabilă, Metode de analiză a componentelor mediului, Metode de conservare, restabilire și ameliorare a mediului, Microbiologia mediului, Monitoringul ecologic, Protecţia mediului şi utilizarea resurselor naturale, Tratarea apei naturale etc.;

- Colegiul Iulia Hașdeu din Cahul: Analiza microbiologică a mediului, Aparaj și tehologii pentru controlul mediului, Botanica și zoologia cu elemente ecologice, Cultura și educația ecologică, Ecologie generală, Ecologie umană, Estimarea și managementul riscului în mediu, Expertiza ecologică și evaluarea impactului de mediu, Gestionarea deșeurilor, Igiena și ecologia ambientală, Inspecția ecologică, Lumea vegetală și animală a RM, Managementul ecologic și dezvoltarea durabilă, Metode de analiză a componentelor mediului, Metode de conservare, restabilire și ameliorare a mediului, Metode și sisteme de purificare a mediului, Microbiologia mediului, Monitoringul ecologic, Protecția mediului și utilizarea resurselor naturale, Schimbări globale, Securitatea ecologică, Surse de energie regenerabile și alternative etc.;
- Centrul de excelenţă în Viticultură şi Vinificaţie din Chișinău: Agrochimie, Bazele agrometeorologiei, Biochimia produselor alimentare, Controlul calității produselor, Ecologia forestieră, Ecologie și protecția mediului, Protecția consumatorului, Riscuri în afaceri agricole etc.;
- Colegiul de Construcţii din Hînceşti: Balanța energetică a RM, Centrale termice pe biomasă, Echipamente și instalații de utilizare a surselor regenerabile de energie, Ecologia în construcții, Exploatarea rețelelor și instalațiilor, Surse regenerabile de energie, Tehnologia metalelor și sudarea etc.

Competențele ecologice, în cazul celorlalte colegii și centre de excelență, se formează în cadrul disciplinelor de pregătire liceală obligatorie sau opțională, precum și, tangențial, în cadrul modulelor de pregătire de profil, similar situației din școlile profesionale.

Majoritatea disciplinelor, modulelor și unităților de curs enumerate anterior derivă din domenii științifice fundamentale (Chimia, Biologia, Ecologia etc.), dar și din științe interconectate, relativ noi, cum ar fi: Chimia ecologică, Ecologia chimică, Chimia mediului etc.(Figura 3).

Reieșind din definițiile enumerate, vedem că științele menționate, în ansamblu, permit cunoașterea noțiunilor și conceptelor specifice domeniului ecologic, precum și înțelegerea proceselor, ce au loc în mediul ambiant. Din păcate, în învățământul preuniversitar, statut de discipline obligatorii din cele menționate în Figura 3 au doar disciplinele Chimia și Biologia, dar și acest fapt nu este relevant pentru toate instituțiile de învățământ, îndeosebi, pentru cele specializate și private. Astfel, aspectele disciplinelor enumerate trebuie integrate în conținuturile curriculare ale disciplinelor obligatorii, opționale și facultative, predate în instituție. Pentru a realiza această sarcină, este necesar de a cunoaște atât conceptele teoretice ale științelor enumerate, cât și abordările practiceale lor.

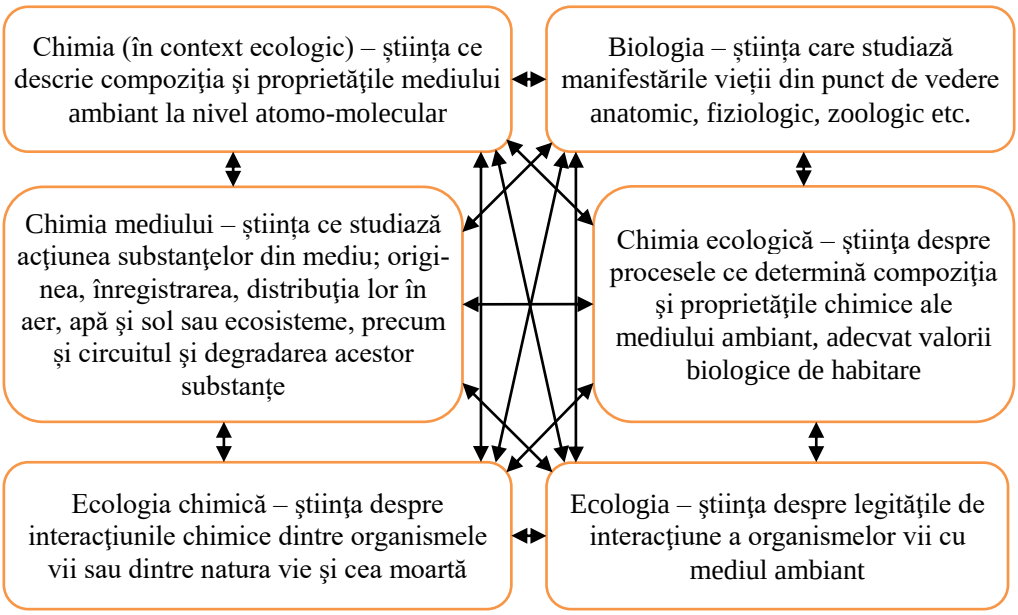


Fig. 3. Definirea științelor fundamentale cu impact major în formarea competențelor ecologice [11-12]

Elementele conținuturilor specifice chimiei ecologice, ce pot fi studiate în cadrul disciplinelor, modulelor sau unităților de curs, reies din definiția științei în cauză și sarcinile ei, printre care se regăsesc [11, 13]:

S_1 - elaborarea recomandărilor pentru diminuarea nivelului de poluare chimică a mediului, în special cu cele mai nocive substanțe;

S_2 - perfecționarea proceselor tehnologice de valorificare a materiei prime, de utilizare a deşeurilor, de tratare a emisiilor gazoase și apelor reziduale;

S_3 - prognozarea comportării impurităţilor chimice în mediul ambiant sub influenţa factorilor naturali şi antropici;

S_4 - elaborarea și/sau perfecționarea metodelor de dirijare a stării obiectelor mediului natural;

S_5 - monitorizarea stării mediului și aplicarea realizărilor chimice în tratarea apelor reziduale, emisiilor gazoase, prelucrarea deșeurilor;

S_6 - aplicarea metodelor fizico-chimice pentru aprecierea nivelului de poluare și a concentrațiilor maxim admisibile etc.

Abordarea acestor aspecte în cadrul activităților curriculare, extracurriculare și educative va permite formarea acelor unități de competențe, care, în ansamblu, vor direcționa elevii către un comportament responsabil și grijuliu față de sine, față de cei din jur, indiferent că sunt oameni sau alte ființe, precum și față de mediul ambiant.

Formarea competenței ecologice este un proces complex și de durată, ce necesită resurse umane, materiale, informaționale etc. „Cărămizile” acestui proces sunt clădite sistematic, la fiecare activitate, indiferent de tipul ei, precum și la fiecare etapă a acestor activități. Aspectele ecologice pot fi abordate atât în cadrul activităților desfășurate în instituțiile de învățământ (lecții, consultații, meditații, lucrări de laborator și practice,

testări, cercuri pe obiecte, olimpiade școlare, proiecte de cercetare etc.), cât și în afara lor (excursii, vizite de lucru, activități de cercetare, expoziții etc.), aplicând diverse strategii didactice. Ultimele vizează secvențe complexe ale demersului educațional, solicitând cadrelor didactice să selecteze cele mai adecvate forme de organizare și desfășurare a activităților, cele mai eficiente metode, tehnici, procedee didactice și cele mai relevante mijloace de învățământ orientate spre realizarea calitativă a obiectivelor operaționale trasate în contextul formării competențelor ecologice dorite.

Activitățile cu tentă ecologică în instituțiile de învățământ preuniversitar pot fi realizate implicând tot colectivul de elevi, anumite grupuri de elevi sau câte un elev – individual. La prima formă de activitate se referă: experiențele demonstrative, vizitele, excursiile, spectacolele etc., la a doua formă – consultațiile, meditațiile, vizitele în grupuri mici, întâlnirile cu specialiștii, concursurile etc., iar activitățile individuale includ: studiul individual, studiul în biblioteci, efectuarea sarcinilor de extindere, elaborarea de proiecte, referate, lucrări scrise etc. Cadrele didactice selectează formele de organizare și desfășurare a activității în dependență de tipul lecției, metodele utilizate, mijloacele didactice disponibile, precum și invers. Competențele ecologice pot fi formate la toate etapele lecției, indiferent de cadrul de învățare aplicat (ERRE, 5D etc.).

Astfel, la etapa de evocare se realizează activități ce provoacă interesul și stimulează gândirea, se reactualizează cunoștințele, abilitățile și atitudinile formate anterior, dar necesare pentru realizarea unor sarcini mai complexe. Spre exemplu, la studierea temei „Sursele de poluare a apei. Purificarea apei” în clasa a VIII, disciplina *Chimie*, la etapa de evocare pot fi utilizate diverse materiale video, ce ar reda sursele de poluare a resurselor acvatice din localitatea în care se află instituția de învățământ (sarcinile 5 și 6 ale chimiei ecologice).

Realizarea sensului constituie etapa definitorie a procesului de asimilare de către elevi a noilor informații, de formare a noilor viziuni asupra ceea ce îi înconjoară și de creare a conexiunilor personale cu elementele constituiente ale comunității și mediului ambiant. De exemplu, la tema „Modificările climatice, despădurirea și deșertificarea la nivel global, regional și local”, prevăzută în curriculum-ul la disciplina *Geografie*, clasa XII, la această etapă a lecției, utilizând diverse metode didactice, se pot forma anumite valențe și atitudini ale elevilor față de cauzele și consecințele schimbărilor climatice, reducerea drastică a suprafețelor forestiere, scăderea fertilității solului și creșterea nivelului de înfometare a polulației în diferite regiuni ale planetei (sarcinile 1, 2, 4 ale chimiei ecologice).

Etapa de reflecție permite de a consolida cunoștințele noi obținute și de a le restructuriza, precum și de a forma noi seturi de comportament și convingeri, învățarea devenind durabilă. La această etapă se practică, de obicei, activități în echipă, cu realizarea sarcinilor ce presupun un schimb liber de opinii, idei, concepte referitoare la problema abordată. Totodată, la etapa de reflecție se rezolvă și probleme de diferită complexitate, se examinează diverse studii de caz, se realizează eseuri etc. În cadrul disciplinei opționale *Protecția civilă*, studiată în instituțiile de învățământ profesional

tehnic secundar, la tema „Contaminarea radioactivă”, la etapa de reflecție, poate fi abordată problema poluării mediului ambiant cu unde și izotopi radioactivi. Drept studii de caz pot fi examinate accidentele nucleare de la Cernobâl, Ucraina (26 aprilie 1986) și Fukushima, Japonia (11 martie 2011). În contextul cercetării problemei date se vor determina sursele de poluare, natura speciilor radioactive poluante, consecințele pe termen scurt, mediu și lung, precum și alte aspecte (pot fi reflectate toate sarcinile chimiei ecologice enumerate anterior).

A patra etapă a cadrului ERRE - extinderea - solicită elevilor să implementeze cunoștințele teoretice, abilitățile și atitudinile obținute în diverse aplicații de tip practic, cum ar fi: studii de caz, implicări în proiecte, implementări practice, planificări de activități etc. Etapa de extindere stimulează mobilizarea tuturor resurselor interne și externe ale elevilor, care vor fi orientate spre rezolvarea diferitor probleme de integrare și situații reale din viață. De exemplu, în clasa VIII, la tema „Combustibili. Puterea calorică”, disciplina *Fizica*, drept activitate de extindere poate fi realizarea unui proiect interdisciplinar, în cadrul căruia vor fi examinate următoarele aspecte:

- clasificarea combustibililor după proveniență, starea de agregare și capacitatea calorică;
- repartizarea geografică a resurselor de combustibili fosili cu estimarea rezervelor disponibile;
- calcularea capacității calorice a diferitor combustibili și a eficienței lor energetice;
- determinarea perioadelor de exploatare a rezervelor de combustibili, reieșind din datele statistice privind viteza de extragere a rezervelor disponibile;
- estimarea impactului asupra mediului ambiant a utilizării combustibililor în diverse procese industriale, producerea energiei electrice, încălzirea locuințelor etc.;
- formularea concluziilor și recomandărilor de utilizare a surselor alternative de combustibili non-ofensivi pentru mediul ambiant (pot fi abordate toate sarcinile chimiei ecologice menționate).

Activitățile de acest tip pot fi realizate individual sau în grup și, de obicei, necesită o perioadă mai îndelungată de timp.

Formarea competențelor ecologice prin prisma abordării aspectelor chimiei ecologice în învățământul preuniversitar, solicită cadrelor didactice nu doar dezvoltare multidisciplinară și perfecționare continuă, organizare și implicare în diverse activități la nivel local, regional, național și internațional, dar și o bună cunoaștere a tehnicilor și metodelor didactice, pe care aceștia le pot utiliza la momentul și în contextul potrivit.

Metodele didactice utilizate în scopul formării competențelor ecologice în procesul de predare – învățare – evaluare sunt foarte variate. Aici se includ metodele de transmitere și însușire a cunoștințelor ambientale, de explorare și descoperire a mediului ambiant, precum și cele de acțiune în scopul prevenirii și combaterii poluării mediului înconjurător [14, 15]. La prima categorie se atribuie metodele de expunere, conversație, demonstrație, problematizare etc. Din metodele de explorare și descoperire fac parte metodele de: observare, experimentare, modelare ș.a., iar din cele bazate pe acțiune, metodele de: algoritmizare, planificare, implementare, jocurile didactice etc.

Printre tehnicile și metodele didactice moderne, cele mai frecvent utilizate în scopul formării competențelor ecologice, și nu doar a celor ecologice, se pot enumera [15, 16]:

Brainstormingul scris și oral	Graficul T	Presupunerea prin termeni
Ciorchinele	Harta conceptuală ierarhică	Proiectul
Conferința de presă	Hârtia de un minut	RAFT
Conspectul de reper	Inteligențele multiple	Reportajul
Controversa academică	Investigația	REQUIEST
Conversația euristică	Jocul didactic	Scena ecologică
Cubul	Modelarea	Scheletul de pește
Eseul de cinci minute	Mozaicul	Schimbă perechea
Experimentul	Pălăriile gânditoare	Tabelul Cauză - Condiție - Efecte
Explozia stelară	Pânza de păianjen	Tehnica Viselor
Frisco	Predare - învățare reciprocă	Termenii-cheie în avans
Gândește - Perechi - Prezintă	PRES	Turul galeriei etc

Metoda Graficul T poate fi utilizată la disciplina *Chimie*, tema „Obținerea acizilor”, clasa X. Prin metoda dată se pot stabili cauzele sau sursele de poluare a atmosferei cu oxizi ai sulfului, azotului, carbonului etc. și consecințele formării ploilor acide, ca rezultat al acțiunii antropice (Figura 4).

Sursele de SO_x, NO_x, CO_x	*Consecințele ploilor acide*
Arderea combustibililor fosili	Distrugerea construcțiilor
Arderea frunzelor, vegetației	Distrugerea culturilor agricole, vegetației
Funcționarea termocentralelor	Acutizarea afecțiunilor căilor respiratorii
Industria metalurgică etc.	Sărăcirea solului

Fig. 4. Exemplu de utilizare a metodei Graficul T

Tehnica dată poate fi combinată și cu metodele: Experimentul, Proiectul, Studiul de caz, în care elevii vor realiza și observa acțiunea acizilor asupra diferitor suprafețe: frunze, flori, țesuturi animale, materiale de construcție etc. Aici, se poate varia cu natura suprafețelor acționate, cu concentrația și cantitatea soluțiilor de acizi, frecvența aplicării lor, precum și alți factori.

Metoda Harta conceptuală ierarhică poate fi utilizată cu succes la studierea temei „Protecția naturii”, clasa VIII, disciplina *Geografia*. Elevii, utilizând manualul și fiind ghidați de profesor, pot elabora Harta conceptuală ierarhică a măsurilor de ocrotire și conservare a componentelor naturii (Figura 5). Evident că, noțiunile și legitățile Chimiei ecologice pot fi abordate, preponderent, în cadrul seturilor de măsuri incluse în compartimentul *Reducerea cantității de poluanți* și *Valorificarea rațională a resurselor naturale*, dar, unele elemente specifice pot fi reflectate și în celelalte măsuri enumerate.

Investigația este o altă metodă alternativă, ce prezintă interes sporit la elevi, dar este mai ușor realizabilă în cazul elevilor nivelurilor III și IV. Spre exemplu, în clasa a XII, disciplina *Chimie*, la compartimentele „Noțiune de analiză calitativă” și „Analiza cantitativă. Titrimetria (Volumetria)” se pot realiza sarcini de investigare a compoziției produselor alimentare, produselor chimice, calității și productivității solului, calității apei etc.

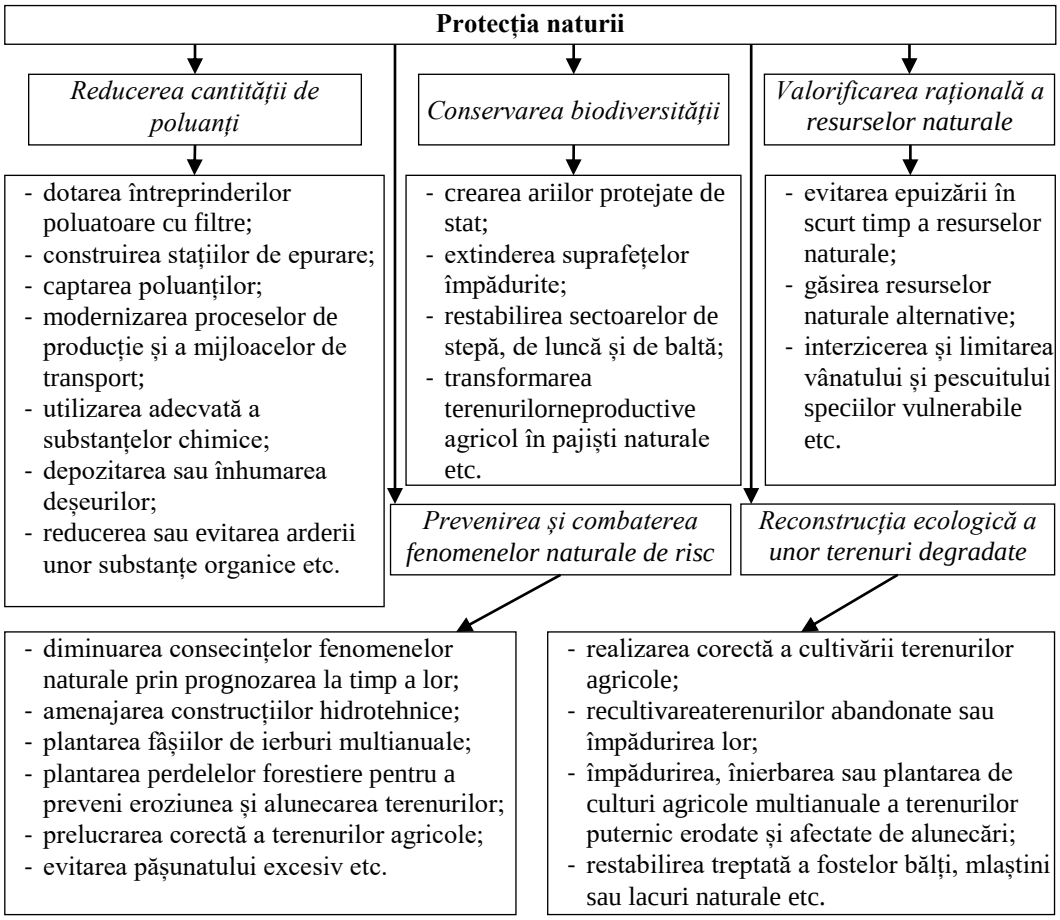


Fig. 5. Harta conceptuală ierarhică elaborată la tema „Protecția naturii”

Această metodă, nu doar solicită de la elevi să studieze aspectele teoretice ale procedurilor de analiză, dar și să le execute practic, dezvoltându-și abilități de lucru în laborator, de mânuire a reactivilor chimici, de respectare a normelor de sănătate și securitate în muncă, de explicare a unor concepte și acțiuni și, desigur, de argumentare a deciziilor luate și concluziilor formulate.

Tehnica Reportajului este frecvent utilizată în cadrul lecțiilor de chimie, dar și de alte discipline, în scopul deprinderii elevilor de a scoate în evidență anumite probleme ecologice ale comunității. Elevii merg la fața locului, realizează diferite reportaje despre poluarea componentelor de mediu, sursele și dimensiunile poluării, acțiunile necesare de întreprins etc. Metoda în cauză nu doar permite elevilor să-și formeze competențe ecologice, dar și să-și dezvolte abilitățile de „speaker”, să vorbească în public, să răspundă la întrebări inopinate, să formuleze concluzii ș.a.

Cu siguranță, aplicarea eficientă a metodelor didactice enumerate mai sus, precum și a altor metode, inclusiv tradiționale, permite de a forma acele cunoștințe, abilități și atitudini ecologice necesare unui cetățean activ și responsabil. Metodele și tehnicile didactice nu pot fi bune sau rele, eficiența lor fiind determinată de un ansamblu de factori, cum ar fi: competența cadrului didactic, scopul aplicării

tehnologiei didactice, disciplina/ modulul/ unitatea de curs studiată, nivelul de învățământ, particularitățile psihologice ale elevilor, mijloacele de învățare disponibile etc.

În contextul utilizării mijloacelor de învățare, cele mai disponibile mijloace rămân a fi manualele școlare și resursele electronice (bibliotecile electronice, materialele didactice interactive, plasate pe diferite platforme, lecțiile filmate și activitățile interactive elaborate în cadrul proiectelor *Educație online, Clasa Viitorului* etc.) – toate acestea pot fi accesate de fiecare elev sau cadru didactic, de câte ori are nevoie.

Manualele școlare elaborate și utilizate în învățământul preuniversitar, periodic sunt revizuite și actualizate. Informațiile prezentate în ele, reflectă diferite aspecte ale problemelor ecologice, cu care se confruntă umanitatea. Ponderea temelor cu tentă ecologică în manualele școlare este diferită și depinde de specificul disciplinei studiate. De exemplu:

- *Științe*, clasa V - aproape la toate temele pot fi abordate problemele de mediu;
- *Limba engleză*, clasa VI – la 14,28%;
- *Geografie*, clasa VI – la cca 85%;
- *Biologia*, clasa VII – la cca 45%;
- *Chimia*, clasa VII – la 64,29%
- *Fizică*, clasa VIII – la 41,18%;
- *Informatica*, clasa VIII – sub 5%;
- *Limba și literatura română*, clasa IX – sub 7 % etc.

Conținuturile științifice obligatorii și opționale, precum și extinderile propuse în manualele școlare, oferă pe deplin acel bagaj de cunoștințe necesare fiecărui elev, pentru a-și forma anumite viziuni asupra organizării vieții pe Pământ, a defini noțiunile și conceptele studiate, precum și a înțelege legitățile și procesele ce au loc în mediul ambiant. Sarcinile propuse spre realizare permit fiecărui elev să aplice cunoștințele obținute și să-și formeze abilități de rezolvare a exercițiilor și problemelor specifice disciplinei studiate. Exercițiile și problemele de la finele temelor și unităților de conținut/ capitolelor sunt ordonate conform creșterii nivelului de dificultate, ultimele fiind, de obicei, de integrare, analiză și sinteză.

Concluzii

Educația ecologică a viitoarelor generații, *de facto*, începe din familie și din învățământul preșcolar, prin acumularea treptată a cunoștințelor despre natură, diversitatea speciilor vegetale și animale, interacțiunile dintre diferite organisme, formarea conceptelor despre „bine” și „rău” etc. Ulterior, aceste cunoștințe sunt completate, stabilindu-se anumite relații de tipul „organism-organism”, „ organism-component abiotic al mediului”, „component abiotic al mediului-component abiotic al mediului”.

În învățământul gimnazial, liceal și professional tehnic, elevii învață diferite discipline, module și unități de curs, în cadrul cărora sunt studiate detaliat

componentele naturii, concepțiile științifice, însușirile și legitățile lor, procesele ce decurg în diferite ecosisteme – aspecte ce formează competențele, educația și cultura ecologică, necesară fiecărui cetățean activ și responsabil.

Planurile de învățământ și curriculele în învățământul preuniversitar permit abordarea aspectelor chimiei ecologice în cadrul diferitor teme separate sau unități de conținut. Ponderea acestor conținuturi diferă în dependență de nivelul de studii și aria curriculară. În cazul învățământului general, competențele ecologice sunt formate, preponderent, în cadrul disciplinelor: Științe, Chimia, Geografia, Biologia, Fizica și Educația pentru societate. În învățământul profesional tehnic, conținuturile cu aspect ecologic, pe lângă disciplinele de pregătire generală, sunt integrate în modulele și unitățile de curs de pregătire de profil. Ponderea acestora depinde, în mare parte, de specificul programului de formare profesională și disciplinele de pregătire opțională solicitate. În Republica Moldova sunt doar patru instituții de învățământ profesional tehnic de nivelul IV și V, în care se studiază module și unități de curs specifice domeniului ecologic, în ansamblu, și chimiei ecologice, în particular.

Formarea unităților de competență ecologică în învățământul preuniversitar este realizată la diferite etape ale activităților, utilizând diverse metode și tehnici, asigurate cu mijloace didactice adecvate. Aplicarea metodelor și tehnicilor, adaptate la particularitățile de vârstă și dezvoltare a elevilor, permite realizarea cu succes a obiectivelor trasate de formare a atitudinii conștiincioase și responsabile față de mediul ambiant. Impact major în formarea aptitudinilor și atitudinilor ecologice o au metodele de explorare și descoperire a mediului ambiant, precum și cele de acțiune în scopul prevenirii și combaterii poluării mediului înconjurător. Aceste metode solicită elevilor și cunoaștere, și aplicare, și implicare, și responsabilitate.

Calitatea și complexitatea abordării aspectelor chimiei ecologice în învățământul preuniversitar depind nu doar de metodele și tehnicile didactice aplicate, dar și de alți factori determinanți. Aici se atribuie: pregătirea profesională și perfecționarea continuă a cadrelor didactice, asigurarea materială a procesului educațional (manuale, surse bibliografice, materiale didactice, rechizite de birou, mijloace tehnice etc.), pregătirea, atitudinea și motivarea elevilor de a studia și a se implica etc.

Formarea competențelor ecologice în învățământul preuniversitar contribuie la conștientizarea de către elevi-viitori adulți a responsabilității majore pe care o poartă omenirea față de calitatea vieții și sustenabilitatea mediului ambiant. Necesitatea menținerea echilibrului „om-natură” este incontestabilă – acesta fiind un factor determinant în dezvoltarea durabilă a comunităților locale și societății, în ansamblu.

Bibliografie

1. *Codul Educației* Nr. 152 din 17-07-2014 [citat 18.12.2021]. Disponibil: https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=110112&lang=ro.
2. *Peoples' Climate Vote. Results.* © UNDP and University of Oxford, January 2021 [citat 18.12.2021]. Disponibil: https://www.undp.org/publications/peoples-climate-vote#modal-publication-download.

3. CALMUŢCHI, L. *Formarea competenţelor ecologice – imperativ al timpului*. In: Acta et commentationes (Ştiinţe ale Educaţiei). 2012, nr. 1, pp. 121-131. ISSN 1857-0623 [citat 26.12.2021]. Disponibil: https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/48030.
4. *Planul-cadru pentru învățământul primar, gimnazial și liceal anul de studii 2021–2022* [citat 18.12.2021]. Disponibil: https://mecc.gov.md/sites/default/files/_plan-cadru_2021-2022_pt_siteul_mecc_plasat_la_20.04.2021.pdf.
5. *Ordinul Ministrului Educației, Culturii și Cercetării nr. 488 din 07.05.2019* cu privire la aprobarea Planului-cadru pentru programele de studii de învățământ profesional tehnic secundar [citat 18.12.2021]. Disponibil: https://mecc.gov.md/sites/default/files/ordinul_488_din_07.05.2019.pdf.
6. *Ordinul Ministrului Educației, Culturii și Cercetării nr. 701 din 22.07.2020*cu privire la aprobarea Planului-cadru pentru învăţământul liceal în cadrul programelor integrate de formare profesională tehnică postsecundară [citat 18.12.2021]. Disponibil: https://mecc.gov.md/sites/default/files/planul_cadru_inv_liceal_0.pdf.
7. *Colegiul de Ecologie/ Specialitățile noastre*[citat 18.12.2021]. Disponibil: http://colecologie.md/pagini/studii/specialitati.html.
8. *Centrul de Excelență în Viticultură și Vinificație din Chișinău/ Specialități*[citat 18.12.2021]. Disponibil: https://cevvc.md/educatie/specialitati/.
9. *IP Colegiul Iulia Hașdeu din Cahul/ Specialități/Ecologie și protecția mediului*[citat 18.12.2021]. Disponibil: https://cihcahul.md/specialitati.
10. *Colegiul de Construcţii din Hînceşti/ Planuri de învăţământ*[citat 18.12.2021]. Disponibil: http://cch.md/instruire/planuri.
11. DUCA, Gh., SCURLATOV, Iu., MISITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂŢEANU, M. *Chimie ecologică.* Univ. de Stat din Moldova. – Ed. a 2-a, revăz. – Chişinău : CE USM, 2003. – 304 p. ISBN 9975-70-255-4.
12. BUMBU Ia., BUMBU I., ROŞCOVAN D. *Educaţia ecologică a populaţiei din Republica Moldova*. Partea I. Chişinău, U.S.M., 1993. 53 p.
13. DUCA, Gh., LUPAȘCU, T., NICOLAU, E., CULIGHIN, E. *Chimia ecologică și a mediului*. Chișinău: Ed. Biotehdesign, 2018, 248 p. - ISBN 978-9975-108-51-5.
14. CHIRIAC, A., ISAC, D., PITULICE, L., IAGHER, R., ISACU, M.*Activităţi de învăţare.Chimie*, Editura Mirton, Timişoara, 2005.
15. KOZAN-NAUMESCU, A. *Implicarea chimiei în educaţia ecologică. Chemistry and Ecological Education*. În: Romanian Journal of Education. 2010. V. 1. Nr. 3-4, p. 61 – 70 [citat 27.12.2021]. Disponibil: http://dppd.ubbcluj.ro/rojed/articol_1_34_6.pdf.ODOLEANU, N. *Bune practici: Dezvoltarea competenței de soluționare a problemelor de mediu. Suport didactic pentru profesori*, Chișinău: Tipogr. Cavaioli, 2015, 38 p. - ISBN 978-9975-48-078-9.

TERMODINAMICA PROCESELOR CHIMICE COMPLEXE ÎN AMESTECURILE DE SURFACTANȚI

Igor POVAR,
Oxana SPÎNU,
Petru SPATARU,
Diana SHEPEL,
Boris PINTILIE,
Alexandru VIȘNEVSCHI
Institutul de Chimie,
Chișinău, Republica Moldova

Igor POVAR, doctor habilitat, conferențiar cercetător, șef Laborator Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză, Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova.
Domeniile de cercetare: Chimia fizică, termodinamica chimică, echilibre complexe în soluții eterogene multicomponente, calculul computerizat al echilibrelor chimice complexe, chimia ecologică, chimia analitică etc.
email: ipovar@yahoo.ca
ORCID: **0000-0003-2536-6706**

Oxana SPÎNU, cercetător științific, Laborator Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză, Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova.
Domeniile de cercetare: Elaborarea și utilizarea teoriei stabilității termodinamice în sisteme omogene și eterogene pentru evaluarea stării poluanților pe termen scurt și lung în ape contaminate, determinarea condițiilor optime de separare a fazelor solide din amestecurile eterogene studiate.
email: oxana_spinu@yahoo.com, oxana.spinu@ichem.md
ORCID: **0000-0002-3166-1931**

Petru SPATARU, doctor, cercetător științific coordonator, Laborator Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză, Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova.
Domeniile de cercetare: Chimia ecologică, Chimia analitică, Chimia fizică
email: spatarupetru@yahoo.com
petru.spataru@ichem.md

Diana SHEPEL, doctor, cercetător științific superior, Laborator Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză, Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova.
Domeniul de cercetare: Chimia analitică, Metode de analiză fizico-chimice, Chimia farmaceutică, Controlul calității medicamentelor, Controlul calității produselor chimice, Spectroscopia
email: dianashepel@gmail.com diana.sepeli@ichem.md

Boris PINTILIE, cercetător științific, Laborator Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză, Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova.
Domeniile de cercetare: Chimia analitică, Chimia fizică, Chimia apelor, Echilibre chimice în soluții apoase, analiza termodinamică.
email: ***borispintilie@yahoo.com***

Alexandru VIȘNEVSCHI, inginer chimist, Laborator Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză, Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova.
Domeniile de cercetare: Tehnologia de epurare a apelor uzate, Chimia ecologică, Epurarea apelor, Chimia fizică
email: ***alexandru.visnevshi@mail.ru***

Introducere

Sistemele de surfactanți micști prezintă interes științific, precum și o valoare în tehnologia chimică. Agenții tensioactivi utilizați în aplicații practice sunt formați în esență dintr-un amestec de compuși activi de suprafață. Agenții tensioactivi sunt utilizați în numeroase aplicații, inclusiv în calitate de detergenți, în: flotare, recuperarea perfecționată a uleiului, modificarea umezirii suprafeței, controlul spumării, pentru emulsionare și procesele de separare pe bază de surfactanți. Amestecurile de surfactanți anionici-cationici sunt de interes sporit în farmacie [1] și chimia analitică [2-5], precum și în tratarea apelor uzate [6], în umezirea textilelor și la obținerea detergenților [7]. Agenții tensioactivi comerciali sunt aproape întotdeauna alcătuiți din amestecuri de agenți tensioactivi. Producția de surfactanți mono-componenți este, în general, costisitoare, iar amestecul de surfactanți prezintă, de obicei, un comportament superior în comparație cu componentele tensioactive pure. Este o provocare enormă să înțelegem interacțiunile dintre componente ale agenților tensioactivi în diferitele aplicații în care sunt utilizați aceștia. De exemplu, precipitarea poate să nu aibă loc într-un amestec de surfactanți dacă aceștia sunt prezenți drept componente individuale. Altfel enunțat, amestecurile de surfactanți anionici și cationici prezintă adesea efecte sinergice. Sinergismul depinde de sarcina și structura moleculară a componentelor individuale ale surfactantului și poate fi atribuit efectelor de amestecare neideale, care pot produce valori substanțial mai mici ale concentrației critice micelare (CCM) și tensiuni interfaciale. Pentru amestecurile de surfactanți anionici – cationici, CCM poate fi cu două ordine de mărime sub cea așteptată, dacă agenții tensioactivi au structură similară. În pofida sinergismului observat, tendința agenților tensioactivi anionici și cationici de a forma precipitate cristaline a limitat eficacitatea și utilizarea lor în multe aplicații, inclusiv în formarea de microemulsii. Majoritatea surfacanților de pe piață sunt compuși din substanțe chimice rezistente la acțiunea oxigenului și a microorganismelor. Astfel, în momentul în care acești surfactanți intră în contact cu apa și mediul înconjurător sunt foarte greu de eliminat și pot crea probleme serioase pentru mediul acvatic. Moleculele surfactante sunt, de obicei, compuși organici care conțin grupări hidrofobe sau „cozi“ și grupări hidrofile sau „capete“. Aceasta permite

moleculei de a interacționa cu apa (o moleculă polară) și uleiurile (care sunt nepolare). Un grup de molecule de surfactant formează micelă. Într-o micelă, cozile hidrofobe sau lipofile se confruntă spre interior, în timp ce capetele hidrofile sunt orientate spre exterior. Două tipuri de interacțiuni moleculare duc la formarea fazelor insolubile (precipitate, cristale lichide și geluri): atracția electrostatică (*Ue*) între grupul hidrofil al agentului tensioactiv anionic și cationic și interacțiunile hidrofobe Van der Waals (*Uvw*) între grupările hidrofobe ale surfactantului. Comportamentul de fază al soluțiilor de surfactanți constituie o bază pentru înțelegerea proprietăților acestor sisteme și este important pentru numeroasele aplicații industriale ale agenților tensioactivi. Totodată, diagrama de fază a soluției de surfactant este foarte complexă, deoarece moleculele de surfactant suferă multe stări metastabile diferite, cu schimbarea temperaturii și a concentrației. Fazele metastabile sunt caracterizate ca particule coloide ireversibile.

Majoritatea cercetărilor din domeniul științei surfactanților se concentrează pe studii experimentale și pe documentarea comportamentului. Înțelegerea teoretică este destul de limitată [8]. Autorii [9] au revizuit comportamentele de fază ale soluției de surfactant și istoria științei surfactantului. Review-urile recente includ multe teorii și modele pentru soluții de surfactant. Cu toate acestea, doar câteva dintre ele au fost transpuse în practică. Abordările teoretice pentru soluțiile de surfactant pot fi clasificate în metode termodinamice moleculare și fenomenologice (metode empirice, semi-empirice). Metodele termodinamice moleculare descriu proprietățile fizice ale soluțiilor de surfactant folosind principiile termodinamice moleculare și caracteristicile structurii moleculare. Relațiile empirice corelează rezultatele experimentale prin metode statistice. Metodele semiempirice urmează o cale intermediară, utilizând reguli empirice și combinând baze de date de proprietăți fizice cu descriptori chimici cuantici sau topologici. Modelele cu utilizarea legii acțiunii maselor tratează formarea micelelor ca pe un echilibru chimic și calculează constanta de echilibru chimic.

Termodinamica chimică a soluțiilor descrie compoziția de echilibru în sistemul ”monomer-micelă” pentru micelele de surfactanți micști anionici și cationici și analizează cantitativ limitele condițiilor de precipitare peste valorile CCM. Există, de obicei, un sinergism negativ mare în formarea micelelor mixte cu sisteme de surfactanți anionici și cationici, cu valorile CCM ale amestecului potențial mai mici de 1% din oricare surfactant pur. Tendința componentelor de a se distribui între starea neagregată și cea agregată poate varia de la component la component, pentru amestecuri. Prin urmare, compoziția agentului activ de suprafață a unei micele poate diferi foarte mult de cea a monomerului cu care se află în echilibru. Acest lucru este important, deoarece procesele respective pot depinde numai fie de compoziția monomerului, fie de compoziția agregatului. De exemplu, adsorbția surfactantului pe solide, cum ar fi mineralele, depinde doar de compoziția și concentrația monomerului, nu și de proprietățile micelare. Totodată, solubilizarea compușilor în micele depinde numai de compoziția micelei.

În lucrare va fi utilizată ideea principală a modelului [10], bazată pe o relație simplă a produsului de solubilitate (K_S), aplicându-se teoria soluției regulare pentru descrierea formării micelelor mixte. Din proprietățile termodinamice măsurate, reiese că mediul (anturajul) catenelor alchil în precipitat este mai favorabil decât în micele. Cum a fost menționat mai sus, precipitarea agenților tensioactivi din soluția apoasă este, în general, nedorită în multe tehnologii pe bază de surfactanți. Totodată, precipitarea agentului tensioactiv poate fi utilă în unele aplicații, cum ar fi înfundarea selectivă a rezervoarelor de ulei, pentru îmbunătățirea controlului mobilității sau pentru recuperarea surfactantului din procesele de separare pe bază de surfactant. Studiile privind precipitarea agentului activ de suprafață au fost, de obicei, concentrate pe prezicerea limitelor condițiilor de precipitare (cantitatea de electrolit adăugat necesar pentru a provoca precipitarea). La limita de fază, se formează doar o cantitate infinitesimală de precipitat, iar precipitatul conține, în general, un singur tip de cristal. Atunci când este prezentă o cantitate substanțială de precipitat, cristale de compoziție diferită sunt în echilibru simultan. Studiul experimental și modelarea sistemelor în care mai multe relații K_S sunt satisfăcute simultan este o sarcină dificilă. În multe aplicații, amestecurile de diferiți agenți tensioactivi pot avea proprietăți superioare celor ale componentelor tensioactive individuale implicate. Aceste proprietăți sinergice ale amestecurilor de surfactanți au dat impuls pentru o mare parte a cercetărilor privind interacțiunile dintre agenții tensioactivi.

Determinarea termodinamică a domeniilor de stabilitate a fazelor solide în amestecurile de surfactanți anionici și cationici

Formarea precipitatului la amestecarea surfactantului anionic cu cel cationic poate fi reprezentată prin ecuația:

$$DS^-_{(aq)} + DP^+_{(aq)} = DSDP_{(S)} \quad (1)$$

unde $DSDP_{(S)}$ reprezintă sarea care se formează din reacția 1:1 între anionul dodecil sulfat (DS^-) și cationul dodecilpiridiniu (DP^+) în soluție. Această reacție poate fi descrisă printr-un simplu produs de solubilitate K_S între ioni:

$$K_{S1} = [DS^-]_{mon}[DP^+]_{mon} f_{\pm}^2 \quad (2)$$

unde: K_{S1} este produsul de solubilitate, $[DS^-]_{mon}$ și $[DP^+]_{mon}$ sunt concentrațiile de monomer ale surfactantului anionic și cationic respectiv și $f_{\pm}$ reprezintă coeficientul de activitate în soluție. Ecuația extinsă Debye-Huckel propusă de Davies [11], poate fi utilizată pentru estimarea $f_{\pm}$:

$$\log f_{\pm} = -0.5139|z_+ z_-| \times \left\{\sqrt{I}/\left(1+\sqrt{I}\right) - 0.3I\right\} \quad (3)$$

unde: I este forța ionică.

Bilanțul de masă global pentru fiecare surfactant este următorul:

$$C_{NaDS} = [DS^-]_{mon} + [DS^-]_{mic} \quad (4)$$

$$C_{DPCl} = [DP^+]_{mon} + [DP^+]_{mic} \quad (5)$$

unde: C_{NaDS} și C_{DPCl} reprezintă concentrația totală a *NaDS* și *DPCl* în soluție, iar concentrația fiecărui surfactant în micelele mixte este reprezentată prin $[DS^-]_{mic}$ și $[DP^+]_{mic}$. Pentru a calcula concentrația de monomer a fiecărui agent activ de suprafață, este necesar de modelat echilibrul monomer-micelă. În general, compoziția din monomer va fi diferită de compoziția micelară (numai pe bază de surfactant). La concentrații joase ale agentului activ de suprafață, unde micelele nu sunt prezente, este posibil de determinat produsul de solubilitate K_S. În aceste condiții, concentrațiile de monomeri din ecuațiile (4) și (5) sunt egale cu concentrațiile totale respective ale fiecărui agent tensioactiv.

În rând cu echilibrul (1), pentru un interval larg de variație a pH-ului, sunt posibile următoarele echilibre secundare:

$$DS^-_{(aq)} + H^+ = HDS_{(aq)}, \qquad K_1 = \frac{[HDS]}{[DS^-][H^+]} \tag{6}$$

$$DP^+_{(aq)} + H_2O = DP(OH)_{(aq)} + H^+, \qquad K_2 = \frac{[DPOH][H^+]}{[DP^+]} \tag{7}$$

Totodată, acidul dodecil sulfuric (acidul lauric) în mediu acid, la anumite concentrații, poate să se precipite:

$$DS^-_{(aq)} + H^+ = HDS_{(S)}, \qquad K_{S2} = [H^+][DS^-], \tag{8}$$

unde K_{S2} este produsul de solubilitate al acidului lauric.

Luând în considerație echilibrele (1), (6)-(8), ecuațiile bilanțului de masă pentru sistemul ”Dodecilpiridiniu (DP^+) – dodecil sulfat (DS^-) – H_2O”, în termenii metodei concentrațiilor reziduale [12], iau forma:

$$C^0_{DS^-} = \Delta C_{DSDP} + \Delta C_{HDS} + [DS^-] + [HDS] \tag{9}$$

$$C^0_{DP^+} = \Delta C_{DSDP} + [DP^+] + [DPOH] \tag{10}$$

Aici ținem cont de faptul că pentru concentrații scăzute ale ambilor surfactanți, mai mici decât CCM, în amestecul reactant sunt prezenți doar monomerii, iar micelele lipsesc. În ecuațiile (9)-(10) prin simbolul C_i^0 este notată concentrația totală a surfactantului respectiv în amestec, iar simbolul ΔC_i denotă cantitatea de precipitat (numărul de moli) raportată la o unitate de volum, având astfel unitatea de măsură a concentrației molare, [mol/L]. Rezolvând sistemul de ecuații {(2), (6)-(10)}, obținem valorile ΔC_{DSDP} și ΔC_{HDS}, adică cantitățile de precipitat care se formează în condițiile date.

Autorii [12] au dedus expresiile de calcul ale variației globale a energiei Gibbs, care pentru sistemul cercetat, în care se pot forma concomitent două faze solide, pot fi scrise în felul următor:

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_{S2}\alpha_{DS^-} + RT \ln C^0_{DS^-}[H^+],$$

unde: $\alpha_{DS^-} = 1 + K_a[H^+]$ (11)

$$\Delta G_2 = -RT \ln K_{S1}\alpha_{DS^-}\alpha_{DP^+} + RT \ln C^0_{DS^-}C^0_{DP^+}, \tag{12}$$

prin ΔG_1 și ΔG_2 fiind notate respectiv variațiile globale ale energiei Gibbs a proceselor de precipitare-dizolvare (8) și (1), iar mărimile α_i simbolizează coeficienții reacțiilor secundare (6) și (7), și cu K_a este notată constanta de protonare a dodecil sulfatului.Constantele de echilibru necesare pentru calcule sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Constantele de echilibru utilizate în calculul variației energiei Gibbs pentru amestecurile de surfactanți studiate

Ecuația reacției	**log *K***	**Sursa bibliografică**
$DSDP_{(S)} = DS^-_{(aq)} + DP^+_{(aq)}$	-9.65	[13]
$HDS_{(S)} = DS^-_{(aq)} + H^+$	-9.33	[13]
$DS^-_{(aq)} + H^+ = HDS_{(aq)}$	5.31	[13]
$DS\text{-}DDAO_{(S)} = DS^-_{(aq)} + DDAO^+_{(aq)}$	-9.84	[14]
$DDAO^+_{(aq)} = DDAO + H^+$	- 4.90	[15]

Rezultatele calculului variațiilor energiei Gibbs globale a acestui sistem pentru diferite compoziții chimice sunt prezentate în Fig. 1-3. Odată cu micșorarea concentrațiilor totale ale surfactanților domeniul de existență a fazei solide, $DSDP_{(S)}$, se îngustează. Pentru concentrațiile $C(DS^-) = C(DP^+) = 1\cdot10^{-3}$ mol·L^{-1} precipitatul $DSDP_{(S)}$ există în tot domeniul studiat de valori ale pH–ului. Din Fig. 2 și 3 se poate determina pH-ul de coexistență a două faze solide, acidul lauric $HDS_{(S)}$ și dodecil sulfatul de dodecilpiridiniu $DSDP_{(S)}$. Cu ajutorul acestei informații se pot crea condiții în care există doar o singură fază sau atunci când se poate evita precipitarea unui sau ambilor surfactanți. Rezultatele obținute sunt în acord cu măsurătorile experimentale [13]. În baza expresiilor (9) și (10) se poate prezice, de asemenea, cantitatea de precipitat care se va forma în orice amestec *NaDS – DPCl*.

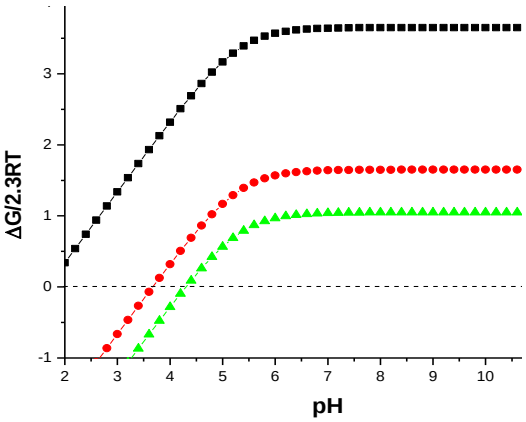


Fig. 1. Dependența ΔG de pH în sistemul "DS^- - DP^+ - H_2O", t = 20 ^{0}C
1) $C(DS^-) = C(DP^+) = 1\cdot10^{-3}$M;
2) $C(DS^-) = C(DP^+) = 1\cdot10^{-4}$M;
3) $C(DS^-) = C(DP^+) = 1\cdot10^{-5}$M.

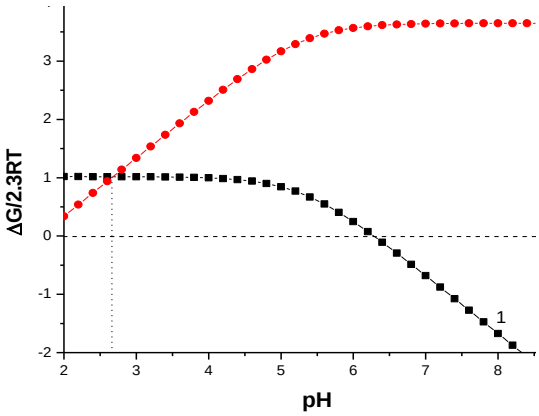


Fig. 2. Dependența ΔG de pH, t = 20 ^{0}C
1) Sistemul "DS^--H_2O",$C(DS^-) = 1\cdot10^{-3}$M
2) Sistemul "DS^- - DP^+ - H_2O",
$C(DS^-) = C(DP^+) = 1\cdot10^{-3}$M.

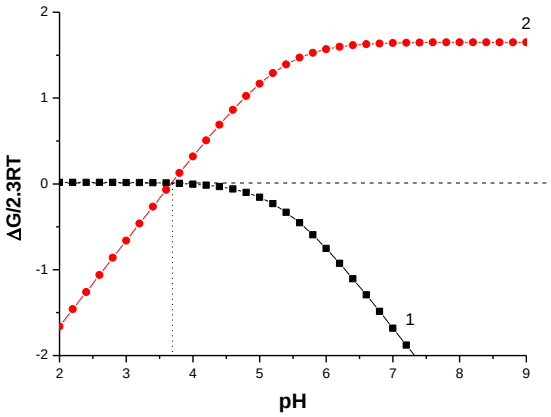


Fig. 3. Dependența ΔG de pH, t = 20 ^{0}C
1) Sistemul "DS^- - H_2O", $C(DS^-) = 1\cdot10^{-4}M$
2) Sistemul "DS^- - DP^+ - H_2O", $C(DS^-) = C(DP^+) = 1\cdot10^{-4}M$.

Analiza termodinamică a proceselor de precipitare a amestecului de surfactanți anionici și amfoterici

În continuare a fost studiat un amestec de surfactanți anionici și amfoteri, compus din trei componente la niveluri intermediare de pH: anionic, cationic (amfoter protonat) și zwitterionic (amfoter neprotonat). Amestecurile de surfactanți amfoteri și anionici sunt adesea folosite în șampon, în produse pentru spălarea manuală a vaselor [16,17]. Surfactanții anionici sunt bine cunoscuți pentru proprietățile de curățare, în timp ce agenții tensioactivi amfoteri sunt adesea folosiți pentru blândă acțiunea asupra pielii și pentru proprietăți de spumare bune. Cunoașterea compoziției fiecărui agent activ de suprafață, atât sub formă de monomer, cât și sub formă micelară (echilibru monomer-micele) și de precipitat, este importantă în aplicațiile care utilizează acest amestec. Sistemele specifice studiate aici conțin dodecil sulfat de sodiu (*SDS*) și oxid de dimetildodecilamină ($DDAO^+$), care sunt utilizate într-o gamă largă de produse de consum.

Oxidul de dimetildodecilamină ($DDAO^+$) este un surfactant amfoter care poate exista sub formă de surfactant cationic sau zwitterionic, în funcție de pH-ul soluției. Gruparea amină a surfactantului *DDAO* poate adiționa protonii într-un mod similar cu acizii slabi. Echilibrul protonării oxidului de amină poate fi descris printr-o constantă de disociere, K_a:

$$(R)_2\text{-}R\text{-}N^+\text{-}OH \leftrightarrow (R)_2\text{-}R\text{-}N\rightarrow O + H^+ \qquad K_a = \frac{[DDAO^0][H^+]}{[DDAO^+]} \qquad (13)$$

unde $DDAO^0$ este monomerul de oxid de amină zwitterionic și $DDAO^+$ este monomerul de oxid de amină protonată. De menționat că prezența *SDS* în micelii modifică semnificativ pK_a micelar al protonării *DDAO* [15]. Datele termodinamice inițiale necesare pentru calcul sunt expuse în Tabelul 1. Expresiile de calcul sunt analogice cu cazul precedent, cu excepția că α_{DDAO^+} se calculează conform ecuației:

$$\alpha_{DDAO^+} = 1 + K_a / [H^+] \quad (14)$$

Toate calculele au fost efectuate pentru concentrațiile mai joase de valorile CCM pentru ambii agenți tensioactivi. Zonele de precipitare ale compusului $DDAO^+$ devin mai înguste odată cu micșorarea concentrațiilor surfactanților (Fig. 4). Totodată, la micșorarea concentrațiilor ambilor surfactanți are loc deplasarea pH-ului de coexistență a celor două faze solide în sensul valorilor mai mari, adică de la un mediu mai acid spre un mediu neutru (Fig. 5 și 6). Astfel, curba ΔG (pH) trece printr-un maximum, apoi se micșorează, datorită deprotonării $DDAO^+$ și formării formei zwitterionice neutre a oxidului de dimetildodecilamină, $DDAO^0$.

Compoziția în fiecare fază de monomer, care este determinată în procesul de calcul computerizat, ajută la înțelegerea și prezicerea compozițiilor soluției corespunzătoare limitelor de precipitare a surfactanților anionici/amfoterici.

