

RECEȚIONAT

Ministerul Educației și Cercetării

_____ 2025

AVIZAT

Secția Academiei de Științe a Moldovei

_____ 2025

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
(denumirea organizației de drept public din domeniile cercetării și inovării)

INSTITUTUL DE CHIMIE
(denumirea unității de cercetare)

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL **pentru etapa 2024**

**privind realizarea subprogramului de cercetare în cadrul
programului instituțional de cercetare al organizației (2024-2027)**

Titlul subprogramului: **CERCETĂRI AVANSATE ÎN CHIMIA COMPUTAȚIONALĂ ȘI
ECOLOGICĂ, IDENTIFICAREA PROCEDEELOR TEHNOLOGICE DE TRATARE,
FORMARE A CALITĂȚII ȘI CANTITĂȚII APELOR**

Prioritatea strategică: **Biotehnologii și protecția mediului**

Codul subprogramului: **010603**



Directorul unității de cercetare

Coordonatorul subprogramului

de

ARÎCU Aculina
(numele, prenumele)

(semnătura)

POVAR Igor
(numele, prenumele)

(semnătura)

Chișinău 2025

CUPRINS:

1.	Scopul și obiectivele etapei 2024	3
2.	Acțiunile planificate pentru etapa 2024	3
3.	Acțiunile realizate în 2024	4
4.	Rezultatele obținute	53
5.	Impactul științific, social și/ sau economic al rezultatelor științifice obținute	56
6.	Diseminarea rezultatelor obținute în subprogram în formă de publicații	58
7.	Diseminarea rezultatelor obținute în subprogram în formă de prezentări la foruri științifice	58
8.	Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în subprogram în mass-media	60
9.	Colaborare la nivel național și internațional	61
10.	Teze de doctorat/ postdoctorat susținute și confirmate în anul 2024 de membrii echipei subprogramului	63
11.	Dificultăți în realizarea subprogramului (financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc.)	63
12.	Concluzii	63
13.	Anexe	66
	<i>Anexa nr. 1. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în subprogram în anul 2024 (în limba română și în limba engleză)</i>	66
	<i>Anexa nr. 2. Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice publicate în anul 2024 în cadrul subprogramului de cercetare</i>	68
	<i>Anexa nr. 3. Componența echipei de cercetare a subprogramului</i>	79
	Alte anexe	82

1. Scopul și obiectivele etapei 2024

Etapa 1. Etapa 1.1. Sinteza și caracterizarea compozitelor carbonice din materie primă autohtonă regenerabilă și a polimerilor reticulați. Studiul compoziției chimice a apelor naturale în diferite zone geografice ale Republicii Moldova.

Etapa 2. Analiza izotopilor stabili ai apei (H^2 și O^{18}) în obiectele acvatice esențiale (lacuri și râuri) și în acviferele principale, în vederea evaluării interacțiunii dintre acestea și elaborării de modele hidrologice și hidrogeologice adaptate schimbărilor climatice.

Etapa 3. Analiza metodelor de tratare utilizate în stațiile biologice pentru epurarea apelor uzate, luând în considerare diferitele specii de elemente biogene, în corelație cu compoziția chimică a apelor uzate și alte variabile fizico-chimice.

Etapa 4. Studiul computațional a structurii electronice a lichidelor ionice (LI) antioxidante în baza L-carnitinei și acizilor alimentari (ascorbic, protocatecic, gentizic, galic, cafeic, ferulic).

Etapa 5. Evaluarea proceselor de oxidare și fotoliză a unei vitamine din grupul B în formarea proprietăților redox ale mediului acvatic și monitoringul apelor de suprafață din bazinul fluviului Nistru.

Etapa 6. Studiul proceselor de cataliză a fermentării biomasei și efectului sinergetic a acțiunii antioxidantilor și epurare a apelor reziduale ce conțin compuși nebiodegradabili.

2. Acțiunile planificate pentru etapa 2024

Etapa 1. Vor fi obținute cel puțin 11 probe de compozite carbonice prin metoda hidrotermală și activare în strat fluidizant, caracterizate cantitativ și calitativ și se va stabili compoziția componentelor impregnate. Vor fi studiate reacțiile redox care se produc în procesele de îndepărtare a poluanților din apele subterane. Vor fi analizate și evidențiate poluanții din sursele de apă subterane din diferite zone geografice ale R. Moldova. Vor fi elaborate tehnologii de potabilizare a apelor subterane. Vor fi redactate și publicate 4 articole în reviste de specialitate cu factor de impact, reviste internaționale fără factor de impact, va fi depusă o cerere de brevet de invenție. Vor fi prezentate 5 comunicări orale și în format poster la conferințe științifice internaționale și la saloane de invenție.

Etapa 2. Elaborarea planului de prelevare a probelor de apă și prelevarea acestora pentru determinarea izotopilor stabili. Analiza geochemică a apelor naturale și compoziției izotopilor stabili în apă prin metoda Spectroscopia Laser; Prelucrarea rezultatelor și caracterizarea compoziției izotopice a obiectelor acvatice esențiale și acviferelor principale din diferite zone climatice și prepararea raportului pentru anul curent.

Etapa 3. Optimizarea proceselor de epurare prin adoptarea unor strategii tehnologice concepute pentru a asigura o separare mai eficientă a elementelor biogene, în scopul diminuării eutrofizării în sursele de apă de suprafață. Testarea diferitelor tehnici pentru a optimiza separarea carbonului organic și a speciilor anorganice de azot în situații în care raportul carbon/azot este inadecvat pentru o epurare eficientă a elementelor biogene. Studiul termodinamic pentru identificarea valorii optime a recuperării azotului și fosforului prin digestia anaerobă a supernatantului și pentru maximizarea producției de struvit și a altor minerale utilizate ca îngrășăminte.

Etapa 4. Calculul cuanto-chimic al parametrilor structurii electronice și conformațiilor stabile ale moleculei L-carnitină și acizilor alimentari în vid și în apă. Studiul teoretic al structurilor electronice a conformerilor neutri, ionici și radicalici ai acidului ascorbic în diferite

medii de reacție. Determinarea prin metode cuanto-chimice a celui mai probabil mecanism prin care se manifestă activitatea antiradicalică a acidului dihidroxifumaric, în gaz și apă.

Etapa 5. Determinarea legităților cinetice de transformările redox și fotoliză directă, indusă și sensibilizată a vitaminelor din grupul B și stabilirea mecanismelor chimice ipotetice. Studiul influenței vitaminelor asupra parametrilor hidrochimici, cinetici și proceselor de autopurificare chimică a apelor naturale. Organizarea expedițiilor hidrochimice sezoniere cu prelevarea probelor de apă din 7 prize de captare. Determinarea parametrilor hidrochimici, cinetici și evaluarea proceselor de autopurificare chimică a apelor. Epurarea apelor reziduale sintetice ce conțin compuși nebiodegradabili prin metode de oxidare avansată (AOPs); optimizarea proceselor de extracție a principiilor active din surse naturale.

Etapa 6. Studiul proceselor de cataliză a fermentării biomasei în condiții aerobe și anaerobe cu implicarea substanțelor biologice active obținute din reziduuri ale industriei alcoolice. Investigarea specificului proceselor și a aplicațiilor tehnologiilor bazate pe descărcarea barieră dielectrică (DBD) și formarea rezultată a plasmei reci. Determinarea și comparația activității antioxidante a unor compuși din struguri în etanol și în matricea de vin.

3. Acțiunile realizate în 2024

Etapa 1. Majoritatea acțiunilor planificate au fost realizate. Deși nu au fost publicate toate articolele planificate cu factor de impact, acestea sunt deja redactate și urmează să fie trimise în curând redacțiilor revistelor respective.

Etapa 2. A fost elaborat planul de prelevare a probelor de apă. Au fost prelevate 200 mostre ale precipitațiilor, apelor de suprafață și subterane. Lista punctelor de eșantionare este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1. Lista punctelor de prelevare a apelor de suprafață

Nr	Denumirea	Tipul	Bazinul râului	longitudine de est	latitudine nordică
1	Beleu	Lac	Prut	28.147306	45.585366
2	Cahul	Râu	Prut	28.125632	45.921263
3	Calarașovca	Râu	Nistru	27.803764	48.434726
4	Caușeni	Râu	Botna	29.465086	46.672722
5	Cimișeni	Lac	Balța	29.133768	47.032418
6	Comrat	Lac	Ialpug	28.664355	46.322370
7	Congaz	Lac	Ialpug	28.613402	46.118025
8	Costești Stâncă	Lac	prut	27.246909	47.857557
9	Dancenii	Lac	Ișnovăț	28.745858	46.957694
10	Dubăsari	Lac	Nistru	29.118339	47.276072
11	Gura Cainarului	Râu	Răut	28.186766	47.856488
12	Jeloboc	Râu	Răut	28.917534	47.359204
13	Plopi	Râu	Cainari	27.703969	48.258492
14	Pohorniceni	Râu	Răut	28.878342	47.376659
15	Salaș	Lac	Bîc	29.421003	46.914813
16	Sevirova	Râu	Cainari	28.153582	47.910269
17	Șireuți	Râu	Prut	26.834515	48.226693
18	Slobozia Dușca	Lac	Râuluțul fără nume	29.100073	47.169348
19	Talmază	Râu	Nistru	29.714425	46.658108
20	Ustia	Râu	Răut	29.143800	47.247630

Locația punctelor de prelevare a apelor de suprafață și subterane este prezentată în figura 1.

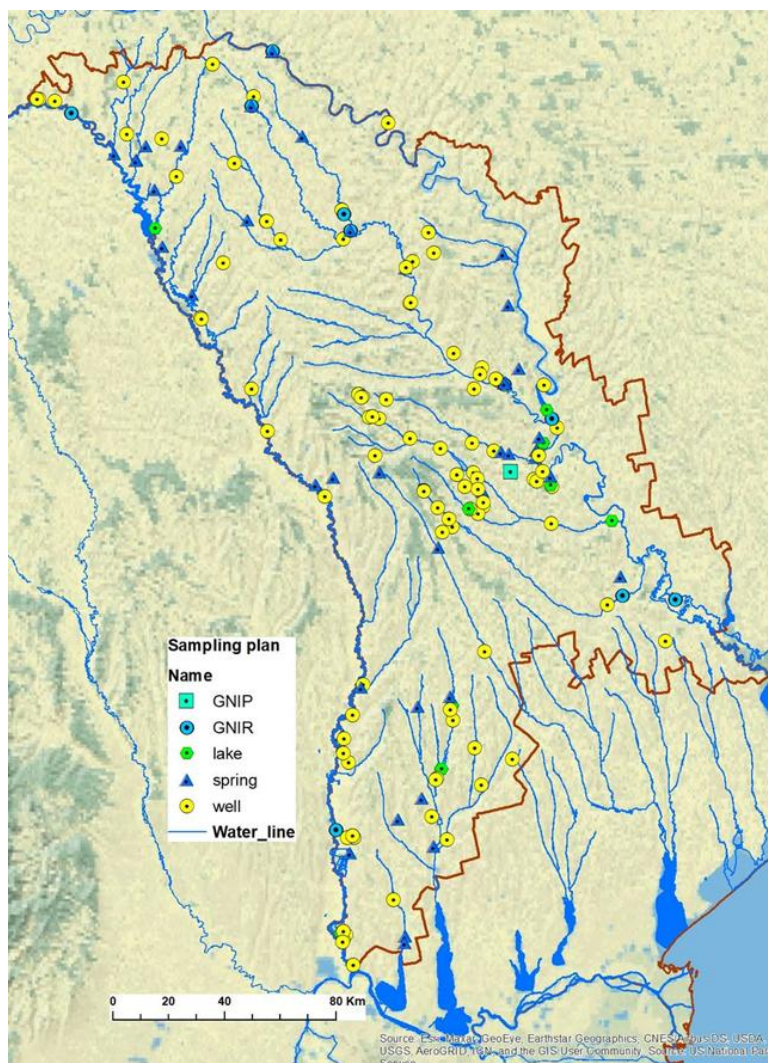


Figura 1. Locația punctelor de prelevare a mostrelor de apă pentru studiu izotopilor stabili

Au fost prelevate ape subterane din opt acvifere pentru studiu izotopilor stabili. Lista punctelor apelor subterane este prezentat în tabelul 2. Numărul total al punctelor hidrogeologice este de 145:

- acviferul aluvial – deluvial, holocen (a, ad Q_{3-4}) – 9 puncte;
- acviferul teraselor aluviale (N_2-Q_{1-2}) – 29 puncte (19 izvoare, 10 sonde);
- acviferul Pontian (N_{2pn}) – 5 puncte;
- acviferul Sarmațianul Mediu, formațiunea ”Codrii” N_{1s2_kd} – 11 puncte (5 izvoare, 6 sonde);
- acviferul Sarmațianul Mediu N_{1s2} – 22 puncte (14 izvoare, 8 sonde);
- acviferul Badenian-Sarmațianul inferior și mediu $N_{1b-s_{1+2}}$ – 49 puncte (4 izvoare, 45 sonde);
- acviferul Silurian – Cretacic S- K_2 – 17 puncte (1 izvor, 16 sonde);
- acviferul Rifean – Vendian R – V – 3 puncte (sonde).

Tabel 2. Lista punctelor de prelevare a apelor de suprafață.

Nr	Acviferul	Litologie	Izvoare	Sonde	Total
1	R-V	Argillit		3	3
2	S-K ₂	Calcar	1	16	17
3	N ₁ b-S ₁₊₂	Calcar	4	45	49
4	N ₁ s ₂	Calcar	14	8	22
5	N ₁ s ₂ _kd	Nisip, nisip cu argila	5	6	11
6	N ₂ pn	Nisip		5	5
7	N ₂ -Q ₁₋₂	Nisip, nisip cu argila	19	10	29
8	aQ ₃₋₄	Nisip, pietriș		9	9
	Total		37	74	145

Au fost analizate 200 mostre ale apelor naturale pentru determinarea compoziției geochemice și conținutul izotopilor stabili prin metode de Cromatografia Ionilor și Spectroscopia Laser. Datele despre compoziția izotopică a precipitațiilor au fost obținute din baza de date WISER ([Wiser 2.6.8](#)). Perioada de observare a fost 2009 – 2021. Aceste date au fost obținute, prelucrate și analizate pentru a fi utilizate în calcule și modelare. Volumul total al măsurătorilor procesate este de 4151 de observații. Planul de prelevare a apelor de suprafață cuprinde 20 de puncte hidrologice, dintre care 11 puncte sunt pe râuri. Datele obținute au fost pregătite pentru completarea bazei de date regională cu colegii din România și Bulgaria care va fi utilizată pentru modelarea balansului ale apelor și ciclului apei.

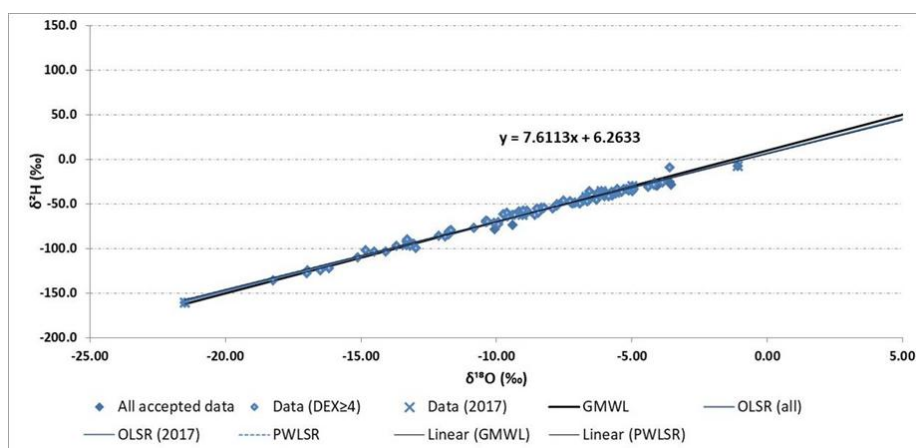


Figura 2. Graficul relației $\delta H^2 / \delta O^{18}$ în precipitații pentru stația meteo Chișinău

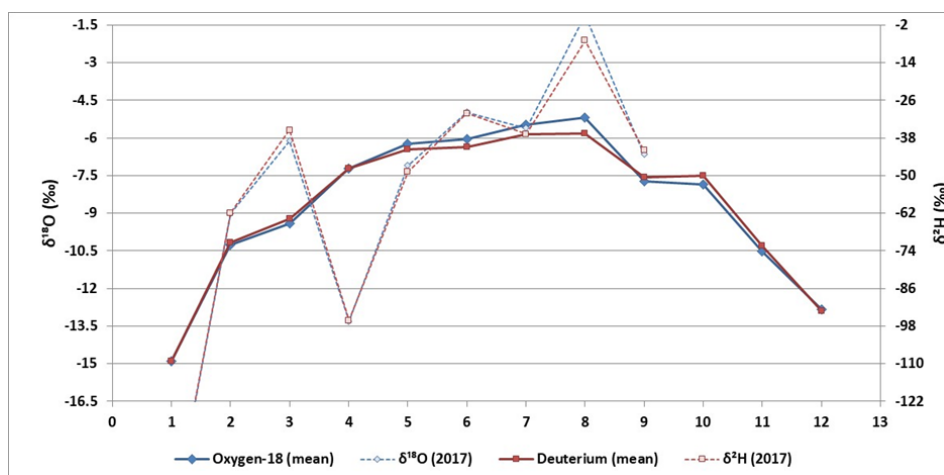


Figura 3. Fluctuația lunară izotopilor stabili δH^2 și δO^{18} în precipitații pentru stația meteo Chișinău

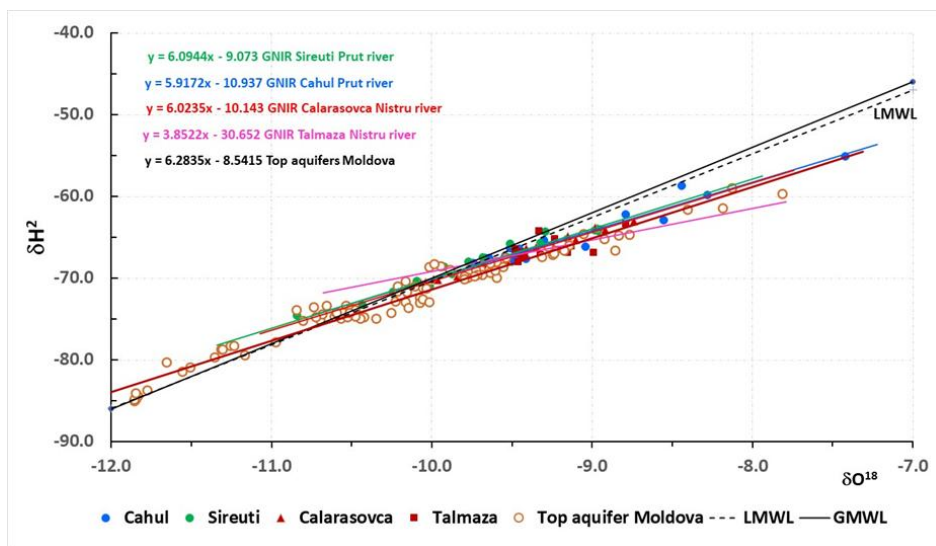


Figura 4. Graficul relației $\delta H^2/\delta O^{18}$ pentru apele de suprafață și apele subterane din zona activă

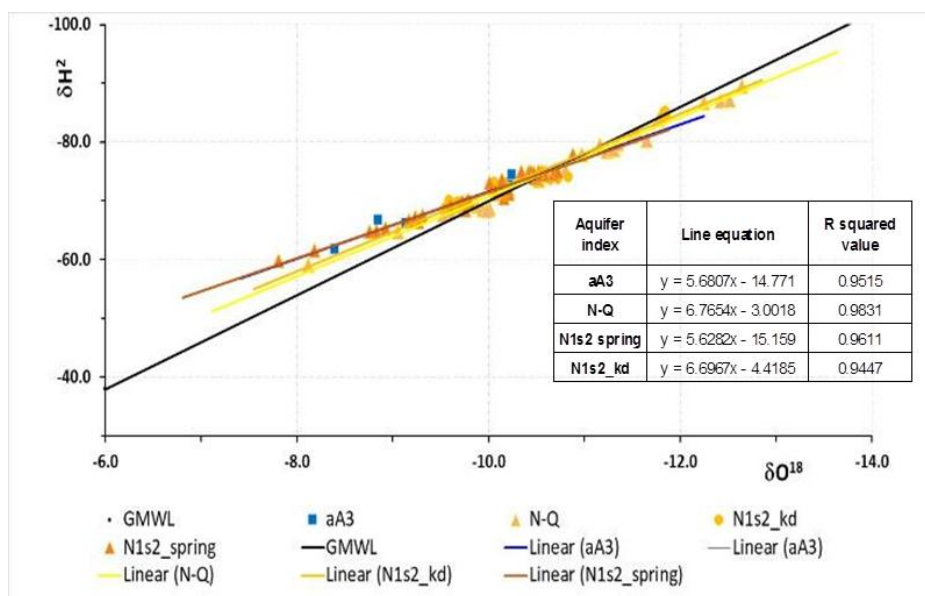


Figura 5. Graficul relației $\delta H^2/\delta O^{18}$ pentru apele subterane din zona active de schimb a apei, acvifere neacoperite

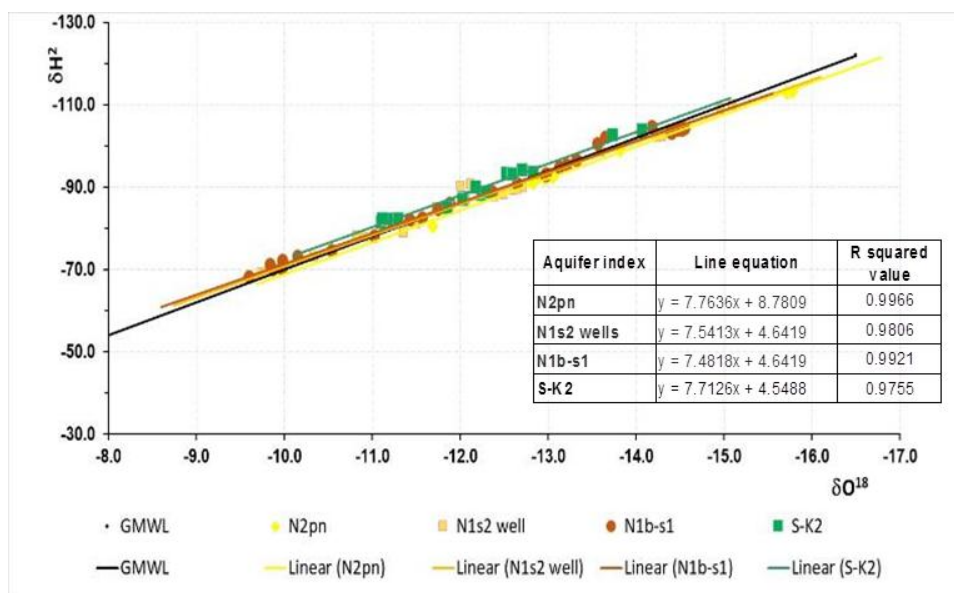


Figura 6. Graficul relației $\delta H^2/\delta O^{18}$ pentru apele subterane adânci (acviferele acoperite)

Etapa 3. Investigarea și monitorizarea proceselor de tratare biologică a apei uzate la stația de epurare Florești

Activitățile s-au desfășurat pe parcursul primului semestru ale anului și au fost elaborate propuneri de soluții tehnologice pentru o funcționare mai eficientă a stației de epurare biologică în vederea creșterii potențialului de tratare a SEB Florești. Au fost realizate recomandările pentru intensificarea/accelerarea tratamentului biologic prin integrarea în procesul aerob a tehnologiei IFAS (Nămol activ integrat cu peliculă fixă) și s-a propus activarea procesului prin reducerea debitelor în fiecare modul, pentru atenuarea impactului debitelor și concentrațiilor de tip piston. Din motive financiare ale gestionarului aceste recomandări nu au fost implementate la SEB Florești în anul 2024, soluționarea problemei fiind transferată pe o perioadă nedeterminată.

Investigarea și monitorizarea proceselor de tratare biologică a apei uzate la stația de epurare Cricova

Stația de epurare or. Cricova (data de recepție a lucrărilor fiind 18.06.2024) fiind pusă în exploatare din 01.07.2024, pe o perioadă de 3 luni (01.10.2024) a fost în regim de ajustare a proceselor tehnologice. Investigațiile parametrilor fizico-chimici în apelor uzate influente și efluate a stației de epurare or. Criuleni au fost efectuate după perioada de reglare în septembrie – octombrie 2024. Pentru a evalua cinetica procesului de transformare a compușilor anorganici al azotului în cadrul unei stații funcționale sau prelevat probe a influenților, efluenților și pe tot cursul fluxului tehnologic.