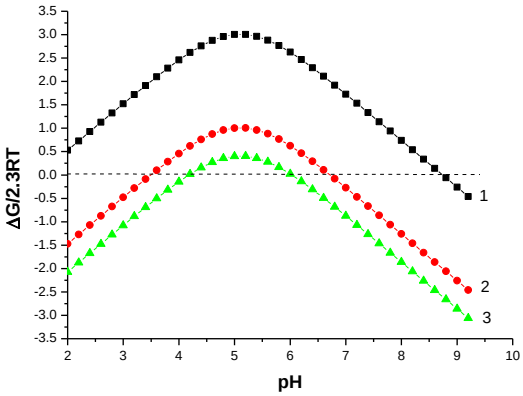


Fig. 4. Dependența ΔG versus pH în sistemul "DS^- - DDAO - H_2O", t = 20 ^{0}C.
1) $C(DS^-) = C(DDAO^+) = 1\cdot10^{-3}M$;
2) $C(DS^-) = C(DDAO^+) = 1\cdot10^{-4}M$;
3) $C(DS^-) = C(DDAO^+) = 1\cdot10^{-5}M$

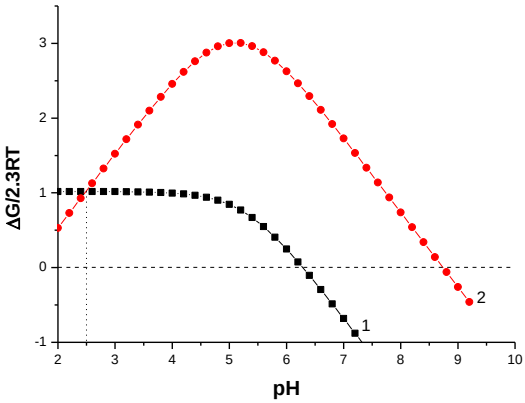


Fig. 5. Dependența ΔG versus pH, t=20^{0}C
1) Sistemul "DS^- - H_2O", $C(DS^-) = 1\cdot10^{-3}M$
2) Sistemul "DS^- - $DDAO^+$ - H_2O", $C(DS^-) = C(DDAO^+) = 1\cdot10^{-3}M$

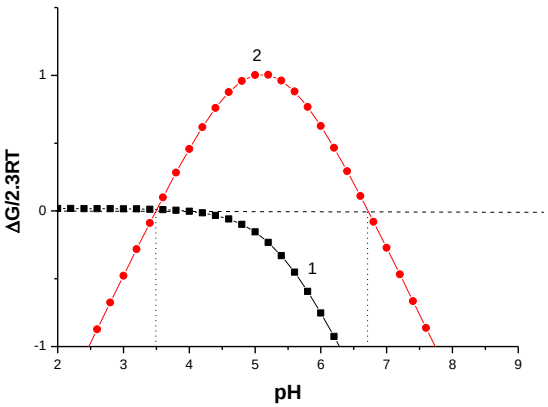


Fig.6. Dependența ΔG versus pH, t = 20 ^{0}C
1) Sistemul "DS^--H_2O", $C(DS^-) = 1\cdot10^{-4}M$
2) Sistemul "DS^--$DDAO^+$-H_2O", $C(DS^-) = C(DDAO^+) = 1\cdot10^{-4}M$.

Studiul termodinamic al proceselor de precipitare a amestecului de surfactanți cu ioni de calciu și magneziu

Surfactanții (agenții activi de suprafață) sunt molecule amfifile care conțin două părți distincte: o grupă hidrofilă și o grupă lipofilă și pot fi definiți, în linii mari, drept compuși care modifică relațiile energetice la interfețe, modificând tensiunea de suprafață sau pe cea interfacială. Agenții tensioactivi sunt utilizați pe scară largă ca agenți de umectare, detergenți și agenți de emulsionare, în timp ce unii agenți tensioactivi, cum ar fi compușii cuaternari de amoniu, pot fi folosiți în calitate de dezinfectanți, deoarece distrug membrana exterioară a bacteriilor gram-negative. Cu toate acestea, în timp ce piața globală a agenților tensioactivi este în creștere, există o îngrijorare tot mai mare cu privire la efectele nocive cauzate de agenții tensioactivi asupra mediului, în special asupra epurării apelor uzate.

Dodecil sulfatul de sodiu (*SDS – Sodium dodecyl sulfate*), numit și *lauril sulfat de sodiu* (*SLS*), este un surfactant anionic care aparține agenților tensioactivi alchilsulfați. SDS este utilizat pe scară largă pentru diverse aplicații industriale, precum și pentru studii fundamentale datorită proprietăților sale chimice și fizico-chimice. Acest surfactant anionic și-a găsit aplicație în unele produse de îngrijire personală, cum ar fi pasta de dinți, detergenți, precum și în produse industriale [18], concentrația variind între 0.01-50% în produsele cosmetice și 1-30% în produsele de curățare [19]. SDS este conceput pentru a îndepărta sebumul, transpirația, murdăria, petele și reziduurile uleioase etc. de pe piele, haine și alte suprafețe. *SDS* este un agent de curățare eficient, caracterizat prin preț scăzut, ceea ce condiționează utilizarea lui pe larg [8, 20-22]. *SDS* este un xenobiotic și, în mod similar cu ceilalți agenți tensioactivi, poate pătrunde în mediul acvatic și în apele uzate, afectând calitatea apei, animalele, plantele și ecosistemele [18, 23]. Datorită acestui fapt, examinarea efectului agenților tensioactivi asupra eficienței de îndepărtare a unor componente din apele uzate și epurarea apelor uzate prin metode convenționale (oxidare chimică și electrochimică, precipitare chimică, tehnologii cu utilizarea membranelor, degradare fotocatalitică, adsorbție și metode biologice) este o problemă ce necesită o abordare specială. În cazul soluției micelare *SDS,* există contraioni de sodiu și hidrogen, ambii tinzând să se lege de micela ionică. În acest sistem se observă echilibrul dintre sodiul legat și cel nelegat, precum și ionii de hidrogen.

Procesul de precipitare a surfactanților este extrem de important, fapt care trebuie de luat în considerație în toate aplicațiile care implică surfactanți încărcați. Precipitarea agenților tensioactivi poate fi dorită în unele aplicații, cum ar fi etapa de recuperare în separările pe bază de surfactanți. În general, precipitarea este dăunătoare în multe aplicații, inclusiv producerea detergenților, procesele de separare pe bază de surfactanți și producția de petrol, din cauza pierderii activității surfactantului. Surfactanții ionici tind să precipite cu ioni simpli încărcați opus sau cu surfactanți cu sarcină opusă. Atunci când se folosește un amestec de agenți tensioactivi cu încărcare opusă (de exemplu, amestec de agenți tensioactivi cationici și anionici), este necesar să se evite precipitarea. Un dezavantaj evident al utilizării agenților tensioactivi anionici în

calitate de detergenți este formarea precipitatului cu ionii de calciu și magneziu ce se conțin în apa dură. Produsul de solubilitate al dodecil sulfatului de calciu este de doar $3.7 \cdot 10^{-10}$. S-a constatat că precipitarea surfactanților de calciu are loc prin aceleași mecanisme ca și precipitarea sărurilor de calciu anorganice. Adăugarea de polielectroliți sau agenți tensioactivi non-ionici nu a influențat în mod specific cinetica de precipitare.

Sub CCM, solubilitatea dodecil sulfatului de sodiu în funcție de concentrația ionilor de calciu este guvernată *de produsul de solubilitate al dodecil sulfatului de calciu.* Unele date din literatură arată că, peste CCM, toleranța dodecil sulfatului de sodiu la ionii de calciu crește odată cu concentrația surfactantului. Acest lucru este, de obicei, explicat ca rezultat al unei asocieri între ionii de calciu și micele. Creșterea toleranței la calciu are loc totuși la o concentrație de surfactant mai mare decât CCM. Se presupune că această diferență se datorează competiției dintre precipitare, care urmează regula produsului de solubilitate, și asocierii calciu – micelă. La CCM, inversarea bruscă a solubilității este asociată cu debutul micelizării. Cu toate acestea, s-a observat că, utilizând dodecil sulfatul de sodiu în calitate de surfactant, creșterea toleranței față de calciu poate să nu aibă loc la aceeași concentrație de formarea a micelei.

Informația privind solubilitatea sărurilor de surfactant determinată prin dizolvarea substanțelor pure, deși importantă, este de utilitate limitată. Această informație este insuficientă pentru a stabili formarea unui precipitat în soluții cu concentrații variabile ale anionului surfactant și cationului. Valoarea produsului de solubilitate aparent poate fi depășit cu câteva ordini fără apariția fazei solide, al cărei comportament se poate datora mai multor motive, cum ar fi asocierea surfactantului, formarea perechilor de ioni, complexarea soluțiilor etc. Interacțiunile pot fi afectate de prezența altor aditivi (de exemplu, electroliți neutri), natura solventului și temperatură. Proprietățile particulelor precipitate (compoziție, structură, formă și dimensiune) depind, de asemenea, de toți acești parametri.

Desemnând prin Me^{2+} orice cation alcalino-pământos și prin DS^- anionul dodecil sulfat, formarea sării în fază solidă este dată de ecuația:

$$Me^{2+} + 2DS^- = Me(DS)_{2(S)} \tag{15}$$

pentru care produsul de solubilitate termodinamică se scrie în modul următor:

$$K_{S1} = [Me^{2+}][DS^-]^2 \tag{16}$$

Este cunoscut faptul că acidul dodecil sulfuric (sau lauric), în mediu acid pentru anumite concentrații totale, se precipită:

$$DS^- + H^+ = HDS_{(S)}, \qquad K_{S2} = [H^+][DS^-] \tag{17}$$

Au fost deduse următoarele ecuații de calcul ale variației energiei Gibbs globale a proceselor de precipitare-dizolvare (15) și (17) al acidului lauric și dodecil sulfatului de metal alcalino-pământos, respectiv:

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_{S2}\alpha_{DS^-} + RT \ln C^0_{DS^-}[H^+] \tag{18}$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln K_{S1}\alpha_{Me^{2+}}(\alpha_{DS-})^2 + RT \ln C^0_{Me^{2+}}\left(C^0_{DS-}\right)^2, \tag{19}$$

unde, prin ΔG_1 și ΔG_2 sunt notate corespunzător variațiile globale ale energiei Gibbs a proceselor de precipitare-dizolvare (17) și (15), iar mărimile α_i simbolizează coeficienții reacțiilor secundare de hidroliză a ionului alcalino-pământos (20) și de protonare a dodecil sulfatului (21) (vezi reacțiile corespunzătoare în Tabelul 2):

$$\alpha_{Me^{2+}} = 1 + K_{hydrolysis}[H^+]^{-1} \quad (20)$$

$$\alpha_{DS^-} = 1 + K_a[H^+] \quad (21)$$

Tabelul 2 conține toate constantele de echilibru ale reacțiilor chimice necesare pentru calculul variației energiei Gibbs globale. Rezultatele calculului funcției ΔG_1(pH) sunt redate în Fig. 7, 9 și 11, iar al funcției ΔG_2(pH) – în Fig. 8-11.

Tabelul 2

Constantele de echilibru ale reacțiilor utilizate în calcul, T = 293.15 K

Ecuația reacției	**log K**	**Sursa bibliografică**
$Ca(DS)_{2(S)} = Ca^{2+} + 2DS^-$	-9.67	[24,25]
$Mg(DS)_{2(S)} = Mg^{2+} + 2DS^-$	-8.51	[25]
$HDS_{(S)} = H^+ + DS^-$	-9.33	[13]
$Ca^{2+} + H_2O = CaOH^+ + H^+$	-12.697	[26]
$Mg^{2+} + H_2O = MgOH^+ + H^+$	-11.397	[26]
$H^+ + DS^- = HDS$	5.31	[13]

Diagramele ΔG(pH) oferă posibilitatea de a determina domeniile de stabilitate termodinamică a fazelor solide în funcție de compoziția chimică a sistemului și de aciditatea soluției. Dacă $\Delta G > 0$, atunci compusul se precipită și sistemul este bifazic, iar pentru valorile $\Delta G < 0$, toți componenții sunt solubili în apă, adică avem un sistem omogen, monofazic. Din Fig. 7-11 se observă că odată cu mărirea concentrațiilor surfactantului și ale ionului metalic are loc extinderea domeniului de formare a precipitatului, fie sare, fie acid puțin solubil, în toate cazurile cu câteva unități de pH.

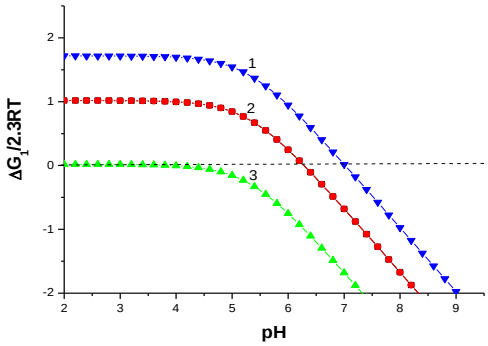


Fig. 7. Dependența ΔG_1 versus pH în sistemul "DS^- - H_2O", t = 20 ^{0}C C(DS^-), M: 1) $5\cdot10^{-3}$; 2) $1\cdot10^{-3}$; 3) $1\cdot10^{-4}$.

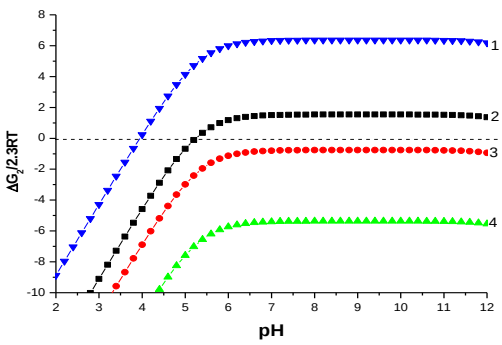
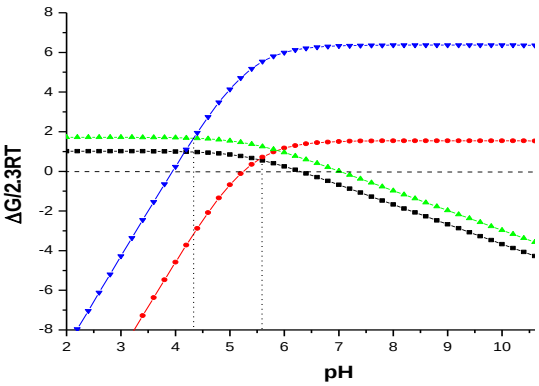


Fig. 8. Dependența ΔG_2 versus pH în sistemul "Ca^{2+} - DS^- - H_2O", t = 20 ^{0}C
1) C(Ca^{2+}) = $5\cdot10^{-3}$M, C(SDS^-) = $5\cdot10^{-3}$M;
2) C(Ca^{2+}) = $1\cdot10^{-3}$M, C(SDS^-) = $1\cdot10^{-3}$M;
3) C(Ca^{2+}) = $1\cdot10^{-4}$M, C(SDS^-) = $1\cdot10^{-3}$M;
4) C(Ca^{2+}) = $1\cdot10^{-4}$M, C(SDS^-) = $1\cdot10^{-4}$M.



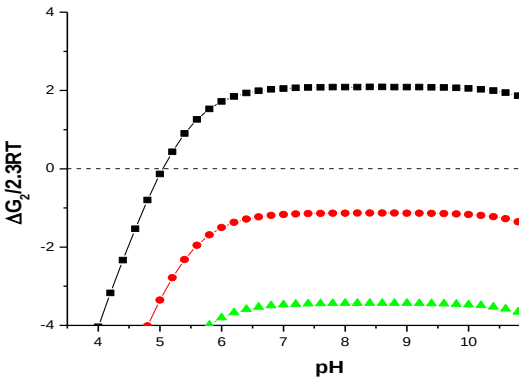


Fig. 9. Dependența ΔG versus pH în sistemul "Ca^{2+} - DS^- - H_2O", t = 20 ^{0}C
1) Sistemul "DS^--H_2O", C(DS^-) = $1\cdot10^{-3}$M;
2) Sistemul "Ca^{2+}-DS^--H_2O",C(Ca^{2+}) = $1\cdot10^{-3}$M; C(DS^-) = $1\cdot10^{-3}$M
3) Sistemul "SDS^-- H_2O", C(DS^-) = $5\cdot10^{-3}$M
4) Sistemul "Ca^{2+}-DS^--H_2O",C(Ca^{2+}) = $5\cdot10^{-3}$M; C(DS^-) = $5\cdot10^{-3}$M

Fig. 10. Dependența ΔG_2 versus pH în sistemul "Mg^{2+} - DS^- - H_2O", t = 20 ^{0}C
1) C(Mg^{2+}) = $1\cdot10^{-3}$M; C(DS^-) = $5\cdot10^{-3}$M
2) C(Mg^{2+}) = $1\cdot10^{-3}$M; C(DS^-) = $1\cdot10^{-3}$M
3) C(Mg^{2+}) = $1\cdot10^{-4}$M; C(DS^-) = $1\cdot10^{-3}$M

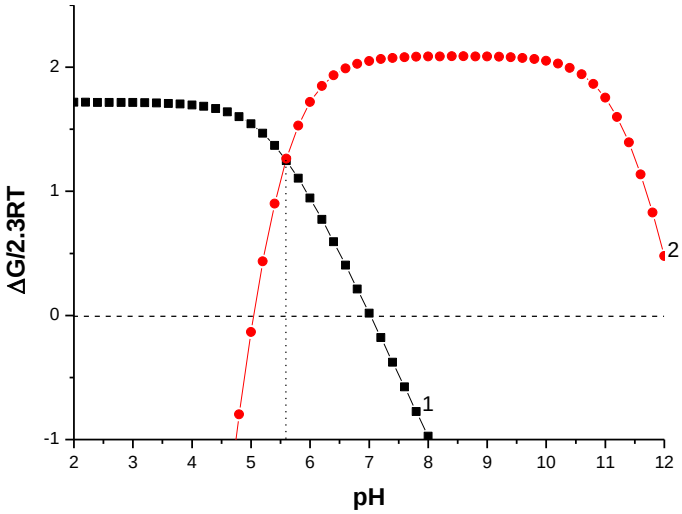


Fig. 11. Dependența ΔG versus pH, t = 20 ^{0}C
1. Sistemul "DS^--H_2O", C(DS^-) = $5\cdot10^{-3}$M
2. Sistemul "Mg^{2+}-DS^--H_2O", C(Mg^{2+}) = $1\cdot10^{-3}$M; C(DS^-) = $5\cdot10^{-3}$M

Intervalul pH-ului în care coexistă precipitatele $HDS_{(S)}$ și $Me(DS)_{2(S)}$ este ușor observabil în Fig. 9 și 11, unde sunt reprezentate ambele curbe, ΔG_1(pH) și ΔG_2(pH). Punctul de intersecție a acestor curbe pentru valori pozitive ale variației energiei Gibbs corespunde unor cantități egale ale ambelor precipitate. Cu ajutorul diagramelor ΔG_1(pH) este lesne de stabilit condițiile când se formează fazele solide, astfel se pot determina condițiile când formarea precipitatelor poate fi evitată.

Concluzii

Au fost elaborate metodele termodinamice de calcul a condițiilor de separare a fazelor solide de soluția saturată multicomponentă. Au fost dedus un șir de corelații dintre funcțiile termodinamice globale și datele experimentale, care caracterizează cantitativ procesul de precipitare-dizolvare a compușilor greu solubili, precum gradul de precipitare și concentrațiile reziduale ale componentelor fazei solide în soluțiile saturate în condiții reale, ținându-se cont de reacțiile secundare de formare a complecșilor și de hidroliză. Au fost studiate dependența concentrației de monomeri încărcați în funcție de aciditatea mediului din rezultatul reacțiilor secundare dintre surfactant cu ioni hidroxil și hidrogen, precum și efectele rezultate asupra formării micelei mixte.

A fost elaborat un model termodinamic pentru pronosticarea condițiilor și a limitei de precipitare a amestecurilor de surfactanți utilizând relația produsului de solubilitate între concentrațiile de monomer de surfactant, pentru calculul echilibrului monomer-precipitat într-un interval larg de variație a pH-ului și diverse compoziții chimice inițiale ale amestecurilor eterogene studiate. Modelul elaborat poate prezice cantitatea de precipitat care se va forma în orice amestec de surfactanți cationici și anionici, rezultatele dovedindu-se a fi în acord cu măsurătorile experimentale.

Amestecurile de *NaDS* și *DPCl* reacționează în soluție cu formarea precipitatului într-o gamă largă de concentrații. Atunci când micelele nu sunt prezente în soluție, această reacție poate fi modelată printr-un simplu produs de solubilitate între concentrațiile totale de surfactant. În plus, abordarea elaborată oferă o ecuație explicită care prezice cantitatea de precipitat ce se formează în orice amestec de *NaDS – DPCl*, astfel încât pot fi determinate și concentrațiile de echilibru de surfactant (după precipitare). Rezultatele obținute pot fi extinse la alte amestecuri de ioni organici mari cu sarcină opusă, cum ar fi sistemele surfactant – colorant și surfactant – polimer. Acest lucru ar necesita o înțelegere aprofundată a regiunilor sărace în surfactanți în care micelizarea nu are loc într-un interval îngust de concentrații. De menționat că modelul elaborat poate fi aplicat asupra fazei solide de orice stoichiometrie, $(\textit{Surfactant cationic})_x(\textit{Surfactant anionic})_y$.

Precipitarea amestecurilor de oxid de dimetildodecilamină (*DDAO*) ca surfactant amfoter și dodecil sulfat de sodiu (*SDS*) ca surfactant anionic a fost studiată la diferite niveluri de pH. S-a dovedit că *DDAO* este un surfactant sensibil la pH și protonarea sa poate fi exprimată în termeni de pK_a similar unei constante de disociere a acidului. Forma protonată a *DDAO* poartă o sarcină pozitivă și precipită cu *SDS* încărcat opus. Totodată, limitele fazei de precipitare sunt dependente de pH datorită gradului variabil de protonare a *DDAO*. Prin combinarea utilizării constantei produsului de solubilitate a precipitatului și a constantei de disociere/protonare în cadrul modelului elaborat, a fost prezentat și aplicat un model termodinamic pentru prezicerea condițiilor de existență a fazei solide. Modelul este de acord cu limitele fazelor experimentale la diferite niveluri de pH [15].

A fost elaborat un model termodinamic de analiză a condițiilor de precipitare a surfactanților anionici cu ionii de calciu și magneziu. S-a demonstrat că domeniile de formare a precipitatelor pot fi explicate cantitativ dacă se ține cont de interacțiunile tuturor speciilor ionice. Pentru a defini complet un sistem de sare – surfactant în ceea ce privește formarea fazei solide, este esențial de studiat fenomenele de precipitare în funcție de concentrația ambelor componente de reacție în condiții controlate de tărie ionică, temperatură, aditivi etc. Utilizând modelul elaborat, au fost stabilite domeniile de precipitare în care se formează faza solidă. Au fost determinate condițiile în care pot fi evitate procesele de precipitare a surfactanților cu ionii de calciu și magneziu.

Bibliografie

1. DAVE, N., & JOSHI, T. A concise review on surfactants and its significance. In: *International Journal of Applied Chemistry*. 2017. vol. 13, nr. 3, p. 663-672. ISSN 2393-9133
2. McLNTIRE, G. L., & DORSEY, J. G. Micelles in analytical chemistry. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1990. vol. 21, nr. 4, p. 257-278. ISSN 0793-0135
3. STELLNER, K. L., AMANTE, J. C., SCAMEHORN, J. F., & HARWELL, J. H. Precipitation phenomena in mixtures of anionic and cationic surfactants in aqueous solutions. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 1988. vol. 123, nr. 1, p. 186-200. ISSN 0021-9797
4. UPADHYAYA, A., ACOSTA, E. J., SCAMEHORN, J. F., & SABATINI, D. A. Adsorption of anionic–cationic surfactant mixtures on metal oxide surfaces. In: *Journal of Surfactants and Detergents*. 2007. vol. 10, nr.4, p. 269-277. Online ISSN 1558-9293
5. AMELIN, V. G., SHOGAH, Z. C., & BOL'SHAKOV, D. S. Microextraction–Colorimetric (Fluorimetric) Determination of Cationic and Anionic Surfactants in Food Products. In: *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. vol. 76, nr. 3, p. 330-338. ISSN 1061-9348
6. PALMER, M., & HATLEY, H. The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review. In: *Water research*. 2018. vol. 147, p. 60-72. ISSN 0043-1354
7. KOGAWA, A. C., CERNIC, B. G., DO COUTO, L. G. D., & SALGADO, H. R. N. Synthetic detergents: 100 years of history. In: *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2017. vol. 25, nr. 6, p. 934-938. ISSN 1319-0164
8. HUANG, L., & SOMASUNDARAN, P. Theoretical model and phase behavior for binary surfactant mixtures. In: *Langmuir*. 1997. vol. 13, nr. 25, p. 6683-6688. ISSN 0743-7463
9. OTTEWILL, R. H., RENNIE, A. R., LAUGHLIN, R. G., & BUNKE, G. M. Micellar structure in solutions of an ultralong chain zwitterionic surfactant. In: *Langmuir*. 1994. vol. 10, nr.10, p. 3493-3499. ISSN 0743-7463
10. AMANTE, J. C., SCAMEHORN, J. F., & HARWELL, J. H. Precipitation of mixtures of anionic and cationic surfactants: II. Effect of surfactant structure,

temperature, and pH. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991. vol. 144, nr.1, p. 243-253. ISSN 0021-9797

11. DAVIES, C. W. *Ion association*. London: Butterworths, 1962. 190 p.
12. POVAR, I., & SPINU, O. Correlation between global thermodynamic functions and experimental data in multicomponent heterogeneous systems. In: *Canadian Journal of Chemistry*. 2016. vol. 94, nr. 2, p. 113-119. ISSN 0008-4042
13. STELLNER, K.L., AMANTE, J.C., SCAMEHORN, J.F. & HARWELL, J.H. Precipitation phenomena in mixtures of anionic and cationic surfactants in aqueous solutions. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 1988. vol. 123, nr. 1, p. 186-200.ISSN 0021-9797
14. SOONTRAVANICH, S., WALSH, S., SCAMEHORN, J.F., HARWELL, J.H. & SABATINI, D.A. Interaction between an anionic and an amphoteric surfactant. Part II: Precipitation. In: *Journal of Surfactants and Detergents*. 2009. vol. 12, nr. 2, p. 145-154. Online ISSN 1558-9293
15. SOONTRAVANICH, S., MUNOZ, J.A., SCAMEHORN, J.F., HARWELL, J.H. & SABATINI, D.A. Interaction between an anionic and an amphoteric surfactant. Part I: Monomer–micelle equilibrium. In: *Journal of Surfactants and Detergents*. 2008. vol. 11, nr.4, p. 251-261. Online ISSN 1558-9293
16. IM, S. H., JEONG, Y. H., & RYOO, J. J. Simultaneous analysis of anionic, amphoteric, nonionic and cationic surfactant mixtures in shampoo and hair conditioner by RP-HPLC/ELSD and LC/MS. In: *Analytica Chimica Acta*. 2008. vol. 619, nr.1, p. 129-136. ISSN 0003-2670
17. ABDEL-RAHEM, R. Synergism in mixed anionic–amphoteric surfactant solutions: influence of anionic surfactant chain length. In: *Tenside Surfactants Detergents*. 2009. vol. 46, nr.5, p. 298-305.ISSN 2195-8564
18. NIRAULA, T. P., BHATTARAI, A., CHATTERJEE, S. K., & BIRATNAGAR, N. Sodium dodecylsulphate: A very useful Surfactant for Scientific Investigations. In: *Journal of Knowledge and Innovation*. 2014. vol. 2, nr.1, p. 111-113. ISSN 2444-569X
19. WOŁOWICZ, A., & STASZAK, K. Study of surface properties of aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate in the presence of hydrochloric acid and heavy metal ions. In: *Journal of Molecular Liquids*. 2020. vol. 299, p. 112170. ISSN 0167-7322
20. JIANG, N., YU, X., SHENG, Y., ZONG, R., LI, C., & LU, S. Role of salts in performance of foam stabilized with sodium dodecyl sulfate. In: *Chemical Engineering Science*. 2020. vol. 216, p. 115474. ISSN 0009-2509
21. SINGER, M.M., TJEERDEMA, R.S. *Fate and Effects of the Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate*. In: WARE G.W. (eds.) Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. New York: Springer, 1993. vol. 133, p. 95-149. ISBN 978-1-4613-9531-7
22. MAHVI, A. H., VOSOUGHI, M., MOHAMMADI, M. J., ASADI, A., HASHEMZADEH, B., ZAHEDI, A., & POURFADAKAR, S. Sodium dodecyl

sulfate modified-zeolite as a promising adsorbent for the removal of natural organic matter from aqueous environments. In: *Health Scope*. 2016. vol. 5, nr.1, e29966. ISSN 2251-8959

23. MONIRUZZAMAN, M., & SAHA, N. C. Consequences of sodium dodecyl sulfate exposure on the antioxidant status and steroidogenesis in fish gonad. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2021, vol. *28*, nr. 15, p. 19247-19259. ISSN 0944-1344
24. GERBACIA, W.E.F. Calcium dodecyl sulfate precipitation from solutions containing sodium chloride. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983. vol. 93, nr. 2, p. 556-559. ISSN 0021-9797
25. KALLAY, N., PASTUOVIC, M. & MATIJEVIĆ, E. Solubility and enthalpy of precipitation of magnesium, calcium, strontium, and barium dodecyl sulfates. In: *Journal of Colloid and Interface Science*. 1985. vol. 106, nr. 2, p. 452-458. ISSN 0021-9797
26. HERNDON, V. *MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems*: User Manual Supplement for Version 4.0. 1998.

ECOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY INTERNATIONAL CONFERENCES IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA WITHIN THE 1985-2022

Lidia ROMANCIUC
Institute of Chemistry,
Chisinau, Moldova

About the author:

Lidia ROMANCIUC, dr., Institute of Chemistry, Chisinau, Republica Moldova. Dr. Lidia Romanciuc has a scientific background in the Physical Chemistry: Kinetics and Catalysis and Ecological Chemistry. The main point of scientific interest is focused on research of the mechanisms of Self-Purification of Natural Water, Chemical and Photochemical Transformation of Pollutants in Natural Water, Redox-processes in Aquatic Medium, Water Quality and Monitoring of Small Rivers, Hydrochemistry. She is graduated from the State University of Moldova. Passed several scientific fellowships in the Europe, Japan, Russia, USA. Has up to 100 scientific publications and patents. Contributed to the organization of series of international scientific conferences on Ecological & Environmental Chemistry with participation of experienced and young scientists from NIS, Europe, USA, etc.
e-mail: ***romanciuclidia@gmail.com***
ORCID: **0000-0002-4555-1194**

Abstract

This paper represent the historical overview of the successful international events in Ecological and Environmental Chemistry, organized in Chisinau, Republic of Moldova since 1985 till present. It includes the references to the conferences topics progress and the most appreciated reports of worldwide recognized scientists, participated at these events. The previous edition was published in 2016 by Chemistry Journal of Moldova: dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).15 and contain the accumulated information for that period. The current version is upgraded with the latest achievements presented within the 7th International Conference on Ecological and Environmental Chemistry, organized on 3-4 March, 2022 in Chisinau, Republic of Moldova, dedicated to the 70th Anniversary of the Academician Gheorghe DUCA, President of the Moldovan Chemical Society of the Republic of Moldova, Head of the Research Centre of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry.

The development of the scientific direction "Ecological Chemistry" in the Republic of Moldova began in 1985, when the First International School of Ecological and Environmental Chemistry was organized. The initiative to organize this event belongs to Acad. Gheorghe Duca, Moldova State University, and Prof. Iurii Skurlatov, Institute of Chemical Physics "N. Semenov", Moscow, Russia. More than 80

outstanding scientists from the research centers of the Soviet Union and 17 foreign countries were among the participants in this event. The main decision taken during the event was based on the ecological chemistry scientific field importance and necessity to organize regular conferences and symposia for the experience and the latest achievements exchange and current issues reporting. Moreover, in the period of almost 40 years Ecological Chemistry is expanding intensely, being one of the priorities of sustainable development and international cooperation which offered a tangible impact to research and innovation activities in Moldova and beyond.

Since then, the organization of Ecological Chemistry Conferences in Chisinau, Republic of Moldova has become an important tradition and represents a series of successful conferences held in 1995, 2002, 2005, 2008, 2010 2012, 2017 and 2022. These conferences were supported by the following organizations: UNESCO, UNEP, CRDF/MRDA, CEI, NATO, ONRG, MFGS, as well as national research and development organizations, including: Department of Ecological and Industrial Chemistry, Scientific Center for Ecological and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Technology of the Moldova State University, Institute of Chemistry, Chemical Society of the Republic of Moldova, Moldovan Research and Development Association, etc.

Over the years, Ecological Chemistry Conferences have become an arena for the exchange of the latest ideas, promising approaches and opportunities, for the presentation and discussion of the recent results on the physicochemical and biochemical aspects of the processes occurring in soil, air and water ecosystems, environmental pollution and their impact on human health, environmental engineering and modeling, and social and educational consequences.

The conferences encourage and facilitate communication between young and experienced scientists, engineers, economists, teachers and professionals working on environmental and sustainable development issues with the aim of promoting healthy lifestyles and living conditions. The topics of Ecological Chemistry Conferences were adjusted each time to the real needs and their evolution is presented in the Table 1.

The ***1st International Conference on Ecological Chemistry*** organized in 1995 gathered participants from the NIS, EU, USA and Australia and draw up the scientific topics for discussing the latest achievements in the field. The conference materials, which included the books of proceedings and abstracts, were spread to participants during the conference.

Among the numerous important reports presented at the conference, the following could be mentioned:

- INTRODUCTION IN ECOLOGICAL CHEMISTRY, *Prof. Gheorghe Duca, Moldova;*
- ECOLOGICAL CATALYSIS: TEORETICAL AND PRACTICAL ASPECTS, *Prof. Tatyana Rakitskaya, Odessa, Ukraine;*

- ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND MANAGEMENT OF ECOSYSTEMS: APPLICATION OF BIOLOGICAL, CHEMICAL AND PHYSICAL PROCESSES IN WASTE MANAGEMENT, *Prof. Joseph Malina, USA;*
- WATER RESOURCES MANAGEMENT, *Prof. Paolo Lupino, Italy;*
- MODERN PERFORMANCES ABOUT PROCESSES OF NATURAL WATERS CHEMICAL SELF-PURIFICATION, *Prof. Yurii Skurlatov, Dr. Elena Shtamm, Russia.*

Table 1

International Conferences on Ecological Chemistry: Topics Evolution

Conference	Conference Topics	Partici-pants Nr.	Participant Countries Nr.
1995 - 1st International Conference on Ecological Chemistry	A. NaturalSelf-PurificationProcesses B. Transport and Fate of Pollutants in Ecosystems C. Remedial Measures to Degrade or Immobilize Pollutants Chemically or Biologically D. Impact of Chemical Pollutants and Risk Assessment E. Ecological Policy, Law, Education and Training F. Environmental Engineering G. Environmental Control and Monitoring	150	21
2002 - 2nd International Conference on Ecological Chemistry	A. Ecological Chemistry of Water • *Quality Management and Water Analysis* • *Redox and Catalytic Processes of Self-Purification* • *Drinking Water Quality* • *Wastewater Treatment* B. Electrochemistry and Ecological Chemistry C. Ecological Chemistry of Atmospheric Air • *Chemical Processes in Atmosphere* • *Impact of Chemistry on the Ozone Layer* • *Effect of Greenhouse Gases* • *Role of Particles on Urban Aerosols* • *Impact of Combustion Gases on Human Health* D. Soil Contamination and Waste Management • *Industrial Waste and Landfills* • *Materials Recovery and Recycling* • *Pesticides and other Persistent Organic Pollutants*	250	22

	E. Environmental Friendly Agricultural Technologies • *Sustainable Agriculture* • *Pesticides and Fertilizers Management* • *Food Chemistry* F. Chemical Risk Assessment and Health • *Impact of Chemicals on Ecosystems* • *Human Health and Environment* • *Biodegradation and Bioaccumulation* G. Pollution Prevention • *Product and Process Integrated Environmental Protection Advances in Process and Emission Control*		
2005 - 3rd International Conference on Ecological Chemistry	A. Ecological Chemistry of Water • *Monitoring of Water Quality and Environmental Modelling* • *Redox Processes in NaturalWater* • *Water Treatment and Supply* B. Ecological Chemistry of Air • *Chemical Processes in Atmosphere* • *Air Quality Control and Management* • *Impact of Air Emissions on Human Health* C. EcologicalChemistryofSoil • *Soil Contamination and Pollution Prevention* • *Ecological Agriculture* • *Ecological Technology in Agricultural Sector* D. Waste Management and Cleaner Production • *Industrial Pollution* • *Solid Waste Management* • *Persistent Organic Pollutants Management* • *Cleaner Production and Sustainable Business* E. Chemical Risk Assessment • *Impact of Chemicals on Human Health and Environment* • *Ecotoxicology* • *Chemical Risk Mitigation and Analysis* F. Ecological Policy and Legislation • *Ecological Legislation* • *Community Involvement and Education* • *Sustainable Development*	700	40

	G. Electrochemistry and Ecology • *Electrochemical methods of environmental protection* • *Ecological problems in electrochemical production* • *Electrochemical methods of natural and waste water treatment and conditioning*		
2008 - 4th International Conference and NATO ARW: The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development	A. Organic Pollutants and POPs in the Environment – Occurrence, Fate and Prevention Measures B. Water Pollution and Wastewater Treatment C. Soil Pollution and Prevention D. Waste Management E. Risk Assessment, Mitigation Measures and Environmental Awareness	160	17
2010 - The International Conference "Water: History, Resources, Perspectives"	A. Physics, chemistry, and the evolution of water B. Theculturalroleofwater • *Water as a symbol* • *Water in traditional culture (folklore, music)* • *Water in literature and poetry* C. Water and technology • *The technology of water supply* • *The technology of water treatment* D. Environmental aspects of water • *Quantity and quality of water* • *Water shortage and water-borne diseases as hazards* E. Water and waters of Moldova	200	10
2012 - 5th International Conference on Ecological Chemistry	A. Ecological chemistry of water • *Chemical processes and natural waters self-purification* • *Methods of analysis and monitoring of water resources* • *Water treatment and supply* • *Impact of natural waters pollution on the human health* B. Ecological chemistry of the atmosphere • *Chemical processes in atmosphere* • *Methods of analysis of gas emissions* • *Mitigation of gas emissions impact on*	300	18

	human health C. Ecological chemistry of soil • *Chemical processes in soil* • *Soil degradation processes and their prevention* • *Methods of analysis and mitigation of soils pollution with pesticides* • *Impact of soils pollution on human health and habitat* D. Ecological chemistry and healthy life style • *Chemical risk assessment of anthropogenic impact on human health and environment* • *Mathematical modeling and long-term prognosis of human impact on the environment, of trans-boundary transport of pollutants and climate change* • *Medico-biological perspective on ecological chemistry – problems of acute and chronic toxicity, allergies, cancerigenic effects, bioassay* E. Ecological chemistry and sustainable development • *Ecological awareness and education* • *Access to ecological information* • *Ecological auditing* • *Public participation in addressing environmental pollution problems* • *Ecological legislation*		
2017 - 6th International Conference on Ecological &Environmen-tal Chemistry	Ecological Chemistry • *Physico-chemical and chemico-biological processes which determine composition, structure and chemical properties of the environment* • *Chemical risk assessment of human health and ecological system* B. Environmental Chemistry and Engineering • *Chemistry and processes of treatment of water, air and waste* • *Chemical degradation of soil* C. Green Chemistry • *Preventing and reducing the negative impact of chemistry on the environment* • *Design of ecological friendly technologies and chemical products*	350	25

	that minimize the use and generation of hazardous substances D. Ecological & Environmental Aspects in Chemical Research and Education • *Ecological & environmental methodological aspects in chemical research and innovation activities* • *Ecological & environmental methodological aspects in chemical education* • Yong Scientists Research in Ecological & Environmental Chemistry		
2022 - 7th International Conference on Ecological &Environ-mental Chemistry	**A.** Fundamental Aspects of Ecological and Environmental Chemistry • *Oxidizing and reducing agents (antioxidants) in environment, technology and living organisms* • *Electron transfer reactions in redox processes* • *Thermodynamics and kinetics of redox processes in ecological systems* • *Photochemical processes in the environment* • *Modeling of the redox processes in the environment* • *Chemical risk assessment and analysis* B. Water Science and Society • *Ecological chemistry of natural waters, pollution and self-purification* • *Industrial and municipal waste water treatment and reuse* • *Modern approach and advanced methods to pollution control, monitoring and prevention: physico-chemical, biochemical and remote sensing methods, water quality indicators, etc.* • *Transboundary waters and disasters management* • *Water, sanitation and health* C. Climate Change and Atmospheric Chemistry • *Redox processes in troposphere and stratosphere (air emissions, acid rains, precipitations, smog, etc.)* • *Air quality monitoring, pollution prevention, control and modeling* • *Air pollution impact on climate change*	280	20

	• *Air quality and health* D. Food, Soil and Waste Chemistry • *Food safety and security* • *Chemical aspects of crop nutrition, soil fertility and degradation prevention* • *Physico-chemical transformations of soil pollutants* • *Wastes management, treatment and reuse in agriculture, food and wine production* • *Hazardous wastes (POPs, hospital, pharmaceutical, etc.) detoxication* E. Ecological & Environmental Chemistry within the Knowledge Triangle: Research-Education-Innovation • *Methodological aspects in assurance of high quality knowledge, skills, innovation, technologies and solutions towards the ecologically balanced future* • *Innovative policies, strategies and solutions addressing the global challenges for environment and sustainable development* • *Environmental transnational rights, legislation and control* • *Sustainable use and circular management of natural resources* • *Household chemicals in everyday life: safety and efficiency* • *Pollution impact on the health*		

The conferences contributed to the fast development of the Ecological Chemistry direction in Moldova. New specializations were created at the Department of Industrial and Ecological Chemistry (DIEC) of Moldova State University resulting in the increase of the number of students. The annual editions of national conferences and trainings in the field of Ecological Chemistry for students and young scientists have been organized. During these events, students had the opportunity to present their research results to a large public of experienced scientists. Some trainings and workshops for students and young scientists were organized in Turkey, Romania, Ukraine and other countries, giving them opportunity to familiarize with the latest generation of technologies and practices in the fields of ecological chemistry. Upon the initiative of the students of DIEC, many new ecological non-governmental organizations were founded, such as: ChimEco, Terra Nostra, UNEP, etc. The projects with great impact for science and society, accomplished by the DIEC staff, were supported by different international foundations - SOROS, ACS, UNDP, UNEP,

CRDF, Tacis, REC-Moldova, Novib, GTZ etc. Strong scientific collaborations were established with the researchers from USA, France, Romania, Ukraine, Russia, Armenia, etc.

The Second International Conference on Ecological Chemistry – 2002 was dedicated to 10th Anniversary of the Department of Industrial and Ecological Chemistry of the Moldova State University and gathered more than 250 participants from 22 countries. The most important reports were presented at the plenary session:

- ADVANCES AND PROSPECTS OF ECOLOGICAL CHEMISTRY, *Prof. Gheorghe Duca, Moldova;*
- AQUATIC ECOLOGICAL CHEMISTRY: PAST, PREZENT AND FUTURE, *Prof. Yurii Skurlatov, Russia;*
- GLOBAL TRENDS SHAPING AGRICULTURE, AN ENVIRONMENTAL PERSPECTIVE, *Prof. Seymour Van Gundy, USA;*
- IMPACT OF AIR POLLUTION ON SOIL QUALITY, *Dr. Eiliv Steiness, Norway;*
- MODERN STATE OF THE ACID RAIN PROBLEM, *Prof. Anatolyi Purmali, Russia;*
- ENVIRONMENTAL ENGINERING IS KEY TO SUSTAINABLE DEVELOPMENT, *Prof. Joseph Malina, USA;*
- THE NEW APPROACHES AT A QUANTITATIVE ESTIMATION OF SELFCLEARNING ABILITY OF NATURAL WATERS, *Prof. Gevork Pirumyan, Armenia;*
- APPLICATION OF SLIME BINDING COMPOSITIONS FOR PESTICIDE CONSERVATION, *Prof. Alma Samurzina, Kazakhstan;*
- CONSERVATION OF LAND FOR THE PRODUCTION OF ORGANIC CEREALS, *Iain Tolhurt, UK;*
- BIOETICS AND ECOLOGICAL CHEMISTRY, *Prof. Pietro Cavazini, Italy.*

The **3rd International Conference on Ecological Chemistry** organized in 2005 is considered the largest conference due to the biggest number of participants' attendance - more than 700 experienced and young scientists from 40 countries: Albania, Armenia, Austria, Azerbaijan, Belarus, Bulgaria, China, Croatia, Czech Republic, Egypt, Estonia, Germany, Greece, Georgia, France, Hungary, India, Iran, Italy, Israel, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Latvia, Moldova, Nigeria, Northern Cyprus, Norway, Pakistan, Poland, Romania, Russia, Serbia and Montenegro, Switzerland, Tajikistan, Turkey, Vietnam, Ukraine, UK, USA, Uzbekistan.

The event received the financial support from UNESCO, U.S.CRDF, ONRG, U.S.NSF, American Chemical Society and the diplomatic missions of the participating countries.

Some of plenary reports are specified below:

- ECOLOGICAL CHEMISTRY: ASCHIEVEMENTS AND PERSPECTIVES, *Prof. Gheorghe Duca, Moldova;*

- CHEMICAL REACTIONS IN THE ATMOSPHERIC WATER, *Prof. Anatolii Purmali, Russia;*
- STRATEGIES FOR SOLVING THE PROBLEM OF ARSENIC POLLUTION IN NATURAL WATER, *Dr. John Malin, USA;*
- ECOLOGICAL CHEMISTRY AS A SCIENCE AND EDUCATION PROCESS, *Prof. Alma Samurzina, Kazakhstan;*
- ELECTROCHEMICAL TECHNICS FOR A CLEANER ENVIRONMENT, *Prof. Maria Jitaru, Romania;*
- THE DEVELOPMENT OF MOLECULAR BIOLOGY IN MOLDOVA TO ADDRESS AGRICULTURAL AND ENVIRONMENTAL ISSUES, *Prof. Seimour Van Gundy, USA;*
- THE ROLE OF BIOTESTING METHODS IN THE EVALUATION OF WATER QUALITY, *Dr. Elena Shtamm, Russia;*
- THE RISK ASSESSMENT OF THE TRANSFORMATION OF NATURAL ECOSYSTEMS OF BELARUSI UNDER THE IMPACT OF ATMOSPHERIC MAN-CAUSED NITROGEN AND SULFUR, *Dr. Vadim Zubritskii, Belarus;*
- ON THE ISSUES OF MODELING OF ENVIRONMENTAL PROCESSES OCCURRING IN RIVER WATER, *Dr. Trahel Vardanian, Armenia.*

The 4th International Conference on Ecological Chemistry organized in 2008 hosted the NATO Advanced Research Workshop:**"The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development",** gathering experts from 17 countries: Austria, Armenia, Belarus, Germania, Egypt, Italy, Moldova, Romania, The Netherlands, Turkey, Ukraine, Russia, etc. The main objective of the both events was to re-evaluate the state-of-the-art of pollution research in NIS, Middle East and Western European countries and to present promising approaches and strategies for environmentally friendly technologies towards a sustainable development including capacity building by education.

The most representative reports are the following:

- TREATMENT OF WINERY SECONDARY PRODUCTS, *Prof. Gheorghe Duca, Chisinau, Moldova;*
- TEACHING SUSTAINABILITY IN CHEMICAL EDUCATION, *Prof. Ali Müfit Bahadir, Braunschweig, Germany;*
- BROMINATED FLAME RETARDANTS IN THE ENVIRONMENT, *Dr. Jacob de Boer, Ijmuiden, The Netherlands;*
- MONITORING AND MEASURES ON POPS IN TURKEY, *Dr. Özcan Ceylan, Istanbul, Turkey;*
- CURRENT STATE IN THE FIELD OF POPs MANAGEMENT IN UKRAINE, *Dr. Svitlana Sukhorebra, Kiev,Ukraine;*
- INTERMEDIATES IN PHOTOCHEMISTRY OF Fe(III)-CARBOXILATE COMPLEXES IN NATURAL WATERS, *Prof. Viktor Plyusnin, Novosibirsk, Russia;*

- THE ROLE OF SOIL ORGANIC MATTER IN LIMITING ORGANIC POLLUTION IN SOILS, *Prof. Nicola Senesi, Italy;*
- HUMIC SUBSTANCES IN MUNICIPAL REFUSE DISPOSED OF IN A LANDFILL, *Prof. Zdenek K. Filip, Czech Republic;*
- FATE AND BEHAVIOUR OF ORGANIC POLLUTANTS WHILE SLUDGE TREATMENT BY GAMMA-IRRADIATION, *Dr. Rawia El-Motaium, Cairo, Egypt;*
- COMPARATIVE STUDY OF KNOWLEDGE IN ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN THE CONTEXT OF VARIOUS POPULATION GROUPS IN TWO EU MEMBER STATES, *Prof. Alfa Xenia Lupea, Timisoara, Romania.*

Following the event the book was entitled "The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development" and published by Springer in Series: "NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security" by Editors: Prof. Ali MuefitBahadir, Germany and Acad. Gheorghe Duca, Moldova.

The scientific works gathered in this book demonstrated clearly the role of the processes defining the composition of the natural environment, its structure and chemical properties corresponding to the biologic value of habitation, the essential impacts of human activity and other related factors on all the environment components, including water, soil and air. The research in ecological chemistry contribute to diminishing of these negative impacts, and promote the rational using of natural resources, their qualified management, broader application of environmentally-friendly production technologies, thus leading to pollution reduction and sustainable development.

The scientific topics addressed at Ecological Chemistry Conferences lead to the organization of a series of events in civil society. One of the most interesting follow-up **International Conference "Water: History, Resources, Perspectives**", was organized in 2010 with considerable support of the Austrian Academy of Sciences and Art. At this event, the interdisciplinary approach and relationship between the humanitarian and natural science focused on folklore, history, terminology usage, management, science and innovation were presented. The most interesting reports are reflected below:

- WATER IN FOLKLORE, *Prof. Thede Kahl, Austria, Germany;*
- MANAGEMENT OF WATER QUALITY, *Acad. Gheorghe Duca, Moldova;*
- TOWARDS BALANCING SAFETY, SECURITY AND SUSTAINABILITY OF WATER GLOBALLY, *Prof. Ashok Vaseashta, USA;*
- SOS: DRINKING WATER, *Acad. Vladislav Gonchearuc, Ukraine;*
- WATER AND ITS ROLE IN VALUING THE GEOGRAPHICAL POSITION OF A STATE, *Dr. Radu Sageata, Paul Serban, Romania;*
- SOME CONSIDERATIONS REGARDING THE RELATIONSHIPS BETWEEN COMPOSITION OF WATER RESOURCES AND APPLIED POTABILISATION TECHNOLOGIES, *Dr. Margareta Nicolau, Romania;*

- SYMBOLIC AND RITUAL SIGNIFICANCE OF WATER IN ORTHODOX SOUTH-EASTERN EUROPE, *Prof. Walter Puchner, Greece;*
- PROTECTION OF THE HUMAN RIGHT TO WATER UNDER INTERNATIONAL LAW: THE NEED FOR ANEW LEGAL FRAMEWORK, *Dr. Jordan Daci, Albania;*
- CONTRIBUTION ON THE SOIL WATER BALANCE OF AN AGRARIAN SITE, *Prof. Othmar Nestroy, Austria;*
- GROUNDWATER CONTAMINATION BY NITRATES, SALINITY AND PESTICIDES: CASE OF THE UNCONFINED AQUIFER OF TRIFFA PLAIN, *Prof. Yassine Zarhloule, Morocco.*

Another important event organized in 2010 was the **International Conference on Ecological Chemistry: "Water resources of the Dniester river – premises for the sustainable development of the regional localities"**, which attracted stakeholders from R&D sector, public authorities and non-governmental organizations. The conference gathered more than 60 representatives of the scientific and the civil society from more than 30 NGOs from Moldova, Transnistria and Ukraine. The main objectives of the event were:

- promotion and strengthening of collaboration between the representatives of scientific and civil community, and representatives of public authorities in management of Dniester River water quality;
- raising public awareness about the importance of water quality and its impact on the human health and sustainable development of the localities.

The 5th International conference on Ecological Chemistry, organized on March 2-3, 2012 was dedicated to 20th Anniversary of the Department of Industrial and Ecological Chemistry of the Moldova State University. It was supported by the Academy of Sciences of Moldova, Intergovernmental Foundation for Educational, Scientific and Cultural Cooperation, Moldovan Research and Development Institution, Scientific Centre for Ecological and Applied Chemistry, Department of Industrial and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Technology of Moldova State University, Institute of Chemistry of Academy of Sciences of Moldova and University of Academy of Sciences of Moldova.

The Conference works were focused on promotion the "Healthy Style of Life" by discussing the recent results in the field of ecological chemistry of water, air, soil and promising approaches of sustainable development, as well as social and educational implications. The aim of the conference was to encourage and facilitate the interdisciplinary communication among scientists, engineers, economists, teachers and professionals working on environmental issues and sustainable development. The following plenary reports presented at this conference could be mentioned:

- CHEMISTRY VS ECOLOGY, *Acad. Gheorghe Duca, President of the Academy of Sciences of Moldova;*

- REDOX AND FREE-RADICALS PROCESSES IN ENVIRONMENT, *Prof. Yury Skurlatov, Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Russia;*
- SUSTAINABLE WATER MANAGEMENT IN DEVELOPING COUNTRIES, *Prof. Mufit Bahadir, Director of the Institute of Environmental and Sustainable Chemistry, Technical University, Braunschweig, Germany;*
- CHEMISTRY – FRIEND OR ENEMY OF ENVIRONMENT, *Acad. Ionel Haiduc, President of the Romanian Academy, Romania;*
- WATER FOR GLOBAL SAFETY, SECURITY AND ECOLOGICAL SUSTAINABILITY, *Prof. Ashok Vaseashta, Director of the Institutes of Advanced Sciences Convergence and International Clean Water, Marshal University, Huntington, WV, USA;*
- CHEMISTRY, PHYSICS AND BIOLOGY OF WATER, *Acad. Vladislav Goncharuk, Director, A.V. Dumanskii Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine;*
- UNUSUAL PROPERTIES OF WATER, *Prof. Janus Lipkowski, Head of Department of Physical Chemistry of Supramolecular Complexes, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poland;*
- SOIL DECONTAMINATION FROM ORGANIC POLLUTANTS, *Prof. Nicola Sennesi - Dept. Agriforestrial&Environmental Biology&Chemistry, University of Bari, Italy;*
- COMPUTER-BASED METHODOLOGY TO PREDICT TOXICITY IN ENVIRONMENTAL POLLUTANTS, *Acad. Isaak Bersuker, Professor, Texas University, TX, USA.*

The 6th edition of International conference on Ecological and Environmental Chemistry, http://eec-2017.mrda.md/ (2-3 March, 2017) gathered more than 300 participants from 25 countries. The conference agenda included discussions regarding the different approaches in chemistry *versus* ecology, opinions and exchange of experience on terminology usage in different countries and regions. The conference was organized in five scientific sessions entitled: *Ecological Chemistry, Environmental Chemistry and Engineering, Green Chemistry, Ecological & Environmental Aspects in Chemical Research and Education* and *Young Scientists Research in Ecological & Environmental Chemistry*. The last two sessions were dedicated to the interrelation between the research and education through the involving the teachers, professors, young scientists, Master and PhD students who presented the research works in the field of ecological & environmental chemistry, focused on the methodological aspects in research, education and innovation sphere.

The conference program included the following plenary reports:

- RETROSPECTIVE AND PERSPECTIVE OF ECOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, *Acad. Gheorghe Duca, President of the Academy of Sciences of Moldova;*

- ROLE OF OXIDATION-REDUCTION PROCESSES IN FORMATION OF TOXIC PROPERTIES OF A NATURAL AQUEOUS ENVIRONMENT, *Prof. Yurii Skurlatov, Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Russia;*
- MERCURY AND DICHROMATE FREE DETERMINATION OF CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD), *Prof. Mufit Bahadir, Technische Universitaet Braunschweig, Leichtweiss Institute of Hydraulic Engineering and Water Resources, Germany;*
- STATISTICAL DATA ANALYSIS IN ENVIRONMENTAL PROBLEMS, *Prof. Asaf Haji Oglu Hajiyev, Secretary General, Parliamentary Assembly of the Black Sea Economic Cooperation (PABSEC);*
- ECOLOGICAL CHEMISTRY THROUGH POPULAR SCIENTIFIC ARTICLES, *Prof. Ketevan Kupatadze, Ilia State University, Tbilisi, Georgia;*
- GENETIC DAMAGE IN BIOINDICATOR ORGANISMS AND HEAVY METALS CONTENT IN ECOGENOTOXIC STUDIES, *Prof. Rouben Aroutiounian, National Academy of Sciences of Armenia;*
- POWER GENERATION FROM LOW-GRADE FUELS AND WASTES PROCESSING USING FILTRATION COMBUSTION, *Prof. Serghey ALDOSHIN, First Vice President of the Russian Academy of Sciences, Institute of Problems of Chemical Physics, Russia;*
- NANO TECHNOLOGICAL INNOVATIONS SUPPORTING WATER SAFETY AND SECURITY, *Prof. Ashok Vaseahta, International Clean Water Institute, Manassas, VA, USA;*
- QUO VADIS SEPARATION SCIENCES? NEW SOLUTIONS AND CHALLENGES IN ENVIRONMENT MONITORING, *Prof. Boguslaw Buszewski, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, Poland;*
- OBTAINING OF LIGNOCELLULOSE BIOSORBENTS MODIFIED WITH INORGANIC NANOCLUSTERS, *Prof. Mykola Kartel, Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine;*
- TECHNOLOGY OF BIOFUEL PRODUCTION FROM ALTERNATIVE RENEWABLE RAW MATERIALS SOURCES, *Prof. Alexander Garabadzhiu, Saint-Petersburg State Institute of Technology, Russian Federation;*
- PREDICTIVE ASSESSMENT OF THE HUMAN AND ENVIRONMENTAL TOXICITY OF CHEMICAL SUBSTANCES, *Prof. Gerrit Schüürmann, Department of Ecological Chemistry at the Helmholtz-Centre for Environmental Research in Leipzig, Germany;*
- ASSESSING LONG-TERM VARIATION OF OCEAN ACIDIFICATION DUE TO ANTHROPOGENIC CARBON PENETRATION IN SEAWATER, *Prof. Catherine Goyet, Perpignan University, France.*

The 7th International conference on Ecological and Environmental Chemistry was organized on March 3-4, 2022 in Chisinau Moldova (EEC-2022, http://eec-2022.mrda.md/) and was dedicated to the 70th Anniversary of the

Academician Gheorghe Duca, President of the Moldovan Chemical Society of the Republic of Moldova, Head of the Research Centre of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry. Academician Gheorghe Duca is an outstanding personality, Chair of all above-mentioned events within the period of up to 40 years. Organization of these conferences provides the opportunity for the scientists from around the world to meet together, to discuss the latest results and achievements contributing to the progress of the ecological and environmental chemistry domain.

The EEC-2022 Conference gathered about 270 researchers from 30 countries (Armenia, Azerbaijan, Algeria, Belarus, Brazil, Canada, China, Czech Republic, Germany, Georgia, Finland, France, Hungary, Italy, Israel, Iraq, Latvia, Moldova, Poland, Romania, Russia, Moldova, Morocco, Montenegro, Switzerland, Vietnam, Ukraine, USA, Uzbekistan), who presented their abstracts and reports in virtual and real mode due to the epidemiological restrictions provoked by COVID-19. However the EEC-2022 Conference was held successfully and included the following important presentations:

- FUNDAMENTAL ASPECTS OF ECOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, *Acad., Prof. Gheorghe Duca, Institute of Chemistry, Moldova;*
- ON THE TRANSITION TO GREEN AVIATION, *Acad. Vladislav Khomich, Institute for Electrophysics and Electric Power of Russian Academy of Sciences, Russia*
- THE H-BOND IN ENVIRONMENTAL REDOX PROCESSES AS A PSEUDO-JAHH-TELLER EFFECT, *Acad., Prof. Isaak Bersuker, Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, USA;*
- IMPROVING THE WATER RESOURCES MANAGEMENT ON THE SULINA CANAL (DANUBE DELTA, ROMANIA), BASED ON PREVIOUS DATA AND OWN RECENT INVESTIGATIONS ON THE WATER QUALITY, *Prof. Igor Cretescu, "Gh.Asachi" Technical University fo Iasi, Romania;*
- DEVELOPMENT OF THE APPLICATION OF THE MONTE CARLO METHOD FOR SOLUTION OF ECOLOGICAL CHEMISTRY TASKS, PROF. *Serghei Travin, "N.N. Semenov" Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Science, Russia;*
- BIO-BASED PLASTICS FOR ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY AND REDUCTION OF MICRO/NANOPLASTICS IN AQUATIC ECOSYSTEMS, *Prof. Ashok Vaseashta, International Clean Water Institute, USA;*
- ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT ASSOCIATE TO ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN THE FINAL EFFLUENT OF URBAN WASTEWATER TREATMENT PLANTS, *Dr. Camilla Di Marcantonio, "La Sapienza" University of Rome, Italy;*
- RENEWABLES AND CHEMISTRY, *Acad., Prof. Momir Djurovic, Montenegrin Academy of Sciences and Arts, Montenegro;*
- THE EFFECT OF HALIDE IONS ON THE ACTIVITY OF D-METAL COMPLEXES SUPPORTED ON NATURAL BENTONITE IN THE REACTION

OF LOW TEMPERATURE OZONE DECOMPOSITION, *Prof. Tatyana Rakitskaya, "I. I. Mechnikov" Odessa National University, Ukraine;*

- NEW ECO-FRIENDLY MATERIALS FOR VARIOUS FUNCTIONAL PURPOSES, *Acad., Prof. Vladimir Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Sciences of Belarus;*
- SINERGIES AND COLLABORATION OPPORTUNITIES IN RESEARCH – EDUCATION - INNOVATION FOR RIVER - SEA SYSTEMS, *Prof. Manuela Elisabeta Sidoroff, National Institute of Research and Development for Biological Sciences, Bucharest, Romania;*
- BACTERICIDAL MATERIALS BASED ON NATURAL ZEOLITES, *Prof. Vladimer Tsitsishvili, Petre Melikishvili, Institute of Physical and Organic Chemistry at Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Georgia.*

The 7th International conference on Ecological and Environmental Chemistry EEC-2022 has been organized under the National Research Project Nr. 20.80009.5007.27 "Physical-Chemical Mechanisms of the Redox Processes with Electron Transfer in Vital, Technological and Environmental Systems".

Concluding remarks

The theoretical and practical contribution of Ecological Chemistry Conferences to general scientific knowledge and implementation of environmentally friendly technologies, benefits of healthy lifestyle, and strong necessity of pollutions reduction is important for further progress in line with the strategic view of sustainable developments, focusing on the following important preconditions:

- Continuation the research to reveal the physical-chemical mechanisms of the redox processes with electron transfer in vital, technological and environmental Systems.
- Advanced study of various factors that describe the dynamics of eco-chemical processes in the environment, which lead to solving of ecological problems in different sphere of human activities.
- Maintenance the promotion and support of interdisciplinary approach to ecological chemistry in strengthening the research-education-innovation approach to reduce the negative anthropogenic impacts on the human health and environment.
- Strengthening fundamental and applied research of physical, chemical, and biological processes associated with the natural and anthropogenic pollution of environment and various interactions between the living organisms and natural environment.
- Enlarging the medico-biological research within the framework of ecological and environmental chemistry, including the methods of prognosis the acute and chronic toxicity, allergic and carcinogenic effects, pandemic situations, as well as assessment of the factors that may cause these conditions and prevent their development.
- Improving the water quality indicators using the combined methods of physic-chemical and bio-chemical parameters, remote sensing, bio-testing, toxicity and redox

state, with further standardization and subsequent inclusion in the monitoring systems of the water ecosystems, as well as safety and security of drinking water.

- Further research of the water self-purification phenomena with an emphasis on conditions that can maintain the natural systems in an equilibrium state, and stimulate their effectiveness in reducing the amount of pollutants in the environment.
- Development of effective methods of mathematical modeling and long-term forecasting of anthropogenic impact on the environment, transboundary transport and transformation of pollutants, climate change, as well as the design of new technologies for waste treatment and reuse.
- Development of advanced and environmentally friendly methods of water purification with an emphasis on the extraction of useful substances from urban and agricultural waste, as well as in-depth study of their structure, physical, chemical and biological properties to facilitate their use in various sectors of the economy.
- Promote continuing education by integrating the main aspects of ecological and environmental chemistry into educational programs and curricula with an extension to rural areas.

Traditionally, resolutions and recommendations of the Ecological and Environmental Chemistry conferences have raised awareness among government bodies and civil society involved in environmental protection and keeps them informed on the latest developments and ideas in this area.

Within the framework of Ecological and Environmental Chemistry conferences the research community of the participating countries benefits from the development of international and inter-sectoral cooperation, information and experience exchange, familiarization with the latest achievements and the partner-search opportunities for joint participation in bilateral and multilateral research projects.

Acknowledgements

Unfortunately, the following personalities are not more with us, however, their essential contribution to the development of the Ecological and Environmental Chemistry domain should be noted and highly appreciated:

Prof. Victor Covaliov, *Moldova State University, Moldova*

Acad. Nicolae Garbalau, *Institute of Chemistry, Moldova*

Prof. Iulii Gorodetski, *Moldova State University, Moldova*

Prof. Victor Isac, *Moldova State University, Moldova*

Acad. Valerii Lunin, *”M. Lomonosov”Moscow State University, Russia*

Prof. Matei Macoveanu, ”*Gh. Asachi” Technical University of Iasi, Romania*

Corr. Memb. Maria Nedealcov, *Institute of Ecology and Geography, Moldova*

Prof. Gevorg Pirumyan, *Yerevan State University, Armenia*

Prof. Anatolii Purmali, ”*N.N. Semenov” Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Science, Russia*

Prof. Alma Samurzina*, ”Ali-Farabi” State University, Kazakhstan*

Prof. Yury Skurlatov, ”*N.N. Semenov” Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Science, Russia*
Prof. Alexei Sychev, *Moldova State University, Moldova*
Corr.-Memb. ConstantinTurta, *Institute of Chemistry, Moldova*
Acad. Pavel Vlad, *Institute of Chemistry, Moldova.*

Conferences - related publications:

1. *Abstract Book* of the 7th International Conference “Ecological and Environmental Chemistry” (2022). Ed. and Conf. Chairman Acad., Prof. Gheorghe Duca. – Ch.:CEP MSU, March 3-4, 2022 - 206 p. – ISBN, (in process).
2. *Chemistry Journal of Moldova* (2021), 17(2), Special Issue Dedicated to the 7th International Conference “Ecological and Environmental Chemistry” – 2022. – ISSN (p) 1857-1727. (in process).
3. Duca Gh. (2021) Redox-Processes in the Ecological and Environmental Chemistry. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry.* 17(2), 11 p. (in process).
4. *Abstract Book* of the 6th International Conference “Ecological and Environmental Chemistry” (2017). Ed.: Tipogr.: ”Europres”, Chisinau, - 252 p. – ISBN 978-9975-51-810-9.
5. *Chemistry Journal of Moldova* (2017), 12(1), 126 p. Special Issue Dedicated to the 6th International Conference “Ecological and Environmental Chemistry” – 2017. – ISSN (p) 1857-1727.
6. Duca, Gh. Ecological and Environmental Chemistry. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2017, 12(1), pp. 9-19.
7. Duca, Gh.; Romanciuc L. (2016) An Overview of Ecological Chemistry Conferences within 1985-2016. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 11(2), pp. 10-16.
8. *Abstract Book* of the 5th International Conference on “Ecological Chemistry” (2012). Ed. and Conf. Chairman Acad., Prof. Gheorghe Duca. – Ch.:CEP MSU, March 3-4, 2012 - 177 p. – ISBN 978-9975-71-097-8.
9. Duca, Gh. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications. Ed.: *Berlin, Heidelberg: Springer.* 2012, 478 p.
10. Duca Gh. Chemistry VS Ecology. *Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2012, 7(1), pp. 12-19.
11. Bahadir, A.M.; Duca Gh. The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development. Ed.: *Dordrecht: Springer, (NATO Science for Peace and Security Ser. C: Environmental Security).*2009, 308 p. – ISBN 978-90-481-2902-7; 978-90-481-2903-4 (e-book).
12. *Abstract Book* of the 3rd International Conference on “Ecological Chemistry” (2005). Ed. and Conf. Chairman Acad., Prof. Gheorghe Duca. – Ch.: Tipogr. Acad. St. a Moldovei, May 20-21, 2005 - 564 p. – ISBN 9975-62-133-3.

13. *Book of Proceedings* of the 3rd International Conference on "Ecological Chemistry" (2005). Ed. and Conf. Chairman Acad., Prof. Gheorghe Duca. – Ch.: Tipogr. Acad. St. a RM, May 20-21, 2005 - 792 p. – ISBN 9975-62-134-1.
14. *Abstract Book* of the 2nd International Conference on "Ecological Chemistry" (2002). Ed. and Conf. Chairman Acad., Prof. Gheorghe Duca. – Ch.: Tipogr. Intr. Editorial-Poligrafica "Stiinta", October 11-12, 2002 - 375 p. – ISBN 9975-67-311-2.
15. *Book of Proceedings* of the 2nd International Conference on "Ecological Chemistry" (2002). Ed. and Conf. Chairman Acad., Prof. Gheorghe Duca. – Ch.: Tipogr. Intr.Editorial-Poligrafica "Stiinta", October 11-12, 2002 - 207 p. – ISBN 9975-67-310-4.
16. Duca, Gh.; Skurlatov, Yu. (2002) *Ecological Chemistry*. Ed.: Chisinau:CEP USM, - 289 p. – ISBN 9975-70-172-8.
17. Duca, Gh.; Skurlatov, Yu.; Sychev A., (2002) A. *Redox Catalysis and Ecological Chemistry*. Ed.: Chisinau: C.E.P. USM. - 316 p. – ISBN 9975-70-170-1.
18. Сычев, А. Я.; Дука Г. Г. (2002) *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы*. Молд. Гос. Ун-т. - Chişinău: CE USM, Vol. 1 - 442 p. - ISBN 9975-70-109-4.
19. Сычев, А. Я.; Дука Г. Г. (2002) *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы*. Молд. Гос. Ун-т. - Chişinău : CE USM,. Vol. 2. - 332 p. - ISBN 9975-70-168-X.
20. Duca Gh. (1995) *Self - Purification Processes in Natural Waters*. Ed. Gheorghe Duca. – Ch.: Tipogr. BulatArtGlob Publishing Company. Chisinau, October 1-4, 1995 - 256 p.
21. Duca, Gh.; Skurlatov, Yu. (1995) *Symposium on Ecological Chemistry: Plenary Meeting*,– Ch.: Tipogr. BulatArtGlob Publishing Company. Chisinau, October 1-4, 1995– 227 p.

This work has been performed within the State Program of the Republic of Moldova (2020-2023), Project Nr. 20.80009.5007.27 "Physical-Chemical Mechanisms of the Redox Processes with Electron Transfer in Vital, Technological and Environmental Systems".

ENDOGENOUS NITROSATION AS A CONTRIBUTOR TO CANCER RISK IN TOBACCO USERS

Irina STEPANOV,
Ph.D., Masonic Cancer Center,
University of Minnesota
Minneapolis, MN 55455

About the author:

Irina Stepanov is a tenured Professor in the School of Public Health and Medical School at the University of Minnesota and the Director of the Institute for Global Cancer Prevention Research. She serves as co-Chair of the Global Research Network of the Society for Research on Nicotine and Tobacco, and co-Chair of Toxicity Special Interest Group with the Center for Coordination of Analytics, Science, Enhancement and Logistics (CASEL) in Tobacco Regulatory Science. Her research program is aimed at understanding the toxic, carcinogenic, and addictive potential of tobacco product use, with the specific focus on quantitative and mechanistic links between tobacco product chemical composition and subsequent exposures and disease risk in tobacco users. She employs methodologies that span from chemical characterization of tobacco and cigarette smoke to the development and application of biological markers for tobacco constituent exposure, metabolism, and effect in humans. Her research program is funded through the grants from the U.S. National Institutes of Health and she has over 100 peer-reviewed publications, as well as several book chapters and technical reports. She consults on issues related to tobacco biochemistry and toxicity for various organizations, including the U.S. Food and Drug Administration and the World Health Organization.

e-mail: ***stepa011@umn.edu***
ORCID ID: **0000-0001-5140-8944**

Introduction

Endogenous formation of carcinogenic *N*-nitroso compounds from secondary amines and other precursors is an important risk factor for cancer risk in humans. Investigation of the endogenous nitrosation processes and the approaches to their prevention has been, and remains, a key research focus of academician Gh. Duca and several of his former and current advisees. This important field first attracted me to the studies of human carcinogenesis when I was an undergraduate student in the Department of Industrial and Ecological Chemistry. I started working under the mentorship of Professor M. Gonta, also a former advisee to Gh. Duca and a contributor to this monograph. Later, during graduate studies, Gh. Duca advised me in studies of tobacco-specific *N*-nitrosamines as part of my PhD dissertation. The fascinating research and the high standards for research that were seeded in me during these years led to a lifelong interest in tobacco carcinogenesis and commitment to conducting rigorous research that can lead to the development of preventive measures to reduce the deadly toll of tobacco use.

The historical outline of research on nitrosamines and endogenous nitrosation under advising and mentorship of academician Gh. Duca is summarized in the chapter titled "Procese de epurare a apelor reziduale de polutanti greu biodegradabili", written by M. Gonta and co-authors. This research program resulted in many important findings and publications, produced a cadre of successful researchers, and spurred new areas of scientific investigations. In this chapter, I will provide an overview of research on endogenous nitrosation in tobacco users that evolved during my postgraduate career as an independent researcher. As a testament to continuous importance of this field to public health, this research and relevant studies have been supported by grants from the U.S. National Institutes of Health and have been published in high ranking peer-reviewed scientific journals. I will always be grateful for the inspiration and guidance I received from academician Gh. Duca and the colleagues at the Department of Industrial and Ecological Chemistry, which laid foundation to my current research program in global tobacco control.

N′-nitrosonornicotine: a key carcinogen in tobacco products

N′-nitrosonornicotine (NNN, Figure 1) is one of the most carcinogenic of the commonly occurring tobacco-specific nitrosamines (TSNA), and is believed to play an important role in the induction by tobacco products of cancers of the esophagus and oral cavity (reviewed in [1]).

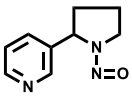


Figure 1. Structure of N'-nitrosonornicotine (NNN)

In laboratory animals, NNN causes oral and esophageal tumors in rats, respiratory tumors in mice and hamsters, and nasal cavity tumors in rats and mink.[1] Oral swabbing with a mixture of NNN and the related tobacco nitrosamine 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone (NNK) caused oral cavity tumors in rats.[2] Furthermore, in a recent study we recently demonstrated that the treatment of rats with NNN in drinking water causes oral tumors in the absence of NNK (Table 1).[3]

Table 1.

Number of tumors in the oral cavity and esophagus of rats treated with NNN in drinking water for 17-19 months [a].

Group (number of rats)	Number of tumors in target tissues (number of tumors per rat)	
	Oral cavity	Esophagus
Drinking water control (12)	0	0
NNN, 28 ppm in drinking water (22)	99 (8.3)	153 (13)

[a] *Adopted from the Balbo et al.[3]. In that study, (S)-NNN, (R)-NNN, and racemic NNN were used to treat rats. We here present numbers for racemic NNN.*

The relevance of these animal data to humans is supported by our recent finding of the strong relationship between NNN exposure in smokers and risk of esophageal cancer in a prospective cohort,[4] as well as by the epidemiological evidence that smokeless tobacco products contaminated with high levels of NNN cause oral cancer.[5-7] In addition, we recently showed that smokers with head and neck squamous cell carcinoma have elevated levels of urinary biomarkers of exposure to NNN.[8] Based on mechanistic and laboratory animal data, as well as epidemiological evidence, IARC classified NNN together with NNK as carcinogenic to humans (Group 1).[9] Prevention of human exposure to this carcinogen in those smokeless tobacco users who are unwilling or unable to quit tobacco use is critical.

Endogenous formation of NNN via nitrosation of nornicotine

Nornicotine is a tobacco alkaloid structurally related to nicotine (Figure 2). It normally constitutes less than 5% of total tobacco alkaloids (for comparison, nicotine comprises about 95% of total tobacco alkaloid content).[10] While nornicotine itself is not carcinogenic, its nitrosation in tobacco (during its curing, processing, and storage) or endogenously (in laboratory animals or humans) leads to the formation of NNN. Previous work, which included the dissertation by Dr. Porubin, has shown that the treatment of F344 rats with nornicotine and sodium nitrite resulted in endogenous formation of NNN.[11, 12]

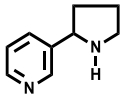
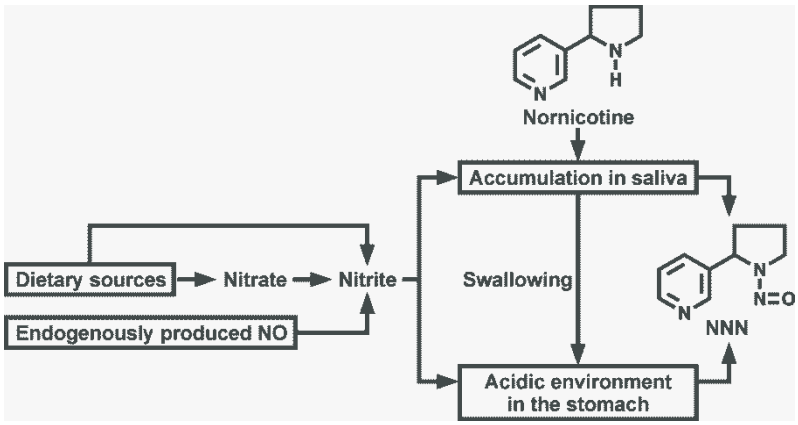


Figure 2. Structure of nornicotine

In humans, endogenous formation of *N*-nitrosamines through the reaction of dietary precursors with nitrosating agents supplied by diet has been convincingly demonstrated in multiple studies.[13-16] Furthermore, our studies reported occasional significant increases in urinary biomarkers of exposure to NNN in some users of oral nicotine replacement therapy (NRT) products such as nicotine gum or lozenge, compared with baseline smoking levels in the same subjects.[17, 18] Abstinence from smoking during NRT use in these individuals was biochemically confirmed, and exposure to NNN was assessed via the measurement of urinary total NNN, the sum of free and glucuronidated NNN.[19] We hypothesized that the observed increases in urinary total NNN were due to endogenous nitrosation of nornicotine that is metabolically formed from nicotine or originally present in NRT products. Even though nicotine is also a NNN precursor, and we determined that the amounts of nornicotine in nicotine gum and lozenge are only approximately 0.2% of nicotine content in these products, nornicotine is more likely than nicotine to be responsible for the observed endogenous formation of NNN in NRT users. This is because as a secondary amine, nornicotine can be nitrosated to form NNN much more efficiently than nicotine.[20]



Scheme 1. Hypothesized pathways of endogenous NNN formation from nornicotine (adapted from [18])

The hypothesized pathway of endogenous NNN formation from nornicotine is outlined in Scheme 1 above. Dietary nitrate is absorbed from the small intestine into the bloodstream, and about 25% of nitrate in the blood is taken up by the salivary glands and secreted into the oral cavity.[21] As a consequence, the concentration of nitrate in saliva is approximately 10-20 times higher than that in circulating blood.[22, 23] Nitrate reducing bacteria of the tongue convert 10-90 % salivary nitrate to nitrite, leading to high salivary concentrations of nitrite.[14, 24, 25] When nitrite-containing saliva encounters acidic gastric juice, nitrous acid and nitrosating species, including N_2O_3 and NO^+, are formed.[25] Nitrosonium cation (NO^+) also reacts with thiocyanate, which is highly concentrated in saliva via the same mechanism as nitrate,[26] to form the particularly potent nitrosating agent NOSCN.[25, 27] These nitrosating species are capable of reacting with a number of dietary amines to form *N*-nitroso compounds. It has been demonstrated that nicotine concentrates in saliva,[28] and it is possible that nornicotine could also be concentrated in the saliva of people exposed to this alkaloid. After saliva containing nornicotine and nitrite is swallowed, the stomach provides highly favorable conditions for nitrosation.[20, 29] Furthermore, nitrosation reactions can be catalysed by bacteria at neutral pH,[30] and thus may take place elsewhere in the body, for example in the oral cavity or urinary bladder. In support of this notion, we also demonstrated that NNN can be formed from nornicotine in human saliva without deliberate addition of any other substance, while nitrosation of nicotine in saliva was minimal.[31] In that study, we used saliva samples collected from nonsmokers to which we added deuterium-labeled nicotine and nornicotine. This allowed us to specifically identify NNN as formed from these precursors added to saliva prior to incubation, thus eliminating concerns that NNN measured in saliva of our nonsmoking volunteers could have other sources, for example exposure to secondhand smoke. Nitrosation of nicotine during saliva incubation experiments was minimal, which is in agreement with kinetic studies showing that nornicotine is nitrosated to form NNN much more efficiently than

nicotine [20]. These results also suggest that nornicotine, and not nicotine, is the major precursor of endogenously synthesized NNN in users of oral NRT products, as observed in our previous studies.

It is important to note that endogenous nitrosation of nornicotine in individual tobacco users may be greatly affected by various dietary and host factors. For example, certain dietary constituents, such as ascorbic acid and vitamin E have been shown to inhibit endogenous nitrosation in humans, while some phenolic compounds can both inhibit and catalyze *N*-nitroso compound formation, depending on pH, the nature of the nitrosated amine, and the relative concentrations of nitrite and phenolics.[32] The time of tobacco product use relative to the time of food consumption is also important. It has been demonstrated that the concentration of nitrite in saliva increases 2-5-fold for several hours after the ingestion of nitrate-containing food.[25] Moreover, tobacco users are significantly more susceptible to multiple bacterial infections, including periodontitis and *H. pylori*, and these infections can lead to increased levels of nitrite in oral cavity and stomach.[33, 34] For example, the use of antiseptic mouthwash was shown to reduce endogenous nitrosamine formation by 62-74%.[35] In our study of nornicotine nitrosation in human saliva, we observed a significant variation in the extent of NNN formation in saliva samples collected from different individuals and incubated with the same amount of nornicotine,[31] which further supports the role of host factors in endogenous nitrosation.

Implications for users of smokeless tobacco products

Endogenous formation of NNN is particularly relevant to smokeless tobacco use which involves keeping nornicotine- and nitrate-containing tobacco in the mouth for prolonged periods of time, creating favourable conditions for NNN synthesis. Moreover, smokeless tobacco contains much higher levels of nornicotine than nicotine gum or lozenge for which endogenous nitrosation was observed.[18] Smokeless products also contain considerable amounts of nitrate[11] which can be converted by the nitrate-reducing oral microflora to nitrite during and after product use.[14, 24, 25] Indeed, some earlier studies indicated that additional amounts of NNN could be formed in saliva of smokeless tobacco users.[36] Therefore, endogenous NNN formation is likely to be more extensive in smokeless tobacco users than in the users of NRT products.

Table 2.

Nornicotine content in some U.S. smokeless products[37]

Product	Nornicotine, mg/g product (wet weight)[a]
Taboka Original	0.903
Marlboro Snus Rich	0.394
Camel Snus Original	0.243
General Snus	0.115
Copenhagen Snuff	0.111
Copenhagen Long Cut	0.068

Skoal Long Cut	0.104
Kodiak Wintergreen	0.074

[a] *In the published manuscript, nornicotine levels are reported per dry weight*[37]

Given its role as the NNN precursor and a possible contributor to the addictiveness of tobacco,[36-39] nornicotine content in smokeless tobacco products is highly important for the characterization of their carcinogenic and addictive potential. We previously showed that nornicotine levels vary substantially across smokeless products marketed in the USA.[37] The levels of nornicotine ranged from 0.068 mg/g to 0.111 mg/g product in several samples of traditional moist snuff, and up to 0.903 mg/g product in some novel smokeless spitless products marketed to smokers[37] (Table 2). It is known that the levels of nornicotine in tobacco products depend on a variety of factors, including tobacco type, growing conditions, and processing techniques.[38] Moreover, constituent levels within the same brand of tobacco products may vary over time due to changes in tobacco blending or other manufacturing modifications.[39-41]

It is important to note that nicotine metabolism to nornicotine may also contribute to the endogenously formed NNN.[11] However, nornicotine is only a minor nicotine metabolite: in a study that included 12 individuals, it accounted for about 0.41±0.12% of total nicotine dose.[42] In our study mentioned above, nornicotine levels in various smokeless products ranged from 0.6 to 5.1% of nicotine content in the same products.[37] Therefore, smokeless users' immediate exposure to nornicotine extracted from different tobacco products is expected to be higher and more variable than that from the metabolically formed nornicotine.

Endogenous formation of NNN in users of electronic cigarettes

Electronic cigarettes (e-cigarettes) offer a promise of a less harmful alternative to smoking tobacco cigarettes. Compared to more than 7,000 constituents that have been identified in tobacco and cigarette smoke, the number of constituents that may be present in e-liquid and e-cigarette aerosol is relatively small. Furthermore, the levels of harmful constituents that have been measured in some e-cigarette aerosols are generally much lower when compared to cigarette smoke.[43] However, emerging data including our preliminary studies suggest that e-cigarette use may pose certain health risks. For example, aerosol of e-cigarettes operated at high voltage may contain substantial amounts of formaldehyde, a genotoxic agent that has been classified by IARC as carcinogenic to humans.[44] In addition, existing research suggests that e-cigarette users may experience elevated oxidative damage and inflammation.

While the reported levels of NNN are extremely low in e-cigarettes, our recentdata show that it can be found in saliva of e-cigarette users.[45] Salivary NNN and urinary tobacco biomarkers, including total NNN, were analyzed in 20 e-cigarette users (various e-cigarette brands, 3 to 36 months reported duration of exclusive e-cigarette use) and compared to smokers and nonsmokers. The geometric mean of NNN in saliva of e-cigarette users was 2.60 pg/mL, ranging from non-quantifiable (LOQ) to 76.0 pg/mL, while in smokers, salivary NNN ranged from LOQ to 739.0 pg/mL.

Approximately 80% of smokers had salivary NNN in the range of levels found in e-cigarette users (Figure 3). Consistent with a previous report,[46] very low levels of urinary total NNN were present in only 5 out of 20 e-cigarette users (ranging from 0.001 to 0.01 pmol/mL urine), and only trace levels of NNN were found in e-cigarette liquids. Together, our findings demonstrate that NNN is formed in the oral cavity of e- cigarette users.

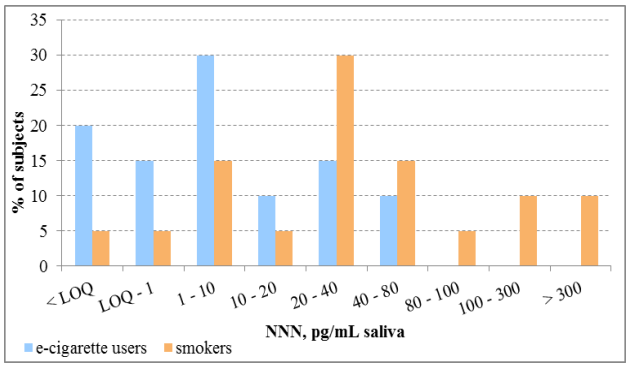


Figure 3. Distribution of salivary NNN in e-cigarette users and smokers.[45]

Better assessment of such exposures and the resulting macromolecular alterations are critically important in characterizing an electronic cigarette device and can provide key insights into the potential long-term health effects of e-cigarette use. Given that popularity of e-cigarettes has grown exponentially around the world, particularly among the youth and cigarette smokers,[47-49] such research is highly significant.

Summary and future directions

This chapter illustrates just one example of the continuous evolution and branching out of a scientific direction fostered by academician Gh. Duca. The research outlined here is ongoing and is expected to lead to the development of preventive measures and inform tobacco product regulation, and therefore have a substantial impact on public health. In addition, this research may lead to the development of new tools for identifying individuals who ate elevated risk for developing cancer due to tobacco product use. Current efforts in my research group include the development of novel biomarkers of biological effects induced by exposures to NNN and other tobacco carcinogens, such as DNA adducts and oral microbiome. I am looking forward to leveraging these cutting-edge tools to pursue innovative collaborative efforts between my current home institution, University of Minnesota, and my colleagues at Moldova State University.

Acknowledgements

The studies summarized here were supported by the NIH grants, including CA-81301, DA-13333, CA-180880, CA-129534, and CA-144034. Analyses of tobacco products and biomarkers were carried out in the Analytical Biochemistry Shared Resource of the Masonic Cancer Center, University of Minnesota, supported in part by

Grant CA-77598 from the National Cancer Institute. I would like to thank my Moldovan colleagues Maria Gonta and Diana Porubin for outstanding contributions to some of the described projects. Special gratitude to my U.S. mentor Dr. Stephen Hecht for his help and guidance over the years of work at the University of Minnesota, to Dr. Dorothy Hatsukami for her mentorship and friendship, and to all U.S. colleagues who contributed to these studies. And last but not least, to academician Gheorghe Duca for his leadership and support at the initial stages of my career as a scientist.

References

1. Hecht, S. S., Biochemistry, biology, and carcinogenicity of tobacco-specific *N*-nitrosamines. *Chem. Res. Toxicol* 1998, *11*, 559-603.
2. Hecht, S. S.; Rivenson, A.; Braley, J.; DiBello, J.; Adams, J. D.; Hoffmann, D., Induction of oral cavity tumors in F344 rats by tobacco-specific nitrosamines and snuff. *Cancer Res* 1986, *46*, 4162-4166.
3. Balbo, S.; James-Yi, S.; O'Sullivan, G.; Stepanov, I.; Wang, M.; Zhang, S.; Kassie, F.; Carmella, S.; Wettlaufer, C.; Hohol, K.; Knezevich, A.; Upadhyaya, P.; Hecht, S. S., (*S*)-*N'*-Nitrosonornicotine, a constituent of smokeless tobacco, is a potent oral tumorigen in rats. *Abstracts, AACR Annual Meeting, March 31-April 4, 2012, Chicago, IL* 2012, *2013 Jun 12. [Epub ahead of print]*.
4. Yuan, J. M.; Knezevich, A. D.; Wang, R.; Gao, Y. T.; Hecht, S. S.; Stepanov, I., Urinary levels of the tobacco-specific carcinogen N'-nitrosonornicotine and its glucuronide are strongly associated with esophageal cancer risk in smokers. *Carcinogenesis* 2011, *32* (9), 1366-1371.
5. Gupta, P. C.; Murti, P. R.; Bhonsle, R. B., Epidemiology of cancer by tobacco products and the significance of TSNA. *Crit Rev. Toxicol* 1996, *26* (2), 183-198.
6. IARC, Smokeless tobacco and tobacco-specific nitrosamines. In *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, v. 89*, International Agency for Research on Cancer: Lyon, FR, 2007.
7. Stepanov, I.; Hecht, S. S.; Ramakrishnan, S.; Gupta, P. C., Tobacco-specific nitrosamines in smokeless tobacco products marketed in India. *Intl. J. Cancer* 2005, *116*, 16-19.
8. Khariwala, S. S.; Carmella, S. G.; Stepanov, I.; Fernandes, P.; Lassig, A. A.; Yueh, B.; Hatsukami, D.; Hecht, S. S., Elevated levels of 1-hydroxypyrene and N'-nitrosonornicotine in smokers with head and neck cancer: A matched control study. *Head Neck* 2013, *35* (8), 1096-100.
9. Smokeless Tobacco and Some Tobacco-Specific Nitrosamines. In *IARC Monographs on the EValuation of Carcinogenic Risks to Humans*, International Agency for Research on Cancer (IARC) ed.; Lyon, 2008; Vol. 89.
10. Hukkanen, J.; Jacob, P., III; Benowitz, N. L., Metabolism and disposition kinetics of nicotine. *Pharmacol. Rev* 2005, *57* (1), 79-115.

11. Carmella, S.; Borukhova, A.; Desai, D.; Hecht, S. S., Evidence for endogenous formation of tobacco-specific nitrosamines from nicotine and other tobacco alkaloids in rats. *Carcinogenesis* 1997, *18*, 587-592.
12. Porubin, D.; Hecht, S. S.; Li, Z. Z.; Gonta, M.; Stepanov, I., Endogenous formation of *N'*-nitrosonornicotine in F344 rats in the presence of some antioxidants and grape seed extract. *J Agric. Food Chem* 2007, *55* (17), 7199-7204.
13. Shepard, S. E.; Schlatter, C.; Lutz, W. K., Assessment of the risk of formation of carcinogenic *N*-nitroso compounds from dietary precursors in the stomach. *Food and Chemical Toxicology* 1987, *25*, 91-108.
14. Marletta, M. A., Mammalian synthesis of nitrite, nitrate, nitric oxides, and N-nitrosating agents. *Chem. Res. Toxicol* 1988, *1*, 249-257.
15. Mirvish, S. S., Role of *N*-nitroso compounds (NOC) and *N*-nitrosation in etiology of gastric, esophageal, nasopharyngeal and bladder cancer and contribution to cancer of known exposures to NOC. *Cancer Lett* 1995, *93*, 17-48.
16. Bartsch, H.; Ohshima, H.; Pignatelli, B.; Calmels, S., Human exposure to endogenous N-nitroso compounds: quantitative estimates in subjects at high risk for cancer of the oral cavity, oesophagus, stomach and urinary bladder. *Cancer Surv* 1989, *8*, 335-362.
17. Stepanov, I.; Carmella, S. G.; Han, S.; Pinto, A.; Strasser, A. A.; Lerman, C.; Hecht, S. S., Evidence for endogenous formation of *N'*-nitrosonornicotine in some long term nicotine patch users. *Nicotine & Tobacco Research* 2009, *11* (1), 95-105.
18. Stepanov, I.; Carmella, S. G.; Briggs, A.; Hertsgaard, L.; Lindgren, B.; Hatsukami, D.; Hecht, S. S., Presence of the carcinogen *N'*-nitrosonornicotine in the urine of some users of oral nicotine replacement therapy products. *Cancer Res* 2009, *69* (21), 8236-8240.
19. Stepanov, I.; Hecht, S. S., Tobacco-specific nitrosamines and their *N*-glucuronides in the urine of smokers and smokeless tobacco users. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention* 2005, *14*, 885-891.
20. Mirvish, S. S.; Sams, J.; Hecht, S. S., Kinetics of nornicotine and anabasine nitrosation in relation to *N'*-nitrosonornicotine occurrence in tobacco and to tobacco-induced cancer. *Journal of the National Cancer Institute* 1977, *59*, 1211-1213.
21. Tannenbaum, S. R.; Weisman, M.; Fett, D., The Effect of Nitrate Intake on Nitrite Formation in Human Saliva. *Food and Cosmetics Toxicology* 1976, *14*, 549-552.
22. McKnight, G. M.; Smith, L. M.; Drummond, R. S.; Duncan, S. W.; Golden, M.; Benjamin, N., Chemical synthesis of nitric oxide in the stomach from dietary nitrate in humans. *Gut* 1997, *40* (2), 211-214.
23. Duncan, C.; Dougall, H.; Johnston, P.; Green, S.; Brogan, R.; Leifert, C.; Smith, L. M.; Golden, M.; Benjamin, N., Chemical generation of of nitric oxide in the mouth from the enterosalivary circulation of dietary nitrate. *Nature Medicine* 1995, *1*, 546-551.

24. Granli, T.; Dahl, R.; Brodin, P.; Bockman, O. C., Nitrate and nitrite concentrations in human saliva: variations with salivary flow-rate. *Food and Chemical Toxicology* 1989, *27* (10), 675-680.
25. McColl, K. E. L., When saliva meets acid: chemical warfare at the oesophagogastric junction. *Gut* 2005, *54*, 1-3.
26. Edwards, D. A. W.; Camb, M. D.; Fletcher, K.; Camb, B. A.; Rowlands, E. N., Antagonism between perchlorate,iodide, thiocyanate, and nitrate for secretion in human saliva: analogy with the iodide trap of the thyroid. *Lancet* 1954, *i*, 498-499.
27. Boyland, E.; Walker, S. A., Thiocyanate catalysis of nitrosamine formation and some dietary implications. *IARC Sci. Publ* 1974, *#9*, 132-136.
28. Rose, J. E.; Levin, E. D.; Benowitz, N., Saliva nicotine as an index of plasma levels in nicotine patch users. *Ther. Drug. Monit* 1993, *15*, 431-435.
29. Mirvish, S. S., Formation of *N*-nitroso compounds: chemistry, kinetics, and in vivo occurrence. *Toxicol. Appl. Pharmacol* 1975, *31*, 325-351.
30. Jiebarth, D.; Spiegelhalder, B.; Bartsch, H., N-nitrosation of medicinal drugs catalysed by bacteria from human saliva and gastro-intestinal tract, including Helicobacter pylori. *Carcinogenesis* 1997, *18*, 383-389.
31. Knezevich, A.; Muzic, J.; Hatsukami, D. K.; Hecht, S. S.; Stepanov, I., Nornicotine nitrosation in saliva and its relation to endogenous synthesis of *N*'-nitrosonornicotine in humans. *Nicotine & Tobacco Research* 2012, *15* (2), 591-595.
32. Bartsch, H.; Ohshima, H.; Pignatelli, B., Inhibitors of endogenous nitrosation. Mechanisms and implications in human cancer prevention. *Mutation Research* 1988, *202*, 307-324.
33. Powell, H. R.; McCredie, D. A.; Ritchie, M. A., Urinary nitrite in symptomatic and asymptomatic urinary infection. *Archives of Disease In Childhood* 1987, *62* (2), 138-140.
34. Shiotani, A.; Iishi, H.; Kumamoto, M.; Nakae, Y., Helicobacter pylori infection and increased nitrite synthesis in the stomach: inflammation and atrophy connections. *Digestive and Liver Disease* 2004, *36* (5), 327-332.
35. Shapiro, K. B.; Hotchkill, J. H.; Roe, D. A., Quantitative relationship between oral nitrate-reducing activity and the endogenous formation of N-nitrosoamino acids in humans. *Food Chem. Toxicol* 1991, *29*, 751-755.
36. Hoffmann, D.; Adams, J. D., Carcinogenic tobacco-specific N-nitrosamines in snuff and saliva of snuff-dippers. *Cancer Res* 1981, *41*, 4305-4308.
37. Stepanov, I.; Jensen, J.; Hatsukami, D.; Hecht, S. S., New and traditional smokeless tobacco: comparison of toxicant and carcinogen levels. *Nicotine & Tobacco Research* 2008, *10* (12), 1773-1782.
38. Sisson, V. A.; Severson, R. F., Alkaloid composition of the *Nicotiana* species. *Beitr. Tabakforsch. Int* 1990, *14* (6), 327-339.
39. Djordjevic, M. V.; Brunnemann, K. D.; Hoffmann, D., The need for regulation of carcinogenic N-nitrosamines in oral snuff. *Food and Chemical Toxicology* 1993, *31*, 497-501.

40. Stepanov, I.; Biener, L.; Knezevich, A.; Nyman, A. L.; Bliss, R.; Jensen, J.; Hecht, S. S.; Hatsukami, D. K., Monitoring tobacco-specific N-nitrosamines and nicotine in novel Marlboro and Camel smokeless tobacco products: Findings from Round I of the New Product Watch. *Nicotine & Tobacco Research* 2012, *14* (3), 274-281.

41. Stepanov, I.; Jensen, J.; Biener, L.; Bliss, R. L.; Hecht, S. S.; Hatsukami, D. K., Increased pouch sizes and resulting changes in the amounts of nicotine and tobacc-specific N-nitrosamines in single pouches of Camel Snus and Marlboro Snus. *Nicotine & Tobacco Research* 2012, *(Advance Access, publishe January 17, 2012; doi: 10.1093/ntr/ntr292)*.

42. Benowitz, N. L.; Jacob, P.; Fong, I.; Gupta, S., Nicotine metabolic profile in man: comparison of cigarette smoking and transdermal nicotine. *J. Pharmacol. Exp. Ther* 1994, *268*, 296-303.

43. Goniewicz, M. L.; Knysak, J.; Gawron, M.; al., e., Levels of selected carcinogens and toxicants in vapour from electronic cigarettes. *Tobacco Control* 2014, *23*, 133-139.

44. Cancer, I. A. f. R. o., A Review of Human Carcinogens: Chemical Agents and Related Occupations. In *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 100F*, Lyon, France, 2012.

45. Bustamante, G.; Yakovlev, G.; Yershova, K.; Ma, B.; Le, C. T.; Jensen, J.; Hatsukami, D.; Stepanov, I., Endogenous formation of the oral and esophageal carcinogen *N′*-nitrosonornicotine in e-cigarette users. *Cancer Research* 2017, *(submitted manuscript)*.

46. Hecht, S. S.; Carmella, S. G.; Kotandeniya, D.; Pillsbury, M. E.; Chen, M.; Ransom, B. W. S.; Isaksson Vogel, R.; Thompson, E.; Murphy, S. E.; Hatsukami, D. K., Evaluation of toxicant and carcinogen metabolites in the urine of e-cigarette users versus cigarette smokers *Nicotine & Tobacco Research* 2015, *17* (6), 704-709.

47. King, B. A.; Alam, S.; Promoff, G.; Arrazola, R.; Dube, S. R., Awareness and ever-use of electronic cigarettes among US adults, 2010–2011. *Nicotine & Tobacco Research* 2013, *15* (9), 1623-1627.

48. McMillen, R. C.; Gottlieb, M. A.; Shaefer, R. M. W.; Winickoff, J. P.; Klein, J. D., Trends in electronic cigarette use among US adults: Use is increasing in both smokers and nonsmokers. *Nicotine & Tobacco Research* 2015, *17* (10), 1195-1202.

49. Singh, T.; Arrazola, R. A.; Corey, C. G.; Husten, C. G.; Neff, L. J.; Homa, D. M.; King, B. A., Tobacco use among middle and high school students — United States, 2011–2015 *Morbidity and Mortality Weekly Report* 2016, *65* (14), 361-367.

SURVEILLANCE DE LA CONTAMINATION EN PHTALATES DANS LA FILIÊRE VITIVINICOLE DE RÉPUBLIQUE DE MOLDOVA

Rodica STURZA,
Dmitri LAZACOVICI,

Date despre autori:

Rodica STURZA, doctor habilitat, profesor universitar, șef departament Oenologie și Chimie, Universitatea Tehnică a Moldovei. Membru de onoare al Academiei de Științe Tehnice din România (ASTR)**,** Membru al secției Științe exacte și inginerești, AȘM. Domenii de interes științific: impactul factorilor de mediu asupra siguranței alimentelor, migrarea poluanților organici persistenți din sol și apă în materiile prime vegetale și alimente; noi elemente nutritive funcționale din materii prime tradiționale (produse horticole și deșeuri din industria prelucrătoare); procese de recuperare ecologică a extractelor de plante bogate în antioxidanți și coloranți din surse și deșeuri horticole. Managementul proiectelor de cercetare (11). Publicații – peste 300 de lucrări științifice publicate. Conducător de doctorat – 11 doctoranzi îndrumați și un doctor habilitat susținuți. Laureat al Premiului „Nicolae Gărbălău" pentru Chimie al Academiei de Științe a Moldovei în anul (2017). Doctor Honoris Causa al Universității „Ștefan cel Mare" din Suceava, România (2012).
e-mail: ***rodica.sturza@chim.utm.md***
ORCID: **0000-0002-2412-5874**

Dmitri LAZACOVICI, doctor în chimie, specialist coordonator în cadrul I.P. "Laboratorul central de testare a băuturilor alcoolice/ nealcoolice și a produselor conservate". În anul 2015, sub conducerea acad. Gheorghe Duca și dr. hab. Rodica Sturza și-a susținut lucrarea de doctorat la specialitatea *Protecția mediului ambiant și folosirea rațională a resurselor naturale*. Tema de cercetare: „*Monitoringul reziduurilor de ftalați în produse vitivinicole*". A publicat peste 20 de lucrări științifice și 10 rapoarte au fost prezentate la conferințe și seminare de nivel național și internațional.
e-mail: ***dirigiblesina@gmail.com***
ORCID: **0000-0001-9078-1098**

Abstract

The use of phthalates in materials likely to come into contact with food and drink is regulated in Europe (European regulation N° 10/2011 EC of January 14, 2011). These regulations pay particular attention to certain phthalates classified as reprotoxic and provide for their outright ban from January 1, 2015. However, contamination of the food chain is possible and by residues from the environment. Unfortunately, there is very little research on this topic in the Eastern European region. In the present study, the level of certain phthalates in water samples from sources, as well as in soils from different regions of the country were evaluated. The research was carried out by the GC/MS method, after an appropriate extraction procedure. The migration dynamics and

the sorption processes of phthalates on natural sorbents: activated carbon, bentonite, diatomaceous earth, silica gel, as well as on synthetic sorbents under the action of biological, physicochemical and physical factors were evaluated.

Rezumat

Utilizarea ftalaților în materiale susceptibile de a intra în contact cu alimentele și băuturile este reglementată în UE (RE N° 10/2011 CE din 14 ianuarie 2011). Aceste reglementări acordă o atenție deosebită anumitor ftalați clasificați drept toxici pentru reproducere și prevăd interzicerea lor totală de la 1 ianuarie 2015. Cu toate acestea, contaminarea lanțului alimentar este posibilă și prin reziduuri din mediu. Din păcate, există foarte puține cercetări pe această temă în regiunea Europei de Est. În capitolul dat au fost evaluate nivelurile anumitor ftalați în probele de apă din surse, precum și în soluri din diferite regiuni ale țării. Cercetarea a fost efectuată prin metoda GC/MS, după o procedură de extracție adecvată. A fost evaluată dinamica migrației și procesele de sorbție a ftalaților pe sorbenți naturali: cărbune activ, bentonită, pământ de diatomee, silicagel, precum și pe sorbenți sintetici sub acțiunea factorilor biologici, fizico-chimici și fizici.

Introduction

Aujourd'hui les gens de la société industrialisés peuvent difficilement s'imaginer leur vie sans des appareils ménagers, des systèmes de communication, d'emballage pratique en plastique, parfum et cosmétiques. La plupart de ceux-ci et de nombreux autres produits chimiques ont des propriétés telles que la résistance, la ductilité, la durabilité, incombustibilité en raison d'un certain nombre de produits chimiques organiques synthétiques. Les phtalates sont parmi cette série. Les phtalates (esters d'acide phtalique) sont inclus dans les compositions de presque tous les types de matières plastiques, les peintures et vernis afin de l'imprimer l'élasticité et la résistance [1-3]. Au parfum et cosmétiques phtalates agissent principalement comme solvants et fixateurs de saveur.

La production annuelle de phtalates a été estimé par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à environ 8 millions de tonnes (données par rapport à 1992) [4], et 5 milliards de tonnes (tab. 1) [4].

Tab.1.

Production et consommation annuelle des phtalates dans les pays de l'UE

Phthalate	*Abreviation*	*Production annuelle*	*Consommation annuelle*
Dimethylphthalate	DMP	-	10 000-20 000 [5]
Diethylphthalate	DEP	-	10 000-20 000 [5]
Dibutylphthalate	DBP	26 000 [1]	18 000 [1]
Benzylbutylphthalate	BBP	45 000 [2]	19 500 [4]
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP	595 000 [3]	476 000 [3]

[1] : EU RA DBP 2004; [2]: EU RA BBP 2004; [3]: EU RA DEHP 2001; [4]: EU RA BBP 2007; [5] : Harris et al., 1997

Environ 95% des phtalates sont destiné pour la production de matériaux polymères, dans certains de ceux-ci le taux des phtalates atteint 50% en poids du polymère.

Le niveau de toxicité des phtalates varient selon le type de composé considéré. Le DEHP et DBP possèdent un potentiel de toxicité plus élevé que celui des autres phtalates.

Les êtres humains sont toujours entourés par des matériaux contenant des phtalates, tels que le linoléum, l'isolation des fils, des tuyaux, des boîtiers en plastique des appareils électroménagers, des jouets, des vernis et des peintures. Certains chercheurs suggèrent que, dans la plupart des cas l'influence des phtalates sur l'être humaine est inférieure à la dose journalière tolérable (DJT) [2,5]. Mais il est difficile de déterminer avec précision la dose d'exposition. Selon aux études internationales réalisées par le Centre pour l'évaluation des risques pour la reproduction humaine [6], la dose d'exposition est située dans les fourchettes suivantes (tab. 2). Les femmes et les enfants sont les plus sensibles aux phtalates.

Tab.2.

Dose quotidienne des phtalates sur les différentes catégories de la population [6]

Dose quotidienne	*Categories, age*				
	enfants 0-1	*enfants 1- 3*	*enfants 4- 10*	*femmes 18- 20*	*hommes 18- 80*
μg /kg PC[2]	55- 380	20- 183	5- 54	8- 124	8- 92

[2] *-PC- poids corporel*

Les molécules de phtalates ne sont pas des éléments de structure des chaînes de polymère et donc pourraient facilement se démarquer dans l'environnement, pénétrant dans le corps humain à travers la nourriture, la peau ou par l'inhalation. Les phtalates s'accumulent dans le corps humain, ce qui affecte négativement les hormones, le foie et les reins, peuvent provoquer des allergies, de l'asthme et le cancer, les troubles du développement neurologique et diverses anomalies dans le développement des enfants [7-11]. Parmi les effets atypiques, une irritation des muqueuses et une dépression du système nerveux central ont été décrits chez les mammifères. L'exposition aux DEHP et DnBP a été associée à une augmentation de l'incidence de carcinome hépatocellulaire chez les Rongeurs. Des perturbations du développement de l'appareil reproducteur mâle (anomalies de certains paramètres de développement postnatal à régulation androgénique) mettent en évidence un effet anti-androgène du DnBP dû à une diminution de la production de testostérone par le fœtus.

Les phtalates sont dispersés dans la masse du produit et sont donc relativement diffusibles dans l'environnement. Leur dispersion peut survenir à différents stades : fabrication, transport, utilisation et enfin, lors de la dégradation et/ou du recyclage des produits finis. A partir des différentes sources d'émission (domestiques et industriels), les phtalates sont susceptibles d'être transférés vers l'atmosphère, le sol, les eaux de surface [12,13].

L'embargo des vins moldaves, imposé par la Russie en 2010 a été motivé par la contamination des vins en residus des phtalates. Il c'est averé necessaire de trouver les sources de contamination des produits vitivinicoles moldaves afin de remédier la situation. Alors une étude visant le taux des résidus phtalates dans les sources de l'eau potable et destinée à des fins industrielles, dans les sols et vegetaux provenant des différentes regions vitivinicoles de Moldavie a été mise en place. La migration des phtalates des matériaux polymères, en tant que facteur de contamination de la chaine alimentaire et environnement dans des systemes modèles a été évaluée.

Ensuite, les processus de sorption des phtalates sur les sorbants naturels: charbon activé, bentonite, terre diatomées; silicagel, ainsi que des résines synthétiques ont été étudiés. Le mécanisme de l'interaction des cultures microbiennes avec les phtalates a été examiné.

Matériel et méthodes

Les objets d'étude étaient des échantillons d'origine naturelle, tels que l'eau de source, sols, raisins, ainsi que de synthèse – matières plastiques, caoutchouc, peintures, des amorces, etc. La partie expérimentale a été effectuée en utilisant des solutions modèle, en plus des échantillons réels.