Pentru a evalua intensitatea proceselor de nitrificare și denitrificare în apele uzate în cadrul unui singur flux aerat al stației de epurare biologice a apelor uzate Cricova pe baza parametrilor fizico-chimici estimați experimental, eficiența fiecărui proces a fost calculată folosind următoarele formule:

$$Ef\% N-NH_4 = (N-NH_4\ inf - N-NH_4\ effl) \cdot 100\% / N-NH_4\ inf$$

$$Ef\% N = (N-NH_4\ inf - (N-NH_4\ effl + N-NO_3\ effl + N-NO_2\ effl)) \cdot 100\% / N-NH_4\ inf$$

unde $N-NH_4\ inf$ este concentrația de azot amoniacal din influent; $N-NH_4\ effl$ simbolizează concentrația de azot amoniacal în efluent; $N-NO_3\ effl$ desemnează concentrația de azot azotat în efluent și $N-NO_2\ effl$ indică concentrația de azot nitrat în efluent. Datele calculului sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Calculul eficienței de nitrificare ($Eff\% N-NH_4$) și eficienței de denitrificare ($Eff\% N$) în procesul de epurare a apelor uzate, pe baza parametrilor fizico-chimici determinați experimental, pentru SEB a apelor uzate din Cricova

Nr.	N-NO ₃ efluent	N-NO ₂ efluent	N-NH ₄ influent	N-NH ₄ efluent	Eff N-NH ₄	Eff N _{tot}
	g/m ³	g/m ³	g/m ³	g/m ³	%	%
1	24	0.046	42.3	0.37	99.1	42.2
2	28	0.174	54.7	0.42	99.2	47.7
3	32.1	0.56	59.5	0.91	98.4	43.5
4	21.2	0.026	36.9	0.34	99.0	41.5
5	31.4	0.083	53.7	0.72	98.6	40.0
7	25.32	0.03	50.8	0.43	99.1	49.2

Datele din Tabelul 1 evidențiază că procesul de nitrificare poate atinge o eficiență remarcabilă, de până la 99,1%, în condițiile operate. Aceste valori reflectă eficiența înaltă a sistemului de nămol activ operat în regim de aerare prelungită, cu un timp de retenție hidraulică de peste 12 ore, pentru oxidarea amoniului (NH_4^+) până la nitrați.

Procesul de denitrificare se desfășoară la rate variabile, între 40.0% și 49.2%, fiind puternic influențat de temperatura apei uzate tratate, optimul căruia se situează între 21.0 și 23.0°C. În decantorul secundar, procesul de denitrificare este inițiat și accelerat de concentrația ridicată de nitrați, rezultat al etapelor de nitrificare. Această concentrație de nitrați stimulează microorganismele denitrificatoare în condițiile anoxice prezente în sedimentul din decantor. Nivelurile de eliminare a azotului din apele uzate prevăzute de reglementările de mediu sunt de 70%-80%, ceea ce impune sisteme de tratare capabile să atingă aceste cerințe stricte.

Investigarea și monitorizarea proceselor de tratare biologică a apei uzate la stația de epurare Căușeni

A fost dezvoltată o instalație pe o linie de tratare a apelor uzate la stația de epurare Căușeni, cu un debit de influent proiectat de 1200 m³ pe zi. Instalația include un rezervor de omogenizare, patru bazine de aerare consecutivă cu flux gravitațional și un decantor secundar. Ultimul bazin de aerare conține un bloc de biofiltru (Fig. 1) cu o suprafață de 30 m² construit din segmente de configurații (Fig. 2) cu suprafață specifică ramificată dezvoltată 150 m²/m³, un sistem de stripare prin aerare intensă, ce funcționează intermitent și o zonă de post-aerare cu turbulență fină, având un volum de 120 m³.



Figura 1. Unitate de biofiltru la stația de epurare a apelor uzate din orașul Căușeni



Figura 2. Segment de configurații cu suprafață specifică ramificată dezvoltată $150 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Stația de epurare este operată și monitorizată de un sistem SCADA (*engl. Supervisory Control and Data Acquisition*), care furnizează date în timp real despre parametrii cheie: debitul de influent în bazinele de aerare, debitul de nămol activ reciclat în bazinele de aerare, pH-ul apei de influent, nivelurile de oxigen dizolvat în bazine, temperatura apei de influent și nivelurile de oxigen dizolvat și turbiditate în efluent. SCADA (Fig. 3) permite operatorilor să monitorizeze de la distanță procesele industriale, să colecteze date în timp real, să controleze echipamentele și să răspundă/reacționeze rapid la incidente.

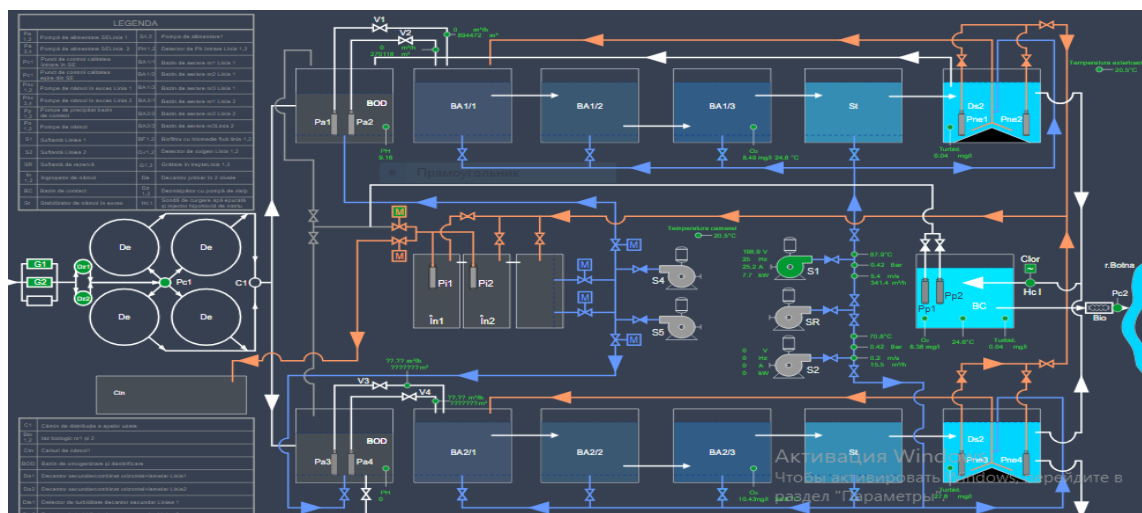


Figura 3. Schema activă din sistemul SCADA de la SEAU Căușeni

Implementarea metodei inovatoare de tratare biologică a apei uzate cu nitrificare și denitrificare simultană

În procesul tehnologic avansat, pelicula biologică detașată se realizează prin striparea intensă cu aer într-un pat fix introdus în sistemul de tratare ca un compartiment de biofiltru scufundat compus din configurații polimerice structurate cu o suprafață dezvoltată. Configurațiile polimerice structurate acționează ca suport pentru atașarea și dezvoltarea peliculei biologice, ceea ce îmbunătățește procesele de oxidare a substanțelor organice și nitrificare. În stratul intern cu deficit de oxigen (în funcție de funcția de difuzie a substanței), procesul reduce nitrării până la azot. Pentru detașarea peliculei biologice dezvoltate, blocul filtrant este echipat cu un sistem separat de aerare intensă a aerului. Datorită mișcării în curenți turbulenți lenți în zona de post-aerare cu bule fine, pelicula biologică detașată din suportul fix formează conglomerări de microorganisme sub formă de coconi atașată (Fig. 4 și 5). Acești coconi, conglomerate de microorganisme, recirculate în amonte de decantorul secundar prin pompe de reciclare, îndeplinesc funcția de oxidare și reducere simultană în funcție de fracțiunea de epurare-procesare conform fluxului tehnologic.

Ca urmare a timpului prelungit de circulație în sistemul de tratare (aerare- sedimentare-aerare), coconii aglomerați de microfloră atașati prin procesul de liză și hidroliză a masei bacteriene din conținutul intercocular în condiții anaerobe formează o sursă de carbon necesară ca un donator consumabil pentru procesul de denitrificare. Carbonul necesar procesului de denitrificare provine din liza și hidroliza microorganismelor din spațiul intercocnar, asigurând un mediu anaerob pe o perioadă prelungită pentru a menține integritatea structurii coconilor.



Figura 4. Aglomerări de microorganisme în formă de Coconi colectati din fluxul ciclului tehnologic la linia experimentală a SEAU



Figura 5. Secțiunea unui aglomerat de microorganism în formă Cocon

Dimensiunile aglomerațiilor coconice formate au variat între 2 mm și 16 mm în lungime și 1.5-2.5 mm în diametru, cu o densitate de conglomerat de microorganisme a granulelor ajungând până la 58 g/L, de aproximativ 20 de ori mai mare în comparație cu concentrația flocoanelor de nămol activ din bioreactor.

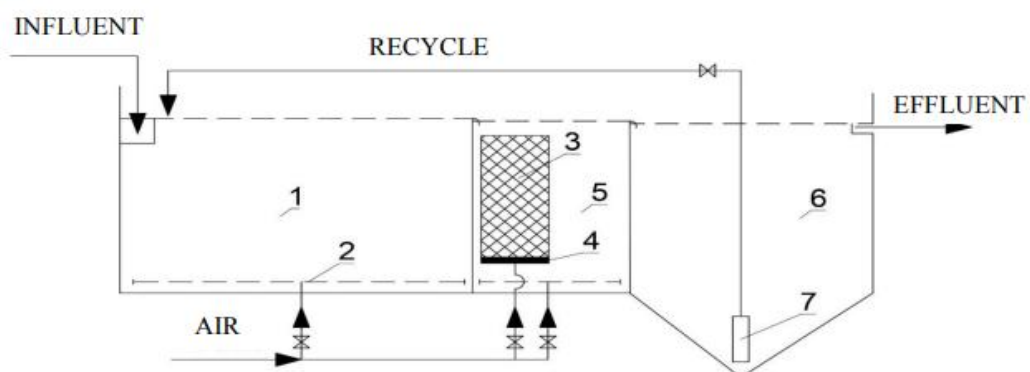


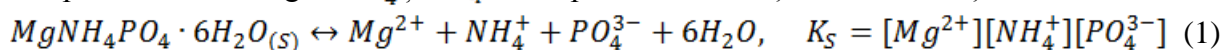
Figura 6. Schema principială a instalației cu peliculă biologică detașată de un suport fix

Procesul de epurare biologică a apelor uzate municipale cu nitrificare și denitrificare simultană se caracterizează prin utilizarea coconilor de conglomerat ai peliculei biologice, care crește concentrația de biomasă a microorganismelor și utilizarea unei surse interne de carbon din

spațiul intracoccal, fără a fi nevoie de injecție externă. Un avantaj semnificativ al coconilor conglomeratelor de microorganisme se datorează dimensiunii lor suficient de mari, care permite formarea de zone oxice (nitrificare), anoxice (denitrificare) și anaerobe în centrul floconului. În aceste zone centrale, unde oxigenul și nitrații sunt practic absenți, au loc procese anaerobe precum fermentația și liza bacteriană. Aceste procese contribuie la descompunerea materialelor organice complexe în compuși mai simpli care pot fi utilizați de alte microorganisme din straturile exterioare. Ca urmare, se realizează o creștere a gradului de purificare a substanțelor organice și biogene fără utilizarea surselor externe de carbon, simplificând echipamentele și configurațiile de construcție, putând fi integrate în construcțiile existente, reducând volumele de deșeuri generate în procesul de tratare biologică.

Studiul termodinamic pentru identificarea valorii optime a recuperării azotului și fosforului prin digestia anaerobă a supernatantului și pentru maximizarea producției de struvită și a altor minerale utilizate ca îngrășăminte

S-a efectuat o analiză termodinamică a compoziției chimice a apelor uzate pentru a stabili condițiile optime pentru precipitarea struvitului. Conform ecuației (1), precipitarea struvitului începe atunci când Mg^{2+} , NH_4^+ și PO_4^{3-} sunt prezente în soluție în concentrații echimolare:



Aici și mai departe, indicele „S” desemnează faza solidă, în timp ce K_S simbolizează produsul de solubilitate.