Le dosage des phtalates a été réalisé par la methode GC/MS, en utilisant le systeme GCMS-QP2010S avec les caractéristiques analytiques suivantes : gamme de masse m/z de 1,5 à 900; méthode d'ionisation: impact électronique; sensibilité: mode SCAN: 1pg octoflornaphtaline (S/N) = 30/1 ; sur une colonne capillaire (Restek) avec une phase stationnaire liquide de 5% à 95% de diméthylpolysiloxane phényle (5ms). Le dosage de l'acide *o*-phtalique par électrophorèse capillaire avec détection spectrophotométrique a été réalisé par l'instrument CAPEL-105M, d'après la méthodologie approuvée [13].

L'extraction de l'analyte de matrice de l'échantillon a été effectuée en utilisant le multi-agitateur orbital Biosan PSU-20i. Le chloroforme a été utilisé comme agent d'extraction. La quantification des composés a été réalisée par le biais d'une courbe de calibration. Toutes les analyses sont réalisées en duplicates, le résultat étant obtenu en faisant la moyenne des deux analyses.

Analyse des sources naturelles d'alimentation en eau et des sols

Évaluation analytique des résidus des phtalates dans les ressources en eau à des fins industrielles a été realisé pour 9 entreprises de l'industrie alimentaire remplacées à Chisinau, Ialoveni, Taraclia, Cantemir, Straseni, Stefan Voda et Orhei. Toutes les données récues par des eaux de sourses témoignent que le taux de résidus des phthalates sont en dessous du niveau de limite de détection (LD=0005 ppm). Mais dans les échantillons issus des mêmes sourses, après les étapes de traitement d'eau, la teneur totale de dibutyle phthalate (DBP) et bis (2-éthylhexyle) phthalate (DEHP) varie dans l'intervalle de <0,005 - 0.030ppm. Ce fait suggère, que lors de traitement de l'eau il y a une contamination en phtalates, due au contact avec les divers plastiques, caoutchouc, matériels de remplissage, etc [14].

Le sol est l'un des principaux médias d'accumulation de phtalates. La migration de ces substances est influencée par de nombreux facteurs: les propriétés du sol, les types et le nombre de micro-organismes, la teneur en matière organique, etc. Les données obtenues pour les sols agricoles de la région centrale de Moldavie (tab.3.) confirment la présence de contamination de sols en phtalates.

Tab. 3.

Taux de phtalates dans 5 échantillons de sols agricoles de Moldavie

Phtalate[1]	*Echantillon/ taux de phtalates, mg/kg*				
	S1	*S2*	*S3*	*S4*	*S5*
DMP	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
DEP	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
DBP	0.115	0.080	0.236	0.279	0.247
BBP	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
DEHP	< 0.01	< 0.01	0.925	0.913	< 0.01
DOP	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01

[1] *LOQ - 0.01mg/dm*^{3}

Le contenu de DBP dans le sol (terres agricoles et vignoble) est de l'ordre de 0,080-0.279 ppm, tandis que pour le DEHP dans certains cas on atteint 0.925 ppm. Surprenant, mais le taux de résidus de phthalates dans les échantillons de sols et eaux de sources provenant de la ville de Chisinau a été toujours en dessous du niveau de LD.

Tenant compte du processus actif de biodégradation des molécules de phtalates par des bactéries du sol [12], on pourrait supposer que les principales sources de pollution en phtalates de l'environnement de République de Moldova sont les traitements associés aux travaux agricoles. Il serait souhaitable que les agriculteurs procèdent à une évaluation de leurs conditions de risque pour mettre en place des solutions de prévention de la pollution.

L'analyse du degré de contamination des matières premières végétales

Les échantillons de raisin ont été étudiés lors de la récolte [15]. L'information sur le contenu de DBP et le DEHP dans les raisins est présenté dans le tableau 4.

Pendant l'expérience, on a constaté que la contamination en phtalates a lieu notamment à la surface de fruit plutôt que dans le volume. Lavage a l'éthanol (~ 96% vol.) de la surface permet de supprimer jusqu'au 89-100% de phtalates par rapport à l'extraction d'un mélange de baies sans lavage.

Tab.4

Degré de contamination du raisin en résidus des phtalates

№	*Lieu de prélèvement*	*Coordonnees geographiques*		*DBP, mg/kg*	*DEHP, mg/kg*
1	Vignoble, Straseni	47°07'23.27"	28°43'58.98"	0.010	0.045
2	Vignoble, Romanesti	47°14'4.16"	28°43'7.26"	0.011	0.010
3	Vignoble, Cimislia	46°32'53.57"	28°37'11.13"	<0.007	0.023

4	Vignoble, Calarasi	47°19'34.72”	28°23'58.72"	0.008	0.025
5	Vignoble, Cahul	45°55'14.98”	28°13'22.73"	<0.007	0.015

Les principaux contaminants dans le groupe des phtalates sont DEHP et DBP. Autres phtalates homologues ont été détectés, même en quantités infimes.

Étude de la migration des phtalates des matériaux polymères, en tant que facteur de contamination dans la chaine alimentaire et environnement

Pendant la période 2010-2020 ont été examiné plus de 4.000 échantillons des produits alimentaires (boissons) au sujet de la contamination en phtalates. Les résultats statistiques obtenus suggèrent, que la migration des phtalates des matériaux d’emballage est directement ou indirectement dépendante des paramètres physico-chimiques, tels que polarité des solutions, température, duree de contact, etc.

Une étude visant la migration des phtalates des matériaux polymères dans les solutions modèle a été realisée, afin de mettre en évidence le rôle de la contamination en phtalates via chaine alimentaire (tab. 5).

Les résultats obtenus montrent, que la principale source de contamination des liquides avec phtalates présente des revêtements polymères, PVC et objets en caoutchouc qui conservent la capacité de libérer des phtalates même après une longue période d'utilisation. Il est évident que la vitesse de diffusion de phtalates des revêtements de polymère décroît avec la durée d'utilisation.

Tab. 5

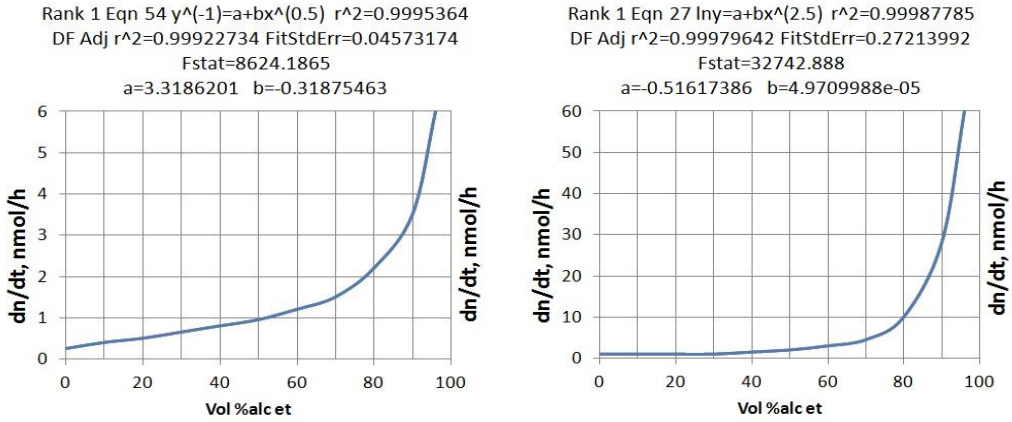
*Vitesse de migration de phtalates à partir de matières plastiques dans les solutions modèles**

Vitesse de migration	*Revêtement polymère*	*Articles en PVC (tuyaux, etc.)*	*Articles en caoutchouc*
mg DBP/kg polymere/ jour	Revêtement fraîche 339 - 867,4 Revêtement a passé un an en contact avec le liquide 61,2 - 65,7 Revêtement a passé trois ans en contact avec le liquide 33,2 - 35,1 Revêtement a passé > 5 ans en contact avec le liquide; 0,7 - 6,9	Non utilisé 132-158 Utilisé 33,5 – 52,4	Non utilisé 289 - 506 Utilisé 31,5 -39,6

- *solution modele éthanol/eau (15% vol.) ; 20-22 ºC;*
- *ratio polimère : solution = 1:100.*

Afin de mettre en évidence l’influence de la nature du milieu d’extraction et de la temperature sur la cinétique de migration des phtalates, une étude avec les solutions modèles à une teneur en éthanol de 0 ; 15,0 ; 35,0 ; 50,0 ; 75,0 et 96,4 vol. % a été réalisée. Le choix du milieu d’extraction a été fait en conformité avec le Règlement sur les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires (HG no. 278), qui recommande l’utilisation des solutions éthanol/eau en tant que stimulants alimentaires pour des matériaux et objets en

plastique [16]. Les données obtenues à partir de 7 heures de contact polimère-solution ont servi pour les calculs (fig. 1).



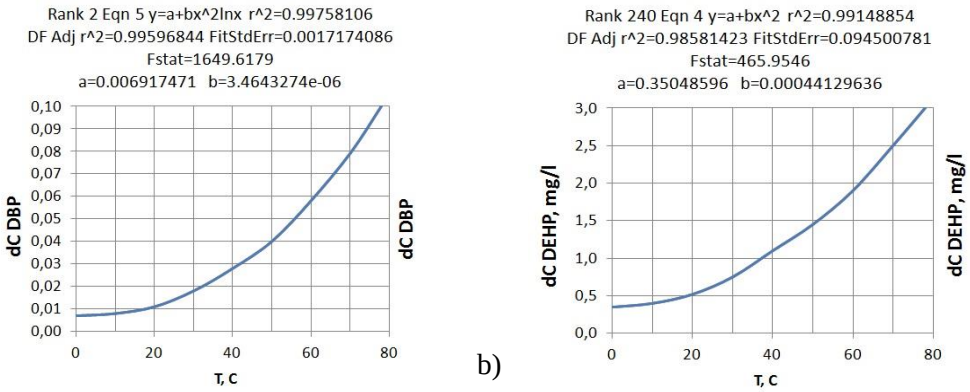
a) b)

Figure 1. La dépendance de la vitesse de migration de DBP(a) et DEHP (b) à partir du PVC de la teneur en alcool dans une solution modèle

On constate, que le taux de migration de DBP et DEHP se trouve dans une dépendance non linéaire de la concentration de l'alcool. Ce fait dénote, que plus la polarité d'un aliment est élevée, plus la migration des phtalates est accélerée. A titre d'exemple, une solution de l'éthanol de 50% vol. est recommandée comme solution modele pour le lait et ses dérivés, ainsi que pour les produits carnés, les boissons spiritueux, etc.

Pour déterminer l'influence du facteur température, la migration de DBP et DEHP de l'échantillon de PVC dans une solution modèle d'éthanol (50% vol.) a été examinée (figure 2).

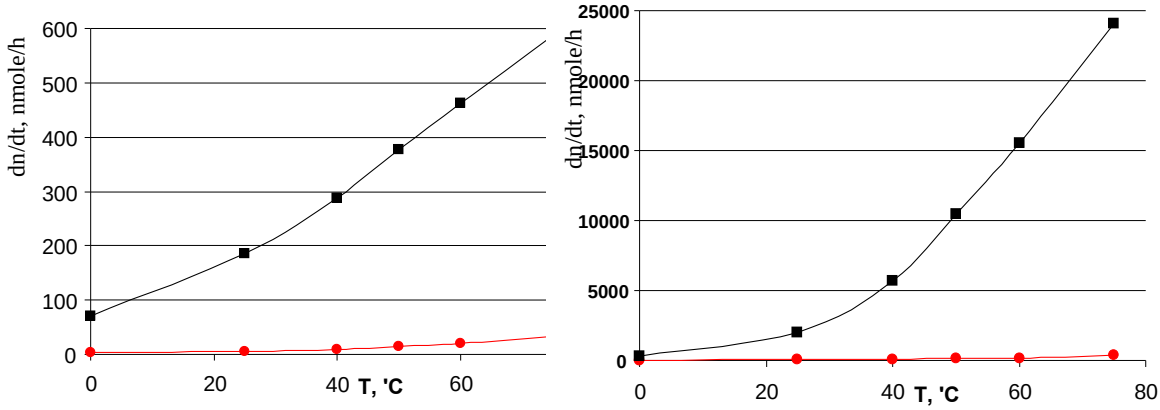
La température augmente exponentiellement la vitesse de migration des phtalates. On pourrait éstimer, que lors de chauffage de l'eau potable et aliments mises en contact avec le PVC (traitement de l'eau, etc), une contamination importante en phtalates pourrait avoir lieu.



a) b)

Figure 2. Influence de la température sur la vitesse de migration de DBP (a) et DEHP (b) à partir du PVC dans une solution modèle de l'éthanol (50% vol.)

L'absence de linéarité de la variation de la vitesse de migration des phtalates à partir de polymères à des températures différentes est due à la fois à l'augmentation de la solubilité de phtalate, et a la croissance de sa mobilité dans la structure supramoléculaire de polymère. En outre, il est à noter que le taux d'extraction de DBP et DEHP des polymères considérés sous l'action du traitement par ultrasons augmente de 2,5-6 fois. Cet effet est probablement dû à l'augmentation de la mobilité de l'agent plastifiant dans le polymère ce qui assure une migration plus vigoureuse a l'interface (figure 3).



a) b)

Figure 3. Influence du traitement par ultrasons et de la température sur la vitesse de migration de DBP à partir du PVC (a) et caoutchouc (b) dans une solution modèle de l'éthanol (50% vol.)

Phtalates dans les matériaux utilisés en l'industrie du vin

Les études de la migration de phtalates dans les produits de l'industrie du vin ont visé l'évaluation des matériaux d'origine naturelle ou synthétique, directement employé dans la production, la transformation, le stockage (vieillissement) et l'emballage du produit final.

Dans le tableau 6 sont présentés les résultats d'enquête de la migration de phtalates en milieu modèle pendant 24 heures à la température ambiante, dans des conditions statiques.

On a constaté, que pour les DMP et DEP les cas de migration à partir des matériaux de contact sont assez rares, tandis que pour les DBP et DEHP, c'est omniprésent. A l'exception de gélatine et perlite, tous les adjuvants impliqués dans l'industrie vinicole présentent des risques plus ou moins importants de contamination du produits [17-20].

Tab. 6.

*La migration des phtalates des matériaux en contact avec le vin**

no	*titre*	*DMP, ppm*	*DEP, ppm*	*DBP, ppm*	*DEHP, ppm*
1	peindre	<LD*	<LD	0 - 867,4	0 – 55,7
2	doublure	<LD	<LD	0 - 94,6	0 – 34,44
3	émail	<LD	<LD	0 - 29,5	0 – 11,589

4	vernis	<LD	<LD	63,7	13,15
5	durcisseur	<LD	<LD	33,2	<LD
6	tuyaux	<LD	<LD	0 - 170,0	0 – 2478,5
7	Filtre feuilles	<LD	0 – 0,020	0,068 – 0,406	0,025 – 0,241
8	perlite	<LD	<LD	<LD	<LD
9	additifs pour levure	<LD	<LD	0 – 0,019	0 – 1,016
10	bentonite	<LD	<LD	0,023	<LD
11	gélatine	<LD	<LD	<LD	<LD
12	terre d'infusoires	0 - 0,082	0 - 0,104	0.05 - 4,204	0 - 0,067

** - Solution modèle (12% vol. éthanol, pH=3), durée de contact – 24 h.*

***-Notation (<LD) indique l'absence d'un phtalate dans un échantillon ou contenu au-dessous de la limite de détection de la méthode d'analyse.*

Il s'avère donc très important de gestioner ces risques, en considérant la durée de contact, les conditions de production, etc.

Le degré de contamination en phtalates des produits de industrie du vin

Le suivi des produits de l'industrie du vin à partir de 2010 offre un degré élevé de certitude sur de sujet de contamination des vins en résidus phtalates. Les données statistiques obtenues sont bien corrélées avec les relations établies visant l'influence de la composition de la solution chimique, la température et le taux de migration de phtalate. Dans les tab. 7-10 sont présentées les données statistiques visant le taux de contamination des produits vitivinicoles en résidus phtalates.

La présence de DMP dans les produits vitivinicoles est assez rarement détectée (tab. 7).

En même temps, les valeurs maximales de concentration sont faibles. C'est la même chose pour le DEP (tab. 8).

Tab. 7.

Delais de contamination en DMP des produits vitivinicoles

intervalles conc. / *produits*	*Delais de contamination en DMP*		
	<0.01 mg/dm^3	*0.01-0.30 mg/dm^3*	*>0.30 mg/dm^3*
moûts de raisins	**85.2%**	**14.8%** (max 0.048 mg/dm^3)	**0%**
vin matière première	**100%**	**0%**	**0%**
vin	**99.8%**	**0.2%** (max 0.01 mg/dm^3)	**0%**
Divin (brandy)	**99.7%**	**0.3%** (max 0.03 mg/dm^3)	**0%**
distillat de vin	**97.0%**	**4.0%**	**3.0%**

Tab. 8.

Delais de contamination en DEP des produits vitivinicoles

intervalles conc. / *produits*	*Delais de contamination en DEP*		
	*<0.01 mg/dm^3 **	*0.01-0.30 mg/dm^3 ***	*>0.30 mg/dm^3*
moûts de raisins	**100%**	**0%**	**0%**

vin matière première	**100%**	**0%**	**0%**
vin	**99.9%**	**0.1%** (max 0.01 mg/dm^3)	**0%**
Divin (brandy)	**96.2%**	**3.8%** (max 0.11 mg/dm^3)	**0%**
distillate de vin	**97.0%**	**3.0%** (max 0.03 mg/dm^3)	**0%**

Pour le DBP, même si dans le moûts de raisins et vin matière première (vin jeune) le taux des échantillons contaminés ne dépasse 13% (concentration en dessout de LMA), dans les vins on constate un haute présence (74,5% des echantillons, y inclu 3.9% d'échantillons avec un taux qui dépasse LMA) (tab. 9). La contamination de brandy et distillat de vin est presque quasi-totale.

Tab. 9.

Delais de contamination en DBP des produits vitivinicoles

intervalles conc. / produits	*Delais de contamination en DBP**			
	<0.01 mg/dm^3	*0.01-0.20 mg/dm^3*	*0.20-0.30 mg/dm^3*	*>0.30 mg/dm^3*
moûts de raisins	**83.8%**	**13.5%**	**0%**	**2.7%** (max 0.33 mg/dm^3)
vin matière première	**87.1%**	**12.9%** (max 0.16 mg/dm^3)	**0%**	**0%**
vin	**25.5%**	**67.9%**	**2.7%**	**3.9%** (max 1.21 mg/dm^3)
Divin (brandy)	**0.8%**	**28.7%**	**19.3%**	**51.2%** (max 3.47 mg/dm^3)
distillat de vin	**0%**	**29.6%**	**26.6%**	**43.8%** (max 3.71 mg/dm^3)

** - limite de migration admissible (LMA) - 0.30 mg/dm^3*

La contamination des produits vitivinicoles en DEHP est considérable pour le brandy et distillat de vin (100%, pour le dernier) (tab. 10). Pour les vins, même si le taux d'échantillons contaminés constitue environ 22%, les concentrations ne sont pas élevées, étant en dessout de la LMA.

Tab. 10.

Delais de contamination en DEHP des produits vitivinicoles

intervalles conc. / produits	Delais de contamination en DEHP*		
	<0.01 mg/dm^3 *	0.01-0.30 mg/dm^3 *	>0.30 mg/dm^3
moûts de raisins	**85.2%**	**14.8%** (max 0.048 mg/dm^3)	**0%**

vin matière première	**94.2%**	**5.8%** (max 0.016 mg/dm^3)	**0%**
vin	**77.4%**	**21.5%**	**1.1%** (max 1.279 mg/dm^3)
Divin (brandy)	**2.4%**	**4.2%**	**93.4%** (max 4.906 mg/dm^3)
distillat de vin	**0%**	**0%**	**100%** (max 5.23 mg/dm^3)

** - limite de migration admissible (LMA) - 1.50 mg/dm^3*

Développement d'une procédures integrée d'évaluation du taux de résidus phtalates

L'incohérence dans les normes d'hygiène sur les phtalates, ainsi que la tendance à dégradation par des facteurs physique, chimique et biologiques dans la direction de la formation de métabolites plus toxiques (dont l'acide phtalique), rendent difficile l'analyse de la pollution en phtalates de l'environnement. Afin d'éliminer ces incohérences, une approche unifiée pour l'évaluation analytique des phtalates a été proposée.

La procédure d'analyse consiste en l'hydrolyse des phtalates dans l'échantillon (eau, sol, matiêre plastique) et la détermination quantitative de l'acide o-phtalique par électrophorèse capillaire avec détection spectrophotométrique. Selon la teneur en l'acide o-phtalique on pourrait estimer la quantité des esters d'acide o-phtalique et de ses métabolites dans la solution, y compris l'acide lui-même. Ainsi, la « charge globale en phtalates » permettra, dans une première approche d'apprécier le niveau de contamination, surtout pour les matrices environnementaux et technogènes.

Par voie empirique a été établie la quantité de l'alcali (NaOH), nécessaire pour la neutralisation et l'estérification des échantillons – 12.5 mmoles NaOH (0,5g/100cm^3). L'hydrolyse a été effectuée par chauffage sur une bain d'eau à 90-95º C (sans faire bouillir) durant 30 min. Après refroidissement à température ambiante, la solution est neutralisée avec de l'acide acétique à 50% jusqu'à pH = 7,0. L'intégralité de saponification d'esters d'acide o-phtalique dans le hydrolysat a été testé par l'analyse GC/MS (figure 4)

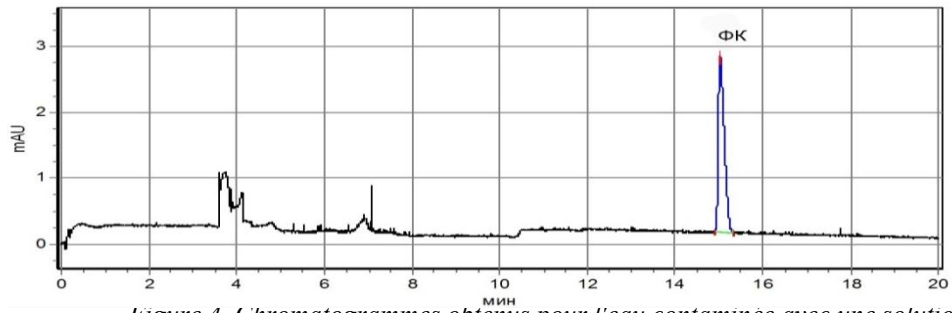


Figure 4. Chromatogrammes obtenus pour l'eau contaminée avec une solution alcoolique contenant 1,082 mg / dm^3 de DMP, 1,075 mg / dm^3 DEP, 1,112 mg / dm^3 DBP ; 1,157 mg / dm^3 DEHP, 1,133 mg / dm^3 DOP et 1,140 mg / dm^3 DPD. a) la solution de départ, b) la solution neutralisée est soumise à un processus d'hydrolyse

Ensuite, le taux de l'acide o-phtalique est detérminé par électrophorèse capillaire avec détection spectrophotométrique (figure 5).

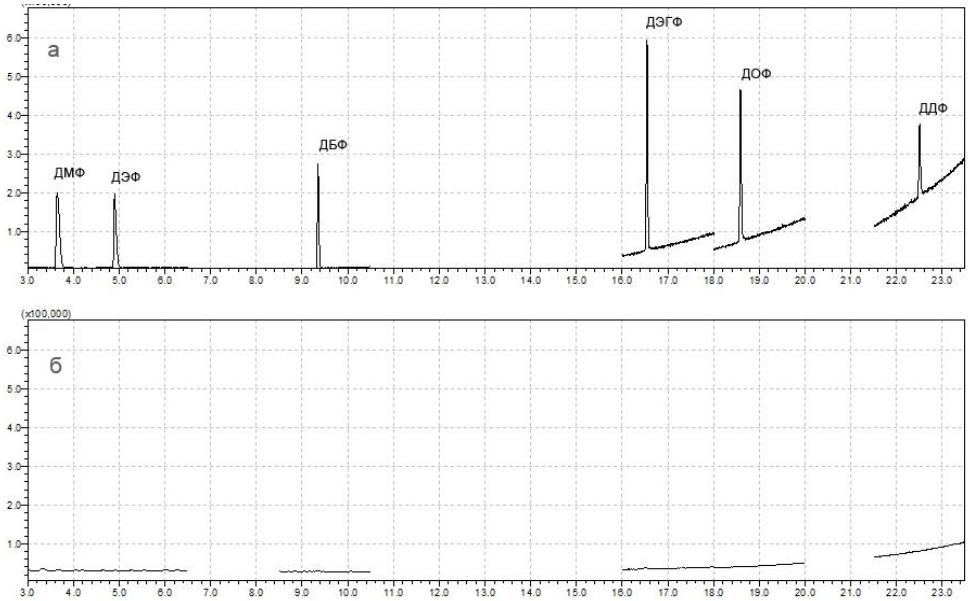


Figure 5. Electrophoregramme de la solution neutralisée est soumise au processus d'hydrolyse

Les paramètres caractéristiques de l'approche proposé sont présentés dans le tableau 11.

Selon la teneur en l'acide *o*-phtalique on pourrait estimer la quantité des esters d'acide o-phtalique et de ses métabolites dans la solution, y compris l'acide lui-même. Ainsi, la « charge globale en phtalates » permettra, dans une première approche d'apprécier le niveau de contamination, surtout pour les matrices environnementaux et technogènes.

Tab. 11.

Caractéristiques des paramètres et critères de validation de l'approche analytique de dosage de de l'acide o-phtalique dans les echantillons soumis au processus d'hydrolyse

Propriété	**Valeur**
Plage de linéarité	de 0.1 à 5.0 mg / dm^3
Récupération	68-82%
Répétabilité: RSD_r	8%
Répétabilité (interlaboratoires): RSD_L	15%
Reproductibilité: RSD_R	18%
Limite de répétabilité: r	0.2X
Limite de reproductibilité: R	0.4X
Limite de détection: LD	0.02
Limite de quantification: LQ	0.07

Étude de la dynamique de phtalates sous l'action de facteurs biologiques, physico-chimiques et physiques

Les processus de sorption des phtalates sur les sorbants naturels: charbon activé, bentonite, terre diatomées, silicagel, ainsi que sur les sorbents synthétiques - RELITE RAM 1, RELITE SP 411, FIBAN K 1, ont été evalués. La capacité de sorbants a été déterminée individuellement pour chaque phtalates, dans la solution contenant un seul phtalate.

La capacité de sorption d'adsorbants échangeurs d'ions et présentés dans le tableau 12, exprimée en millimoles de phtalate par gramme de sorbant. Ces valeurs sont les valeurs limite de l'adsorption estimées - Γ_∞ .

Tableau 12.

Valeurs de l'adsorption maximale des sorbents étudiés (Γ_∞, mmol / g).

Sorbent	DMP	DEP	DBP	DEHP	DOP	DDP
charbon activé	3,65	3,59	3,70	3,81	3,80	3.66
bentonite	$1.2\cdot10^{-2}$	$9.5\cdot10^{-3}$	$3.3\cdot10^{-2}$	$7.2\cdot10^{-3}$	$4.3\cdot10^{-3}$	$1.7\cdot10^{-3}$
terre d'infusoires	$8.8\cdot10^{-4}$	$5.9\cdot10^{-4}$	$9.0\cdot10^{-4}$	$8.9\cdot10^{-4}$	$9.0\cdot10^{-4}$	$6.8\cdot10^{-4}$
gel de silice	$3.2\cdot10^{-2}$	$2.7\cdot10^{-2}$	$2.5\cdot10^{-2}$	$2.1\cdot10^{-2}$	$2.0\cdot10^{-2}$	$2.6\cdot10^{-2}$
Fiban K-1	0.57	0.61	0.67	0.69	0.67	0.67
RELITE RAM 1	0.69	0.74	0.71	0.76	0.77	0.73
RELITE SP 411	3.39	3.58	3.33	3.30	3.21	3.39

En fonction de la polarité de matrice, le charbon activé permet de reduire le taux des phtalates par environ 30% - 85% . L'adsorbant synthétique SP411 a montré des résultats similaires aux données obtenues sur le charbon activé. Pour une matrice complexe des échantillons réels, le taux des phtalates a été réduit de 15 à 85% . La bentonite, terre diatomées, silicagel, ainsi que FIBAN K 1 (cationite) ont montré une très faible activité dans le modèle et l'absence de telle sur les échantillons réels.

Le principe de l'interaction des cultures microbiennes avec les phtalates pendant la fermentation a été etabli. Comme cultures expérimentales les levures suivantes ont été étudiées: *Saccharomyces cerevisiae, Saccharomyces uvarum* et *Hanseniaspora uvarum* (sauvage) .

Les moûts de raisins stérilisés et contaminés par les phtalates dans la présence des cultures expérimentales ci-dessus ont été soumis à un processus de fermentation. A la fin du procédé, le niveau de contamination dans le produit fermenté a été comparé avec le taux initial (défini comme 100%). Une présentation graphique est sur la fig. 6.

Une diminution du taux des phtalates a été détectée dans le lysat cellulaire (14% environ). La diminution la plus importante a été enrégistrée pour les levures *Saccharomyces cerevisiae*.

Afin de déterminer l'interaction des levures avec les molécules phtalate (adsorption sur la surface ou dans la masse des cellules), une série d'expériences a été réalisée avec des cellules vivantes et mortes de *Saccharomyces cerevisiae,* notamment pour le DBP.

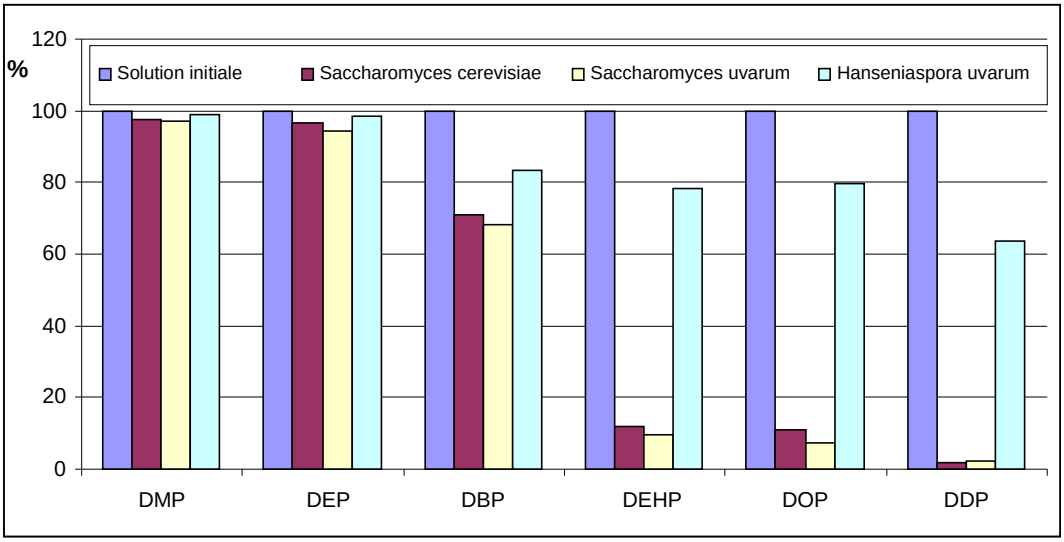


Figure 6. Diminution du taux de phtalates dans dans le processus de fermentation

Le processus d'adsorption de DBP a été étudiée pour les cellules vivantes et mortes dans des conditions similaires. Il est démontré que l'absorption du DBP sur les cellules mortes de *Saccharomyces cerevisiae* est plus faible par 5-13%, respectivement, par comparaison avec des cellules vivantes (tableau 13).

Tableau 13.

*Interaction des levures Saccharomyces cerevisiae avec les molécules de phtalates (exemple – DBP)**

Système	Concentration DBP dans une série de solutions mg/dm^3						Γ_{∞}, mmol / g
solution initiale	0.57	1.13	2.26	5.65	8.48	11.3	-
Interaction avec levures *Saccharomyces cerevisiae*							
Vivantes (120 h)	-0.02	-0.06	-0.11	-0.33	-0.44	-0.61	26.7
Mortes (120 h)	-0.09	-0.11	-0.16	-0.61	-0.79	-1.02	9.5

** - Support: solution aqueuse de saccharose de 1% (100 ml) + 0,5 g de saccharose / 100 ml après chaque 24h. Poids de levure: 1g (poids sec); t - 20° C, τ = 120 heures. NaN_3 - pour la stérilisation.*

Compte tenu des données expérimentales, on peut supposer que le mécanisme de l'nteraction des molécules des phtalates avecles cellules vivantes est identique au mécanisme obsérvé dans le cas des cellules mortes. Il s'ensuit que les molécules des phtalates sont immobilisées sur la paroi cellulaire plutôt que dans le volume de la cellule. Le cycle biochimique des celules n'est pas affecté de manière significative par le procédé d'adsorption de phtalate sur la paroi cellulaire. On en conclut que le

processus de sorption des phtalates a lieu dans la couche de mannoproteines de la surface des parois cellulaires.

Conclusions

L'évaluation analytique des résidus des phtalates dans les ressources en eau à des fins industrielles, sols et matières premières végétales a montré que la pollution existe, surtout dans les cas des terrains agricoles. Lors du traitement de l'eau potable il y a une contamination en phtalates, due au contact avec les divers plastiques, caoutchouc, materiels de remplissage, etc. Les principaux contaminants dans le groupe des phtalates sont DEHP et DBP. Dans le cas de matières premières végétales la contamination en phtalates se produit préponderement à la surface des fruits plutôt que dans le volume. Ce fait témoigne, que la contamination pourrait être associés aux travaux agricoles et/ou à la pollution atmosphèrique (précipitations).

Les études visant detérmination de la vitesse de migration des phtalates des revêtements polymères, PVC et objets en caoutchouc dans les solutions modèles simulants les milieux alimentaires ont prouvées qu'ils conservent la capacité de libérer des phtalates même après une longue période d'utilisation. Le taux de migration de phtalates à partir de matériaux en plastique depende de la composition chimique du milieu d'extraction. Les milieux a haute polarités sont les plus contaminés, surtout quand le facteur thérmique intervient.

Pour estimer le niveau de contamination de l'environnement et/ou potentiol de pollution par divers matériaux technogènes, une approche analytique visant la détermination de la « charge globale en phtalates » a été proposée. Les caractéristiques des paramètres analytiques de l'approche ci-dessus: gamme de linéarité - 0.1 - 5,0 mg / dm^3; degré de récupération - 68-82%; répétabilité (RSDr) - 8%; répétabilité (RSDL) - 15%; reproductibilité: RSDR - 18%; limite de répétabilité (r) - 0,25 H; limite de reproductibilité (R) - 0,4X; LOD - 0,02 mg / dm^3; LQ - 0,07 mg / dm^3.

Les processus de sorption des phtalates sur les sorbants naturels: charbon activé, bentonite, terre diatomées, silicagel, ainsi que sur les sorbents synthétiques - RELITE RAM 1, RELITE SP 411, FIBAN K 1, ont été evalués. En fonction de la polarité de matrice, le charbon activé permet de reduire le taux des phtalates par environ 30% - 85% . L'adsorbant synthétique SP411 a montré des résultats similaires aux données obtenues sur le charbon activé. Pour une matrice complexe des échantillons réels, le taux des phtalates a été réduit de 15% à 85% . La bentonite, terre diatomées, silicagel, ainsi que FIBAN K 1 (cationite) ont montré une très faible activité dans le modèle et l'absence de telle sur les échantillons réels.

Le principe de l'interaction des cultures microbiennes avec les phtalates pendant la fermentation a été etabli. Une diminution du taux des phtalates a été détectée dans le lysat cellulaire (14% environ). La sorption de cellules de levure mortes est différent de zéro, et leurs isothermes d'adsorption sont similaires aux isothermes obtenus sur les cellules vivantes. On en conclut que le processus de sorption des phtalates a lieu dans la couche de mannoproteines de la surface des parois cellulaires.

Pendant la période 2010-2020 ont été examiné plus de 4000 échantillons des produits alimentaires (boissons) au sujet de la contamination en phtalates. Les résultats statistiques obtenus suggèrent une tendance générale de diminution des valeurs moyennes de la concentration de résidus phtalates d'environ 50% sur les 4 ans de suivi. Dans le cas de vins, les valeurs moyennes pour les résidus de DBP ont diminué d'environ 25% et de ~ 40% pour le DEHP.

Bibliographie

1. Vikelsoe, J. et al. Phthalates and Nonylphenols in Soil. A Field Study of Different Soil Profiles. National Environmental Research Institute, Denmark. Technical Report No. 268. 1999, 128pp.
2. Feng Zeng et al. Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. Environmental Pollution, Vol 156, 2, p 425–434.
3. WHO 1992: Diethylhexyl phthalate, Environmental Health Criteria 131.
4. Phthalates and Their Alternatives:Health and Environmental Concerns. University of Massachusetts Lowell. 2011, 4.
5. Colin D. Cartwright, Sarah A. Owen, Ian P. Thompson, Richard G. Burns. Biodegradation of diethyl phthalate in soil by a novel pathway. FEMS Microbiology Letters 186 (2000) 27-34.
6. CEHRH. Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction. NTPCERHR expert panel
7. CE JRC Institut of health and Consumer protection Toxicology and chemical substance. Phthalates Risk assessment report – 2008.
8. CSTEE. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment. Opinion on the results of a second risk assessment of phthalates in human health part. Brussels: European Commission; 2004.
9. CE : The Scientific Committee on Medicinal Products and Medical Devices : Opinion on Medical Devices Containing DEHP Plasticised PVC
10. EU RA DBP 2004
11. Communication 2006/C 90/04 du 13 avril 2006 de la commission européenne.
12. Barnabé S, Beauchesne I, Cooper DG, Nicell JA. Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. Water Res 2008, 42: 153- 162.
13. Komarova N.V., Kamentsev Ya.S. A practical guide to using the "DROP" capillary electrophoresis systems. SPB .: LLC "Veda", 2006. – pp. 212 [in Russian].
14. Montuori P, Jover E, Morgantini M, Bayona JM, Triassi M. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles.Food Addit, Contam. Part. a 2007, 25: 511 - 518.

15. Sturza Rodica, Lazacovici Dmitri. Etude de la contamination en phtalates de l'environnement de la République de Moldova. Séminaire international « Création d'emplois et protection de l'environnement en Europe centrale et orientale et en méditerannée », octobre 2014, BECO- Bucarest , p. 147—160.
16. HG nr. 278 din 24.04.2013 pentru aprobarea Regulamentului sanitar privind materialele şi obiectele din plastic destinate să vină în contact cu produsele alimentare. Monitorul Oficial al RM nr.97-103/340 din 03.05.2013.
17. R. Sturza, A. Nejinskii, D.Lozacovici. The analysis of contamination of wine products with phtalates waste. The XXXI-st Romanian Chemistry Conference OLTCHIM: 6-8 october 2010, Râmnicu-Vâlcea: Book of Abstracts, p. 227. ISBN 978-973-750-194-3.
18. Rodica Sturza, Boris Gaină. Innocuité des produits vitivinicoles. Ch.: UTM, 2012.- 226 p.
19. Duca Gheorge, Sturza Rodica, Gaina Boris, Lazakovich Dmitri. MONITORING OF THE PHTHALATE CONTENT LEVELS IN MOLDAVIAN WINE. XXXIV World Congress of Vine and Wine "The Wine Construction". 20-27 June 2011 – Porto-Portugal.
20. Duca G., Sturza R., Lazakovich D. Investigation of Phthalates Contents in Wine and Other Alcoholic Beverages Using Gas-Chromatography with Mass-Spectrometric Detection. 2011 International conference "Geo-ecological monitoring and Risk of Administrative Region", 27 – 29 September 2011, Gegharkunik Marz, Armenia.

STUDIUL PROCESELOR DE TRANSFORMARE A N-NITROZAMINELOR ÎN MEDIUL AMBIANT ŞI PRODUSELE ALIMENTARE

Iurie SUBOTIN
Universitatea Tehnică a Moldovei

Date despre autor

Iurie SUBOTIN, doctor în științe chimice, conferenţiar universitar, decanul facultății Tehnologia Alimentelor, Universitatea Tehnică a Moldovei. Domenii de interese ştiinţifice: protecţia mediului, chimia alimentară, securitatea alimentară. Numărul de publicaţii ştiinţifico-metodice – peste 80.
e-mail: ***iurie.subotin@ftmia.utm.md***
ORCID: **0000-0002-5570-4713**

Introducere

Problema poluării mediului înconjurător în rezultatul activităţii tehnogene a omului a fost o problemă în secolul trecut și își păstrează actualitatea şi în prezent. În rezultatul activităţii antropogene se depistează creşterea conţinutului compușilor azotului în biosferă în rezultatul consumului combustibilului, producţiei industriale, expulzării în atmosferă a oxizilor azotului, amoniacului etc. În special este periculoasă contaminarea cu compuşi cu proprietăţi toxice, cancerigene şi mutagene. Între compuşi de acest tip se evidenţiază N-nitrozaminele (NA) cu proprietăţi cancerigene evidenţiate. În anii 50 ai sec. XX s-a stabilit că N-nitrozdimetilamina cauzează apariţia tumorilor la animale. Ulterior s-a stabilit că aproape 200 de nitrozocompuşi se caracterizează printr-o acţiune cancerigenă [1-3].

N-Nitrozaminele sunt destul de stabile şi capabile să polueze diferite obiecte ale mediului. S-a depistat prezenţa NA în apă, aer, sol, produse industriale şi alimentare, pesticide, medicamente etc., cel mai frecvent depistându-se N-nitrozodimetilamina (NDMA), N-nitrozodietilamina (NDEA), N-nitrozopirolidina (NPir), N-nitrozopiperidina (NPip), mai rar – N-nitrozodipropilamina (NDPA), N-nitrozodibutilamina (NDBA), N-nitrozometiletilamina (NMEA), N-nitrozomorfolina (NMor) etc. [3-6].

O particularitate importantă a NA în comparaţie cu alte clase de compuşi cancerigeni constă în posibilitatea sintezei lor relativ simple în diferite medii în rezultatul reacţiei de nitrozare.

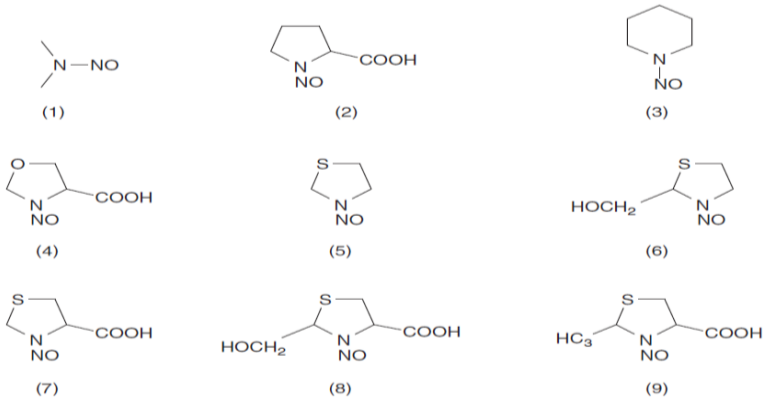


Fig. 1. Structura unor nitrozamine volatile (1–3) şi nevolatile (4–9): (1) N-nitrozodimetilamina, (2) N-nitrozoprolina,(3) N-nitrosopiperidine, (4) N-nitrosooxazolidine-4-carboxylic acid, (5) N-nitrosothiazolidine, (6) N-nitroso-2-(hydroxymethyl)thiazolidine,(7) N-nitrosothiazolidine-4-carboxylic acid, (8) N-nitroso-2-(hydroxymethyl)thiazolidine-4-carboxylic acid, (9) N-nitrosothiazolidine-4-carboxylic acid.

Căile de formare N-nitrozaminelor

Procesul de bază ce duce la formarea NA este nitrozarea diverselor substanţe. În calitate de compuşi nitrozaţi pot fi mono-, di- şi poliaminele, alţi compuşi azotaţi. Cel mai uşor decurge nitrozarea aminelor secundare, terţiare şi a compuşilor care conţin grupe $(CH_3)_2N$- şi $(C_2H_5)_2N$-. Funcţia agenţilor de nitrozare îndeplinesc derivaţii acidului azotos XNO (X – halogen, NO_2, OH_2^+, OR), NO^+ etc. Ionul de nitrit în mediul acid se transformă în agenţi de nitrozare [7, 8]:

$$2NO^- + 2H^+ \rightarrow 2HNO_2 \leftrightarrow H_2ONO^+ + NO_2^- \leftrightarrow N_2O_3 + H_2O$$

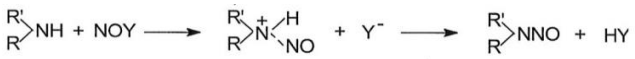
La valorile joase ale pH-ului HNO_2 şi N_2O_3 sunt nestabile şi în soluţia de 70-80% de H_2SO_4 se transformă în sare de nitrozoniu $NO^+SO_4^-$, care ulterior uşor disociază cu formarea cationului de nitrozoniu [9]:

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NO^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

În prezenţa acizilor halogenaţi, HNO_2 se transformă în nitrozil-halogenuri:

$$HNO_2 + HCl \leftrightarrow NOCl + H_2O$$

Nitrozarea aminelor duce la formarea NA şi reprezintă factorul principal de apariţie a lor în diferite obiecte ale mediului. Nitrozarea cu diverşi agenţi decurge în apă, amestecuri apă-solvenţi organici, solvenţi organici, fază gazoasă şi nemijlocit în diferite obiecte într-un interval larg de temperaturi [10, 11]. De regulă, nitrozarea aminelor reprezintă „atacul” electrofil al agentului de nitrozare pentru electronii atomului de azot şi denitrozarea ulterioară a cationului de nitrozalchilamoniu. Pentru dialchilamine secundare mecanismul reacţiei poate fi propus prin schema:



În anumite condiţii aminele secundare sunt capabile să se transforme în NA ca rezultat al acţiunii nitritului de sodiu. Astfel, în soluţiile apoase ale $NaNO_2$ şi aminei secundare în prezenţa luminii solare, radiaţiei UV sau γ pot decurge reacţiile [12, 13]:

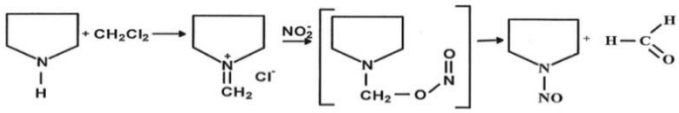
$$2NO_2^- + H_2O \longrightarrow N_2O_3 + 2HO^-$$

$$N_2O_3 + \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>NH \xrightarrow{HO^-} \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>N-NO + H_2O + NO_2^-$$

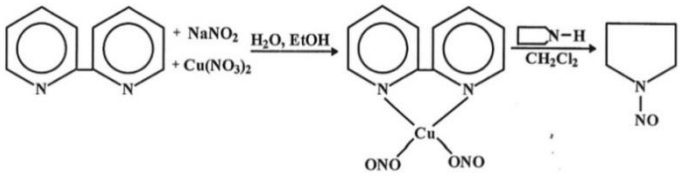
$$2NO_2^- + 2H_2O \longrightarrow N_2O_4 + 2HO^- + 2HO^*$$

$$N_2O_4 + \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>NH \xrightarrow{HO^-} \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>N-NO + H_2O + NO_3^-$$

Nitrozarea poate decurge şi în solvenţi organici. Astfel, Angeles şi Keefer au cercetat nitrozarea pirolidinei cu nitrit de sodiu în clorura de metilen [14]:



Un şir de săruri în mediu neutru şi bazic accelerează interacţiunea aminelor secundare cu nitriţii [15]. Astfel, uşor decurge interacţiunea pirolidinei cu nitritul de sodiu, 2,2'-dipiridilului şi azotatului de cupru (II):



S-a stabilit posibilitatea nitrozării aminelor secundare în mediu bazic în prezenţa unor aldehide, de exemplu formaldehidei [16].

Interes practic prezintă nitrozarea aminelor secundare în diferite medii cu acizii azotului. În aer sunt prezenţi N_2O_3 şi N_2O_4 capabili de a interacţiona cu aminele secundare dizolvate în apă sau solvenţi organici [10, 17]:

$$2\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>NH + 2N_2O_4 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>N-NO + \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>N-NO_2 + HNO_3 + HNO_2$$

Reacţia de nitrozare a aminelor în atmosferă este iniţiată de fotodisociere şi decurge după un mecanism radicalic:

$$HONO \xrightarrow{h\nu} NO^* + HO^* \xrightarrow{\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>NH} H_2O + \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>N^* \xrightarrow{NO^*} \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>N-NO$$

În calitate de agenţi de nitrozare pot fi şi unii compuşi organici ce conţin grupa NO_2 sau ONO. Astfel, tetranitrometanul, 2,2-dinitropropanolul şi 2-brom-2-nitropropan-1,3-diolul la încălzire cu morfolina duc la formarea NMor [18].

Un interes esenţial prezintă reacţia de renitrozare, care poate decurge în diferite obiecte ale mediului şi în organism. Astfel Challis şi Barnet au cercetat renitrozarea HDFA necancerigene, utilizate în industria cauciucului. Au fost elucidate condiţiile decurgerii reacţiei în diferite soluţii, în organism şi propus mecanismul procesului [18, 19]:

$$(C_6H_5)_2N-NO + HY \longrightarrow \left[(C_6H_5)_2N\begin{matrix} H \\ NO \end{matrix}\right]^+ Y^- \longrightarrow (C_6H_5)_2NH + Y-NO$$

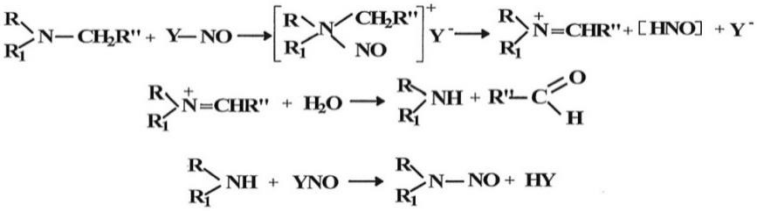
$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>NH + Y-NO \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>N-NO + HY$$

La încălzirea soluţiei NDFA decurg reacţiile:

$$2(C_6H_5)_2N-NO \longrightarrow (C_6H_5)N-N(C_6H_5)_2 + 2NO$$

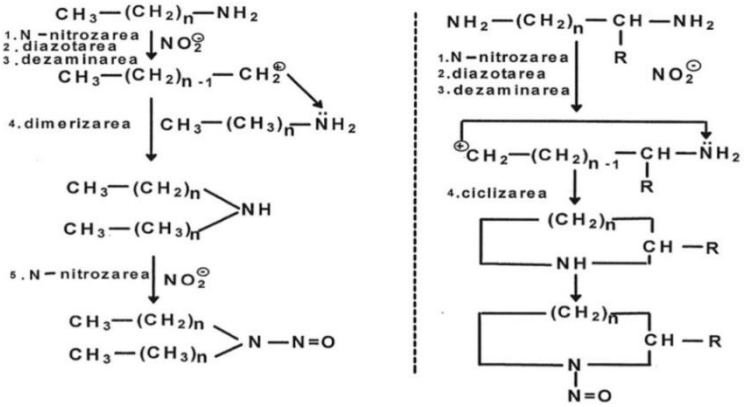
$$R_1R_2NH + NO \xrightarrow[\text{catalizator}]{O_2 \text{ sau}} R_1R_2N-NO$$

Nitrozarea aminelor terţiare decurge pe o cale mai complexă. Un şir de cercetători consideră că nitrozarea este precedată de etapa scindării [20-22]:

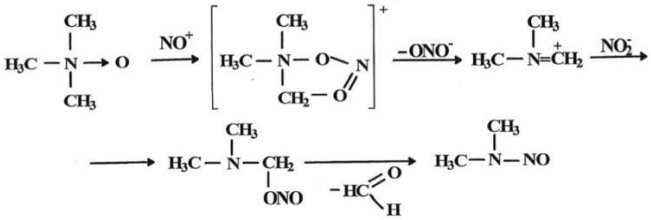


Mecanismul reacţiei a fost demonstrat ca rezultat a eliminării şi identificării din mediul reactant a NA, aldehidei corespunzătoare şi produsul transformării [HNO]-N_2O.

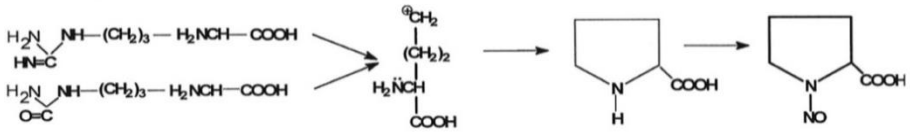
Scanlan şi Warthess [23] au propus mecanismul formării dialchilnitrozaminelor şi NA ciclice din monoamine şi diamine primare, astfel ca putrescina, cadaverina, spermina, spermidina:



Nitrozarea compuşilor cuaternari de amoniu decurge la temperatură înaltă şi concentraţii mari ale substanţelor reactante [24]:

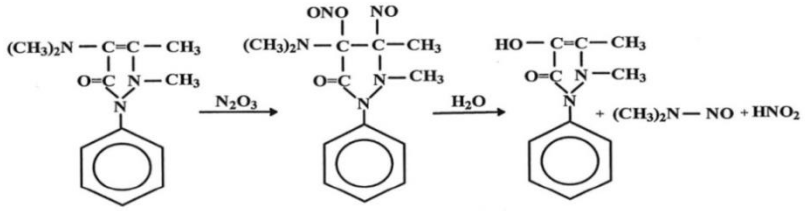


Zonhru a stabilit posibilitatea formării NA şi în particular a N-nitrozprolinei din aminoacizi şi nitrit de sodiu [22]:



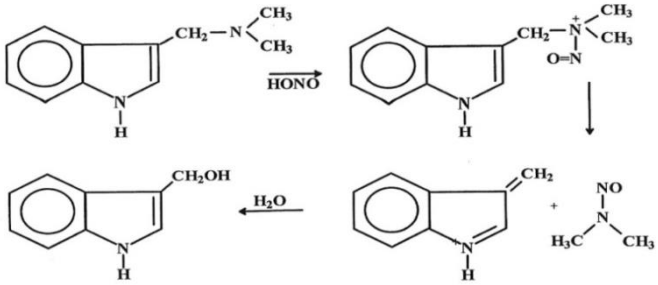
Nitrozarea unui şir de compuşi azotaţi cu formarea NA poate decurge în două direcţii: incorporarea grupei NO în moleculă [25] sau scindarea legăturilor azot-carbon şi interacţiunea aminogrupelor cu agenţii de nitrozare [26].

Astfel, rapid decurge nitrozarea amidopirinei (4-dimetilamino-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolină-5-on) în procesul producerii, depozitării şi în organismul uman [27]:

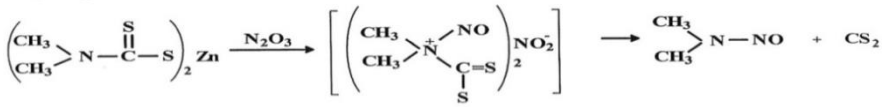


Repartizarea NDMA în amidopirină este neomogenă – catitatea maximală se conţine la suprafaţă, ce se explică prin acţiunea oxizilor de azot prezenţi în aerul încăperilor de producere şi depozitare. Activ interacţionează cu agenţii de nitrozare şi tetraciclina, penicilina, fenacetina, imizina, aminazina, clorpromazina [28].