Utilizând datele termodinamice selectate pentru speciile relevante, s-au investigat domeniile de stabilitate termodinamică ale fazei solide și distribuția speciilor chimice solubile și insolubile în funcție de pH-ul soluției și diverse concentrații totale ale reactivilor în amestecurile omogene și eterogene analizate. Pentru a analiza speciația metalelor grele atât în fazele solide, cât și lichide (apele uzate), ceea ce implică examinarea distribuției diferitelor specii metalice în sistemele bifazice, s-a utilizat abordarea termodinamică detaliată elaborată anterior. Această abordare aplică relațiile termodinamice cuplate cu constrângerile originale de bilanț masă, exprimând în mod explicit fazele solide. Au fost examinate diverse minerale cu o formulă generală $Me_mH_n(OH)_pA_qL_r(S)$ reprezentând speciile insolubile de metale grele. Solubilitatea lor este influențată de echilibrul de dizolvare-precipitare descris mai jos (K_S reprezintă constanta de echilibru, care în acest caz este produsul de solubilitate a struvitului):

$$\frac{1}{m} Me_mH_n(OH)_pA_qL_r(S) + \frac{p}{m} H = Me + \frac{n+p}{m} H + \frac{p}{m} OH + \frac{q}{m} A + \frac{r}{m} L, \quad K_S \quad (2)$$

Sarcinile speciilor sunt excluse pentru simplitate. În această formulă, A și L reprezintă doi liganzi, cum ar fi ioni de amoniu și fosfat în sărurile mixte slab solubile, cum ar fi struvitul $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(S)}$. Formula generală mai ia în considerare formarea de minerale precum hidroxizii metalici $Me(OH)_{n(S)}$, săruri mixte precum hidroxiapatită $Ca_5(PO_4)_3OH_{(S)}$, monetit $CaHPO_4_{(S)}$, etc. Pentru a compara valorile totale ale energiei Gibbs pentru diferite minerale, referința în ecuația (1) se face la o mol de ion al metalului greu Me .

A fost introdusă o metodologie termodinamică pentru a explora echilibrele chimice complexe în condiții reale, luând în considerare reacțiile de formare intricate din sistemele eterogene multicomponente. Esența acestei abordări constă în examinarea termodinamică a condițiilor de proces pe baza caracteristicilor termodinamice generale. A fost demonstrat că în cazul reacțiilor de formare a complexilor din sistemele eterogene multicomponente, schimbarea globală în energia Gibbs nu poate fi reprezentată ca o sumă a contribuțiilor individuale ale reacțiilor. Expresia de calcul al energiei Gibbs globale (ΔG) pentru procesele analizate este:

$$\Delta G_S = -RT \ln \frac{C_{Me}^r}{C_{Me}^0} - \frac{q}{m} RT \ln \frac{C_A^r}{C_A^0} - \frac{r}{m} RT \ln \frac{C_L^r}{C_L^0} \quad (3)$$

Prin semnul și valoarea lui ΔG_S , pot fi determinate posibilitatea formării sării slab solubile și completitudinea precipitării în condițiile specificate. Astfel, pentru $\Delta G_S > 0$ are loc precipitarea, în caz contrar, dacă $\Delta G_S < 0$, atunci faza solidă nu se formează. Egalitatea $\Delta G_S = 0$ reflectă începutul precipitării-dizolvării sării slab solubile. În această ecuație, C_i^0 reprezintă concentrația totală a speciei "i" în amestecul eterogen, iar C_i^r este concentrația sa reziduală în soluție, respectiv. În scenariul formării doar a hidroxidului insolubil $Me(OH)_{n(s)}$, Eq. (4) se simplifică semnificativ:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{C_{Me}^r}{C_{Me}^0} \quad (4)$$

Apele uzate multicomponente conțin numeroși anioni organici și anorganici, care pot acționa ca agenți de complexare prin formarea de complecși termodinamic stabili cu ioni metalelor grele. Prezența lor are potențialul de a modifica semnificativ echilibrul chimic complex și distribuția speciilor solubile și insolubile care conțin ioni metalelor grele. Frațiile molare ale tuturor speciilor f_{ij} care conțin ionul metalic, în cadrul domeniului de stabilitate termodinamică a fazei solide stabilit de ecuația (3), sunt calculate folosind ecuația bilanțului de masă (**BM**):

$$C_{Me}^0 = \Delta C_{Me} + [Me] + \sum_{i=1} [Me(OH)_i] + \sum_{k=1} [Me A_k] + \sum_{l=1} [Me L_l] + \dots = \Delta C_{Me} + C_{Me}^r \quad (5)$$

În această ecuație, contribuția fazei solide ΔC_{Me} este exprimată explicit, reprezentând cantitatea de ion metalic precipitat (în mol) pe unitate de volum a soluției (în litri), constituind esențialmente concentrația molară, în rând cu hidroxocomplecșii $Me(OH)_i$, complecșii cu agenții de complexare A și L, etc. (de obicei în condiții de exces de liganzi, $C_A^0, C_L^0 \dots \gg C_{Me}^0$). În ecuația (5), prin C_{Me}^0 este notată concentrația totală (inițială) a ionului metalic în amestecul eterogen și concentrația sa reziduală C_{Me}^r în soluția apoasă. Din compoziția stoichiometrică a mineralelor de tip $Me_m H_n(OH)_p A_q L_r(s)$ pot fi derivate următoarele relații:

$$\frac{1}{m} \Delta C_{Me} = \frac{1}{q} \Delta C_A = \frac{1}{r} \Delta C_L = \frac{1}{p} \Delta C_{OH}$$

Pentru formarea sării mixte slab solubile, cum ar fi $Me_m H_n(OH)_p A_q L_r(s)$, sunt necesare ecuații suplimentare ale bilanțului de masă pentru anioni A și L. De exemplu, dacă anionul A este precipitat, o astfel de ecuație ia în considerare potențiala sa protonare cât și formarea complecșilor neutri și protonați cu ionul metalic Me:

$$C_A^0 = \Delta C_A + [A] + \sum_{v=1} [H_v A] + \sum_{w=1} w [MA_w] + \sum_{y=1} y [MH_y A] = \Delta C_A + C_A^r \quad (6)$$

În continuare sunt examinate trei cazuri specifice al sistemului eterogen:

a) Dacă faza solidă constă din $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, cele trei ecuații ale **BM**, având în vedere echilibrele posibile în soluție pentru atât cationi, cât și anioni, sunt (din stoichiometria fazei solide, $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} = 1 : 1 : 1$, rezultă că $\Delta C_{Mg^{2+}} = \Delta C_{PO_4^{3-}} = \Delta C_{NH_4^+}$):

$$\begin{aligned} C_{Mg^{2+}}^0 &= \Delta C_{MgNH_4PO_4} + [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [Mg(OH)_2] + [MgPO_4^-] + [MgHPO_{4(aq)}] + \\ &+ [MgH_2PO_4^+] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{Mg^{2+}}^r \\ C_{PO_4^{3-}}^0 &= \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \sum_{j=0}^{j=3} [H_j PO_4^{j-3}] + \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_n PO_4^{2+n-3}] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{PO_4^{3-}}^r \quad (7) \end{aligned}$$

$$C_{NH_4^+}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + [NH_4^+] + [NH_3]$$

Astfel, se obține un sistem din trei ecuații cu patru necunoscute: $\Delta C_{MgNH_4PO_4}$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ și $[NH_4^+]$.

A patra necunoscută, concentrația de echilibru $[Mg^{2+}]$, este calculată din valoarea produsului de solubilitate a $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$ (1):

$$[Mg^{2+}] = K_{S(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O)} [NH_4^+]^{-1} [PO_4^{3-}]^{-1}.$$

Concentrația de echilibru $[NH_3]$ este calculată din constanta de disociere $\log K_d = -9.25$ a reacției:

$$NH_4^+ = NH_3 + H^+, \quad K_d = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}, \quad [NH_3] = \frac{K_d [NH_4^+]}{[H^+]}$$

b) Se va examina un caz mai dificil care investighează două faze solide și încorporează atât $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$, cât și $Mg(OH)_{2(s)}$. Prezența simultană a acestor două faze nu a fost anterior investigată în ecuațiile bilanțului de masă (**BM**) conform abordării dezvoltate anterior. Adăugarea mai multor faze solide crește numărul de parametri necunoscuți, ceea ce conduce la o complexitate mai mare a modelului. Acest lucru explică de ce multe dintre lucrările publicate s-au concentrat exclusiv pe precipitarea struvitului, adică a unei faze solide. Cele trei ecuații de bilanț de masă iau următoarea formă:

$$C_{Mg^{2+}}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \Delta C_{Mg(OH)_2} + C_{Mg^{2+}}^r$$

$$C_{PO_4^{3-}}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + \sum_{j=0}^{j=3} [H_j PO_4^{j-3}] + \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_n PO_4^{2+n-3}] = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + C_{PO_4^{3-}}^r \quad (8)$$

$$C_{NH_4^+}^0 = \Delta C_{MgNH_4PO_4} + [NH_4^+] + [NH_3]$$

În acest caz, se obține un sistem de trei ecuații cu cinci necunoscute: $\Delta C_{MgNH_4PO_4}$, $\Delta C_{Mg(OH)_2}$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ și $[NH_4^+]$. A patra necunoscută, concentrația de echilibru a ionului de magneziu $[Mg^{2+}]$, este calculată din valoarea produsului de solubilitate a $Mg(OH)_{2(s)}$:

$$Mg(OH)_{2(s)} + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O, \quad K_{S(Mg(OH)_2)} = [Mg^{2+}][H^+]^{-2} \quad (9)$$

A cincea necunoscută, concentrația de echilibru a ionului de amoniu, este calculată prin expresia obținută din combinarea a două produse de solubilitate (1) și (9):

$$[NH_4^+] = \frac{K_{S(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O)}}{K_{S(Mg(OH)_2)} [H^+]^2 [PO_4^{3-}]}$$

c) Faza solidă este prezentă doar sub forma $Mg(OH)_{2(s)}$. Ecuațiile bilanțului de masă sunt exprimate astfel:

$$C_{Mg^{2+}}^0 = C_{Mg^{2+}}^r + \Delta C_{Mg(OH)_2} \quad (10)$$

$$C_{PO_4^{3-}}^0 = \sum_{n=0}^{n=2} [MgH_n PO_4^{2+n-3}] = C_{PO_4^{3-}}^r$$

Există două ecuații (9) și trei necunoscute: $\Delta C_{Mg(OH)_2}$, $[Mg^{2+}]$ și $[PO_4^{3-}]$. Concentrația de echilibru al $[Mg^{2+}]$ este calculată din valoarea produsului de solubilitate al $Mg(OH)_2(s)$. Raportul dintre cantitatea ΔC_{Me} și concentrația totală a ionului metalic C_{Me}^0 de fapt reprezintă gradul de precipitare a ionului metalic, fiind un criteriu important în procesul de precipitare γ_{Me} :

$$\gamma = \frac{C_{Me}^0 - C_{Me}^r}{C_{Me}^0} = \frac{\Delta C_{Me}}{C_{Me}^0} \quad (11)$$

În toate cazurile examinate este necesar de rezolvat un set de ecuații neliniare, inclusiv ecuații de echilibru și al bilanțului de masă (MB). Folosind ecuațiile combinate ale LMA (Linear Mass Action) și MB, se pot calcula diagramele de distribuție a ionilor de magneziu atât în faza solidă, cât și în cea lichidă (specii în soluție apoasă). Aceste diagrame reprezintă echilibrul chimic eterogen. În cazul formării struvitului, fracțiile molare ale speciilor insolubile și solubile care conțin ion de magneziu iau următoarea formă (pentru simplitate, încărcarea speciilor este exclusă):

$$f_s = \frac{\Delta C_{Mg}}{C_{Mg}^0}; \gamma_{Mg} = \frac{[Mg]}{C_{Mg}^0}; \quad f_i = \frac{[Mg(OH)_i]}{C_{Mg}^0}, \text{ where } i = 1 \text{ or } 2;$$

$$f_{MgH_2PO_4} = \frac{[MgH_2PO_4]}{C_{Mg}^0}; \quad f_{MgHPO_4} = \frac{[MgHPO_4]}{C_{Mg}^0}; \quad f_{MgPO_4} = \frac{[MgPO_4]}{C_{Mg}^0}; \quad f_{tot} = \frac{C_{Mg}^r}{C_{Mg}^0} \quad (12)$$

Indicele de jos „tot” simbolizează suma fracțiilor molare parțiale ale tuturor speciilor solubile. Din expresiile (12) rezultă următoarea identitate:

$$f_s + f_{tot} = f_s + f + f_{MgOH} + f_{Mg(OH)_2} + f_{MgPO_4} + f_{MgHPO_4} + f_{MgH_2PO_4} = 1$$

Principalele specii chimice solubile analizate în apa uzată sintetică și apele uzate reale sunt ioni cum PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, Mg^{2+} , $MgOH^+$, $Mg(OH)_{2(aq)}$, $MgPO_4^-$, $MgHPO_4(aq)$, $MgH_2PO_4^+$ și speciile insolubile, inclusiv $Mg(OH)_{2(s)}$, $Mg_3(PO_4)_{2(s)}$, $MgHPO_4(s)$, $Mg_3(PO_4)_{2(s)} \cdot 8H_2O$, $Mg_3(PO_4)_{2(s)} \cdot 22H_2O$, și struvit $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O(s)$. În plus, efluentul de la digestia de nămol folosit poate conține mai multe specii chimice ca $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(OH)_{2(s)}$, $CaCO_{3(s)}$, $CaMg(CO_3)_{2(s)}$, alți ioni ai metalelor grele și compuși organici.

Diagramele construite în acest studiu, care ilustrează variația energiei Gibbs totale, simplifică identificarea zonei de stabilitate a fazelor solide în funcție de compoziția inițială a sistemelor multicomponente. Calculul $\Delta G_S(pH)_{c_i}$ pentru procesul global de precipitare-dizolvare a struvitului în funcție de compoziția chimică relevă faptul că intervalul de pH al stabilității sale termodinamice depinde de compoziția chimică a amestecului eterogen. Figura 1 ilustrează modificarea energiei Gibbs odată cu pH-ul în sistemele „soluție apoasă saturată – struvit” la diferite concentrații ale componentelor individuale. Aceste date demonstrează că concentrația reziduală de magneziu poate fluctua semnificativ pentru același nivel de pH. Prin urmare, pH-ul singur nu reglementează exclusiv concentrația de magneziu solubil. Analiza datelor calculate indică faptul că zonele de stabilitate termodinamică ale mineralelor examinate se extind semnificativ cu concentrații totale (inițiale) mai mari. Prin urmare, parametrii cheie implicați în chimia soluției de struvit sunt pH-ul și concentrația inițială a reactanților.

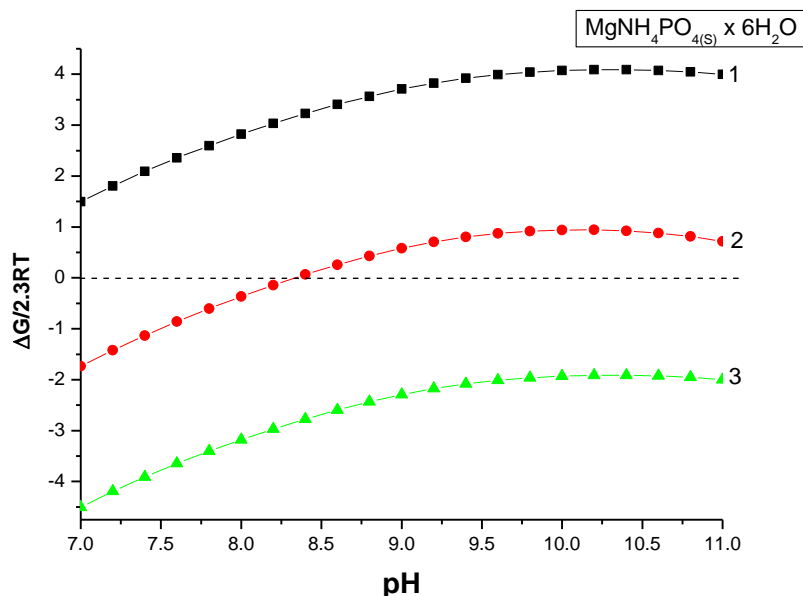


Figura 1. Variația energiei Gibbs totale în funcție de pH pentru procesul de precipitare-dizolvare în sistemul: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{s}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - soluție apoasă saturată. C_i , mol L^{-1} :

$$1. C^0(\text{Mg}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-2}; C^0(\text{NH}_4^+) = 1 \cdot 10^{-2}; C^0(\text{PO}_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-2};$$

$$2. C^0(\text{Mg}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3}; C^0(\text{NH}_4^+) = 1 \cdot 10^{-3}; C^0(\text{PO}_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-3};$$

$$C^0(\text{Mg}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}; C^0(\text{NH}_4^+) = 1 \cdot 10^{-4}; C^0(\text{PO}_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Diagramele eterogene ale distribuției speciilor chimice pentru sistemul eterogen $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ - soluție apoasă saturată ilustrate în Figura 2 evidențiază clar repartitia diferitelor specii chimice ale ionilor de magneziu atât în faza solidă, cât și în soluțiile saturate. Frațiile molare parțiale ale speciilor solubile de magneziu suferă schimbări semnificative la valoarea pH-ului corespunzătoare dizolvării-formării fazei solide, marcând existența unei tranziții de fază de ordinul doi. În Fig. 2 sunt prezentate exemple de precipitare a struvitului în sisteme reale și sintetice preluate din surse bibliografice

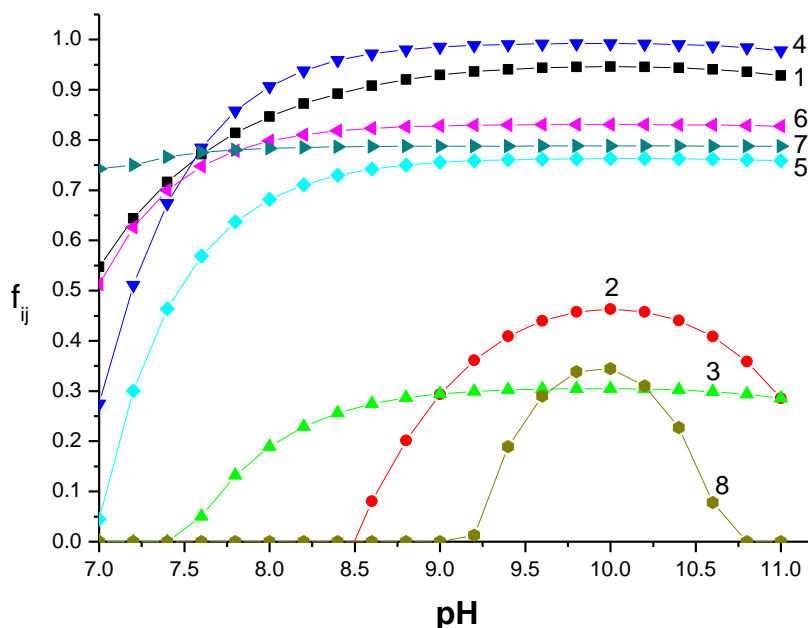


Figura 2. Diagrama de distribuție a speciei insolubile $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ pentru sistemul eterogen $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - soluție apoasă saturată. Compoziția chimică, mol L^{-1} :

1. $C^0(Mg^{2+}) = 1.00 \cdot 10^{-2}$; $C^0(NH_4^+) = 1.00 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-2}$.
2. $C^0(Mg^{2+}) = 1.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 1.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.00 \cdot 10^{-3}$.
3. $C^0(Mg^{2+}) = 4.10 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 3.32 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.30 \cdot 10^{-3}$.
4. $C^0(Mg^{2+}) = 3.50 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 7.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 7.00 \cdot 10^{-3}$.
5. $C^0(Mg^{2+}) = 1.28 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 4.28 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 9.85 \cdot 10^{-4}$.
6. $C^0(Mg^{2+}) = 6.00 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 1.50 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 5.00 \cdot 10^{-3}$.
7. $C^0(Mg^{2+}) = 8.27 \cdot 10^{-3}$; $C^0(NH_4^+) = 4.78 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 6.52 \cdot 10^{-3}$.
8. $C^0(Mg^{2+}) = 1.92 \cdot 10^{-5}$; $C^0(NH_4^+) = 1.01 \cdot 10^{-2}$; $C^0(PO_4^{3-}) = 1.63 \cdot 10^{-4}$.

Datele obținute au confirmat afirmația conform căreia cu cât raportul Mg:P este mai mare (în intervalul 1.0 – 1.6), cu atât eficiența de îndepărtare a *orto-P* este mai bună.

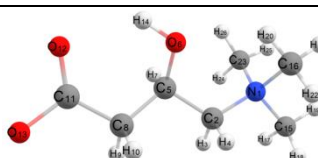
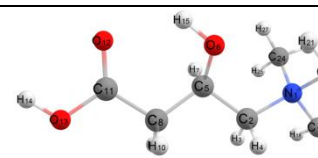
Etapa 4. Calculul parametrilor structurii electronice și conformațiilor cele mai favorabile energetic ale moleculei neutre de l-carnitină, precum și forma acesteia protonată la grupa carboxil în vid și în apă

L-carnitina se găsește în aproape toate celulele vii. L-carnitina prezentă în corpul uman poate fi furnizată fie de o cale biosintetică, fie de alimente. Carnitina joacă un rol major în metabolismul lipidic și energetic. În corpul uman, rolul principal al L-carnitinei este de a transporta acizii grași cu lanț lung în mitocondrii, unde sunt utilizați pentru a produce energie. L-carnitina este, de asemenea, implicată în metabolismul oxidativ peroxizomal și servește ca cofactor pentru diferite reacții enzimatic. Mai multe rapoarte sugerează că L-carnitina poate acționa ca un agent antioxidant și poate limita efectele nocive ale radicalilor liberi. Multe studii au estimat rolul și eficacitatea potențială a L-carnitinei în diferite stări fiziologice și patofiziologice, cum ar fi exercițiul fizic, bolile de inimă, îmbătrânirea, gestionarea greutateii și funcția creierului. Un deficit de L-carnitină are efecte marcante asupra funcției mușchilor scheletici, inimii și celulelor nervoase.

La fel ca mulți aminoacizi și derivații lor, carnitina există sub forma a doi izomeri (enantiomeri): L- și D-carnitina. În corpul uman, alimente și toate celelalte produse naturale, este prezent doar izomerul L. D-carnitina poate fi produsă prin procese tehnice și este un inhibitor competitiv al formei L (inhibă absorbția L-carnitinei de către celule și inhibă activitatea multor reacții care implică L-carnitina).

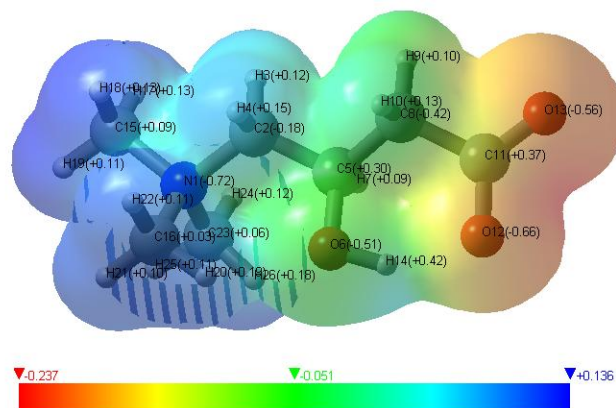
Au fost optimizate structurile geometrice ale moleculei L-carnitină în formele sale neutră și cationică folosind metoda SCF-HF/6-311*+.

Tabelul 1. Energiile totale și parametrii geometrici

	<i>Neutră</i>	<i>Cation</i>
		
E_{tot} (u.a.)	-552,7491	-553,2044
<i>din literatură [1]</i>	<i>Parametrii geometrici calculați:</i>	

<u>COOH:</u>			
C11-O12	1,234 Å	1,276 Å (1,367)	1,212 Å (1,518)
C11-O13	1,261 Å	1,238 Å (1,711)	1,335 Å (0,900)
O13-H14	- Å		0,950 Å (0,856)
<u>Catena C-C:</u>			
	1,523/1,527/1,528 Å	1,525 /1,532 / 1,543 Å	1,528 / 1,532 / 1,502 Å
C2-N	1,521 Å	1,534 Å (0,545)	1,523 Å (0,602)
N-C16		1,500 Å (0,522)	
N-C17		1,514 Å (0,654)	
N-C24		1,506 Å (0,553)	
<u>C-OH:</u>			
C5-O6	1,411 Å	1,426 Å (1,044)	1,427 Å (1,49)
O6-H15		0,979 Å (0,677)	0,950 Å (0,836)
<COH			
q (N)		-0,72	-0,73
q (COO)		0,37	0,72
		-0,66	-0,46
		-0,56	-0,36
			0,29 (H)

Deasemenea MEP-ul demonstrează că este un zwitterion.