Un izvor de NA pot servi alcaloizii care conţin grupa *dimetilamino*. Astfel, minuţios acest proces a fost cercetat pe exemplul graminei şi gordeninei care se conţine în malţul de ovăs, utilizat pentru prepararea berii [25, 29]:



NA se formează şi în procesul depozitării unor pesticide [30-32]:



Metode de determinare a conţinutului de N-nitrozamine

Începând cu anii 1970 a fost publicată o gamă largă de metode de determinare a acestor compuşi în diferite matrice, inclusiv şi alimentare.

Chemiolumniscenţa. Metoda de bază de determinare a conţinutului total de NA este detectarea chemiluminescentă. Extractul este injectat direct într-un analizor de energie termică (Thermal Energy Analyser, TEA). În detector, radicalii N_xO_y sunt scindaţi de la nitrozocompus în rezultatul tratării cu bromură de hidrogen în acid acetic glacial, gazul rezultat este apoi oxidat cu ozon în dioxid de azot activ, care emite lumină în regiunea infraroşie apropiată pe măsură descompunerii. Radiaţia emanată este detectată şi transformată într-o valoare numerică respectivă:

$$R\text{-}N\text{-}NO + h\nu \rightarrow R\text{-}N + NO^{\bullet}$$

$$R\text{-}N\text{-}NO + h\nu \rightarrow R\text{-}N + NO_2^{-}$$

$$NO_2^{-} + H_2O + h\nu \rightarrow NO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH + OH^{-}$$

$$NO^{\bullet} + NO_2^{-} \rightarrow N_2O_3$$
$$N_2O_3 \rightarrow 2HNO_2 \leftrightarrow 2NO_2^{-} + 2H^{+}$$
$$NO^{\bullet} + O3 \rightarrow NO_2^{*} + O2$$
$$NO2^{\star} \rightarrow NO2 + h\nu \text{ (UV-Vis light).}$$

Lumina emisă este detectată și cuantificată [33]. În fond TEA este aplicat drept detector specific la determinarea NNA în combinaţie cu diferite tipuri de cromatografe. Acest detector se caracterizează prin nişte parametri analitici însemnaţi – limita de detecţie este mai mică de 1 ng.

Polarografia. Nitrozogrupa se reduce pe electrodul picurător de mercur, concentraţia NA în extractele obţinute fiind estimată de aproximativ 0,05 μg/mL [34, 35]. Semiundele polarografice bine evidenţiate dispar la pH > 2, iar potenţialele de descărcare au fost identificate la 0,3 V, la care se reduce un număr mare de compuşi, fapt care nu permite identificarea NNA individuale în amestec [36].

Metoda spectroscopică. Spectrele ultraviolete ale nitrozaminelor se caracterizează de banda de absorbție de intensitate redusă la aproximativ 340 nm și intensitatea ridicată a benzii la aproximativ 230 nm. Un şir de cercetători au utilizat măsurarea intensității absorbției UV ca mijloc de estimare cantitativă. În calitate de solvent a fost utilizată apa, pentanul, hexanul, soluţia apoasă de 50% de metanol, diclormetan, amestec diclormetan-hexan [37, 38]. Aplicarea acestei metode este limitată de absorbţia materialelor co-extrase în regiunea UV a spectrului.

Metoda colorimetrică. Metoda constă în formarea derivaților colorați ca mijloc de cuantificare a nitrozaminelor din extractele obţinute. Neurath și colab. au descris o metodă în care nitrozaminele au fost reduse cu $LiAlH_4$ [39]. Ulterior hidrazina obţinută a fost condensată cu 5-nitro-2-hidroxibenaldehidă cu formarea benzilhidrazinei. Ender și Ceh ca agent reducător au utilizat zinc și acid clorhidric și produsul a fost condensat cu p-dimetilaminobenzaldehidă [40, 41]. Absorbţia produsului obţinut a fost măsurată la 458 nm.

Preussmann a descris o metodă bazată pe tratarea probei cu bromură de hidrogen în acid acetic glacial [42]. În rezultatul reacției s-a format amina și bromura de nitrosil. Bromura de nitrosil a fost tratată cu acid sulfanilic; ionul diazo s-a cuplat cu N-(1-nafti1)etilendiamina şi absorbanța produsului a fost măsurată la 550 nm. Sensibilitatea reacției pentru un şir de NNA este de aproximativ 1 μg/mL, însă prezența apei în solventul care conține nitrozamina afectează procesul de identificare.

Cromatografia în strat subţire. Preussmann și colab. primul a raportat o metodă de detectare a nitrozaminelor în cantități de μg. În metoda dată a folosit un spray dedifenilamină, la iluminarea cu radiaţie UV și formarea unui complex colorat cu clorură de paladiu [43]. Preussmann de asemenea a descris o altă tehnică în care nitrozaminele sunt detectate prin pulverizare cu reactiv Griess urmat de expunere la UV. În unele metode, nitrozaminele sunt cromatografiate după derivatizare. Derivații includ nitramine, obținute prin oxidarea nitrozaminelor.

Cromatografia gazoasă (CG). Nitrozocompuşii au fost separate cu succes pe coloane cromatografice și în literatura de specialitate au fost descrişi parametri de

separare, fazele mobile și staționare. Analiza nitrozaminelor volatile s-a realizat prin separarea compuşilor analizaţi prin cromatografia cu gaze cu detectarea ulterioară cu detector energiei termice TEA [44, 45]. Ulterior pentru analiza nitrozaminelor volatile a fost utilizată CG cuplată cu mass-spectrometru, totodată s-a depistat că detectorul TEA oferea o sensibilitate mai înaltă [46].

HPLC. Tot mai populare sunt metodele de determinare a NNA cu aplicare cromatografiei lichide de înaltă performanță cu detectoare fluorimetrice [47, 48] şi UV [49]. Detectoarele menţionate se caracterizează printr-o sensibilitate ridicată a rezduurilor de NNA, limita de detecare poate atinge valori de 8-75 pg şi 0,01-0,07 ng/g.

Detectarea NNA volatile prezintă cerinţe suplimentare la puritatea reactivilor utilizați și gradul de concentrare a probei. În prezent, pentru a extrage a NNA din probe de diferite origine se utilizează metode de distilare cu vapori de apă [50, 51], ultrasunet [52] și extracţia lichidă [47] cu purificarea ulterioară a extractelor prin extracție în fază solidă.

Este posibilă determinarea nitrozaminelor prin HPLC cu detectare fluorimetrică. NA nu conţin grupe funcţionale capabile la fluorescenţă. Însă după reacţia de denitrozare a NNA cu obţinerea aminelor corespunzătoare şi derivatizarea lor ulterioară considerabil măreşte sensibilitatea şi selectivitatea compuşilor analizaţi. Pentru derivatizare poate fi folosit 9-fluorenil-metoxicarbonilclorură.

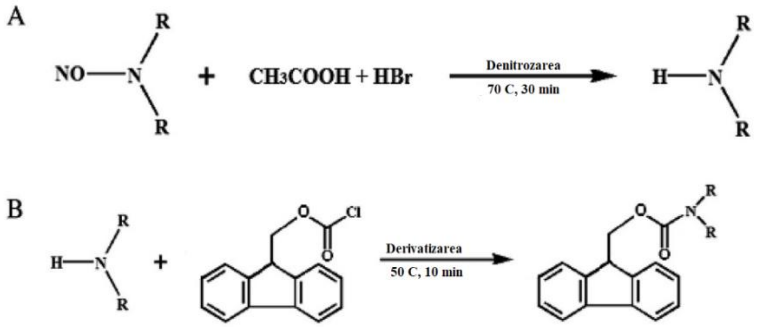


Fig. 2. Schema de obţinere a derivaţilor N-nitrozaminelor: denitrozarea (A), derivatizarea (B)

Conţinutul NA în unele produse alimentare

Pentru determinarea calităţii produselor alimentare a fost analizat conţinutul unor NA (NDMA, NDEA, NMor, NPyr) în produsele din carne şi peşte comercializate pe teritoriul Republicii Moldova. Au fost analizate 72 probe care aparţineau la 12 tipuri de produse alimentare. Analizele efectuate au precizat că valoarea conţinutului de NA cercetate în diferite produse variază considerabil în funcţie de natura produsului şi modul prelucrării tehnologice. În special, incidenţa depistării NA este ridicată în produsele afumate. De exemplu, în probele de peşte afumat (8 probe) a fost depistată NDMA (7probe), NDEA (5 probe), NPir (3 probe), NMor (1 probă). Conţinutul NDMA nu a depăşit conţinutul de 38,4 μg/kg, NDEA – 24,3 μg/kg, NPyr – 9,5 μg/kg. În salamul de casă (8 probe) NDMA a fost depistată în 4 probe, NDEA – în 5 probe, NPir

– în 3 probe, NMor (1 probă). Conţinutul NA în produsul analizat a variat de la 38,5 până la 5,1 μg/kg. În probele analizate de salată de dovlecei, slănină sărată NA nu au fost depistate.

Cu scopul micşorării conţinutului de NA în alimente a fost cercetată acţiunea acidului ascorbic, dihidroxifumaratului de sodiu asupra conţinutului de nitrit şi NA în salamul «Chişinevscaia». S-a stabilit că introducerea diferitor concentraţii de acid ascorbic (AAs) în masa omogenă pregătită pentru prepararea salamului duce la micşorarea conţinutului de NO_2^-. S-a stabilit, că concentraţiile mici de acid ascorbic (0,05 g/kg) puţin influenţează asupra conţinutului de NA în salam. Mărirea concentraţiei AAs până la 0,6-1,2 g/kg duce la micşorarea concentarţiei de nitrit şi NA în produsul finit (35-57% în funcţie de concentraţia AAs introdus). S-a depistat şi acţiunea inhibitoare a dihidroxifumaratului de sodiu (DHFNa) asupra procesului de nitrozare. Concentraţia NA depistate în proba martor şi probele analizate cu DHFNa s-a micşorat cu 18-52%.

Acţiunea NA asupra creşterii şi dezvoltării in vitro

Pentru estimarea hazardului NA este necesar de luat în consideraţie nu numai toxicitatea lor pentru organismul uman, dar şi posibilitatea acţiunii negative asupra altor elemente ale mediului. Din acest aspect poluarea producţiei vegetale prezintă o consecinţă esenţială a utilizării fertilizanţilor cu azot în agricultură. Creşterea celulelor şi ţesuturilor plantelor *in vitro* reprezintă o metodă importantă de cercetare a activităţii vitale a diferitor ţesuturi vegetale şi permite modelarea în condiţii de laborator a proceselor din natură. Organul vegetal (sau celula) cultivate în condiţii de laborator pe mediu nutritiv cu o anumită compoziţie reprezintă un model biologic important ce permite cercetarea particularităţilor creşterii şi dezvoltării ţesuturilor în prezenţa substanţelor toxice, de ex. NA, şi oferă posibilitatea de a elucida mecanismele adaptării plantelor la acţiunea factorilor stresanţi.

În contextul celor menţionate au fost cercetate particularităţile morfologice de creştere şi dezvoltarea plantelor *in vitro* sub acţiunea NDEA, conţinutul NDEA în plante, cercetarea unor aspecte de metabolism în condiţii de stres. În calitate de specie vegetală a fost analizată floarea-soarelui (*Helianthus anuus L.*) linia NB-514 fertilă. Seminţele au fost cultivate pe mediul nutritiv Butenco [53], care conţinea macro- şi microsăruri. Interacţiunea în sistemul „NDEA - plantă” a fost analizată pe 5 probe ale mediului nutritiv, ce se deosebeau prin concentraţiile NDEA introduse (10-170 μg/kg).

A fost analizată modificarea concentraţiei NDEA în mediul nutritiv după sterilizarea mediului şi peste 24 zile după germinarea seminţelor. S-a stabilit că pierderile NDEA după autoclavare şi extracţie constituie 21%; conţinutul NDEA în probele de mediu nutritiv fără plante peste 24 zile a suferit modificări neesenţiale; conţinutul NDEA în mediul nutritiv peste 24 zile după germinarea seminţelor s-a micşorat în rezultatul absorbţiei; conţinutul NDEA în plante depinde de concentraţia NDEA în mediul nutritiv.

Tabelul 1

Conţinutul NDEA în mediul nutritiv şi plante

Nr probei	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
C_{NDEA}, μg/g	0	10,8	28,5	56,4	109	171,3
C_{NDEA} depistată în mediu, μg/g	0	8,2	20,1	44,6	91	136,2
C_{NDEA} depistată în plantă, μg/g	0	0	9,4	12,2	24,3	39,4

După expirarea 24 zile a fost studiată dependenţa între dezvoltarea plantelor şi conţinutul NDEA în probă. Faptul că conţinutul NDEA în plante creşte odată cu creşterea concentraţiei NDEA din mediul nutritiv corelează cu rezultatele obţinute de Kearney [54] şi Михайленко В. М. [55].

În probele analizate au fost determinaţi şi unii parametri morfofiziologici, astfel ca activitatea enzimelor (catalaza şi peroxidaza), acţiunea NDEA asupra calusogenezei, conţinutul total de azot şi fosfor.

Tabelul 2

Studiul biochimic asupra unor parametri fiziologici la Heliantuhus anuus L.

C_{NDEA}, μg/g	*Masa plantei g*	*P, %*	*N, %*	*Activ. catalazei, ml O_2/g*		*Activ. peroxidazei, ml O_2/g*		*[ADN], mg/g*	*[ARN] mg/g*
				1 min	*3 min*	*1 min*	*3 min*		
0	13,3	0,00296	0,89	4	6,1	4,6	8,3	4,2	11,1
10,8	8,7	0,0033	0,69	7,7	9,4	-	-	-	-
28,5	11,0	0,00299	0,70	5,7	7,3	5,1	9,1	3,3	8,8
56,4	15,2	0,0049	0,87	4,2	6,1	5,4	9,1	2,3	10,3
109	12,7	0,0036	0,71	3	4,8	5,3	9,2	3,0	18,6
171,3	10,6	0,0026	0,51	3,9	5,7	5,2	6,3	5,1	10,7

Este necesar de menţionat că o dependenţă bine evidenţiată dintre cantitatea de NDEA introdusă şi conţinutul total de azot, fosfor, activtatea fermenţilor, conţinutul acizilor nucleici nu a fost depistată.

Concluzii

Deşi numărul cercetărilor consacrate problemei cineticii nitrozării, influenţei diferitor factori asupra procesului de formare a NA în organism şi produsele alimentare, utilizarea inhibatorilor nitrozării este destul de mare, unele aspecte ale acestei probleme continuă a fi actuale şi necesită a fi studiate. Astfel, formarea NA în alimente este o problemă majoră determinată atât de utilizarea surselor alimentare noi, cât şi aplicarea unor noi procese tehnologice. Din acest motiv analiza continuă a conţinutului NA în produse şi în special cele alimentare posedă o importanţă şi actualitate constantă.

Bibliografie

1. DRUCKREY, H., PREUSSMANN, R., IVANCOVICI, S. Z. *Krebsforschung*. 1967. B. 69. s. 103.
2. Успехи в изучении рака. Т. 10. Москва. Изд-во Иностр. лит. 1971. с. 242.
3. MAGEE, P., MONTESANO, R., PREUSSMANN, R. *Chemical Carcinogens*. ACS Monographs. Washington: Amer. Chem. Soc. 1976. p. 492.
4. РУБЕНЧИК, Б., КОСТЮКОВСКИЙ, Я., МЕЛАМЕД, Д. *Экология и рак*. Киев: Наук. думка. 1985. 145 с.
5. Some N-Nitroso Compounds. IARC Monographs 17. Lyon: IARC Publ. 1978. 365 p.
6. FAZIO, T. Journal Assoc. Offic. Analyt. Chem. 1986. V. 69. 255 p.s
7. MINH-THO, N., HEGARTHY, A. *Protanation of nitrous acid formation of the nitrosation agent NO^+: an Ab into stady*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. N12. P. 0237-2041.
8. MIRVISH, S. *Formation of N-nitroso compound: chemistry kinetics and in vivo occurrence*. Toxicol. and Appl. Pharmacol. 1975. V.31. p. 325-351.
9. ФРИДМАН, А., МУХАМЕТШИН, Ф., НОВИКОВ, С. *Успехи химии N-нитрозаминов алифатического ряда.* Успехи химии. 1971. Т.40. N1. с. 81.
10. ЯМШАНОВ, В. *Влияние некоторых физико-химических факторов свободнорадикальной природы на образование нитрозаминов*. Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники – образование и определение в окружающей среде. Тез. 6 Всес. симпоз. Таллин. 1987. С. 19-21.
11. CHALLIS, B. *Safety evaluation of nitrosotable drugs and chemicals*. Ed. L.Taylor. 1981. P. 179.
12. МАЛЕНЧЕНКО, А., ЖИГУНОВА, Л. *Кинетика образования нитрозаминов под действием малых доз ионизирующего излучения.* Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники – образование и определение в окружающей среде. Тез. докл. 4 Всес. симпоз. Таллин. 1987. С. 24-25.
13. CHALLIS, B., LI, B. *Formation of N-nitrosamines and N-nitramines by photolysis.* Ibid. 1986. V. 46. N17. P. 31-40.
14. ANGELES, R., KEEFER, L., ROLLER, P., UHM., S. *Environmental aspects of N-nitroso compounds*. IARC Sci. Publ. 1978. N19. P. 109.
15. CHALLIS, B., EDWARDS, A. HUMMA, R. *Environmental aspects of N-nitroso compounds.* IARC Sci. Publ. 1978. N19. P. 127.
16. KEEFER, L., ROLLER, P. *N-nitrosation by nitrite in neutral and basic medium.* Science. 1973. V. 181. P. 1245-1247.
17. CHALLIS, B., SHUKER, D., FINE, D. *Amine nitration and nitrosation by gaseous nitrogen dioxide*. IARC Sci. Publ. Nr.14. P. 11-29.
18. КОСТЮКОВСКИЙ, Я. *Канцерогенные N-нитрозамины: образование, свойства, анализ.* Успехи химии. 1988. Т. 57. N.4. С. 625-655.

19. BARNETT, D., JONATHAN, D. *Transnitrosation between nitrosothiols and thiols*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1994. N6. P. 1131-1133.
20. SINGER, G. *The mechanism of nitrosation of tertiary amines*. IARC Sci. publ. 1980. N31. P. 139-151.
21. SPIEGELHALDER, B., PREUSSMAN, R. IARC Sci Publ. 1982. N41. P. 231-243.
22. WOLF, D., BLOMEN, H., SCHUTZ, A. *Problem der messing beurteilung agent*. J. Chem. Soc. Perkin Trans.II. 1977. P. 128-132.
23. WARTHESEN, J., SCANLAN, R. BILLS, D., LIBBEY, L. *Formation of heterocyclic N-nitrosamines from the reaction of nitrite and selected primary diamines and amino acids*. IARC Sci. Publ. 1980. N26. P. 247.
24. ISHIBASHI, T., KAWABATA, T., MATSUI, M. *Nitrosation of some asymmetrical tertiary amines and quaternary ammonium compounds with nitrite or nitrogen dioxide gas*. Bull. Jap. Soc. Fish. 1984. V50. N8. P. 1425-1429.
25. MANGINO, M., SCANLAN, R. *Nitrosation of the alcaloids hordenine and gramine potential precursors of N-nitrosodimethylamine in barley malt*. J. Agr. Food Chem. 1985. V.33. N4. P. 699-705.
26. GARCIA, J., GONZALEZ, J., SEGURA, R. *Nitrosation of peptide bonds. Cleavage of nitrosated peptides by pyrrolidine and α-amino esters.* Tetrahedron. 1984. V.40. N16. P. 3121-3127.
27. GILLAT, P., PALMER, R., SMITH, P. *Susceptibility of drugs to nitrosation under simulated gastric condition.* Food and Cosmet. Toxicol. 1985. V23. N9. P. 849-855.
28. Coordinating committee for technical assessment of environmental pollutants. Nat. Acad. Sci. Washington (D.C.). 1978. 65 p.
29. MANGINO, M., SCANLAN. *Nitrosamines in beer.* N-nitroso compounds. Washington (D.C.). Amer. Chem. Soc. 1981. P. 229-245.
30. BONTOYAN, W., LAW, M. *Nitrosamines in agricultural and home-use pesticides*. J. Agr. Food Chem. 1978. V27. N3. P. 631-635.
31. KEEFER, L. *Possible mechanism of nitrosamine formation of pesticides.* IARC Sci. Publ. 1981. N174. P.138-148.
32. KHAN, S. *N-nitrosamine formation in soil from the herbicide glyphosate*. IARC Sci. Publ. 1981. N174. P. 138-148.
33. BREIDER, F., GUNTEN, U. *Quantification of total N-nitrosamine concentrations in aqueous samples via UV-photolysis and chemiluminescence detection of nitric oxide*. Breider, F., & von Gunten, U. 2017. Analytical Chemistry, 89(3), 1574-1582.
34. HEATH, D. F., Jarvis, J. A. E. *The polarographic determination of dimethylnitrosamine in animal tissue*. 1955. Analyst 80, 613.
35. WALTERS, C. L. *The detection and estimation of trace amounts of N-nitrosamines in a food matrix*. 1971. Lab. Pract. 20, 574.
36. WALTERS, C. L., JOHNSON, E. M., RAY, N. *Separation and detection of volatile and non-volatile N-nitrosamines*. 1970. Analyst 95, 485.
37. MOHLER, K., MAYRHOFER, O. L. *Unable to detect diethylnitrosamine in flour*. 1968. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 135, 313.

38. EISENBRAND, G., PREUSSMANN, R. *Eine neue Methode zur Kolorimetrischen Bestimung von Nitrosaminen nach Spaltung der N-nitroso gruppe mit Bromwasser in Eisessig*. 1970. Anneim. Forsch. 20, 1513.
39. NEURATH, G., PIRMANN, B., DUNGER,, M. *Identifiiierung von N-Nitrosoverbindungen und asymmetrischen Hydrazinen als 5-Nitro-2-hydroxy-benzalderivatuen Anwendung in Mikromassstab*. 1964. Chem. Ber. 97, 1631.
40. ENDER, F., CEH, L. *Occurrence and determination of nitrosamines in foodstuffs for human and animal nutrition.* 1967. Proc. 2nd Con. Tobacco Res., Freiburg, 1967.
41. ENDER, F., CEH, L. *Occurrence of nitrosamines in foodstuffs for human and animal consumption.* 1968. Food Cosmet. Toxicol. 6, 569.
42. PREUSSMANN, R. In "*N-Nitroso Compounds Analysis and Formation*" (P. Bogovski, R. Preussmann, and E. A. Walker, eds.). 1971. I.A.R.C., Lyon.
43. PREUSSMANN, R., DAIBER, D., HENGY, H. *A sensitive colour reaction for nitrosamines on thin-layer chromatograms*. Nature. London. 1964. 201, 502-503
44. TRICKER, A. R., Pfundstein, B., Theobald, E., Preussmann, R., & Spiegelhalder, B. (1991). Mean daily intake of volatile N-nitrosamines from foods and beverages in West Germany in 1989–1990. Food and Chemical Toxicology, 29(11).
45. DRABIK-MARKIEWICZ, G., MAAGDENBERG, K., DE MEY, E., DEPREZ, S., KOWALSKA, T., PAELINCK, H. *Role of proline and hydroxyproline in N-nitrosamine formation during heating in cured meat*. 2009. Meat Science, 81(3), 479-486.
46. CREWS, C. (2010). The determination of N-nitrosamines in food. Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 2(1), 2–12. doi:10.1111/j.1757-837x.2010.00049.
47. LU, S., WU, D., LI, G. *Facile and sensitive determination of N-nitrosamines in food samples by high-performance liquid chromatography via combining fluorescent labeling with dispersive liquid-liquid microextraction*. Food Chem. 2017. 234: 408-415; doi: 10.1016/j.foodchem. 2017.05.032.
48. CARDENES, L., AYALA, J. H., GONZALEZ, V., AFONSO, A. J. Chromatogr. A. *Fast microwave-assisted dansylation of N-nitrosamines. Analysis by highperformance liquid chromatography with fl uorescence detection*. 2002. 946 (1-2): 133-140; doi: 10.1016/S0021-9673(01)01547-3.
49. LI, W., CHEN, N., ZHAO, Y. *Online coupling of tandem liquid-phase extraction with HPLC-UV for the determination of trace N-nitrosamines in food products*. Anal. Methods. 2018. 10 (15). P. 1733-1739. doi: 10.1039/C8AY00014J.
50. Определение летучих N-нитрозаминов в продовольственном сырье и пищевых продуктах. Методические указания по методам контроля: МУК 4.4.1.011-93. Москва. Информ.-изд. центр Госкомсанэпиднадзора России, 1993. 16 с.
51. CREWS, C. *The determination of N-nitrosamines in food*. Qual. Assur. Saf. Crop. 2010. 2 (1). p. 2-12. doi: 10.1111/j.1757-837X.2010.00049.x.

52. YUAN, Y., MENG, W., YUTIAN, M. *Determination of eight volatile nitrosamines in meat products by ultrasonic solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry method*. Int. J. Food Prop. 2015. 18 (6). p. 1181-1190. doi: 10.1080/10942912.2014.898652.
53. БУТЕНКО, Р. Экспериментальный морфогенез и диференциация в культуре клеток растений. Москва. «Наука». 1981. С. 34.
54. KEARNEY, PH. C., OLIVER, J.E., HELLING, CH. S. Distributuion, movement, persistence and metabolism of N-nitrosatrazine in soils and model aquatic ecosystem. J. Agr. Food. Chem. 1977. V25. N5. P. 1177-1188.
55. МИХАЙЛОВСКИЙ, Н. Я., КОРОЛЕВ, А. А., ИЛЬНИЦКИЙ, А. П. Исследование возможности аккумулирования канцерогенных N-нитрозосоединений сельскохозяйственными растениями. Матер. 1 Всес. конф. «Чужеродные вещества в пищевых продуктах». Алма-Ата. 1979. С. 86-87.

CERCETAREA NATURII DE INTERACȚIUNE A STICLELOR INDUSTRIALE CU REAGENȚI GAZOȘI ȘI CÂMPURI ELECTROMAGNETICE

Vasilii ȘARAGOV,
Galina CURICHERU,
Ion OLARU
Universitatea de Stat „Alecu Russo" din Bălți

Date despre autori:

Vasilii ȘARAGOV, doctor habilitat, conferențiar universitar, cercetător științific principal, Şeful laboratorului de Chimie fizică şi ecologică la Universitatea de Stat „Alecu Russo" din Bălţi. Domeniile de interes științific: chimia şi tehnologia sticlei, analiza de sistem în ştiinţă, tehnică și pedagogie, metode de rezolvare a problemelor creative. Este autor a cca 200 lucrări ştiinţifice şi metodico-didactice publicate în reviste de specialitate, în analele ştiinţifice, materialele ale conferinţelor ştiinţifice etc., 9 brevete de invenţii, 20 proiecte şi teme de cercetări ştiinţifice.
E-mail: ***vsharagov@gmail.com***
ORCID: **0000-0001-5289-7516.**

Galina CURICHERU, asistent universitar, Universitatea de Stat „Alecu Russo" din Bălţi. Autor a 34 articole publicate în reviste de specialitate, anale ştiinţifice, materiale ale conferinţelor ştiinţifice etc. A participat la realizarea a 3 proiecte de cercetări ştiinţifice.
E-mail: ***curicherugalina@mail.ru***

Ion OLARU, doctor, conferențiar universitar, Universitatea de Stat „Alecu Russo" din Bălţi.
E-mail: ***ion.olaru@usarb.md***

Introducere

Sticlele anorganice au proprietăţi unice. Numai sticla poate fi obţinută transparentă în diferite domenii ale spectrului radiaţiilor electromagnetice (vizibil, ultraviolet, infraroşu ş. a.). În cazul necesităţii sticla uşor se colorează într-o oarecare culoare şi nuanţă. Dezavantajele principale ale produselor din sticlă sunt rezistenţa mecanică joasă, stabilitatea termică şi chimică scăzută. S-au elaborat diferite metode de sporire a proprietăţilor de exploatare a produselor din sticlă - schimb ionic, călirea în

diferite medii, decaparea cu acid fluorhidric, depunerea acoperirilor de protecţie, tratarea termomagnetică ş.a. [1].

O metodă simplă şi eficientă de mărire a stabilităţii chimice a suprafeţei sticlei este tratarea termochimică cu reagenţi gazoşi. Esenţa acestei metode constă în extragerea cationilor de sodiu și potasiu din stratul superficial al sticlei și interacțiunea cationilor cu gaze acide. Dezavantajul principal al tratării termochimice cu reagenţi gazoşi este grosimea mică a stratului dezalcalinizat al sticlei. În dependenţă de regimul şi condiţiile de tratare termochimică grosimea stratului dezalcalinizat la sticlele industriale este de la părţi de μm până la 1 μm. În procesul de depozitare şi exploatare a produselor din sticlă stratul dezalcalinizat uşor se defectează şi în rezultat se diminuează proprietăţile fizico-chimice ale produselor [2].

Pentru mărirea rezistenţei mecanice a sticlei prezintă interes tratarea termomagnetică, la care lipsește poluarea mediului ambiant cu substanțe chimice. Influenţa câmpurilor electromagnetice asupra structurii şi proprietăţilor fizice şi chimice ale sticlelor industriale a fost studiată puţin. Savanţii bulgari au stabilit, că rezistenţa mecanică a ambalajului din sticlă proaspăt fasonat după tratarea cu câmpuri magnetice constant şi în impuls creşte cu 20-40 % [3-4]. În lucrare [5] a fost cercetată formarea sticlelor de model anorganice de diferite compoziţii în câmpul magnetic constant. După tratarea termomagnetică microduritatea sticlelor de model sporeşte cu 20-25 %.

În lucrare se analizează și generalizează rezultatele cercetării naturii de interacţiune a sticlelor industriale cu reagenți gazoși și câmpuri electromagnetice efectuate.

Materiale și metode aplicate

În calitate de obiecte de cercetare au fost utilizate: produse industriale din sticlă cu destinaţie diferită; reagenţi gazoşi de diferită natură; câmpuri electrice şi magnetice constant, alternativ şi în impuls. În experimente au fost utilizate probe din sticlă de geam, ambalaj din sticlă transparentă decolorată (butelii, borcane, flacoane), butelii din sticlă verde închisă, difuzorii din sticlă transparentă decolorată, de roz şi lăptoasă, produse pentru menaj din sticlă transparentă decolorată, produse de laborator și medicinale din sticlă transparentă incoloră. Compozițiile probelor sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Compozițiile chimice ale sticlelor industriale

Tip de sticlă	*Oxizi, partea de masă, %*								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	*CaO*	*MgO*	Na_2O	K_2O	SO_3	*altele*
geam	72.65	1.55	0.11	7.60	3.71	13.62	0.35	0.31	-
ambalaj decolorată	71.81	2.53	0.07	6.54	4.60	13.72	0.25	0.43	-
butelii verde închisă	69.68	4.83	0.69	9.68	0.35	14.37	0.21	0.34	-
menaj decolorată	71.95	4.22	0.04	6.52	0.20	17.15	0.10	0.12	-

iluminare roz	71.48	2.74	0.04	7.32	0.22	17.10	0.36	0.31	0.02 Se, 0.14 Sb
iluminare lăptoasă	65.03	7.03	0.04	3.84	0.11	19.53	0.16	0.10	4.88 F^-
medicinală incoloră	72.81	4.52	0.05	6.05	0.82	8.15	1.64	-	6.11 B_2O_3
laborator incoloră	80.12	2.30	0.08	0.73	-	3.96	-	-	13.42 B_2O_3

În calitate de substanţe gazoase s-au utilizat SO_2, CO_2, NO_2, CF_2Cl_2, CHF_2Cl şi amestecuri de gaze (CHF_2Cl + SO_2, CHF_2Cl + NO_2, CF_2Cl_2 + SO_2, SO_2 + HCl ş.a.). Pentru tratarea termochimică, de asemenea, au fost utilizate soluţii HCl, HF, HNO_3, sulf și săruri de amoniu.

Tratarea termochimică a probelor de sticlă cu reagenţi gazoşi s-a realizat în condiţii de laborator şi de producere. Regimurile de tratare ale probelor în experimentele de laborator sunt: temperatura – de la 20 până la 600 ^{0}C, volumul regentului gazos la tratare – 15 dm^3, durata – 15 min.

Experimentele de producere au fost efectuate la Fabricile de Sticlă din Chişinău şi Floreşti, care produc butelii şi borcane de asortiment divers la maşini de tip secţionat IS-8-2, AL-106-2 şi de tip rotor BB-7 şi BB-12. Regimurile principale ale tratării produselor din sticlă cu medii gazoase sunt: temperatura sticlei – de la 500^{0}C la 700^{0}C, durata – de la 1 s la 80 min, partea de volum a reagentului gazos la produs (raportul volumului de reagent către capacitatea buteliei sau borcanului) – de la 0,1 la 10,0%. Locul tratamentului – etapa suflării curate a produselor, măsuţele de răcire ale maşinilor automate, conveierul pentru transportarea ambalajului la recoacere și cuptorul de recoacere.

În experimentele de laborator au fost determinate următoarele proprietăţi fizico-chimice ale probelor: rezistenţa la încovoiere cu simetrie centrală, rezistenţa la şoc, microduritatea, stabilitatea termică, stabilitatea la apă, acizi și alcalii.

Pentru produsele industriale la Fabricile de Sticlă au fost măsurate rezistenţa la presiunea interioară hidrostatică, rezistenţa la efort de compresiune pe direcţia perpendiculară a pereţilor corpului, microduritatea, stabilitatea termică, stabilitatea la apă și acizi.

Principalele metode experimentale pentru cercetarea mecanismului de interacţiune a straturilor superficiale ale sticlelor industriale cu reagenţi ce conţin gazoși: secţionarea cu soluţia de HF (elaborată în laboratorul nostru), fotometria cu flacără, spectroscopia de reflecţie în infraroşu, microscopia electronică, analiza microrentghenospectrală, spectroscopia acustică a suprafeţei, difractometria şi derivatometria.

Rezultate obținute și discuții

În experimentele, efectuate atât în condiţii de laborator, cât şi în condiţii de producere, tratarea termochimică a tuturor tipurilor de sticle industriale cu reagenţi

gazoşi este însoţită de formarea la suprafaţa lor a produşilor de reacţie, care întotdeauna conţin cationi de metale alcaline [6]. Datele din literatură indică de asemenea că, la tratarea sticlelor anorganice (care conţin oxizi alcalini) cu gaze acide, întotdeauna se formează depuneri, în componenţa cărora intră Me^+ (Na^+, K^+ ş. a.) [7-8]. Datorită acestui fapt putem deduce o concluzie importantă - cinetica interacţiunii dintre sticlă şi gazele acide este oportun de exprimat cu ajutorul vitezei de extracţie a Me^+ din sticlă.

Utilizarea vitezei de extracţie a Me^+ în calitate de criteriu de intensitate al reacţiei dintre sticlă şi gazele acide permite evaluarea capacităţii de dezalcalinizare a sticlei de către reagentul gazos, independent de compoziţia chimică a produşilor de reacţie şi de durata tratării. În afară de aceasta, determinând viteza de extracţie a Me^+, putem compara gradul de dezalcalinizare a sticlei la tratarea ei cu reagenţi de diferită natură: gaze acide, apă, soluţii acide ş.a. Un avantaj important al determinării intensităţii interacţiunii sticlei cu ajutorul vitezei de dezalcalinizare, în comparaţie cu metoda clasică este exactitatea sporită şi simplitatea utilizării.

Pentru calculul vitezei de extracţie de către gazele acide din sticlă a Me^+ se foloseşte următoarea relaţie:

$$\upsilon_{Me^+} = C_{Me^+} \cdot V \cdot S^{-1} \cdot \tau^{-1}, \quad (1)$$

unde υ_{Me^+} - viteza extracţiei Me^+ din sticlă, μmol $Me^+/(dm^2$ de suprafaţă a sticlei· min);

C_{Me^+} - concentraţia Me^+ în soluţia obţinută după spălarea depunerilor de produşi de reacţie cu apă distilată, μmol Me^+/dm^3;

V – volumul soluţiei, dm^3;

S – suprafaţa probei, dm^2;

τ – durata tratării, min.

La următoarea etapă a cercetării a fost determinată influenţa următorilor factori asupra procesului de dezalcalinizare a sticlei de geam cu gaze acide: temperatura, compoziţia chimică a mediului gazos, durata tratării termochimice, concentraţia şi umiditatea reagentului gazos, starea suprafeţei probelor şi influenţa câmpurilor electrice și magnetice.

Factorii cei mai importanţi, care influenţează intensitatea dezalcalinizării sticlelor industriale, este temperatura probelor şi compoziţia chimică a reagentului gazos. Influenţa temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a Na^+ din sticlă de geam, tratată cu unii reagenţi gazoşi este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2

Influenţa temperaturii asupra vitezei de dezalcalinizare a sticlei de geam, tratată cu reagenţi gazoşi (volumul reagentului pentru o tratare –15 dm^3, durata tratării –15 min)

$t\ ^oC$	*Viteza de dezalcalinizare, μmol $Na^+/(dm^2 \cdot min)$*					
	CO_2	SO_2	NO_2	CHF_2Cl	$CHF_2Cl + SO_2$	*Tratare termică repetată*
200	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09
300	0,09	0,24	0,11	0,15	0,23	0,09
400	0,10	0,86	0,25	0,54	0,93	0,10

500	0,12	1,47	0,58	1,28	2,47	0,12
600	0,19	2,05	0,84	3,14	9,16	0,18

Viteza de dezalcalinizare a sticlei de geam fără tratare a fost alcătuită 0,09 μmol $Na^+/(dm^2 \cdot min)$. Datele prezentate demonstrează, că dezalcalinizarea sticlei de geam cu reagenţi gazoşi se produce la temperatura de 300°C. La creşterea ulterioară a temperaturii până la 600°C viteza extracţiei cationilor de Na^+ din sticlă de către SO_2, NO_2 şi CHF_2Cl creşte brusc, în acelaşi timp CO_2 nu reacţionează cu sticla.

Rezultatele din tabelul 2, la fel demonstrează că tratarea termică repetată a probelor în lipsa reagenţilor gazoşi sporeşte foarte puţin viteza de extracţie Na^+ din sticlă în diapazonul de temperaturi de la 300 °C la 600 °C.

Creşterea duratei de tratare termochimică, a concentraţiei şi umidităţii reagenţilor gazoşi serveşte la creşterea vitezei de extracţie a Na^+ din sticlă, dar până la o anumită valoare a acestor parametri.

În baza experimentelor efectuate s-a determinat regimul optim de tratare termochimică a sticlelor industriale în condiţii de laborator: temperatura – 600 ^{0}C, volumul reagentului pentru o tratare – 15 dm^3, durata tratării – 15 min.

Pentru prima dată s-au determinat reagenţii gazoşi şi compoziţia chimică a sticlelor industriale şi de model anorganice mai favorabili pentru intensificarea procesului de dezalcalinizare din poziţia termodinamică. A fost elaborat programul special pentru calcularea parametrilor termodinamici pentru reacţiile posibile între reagenţii gazoşi şi componenţii sticlelor în condiţii standard şi nestandard [9]. Calculele au arătat, că din punct de vedere termodinamic mai favorabili pentru intensificarea procesului de dezalcalinizare a sticlelor industriale şi de model sunt amestecurile de gaze: SO_2 cu HCl, SO_2 cu O_2 s.a. Experimentele au confirmat corectitudinea calculelor termodinamice. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Variaţia energiei Gibbs pentru reacţiile dintre oxidul de sodiu şi reagenţi gazoşi în condiţii standard şi la temperatura 1000 K

Ecuaţiile reacţiilor dintre oxidul de sodiu şi reagenţi gazoşi	ΔrG^0 *(298 K), kJ/mol*	ΔrG *(1000 K), kJ/mol*
$Na_2O + 2HF = 2NaF + H_2O$	163	-17102
$Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$	-428	-4917
$Na_2O + 2HBr = 2NaBr + H_2O$	-452	51616
$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$	-274	-5759
$Na_2O + SO_2 = Na_2SO_3$	-376	-5159
$Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4$	-519	-11681
$2Na_2O + 2SO_2 + O_2 = 2Na_2SO_4$	-1177	-25780
$2Na_2O + 4NO_2 + O_2 = 4NaNO_3$	-919	-94358
$3Na_2O+2SO_2+O_2 + 2HCl = 2Na_2SO_4 + 2NaCl + H_2O$	-1605	-30926

Consecutivitatea interacţiunii amestecului SO_2 şi O_2 cu oxizi, care se află în sticlele industriale, este următoarea: $Rb_2O > Cs_2O > K_2O > Al_2O_3 > Na_2O > Li_2O > CaO > MgO$.

În cercetările noastre s-a încercat de a intensifica procesul de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu reagenţi gazoşi cu ajutorul câmpurilor electrice. Un exemplu al influenţei câmpului electric constant asupra vitezei de extracţie din sticlă a Na^+ cu ajutorul CHF_2Cl este prezentat în figura 1.

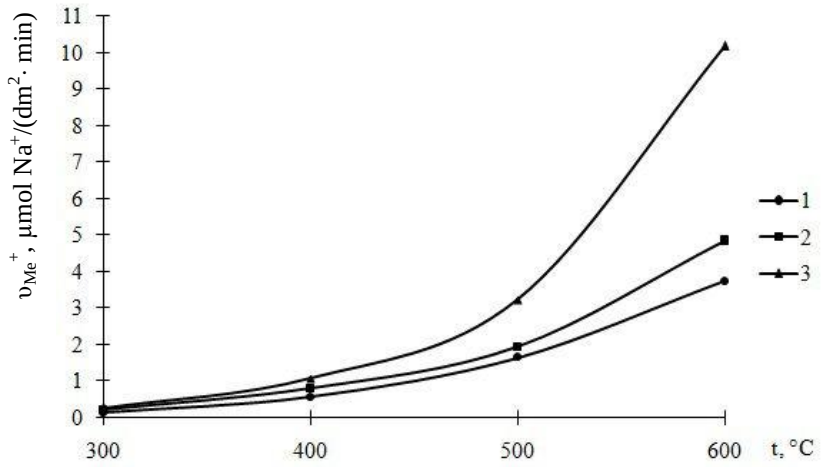


Fig. 1. Influenţa temperaturii asupra intensităţii dezalcalinizării sticlei de geam cu difluorclormetan în câmp electric constant
(durata – 15 min, volumul CHF_2Cl – 15 dm^3).
Tensiunea: 1 – fără câmp electric, 2 – 0,5 kV, 3 – 1,5 kV.

Din datele prezentate în fig. 1 rezultă că câmpul electric constant intensifică considerabil procesul de dezalcalinizare a sticlei de geam cu difluorclormetan. A fost stabilită dependenţa direct proporţională a vitezei de extracţii Me^+ din sticlă de valoarea tensiunii câmpului electric. Cu creşterea temperaturii şi valorii tensiunii câmpului electric constant pâna la 1,5 kV viteza de extracţie din sticla de geam a Na^+ cu ajutorul difluorclormetanului se măreşte de 3 ori.

Rezultate similare au fost obţinute la utilizarea pentru tratarea termochimică a sticlelor industriale cu destinaţie diferită şi diverşi reagenţi gazoşi sub influenţa câmpurilor electrice (constante, alternative şi în impuls). Valoarea vitezei de extracţie Me^+ din sticlă depinde de următorii factori principali: natura reagentului gazos, valoarea tensiunii câmpului electric, materialul şi dimensiunile electrozilor, distanţa dintre electrozi şi sticlă, temperatura, durata tratării termochimice ş.a.

În cercetările noastre au fost promovate experimente pentru determinarea influenţei câmpurilor magnetice asupra vitezei de extracţie a Me^+ din sticlă și a proprietăților fizico-chimice a probelor. În mod experimental a fost stabilit că în procesul tratării termochimice viteza de dezalcalinizare a sticlelor anorganice cu reagenţi gazoşi în câmpuri magnetice (constante, variabile şi în impuls) creşte de câteva

ori. Există dependenţă direct proporţională a vitezei de dezalcalinizare a sticlelor anorganice cu reagenţi gazoşi în câmpuri magnetice de la temperatura şi valoarea modulului vectorului inducţiei magnetice.

La Fabrică de Sticlă a fost efectuată tratarea concomitentă a buteliilor prin acțiunea cu câmp magnetic de inducție 0,05-0,25 T la temperatura 500-650°C și cu reagenţi gazoşi cu debit de 0,5-5,0 μmol/m^2 al suprafeței sticlei. Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Influența tratării buteliilor pentru sucuri cu capacitatea de 0,5 L cu câmp magnetic și gaze chimic active asupra proprietăților lor

Regim de tratare, Nr. d/o	*Starea sticlei*	*RPIH® MPa*	*Stabilitatea la apă a sticlei, mg Na_2O*
1.	Fără tratare	1,34	0,092
2.	Tratare termomagnetică (câmp magnetic constant – 0,25 T, temperatura – 650 ° C)	1,77	0,090
3.	(câmp magnetic variabil – 0,05 T, temperatura – 520 ° C)	1,45	0,090
4.	(câmp magnetic în impuls – 0,25 T, temperatura – 600 ° C)	1,61	0,092
5.	Tratare termochimică cu SO_2 (temperatura – 550 ° C, debit – 5,0 μmol/m^2)	1,37	0,009
6.	Tratare termochimică cu SO_2 (temperatura – 600 ° C, debit – 0,5 μmol/m^2)	1,35	0,56
7.	Tratare termochimică cu CF_2Cl_2 (temperatura - 500 °C, debit – 0,05 μmol/m^2)	1,40	0,013
8.	Tratare termochimică cu CF_2Cl_2 (temperatura – 600 ° C, debit – 0,5 μmol/m^2)	1,44	0,003
9.	Tratare concomitentă cu regimurile 2 și 8	1,89	0,005
10.	Tratare concomitentă cu regimurile 3 și 7	1,49	0,007
11.	Tratare concomitentă cu regimurile 4 și 5	1,65	0,004
12.	Tratare concomitentă cu regimurile 4 și 7	1,70	0,003

RPIH® - rezistența la presiunea interioară hidrostatică.

Din datele prezentate în tabelul 4 se observă că cea mai mare creștere, atât a stabilității la apă a buteliilor, cât și a rezistenței mecanice se obține atunci când tratăm aceste produse sunt tratate concomitent, cu câmp magnetic și cu gaze chimic active. Efectul de îmbunătățire a proprietăților buteliilor, în acest caz, este mai mare decât efectul total pentru tratarea separată cu câmp magnetic și tratarea termochimică cu gaze chimic active.

Cei mai eficienți reagenți gazoși utilizați pentru tratarea termochimică a produselor din sticlă, sunt: dioxidul de sulf, clorura și fluorura de hidrogen, difluordiclormetanul, difluorclormetanul și amestecurile de gaze. În rezultatul tratării concomitente a produselor din sticlă cu câmp magnetic și dezalcalinizării cu gaze chimic active, stabilitatea chimică a suprafeței sticlei crește de zeci de ori, precum, crește și rezistența

mecanică cu 30-50 %, stabilitatea termică și microduritatea - cu 10-15 %. Procedeul elaborat este sustinut cu brevetul de invenție [10].

Tratarea termochimică a sticlei de geam în condiţii de laborator cu CF_2Cl_2, SO_2 şi amestecuri CF_2Cl_2 cu SO_2 sporeşte de 1,7 ori rezistenţa mecanică a ei la încărcături statice şi dinamice, microduritatea - cu 10-20 % (sarcina aplicată asupra penetratorului la 0,2 N), stabilitatea la apă şi acizi – de 3-7 ori, stabilitatea la alcalii – cu 25-30 %, termostabilitatea – cu 10-15 %. Cel mai mare efect la îmbunătăţirea stabilităţii chimice şi a proprietăţilor mecanice se realizează în timpul dezalcalinizării sticlei cu amestecuri CF_2Cl_2 cu SO_2.

Rezultatele încercării la rezistenţă mecanică statică a sticlei de geam, tratată termochimic cu reagenţi gazoşi la temperatura 550 ^oC (durata – 15 min, volumul reagentului gazos pentru o tratare – 15 dm^3), sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Rezistenţa mecanică la încovoiere cu simetrie centrală a sticlei de geam, tratată termochimic cu reagenţi gazoşi

Tratarea sticlei	*Rezistenţa mecanică, MPa*				*S, МПа*	*W, %*	*Sporirea rezistenţei mecanice* $\Delta\sigma_{med}$, *%*
	$\sigma_{cp.}$	σ_{min}	σ_{max}	$\sigma_{вер.}$			
-	174	37	357	142	60	37,1	-
SO_2	283	56	563	259	82	32,9	63
CF_2Cl_2	295	67	587	275	85	33,4	70
HCl	290	65	611	267	78	33,1	67

Datele din tabelul 5 demonstrează despre creşterea esenţială a rezistenţei mecanice a sticlei de geam, tratată termochimic cu reagenţi gazoşi. Toţi trei reagenţi măresc rezistenţa mecanică a sticlei cu 60-70 %. Este cunoscut că rezistenţa mecanică reală a sticlei trebuie apreciată după valoarea minimă a ei [11]. Dezalcalinizarea sticlei cu reagenţi gazoşi sporeşte rezistenţa mecanică minimă cu 50-80 %. Rezistenţa mecanică cea mai probabilă sporeşte de două ori. Coeficientul de variaţie W la sticla dezalcalinizată cu reagenţi gazoşi are practic tot aceeaşi valoare ca şi la sticla fără tratarea termochimică. O valoare mai mare a abaterii medii pătratică corectată a unor rezultate (standard) S au probele, supuse tratării termochimice.

Rezultate similare au fost obţinute pentru determinarea tratării termochimice a sticlei cu reagenţi gazoşi la rezistenţa la şoc la temperatura 600^oC (durata – 15 min, volumul reagentului gazos pentru o tratate – 15 dm^3) (tabelul 6).

Din tabelul 6 se vede că tratarea termochimică a sticlei de geam cu reagenţi gazoşi sporeşte rezistenţa la şoc nu numai medie şi maximă, dar şi valoarea minimă de două ori. Tratarea sticlei de geam cu dioxidul de carbon la temperatura 600 ^oC nu a schimbat rezistenţa la şoc a ei.

Tabelul 6

Rezistenţa la şoc a sticlei de geam, tratată termochimic cu reagenţi gazoşi

Tratarea sticlei	*Rezistenţa la şoc, kJ/m²*			*S, kJ/m²*	*W, %*	*Sporirea rezistenţei mecanice* $\Delta\sigma_{med}$, *%*
	$\alpha_{cp.}$	α_{min}	α_{max}			
-	2,7	0,9	5,4	1,1	34,0	-
SO_2	4,6	2,3	8,8	1,6	34,3	70
CF_2Cl_2	4,4	2,5	8,3	1,3	32,4	63
CHF_2Cl	4,3	2,6	8,1	1,5	33,1	60
HCl	4,5	2,4	8,4	1,3	35,2	67
CF_2Cl_2 cu SO_2	4,4	2,5	7,9	1,4	34,9	63
CHF_2Cl cu SO_2	4,5	2,5	8,2	1,5	34,4	67
CO_2	2,8	1,0	5,6	1,1	36,2	3
Tratare termică repetată	2,8	1,1	5,9	1,2	38,1	3

Sporirea rezistenţei la şoc a sticlei de geam nu are legătură cu coeficientul de variaţie W. Valoarea abaterii medie pătratică corectată a unor rezultate (standard) S după dezalcalinizarea sticlei creşte.

Tratarea termochimică a sticlelor industriale cu reagenţi gazoşi în câmpuri magnetice în condiţii de laborator sporeşte stabilitatea la apă a lor de 5-10 ori, stabilitatea termică – cu 5-10 % şi microduritatea – cu 10-20 %.

În condiţii de producere ambalajul din sticlă (buteliile, borcanele şi flacoanele) a fost tratat cu reagenţi gazoşi la liniile tehnologice. Unele rezultate ale experimentelor pentru tratarea termochimică a buteliilor din sticlă transparentă incoloră sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7

Stabilitatea la apă a buteliilor pentru suc cu capacitatea 0,5 l tratate cu reagenţi gazoşi

Reagent gazos	*Consumul de gaz pentru o butelie, ml*	*Partea de volum a gazului, %*	*Rezistenţa la apă a sticlei, mg* Na_2O	*Caracterul depunerii de dezalcalinizare*
SO_2	0,5 5,0 25	0,1 1,0 5,0	0,072 0,045 0,060	urme neînsemnat intensiv
NO_2	0,5 25	0,1 5,0	0,093 0,060	lipsesc urme
HCI	0,5 5,0 25	0,1 1.0 5,0	0,038 0,000 0,012	urme intensiv strat ars
HF	0,5 5,0 25	0.1 1.0 5,0	0,000 0,015 0,020	urme intensiv strat ars

CF_2CI_2	0,05 0,10 0,25 0,5 2,5 5,0 25	0,01 0,02 0,05 0,10 0,50 1,00 5,00	0,096 0,093 0,054 0,000 0,000 0,012 0,018	lipsesc lipsesc lipsesc urme intensiv strat ars strat ars
CHF_2CI	0,05 0,25 0,5 2,5 5,0	0,01 0,05 0,10 0,50 1,00	0,096 0,062 0,003 0,000 0,010	lipsesc lipsesc urme intensiv strat ars
CF_2CI_2 cu SO_2 (1:1)	0,10 0,25 0,5 5,0	0,02 0,25 0,50 5,00	0,087 0,012 0,000 0,025	lipsesc intensiv intensiv strat ars

În majoritatea cazurilor în timpul tratării termochimice a suprafeţelor interioare ale buteliilor se formau depuneri de dezalcalinizare. Datele obţinute demonstrează diverse capacităţi ale reagenţilor gazoşi de a dezalcaliniza sticla. Drept criteriu de decurgere a reacţiei dintre sticlă şi gazele acide serveşte apariţia depunerilor de dezalcalinizare. Cu cât depunerile sunt mai intensive, cu atât este mai evident efectul în creşterea stabilităţii chimice a sticlei. După cum se observă din tabelul 7, în condiţii identice de tratare, dintre toți reagenții gazoși mai slab dezalcalinizează sticla de ambalaj dioxidul de azot.

După tratare cu gaze acide brusc (de zeci de ori) sporeşte rezistenţa la apă a sticlei. Efectul maxim se obţine la utilizarea amestecului difluordiclormetanului cu dioxidul de sulf (la corelaţia de volum 1:1). La partea de volum a reagenţilor ce conţin fluorură şi clorură – 1,0 % şi mai mult, reacţia parcurge foarte intensiv şi pe suprafaţa sticlei se observă stratul ars care se spală incomplet, fapt ce denaturează datele experimentale (indicii rezistenţei sticlei formal s-au înrăutăţit).

Prezintă interes, că creşterea radicală a rezistenţei la apă a sticlei a fost atinsă şi atunci când partea de volum a gazelor cu conţinut de fluorură alcătuia de la 0,05 la 0,5 %. În acest caz formarea depunerii vizual nu s-a observat. Probabil pe suprafaţa sticlei are loc înlocuirea unei părţi de grupe OH^- şi O^{2-} cu F^- [12-13]. Pentru comoditatea expunerii datelor ulterioare, vom denumi convenţional un astfel de regim de tratare „modificare” a stratului superficial al sticlei. Din punct de vedere tehnologic şi ecologic, modificarea suprafeţei ambalajului cu compuşi ce conţin fluorură, este mai prioritară în comparaţie cu dezalcalinizarea sticlei.

Legităţi similare au fost stabilite pentru tratarea termochimică a buteliilor, borcanelor şi flacoanelor din sticlă cu diferite compoziţii (transparentă, verde-închisă, brună), atât în condiţii de laborator, cât şi de producere.

A fost elaborat un procedeu de îmbunătăţire a stabilităţii chimice a produselor industriale din sticlă de diferite feluri, recoapte (adică după fasonarea lor) şi celor deja aflate la păstrare şi exploatare. Esenţa procedeului elaborat constă în următoarele: în interiorul produsului la temperatura camerei se introduce o anumită cantitate a reagentului, apoi are loc tratare termică, în timpul căruia are loc modificarea suprafeţei sticlei. În cercetări au fost folosite diferite feluri de produse din sticle cave: ambalaj (butelii, borcane, flacoane) din sticlă incoloră verde-închisă şi brună, difuzoarele din sticlă incoloră transparentă si lăptoasă placată, vase chimice de laborator şi de menaj, fiole din sticlă medicinală.

Reagenţii în produsele din sticlă se introduc, fie în stare gazoasă, fie apoasă sau solidă. Efectul de îmbunătăţire a stabilităţii chimice a sticlei este comparabil cu tratarea produselor proaspăt fasonate (în stare fierbinte). Procedeul elaborat de „restabilire" a stabilităţii chimice a sticlei este acceptabil atât pentru produse aparte (de exemplu, exponate din muzeu), precum şi pentru loturi mari ale produselor industriale din sticlă. Avantajul acestei metode constă şi în posibilitatea tratării termochimice concomitentă a diferitor feluri de produse din sticlă, şi anume, cu compoziţie chimică diferită [14].

Influenţa regimului de tratare cu reagenți gazoși a borcanelor cu capacitatea de 0,35 L la rezistenţa la efort de compresiune pe direcţia perpendiculară pereţilor corpului este prezentată în tabelul 8.

Deci, tratarea termochimică a ambalajului din sticlă cu reagenţi gazoşi măreşte rezistenţa mecanică a acestuia în medie de la 10% la 25%, totodată nivelul minimal al rezistenţei creşte mai mult, și anume până la 40%, ce este deosebit de important.

Tabelul 8

Rezistenţa mecanică a borcanelor tratate termochimic cu reagenţi gazoşi

Regimul de tratare sticlei	Rezistenţa la efort de compresiune, kN			Sporirea rezistenţei la efort de compresiune, ΔP_{med}, %
	P_{min}	P_{max}	P_{med}	
Fără tratare	1,93	3,92	2,61	-
Dezalcalinizare cu SO_2	2,47	3,82	3,07	17,6
Dezalcalinizare cu CF_2CI_2	2,64	3,95	3,16	21,1
Modificare cu CF_2Cl_2	2,59	4,28	3,20	22,6

Aproximativ, o sporire analogică a rezistenţei mecanice se obţine la acoperirea ambalajului cu diferiţi compuşi [1]. Nivelul atins de sporire a rezistenţei (tabelul 8) va permite de a micşora pierderile ambalajului din sticlă de câteva ori, cât la confecţionare şi transportare, atât şi la ambalarea cu produse alimentare. În afară de aceasta, sporirea nivelului minim al rezistenţei mecanice a produselor din sticlă va permite de a micşora întreruperile în lucru a utilajului de ambalare cu o productivitate înaltă.

Mecanismul interacţiunilor chimice ale reagenţilor gazoşi de natură diferită cu sticlele industriale a fost studiat în două direcţii: 1) identificarea produşilor reacţiei sticlelor anorganice cu reagenţi gazoşi; 2) analiza compoziţiei şi structurii straturilor superficiale ale sticlelor anorganice tratate termochimic cu reagenţi gazoşi.

Metodele de analiză a depunerilor pot fi divizate în mineralogică, de ioni şi de elemente. O informaţie mai autentică, referitor la compoziţia depunerii are loc atunci când analiza se efectuează fără încălcarea stării naturale a produselor reacţiei. Compoziţia mineralogică a produselor reacţiei mai des se determină prin analiza fazei Roentgen, avantajele principale ale căreia sunt expresivitatea şi păstrarea stării naturale a depunerii. Un neajuns esenţial al acestei metode este lipsa datelor referitor la prezenţa compuşilor amorfi în componenţa depunerii. Compoziţia elementelor în produsele reacţiei se determină cu ajutorul microanalizei electrono-sondale roentgenospectrală, a spectroscopiei electronice pentru analiza chimică şi a altor metode. Sensibilitatea înaltă a acestor metode permite determinarea tuturor elementelor, ce se găsesc în depuneri. Însă, în acest caz nu este nicio informaţie, referitor la compoziţia mineralogică a compuşilor, formaţi pe suprafaţa sticlei.

Rezultatele analizei produșilor reacţiei a sticlelor industriale cu difluordiclormetan, difluorclormetan şi clorurii de hidrogen constată prezența clorurii de sodiu și o cantitate neînsemnată clorurii de potasiu. Interacţiunea sticlei de geam cu dioxid de sulf este însoţită de formarea produşilor reacţiei în formă de depuneri, compusă din sulfatul de sodiu de diferite modificaţii şi o cantitate neînsemnată de sulfat de potasiu. Influenţa fluorurii de hidrogen asupra sticlelor industriale este însoţită de formarea depunerilor, compusă din fluorurile de sodiu, calciu şi potasiu. În componenţa depunerii reacţiei sticlelor industriale cu amestecurile de gaze, compuse din difluordiclormetan (sau difluorclormetan) şi dioxid de sulf, intră sulfatul de sodiu şi într-o cantitate mai mică clorurii de sodiu şi sulfatului de potasiu.

Pentru cercetarea straturilor superficiale ale sticlelor industriale am elaborat metoda HF-secţionării, care permite analizarea stratului superficial separat al sticlei cu grosimea de la 0,01 la câteva de μm. Esenţa metodei date constă în dizolvarea consecutivă a straturilor sticlei cu ajutorul soluţiei de HF şi analizei extractelor obţinute (a cationilor metalelor alcaline şi alcalino-pământoase etc.). Am stabilit, că factorii care influenţează viteza dizolvării sticlei sunt: compoziţia şi structura sticlei, omogenitatea probei; volumul, concentrația de HF și temperatura soluției; condițiile hidrodinamice; tehnologia de fabricare produselor etc.

Pentru prima dată cu ajutorul metodei secţionării cu HF s-a efectuat analiza straturilor superficiale ale produselor industriale din sticlă de diferită destinaţie la adâncimea până la 100 μm. S-a stabilit existenţa unei structuri stratificate, caracterul ei şi grosimea unor straturi de sticlă. A fost stabilită legătura strânsă dintre proprietăţile termo-mecanice ale produselor industriale din sticlă (ambalaj din sticlă verde-închisă, brună şi transparentă incoloră; produse de iluminare şi pentru menaj din sticlă transparentă incoloră, lăptoasă şi colorată). Cu cât este mai mic coeficientul neomogenităţii al sticlei, cu atât mai înalte proprietăţi de exploatare au produsele din

sticlă. Avantajele metodei elaborate sunt posibilităţile variabilităţii grosimii stratului analizat şi aparatura accesibilă. Metoda dată a fost utilizată pentru depistarea modificărilor structurale în straturile superficiale ale sticlelor supuse acţiunii reagenţilor în diferite stări de agregare.

Utilizând metoda secţionării cu soluţie de HF a fost determinat că interacţiunea sticlelor industriale cu reagenţi gazoşi duce la modificarea compoziţiei şi structurii straturilor superficiale a lor la adâncimea de până la 1μm cu un grad de dezalcalinizare de până la 80 % [15].

Spectrele de reflecţie infraroşu ale sticlelor silicatice până şi după dezalcalinizarea cu gaze acide se schimbă esenţial. În primul rând, după reacţia chimică benzile în domeniul de aproximativ 960 şi 1060 cm^{-1} ocupă poziţia cu valoarea numărului de undă mai mare, iar aceasta dovedeşte degradarea straturilor superficiale a sticlelor de alcalii. Cu creşterea temperaturii, duratei de tratare, volumului reagentului gazos pentru o tratare, tensiunii câmpului electric şi valorii modulului vectorului inducţiei magnetice grosimea stratului dezalcalinizat se măreşte [16].

Pentru prima dată am stabilit existenţa unei corelaţii strânse între grosimea stratului dezalcalinizat al sticlei cu reagenţi gazoşi, proprietăţile fizico-chimice, compoziţia şi structura stratului superficial (tabelul 9).

Din rezultatele prezentate rezultă că îmbunătăţirea maximă a proprietăţilor sticlei se asigură la grosimea maximă a stratului dezalcalinizat şi gradul lui de dezalcalinizare.

Tabelul 9

Legătura proprietăţilor ale sticlei de ambalaj decolorată cu regimul de tratare termochimică cu reagenţi gazoşi în condiţii de producere, viteza de extracţie Na^+, compoziţia şi structura stratului dezalcalinizat

Regimul de tratare		*Proprietăţile sticlei*		*Viteza de extracţie Na^+, μmol Na^+/ ($dm^2 \cdot s$)*	*Caracteristica stratului dezalcalinizat al sticlei*	
Rea-gent gazos	*t, ^0C*	*Microd u-ritatea, GPa*	*Stabili-tatea la apă, mg Na_2O*		*Grosimea μm*	*Concentra ţia relativă Na^+, C_{min}/C_0*
CF_2Cl_2	500	3,90	0,029	6,8	0,4	0,5
	600	4,01	0,006	15,4	0,6	0,3
SO_2	600	3.84	0,045	4,7	0,3	0,6
CF_2Cl_2 cu SO_2 (1:1)	600	4,11	0,003	28,9	0,8	0,2
-	-	3,71	0,096	-	-	-

Mecanismele de interacţiune ale sticlelor industriale cu CF_2Cl_2, CHF_2Cl, HF, HCl, SO_2 şi NO_2, precum şi amestecurile acestor gaze sub influenţa câmpurilor

electromagnetice, în general, sunt asemănătoare şi constau în dezalcalinizarea straturilor superficiale la adâncimea de până la 1,0 μm cu un grad de dezalcalinizare de până la 80%.

Interacţiunea straturilor superficiale ale sticlelor anorganice cu reagenţi gazoşi se caracterizează prin mulţimea fenomenelor fizice şi chimice: difuzia reagentului gazos spre suprafaţa sticlei, difuzia aburilor de apă spre suprafaţa sticlei, adsorbţia reagentului gazos şi a aburilor de apă la suprafaţa sticlei, disocierea moleculelor de apă, difuzia cationilor alcalini din masa de bază a sticlei spre suprafaţa ei, schimbul de cationi alcalini cu cationii de hidrogen din mediul gazos, reacţia chimică a cationilor alcalini cu gaze acide, formarea produselor reacţiei la suprafaţa sticlei, sau desorbţia lor în mediul gazos etc.

În general, procesul de dezalcalinizare a sticlelor anorganice cu gaze acide convenţional poate fi divizat în trei stadii principale, ce decurg concomitent. Iniţial cationii alcalini Me^+ (Na^+, K^+) difuzează din masa de bază a sticlei spre suprafaţa ei. Apoi are loc schimbul de Me^+ din sticlă cu H^+ din mediul gazos. Coeficientul efectiv de difuzie Na^+ pentru procesul de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu difluordiclormetan şi difluorclormetan variază de la $2\cdot10^{-12}$ cm^2/s la $3\cdot10^{-11}$ cm^2/s.

În faza finală cationii alcalini reacţionează cu gazele acide. Produsele reacţiei sau se depun pe suprafaţa sticlei sub formă de depunere sau se evaporează în mediul gazos.

A fost determinată energia de activare a reacţiei sticlelor industriale cu reagenţi gazoşi. În dependenţa de regimul de tratare termochimică variază energia de activare de la 50 la 120 kJ/mol.

Reacţia clorurii de hidrogen cu sticla poate fi prezentată astfel:

$$2\,(\equiv Si{-}O{-}Na) + 2HCl \rightleftarrows \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + 2NaCl + H_2O\uparrow \qquad (2)$$

Interacţiunea fluorurii de hidrogen cu sticla, decurge în două etape:

$$2\,(\equiv Si{-}O{-}Na) + 2HF \rightleftarrows \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + 2NaF + H_2O\uparrow \qquad (3)$$

$$SiO_2 + 4\,HF \rightleftarrows SiF_4\uparrow + 2H_2O\uparrow \qquad (4)$$

Interacţiunea chimică a sticlei cu gaze, ce conţin fluorură şi clorură, este mai dificil de descris, deoarece câteva reacţii decurg concomitent. La început, în timpul acţiunii acestor gaze asupra sticlei încălzite, de exemplu, difluordiclormetan, are loc hidroliza lor:

$$CF_2Cl_2 + 2H_2O \xrightarrow{>300\,^{o}C} CO_2\uparrow + 2HF\uparrow + 2HCl\uparrow \qquad (5)$$

Fluorură şi clorură de hidrogen, care se formează în rezultatul descompunerii difluordiclormetanului, interacţionează cu sticla conform reacţiilor (2)-(4).

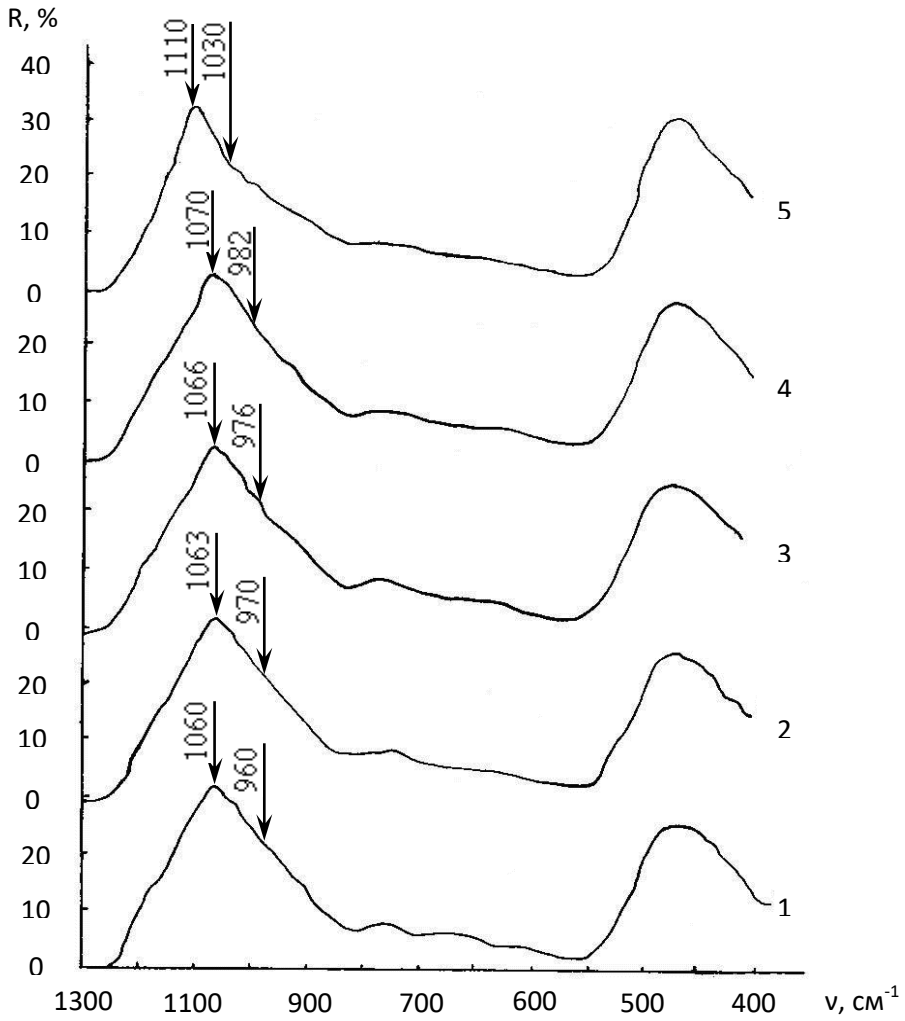


Fig. 2. Spectrele de reflecţie în infraroşu a sticlei de geam fără tratare (1) şi tratată cu difluordiclormetan la temperatura 300 (2), 400 (3), 500 (4) u 600 (5) °C

Cauzele principale de îmbunătăţire a stabilităţii chimice, rezistenţei mecanice şi a stabilităţii termice a sticlei industriale, supuse tratării termochimice cu reagenţi gazoşi cu fenomenul dezalcalinizării sunt următoarele:

1. Formarea stratului superficial mai compact în comparaţie cu masa de bază a probei. Prezenţa stratului superficial compact în sticla dezalcalinizată s-a confirmat cu ajutorul metodelor secţionării cu soluţia de HF, a spectroscopiei de reflecţie în infraroşu şi măsurării microduritătii.
2. La interacţiunea sticlelor industriale cu reagenţi gazoşi pe suprafaţa probelor se formează produşii reacţiilor, care conţin cloruri ale metalelor alcaline. Micşorarea conţinutului cationilor de sodiu şi potasiu în stratul dezalcalinizat de la 2 la 4 ori duce la mărirea rezistenţei mecanice, stabilităţii chimică şi termice ale sticlelor anorganice.

3. Micşorarea rupturilor în reţea de tetraedre [SiO_4]. Micşorarea numărului legăturilor chimice ≡Si–O–Na şi ≡Si–O–K în straturile superficiale ale sticlelor industriale duce la formarea legăturilor ≡Si–O–Si≡ conform reacţiilor (2) şi (3). S-a depistat micşorarea legăturilor chimice ≡Si–O–Na şi ≡Si–O–K şi corespunzător formarea legăturilor ≡Si–O–Si≡ analizând următoarele spectrele de reflecţie în infraroşu (fig. 2).
4. După tratarea termochimică benzile, în domeniul de aproximativ 960 şi 1060 cm^{-1}, ocupă poziţia cu valoarea numărului de undă mai mare, iar aceasta dovedeşte despre decurgerea reacţiei chimice (2).
5. Reducerea acţiunii defectelor superficiale. Compactarea stratului dezalcalinizat probabil provoacă micşorarea microfisurilor.
6. Formarea tensiunilor de compresiune în stratul dezalcalinizat este favorabil pentru mărirea rezistenţei mecanice.

Concluzii

1. Sub influenţa câmpurilor electrice și magnetice viteza de dezalcalinizare a sticlelor industriale cu reagenţi gazoşi creşte de câteva ori.
2. Regimul optim de tratare termochimică a produselor industriale din sticlă cu reagenţi gazoşi în condiţii de laborator este următorul: temperatura – de la 550 ^{0}C la 600 ^{0}C, durata – 15 min, volumul reagentului gazos la tratare – 25 dm^3.
3. După tratarea termochimică cu reagenţi gazoşi în condiţiile de producere rezistenţa chimică a ambalajului din sticlă creşte de zeci de ori, rezistenţa mecanică – cu 20-30%, microduritatea şi termostabilitatea – cu 5-10%.
4. S-au determinat cauzele de îmbunătăţire a proprietăţilor fizico-chimice ale sticlelor industriale dezalcalinizate cu gaze acide.

Mulţumiri Academicianului Gheorghe Duca pentru ajutorul şi susţinerea cercetărilor ştiinţifice în domeniul sticlei în ţara noastră. La împlinirea onorabilei vârste de 70 de ani avem deosebită plăcere de a-l felicita pe Domnul Gheorghe Duca pentru toate realizările frumoase obţinute îi dorim mulţi ani, sănătate şi realizări fructuoase în continuare întru dezvoltarea ţării noastre.

Referințe:

1. БУТАЕВ, А. М. *Прочность стекла*. Махачкала: Дагестанский государственный университет, 1997. 253 с.
2. ШАРАГОВ, В. А. *Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами.* Кишинев: Штиинца, 1988. 130 с. ISBN 5-376-00355-8.
3. СТОИЛОВ, Т. Б., ПРАНГОВ, Л. Г. Влияние на кратността на магнитната обработка върху механичната якост на стъклени бутылки "Европа-500". В: *Известия на ВМЕИ "Ленин".* София: Техника, 1987, т. 42, кн. 5, с. 69-78.
4. ПЕНЧЕВ, П. Р., АНДОНОВ, А. Г. Обработка на стъклени бутылки с постояннотокови магнитни импульси. В: *Известия на ВМЕИ "Ленин".* София:

Техника, 1987, т. 42, кн. 5, с. 47-56.

5. ХОДАКОВСКАЯ, Р. Я., ПАВЛУШКИН, Н. М. Эффект ориентации структуры при стекловании расплавов в слабых магнитных полях. В: *Стеклообразное состояние. Материалы Седьмого Всесоюзного Совещания*. Ленинград: Наука, 1983, с. 70-74.
6. ШАРАГОВ, В. А, КУРИКЕРУ, Г. И. Особенности химического взаимодействия промышленных стекол с газообразными фторхлорсодержащими реагентами. В: *Физика и химия стекла.* 2018, том 44, № 4, с. 365 – 373. ISSN 1087 – 6596 372.
7. MOCHEL, E. L., NORDBERG, M. E., ELMER, T. H. Strengthening of Glass Surfaces by Sulfur Trioxide Treatment. In: *J. Amer. Ceram. Soc*. 1966, vol. 49, N 11, p. 585-589.
8. ГОРОХОВСКИЙ, В. А., ЩЕРБАКОВА, В. П. Упрочнение листового стекла сернистым газом. В: *Производство технического и строительного стекла*. Саратов. 1972, вып. 2, с. 117-123.
9. ШАРАГОВ, В. А., ДУКА, Г. Г. Термодинамічний аналіз ймовірності вилуговування неорганічних стекол газовими реагентами. В: Хі*мічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку. Збірник матеріалів II Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю присвяченої 100-річчю Вінницького державного педагогічного університету імені М. М. Коцюбинського. Вінниця, Україна.* 2012, p. 195-197.
10. UNIVERSITATEA DE STAT „ALECU RUSSO” DIN BĂLȚI. *Procedeu de tratare al produselor din sticlă:* brevet MD nr. 1543. Inventatori: ȘARAGOV, V., CURICHERU, G. CIB C03C 23/00. Publ. 30.06.2021, BOPI nr. 6/2021.
11. БРЕХОВСКИХ, С. М., КУЛАКОВ, В. М. Критерии и методы оценки конструкционной прочности стекла. В: *Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол*. Москва: ВНИИЭСМ, 1972, с. 36-43.
12. HENSE, C. R., MECHA, J., SCHAEFFER, H. A. Treatment of soda-lime-silica glass surfaces with fluorine-containing gases. In: *Glasstech. Ber*. 1990, vol. 63, N 5, p. 127-134. ISSN 0927-4472.
13. Rosa, F., D.; Tornati, M.; Gambaretto, G. P.; Cottardi, V. Trattamenti superficiali con agenti fluoruranti su vetri sodico-calcici e loro effetto sulla resistenza chimica. In: *Riv. staz. sper. vetro.* 1977, vol. 7, N 1, p. 9-17.
14. SHARAGOV, V., DUCA, G. Increasing physical and chemical properties of annealed hollow glassware as well as of those stored and used. In: *Romanian Journal of Materials.* 2013, nr. 43 (1), p. 68-72. ISSN 1583-3186.
15. ДУКА, Г. Г., ШАРАГОВ, В. А., РАЙФУРА С. В. Застосування методу HF-секціонування для дослідження структури поверхневих шарив листового скла, термохімічно вилуженного кислими газами. В: *Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції “Структурна релаксація у твердих тілах”*. Вінниця, Україна. 2012, с. 174-175. ISBN 978-966-2337-43-3.
16. GEOTTI-BIANCHINI, F., DE RIU Luca, a. a. New interpretation of the IR

reflectance spectra of SiO2-rich films on soda-lime glass. In: *Glastech. Ber.,* 1991, vol. 64, N 8, p. 205-217. ISSN 0927-4472.

17. ДУКА, Г., ШАРАГОВ, В. Структура поверхностных слоев листового стекла, выщелоченного кислыми газами, по данным ИК спектроскопии. *Fizică şi tehnică: procese, modele, experimente.* 2008, nr. 2 , p. 62-70. ISSN 1857-0437.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО (РЕДОКС) СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Швыдкий В.О.*[1,2]*,
Травин С.О.*[2]*,
Штамм Е.В*[2]*,
Семеняк Л.В.*[3]*,
***Лис А.*[4]**

[1] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*
[2] *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва*
[3] *ФГБНУ "Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии", Москва*
[4] *Молдавский Государственный Университет, Кишинев*

Информация об авторах:

Вячеслав О. ШВЫДКИЙ, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля. Научные интересы – экологическая химия водной среды и природные антиоксиданты. Опубликовано более 50 научных работ в российских и иностранных журналах.
e-mail: ***slavuta58@gmail.com***
ORCID: **0000-0001-7875-218X**

Сергей О. ТРАВИН, чл.-корр. РАЕН, профессор, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Ученый, работает в научной лаборатории катализа окислительно-восстановительных процессов, специалист в области динамики и законности химических и биологических процессов. Область научных интересов: химия, физика, математическое моделирование, информационные системы, математические методы прогнозирования, искусственный интеллект. Соавтор трех книг и более сотни статей по химии окружающей среды, устойчивому развитию, банковским технологиям, математическому моделированию и др.
e-mail: ***travinso@yandex.ru***
ORCID: **0000-0003-2470-7855**

Елена Валентиновна ШТАММ, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФИЦ химической физики Российской академии наук, выпускник физического факультета МГУ, кафедра биофизики. Область научных интересов: экологическая химия водной среды, разработка и использование методов биотестирования при оценке качества воды, технологий очистки и технологических процессов с точки зрения их опасности для водных экосистем и организма человека. Автор более 200 научных публикаций.
e-mail: ***ekochem@yandex.ru***
ORCID: **0000-0003-2537-2751**

Людмила Васильевна СЕМЕНЯК, доктор биологических наук, главный научный сотрудник ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии», 107140 г. Москва, ул. Верхняя Красносельская, дом 17 (*Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, Moscow. 107140, Russia).* Область научных интересов: Эколого-химические закономерности формирования условий обитания водных биологических ресурсов. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. Опубликовано 35 научных статей.
e-mail: ***lvsemen@yandex.ru***

Анжела ЛИС, преподаватель, научный сотрудник Молдавского Государственного Университета. Область научных интересов: химия воды; качество поверхностных вод; фотохимические превращения загрязнителей окружающей среды в водных системах; самоочищающая способность природных вод. Результаты, полученные в области научных исследований, опубликованы в 23 научных работах.
e-mail: ***angelalis85@yahoo.com***
ORCID: **0000-0003-1111-7485**

С момента зарождения жизни на планете Земля природная среда претерпела существенные эволюционные превращения. На смену восстановительным условиям, с появлением в атмосфере кислорода, пришли окислительные. Соответственно, выросла роль окислительных процессов в окружающей среде. Однако, однозначного перехода не произошло. Поэтому уместно описывать состояние водной среды как Red-Ox состояние, где наряду с окислительными агентами присутствуют и восстановительные.

В 1983 г. в молдавском издательстве «Штиинца» вышла концептуальная книга «Каталитические реакции и охрана окружающей среды» [1], где представлены детально исследованные механизмы трансформации природных и загрязняющих соединений с участием активных форм кислорода, в том числе пероксида водорода, гидроксильных радикалов, ионов металлов переменной

валентности и других активных частиц. Сделан логический вывод, что с химической точки зрения природная вода в естественных условиях представляет собой многокомпонентную многофазную фотохимическую каталитическую окислительно-восстановительную систему открытого типа M^+ - M^{2+} - O_2 - H_2O_2 - L – DH_2 – S – In – $h\nu$, где M – металл переменной валентности, L – лиганд, DH_2 – субстрат обладающий лигандными и восстановительными свойствами, S – вещества, не обладающие такими свойствами, In – акцептор свободных радикалов, образующий нереакционноспособные вторичный радикалы. В такой системе в силу внешних воздействий и побочных процессов поддерживается некоторое квазистационарное пространственно-временное распределение концентраций активных промежуточных частиц.

С точки зрения прогнозирования скорости окисления химикатов в природных водах, в случае фотохимической системы существенно изменение интенсивности солнечного излучения вдоль оптического пути, связанное с этим фактором пространственное распределение стационарных концентраций реакционноспособных промежуточных частиц и присутствие в системе ионов металлов переменной валентности, участвующих в фотокаталитических превращениях.

Это наглядно видно на эффективности процесса наработки пероксида водорода в природных водах, максимум которого приходится на солнечную часть суток. Динамика содержания пероксида водорода в природной воде имеет суточный ход: максимум днем, минимум ночью.

Авторы выделяют главные моменты, на которые следует обратить особое внимание при анализе окислительных превращений химикатов в природных водах:

1. Возможная роль ионов металлов в процессах окисления и взаимосвязь между содержанием реакционноспособной формы металла в растворе и параметрами природной среды;
2. Разработка методов прямого или косвенного определения скоростей инициирования и стационарных концентраций активных промежуточных частиц;
3. Определение (оценка) констант скорости реакций химикатов с активными промежуточными частицами и реакционной способности образующихся свободных радикалов;
4. Механизмы фотохимических и фотокаталитических превращений в природных водах;
5. Возможная роль цепных процессов окисления химикатов.

Эта концепция изучения химической трансформации загрязняющих веществ при участии активных форм кислорода актуальна до настоящего времени.

Многочисленные опыты и натурные эксперименты как на природных, так и на сточных водах подтвердили роль активных форм кислорода в

трансформации загрязняющих веществ как антропогенного, так и природного происхождения. В работе [2] подробно описаны существующие методы и технологии очистки сточных вод, показаны их достоинства и недостатки. В частности, отмечается прохождение транзитом через очистные сооружения загрязняющих веществ, трудно окисляемых кислородом воздуха и активным илом, но активно взаимодействующих с пероксидом водорода естественного происхождения в водных объектах, куда происходит сброс, так называемых, очищенных вод. В результате происходит сдвиг редокс-потенциала водной среды с повышением степени токсичности для гидробионтов, особенно для икры и мальков рыб, не перешедших на жаберное дыхание.

В работе [3] рассмотрены особенности сточных вод в Молдове и влияние их на природные водоемы. Состав сточных вод в основном формируется из хозяйственно-коммунальных и производственных предприятий аграрного комплекса. Повышенное содержание биогенных форм азота в сточных водах формирует свой подход к методам очистки.

Исследования внутриводоемных процессов требуют применения различных теоретических и методических подходов. Понимание механизмов реакций дает объективную оценку качества водной среды. Наряду с традиционными методами контроля немаловажную роль играют и кинетические методы исследования трансформации ЗВ. В работе [4] подробно описаны методы кинетических исследований, которые дают точную оценку взаимодействия отдельных загрязняющих веществ с природными окислителями и помогают разрабатывать механизмы реакций.

В середине 80-х годов прошлого века Ю.И. Скурлатовым была высказана гипотеза редокс-токсикации водоемов. К настоящему времени эта гипотеза получила многочисленные подтверждения в работах Г.Г. Дуки и его коллег, тем самым превратилась в доказанную концепцию. Основные ее положения могут быть сформулированы следующим образом.

a) В любой природной водной экосистеме происходящие многотысячные химические реакции можно свести к двум основным классам: повышающие редокс-потенциал среды за счет генерации веществ окислительной природы (1), и понижающие редокс-потенциал путем генерации восстановителей (2).
b) В качестве главного природного окислителя рассматривается пероксид водорода. При этом вода может быть полностью насыщена кислородом, но испытывать окислительный дефицит, поскольку сам по себе молекулярный кислород кинетически весьма инертен (требует каталитической или фотохимической активации). Т.е. его можно рассматривать скорее как «депо» окислительных эквивалентов, в т.ч. и как прекурсор пероксида, чем как готовый к употреблению реактив.
c) Основным поставщиком восстановительных эквивалентов обычно служат сульфгидрильные соединения (RSH– тиолы, меркаптаны, сернистые аналоги спиртов), в частности глутатион.

d) В естественных условиях два встречных потока (сопоставимых или даже равных по мощности) определяют стационарные концентрации окислительно-восстановительной пары и, тем самым, задают редокс-потенциал водоема.

В работе [5] отмечается, что вода в колодцах, источниках, а также дождевая вода (т.е. максимально чистые и благоприятные с экологической точки зрения образцы) имеют небольшой положительный редокс-потенциал в диапазоне $\sim +200 \div +320\, mV$. Там же ошибочно (явно автор перепутал знаки!) отмечается, что «живая» вода должна иметь «-». Отметим, что в условиях слабо отрицательного редокс-потенциала ($\sim -100\, mV$) оптимально развиваются не только бифидобактерии, но и различные патогенные микроорганизмы.

Заметим, что многие авторы отмечают, что значения ОВП природных вод, полученные на разных электродах различаются на величину до 100 мВ, электрохимически активированных – на 140 мВ, что свидетельствует об отсутствии равновесия на индикаторном электроде. Отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала на платиновых электродах активированных растворов свидетельствуют об изменениях кинетики электродных процессов и не отражают окислительно-восстановительные свойства системы.

Поэтому очень важно иметь дополнительную независимую возможность оценить величину Е и охарактеризовать окислительно-восстановительные потоки в природных условиях. Электрохимическое измерение окислительно-восстановительного потенциала только на первый взгляд выглядит очень перспективным методом, поскольку оно обещает проводить измерения в полевых условиях, на месте, а также подает надежду получать непрерывные данные с разрешением в пространстве и времени.

Однако теоретические и практические трудности, связанные с этим методом, часто недостаточно хорошо осознаются, хотя они уже обсуждались в течение многих лет (например, [7]).

Наиболее наглядно отсутствие корреляции между расчетами по теории и практическими замерами представлено на рис.1.

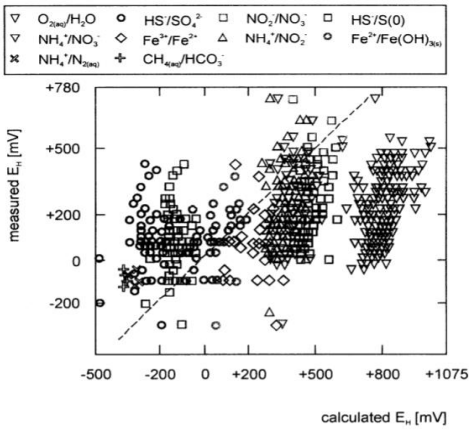


Рис.1. Заимствован из публикации [6].

Сравнение измеренных значений электрохимического потенциала Ec расчетными значениями Eh. Рассчитано на основе измеренных концентраций окислительно-восстановительных соединений, в свою очередь, заимствованных автором [6] из работы Линдбергаи Раннеллса, 1984 года, [7].

Причин для таких расхождений множество, но главной из них, на наш взгляд, было и остается отсутствие внятной кинетической модели, описывающей взаимодействие встречных потоков окислителя и восстановителя.

Пользуясь случаем, мы частично заполним этот пробел, снабдив его иллюстративным материалом. Напомним, в очередной раз, что природные водные системы являются открытыми, как по потокам энергии, так и по потокам вещества. И даже если скорости встречных потоков, казалось бы, «уравновешивают» друг друга, это обеспечивает всего лишь стационарное, а не равновесное состояние системы. Что совсем не одно и то же.

Рассмотрим простейшую кинетическую модель, в которой есть два независимых потока, поставляющих в систему «обобщенный» окислитель (или сумму различных веществ, способных окислять контрагента) и «обобщенный» восстановитель с противоположными способностями.

1. $flow_1 \rightarrow Ox$
2. $flow_2 \rightarrow Red$

И, конечно, окислитель и восстановитель будто специально созданы друг для друга. Т.е. должна быть реакция их взаимоуничтожения, которая для простоты принята, протекающей со стехиометрией 1:1.

3. $Ox + Red \rightarrow Prod_0$

На первый взгляд такая схема выглядит самодостаточной, но на самом деле это не так. Ожидать точной сбалансированности скоростей стадий (1) и (2) не приходится, а если между ними существует хотя бы малейший перекос, то вещество, пребывающее в систему с более высокой скоростью, начнет накапливаться, а его избыток полностью «съест» миноритарного партнера. И система через некоторое время просто разрушится, лопнет от избытка некомпенсированного реагента. Однако в природе такого не наблюдается. Несмотря на то, что возможны периоды доминирования окислителя над восстановителем (и наоборот), драматических «обвалов» и «взлетов» не наблюдается.

Напомним, что расчетная величина редокс-потенциала дается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \cdot ln\frac{[Ox]}{[Red]} \approx 0{,}06 \cdot lg\frac{[Ox]}{[Red]}$$

И поскольку фактические колебания измеряемых величин φ редко превышают по амплитуде 100-200 mV, можно полагать, что отношение концентраций окислителя и восстановителя ни при каких обстоятельствах не превышает три порядка.

Это означает, что помимо реакции взаимоуничтожения (3) для каждого из компонентов должен быть и самостоятельный, не зависящий от присутствия партнера канал гибели:

4. $Ox \rightarrow Prod_1$
5. $Red \rightarrow Prod_2$

Мы представили эти стадии как мономолекулярные только из соображений простоты, чтобы подчеркнуть независимость их скорости от концентрации партнера. На самом деле это скорее всего бимолекулярные реакции с третьими веществами, возможно протекающие по сложному механизму, а зависимость их скорости от концентрации второстепенных (не основных, т.е. третьих) веществ может быть учтена варьированием величины константы скорости соответствующей стадии.

Полная минимальная устойчивая схема представлена в таблице.

#	*Reaction*	*Rate constant*
1	$flow_1 \rightarrow Ox$	k_1
2	$flow_2 \rightarrow Red$	k_2
3	$Ox + Red \rightarrow Prod_0$	k_3
4	$Ox \rightarrow Prod_1$	k_4
5	$Red \rightarrow Prod_2$	k_5

На рисунке 2 представлена типовая картина установления стационарного соотношения между окислителем и восстановителем для случая равенства скоростей потоков. Некоторое расхождение между стационарными концентрациями связано именно со вкладом стадий (4) и (5), константы которых (специально для модели) были проварьированы в разные стороны на 20%. Обратим внимание, что все изменение редокс-потенциала в данной ситуации не превышает 0,01 V или 10 mV.

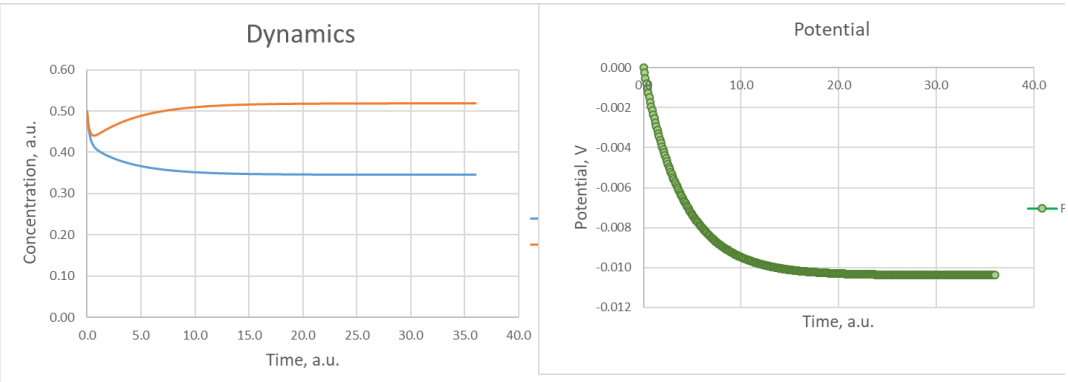


Рис. 2. Соотношение концентраций окислителя и восстановителя в стационарном (невозмущенном) водоеме.
Справа – изменение редокс-потенциала.

Следующая пара диаграмм демонстрирует более существенный сдвиг редокс-стационара. На этот раз константы скорости стадий собственной гибели (4) и (5) приняты одинаковыми, но для окислителя принята скорость входного потока, десятикратно превышающая подачу восстановителя. Обратим внимание, что хотя разница в скоростях потоков составляет всего порядок, соотношение стационарных концентраций окислителя и восстановителя достигает почти трех порядков. В соответствии с этим и сдвиг редокс-потенциала произошел на 160 mV. Отметим, что такие модельные расчеты достаточно наглядно согласуются с тем экспериментальным фактом, что для жизни водной биоты оказывается пригодной довольно узкая полоска значений редокс-потенциала, шириной едва ли превышающей 200 mV.

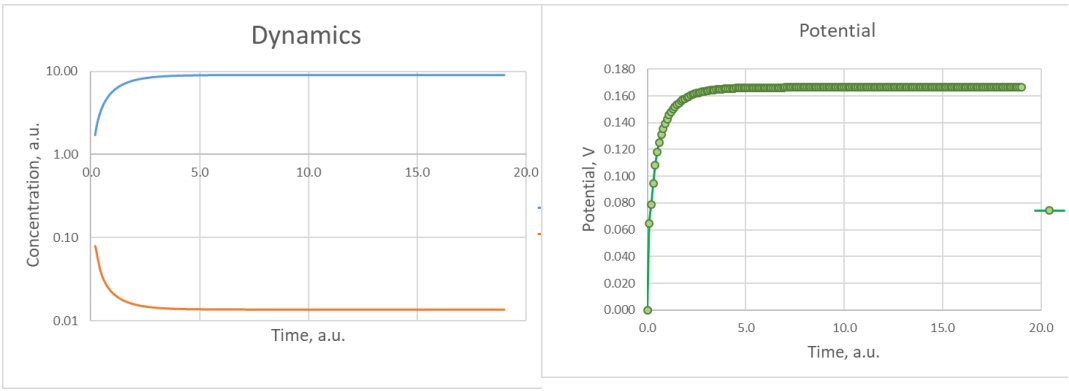


Рис. 3. Соотношение концентраций окислителя и восстановителя в нестационарном, возмущенном водоеме. Справа – изменение редокс-потенциала.

Следующая пара диаграмм демонстрирует развитие событий в достаточно распространенном типовом случае добавления постоянно действующих промышленных стоков.

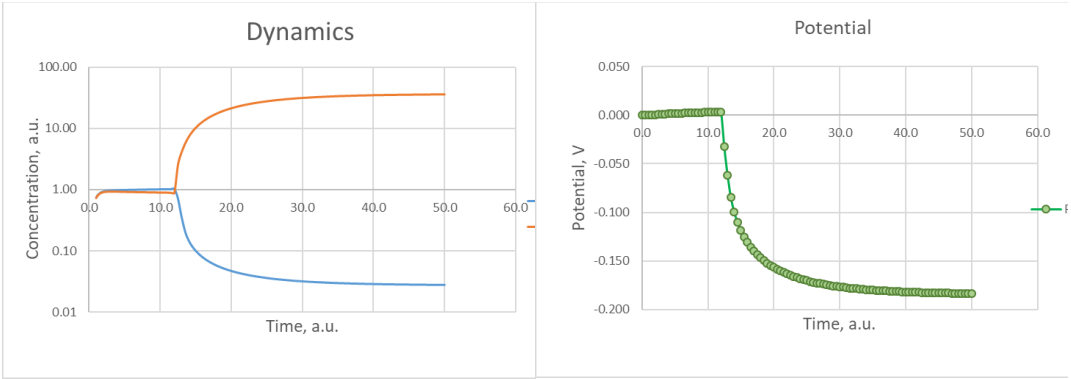


Рис. 4. Соотношение концентраций окислителя и восстановителя в случае внезапного возникновения постоянного возмущающего фактора.. Справа – изменение редокс-потенциала.

В этом модельном сценарии сбросили именно восстановитель (пятикратное увеличение потока). И окислитель «съелся», редокс пополз вниз. Получился новый, непригодный для жизни стационар.

Важно подчеркнуть, что в качестве таких постоянно действующих стоков могут выступать не только промышленные или сельскохозяйственные предприятия, но и городские очистные сооружения, сбрасывающие в водоемы формально очищенные стоки, но с увеличенной долей веществ восстановительной природы, возможно и нетоксичных сами по себе.

Противоположная постоянно действующей нагрузке ситуация, с однократно действующим залповым выбросом представлена на рис. 5.

В этом сценарии важно подчеркнуть, что характерное время релаксации, т.е. восстановления водоема к «привычному» значению редокс-потенциала оказывается многократно более долгим, чем, казалось бы, незначительный срок накопления загрязнителя-редуктанта – две недели. Восстановление исходного состояния может затянуться на годы.

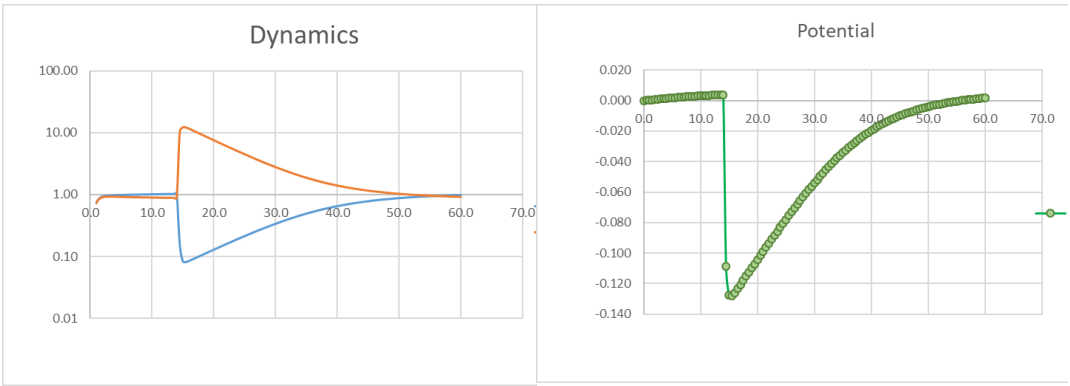


Рис. 5. Соотношение концентраций окислителя и восстановителя в случае однократного залпового выброса двухнедельной нормы восстановителя. Справа – изменение редокс-потенциала.

Наконец, на шестом и последнем для этой серии рисунке показан сценарий сезонных колебаний потоков окислителя и восстановителя.

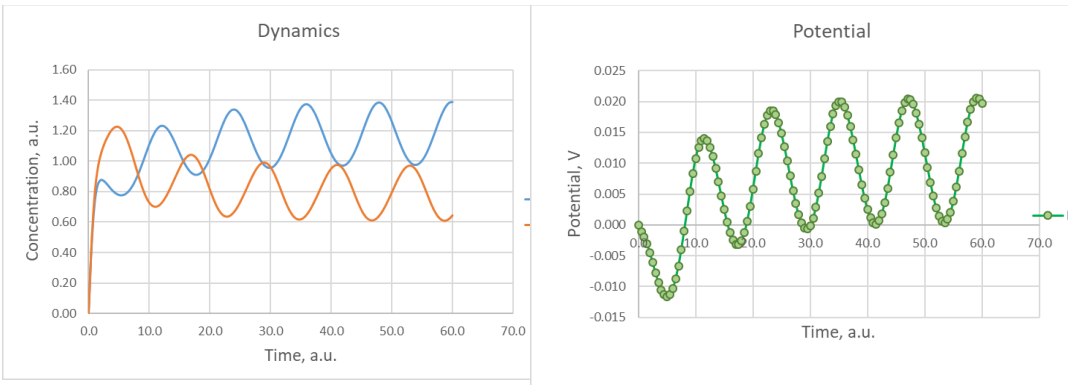


Рис. 6. Сезонные колебания концентраций окислителя и восстановителя в естественном водоеме. Справа – изменение редокс-потенциала.

Про периодические колебательные режимы надо сделать два уточнения. Первое: в модели был представлен постоянный поток окислителя, а сезонным колебаниям подвергся только поток восстановителя. Такая ситуация может соответствовать, например, сочетанию температурно-зависимой сезонной деятельности бактерий в генерации восстановителя, и температурно независимый режим фотохимической генерации окислителя. Второе замечание относится к тому, что подобным колебаниям может быть подвергнуты не только сезонные изменения, но и суточный ход концентрации, что неоднократно наблюдалось экспериментально. Более того, по некоторым данным есть гидрохимические показатели, привязанные к лунному календарю. Но это неточно.

Этой короткой серией из нескольких рисунков мы в крайне упрощенной формы представили сценарии развития типичных ситуаций изменения редокс состояний водоемов. Несмотря на предельно упрощенную схему воздействий (всего из пяти представительных реакций) подобное рассмотрение позволяет лучше понять причинно-следственные связи между антропогенными воздействиями и качеством природной воды, как среды обитания.

Географическое расположение республики Молдова с её относительно высокими среднегодовыми температурами и солнечной радиацией предполагает доминирующую роль фотохимических реакций в процессе самоочищения водной среды. А наличие в её составе азотных биогенных элементов, в частности, нитритного и нитратного азота, которые поступают в водные объекты при смыве с полей и со сточными водами являются предметом детального изучения их фотохимических свойств.

В работе [8] проведено исследование водных объектов Молдовы с акцентом на содержание в них минеральных форм азота. Показано, что присутствуют восстановленные формы азота в виде аммонийных ионов, что указывает на свежее загрязнение. Наличие же окисленных форм указывает на участие процессов самоочищения и возможное участие нитратных и нитритных ионов, как окислительных агентов.

В процессе исследований в работе [9] был модифицирован фотометрический метод Грисса для определения нитрит-ионов в природных и сточных водах. Вместо канцерогенного альфа-нафтиламина применили не токсичную параминобензойную кислоту. Метод определения нитрит-ионов в сточных водах был внедрен на Белгородских очистных сооружениях в 1986 г.

Особый интерес представляли темновые и фотохимические реакции минеральных форм азота в природных и сточных водах, как в лабораторных модельных системах, так и на натурных водных объектах. Данные этого исследования были представлены в работе [10].

Исследованы фотохимические превращения нитритных и нитратных ионов под действием солнечного излучения (в кварцевых пробирках) и в модельных системах под действием излучения ртутной лампы ДРШ-250. В качестве моделей использован краситель пара-нитрозодиметиланилин (ПНДМА)

и разбавленный в 2000 раз раствор “черного щелока”, образующийся в процессе сульфатной варки целлюлозы. Установлено, что независимо от длины волны УФ-излучения (220 или 365 нм) реакционноспособным продуктом фотолиза NO_2^-и NO_3^- является OH-радикал, приводящий к симбатному снижению концентрации токсиканта и токсичности. Сделан вывод о возможности использования нитрит- и нитрат-ионов в качестве инициаторов свободных радикалов при деструктивной очистке сточных вод с применением УФ-облучения.

Результаты исследований по фотохимической трансформации модельных загрязняющих веществ и низкомолекулярных форм азота представлены в работах, отраженных в трудах советско-американского симпозиума [11, 12].

Последующие токсикологические исследования с применением количественной токсикологии подтвердили детоксикацию модельных токсикантов при фотолизе нитрит- и нитрат-ионов. В качестве тест-функций использовали изменение ферментативной активности светящихся бактерий и репродуктивную функцию инфузорий *Tetrahymena pyriformis*.

Большое значение имели научно-практические разработки Г.Г. Дуки с соавт. для развития сельского хозяйства Молдовы. Оказалось, что H_2O_2 является важным редокс-агентом и для растений. Присутствие H_2O_2 в поливной воде является благоприятным фактором для увеличения всхожести семян, сокращения сроков вегетации растений и повышения урожайности сельскохозяйственных культур [13].

Литература

1. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Кишинев: Штиинца, 1983, 273 с.
2. Дука Г.Г. Экологическая химия сточных вод, Материалы II Всесоюзной школы по экологической химии водной среды, Ереван, 11-14 мая 1988 г., Москва, 1988 г., 271-290
3. Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В. Экологическая химия сточных вод в условиях Молдавии, Кишинев: МолдВИНИТИ, 56 с.
4. Дука Г.Г. Кинетика химических превращений в водных экосистемах, Материалы I Всесоюзной школы по экологической химии водной среды, Кишинев, 24-26 октября 1985, Москва, 1988, с. 95-109
5. Goncharuk, V. V., Bagrii, V. A., Mel’nik, L. A., Chebotareva, R. D., & Bashtan, S. Y. (2010). The use of redox potential in water treatment processes. Journal of Water Chemistry and Technology, 32(1), 1–9. doi:10.3103/s1063455x10010017
6. Sigg, L. (2000). Redox Potential Measurements in Natural Waters: Significance, Concepts and Problems. Redox, 1–12. doi:10.1007/978-3-662-04080-5_1
7. Lindberg, R.D. & Runnells, O.O. (1984): Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. Science 225: 925-927.

8. Сычев А.Я., Дука Г.Г., Швыдкий В.О. «Научные основы мониторинга азотсодержащих соединений в водоемах» // Тезисы доклада на Международном симпозиуме специалистов стран-членов СЭВ «Комплексные методы контроля качества природной среды», Москва, 1986 г.
9. Сычев А.Я., Дука Г.Г., Швыдкий В.О. «Способ определения нитрит-иона в природных водах» // Тезисы доклада на Всесоюзной конференции «Аналитика Сибири-86», Красноярск, 1986 г.
10. Дука Г.Г., Швыдкий В.О. «Кинетика химической трансформации низкомолекулярных форм азота в модельных системах и природных водах» // Тезисы доклада Всесоюзной конференции «Гидрология-2000», Москва, 2000
11. G.G. Duka, A.Ya. Sychev, V.O. Shvydky Kinetics and Catalysis of Mineral Nitrogen Phototransformations in Aqueous Medium in book “Fate of pesticides and chemicals in the environment” Edited by J.L. Schnoor, N.Y.,J.Willy and Sons, 1992, p.105-115.
12. Г.Г. Дука, А.Я. Сычев, В.О. Швыдкий// Кинетика и катализ трансформации минеральных форм азота в водной среде //Труды советско-американского симпозиума «Поведение пестицидов и химикатов в окружающей среде», Л., Гидрометеоиздат, 1991, с. 421-430],
13. Г.Г.Дука, Л.С.Эрнестова, Ю.И.Скурлатов и др. А.С. 1544334б заявка 4425709, 1988. Способ стимулирования роста растений

AUTOORGANIZAREA ÎN CHIMIA ECOLOGICĂ

Iurie UNGUREANU,
L.T. B.P. Hașdeu, Bălți

Date despre autor:

Iurie UNGUREANU, doctor în științe chimice, grad didactic superior, profesor de chimie al Liceului Teoretic „B. P. Hașdeu" din Bălți și al Liceului Teoretic „M.Gorki" din Bălți. Specialist în domeniul chimiei fizice, autor a peste 10 lucrări ştiinţifice. Sfera intereselor științifice: Modelarea matematică a unor procese chimice dintr-un sistem chimic complex (reacții oscilante), formarea și dezvoltarea competenţelor de cercetare ale elevilor la orele de chimie și biologie, consecințele traficului de ființe umane, sustenabilitatea producerii crapului comun în acvacultura din România și Republica Moldova.
e-mail: ***iurieungureanu67@gmail.com***
ORCID: **0000-0003-4183-7029**

Introducere

Departe de echilibru termodinamic, în domeniul neliniar al termodinamicii, sistemele chimice complexe, electrochimice sau chiar hidrodinamice sunt capabile de a se restructura realizând tranziția de la o stare de dezordine la o stare de ordine temporală sau spațio-temporală sau chiar spațială, dacă dinamica de evoluție este puternic neliniară.