Calculul parametrilor structurii electronice și conformațiilor cele mai favorabile energetic ale următorilor acizi alimentari: ascorbic, protocatecic, gentizic, galic, cafeic, ferulic sub forma moleculelor lor neutre și anionii lor în vid și în apă

Au fost studiați teoretic, folosind metoda DFT B3LYP (6-31G) următorii acizi alimentari: ascorbic, protocatecic, gentizic, galic, cafeic, ferulic.

Rezultatele optimizării structurii geometrice și electronice sunt prezentate mai jos.

Tabelul 2. Energiile totale a acizilor și a formelor redox.

Denumirea Acidului	E_{tot} (u.a.e.)					
	Neutru	Anion COOH(1)	Anion OH(2,3,4)	Radical COOH(1)	Radical OH(2,3,4)	Cation
Galic	-645,9430	-645,3846	-645,4089 -645,4246	-	-645,3246 -645,3335	-645,6456

			-645,4087		-645,3243	
Gentizic	-570,7922	-570,2558	-570,2196 -570,2258	-	- -570,1638	-570,5112
Cafeic	-648,1247	-647,5589	-647,5860 -647,5757	-647,4591	-647,4999 -647,4885	-647,8476
Ferulic	-687,3905	-686,8233	-686,8401	-	-686,7550	-687,1190

Reieșind din calculele efectuate au fost extrași parametrii structurali (geometrici și electronici) ai acizilor studiați pentru starea fundamentală (M=1), Tabelul 3.

Tabelul 3. Parametrii structurali ai acizilor studiați.

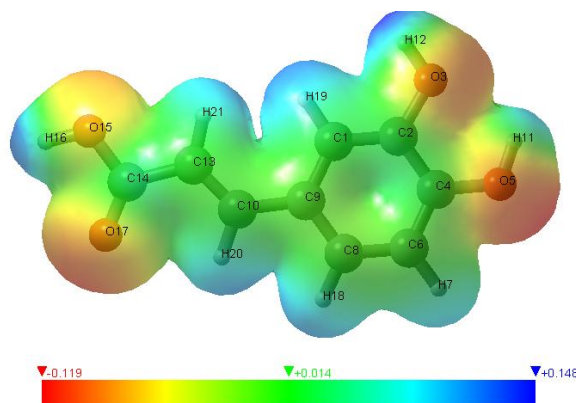
Acidul	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	-CO ^a O ^b H			-OH (cu E_{tot} c.m.joasă)		μ (debye)
		R(C-O ^a) (Å)	R(C-O ^b) (Å)	R(O ^b -H) (Å)	R(O-H)1 (Å)	R(O-H)2 (Å)	
Galic	4,779	1,238	1,382	0,981	0,981	0,982	3,763
Gentizic	4,169	1,235	1,407	0,980	0,987	0,978	1,954
Cafeic	4,071	1,242	1,388	0,981	0,974	0,981	3,437
Ferulic	4,033	1,243	1,388	0,981	0,982	-	4,103

Valorile comparative ai parametrilor evaluați indică apartenența aceleiași clase de compuși, însă nu dau explicații asupra activității antioxidante a acizilor studiați. Energiile legăturii O-H pentru anionii respectivi (în cazul radicalilor optimizarea geometriilor nu este finalizată) sunt prezentate în Tabelul 4.

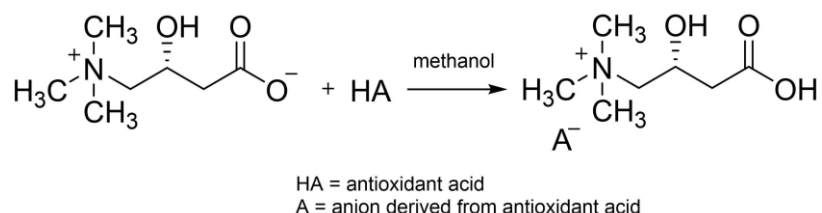
Tabelul 4. Energiile legăturii de hidrogen

Denumirea Acidului	$E_{\text{leg(O-H)}} \text{ (kJ/mol)}$	
	Anion COOH	Anion OH
Galic	1466,08	1361,06
Gentizic	1408,32	1487,08
Cafeic	1485,51	1414,36
Ferulic	1489,18	1445,07

Formarea speciilor redox ale acizilor are loc prin omiterea unui proton sau radical de hidrogen. Din diagrama MEP, ca exemplu este luat acidul cafeic, se observă că pe atomii H de la grupa hidroxilică sarcină pozitivă este mai mare în comparație cu cel din grupa carboxilică, respectiv legătura este mai ionică și mai ușor disociază. Astfel, anionul OH este anionul cu cea mai joasă energie (vezi Tabelul 2), format la omiterea cationului H⁺ de la grupa hidroxilică față de grupa carboxilică.

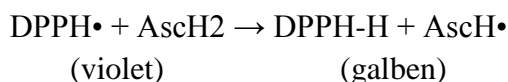


Anterior, în lucrarea noastră [2], activitatea antioxidantă a diferiților acizi alimentari în reacția lor cu cation-radicalul $\text{ABTS}^{*\cdot}$ a fost studiată folosind metoda cuanto-chimică DFT B3LYP și s-a demonstrat că anionii acizilor alimentari sunt cei care convertesc cation-radicalul $\text{ABTS}^{*\cdot}$ în derivatul său diamagnetic. În acest sens, pentru perioada următoare, se propune studierea mecanismului reacției de sinteză, precum și a unor proprietăți fizico-chimice ale noilor lichide ionice combinate, obținute după următoarea schemă:



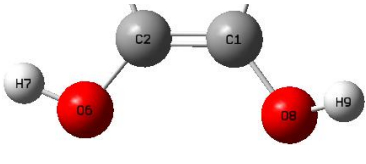
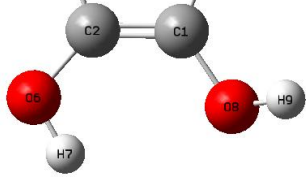
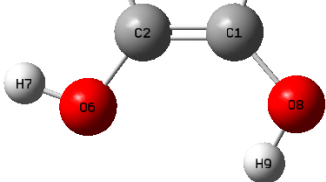
Studiul teoretic al structurilor electronice a conformerilor neutri, ionici și radicalici ai acidului ascorbic în diferite medii de reacție (vid, apă și metanol)

Studiul conformerilor neutri implică identificarea și compararea conformațiilor stabile ale moleculei de acid ascorbic prin calcularea energiei totale pentru fiecare conformație posibilă și evaluarea stabilității relative. Acestea pot fi influențate de formarea legăturilor de hidrogen interne și interacțiunilor van der Waals. Analiza distribuției densității electronice pentru fiecare conformație neutră poate oferi informații despre polaritatea moleculei și potențialele puncte de reacție. Pentru studiul acidului ascorbic, s-au investigat în detaliu poziționarea spațială a grupelor funcționale implicate direct în reacția de neutralizare a radicalilor liberi. Aceste grupe funcționale includ grupele funcționale atașate la inelul furanic, care joacă un rol crucial în capacitatea antioxidantă a acidului ascorbic. Reacție între radicalul DPPH^\bullet și vitamina C (acid ascorbic), care cedează un proton la radicalul DPPH^\bullet .

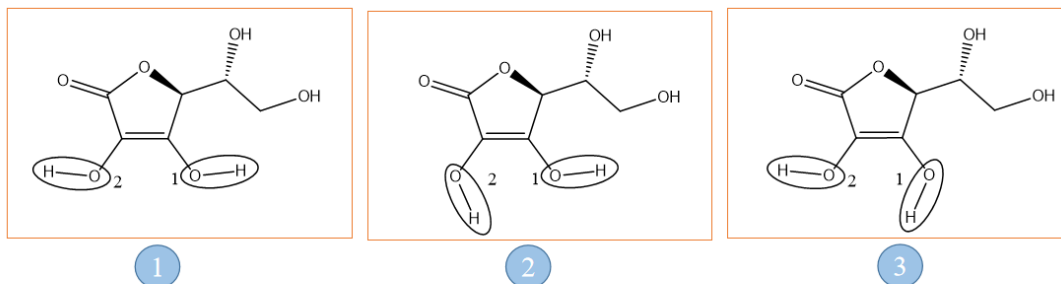


Prin mecanisme de donare de electroni, aceste grupe hidroxilice pot stabiliza radicalii liberi, prevenind astfel reacțiile în lanț ce ar putea deteriora structurile celulare. În Tabelul 1 sunt indicate energiile totale a conformerilor studiați în vid, apă și metanol.

Tabelul 1. Energiile totale a conformerilor neutri ai acidului ascorbic

		1	2	3
Structura geometrică				
E_{tot}	vid	-684,778172	-684,772854	-684,786286

Din punct de vedere energetic cel mai stabil conformer neutru este cel cu numărul 3. În baza energiilor obținute a fost construit profilul energetic al stabilității speciilor neutri.



Structura geometrică		1	2	3
vid		-684,778172	-684,772854	-684,786286
Solvent nepolar	C_6H_{12}	-684,783380	-684,787253	-684,794270
	C_6H_6	-684,784939	-684,788596	-684,795415
Solvent polar	CH_3OH	-684,801346	-684,802607	-684,806882
	H_2O	-684,802367	-684,803473	-684,807560

Determinarea prin metode cuanto-chimice a celui mai probabil mecanism prin care se manifestă activitatea antiradicalică a acidului dihidroxifumaric, în gaz și apă, față de radicalul Oh

Au fost calculate valorile BDE, IP, PDE, PA și ETE într-un efort de a elucidă cel mai probabil mecanism prin care DFH_4 își manifestă activitatea antioxidantă față de radicalul $HO\cdot$. Cu acest scop, au fost utilizate valorile entalpiilor calculate la 298.15 K la nivelul de teorie B3LYP/6-311+G(d,p).

Pentru acidul dihidroxifumaric, analiza datelor obținute relevă faptul că *in vacuo* mecanismul transferului direct de hidrogen (HAT) este cel mai probabil, valoarea BDE a izomerului E1 ($347.13 \text{ kJ mol}^{-1}$) fiind mult mai mică decât valorile obținute pentru primele etape ale mecanismelor SET-PT ($IP = 864.81 \text{ kJ mol}^{-1}$) și SPLET ($PA = 1357.21 \text{ kJ mol}^{-1}$). Cel mai probabil mecanism prin care se manifestă activitatea antioxidantă în apă (utilizând modelul SMD al solventului) este mecanismul SPLET, iar cea mai activă specie este izomerul E1 ($PA = 81.41 \text{ kJ mol}^{-1}$), urmat îndeaproape de izomerul E2 ($PA = 84.75 \text{ kJ mol}^{-1}$), cel mai ușor este cedat radicalului anume hidrogenul din gruparea OH legată de carbonul adiacent grupării carboxilice cu orientare *syn*-.

Pe baza informațiilor de mai sus, semi-reacțiile cu radicalul $HO\cdot$ au fost scrise pentru mecanismele HAT, SET (prima etapă a procesului SETPT) și PL (prima etapă a procesului SPLET), și a fost calculată energia liberă Gibbs ($\Delta_r G^0$) a reacțiilor. În faza gazoasă, valorile energiei libere Gibbs ($\Delta_r G^0$) sunt minime pentru mecanismul SPLET ($-436,1 \text{ kJ}\cdot \text{mol}^{-1}$), indicând preferința acestei reacții în faza gazoasă. Mai mult, valorile Gibbs ale energiei libere ale reacțiilor în apă (modelul SMD) sunt, de asemenea, minime pentru mecanismul SPLET, în intervalul -

631,8 și - 615,9 kJ· mol⁻¹. Pentru mecanismul SET, valorile $\Delta_r G^0$ în apă sunt în intervalul de (52,4 - 69,7) kJ· mol⁻¹, ceea ce îl face cel mai puțin favorizat mecanism. Pentru mecanismul HAT, valorile $\Delta_r G^0$ sunt în intervalul (-161,9 și -159,0) kJ· mol⁻¹, ceea ce este mai mare decât pentru SPLET. În cazul reacției acidului dihidroxifumaric cu radicalul HO• mecanismul SPLET este cel mai probabil, unde DFH₄ este sub forma izomerului E1.