Dacă aceste forțe sunt mici sistemul se găsește în domeniul liniar al termodinamicii proceselor ireversibile și sistemul nu se poate restructura pentru a evolua către structuri ordonate, chiar dacă dinamica ar fi neliniară. Dimpotrivă, dacă forțele termodinamice depășesc anumite valori critice, iar dinamica este neliniară, atunci sistemul poate evolua către structuri ordonate.

Exprim cele mai sincere mulțumiri dlui conducător de doctorat, dlui academician, prof. Gheorghe Duca pentru îndrumarea științifică și susținere morală, pe care mi le-a acordat la elaborarea tezei de doctorat și formarea mea profesională.

Teza mea de doctorat din anul 2018, cu subiectul: „*Rolul metalelor cu valenţă variabilă în mecanismul reacţional al sistemelor chimice cu autoorganizare*" a abordat probleme ale dinamicii sistemelor chimice complexe, mecanismul reacțional prin care sistemul evoluează de la reactanții inițiali către produșii finali și noi contribuții la mecanismul reacțional al reacției oscilante Briggs-Rauscher. În acest scop reacția oscilantă a fost studiată pe subsisteme. Unul dintre subsisteme a fost și reacția Dushman care a fost studiată detaliat, experimental, prin aplicarea spectroscopiei UV-VIS.

Scopul și motivația

S-au studiat anumite etape intermediare din mecanismul reacţional al reacţiei oscilante (cu autoorganizare) Briggs-Rauscher. Mecanismul reacțional al acestei reacții, fiind extrem de complex, se recurge la fragmentarea sistemului Briggs-Rauscher în

subsisteme, formate din mai puține specii chimice externe și intermediare, și, implicit, formate din mai puține reacții intermediare care, ulterior, acestea pot fi identificate mai ușor.

Reacția Dushman [1]:

$IO_3^- + 5\,I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ (R$_1$) ξ_1

$3I_{2(aq)} + 3I^-_{(aq)} = 3I_3^-{}_{(aq)}$ (R$_2$) ξ_2

pe care am studiat-o, poate fi considerată ca un subsistem al reacţiei oscilante Briggs-Rauscher, $\{IO_3^-, H_2O_2, H^+, Me^{z+}, MA\}$ [2-3] și, mai exact, a reacției Bray-Liebhafsky $\{IO_3^-, H_2O_2, H^+\}$ care, așa cum se observă, la rândul ei, poate fi considerată ca un subsistem al sistemului Briggs-Rauscher [2-3] . Așa cum se observă, în sistemul oscilant Briggs-Rauscher, se găsește și ionul metalic cu valența variabilă, $Me^{z+}/Me^{(z+1)}$ adică, influența ionilor metalici, Ce^{3+} și Mn^{2+}, asupra reacției Dushman pentru a elucida rolul acestor ioni în această reacție și implicit asupra mecanismului reacției Briggs-Rauscher. Pe baza rezultatelor obținute am propus, cu acad. prof. Gheorghe Duca, un model reacțional modificat pentru reacția oscilantă Briggs-Rausher, (tabelul 1).

Rezultate și discuții

S-a studiat reacția Dushman în absența și în prezența ionilor metalici, Ce^{3+} și Mn^{2+}, simbolizați Me^{z+}, prin spectroscopia de absorbție în domeniul UV-VIS, în vederea elucidării rolului acestor ioni metalici asupra acestei reacții, în particular, și asupra mecanismului reacțional al reacției oscilante Brrigs–Rauscher, în general. S-a dovedit că scăderea absorbanței spectrale a speciilor chimice intermediare I_2, și I_3^- din sistem, nu se datorează formării ionilor complecși dintre ionul metalic și ionul iodat, $Me^{z+}IO^{3-}$. Prin metode spectrale UV-VIS s-a găsit că nici ionul molecular $Me^{z+}I_2$ nu se formează și deci nici acest presupus ion molecular nu ar contribui la diminuarea absorbanței în reacția Dushman. Prin studii în diferite condiții de concentrații ale ionilor de Ce^{3+}, s-a putut dovedi printr-un program adecvat de dinamica chimică, Maple, că, pentru unele valori ale absorbanței, se formează ionul complex CeI_3^{2+}, dintre ionii Ce^{3+} și I_3^-, iar pentru alte valori ale absorbanței nu se formează acest ion complex, deși condițiile experimentale au fost menținute constante. Concluzia certă care se desprinde este faptul că acest ion molecular CeI_3^{2+} chiar dacă se formează este extrem de instabil, având un timp de viață foarte mic. S-a găsit experimental și teoretic, prin modelare matematică, că scăderea absorbanței speciilor I_2 și I_3^- este cauzată de tăria ionică a mediului de reacție, mediul format numai din ioni și, în special, prezenței ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} care măresc valoarea tăriei ionice prin sarcinile lor.

De asemenea, s-a dovedit că scăderea absorbanței spectrale este cauzată și de reacțiile ionice din sistemul reactant, ca de exemplu reacția,

$$Ce^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows CeSO_4^+ .$$

În urma studiilor realizate în această teză rezultă că ionii metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} nu participă la nicio reacție cu speciile chimice IO_3^- ,I_2 ,I^- ,I_3^- din reacția Dushman. Cum aceasta reacție face parte din mecanismul reacțional al reacției Briggs–Rauscher, acum se știe precis că ionii metalici Ce^{3+} și Mn^{2+}, schimbă total mecanismul reacțional al reacției Briggs–Rauscher, prin reacția acestor ioni metalici cu H_2O_2, în acord cu reacția:

$$Me^{z+} + 2H_2O_2 \rightarrow Me(OH)^{z+} + HOO^{\bullet} + H_2O$$

S-a propus un nou mecanism reacțional, prezentat în tabelul luând în considerare reacțiile ionilor metalici cu H_2O_2 și cu alte specii chimice intermediare așa cum se observă din tabelul 1 ce redă mecanismul reacțional al reacției cu autoorganizare Briggs – Rauscher.

Tabelul 1

Un model pentru reacţia Briggs – Rauscher catalizată de Mn^{2+}(unit.: mol/L şi secunde)

		k+	k-
(M1)	$IO_3^- + I^- + 2H^+ \rightleftarrows HOI + HOIO$ $v_{M1} = k_{+M1}[IO_3^-][I^-][H^+]^2 - k_{-M1}[HOI][HOIO]$	1 400	240
(M2)	$HOIO + I^- + H^+ \rightleftarrows 2HOI$ $v_{M2} = k_{+M2}[HOIO][I^-][H^+] - k_{-M2}[HOI]^2$	5×10^9	25
(M3)	$HOI + I^- + H^+ \rightleftarrows I_2 + H_2O$ $v_{M3} = k_{+M3}[HOI][I^-] - k_{-M3}[I_2]/[H^+]$	2.2×10^9	1.8×10^{-3}
(M4)	$HOI + H_2O_2 \rightarrow I^- + H^+ + O_2 + H_2O$ $v_{M4} = k_{+M4}[HOI][H_2O_2]$	23	-
(M5)	$Mn^{2+} + 2H_2O_2 \rightarrow Mn(OH)^{2+} + HOO^{\bullet} + H_2O$ $v_{M5} = k_{+M5}[HOI][H_2O_2][Mn^{2+}]$	3.5×10^5	-
(M6)	$Mn(OH)^{++} + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + HOO^{\bullet} + H_2O$ $v_{M6} = k_{+M6}[Mn(OH)^{2+}][H_2O_2]$	3.2×10^4	-
(M7)	$IO_3^- + H^+ + HOO^{\bullet} \rightarrow IO_2^{\bullet} + O_2 + H_2O$ $v_{M7} = k_{+M7}[IO_3^-][H^+][HOO^{\bullet}]$	1×10^5	-
(M8)	$IO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HOIO + HOO^{\bullet}$ $v_{M8} = k_{+M8}[IO_2^{\bullet}][H_2O_2]$	30	-
(M9)	$2IO_2^{\bullet} + H_2O \rightarrow HOIO + IO_3^- + H^+$ $v_{M9} = k_{+M9}[IO_2^{\bullet}]^2$	5×10^9	-
(M10)	$2HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $v_{M10} = k_{+M10}[HOO^{\bullet}]^2$	7.5×10^5	-
(M11)	$HMA \rightleftarrows Enol$ $v_{M11} = k_{+M11}[HMA] - k_{-M11}[Enol]$	1.6×10^{-4}	1.0
(M12)	$Enol + I_2 \rightarrow IMA + I^- + H^+$ $v_{M12} = k_{+M12}[Enol][I_2]$	1×10^5	-

Prin integrarea numerică a sistemului de ecuații diferențiale, ce redă evoluția temporala, s-a găsit că acest nou model reacțional propus de noi redă mai bine comportamentul sistemului oscilant real, experimental. Într-adevăr, atât sistemul real,

cât și modelul reacțional au o perioadă de oscilație de aproximativ, T ≈ 50 secunde, așa cum reiese din oscilațiile temporale din fig. 1.

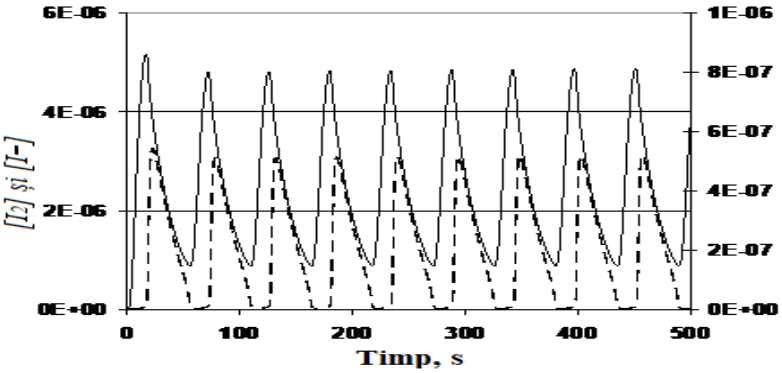


Fig. 1. $[I_2]$ (-) şi $[I^-]$ (---) oscilaţii calculate cu modelul propus. Concentraţiile iniţiale sunt aceleaşi ca în lucrarea iniţială [2].

Concluzii

1. Ionii metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} nu participă la nicio reacție cu speciile chimice IO_3^-, I^-, I_2, I_3^- din reacția Dushman. Ionul molecular CeI_3^{2+}, chiar dacă se formează, este extrem de instabil, având un timp de viață foarte mic deoarece, ceea ce este cauzat de tăria ionică a mediului de reacție, în special, din cauza prezenței ionilor metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} care măresc valoarea tăriei ionice.

2. Ionii metalici Ce^{3+} și Mn^{2+} cu H_2O_2, schimbă total mecanismul reacțional al reacției Briggs – Rauscher, în acord cu reacția:

$$Me^{z+} + 2\,H_2O_2 \rightarrow Me(OH)^{z+} + HOO^{\bullet} + H_2O.$$

3. S-a propus un *model pentru reacţia Briggs – Rauscher catalizată de* Mn^{2+}, luând în considerare reacțiile ionilor metalici cu H_2O_2 care redă mai bine comportamentul sistemului oscilant real. Atât sistemul real, cât și modelul reacțional au o perioadă de oscilație de aproximativ, T ≈ 50 secunde, așa cum reiese din oscilațiile temporale date în figura 1.

Bibliografie

1. G. BOURCEANU, I. UNGUREANU, G. DUCA, G. SCHMITZ, I. HUMELNICU, Dushman reaction dinamics in presence of Ce^{3+} and Mn^{2+} ions. ”Alexandru Ioan Cuza” University Days, Iași, october 31st – november 1st, 2014.

2. G. SCHMITZ, G. BOURCEANU, I. UNGUREANU, *Effects of Ce(III) and Mn(II) on the Dushman reaction and simulations of the Briggs–Rausher reaction*, Journal Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis, 123(1), pp 81-92, 2018.

3. IURIE UNGUREANU, GHEORGHE DUCA, IONEL HUMELNICU, GELU BOURCEANU, *The study of the posibility of chemical ion complexes* Ce^{3+} (Mn^{2+}) *formation with chemical species* IO_3^-, I^-, I_2, I_3^- *in a Dushman reaction*, Chemistry journal of Moldova General, industrial and ecological chemistry, cu ISI =1,20, dx.doi.org/10.19261, pp 103-110, Vol.13, no.1, 2018.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА РЕАКТОРЕ ИБР-2 (ЛНФ ОИЯИ, ДУБНА)

Инга ЗИНЬКОВСКАЯ[1,2,3*]

[1]*Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

[2]*Национальный институт физики и ядерной технологии имени Хории Хулубея, Бухарест, Румыния*

[3]*Институт химии, Кишинев, Молдова*

Информация об авторе:

Inga ZINICOVSCAIA, doctor în chimie, Institutul Unificat de Cercetări Nucleare (or. Dubna, Rusia). Domenii de interes științific: aplicarea analizei prin activare cu neutron în studiul poluării aerului, solurilor, plantelor și produselor alimentare cu metalele grele. Elaborarea metodelor noi de tratare a apelor generate de către procese industriale. Studierea impactului nanoparticulelor metalice asupra organismelor vii. Elaborarea metodelor de bioremediare a solurilor. Autor a peste 150 de articole in monografii și reviste ISI.

e-mail: ***zinikovskaia@mail.ru***

ORCID: **0000-0003-0820-887X**

Введение

На сегодняшний день, загрязнение окружающей среды является острой проблемой во многих странах мира. Традиционно, государственными службами контролируется загрязнение объектов окружающей среды рядом органических загрязнителей, а также диоксидами серы, азота и углерода. В то время как мало внимания уделяется загрязнению различных компонентов окружающей среды (воздуха, почвы и воды) тяжелыми металлами, которое приводит к деградации экосистем и представляет серьезную угрозу для продовольственной безопасности и здоровья человека [1]. Поскольку окружающая среда является средой обитания людей, растений, животных и микроорганизмов, очень важно поддерживать ее химический состав, соответствующий биологической ценности среды обитания. Это становится возможным благодаря мониторингу состояния окружающей среды и разработке методов снижения уровня загрязняющих веществ с целью предотвращения загрязнения окружающей среды и обеспечения устойчивого развития. Решение этой проблемы - исключительная прерогатива экологической химии [2].

Несмотря на то, что металлы, такие как железо, кобальт, медь, марганец, молибден и цинк являются важными микроэлементами и участвуют в различных биохимических и физиологических процессах при высоких концентрациях они способны приводить к ряду заболеваний и даже гибели организма. Металлы, кадмий, мышьяк, никель, ртуть, свинец, не имеют биологических функций и токсичны даже при низких концентрациях. Опасность загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами определяется их персистентностью и способностью накапливается в пищевой цепи. К основным источникам загрязнения

окружающей среды тяжелыми металлами можно отнести предприятия черной и цветной металлургии, и машиностроения, заводы по переработке аккумуляторных батарей, военные и химические предприятия, автомобильный транспорт и сточные воды.

В настоящее время существует целый ряд аналитических методов, позволяющих определить содержание тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Среди них особое место занимает метод нейтронного активационного анализа (НАА). Метод основан на измерении параметров излучения, испускаемого при распаде радиоактивных ядер, образовавшихся в результате облучения материала нейтронами. Применение НАА для определения макро, микро и следовых элементов в различных матрицах обусловлено точность и высокой чувствительностью метода, неразрушающим характером, а также возможностью определения до 45 элементов в образцах.

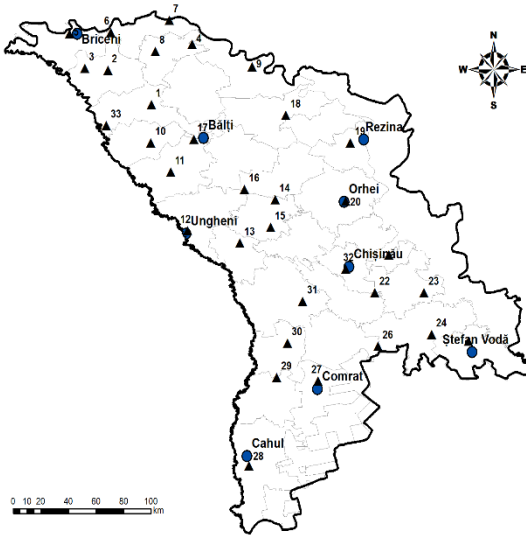
Нейтронный активационный анализ на установке РЕГАТА реактора ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований широко применяется для решения задач экологии, биологии, медицины, археологии и материаловедения.

Биомониторинг атмосферных выпадений тяжелых металлов

Начиная с 1991 года в секторе нейтронного активационного анализа стало развиваться новое направление — биомониторинг атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов с помощью мхов-биомониторов (“пассивный биомониторинг”). А с 1995 г. сектор НАА принимает участие в Европейской программе “Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе – – оценки на основе анализа мхов”, передавая результаты анализов мхов, собранных в ряде европейских стран, таких как Россия, Чехия, Македония, Румыния, Болгария и др. в Европейский атлас [3-8].

В качестве примера работ по пассивному биомониторигу представлены исследования, проведенные в Республике Молдова. Республика Молдова присоединилась к Европейской программе «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе – оценки на основе анализа мхов» в 2015 году, когда на территории страны были отобраны 33 образца мха (рис. 1). Работы были продолжены и в 2020 году, когда количество точек пробооотбора было увеличено до 41 (рис. 2). Используя метод нейтронного активационного анализа в пробах мха были определены 38 элементов: Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Hf, Ta, W, Th, и U и 3 элемента (Cu, Cd и Pb) определили методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Для классификации источников загрязнения применяли факторный анализ. Суть метода заключается в объединении сильно коррелирующих между собой переменных в один фактор, при слабой корреляции переменных из других факторов. Карты пространственного распределения элементов строили с помощью программного обеспечения ArcGIS.

В 2015 году факторный анализ позволил выделить три группы элементов во мхах. Фактор 1 - почвенно-антропогенный фактор включил в себя целый ряд элементов источниками, которых могут быть процессы выветривания поверхностного слоя земной коры (Al, Fe, Ti, Cs, La, Th, U) и промышленная деятельность (Fe, Cr, As, V и U). Самые высокие концентрации данных элементов были определены в районах городов Бельцы и Кишинев. Фактор 2 включил в себя Cl, Se и Sr, элементы необходимые для протекания биохимических процессов. Третий фактор включил в себя такие элементы как Pb, Sb и Zn, источником повышенных концентраций которых является транспорт [9].



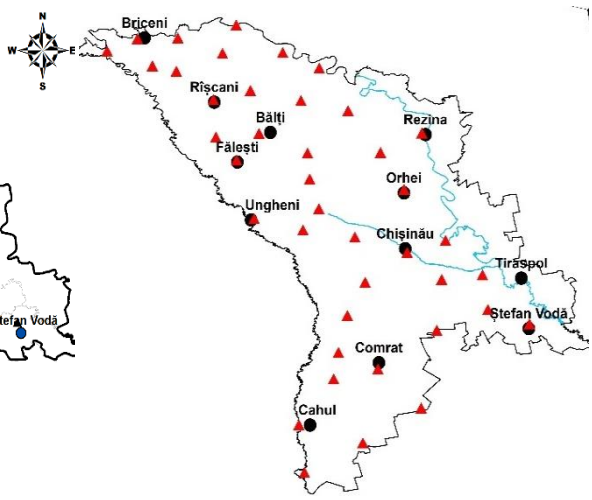


Рис.1. Карта пробоотбора 2015 года [9]

Рис. 2. Карта пробоотбора 2020 года [10]

В образцах мха 2020 года были выделены четыре фактора. Фактор 1 включил в себя элементы почвенно-антропогенного происхождения: Na-Al-Sc-Ti-Cr-Fe-Co-Ni-As-Rb-Sb-Cs-Th-U. Фактор 2 был представлен Mg, Ca и Sr, повышенное содержание, которых связано с разработкой месторождений. Элементы третьего фактора, Cl, K, Br, и Cu, указывают на воздействие сельскохозяйственной деятельности на качество воздуха. Фактор 4 (Zn-Sb-Cd-Pb) является антропогенным и включает элементы, которые считаются индикаторами выбросов в процессе сжигания топлива. Как и в случае биомониторинговых исследований, проводимых в 2015 году, самые высокие концентрации практически всех определенных элементов были определены вблизи городов, в частности Кишинева и Бельц [10].

Согласно результатам непараметрического статистического теста Т-критерий Вилкоксона содержание элементов во мхах, собранных в 2020 году, было значительно ниже, чем в образцах 2015 года. Так, среднее содержание свинца и кадмия снизилось на 75% и 66%, соответственно. Концентрация меди

снизились на 43%, а ванадия и хрома - на 31% для обоих элементов. Содержание алюминия, железа, никеля, мышьяка и сурьмы уменьшилось менее чем на 30%, а содержание цинка увеличилось на 8,9% (рис 3).

Согласно исследованиям, проведенным в 2015 и 2020 годах, основными загрязнителями воздуха тяжелыми металлами на территории Республики Молдова являются транспорт, промышленная и сельскохозяйственная деятельность, тепловые электростанции, а также добыча полезных ископаемых. В целом степень загрязнения территории Республики Молдова варьирует от незагрязненной до умеренно загрязнённой, в то время как города Кишинев и Бельцы подвержены повышенному экологическому стрессу.

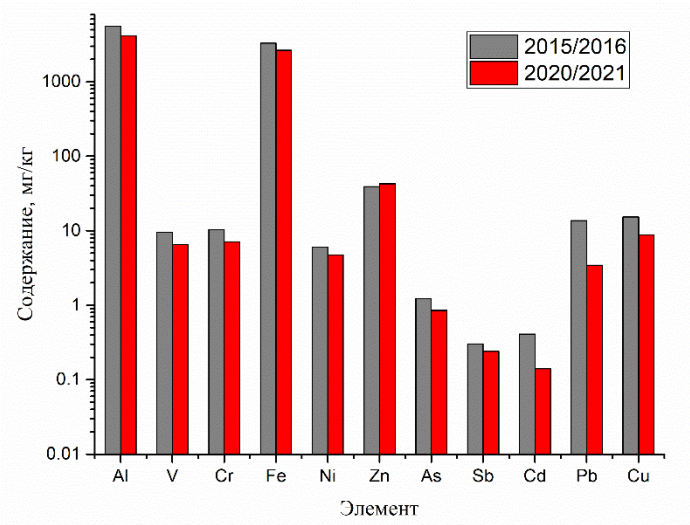


Рис. 3. Сравнение результатов биомониторинговых исследований проведенных в 2015 и 2020 годах

Кроме пассивного биомониторинга в секторе нейтронного активационного анализа и прикладных исследований проводятся работы с помощью мхов-трансплантантов (активный биомониторинг), экспонируемых в промышленных зонах и городской среде [11-13]. В связи с тем, что по результатам пассивного биомониторинга Кишинев был признан одним из самых грязных мест в Республике Молдова, в 2017 году мхи-трансплантанты были экспонированы в трех зонах Кишинева в период с октября (2017 г.) по март (2018 г.). В качестве мест экспонирования были выбраны Ботанический сад (относительно чистая территория), Академия Наук и Кишинёвская ТЭЦ-1 (загрязненные территории) (рис.4).

Рис. 4. Точки экспонирования проб мха в г. Кишинев [14].

Согласно значениям относительного коэффициента накопления (ОКН) во мхах экспонированных на территории ТЭЦ-1 в основном накапливались V (6.2), Sb (13.5), и La (11). Значения ОКН для Na, Sc, Ca, V, Cr, Ni, Fe, Co, Sr, Sb, Ba, La, Ce, Hf, Th, Zn, и Cd также были выше единицы. Основными источниками выбросов данных элементов можно считать горение топлива, транспорт и дорожную пыль.

На территории Ботанического сада мхи в основном накапливали La (10.6) и Mg (10.3), затем в порядке убывания Sb>Th>U>Sc>Hf>Ba>Na>Fe>Ba>Ni. Основными источниками данных элементов являются частички почвы (Na, Mg, Ba, Hf, Th, Sc, U, Sr), биомасса растений (Mg), а также транспорт (Ni, Fe, Sb, Cu, Ba, Pb, и Cd). Во мхах, экспонированных на здании Академии наук самые высокие значения ОКН были получены для Sb и La и составили 29. Также значения ОКН были выше для элементов, источником которых является транспорт: Ca, Cr, Fe, Co, Zn, Br, Sb, и Ba. В качестве примера на рисунке 5 представлены данные по изменению содержания V и As.

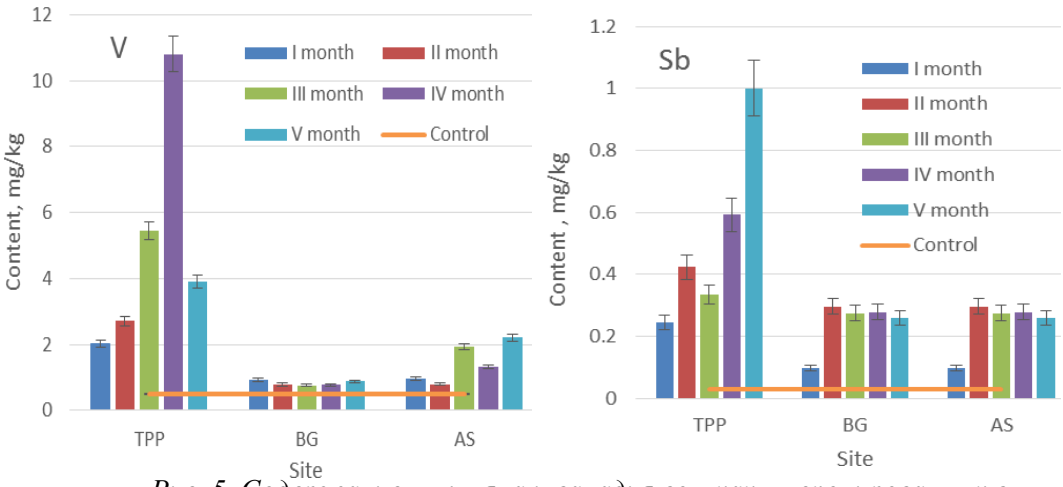


Рис. 5. Содержание мышьяка и ванадия во мхах, экспонированных в Кишиневе в течении 5 месяцев [14].

Самое значительное увеличение содержания V наблюдалось во мхах, экспонированных на ТЭЦ-1, подтверждая, что горение топлива является важным источником данного элемента в Кишиневе. Содержание ванадия во мхах увеличилось в 3.7-20 раз на ТЭЦ-1, в 1.4-1.7 раз в Ботаническом саду и в 1.5-4.1 раз во мхах, экспонированных на здании Академии наук. Содержание сурьмы увеличилось значительно во всех точках экспонирования: в 8.3-33 раза на ТЭЦ-1, в 3-10 раз в Ботаническом саду и 15-43 раз в районе Академии наук. Горение топлива и транспорт являются основными источниками данного элемента [14].

Оценка качества почв и продуктов питания

Нейтронный активационный анализ является непревзойденным методом для определения элементного состава почв и геологических образцов. В качестве примера представлены работы по определению элементного состава почв, отобранных в Таджикистане, где основной вклад в загрязнение почв вносит горнодобывающая промышленность и Республике Молдова, где основным источников загрязнения почв можно считать применение пестицидов и удобрений.

Так, в почвах, отобранных в Таджикистане и подверженных антропогенному воздействию коэффициент накопления для ртути варьировал от 0.76 до 876.00, для мышьяка от 1.9 до 1237.0 и для сурьмы от 4.05 до 6400.00, что указывает на экстремальное загрязнение почв. Основными источниками данных элементов можно считать предприятия по добыче и переработке руды, такие как «Анзоб», "КумаргиБоло", “Konchoch” и “Mogiyon” [15].

В случае почв, отобранных в Республике Молдова, коэффициент накопления для мышьяка варьировал от 1.95 до 2.10 и для сурьмы от 2.65 до 2.93, что указывает на слабое загрязнение почв. В то время как содержание ртути в почвах было ниже предела обнаружения. Самые высокие значения коэффициент накопления были получены для брома и варьировали в пределах 5.75-8.19. Основными источниками загрязнения почв данными элементами можно считать применение пестицидов и калийных удобрений, а также транспорт [16].

Загрязнение почв металлами может влиять и на качество пищевых продуктов. Так, расчет значений трансфер фактора элементов в винограде и виноградных листьях, собранных в районе Яловень (Республика Молдова) показал, что в листьях из почвы в основном накапливается Ca ($TF_{L/S}$= 3.3), Sr ($TF_{L/S}$ = 2.8) и U ($TF_{L/S}$= 1.0) (рис. 6). Виноград накапливал из почвы в основном K (TF 0.92), а из листьев Cl, K, Sc, V, Ta и Th. Несмотря на то, что содержание мышьяка и брома в почвах было практически на уровне предельно допустимых концентраций данные элементы не накапливались во фруктах. Помимо накопления элементов во фруктах было оценен их переход из почвы и винограда в виноградный сок. Согласно полученным данным (рис. 7), в соке из почв в основном накапливался K. Для основной части элементов значения трансфер фактора в системе сок-фрукты были близки к единице, что свидетельствует об отсутствии потерь микро- и макроэлементов в процессе переработки винограда.

Наивысшие значения были получены для Na, Cs, Br и Co - 4,2, 2,4, 2,1 и 1,8, соответственно [17].

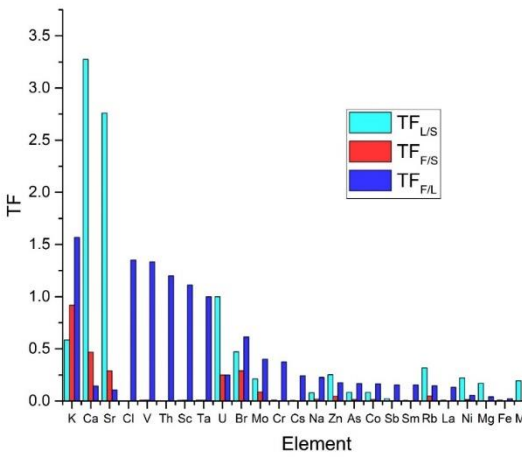


Рис. 6. Значения трансфер-фактора в системе почва-листья-виноград [17]

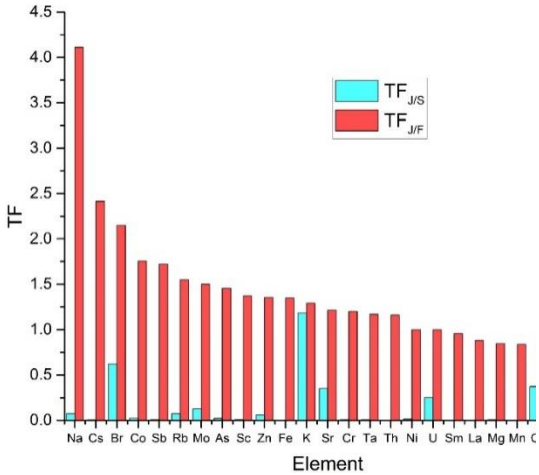


Рис. 7. Значения трансфер-фактора в системе почва-виноград-виноградный сок [17]

В последние годы НАА широко используется для определения элементного состава медицинских растений. Данные о содержании металлов в растениях, важны как для производителей лекарственных трав, так и для потребителей травяных чаев. Впервые содержание 21 элемента: Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, La, Sm и Th было определено в пижме щитковой (*Tanacetum corymbosum (L.) Sch. Bip.*), выращенной в Республике Молдова с помощью нейтронно-активационного анализа [18].

В дальнейшем метод был применен для определения элементного состава 45 видов лекарственных растений семейства *Lamiaceae*, произрастающих в Республике Молдова. В проанализированных образцах было определено содержание: Al, As, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, La, Mg, Mo, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Sr, Sm, Th, U и Zn. Содержание микроэлементов, редкоземельных элементов и следовых элементов в растениях было на уровне мкг/г, тогда как макроэлементов (Ca, Cl, K, Mg и Na) на уровне мг/г. Токсичный элемент мышьяк был определен во всех проанализированных образцах, однако в большинстве образцов его содержание было ниже значения, установленного Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) (1,0. мкг/г) [19]. С целью изучения переноса элементов из почв в растения методом НАА было определено содержание химических элементов в корнях, листьях, стеблях и соцветиях ароматических растений видов *Anethum graveolens* L., *Coriandrum sativum* L., *Lavandula angustifolia* Mill., *Levisticum officinale* W.D.J. Koch и *Salvia sclarea* L. Было определено содержание 36 макро- и микроэлементов. Среди них самые высокие значения были определены для калия (9230–59,600 мг/кг) и железа (69–3420 мг/кг). Содержание мышьяка варьировало в диапазоне от 0,14 до 0,79 мг/кг;

однако в листьях и соцветиях *Lavandula angustifolia* Mill было выше 1,0 мг/кг. Его содержание соответствовало максимальному уровню, установленному ВОЗ для пищевых продуктов. Значения трансфер фактор показали, что из почвы в растениях накапливались следующие элементы: Br, Ca, Cl, K, Zn, Sr, Cl и Ba [20]. Данные, полученные НАА позволяют оценить возможность использования медицинских растений и травяных чаев как безопасного источника микроэлементов.

Изучение влияния наночастиц металлов на здоровье людей

Постоянное расширяющееся применение наночастиц во множестве отраслей (косметике, пищевой промышленности, производстве материалов, медицине и др.) приводит к тому, что огромное количество людей, как профессионалов, так и обывателей, часто контактирует с ними. Для обеспечения безопасного обращения наноматериалов необходимо понимание возможных эффектов их воздействия на живые системы, характеристика этого воздействия и оценка риска на каждом этапе жизненного цикла товара или материала.

Учитывая наличие множества свидетельств о токсичности различных наночастиц и сведений о преодолении наночастицами биологических барьеров (гематоэнцефалического, плацентарного и др.), вопрос об опасности наночастиц для беременных (особенно для работниц производств) и их нерожденных детей, становится острым и требующим изучения. Попадая в организм наночастицы способны накапливается в различных органах. Нейтронно-активационный анализ благодаря своему неразрушающему характеру оказался эффективным методом, который позволяет определять широкий спектр элементов с высокой точностью в небольших образцах, таких как органы животных.

В целях изучение влияния длительного перорального приема наночастиц серебра и диоксида титана на репродуктивную функцию самок мышей и оценки когнитивных способностей их потомства было смоделировано длительное систематическое поступление наночастиц в организм. Экспериментальные самки за неделю до, во время беременности и месяц кормления потомства пили раствор наночастиц в питьевой воде, а контрольные животные обычную воду. Таким образом, потомство самок экспериментальной группы получали наночастицы из организма матери и в пренатальный период (наночастицы способны проходить плацентарный барьер), и во время лактации (с молоком, а потомство самок контрольной группы вообще не контактировали с наночастицами).

Размер наночастиц серебра составил 8.7±1.4 нм, а частиц диоксида титана варьировал от 30 до 140 нм. Согласно полученным данным содержание титана в органах самок мышей было ниже пределов обнаружения метода и в экскрементах составило 74±7 мкг/г, что указывает на то, что наночастицы металлов больших размеров выводятся из организма [21]. В тоже время наночастицы серебра были способны проникать через гематоэнцефалический и плацентарный барьеры и накапливаются как в органах самок, так и их потомства. У самок мышей самая высокая концентрация серебра была определена в легких, затем в головном мозге,

печени, почках и крови. У потомства накопление серебра изменялась в следующем порядке: легкие>мозг>кровь>печень>почки. Среднее удельное массовое содержание серебра, прошедшего гематоэнцефалический барьер, составило 373 ± 75 нг (для самок) и 385 ± 57 нг (для потомков) [22].

В качестве примера на рисунке 8 представлено содержание серебра в крови и мозге самок и их потомства.

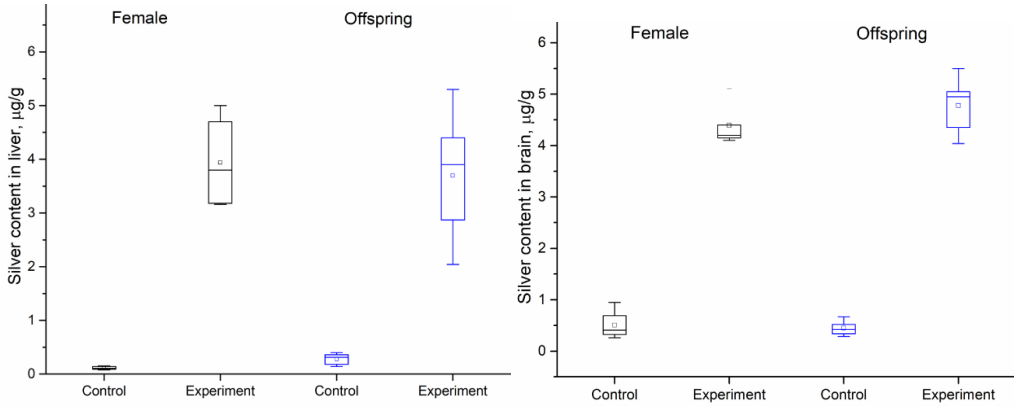


Рис. 8. Содержание серебра в крови и мозге самок мышей и их потомства после длительного приема наночастиц серебра

Разработки экологически безопасных методов очистки сточных вод

Среди современных методов, обеспечивающих эффективную очистку сточных вод от различных загрязняющих веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов, особая роль принадлежит физико-химическим технологиям. Для удаления тяжелых металлов из техногенных вод применяются следующие методы: коагуляция и флотация, сорбция, экстракция, катионирование, ионный обмен, окисление и осаждение, а также мембранные технологии. Основными недостатками данных методов является необходимость использования химических реагентов, производство больших объемов отходов (осаждение, коагуляция), высокая стоимость (флокуляция, сорбция), энергозатратность, а также низкая эффективность при низких концентрациях металлов в стоках

Достаточно новым и перспективным способом удаления металлов из стоков является использование различных биологических объектов: бактерий, дрожжей, микроводорослей и др. Взаимодействие металлов и микроорганизмов представляет собой сложный комплекс различных по природе процессов, включающих: адсорбцию металлов на клеточной поверхности; их комплексообразование с компонентами клеточных стенок; внутриклеточную аккумуляцию; а также окисление или восстановление.

В секторе нейтронного активационного анализа и прикладных исследований (СНААПИ) в течении многих лет активно ведутся работы по применению нейтронного активационного анализа и атомно-абсорбционной спектрометрии для оценки эффективности накопления металлов (цинк, хром,

никель, железо, ртуть, серебро и др.) из модельных растворов и сточных вод предприятий различными типами биосорбентов.

Так цианобактерия *Spirulina platensis* была применена для извлечения целого ряда элементов Ag, Pb, Ni, Zn, Cr(III), Cr(VI), и Re(VII) из модельных стоков. Было изучено влияние ряда параметров, таких как кислотность среды, концентрация ионов металлов, время сорбции, температура на эффективность извлечения ионов металлов. По результатам приведённых экспериментов были определены следующие оптимальные условия для извлечения ионов изучаемых металлов:

для свинца: 11.1 мг/г при pH 5 и массе сорбента 0.5 г [23];
для серебра: 31.6 мг/г при pH = 5 и массе сорбента 0.4 г [24];
для никеля: 13.4 мг/г при pH 4 и массе сорбента 0.3 г [25];
для цинка: 7.1 мг/г при pH 5.6 и массе сорбента 0.5 г [26];
для хрома(III): 25 мг/г при pH 3 и массе сорбента 0.3 г [27];
для хрома(VI): 16.8 мг/г при pH 2 и массе сорбента 0.7 г [27];
для рения: 142.9 мг/г при pH 2 и массе сорбента 0.05 г [28].

Помимо модельных растворов цианобактерия *Spirulina platensis* была использована и для извлечения металлов из промышленных стоков, содержащих ионы цинка, хрома, никеля, а также комплексных стоков [25-27, 29]. Извлечение ионов металлов из сточных вод - это сложный процесс, включающий в себя несколько механизмов, таких как ионный обмен, взаимодействие металла с функциональными группами на поверхности биосорбента и осаждение. Стоит отметить, что в комплексном стоке металлы могут присутствовать как в растворенной, так и в твердой фазе. Распределение форм металлов в комплексном стоке промышленного предприятия при pH 6 представлено в Таблице 1. Так, железо, барий и стронций присутствовали в стоке в виде взвешенной твердой фазы, но эффективность их извлечения была очень высокой, что указывает на то что осаждение на поверхности сорбента является основным механизмом их извлечения и раствора. Концентрации алюминия в сточных водах снизилась на 60% (Таблица 1).

Таблица 1.

Распределение форм металлов в стоке и оценка эффективности их извлечения при pH = 6 [29].

Металл	*Концентрация в стоке, мг/л*	*Распределение форм в твердой фазе*	*Распределение форм в растворенной форме*	*Эффективность извлечения, %*
Al	0.2	43% $Al(OH)_3$	4%$Al(OH)_2^+$ 12% $AlSO_4^+$ 41% $Al(SO_4)_2^-$	60
Cr	0.1	0%	84% $HCrO_4^-$ 16% CrO_4^{2-}	37
Fe	3.0	100% $Fe(OH)_3$	0%	94

Zn	0.2	0%	2% Zn^{2+} 53% $ZnSO_4^0$ 45% $Zn(SO_4)_2^{2-}$	50
Ba	0.1	$BaSO_4$	0%	100
Sr	0.5	$SrSO_4$	0%	68

Как показано в таблице, 57% алюминия находилось в сточных водах в растворимой форме, исходя их этого можно предположить, что алюминий адсорбируется только в виде растворимых частиц по механизму ионного обмена и/или взаимодействия ионов алюминия с функциональными группами на поверхности клетки. Тот же механизм извлечения характерен и для ионов цинка. Биомасса спирулина показала самую низкую эффективность извлечения по отношению к ионам хрома. Как известно, хром в стоке присутствует в форме аниона, а функциональные группы биосорбента при pH 6,0 отрицательно заряжены, что препятствует сорбции ионов хрома [29].

Наряду с ционабактериями, бактерии могут быть использованы в качестве биосорбентов. Так, *Shewanella xiamenensis* – это вид грамотрицательных, факультативно анаэробных бактерий рода Shewanella, способных восстанавливать ионы металлов и образовывать биопленку. В литературе в основном известны работы по восстановлению ионов хрома, железа, технеция и др. бактериями рода Shewanella, но практически нет работ по их применению в качестве биосорбента.

Различные виды микроорганизмов могут быть использованы для удаления ионов металлов из сточных вод, однако удаление взвешенной микробной биомассы из очищенных сточных вод является сложной задачей. Иммобилизация бактерий на различных носителях (цеолиты, криптолиты, активированный уголь и т.д.) является эффективным решением данной проблемы. Иммобилизация *Shewanella xiamenensis* на цеолите позволила получить новый сорбент, который показал высокую эффективность извлечения ионов металлов присутствующих в стоках в катионной форме, в то время как эффективность извлечения ионов металлов в анионной форме была крайне низкой [30-31].

В качестве сорбента в СНААПИ используют и дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, в основном в виде отходов пивоваренного производства. Так, дрожжи были использованы для очистки цинк и никельсодержащих сточных вод [32-33]. Процесс очистки цинксодержащего стока проводили в два этапа. На первом этапе концентрацию сорбента варьировали от 10 до 40 г/л, что позволило извлечь от 44 to 72% ионов цинка (Рис. 9a). С целью увеличения эффективности извлечения ионов цинка, сток, полученный после первого этапа очистки был доочищен с добавлением новых концентраций сорбента 1.0 или 10 г/л (Рис 9b). Добавление 1.0 г/л биосорбента позволило извлечь 17% ионов цинка из раствора, а при концентрации сорбента 10 г/л - 47%-52% ионов цинка. Таким образом, в результате применения двухступенчатой системы очистки удалось извлечь 72-85% ионов цинка из стока.

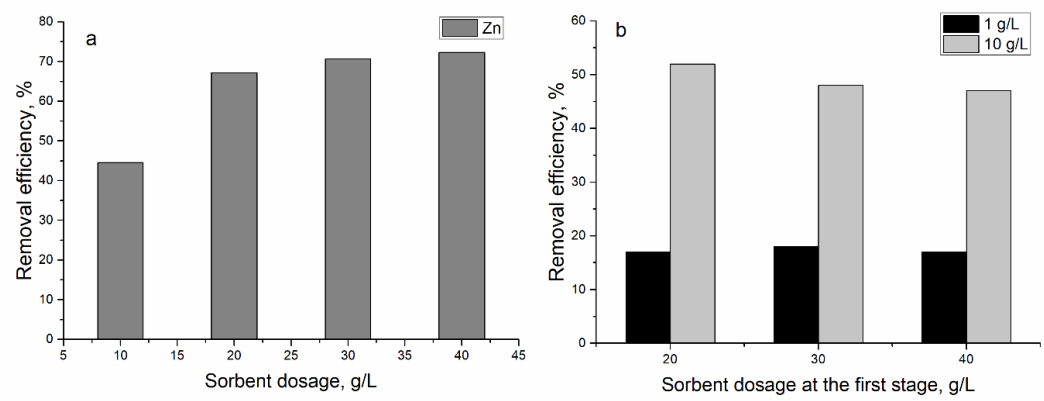


Рис. 9. Извлечение ионов цинка из промышленного стока при разных концентрациях биосорбента (при температуре 20 ºС; время сорбции 1 час) [32].

Таким образом, биологические сорбенты можно считать дешевой, безопасной и эффективной альтернативой традиционным методам извлечения ионов металлов из промышленных сточных вод.

Выводы

Несмотря на постоянное усовершенствование методов определения элементного состава образцов нейтронный активационный анализ продолжает занимать важное место в элементном анализе и является эталонным аналитическим методом. В обзоре показаны возможности метода в решении задач экологической химии, которые в ряде случаев не могут быть решены другими аналитическими методами.

Данные исследования выполнены в рамках темы ОИЯИ: № 03-4-1128-2017/2022 «Исследования взаимодействия нейтронов с ядрами и свойств нейтрона»

Библиография

1. HU, H., JIN, Q., KAVAN, P. A study of heavy metal pollution in China: Current status, pollution-control policies and countermeasures. In*: Sustainability*. 2014, nr 6, pp. 5820–5838. ISSN 2071-1050.
2. DUCA, G. Ecological and environmental chemistry. In: *Chemistry Journal of Moldova*. 2017, nr 12, pp. 9–19. ISSN 1857-1727.
3. HARMENS, H., NORRIS, D.A., STEINNES, E., KUBIN, E., PIISPANEN, J., ALBER, R., ALEKSIAYENAK, Y., BLUM, O., COŞKUN, M.; DAM, M., et al. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe. In: Environmental Pollution. 2010, nr 158, pp. 3144–3156. ISSN 1566-0745.
4. HARMENS, H., NORRIS, D.A., SHARPS, K., MILLS, G., ALBER, R., ALEKSIAYENAK, Y., BLUM, O., CUCU-MAN, S.M., DAM, M., De TEMMERMAN, L., et al. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are

declining across Europe whilst some “hotspots” remain in 2010. In: Environmental Pollution. 2015, nr 200, pp. 93–104. ISSN 1566-0745.

5. BARANDOVSKI, L., FRONTASYEVA, M. V., STAFILOV, T., ŠAJN, R., OSTROVNAYA, T.M. Multi-element atmospheric deposition in Macedonia studied by the moss biomonitoring technique. In: Environmental Science and Pollution Research. 2015, nr 22, pp. 16077–16097. ISSN 0944-1344.
6. THINOVA, L., FRONTASYEVA, M., VERGEL, K., BAYUSHKINA, E. Assessment of contamination with trace elements and man-made radionuclides around Temelin Nuclear Power Plant in Czech Republic. In: Radiation Physics and Chemistry. 2014, nr 104, pp. 432–435. ISSN 0969-806X.
7. HARMENS, H., NORRIS, D., MILLS, G. Heavy metals and nitrogen in mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long-term temporal trends in Europe. Bangor: Centre for Ecology and Hydrology, 2013, 63 p. ISBN 978-1-906698-38-6.
8. STIHI, C., POPESCU, I. V., FRONTASYEVA, M., RADULESCU, C., ENE, A., CULICOV, O., ZINICOVSCAIA, I., DULAMA, I.D., CUCU-MAN, S., TODORAN, R., et al. Characterization of Heavy Metal Air Pollution in Romania Using Moss Biomonitoring, Neutron Activation Analysis, and Atomic Absorption Spectrometry. In: Analytical Letters. 2017, nr 50, pp. 2851–2858. ISSN 0003-2719.
9. ZINICOVSCAIA, I., HRAMCO, C., DULIU, O.G., VERGEL, K., CULICOV, O.A., FRONTASYEVA, M. V., DUCA, G. Air Pollution Study in the Republic of Moldova Using Moss Biomonitoring Technique. In: *Environmental Contamination and Toxicology*. 2017, nr 98, pp. 262–269. ISSN 0007-4861.
10. ZINICOVSCAIA,I., HRAMCO,C., CHALIGAVA,O., YUSHIN,N., GROZDOV,D., VERGEL,K., DUCA,GH. Accumulation of Potentially Toxic Elements in Mosses Collected in the Republic of Moldova. In:Plants, 2021, nr. 10, p. 471. ISSN 2223-7747
11. UKOVIĆ, G., UROŠEVIĆ, M.A., GORYAINOVA, Z., PERGAL, M., ŠKRIVANJ, S., SAMSON, R., POPOVIĆ, A. Active moss biomonitoring for extensive screening of urban air pollution: Magnetic and chemical analyses. In: Science of the Total Environment. 2015, nr 521–522, pp. 200–210. ISSN 0048-9697.
12. ANIČIĆ, M., TASIĆ, M., FRONTASYEVA, M. V., TOMAŠEVIĆ, M., RAJŠIĆ, S., STRELKOVA, L.P., POPOVIĆ, A., STEINNES, E. Active biomonitoring with wet and dry moss: A case study in an urban area. In: Environmental Chemistry Letters. 2009, nr 7, pp. 55–60. ISSN 1610-3653.
13. SHVETSOVA, M.S., KAMANINA, I.Z., FRONTASYEVA, M. V., MADADZADA, A.I., ZINICOVSCAIA, I.I., PAVLOV, S.S., VERGEL, K.N., YUSHIN, N.S. Active Moss Biomonitoring Using the “Moss Bag Technique” in the Park of Moscow. In: Physics of Particles and Nuclei Letters. 2019, nr 16, pp. 994–1003. ISSN 1547-4771.
14. ZINICOVSCAIA, I., UROŠEVIĆ, M.A., VERGEL, K., VIERU, E., FRONTASYEVA, M. V., POVAR, I., DUCA, G. Active Moss Biomonitoring of Trace Elements Air Pollution in Chisinau, Republic of Moldova. In: *Ecological*

Chemistry and Engineering S. 2018, nr 25, pp. 361–372. ISSN 1898-6196.

15. D. ABDUSAMADZODA, D. A. ABDUSHUKUROV, O. G. DULIU, I. ZINICOVSCAIA. Assessment of the Heavy Metals Pollution of Soil and Sediment in Zarafshon Valley. In: *Toxics.* 2020, nr. 8, p.113. ISSN 2305-6304.
16. ZINICOVSCAIA,I., STURZA,R., DULIU,O. G., GROZDOV,D., GUNDORINA,S., GHENDOV-MOSANU,A., DUCA,GH. Determination of major and minor elements in Moldavan fruits by neutron activation analysis and assessment of their provenance. In: *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020, nr. 17, p. 7112 ISSN 1660-4601.
17. ZINICOVSCAIA, I., STURZA, R., GURMEZA, I., VERGEL, K., GUNDORINA, S., DUCA, G. Metal bioaccumulation in the soil–leaf–fruit system determined by neutron activation analysis. In: *Journal of Food Measurement and Characterization.* 2019, nr 13. ISSN 2193-4126.
18. ZINICOVSCAIA,I., CIOCARLAN,A., LUPASCU,L., ARICU,A., DRAGALIN,I., CIOCARLAN,N., YUSHINN.Investigation of elemental content and antimicrobial activity of Tanacetum corymbosum (L.) Sch. Bip. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2019, 321(1), 349-354, DOI: 10.1007/s10967-019-06590-x. ISSN 0236-5731.
19. ZINICOVSCAIA, I., GUNDORINA, S., VERGEL, K., GROZDOV, D., CIOCARLAN, A., ARICU, A., DrRAGALIN, I., CIOCARLAN, N. Elemental analysis of Lamiaceae medicinal and aromatic plants growing in the Republic of Moldova using neutron activation analysis. In: *Phytochemistry Letters.* 2020, nr 35, pp. 119–127. ISSN 1874-3900
20. CIOCARLAN,A., HRISTOZOVA,G., ARICU,A., DRAGALIN,I., ZINICOVSCAIA,I., YUSHIN,N., GROZDOV,D., POPESCU,V.Determination of the Elemental Composition of Aromatic Plants Cultivated Industrially in the Republic of Moldova Using Neutron Activation Analysis. In: Agronomy2021, nr. 11, p. 1011. ISSN1435-0645.
21. ZINICOVSCAIA, I., IVLIEVA, A. L., PETRITSKAYA, E. N., ROGATKIN, D. A., YUSHIN, N., GROZDOV, D., VERGEL, K., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K. Assessment of TiO_2 Nanoparticles Accumulation in Organs and Their Effect on Cognitive Abilities of Mice. In: Physics of Particles and Nuclei Letters, 2021, Vol. 18, nr. 3, pp. 378–384. ISSN 1531-8567.
22. ZINICOVSCAIA,I., GROZDOV,D., YUSHIN,N., IVLIEVA,A., PETRITSKAYA,E., ROGATKIN,D. Neutron activation analysis as a tool for tracing the accumulation of silver nanoparticles in tissues of female mice and their offspring. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, nr. 322, pp. 1079–1083. ISSN 0236-5731.
23. ZINICOVSCAIA, I., YUSHIN, N., RODLOVSKAYA, E., KAMANINA, I. Biosorption of lead ions by cyanobacteria Spirulina platensis: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. In: *Nova biotechnologica et chimica.* 2017, nr 16, pp. 105–112. ISSN 1339-004X.

24. ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., CHIRIAC, T., MITINA, T., GROZDOV, D., YUSHIN, N., CULICOV, O. Application of Arthrospira (Spirulina) platensis biomass for silver removal from aqueous solutions. In: *International Journal of Phytoremediation.* 2017, nr 19, pp. 1053–1058. ISSN 1549-7879.
25. ZINICOVSCAIA, I., YUSHIN, N., GUNDORINA, S., DEMČÁK, Š., FRONTASYEVA, M., KAMANINA, I. Biosorption of nickel from model solutions and electroplating industrial effluenusing cyanobacterium arthrospira platensis. In: *Desalination and Water Treatment.* 2018, nr 120, pp. 158–165. ISSN1944-3994 .
26. ZINICOVSCAIA, I., YUSHIN, N., SHETSOVA, M., FRONTASYEVA, M. Zinc removal from model solution and wastewater by Arthrospira (Spirulina) Platensis biomass. In: *International Journal of Phytoremediation.*2018, nr 20, pp. 901–908. ISSN 1549-7879.
27. YUSHIN, N., ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., CHIRIAC, T., MITINA, T. Study of chemistry of CR(VI)/Cr(III) biosorption from batch solutions and electroplating industrial effluent using cyanobacteria spirulina platensis. In: *Revue Roumaine de Chimie*. 2019, nr 64, pp. 173–181. ISSN 0035-3930.
28. ZINICOVSCAIA, I., SAFONOV, A., TROSHKINA, I., DEMINA, L., GERMAN, K. Biosorption of Re(VII) from Batch Solutions and Industrial Effluents by Cyanobacteria Spirulina platensis. In:CLEAN – Soil, Air, Water. 2018, nr 46, p. 1700576. ISSN 1863-0669
29. ZINICOVSCAIA, I., CEPOI, L., POVAR, I., CHIRIAC, T., RODLOVSKAYA, E., CULICOV, O.A. Metal Uptake from Complex Industrial Effluent by Cyanobacteria Arthrospira platensis. In: Water Air and Soil Pollution. 2018, nr 229, pp. 1–10. ISSN 0049-6979.
30. ZINICOVSCAIA, I., SAFONOV, A., BOLDYREV, K., GUNDORINA, S., YUSHIN, N., PETUHOV, O., POPOVA, N. Selective metal removal from chromium-containing synthetic effluents using Shewanella xiamenensis biofilm supported on zeolite. In *Environmental Science and Pollution Research.* 2020, nr 27, pp. 10495–10505. ISSN 0944-1344.
31. ZINICOVSCAIA, I., YUSHIN, N., GROZDOV, D., VERGEL, K., POPOVA, N., ARTEMIEV, G., SAFONOV, A. Metal removal from nickel-containing effluents using mineral–organic hybrid adsorbent. In *Materials (Basel).* 2020, nr 13, pp. 1–21. ISSN 1996-1944.
32. ZINICOVSCAIA, I., YUSHIN, N., ABDUSAMADZODA, D., GROZDOV, D., SHVETSOVA, M. Efficient removal of metals from synthetic and real galvanic zinc-containing effluents by Brewer's yeast Saccharomyces cerevisiae. In *Materials (Basel).* 2020, nr 13, p. 3624. ISSN 1996-1944.
33. ZINICOVSCAIA, I., YUSHIN, N., GROZDOV, D., BOLDYREV, K., RODLOVSKAYA, E., OSTROVNAYA, T. Removal of metals from synthetic and real galvanic nickel-containing effluents by Saccharomyces cerevisiae. In: *Chemistry and Ecology.* 2020. ISSN0275-7540.

EVOLUȚIA CHIMIEI ECOLOGICE LA UNIVERSITATEA TEHNICA ”GHEORGHE ASACHI” DIN IASI, ROMANIA

Igor CREȚESCU
Universitatea Tehnică
”Gheorghe Asachi” din Iași,România

Date despre autor:

Igor CREȚESCU, profesor universitar, doctor inginer, Departamentul Ingineria și Managementul Mediului, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului ”Cristofor Simionescu”, Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” din Iași, România. Expert în ingineria proceselor cu experiență multidisciplinară: monitorizarea mediului, tratarea fluxurilor lichide și gazoase (ape uzate și gaze de exhaustare) prin diverse metode, simularea, modelarea și optimizarea proceselor, dezvoltarea și proiectarea sistemelor inovative etc. Membru al Consiliului Departamentului IMM, Facultăţii de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului. Director al Departamentului IMM (2013-2017). Vicepreședinte al Societății Inventatorilor din România. Director și membru al numeroaselor proiecte de cercetare (inter)naționale (inclusiv ERA-NET, director, 2019-prezent). Portofoliul științific cuprinde peste 300 lucrări (inclusiv 170 de articole ISI, cărți/capitole și brevete (peste 25 brevete și cereri de brevete)) / Hirsh (h) = 22/ Citari: 2300 (Scopus). Activitatea didactică: Optimizarea proceselor tehnologice; Tehnologii de achizitie, monitorizare și diagnoză a calității mediului; Monitorizarea mediului, etc.
email : ***icre1@yahoo.co.uk***
ORCID: **0000-0001-5108-9752**

Introducere

Mediul inconjurător, considerat ca un tot unitar format din diferite componente de mediu (apa, aer, sol, vegetație, fauna, populație), este un sistem complex care implică în ”funcționarea” sa diferite procese de natura chimică, fizică, biologică sau combinații ale acestora cum ar fi procesele biochimice, fizicochimice, etc. S-ar putea spune că în natură rolul proceselor de origine chimică este semnificativ și prin urmare se impune cunoaşterea conceptelor fundamentale ale chimiei, care permit elucidarea fenomenelor naturale cât și a celor de natura antropică, contribuind la optimizarea interacţiunii omului cu natura [1,2]. Dacă considerăm simbioza dintre ramurile chimiei și aspectele ecologice, în special cele destinate protecției mediului, putem identifica două ramuri mai recente ale chimiei, una referitoare la mediu şi alta referitoare la aspectele ecologice [3].

Prin urmare, chimia mediului are ca obiect de studiu substanţele chimice din mediu (considerând toate componentele acestuia) și acţiunea/interacţiunea acestora; stabilirea originei şi inventarierea compușilor de natura chimică, dispersia acestora în componentele de mediu, circuitul și bilanțul de masă a acestora.

Chimia ecologică trebuie considerată ca o ştiinţă referitoare la procesele ce determină compoziţia şi implicit caracteristicile factorului de mediu considerat, la valori adecvate unor condiții de habitare pentru elementele biologice componente. Domeniul de studiu al chimiei ecologice cuprinde următoarele direcţii [4-9]:

• stabilirea unor recomandări cu privire la cele mai toxice substanțe existente în mediu, în vederea diminuării concentrațiilor și minimizării impacturilor de mediu produse de acestea;

• retehnologizarea proceselor tehnologice, în special a celor destinate prelucrării de materii prime primare cu diminuarea emisiilor către mediu, concomitent cu reducerea deșeurilor și a subproduselor;

• reciclarea deşeurilor si valorificarea subproduselor în vederea susținerii conceptului de economie circulară;

• epurarea corespunzătoare a emisiilor găzoase şi respectiv a celor lichide (inclusiv a apelor uzate) prin folosirea tehnologiilor avansate de epurare, în contextul minimizării și raționalizării consumurilor de energie și reactivi;

• prognoza evoluției poluanților chimici în mediul ambiant sub influenţa factorilor naturali şi antropici;

• dezvoltarea metodelor de control a poluării diferitelor componente de mediu.

Prin urmare se observă creșterea importanței chimiei în soluţionarea problematicii mediului înconjurător, ținând cont că la baza modificărilor compoziţiei chimice a componentelor de mediu, inclusiv a proceselor vitale, procesul chimic este cel responsabil pentru majoritatea transformarilor care au loc.

Chimia ecologică a câştigat popularitate la nivel internațional, în special după apariția unor evenimente de mediu catastrofale, determinate în special de activitățile antropogene [3].

Concepţia asupra protecţiei mediului trebuie reconsiderată deoarece este mult mai ușor ”a preveni”, decât ”a remedia”, fapt care necesită extinderea ariei de activități în afara sferei de acțiune a chimiei, mai ales acolo unde fenomenul de poluare este incipient, nefiind încă instalat în totalitate. Prevenția se poate realiza printr-un management mai bun (management de mediu), înfăptuit prin folosirea unui proces mai elaborat de supraveghere a calității factorilor de mediu (monitorizarea mediului) [10], dar nu în ultimul rând prin educație (educația ecologică), realizata în spiritul protecției mediului înconjurător [11]. De asemenea, dacă analizăm direcțiile mai sus enumerate în care chimia ecologică își propune să activeze, se observă o clară extindere spre alte domenii, ajungând astfel să se suprapună peste știința și ingineria mediului. In cele ce urmează se vor enumera câteva dintre principalele obiective urmarite în cadrul ingineriei mediului [12]:

- Explicarea mecanismelor, proceselor și efectelor de origine antropică sau naturală care determină și influenţează poluarea mediului;
- Gestionarea și soluţionarea problemelor specifice de mediu pentru o dezvoltare durabilă;

- Monitorizarea calităţii factorilor de mediu (caracterizarea și interpretarea stării factorilor de mediu prin analiza indicatorilor fizico-chimici și biotici caracteristici);
- Evaluarea impactului asupra mediului (evaluarea efectelor degradării factorilor de mediu);
- Elaborarea scenariilor de evoluţie a calităţii factorilor de mediu pe baza simulării și modelării matematice (folosirea tehnologiilor informaționale în probleme de ingineria mediului);
- Introducerea celor mai bune tehnologii în implementarea strategiilor și planurilor de mediu în conformitate cu legislaţia în vigoare.
- Elaborarea şi avizarea de proiecte pentru soluţii constructive de protecţie a mediului;
- Elaborarea de soluţii pentru remedierea factorilor de mediu poluaţi;
- Elaborarea documentaţiei pentru obținerea avizelor de mediu.

Chimia Ecologică este o subramură a chimiei și prin urmare este evidentă dezvoltarea și evoluția acesteia în cadrul unei facultăți cu profil chimic, așa cum este Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului ”Cristofor Simionescu” [13], care este una dintre cele 11 facultăți ale Universității Tehnice ”Gheorghe Asachi” din Iași (TUIASI) [14], instituție de stat aflată sub patronajul Guvernului României, care este clasificată ca universitate pentru cercetare și educație avansată, conform Ordinului Ministerului Educației și Cercetării (MECTS nr. 5262/2011).

Activitatea privind educația inginerească (învăţământ tehnic superior) la TUIASI își are începuturile încă din 1813, când s-a înfiinţat la Iași prima şcoală de ingineri hotarnici şi ingineri civili cu predare în limba română, care ulterior a fost preluată de prima universitate din țară, înfiinţată la Iași în anul 1860.

Facultatea de Ştiinţe din cadrul Universităţii din Iași, a aprobat în 1912, un nou regulament prin care se înfiinţează învăţământul superior electrotehnic, chimic aplicat şi agronomic, eveniment care reprezintă, de fapt, adevăratul act de înfiinţare a ceea ce va fi, ulterior, Institutul Politehnic din Iaşi. In urma aparitiei Legii Învăţământului in 1937, învăţământul tehnic superior este scos de sub egida Universităţii prin înfiinţarea Şcolii Politehnice, singură instituţie de învăţământ superior abilitată să acorde titlul de inginer.

Practic, putem afirma că şcoala inginerească de la Iași s-a constituit în 1937, purtând de la bun început numele lui Gheorghe Asachi, întemeietorul învăţământului superior tehnic românesc. Prin reforma învăţământului din anul 1948 se înfiinţează Institutul Politehnic ”Gheorghe Asachi” din Iaşi, care funcţionează până în anul 1993 când, în cadrul reformei învăţământului superior din România, Institutul Politehnic ”Gheorghe Asachi” din Iaşi devine, la 17 mai 1993, Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” Iaşi [14,15].

La ora actuală Universitatea Tehnică din Iași este una dintre universitățile de top din România, fiind o componentă relevantă a sistemului de cercetare și dezvoltare de interes național conform Hotărârii ANCS nr.9708/29.07.2009. TUIASI desfășoară programe de studii de licență, master, doctorat, postdoctorat și cercetare științifică în 14 domenii de cercetare, dintre care 10 domenii (printre care și Ingineria Mediului) au fost încădrate în categoria A, conform Legii 1/2011 și HG 789/2011. Activitatea este

organizată în cadrul a 10 școli doctorale cu sediul în facultățile de profil, din care 13 domenii doctorale (printre care și Ingineria Mediului) desfășurate pe domenii prioritare de cercetare la nivel național și internațional. In ultimii ani TUIASI a participat în calitate de coordonator sau partener la mai multe programe cu finanțare structurală precum: 38 de proiecte POSDRU (doctorat, post-doctoral, perfecționare a curriculei de licență sau master, etc) și 3 proiecte POSCCE, fără a mai menționa activitatea derulată prin intermediul celor 23 de centre de cercetare/excelență și laboratoare acreditate (dintre care un laborator acreditat de RENAR, profilat pe analize de mediu, coordonat de d-na prof. univ. dr. ing. Carmen Teodosiu) axate pe crearea și transferul de cunoștințe, în special în domeniile multidisciplinare, printre care și Ingineria Mediului. Aceste centre/laboratoare activează în cadrul granturilor de cercetare naționale și internaționale sau contractelor cu industria și organizații guvernamentale, activitățile și rezultatele acestora plasând TUIASI în topul românesc al cercetării științifice. Activitatea în domeniul cercetării științifice, inovării și transferului de tehnologie în domenii multiple și transdisciplinare în ultimii ani s-a concretizat în [14-16]: peste 200 granturi de cercetare în calitate de coordonator și cca 100 granturi în calitate de partener, câștigate prin concursuri naționale, 60 granturi câștigate prin concursuri internaționale, peste 200 contracte de cercetare realizate pe bază de cereri și contracte industriale. Toate aceste activități de cercetare au fost făcute vizibile prin publicarea a peste 3000 de lucrări în reviste clasificate ISI, aproape 1000 de lucrări publicate în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI), peste 700 de cărți și capitole de cărți publicate la nivel internațional și național, cca 50 de brevete acordate (OSIM) și peste 200 de cereri de brevete depuse spre evaluare la OSIM.

Scopul prezentei lucrări constă în prezentarea comparativă a elementelor comune chimiei ecologice și respectiv ingineriei mediului, care este de fapt domeniul care include chimia ecologică, fiind dezvoltat în cadrul facultăților cu profil tehnic din TUIASI, ca urmatre a cerințelor de soluționare a problemelor de mediu, devenite din ce în ce mai stringente odată cu evoluția societății moderne.

Metode și materiale aplicate

Cercetare bibliografică prin documentare, în special online, și folosirea bazei de date proprii alcătuită în urma activității de zi cu zi în cadrul universității din 1984 și până în prezent.

Observaţii şi discuţii

În Figura 1 este prezentată schematizat sub forma unei diagrame structura organizatorică a universității TUIASI în funcție de cele 14 domenii de activitate/cercetare repartizate în cadrul celor 11 facultăți, care au fost reprezentate grupat în 3 categorii care vizeaza activitățile legate de mediu/ecologie.

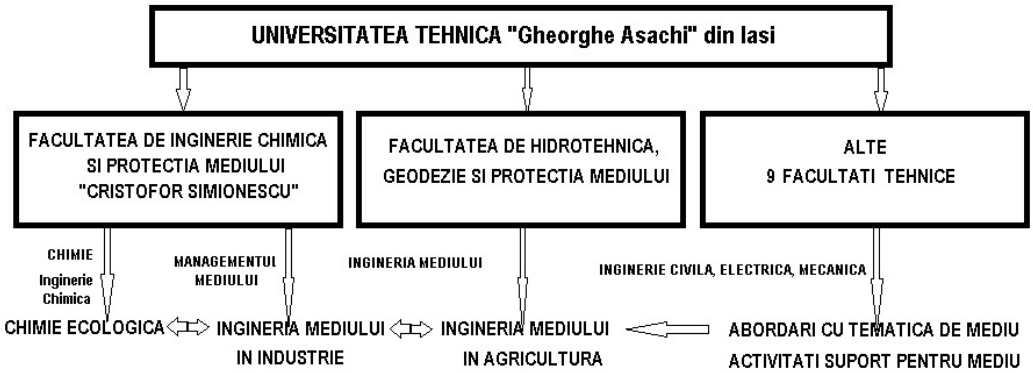


Fig. 1. Structura organizatorică pe facultăţi a TUIASI (grupate după domeniile activităţilor de cercetare (chimie/inginerie chimică/ingineria mediului, etc)

Se remarcă existenţa a două facultăţi independente (Facultatea de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului ”Cristofor Simionescu” si respectiv Facultatea de Hidrotehnică, Geodezie şi Ingineria Mediului [17]), care desfăşoară activităţi legate de ingineria mediului (cu aplicaţii în industrie [18] şi respectiv agricultură [17]) prin natura activităţilor curente şi respectiv un alt grup format din alte 9 facultăţi care au un alt domeniu de activitate, dar desfăşoară ocazional activităţi cu tematica de mediu, respectiv furnizează servicii suport pentru mediu. În componenţa grupului format din celelalte nouă facultăţi, putem menţiona [14,15]: Facultatea de Automatică şi Calculatoare, Facultatea de Construcţii şi Instalaţii, Facultatea de Arhitectură „G. M. Cantacuzino”, Facultatea de Construcţii de Maşini şi Management Industrial, Facultatea de Electronică, Telecomunicaţii şi Tehnologia Informaţiei, Facultatea de Inginerie Electrică, Energetică şi Informatică Aplicată, Facultatea de Mecanică, Facultatea de Ştiinţă şi Ingineria Materialelor şi Facultatea de Textile – Pielărie şi Management Industrial.

In cadrul Facultăţii de Inginerie Chimică şi Protecţia Mediului ”Cristofor Simionescu” există 4 departamente, dintre care Departamentul de Ingineria şi Managementul Mediului (IMM) este specializat pe problematica de mediu [19], iar celelalte 3 activează în domeniul Ingineriei Chimice (inclusiv Chimie şi Chimia Materialelor), dar au preocupări cu tematica de mediu (cum ar fi: Ingineria proceselor nepoluante) şi desigur având un profil chimic, reuşesc într-o oarecare măsură să se implice în problematica chimiei ecologice, în special focalizându-se pe dezvoltarea principiilor promovate de ”chimia verde” [8,9], considerată ca o componentă a chimiei ecologice.

În cadrul departamentului de Ingineria şi Managementul Mediului, funcţionează Centrul de cercetare ”Ingineria Mediului şi Evaluarea Impactului”, acreditat de CNCSIS în anul 2001, ce cuprinde pe lângă cercetătorii proprii şi o parte dintre cercetători de la celelalte 3 departamente.

Departamentul de Ingineria şi Managementul Mediului are o veche tradiţie [19], contemporană cu începuturile învăţământului tehnic universitar la Iaşi. Intre anii 1948-

1990 se pun bazele și se dezvoltă noi specializări, cercetarea științifică ia amploare și apar noi discipline de predare. La catedra Inginerie chimică se remarcă colectivul coordonat de Prof. Ion Curievici, care a obtinut rezultate deosebite în cercetarea contractată cu diferite intreprinderi din tara, cea mai mare parte dintre acestea având o componență majoră de protecția mediului și conservarea resurselor.

După 1970 s-a dezvoltat cursul de Bazele Tehnologiei Chimice sub coordonarea Profesorului emerit Ion Curievici, care se orientează spre formarea inginerului de conceptie a proceselor. Cursul include capitole importante de ”Materii prime în industria chimică” cu o parte de reciclare a materialelor ca sursa de materii prime, ”Energia în industria chimică”, ”Protecția muncii în industria chimică”, ”Protecția mediului înconjurător”, ”Legislație privind calitatea mediului”, ”Poluarea aerului”, ”Poluarea apelor și epurarea acestora”, inclusiv epurarea avansata, ”Tratarea deșeurilor solide”, ”Bilanțuri de materiale”.

Tot în aceasta perioadă, în cadrul altor specializări au fost introduse cursuri sau capitole de curs privind tratarea și epurarea apei. Acestea pot fi considerate începuturile viitoarei specializări în domeniul ingineriei mediului.

În 1990, catedra de Inginerie Chimică din cadrul Facultății de Chimie Industrială, coordonată de domnul Prof. univ. dr. ing. Radu Tudose (membru corespondent al Academiei Române) a fost restructurată, fiind inființate două noi catedre și anume: ”Bazele Tehnologiei Chimice și Ingineria Protecției Mediului” și respectiv ”Inginerie Chimică”. În cadrul catedrei noi inființate, coordonate de domnul Prof. univ. Dr. Ing. Matei Macoveanu, s-a inființat în 1991, specializarea ”Ingineria mediului în chimie și petrochimie”. Noua specializare, care avea trunchi comun cu celelalte specializări din Facultatea de Chimie Industrială, a funcționat timp de doi ani dupa care, incepand cu anul universitar 1994-1995, s-a transformat in profilul de invatamant Ingineria Mediului, specializarea nou constituita fiind denumita ”Tehnologia si biotehnologia protectiei mediului” [19].

In acest context, din 1994 s-au aprobat programele de studii de lunga durata pentru ingineri cu specializarea ”Tehnologia si biotehnologia protectiei mediului”, iar din 2001 cu specializarea ”Ingineria și protecția mediului în industrie” [18-19].

Incepând cu anul universitar 1999-2000 a fost inființată specializarea de masterat Managementul Mediului, aceasta fiind prima specializare de masterat în cadrul Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași. Din anul universitar 2000-2001 a fost inființată singură specializare de Masterat la forma de Invatamânt la Distanță (ID) din cadrul Universității Tehnice ”Gheorghe Asachi” din Iași. În anul 2009 au fost acreditate ARACIS două noi specializări de masterat: ”Managementul deșeurilor” și ”Controlul calității mediului” cât și domeniul de doctorat Ingineria mediului [19].

În programul de studii INGINERIA MEDIULUI, disciplinele de studiu prezintă legislația de mediu, tehnologii de monitorizare a calității mediului (ce includ tehnici de prelevare și analiză a probelor de mediu, prelevarea și analiza automată, formarea și prelucrarea bazelor de date), proiectarea sistemelor de control a poluării mediului și a sistemelor de tratare avansată a efluenților lichizi, metode și tehnologii de remediere a

factorilor de mediu, ingineria proceselor chimice și de mediu, modelarea și optimizarea proceselor, evaluarea riscului de mediu, sisteme de management de mediu și analiza ciclului de viață (se vor prezenta o parte dintre disciplinele de studiu în cele ce urmează).

Departamentul de Ingineria și Managementul Mediul organizează specializarea Ingineria și Protecția Mediului în Industrie, cu o durată a studiilor de 4 ani. Curricula cuprinde în primii doi ani de studiu, în proporție de 95% discipline fundamentale, științele mediului și discipline complementare, iar în anii 3 și 4 de studiu discipline de specialitate susținute în totalitate de membrii departamentului [19]:

- Tehnologia apei potabile și industriale
- Tehnologii de protecție a atmosferei
- Legislația mediului
- Tehnologii și biotehnologii de epurare a apelor uzate
- Biotehnologii și bioremediere
- Evaluarea impactului asupra mediului
- Tehnologii de tratare și valorificare a deșeurilor
- Management ecologic
- Cataliza în protecția mediului
- Elaborarea și managementul proiectelor de mediu
- Prevenirea și controlul integrat al poluării
- Controlul calității componentelor de mediu.

In cadrul specializării de master Managementul Mediului, membrii departamentului sunt titularii următoarelor discipline [19]:

- Evaluari de mediu pentru dezvoltare durabilă
- Ecologie și protectia mediului
- Tehnologii de depoluare
- Auditul de mediu
- Monitorizarea mediului
- Managementul organizațional și performanța ecologică
- Managementul integrat al mediului
- Producție industrială durabilă
- Evaluarea și managementul riscului
- Evaluarea ciclului de viață
- Produse și energie din resurse regenerabile
- Consum durabil
- Managementul proiectelor de mediu
- Managementul relațiilor interpersonale
- Estimarea și managementrul riscului
- Politici și strategii de mediu
- Protecția juridică a mediului.

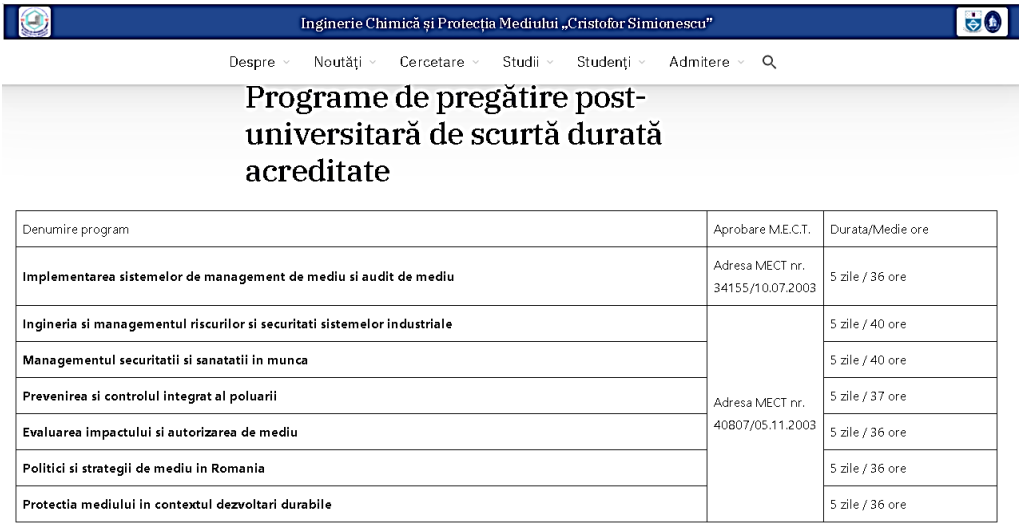
Interesul studenților pentru specializarea Ingineria și Protecția Mediului în Industrie a crescut aproape constant, concomitent cu cererea de specialiști de mediu de

pe piața muncii, astfel încât daca ne referim la absolvenții Departamentului IMM din promoțiile anterioare un procent ridicat dintre aceștia își desfășoară activitatea în domeniul protecției mediului în:

- Agenții guvernamentale;
- Industrie;
- Educație și Cercetare;
- Consultanță.

In vederea satisfacerii necesităților de specializare a personalului în domeniul managementului de mediu, în cadrul departamentului IMM, se organizează programe de pregatire post-universitară, care se derulează în fiecare an universitar după un program ce se stabileşte la începutul fiecărui an universitar, în funcţie de numărul de cursanţi şi de cursurile solicitate (a se vedea Figura 2)

In paralel cu activitatea didactica s-a inregistrat o evolutie spectaculoasă a cercetării în domeniul Ingineria mediului. Primul contract de cercetare cu industria având tema ”Studiul privind natura și metodele de indepărtare a depunerilor din apa circuitului de răcire” a fost incheiat cu Combinatul Petrochimic Pitești în anul 1973, sub coordonarea prof. Ioan Curievici. De atunci și până în prezent domeniile și direcțiile de cercetare s-au dezvoltat în permanență [19].



Denumire program	Aprobare M.E.C.T.	Durata/Medie ore
Implementarea sistemelor de management de mediu si audit de mediu	Adresa MECT nr. 34155/10.07.2003	5 zile / 36 ore
Ingineria si managementul riscurilor si securitati sistemelor industriale	Adresa MECT nr. 40807/05.11.2003	5 zile / 40 ore
Managementul securitatii si sanatatii in munca		5 zile / 40 ore
Prevenirea si controlul integrat al poluarii		5 zile / 37 ore
Evaluarea impactului si autorizarea de mediu		5 zile / 36 ore
Politici si strategii de mediu in Romania		5 zile / 36 ore
Protectia mediului in contextul dezvoltari durabile		5 zile / 36 ore

Fig. 2. Structura ofertei educaționale a pregătirii post universitare in problematica managementului de mediu prezentată de departamentul IMM [19]

La nivelul departamentului exista mai mulți conducători de doctorat (circa 30% din membri departamentului îndeplinesc condițiile de conducător de doctorat) care coordonează activitatea de cercetare a doctoranzilor în domeniul Inginerie Chimică și respectiv Ingineria Mediului [19].

Principalele directii de cercetare abordate de membrii departamentului sunt [19]:

- Evaluarea impactului de mediu, audit de mediu
- Procese de epurare a apelor uzate

- Managementul integrat al resurselor de apa
- Managementul mediului, Managementul riscului
- Tehnologii pentru tratarea fluxurilor gazoase
- Prevenirea și controlul integrat al poluarii
- Managementul deșeurilor
- Produse și energie din resurse regenerabile
- Biotehnologii aplicate în protecția mediului
- Modelarea, simularea și optimizarea proceselor în protecția mediului
- Controlul și monitorizarea factorilor de mediu
- Știința și ingineria eco-materialelor.

Colectivul departamentului de Ingineria și Managementul Mediului este implicat în numeroase proiecte și granturi de cercetare: Programe europene și internaționale, Proiecte Horizon 2020, FP7, FP6, FP5, Proiecte COST în domeniul mediului, chimiei, Phare, Socrates și Erasmus (incluzând proiecte CDI si MOD), Proiecte de cooperare transfrontaliera cu Republica Moldova și Ucraina, Granturi de cercetare naționale (CNCSIS, IDEI), Proiecte pentru dezvoltarea infrastructurii de cercetare-dezvoltare (Capacitati), Granturi pentru resurse umane (post-doc, mobilități de cercetare).

Cooperarea cu industria s-a materializat în peste 300 contracte de cercetare în domenile: ”Evaluarea impactului” și ”Evaluarea riscului”, ”Evaluarea și monitorizarea mediului”, ”Prevenirea și controlul poluării”. Printre agenții economici cu care s-au derulat proiecte importante se numără [19]: Șantierul Naval Constanța, S.C. ARCTIC Găești, B.B.G. ALUM Tulcea, ISPAT PETROTUB Roman, ELECTRA SA Iași, etc.

Activitatea de cercetare are o largă deschidere spre colaborarea internațională, dintre universitățile și institutele de cercetare colaboratoare (acorduri cu peste 30 de instituții) putându-se enumera și universitățile din Republica Moldova, Institutele de cercetare ale Academiei de Știință (ASM), unde un rol deosebit în succesul colaborării inițiate încă din anul 1993 s-a datorat Domnului academician Prof. Gheorghe Duca [20]. Aceasta colaboratoare fructuoasă a fost materializată în schimburi și mobilități comune, prilejuite în special de organizarea unor evenimente științifice legate de conceptul Chimiei Ecologice [21] dezvoltat și promovat de domnia sa în spațiul amplasat pe cele două maluri ale Prutului, precum și elaborarea în comun a unor lucrări academice (articole științifice publicate în jurnale de specialitate cotate ISI sau BDI, patente eliberate de instituțiile abilitate din R. Moldova (AGEPI) și respectiv din România (OSIM), cărți publicate la edituri acreditate din România și respectiv din R. Moldova [5,6,9,22]).

Pe plan național departamentul a dezvoltat o serie de colaborări cu universități și institute de cercetare, printre acestea putându-se enumera: Universitatea ”Al.I. Cuza” Iași, Institutul de Chimie Macromoleculară ”P. Poni” Iași, Universitatea de Medicină și Farmacie “Gr.T. Popa” Iași, Universitatea Politehnică București, Universitatea Politehnică Timișoara, Universitatea ”Babes Bolyai” Cluj-Napoca, Universitatea

”Transilvania” Brasov, Universitatea ”Dunărea de Jos” Galați, Universitatea ”Ovidius” Constanța, Universitatea de Nord din Baia Mare.

Facilităţile si baza materială disponibilă pentru cercetare dezvoltare şi/sau controlul de calitate a factorilor de mediu, au fost modernizate și aduse la cele mai avansate standarde internaționale, și pot fi vizualizate pe pagina platformei EERIS (Engage in the European Research Infrastructures System) [16].

Laboratorul de analiză și control a factorilor de mediu în domeniul estimării, caracterizării și valorificării resurselor regenerabile și reciclabile prin procedee chimice și biotehnologice [19], coordonat de d-na prof. dr. ing. Irina Volf, si-a extins competențele prin Programul Capacități – modulul I (Planul National CDI 2007-2013 PN-II) Proiect nr.94 CP/I/14.09.2007-MEDRES LAB.

Incepând cu anul 2002, colectivul departamentului de Ingineria și Managementul Mediului a editat revista internaționala Environmental Engineering and Management Journal [23], cu 4 numere anual, în limba engleză, cu comitet științific redacțional internațional. Începând cu anul 2006 revista este editată în 6 numere anual și este cotată I.S.I. Thomson din anul 2007 și acreditata CNCSIS din 2005, fiind susținută prin efortul colectiv al departamentului, în special prin efortul doamnei prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu, în calitate de Redactor Șef [24].

De asemenea, Departamentul de Ingineria și Managementul Mediului a organizat începând cu anul 2002 Conferința Internațională de Ingineria și Managementul Mediului [25] (ICEEM/01, ICEEM/02, ICEEM/03, ICEEM/04,…ICEEM/11: 08-10 Septembrie 2021, Muttenz, Switzerland) cu sprijinul colectivului din departamentul IMM, în special prin efortul doamnei prof. univ. dr. ing. Carmen Teodosiu, în calitate de Chearman și Director de Departament IMM, eveniment științific de marcă al Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, care se bucură de o largă participare națională și internațională.

Editura Ecozone a fost inființată în anul 2001 la Iași, în cadrul Asociației Ecologice OAIMDD (Organizația Academică de Ingineria Mediului și Dezvoltare Durabilă), care are sediul in cadrul departamentului IMM. Din 2001 până în prezent au fost publicate peste 60 de cărți din urmatoarele domenii CNCSIS: Inginerie chimică (cod 2G), Știința Mediului (cod 4D) și Biotehnologii (cod 5F). Tot în cadrul editurii apar doua reviste periodice cu circuit internațional: revista universitară Environmental Engineering and Management Journal (ISSN 1582-95-96) [24] și revista științifică European Journal of Science and Theology (ISSN 1841-0464). Titlurile aparute în editura Ecozone sunt structurate în mai multe colecții precum: Ingineria Mediului, Managementul Mediului, Dezvoltare Durabilă, Omul și Mediul, Mediul și Materialele, Știința și Societate, Managementul Mediului în Industria Alimetară. Editura (coordonată inițial de domnul prof.univ.dr.ing. Matei Macoveanu și preluată din 2014 de doamna conf. dr. ing. Brindusa Sluser) are relații de colaborare cu International Institute for Industrial Environmental Economics din Lund, Suedia. De asemenea, din 2001 colaborează cu Universitatea Karlsruhe din Germania, cu Universitatea Utrecht

din Olanda, Institutul de Chimie, al AȘM din Republica Moldova și cu Universitatea din Lyon – Franța [19].

Managementul excelent al domnului prof. univ. dr. ing. Matei Macoveanu și cooperarea sa cu membrii Departamentului IMM, au condus la realizări majore atât în sfera științifică, cât și in cea didactică, astfel că programele de predare și cercetare desfășurate în cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Mediului s-au clasat pe primul loc în topul programelor de Științe și Inginerie a Mediului existente în universitățile din România [29], în urma Exercițiului Național de Evaluare a Cercetării (ENEC) [30] (conform art. 193 din Legea educaţiei naţionale nr. 1/2011 si a metodologii de evaluare [31]). Implementarea evaluării s-a realizat în anul 2011 cu ajutorul Sistemului Informatic Suport de Evaluare a Cercetării (SISEC) [32], a carui responsabil din partea departamentului IMM a fost prof. univ. dr.ing. Igor Crețescu.

De asemenea, Prof. Macoveanu a avut capacitatea de a coordona proiecte de cercetare atât în domeniile ingineriei chimice, cât și ale ingineriei mediului, abordând aspecte legate de evaluarea impactului și auditul de mediu; tehnologii chimice și de mediu, și nu în ultimul rând modelarea și optimizarea proceselor, care așa cum se cunoaște din curiculumul altor universități tehnice, constituie baza pregătirii inginerului în specializările mai sus menționate.

Lista realizărilor științifice la nivelul departamentului IMM s-ar putea extinde la zeci de studii și rapoarte de cercetare științifică, manuale, monografii, brevete, premii acordate la expoziții naționale și internaționale.

Concluzii

Evoluția Chimiei Ecologice în cadrul Universității Tehnice ”Gheorghe Asachi” din Iași, s-a realizat în mod indirect ca o componentă a ingineriei mediului, care a cunoscut o evoluție în special după anul 1990 în cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului ”Cristofor Simionescu”, datorită eforturilor prof. univ. dr. ing. Matei Macoveanu, plecând de la preocupările predecesorilor săi prof. univ. dr. ing. Ion Curievici, atestate atât prin cursurile destinate studenților facultății de Chimie Industrială (elaborate în anii 1980), cât și prin realizarile științifice în domeniul mediului atestate prin contractele de cercetare cu intreprinderile chimice (datate incă din anii 1970).

Astfel în 1991 apare specializarea ”Ingineria mediului în chimie și petrochimie”, continuată în 1994 sub o formă actualizată contextului respectiv sub denumirea ”Tehnologia și biotehnologia protecției mediului”, iar din 2001 existentă în forma actuală ”Ingineria și protecția mediului în industrie”. In paralel colegii de la Facultatea de Hidrotehnică, Geodezie şi Ingineria Mediului, au implementat în facultate o specializare asemănătoare, dar cu specific îmbunătățirilor funciare, ”Ingineria și protecția mediului în agricultură”. Celelalte 9 facultăți din cadrul TUIASI au un alt domeniu de activitate, dar desfășoară ocazional și activități cu tematica de mediu, respectiv furnizează servicii suport pentru mediu. Se poate concluziona că la TUIASI se realizează un învăţământ specializat în domeniul protecţiei mediului, prin intermediul

celor două facultăți de profil, beneficiind de suport din partea tuturor facultăților. Astfel, specialiști cu înaltă calificare, alături de o infrastructură de cercetare modernă, asigură premisele necesare dezvoltării și implementării adecvate a proiectelor de cercetare multidisciplinare.

Diseminarea rezultatelor cercetărilor în domeniul Ingineriei Mediului la TUIASI, este susținută și prin intermediul revistelor internaționale proprii: Environmental Engineering and Management Journal (ISI Impact Factor 0.916/2021) și respectiv Buletinul Institutului Politehnic din Iași, publicație BDI cu mai multe secțiuni de specialitate.

Profesorul Matei Macoveanu a trecut prin viața pe un drum special, care nu a fost de fiecare dată ca o „autostradă cu semafor verde", dar în orice condiții a rămas dedicat principiilor și planurilor asociate activităților din catedra inființată și dezvoltată împreună cu colegii săi. Visele sale au devenit realitate doar prin munca și implicația sa puternică, în calitate de fondator al școlii de știința și ingineria mediului din Iași, prin îmbinarea aspectelor de mediu cu chimia și ingineria chimică. Din acest punct de vedere, profesorul Matei Macoveanu a generat și a deschis numeroase oportunități de colaborare transfrontalieră și internațională, cu mare impact pentru viitor.

Prof.univ. Dr.Ing. Matei Macoveanu 1944-2014

- A înfiinţat şi a condus Departamentul de Ingineria şi Managementul Mediului, din cadrul Facultăţii de Ingineria Chimică şi Protecţia Mediului, a Universităţii Tehnice „Gheorghe Asachi" din Iaşi, in calitate de şef de catedră;
- A fost Editor-Sef la Revista internationala de specialitate "Environment Engineering and Management Journal";
- A initiat organizarea "Conferinţei Internaţionale de Ingineria şi Managementul Mediului";
- A fost un adevărat deschizător de drumuri, alături de eminenţii formatori de şcoală ai învăţământului de inginerie chimică si a mediului din Romania;
- Portofoliul științific cuprinde peste 300 lucrări (inclusiv 120 de articole ISI, cărți/capitole și brevete)/ Hirsh(h) = 19/ Citari: 1800 (Scopus), peste 200 de contracte de cercetare cu parteneri industriali si mai ales cu companii private;
- Activitatea didactică: Bazele Tehnologiei Chimice; Optimizarea proceselor tehnologice; Evaluarea impactului de mediu, Auditul de Mediu, etc ;

https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6701644724

Pe 13 august 2014, profesorul Matei Macoveanu a încetat din viață la vârsta de 70 de ani. Din păcate, o problemă de sănătate neașteptată a pus capăt unei cariere distinse în predare, cercetare și practică profesională, care s-a derulat pe mai bine de 42 de ani dedicați ingineriei chimice și a mediului în cadrul Universității Tehnice "Gheorghe Asachi " din Iași. Profesorul Matei Macoveanu s-a născut la 8 septembrie 1944 la Călăraşi, o regiune situată în zona fluviului Dunărea, în partea de sud-est a României. În

perioada 1962-1967 a studiat la Institutul Politehnic ”Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de Chimie Industrială și, în 1967 și-a obținut diploma de licență în inginerie chimică. Din 1967 a activat ca membru al Colectivului Academic al Facultatii de Chimie Industriala din cadrul Universitatii Tehnice ”Gheorghe Asachi” din Iasi. În anul 1977, profesorul Matei Macoveanu și-a susținut teza de doctorat, în domeniul tehnologiei compușilor macromoleculari la Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” din Iași sub îndrumarea Prof. Dr. Doc. Simon Fisel. În 1990, profesorul Macoveanu a devenit prorector al Universității Tehnice ”Gheorghe Asachi” din Iași. În 1992, a fost ales șef al Departamentului de Tehnologie Chimica Generala, care a devenit mai târziu Departamentul de Inginerie si Managementul Mediului. Începând din acest moment, activitatea de cercetare și predare a continuat în tradiția clasică, dar fiind concentrată în principal pe problemele de mediu. Urmând îndelungata și celebra tradiție în domeniul ingineriei chimice, dezvoltată de-a lungul timpului de profesori cu înaltă reputație internațională de la Universitatea Tehnică ”Gheorghe Asachi” din Iași, profesorul Matei Macoveanu a înființat și promovat predarea și cercetarea în ingineria și managementul mediului la Iași, în cadrul Catedrei de Ingineria și Managementul Mediului, a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului. În calitate de șef al acestei catedre, profesorul Matei Macoveanu a dat dovada de maiestrie în rezolvarea problemelor administrative, didactice și științifice, ca manager responsabil, precum și un excelent mentor. În anul 2009, prof. Macoveanu s-a pensionat, dar și-a continuat activitatea ca profesor emerit în cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Mediului a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului a Universității Tehnice Gheorghe Asachi din Iași, România.

Profesorul Matei Macoveanu a fost foarte atașat și necondiționat, de profesia sa. Prin urmare, pe parcursul carierei sale didactice și științifice au fost obtinute și alte multiple realizări, dintre care au fost selectate doar o parte dintre cele mai semnificative:

- elaborator de curriculum și organizator de program de predare pentru specializarea Tehnologia și Biotehnologia Protecției Mediului (în prezent Inginerie și Protecția Mediului în Industrie) pentru studii universitare de licență pentru ingineri (operațional din 1994);
- organizator al procesului de acreditare a programului asociat specializării Inginerie și Protecția Mediului în Industrie în cadrul Universității Tehnice din Iași de către Autoritatea Guvernamentală din România, în decembrie 2007;
- elaborator de curriculum și organizator al programului de predare pentru specializarea postuniversitară, în cadrul programului de master Management de mediu (operațional din 1999);
- elaborator de curriculum și organizator a 9 cursuri postuniversitare, acreditate de Autoritatea Guvernamentală Română;
- fondator (în 2001) și director al Centrului de Cercetare acreditat Ingineria Mediului și Evaluarea Impactului

- fondator (în 1996) și președinte al asociației Organizația Academică de Inginerie a Mediului și Dezvoltare Durabilă;

- fondator (în 2002) și redactor-șef al revistei academice internaționale Environmental Engineering and Management Journal, care apare în prezent în 12 numere pe an din 2010 și este recunoscută ca revistă ISI din 2007 (factorul de impact în 2012 a fost de 1.258) .

- fondator (în 2002) al Conferinței Internaționale de Inginerie și Management al Mediului (ICEEM) și președinte al primei până la a șasea ediții ale acestei conferințe (ICEEM01-ICEEM06);

- expert al Consiliului Universitar de Cercetare din România și Republica Moldova;

- evaluator atestat pentru Studii de Impact asupra Mediului si Auditor pentru Sisteme de Management de Mediu;

- membru al comitetelor de redacție și al Consiliului consultativ științific al diferitelor reviste internaționale;

- conducător de doctorat a 33 de teze de doctorat, cu subiecte atât în ingineria chimică, cât și în ingineria mediului [30].

Bibliografie

1. Duca Gh., Mihăilescu C., Andreev A., Trombiţki, I., Starea mediului ambiant în Republica Moldova, Chişinău: AGEPI, 1999
2. Duca Gh., Gladchi V., Romanciuc L. Porcese de poluare şi autoepurare a apelor naturale, Chişinău: CE USM, 2002, 144 p.
3. Kozan-Naumescu, A. Implicarea chimiei în educaţia ecologică, Chemistry and Ecological Education, Romanian Journal of Education. 2010, Vol. 1, Nr. 3-4, p. 61-70.
4. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию: Учебн. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. М.: Высшая школа, 1994, 400 с. (Rus.). -ISBN 5-06-002593-4.
5. Duca Gh., Scurlatov Iu., Misiti A., Macoveanu M., Surpăţeanu M., Chimie ecologică, Matrix Rom, Bucureşti, 1999, 305 p. - (Chimia şi ingineria mediului). -ISBN 973-685-016-1.
6. Duca Gh., Skurlatov Yu., Misiti A., Macoveanu M., Surpăţeanu M., Chimie Ecologica (Rom.). Ed. a 2-a, revăz., Chisinau: CE USM, 2003, 303 p. -ISBN 9975-70-255-4
7. Корте Ф., Бахадир М., Клайн В. и др. Экологическая химия. Пер. с нем. Основы и концепции. /Под ред. Ф.Корте. М.: Мир, 1997, 396 с. (Rus.transl.). -ISBN 5-03-003081-6; -ISBN 3-13-586703-X.
8. Duca Gh. Chemistry vs Ecology. Chemistry Journal of Moldova: General, Industrial and Ecological Chemistry, 2012, Vol. 7, Nr. 1, p. 12-19.

9. Duca Gh., Manolache C., Macoveanu M., Lupaşcu T., Negru V, Donici S., Dicţionar poliglot de chimie ecologică.Chisinau: Inst.de Studii Enciclopedice, 2012, 680p. -ISBN 978-9975-4307-1-5
10. Cretescu I., Kovács Z., Lazar L., Burada A., Zbarcea M., Teodorof L., Padure D., Soreanu G., Danube Delta: Water Management on the Sulina Channel in the frame of environmental sustainability. In: River Deltas - Recent Advances, InTech, London, United Kingdom, 2021, ISBN: 978-1-83880-165-6, https://www.intechopen.com/online-first/77075
11. Donea, V. Formele instruirii şi educaţiei ecologice, Stiinţa agricolă, 2007, Nr. 2, p.16-20, http://dspace.uasm.md/bitstream/handle/123456789/3155/donea_1620.pdf?sequence=1&isAllowed=y
12. Standarde_ARACIS_Stiinte_ingineresti_Ingineria_Mediului, https://www.aracis.ro/wp-content/uploads/2019/07/11._Vol_2__Standarde__ARACIS__Comisia__C10_si_11_Stiinte_ingineresti_-_actualiz_in_29.11.2018.pdf
13. Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului ”Cristofor Simionescu”, https://icpm.tuiasi.ro/
14. Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iaşi, https://www.tuiasi.ro/
15. Raport privind evaluarea externa a calitatii academice la TUIASI, 2009, proiecte.aracis.ro/fileadmin/ARACIS/Publicatii_Aracis/Brosuri_proiect/Etapa_I/Brosuri/Universitatea_Tehnica_Gh_Asachi_din_Iasi.pdf
16. EERIS (Engage in the European Research Infrastructures System), https://eeris.eu/ERIO-2000-000U-0043
17. Facultatea de Hidrotehnică, Geodezie şi Ingineria Mediului, https://hgim.tuiasi.ro/
18. Specializarea Ingineria si Protectia Mediului in Industrie, https://www.aracis.ro/evaluari_licenta/ingineria-si-protectia-mediului-in-industrie-9/#
19. Departamentul de Ingineria si Managementul Mediul, https://icpm.tuiasi.ro/departamente/ ingineria-si-managementul-mediului/
20. Academicianul, Profesor Universitar Gheorghe DUCA, Acivitatea Științifică, Didactică,
Publică și Manageriala, https://ichem.md/academician-gheorghe-duca
21. Bahadir A. M., Duca G., The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development: Proc. of the NATO Advanced Research Workshop, Chisinau, Moldova, 8-11 October 2008 – Dordrecht: Springer, 2009, 308 p. – (NATO Science for Peace and Security Ser. C: Environmental Security). – ISBN 978-90-481-2901-0 (Print) 978-90-481-2903-4 (Online). https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-90-481-2903-4
22. Macoveanu M., Teodosiu C., Duca G. Epurarea avansată a apelor uzate conţinând compuşi organici nebiodegradabili, Ed. "Gheorghe Asachi", Iaşi, 1997, 196 p. - (Chimia şi ingineria mediului) - ISBN 973-9178-43-X.

23. Petcu M., Istoria jurnalismului din România în date: Enciclopedie cronologică, Ed. Polirom. Iasi, 2012, Istoria jurnalismului din România în date: enciclopedie cronologică - Petcu Marian - Google Cărți
24. Environmental Engineering and Management Journal, http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/
25. International Conference on Environmental Engineering and Management, http://iceem.ro/
26. Cretescu, I. In Memoriam, Professor Matei Macoveanu, Founder of the School of Environmental Engineering and Management at the ”Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Environmental Engineering and Management Journal, 2014, Vol.13, Nr. 8, p. 2125-2127 ” http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol13/no8/Full/32_In_Memoriam_Prof_Macoveanu.pdf
27. Exercițiului Național de Evaluare a Cercetării (ENEC), Ghidul specific al evaluatorului pentru Stiintele Ingineresti, http://www.ecsuniv.ro/UserFiles/File/Ghidul %20specific%20al%20evaluatorului%20pentru%20Stiintele%20Ingineresti.pdf
28. Metodologia generală de evaluare a calității cercetării științifice universitare, http://www.ecs-univ.ro/UserFiles/File/Metodologie%20Generala%20cu%20Anexe.pdf
29. Sistem Informatic Suport de Evaluare a Cercetarii (SISEC), http://www.ecs-univ.ro/93/section.aspx/634
30. Prof.dr.ing.chim. Matei Macoveanu, https://theworldnews.net/ro-news/matei-macoveanu,

Şcoala ştiinţifică de *Chimie ecologică* creată de academicianul GHEORGHE DUCA

DOCTORI HABILITAŢI ÎN ŞTIINŢE CHIMICE		
1. GONŢA Maria	Transformarea nitraților, nitriților, formarea N-nitrozaminelor și utilizarea inhibitorilor în procese redox	2008
2. ŞARAGOV Vasile	Aspecte fizico-chimice de interacțiune a sticlelor anorganice cu gaze chimice active și câmpuri electromagnetice	2008
3. CAPCELEA Arcadie	Managementul ecologic: fundamentarea teoretică și particularitățile lui în tranziția economică	2012
4. BALMUŞ Victor	Administrarea și autoadministrarea sferei științei și inovării	2013
5. COVALIOVA Olga	Metode fizico-chimice combinate de tratare a apelor reziduale tehnogene	2016

DOCTORI ÎN ŞTIINŢE CHIMICE		
1. GONŢA Maria	Oxidarea catalitică a polifenolilor naturali	1986
2. ROMANCIUC Lidia	Cataliza de oxidoreducere şi fotoliza unor oxi- şi oxoacizi	1991
3. REZNIC Ala	Transformarea chimică a permetrinei şi triflurarinei în mediul acvatic	1998
4. SUBOTIN Iurie	Studiul proceselor de transformare a N-nitrozaminelor în mediul ambiant	1998
5. JUC Diana	Extracţia, analiza şi tratarea solurilor poluate cu hidrocarburi petroliere	1998
6. GLADCHI Viorica	Transformările redox catalitice ale unor substanţe tiolice în procesele de poluare şi autoepurare a apelor naturale	2001
7. READ Saleh	Tratarea apelor potabile prin metoda combinată cu coagulanţi, radiaţii ultraviolete şi sorbţie	2001

8. STEPANOV Irina	Analiza şi transformarea compuşilor de azot în fumul de ţigări şi estimarea riscului asupra sănătăţii	2002
9. ISAC Tatiana	Studiul cineticii formale şi al mecanismelor de oxidare a unor coloranți industriali	2003
10. BUGA Alina	Elemente de protecţie a mediului ambiant în predarea chimiei	2004
11. MEREUȚĂ Aliona	Optimizarea tehnologiei de obţinere a unor oxiacizi din deşeurile oenologice	2004
12. ȚUGUI Tatiana	Analiza şi evaluarea gazelor cu efect de seră, provenite din depozitele de deşeuri menajere	2007
13. HARITONOV Svetlana	Evoluția proprietăților fizico-chimice ale lipidelor fortificate cu iod	2007
14. BOLDESCU Veaceslav	Tehnologii de obţinere a compuşilor complecşi moleculari ai ciclodextrinelor cu unele substanţe chimioterapice	2008
15. BUNDUCHI Elena	Transformările redox catalitice ale hidrochinonei şi acidului glioxalic	2010
16. BORODAEV Ruslan	Studierea proceselor de autopurificare a apelor naturale în prezenţa formelor dizolvate ale fierului şi cuprului	2012
17. CALMUȚCHI Lilia	Formarea competenţei ecologice la studenţi în procesul predării-învăţării chimiei	2012
18. MARCHITAN Natalia	Separarea acidului tartric din produsele secundare vinicole cu utilizarea anioniţilor imprengaţi	2013
19. ZINICOVSCAIA Inga	Aplicarea metodelor fizico-chimice în studiul proceselor de detoxificare a metalelor (Hg, Cr, Ag, Au)	2013
20. LAZACOVICI Dmitri	Analiza surselor de contaminare a produselor vitivinicole cu ftalaţi şi elaborarea metodelor de decontaminare	2015
21. COVACI Ecaterina	Influența unor factori fizico-chimici asupra stabilzării complexe a vinurilor tinere	2016
22. ANGHEL Lilia	Biosinteza nanoparticulelor feromagnetice de către microorganismele eucariote	2016

23. UNGUREANU Iurii	Rolul metalelor cu valenţă variabilă în mecanismul reacţional al sistemelor chimice cu autoorganizare	2018
24. IVANOV Violeta	Apele de suprafață în condițiile aridizării climei Republicii Moldova	2018
25. MARIN Ion	Studiul procesului de fotoliză a apei în prezenţa compuşilor complecşi ai cuprului și ruteniului	2020
26. BLONSCHI Vladislav	Transformările fotochimice ale unor substanțe tiolice și participarea acestora în procese de autopurificare chimică a apelor naturale	2021
	POSTDOCTORANZI ȘI DOCTORANZI	
1. ZINICOVSCAIA Inga (Dr hab)	Impactul unor metale determinate prin analiza de activare cu neutroni asupra calității mediului ambiant/ **Institutul Unificat de Cercetări Nucleare, Dubna, Federația Rusă**	
2. HRAMCO Constantin	Monitoringul depunerilor atmosferice de metale grele în Republica Moldova pe baza determinării compoziției elementale a mușchilor–biomonitori / **Institutul Unificat de Cercetări Nucleare, Dubna, Federația Rusă**	
2. VICOL Crina	Influența acizilor organici asupra reacțiilor de anihilare a radicalilor liberi de către unii antioxidanți din struguri./ **Institutul de Chimie**	
3. TAȘCA Corina	Efectul antioxidanților asupra proceselor de fermentare implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu / **Institutul de Chimie**	
5. BOLOCAN Natalia	Cinetica chimică a procesului de interacțiune dintre acidul dihidroxifumaric și derivații acestuia cu radicalul 2,2-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) / **Institutul de Chimie**	
6. NICOLAU Elena	Poluarea chimică cu substanțe organice persistențe: Studiul de caz Bazinul Dunării din Republica Moldova/ **Institutul de Chimie**	
7. LIS Angela	Studiul legităților de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice din apele naturale apoase / **Universitatea de Stat din Moldova**	
8. MOCANU Larisa	Metode fizico-chimice de înlăturare a poluanților textili din soluții apoase / **Universitatea de Stat din Moldova**	

Bun de tipar 04.02.2022. Formatul 70x100 $^{1}/_{12}$

Tirajul 100 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM

str. Al. Mateevici, 60, Chişinău, MD-2009

e-mail: cep1usm@mail.ru; usmcep@mail.ru