A fost cercetat cel mai probabil mecanism de interacțiune al acidului dihidroxifumaric cu radicalul HOO•. În urma calculelor computaționale efectuate, au fost scrise semireacțiile cu radicalul HOO• pentru mecanismele HAT, SET (prima etapă a procesului SETPT) și PL (prima etapă a procesului SPLET), și a fost calculată energia liberă Gibbs ($\Delta_r G^0$) a reacțiilor. În faza gazoasă, valorile energiei libere Gibbs ($\Delta_r G^0$) sunt minime pentru mecanismul SPLET (-296,4 kJ· mol⁻¹), indicând preferința acestei reacții în faza gazoasă. Mai mult, valorile Gibbs ale energiei libere ale reacțiilor în apă (modelul SMD) sunt, de asemenea, minime pentru mecanismul SPLET, în intervalul -493,0 și - 477,2 kJ· mol⁻¹. Pentru mecanismul SET, valorile $\Delta_r G^0$ în apă sunt în intervalul de (152,1- 169,3) kJ· mol⁻¹, ceea ce îl face cel mai puțin favorizat mecanism. Pentru mecanismul HAT, valorile $\Delta_r G^0$ sunt în intervalul (-22,7 și -20,2) kJ· mol⁻¹, ceea ce este mai mare decât pentru SPLET.

Etapa 5. Evaluarea proceselor de oxidare și fotoliză a unei vitamine din grupul b în formarea proprietăților redox ale mediului acvatic și monitoringul apelor de suprafață din bazinul Fluviului Nistru

Vitamina B₁₂ este reprezentată de 3 compuși chimici cu activitate biologică: cianocobalamina, hidroxocobalamina și aquacobalamina, forma farmaceutică (cianocobalamina) constituie obiectul de studiu.

Pentru a determina concentrația vitaminei B₁₂ în regim cinetic, s-a folosit metoda spectrofotometrică directă. Soluția de vitamină B₁₂ prezintă trei maxime de absorbție la lungimile de undă de 278 nm, 361 nm și 550 nm. Pentru determinarea concentrației s-a folosit maximul de absorbție la 361 nm, care este cel mai pronunțat și nu se suprapune cu maximele de absorbție ale altor substraturi din sistemele modelate. Utilizând această lungime de undă, a fost construită curba de calibrare și dedusă ecuația dreptei (Fig. 1).

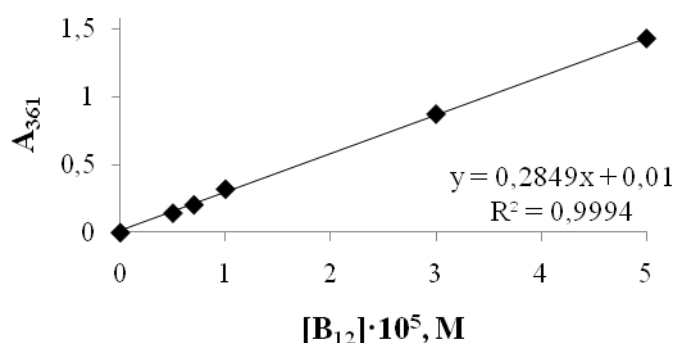


Figura 1. Curba de calibrare pentru determinarea conținutului vitaminei B₁₂

Legitățile cinetice de transformare a vitaminei B₁₂ au fost studiate prin modelarea fotolizei directe a acesteia, și urmărirea proceselor după modificarea concentrației de vitamină. Reieșind din spectrul de absorbție UV-Vis al vitaminei, aceasta trebuie să se supună fotolizei în condițiile apelor naturale. Pentru a simula condițiile mediului ambiant (spectrului solar), fotoliza a fost realizată la simulatorul de soare, model Oriel 1991X. În baza curbelor cinetice a fost calculată viteza fotolizei, care este de ordinul 10⁻⁹ M/s (Fig. 2).

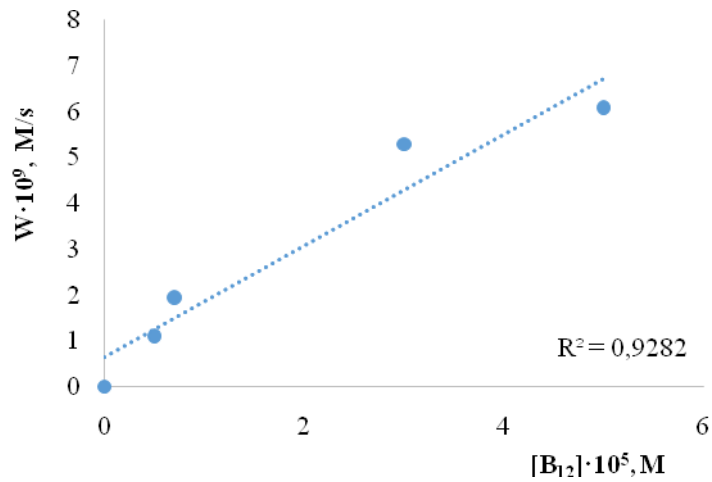


Figura 2. Variația vitezei de fotoliză a vitaminei B₁₂ de concentrația sa inițială
pH=5,03, t=15,2 °C

Pentru elucidarea valorilor parametrilor cinetici au fost înregistrate spectrele UV-Vis după procesul de fotoliză. Astfel, a fost stabilită o deplasare hipsocromă a maximurilor de absorbție (Fig. 3), confirmată și de mecanismul propus în literatura de specialitate, conform căruia vitamina B₁₂ din forma *cianocobalamină* (forma I; forma farmaceutică), la iradiere trece în forma *hidroxocobalamină* (forma II) (Fig. 4). Hidroxocobalamina prezintă o reactivitate sporită comparativ cu cianocobalamina.

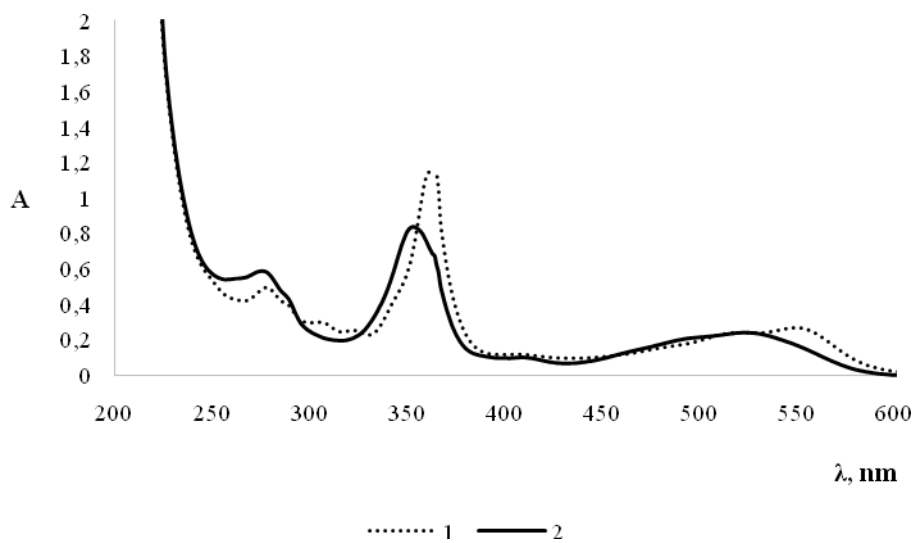


Figura 3. Spectrul electronic de absorbție a soluției apoase de vitamina B₁₂.
1 – soluția de vitamină până la iradiere; 2 – soluția de vitamină după iradiere.

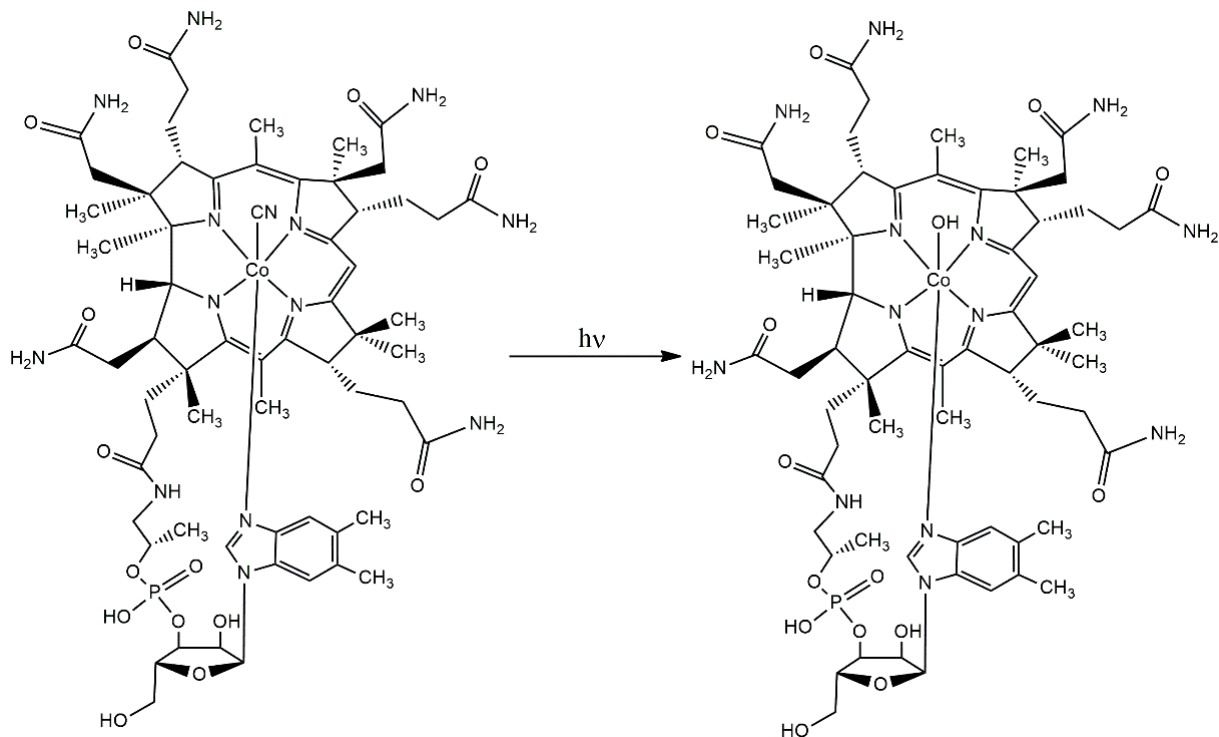
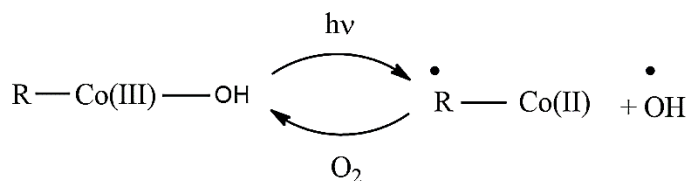


Figura 4. Mecanismul fotolizei directe a cianocobalaminei

Hidroxocobalamina se supune fotolizei ulterioare cu generarea radicalilor liberi (Fig. 5), însă randamentul cuantic al procesului atinge valori de numai 0,015 (sau 1,5%) la iradierea cu raze rigide cu lungimea de undă mai mici de 269 nm, valori ce nu se regăsesc în spectrul solar ce ajunge la suprafața apelor naturale.



$h\nu$ - fotoliza

O_2 - recombinare

Figura 5. Mecanismul schematic de fotoliză a hidroxocobalaminei

Este cunoscut faptul că în mediul acvatic, aquacobalamina și hidroxocobalamina se află în echilibru ($\text{pK}_a=7,8$), ceea ce indică faptul că la valorile de pH ale apelor naturale, hidroxocobalamina se formează nu numai ca rezultat al fotolizei cianocobalaminei, ci și ca rezultat al disocierii aquacobalaminei, care poate fi un produs al metabolismului (Fig. 6).

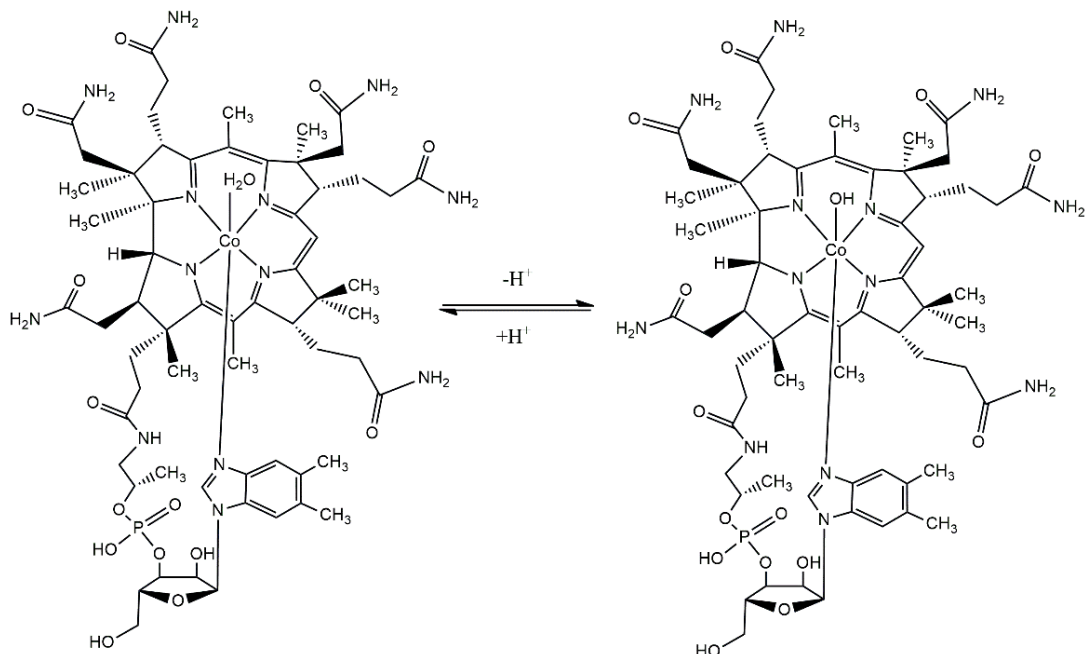
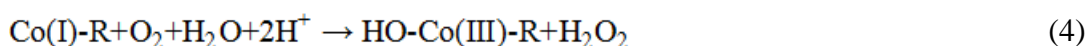
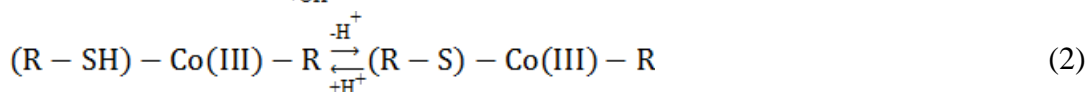
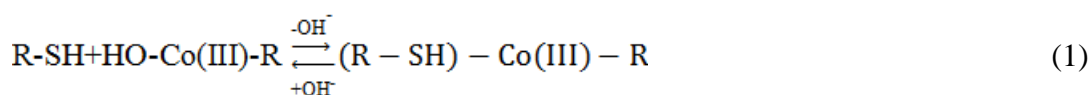


Figura 6. Mecanismul de disociere a aquacobalaminei.

Unele studii cinetice arată că în prezența metabolitilor, cum ar fi tiolii, hidroxocobalamina poate manifesta proprietăți catalitice în procesul lor de oxidare, totodată se formează peroxid de hidrogen (ec. 1-5).



Pentru a confirma acest mecanism, a fost utilizată metoda cinetică indirectă, care permite evaluarea formării radicalilor liberi în sistem prin utilizarea captatorului de radicali - colorantul p-nitrozodimetilanilina (PNDMA). Această metodă permite, de asemenea, concluzionarea cu privire la influența vitaminei B₁₂ asupra proceselor radicalice de autopurificare ale apei. În acest scop, au fost modelate următoarele sisteme, folosind cisteina (Cys) ca metabolit din clasa tiolilor:

1. PNDMA-H₂O₂-hv (sistemul de referință),
2. B₁₂-PNDMA-H₂O₂-hv,
3. Cys-PNDMA-H₂O₂-hv,
4. B₁₂-Cys-PNDMA-H₂O₂-hv.

Pentru a evalua corect cantitatea de radicali liberi OH^\cdot din sistem, mai întâi a fost determinată capacitatea de inhibiție individuală a vitaminei B₁₂ (sistemul 2) și a cisteinei (sistemul 3). Rezultatele obținute indică faptul că creșterea concentrației de vitamina B₁₂ conduce la creșterea capacității de inhibiție, ceea ce clasifică această vitamină ca reducător, care va consuma

echivalenții oxidativi în condițiile apelor naturale (vezi figura 7).

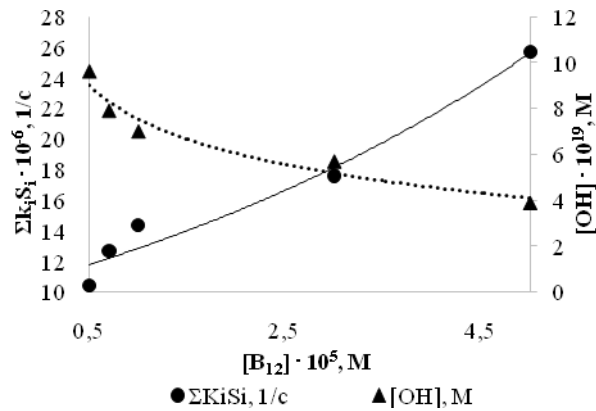


Figura 7. Dependenta capacității de inhibiție și a concentrației de radicali hidroxil de concentrația vitaminei B₁₂. [PNDMA] = 2,37 · 10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 0,01 M

Cisteina este, de asemenea, un reducător și consumă echivalenții oxidativi, însă odată cu creșterea concentrației sale în sistem, capacitatea de inhibiție scade în limita aceluiași ordin, ceea ce indică faptul că cisteina fie se supune fotolizei directe și nu consumă radicalii $\dot{O}H$, fie produsele fotolizei cisteinei formează o cantitate mică de radicali (Fig. 8).

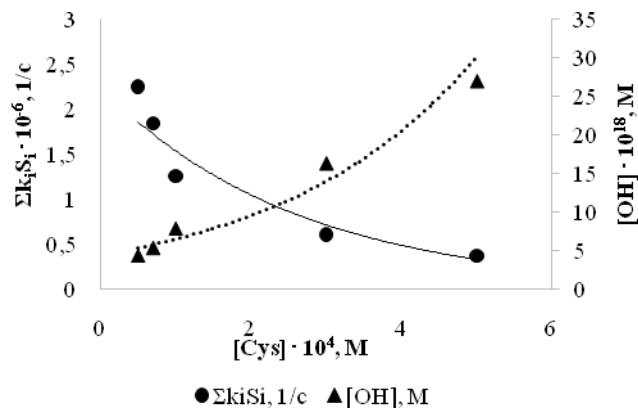


Figura 8. Dependenta capacității de inhibiție și a concentrației de radicali hidroxil de concentrația cisteinei. [PNDMA] = 2,37 · 10⁻⁵ M, [H₂O₂] = 0,01 M

În sistemul modelat 4, succesiv a fost variată concentrația unuia dintre componente, în timp ce concentrația celuilalt a rămas constantă (Fig. 9-10).

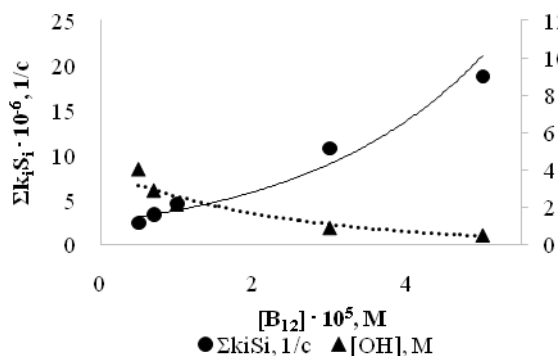


Figura 9. Dependenta capacității de inhibiție și a concentrației de radicali hidroxil de concentrația vitaminei B₁₂. [Cys]=const= 1,00 · 10⁻⁴ M,

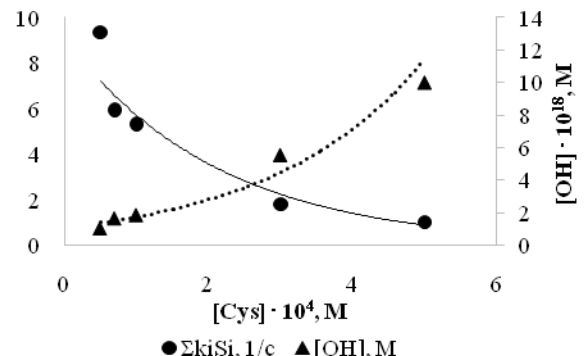


Figura 10. Dependenta capacității de inhibiție și a concentrației de radicali hidroxil de concentrația cisteinei. [B₁₂]=const= 1,00 · 10⁻⁵ M,

[PNDMA]= $2,37 \cdot 10^{-3}$ M, $[H_2O_2]= 0,01$ M. [PNDMA]= $2,37 \cdot 10^{-3}$ M, $[H_2O_2]= 0,01$ M.

A fost determinat că în sistemul în care concentrația vitaminei B₁₂ a fost variată, odată cu creșterea concentrației sale, capacitatea de inhibiție a crescut, iar cantitatea de radicali $\dot{O}H$ a scăzut. Aceasta confirmă proprietățile sale reducătoare.

La variația concentrației tiolului în sistem, proprietățile catalitice ale vitaminei B₁₂ au fost confirmate, deoarece Cys are proprietăți redox mai pronunțate. Odată cu creșterea concentrației de cisteină, capacitatea de inhibiție a scăzut, iar concentrația radicalilor $\dot{O}H$ a crescut cu două ordine.

Ulterior a fost modelată fotoliza vitaminei B₁₂ indusă de peroxidul de hidrogen, principalul oxidant în apele naturale, în aceleași condiții de experiment, cu aceleași concentrații de vitamină, pentru a estima influența acesteia asupra concentrației staționare de oxidant. Vitezele fotolizei calculate sunt comparabile cu cele pentru fotoliza directă a vitaminei, fiind la fel de ordinul 10^{-9} M/s (Fig. 11).

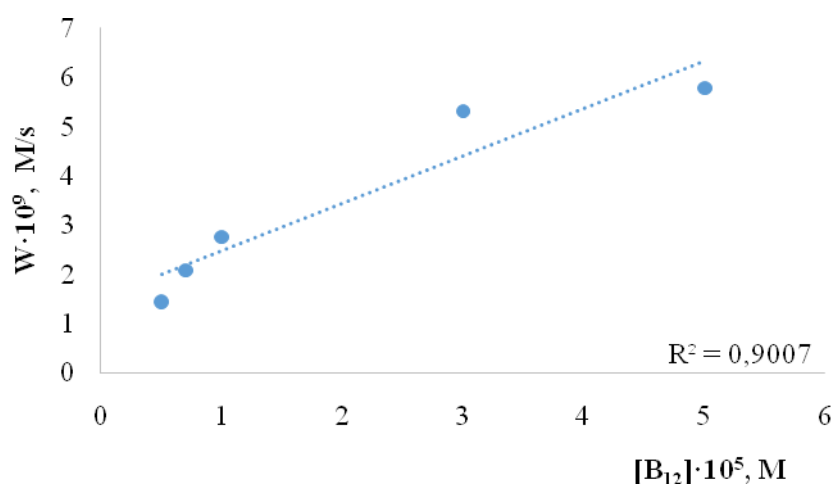


Figura 11. Variația vitezei de fotoliză a vitaminei B₁₂ de concentrația sa inițială. $[H_2O_2]_0=1 \cdot 10^{-5}$ M, pH= 4,83, t= 19,8⁰C

Rezultatele asemănătoare cu cele pentru fotoliza directă, sugerează asupra faptului că vitamina B₁₂ nu este oxidată de către peroxidul de hidrogen (prin mecanism molecular), deoarece spectrul de emisie al simulatorului solar (Fig. 12) nu asigură fotoliza completă a peroxidului de hidrogen (condiții similare apelor naturale).

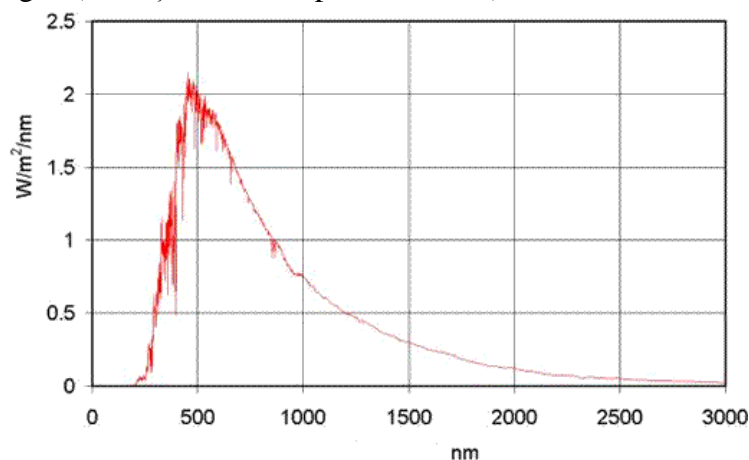


Figura 12. Spectrul de emisie al lămpii Simulatorului Solar Oriel Model 9119X, în prezența filtrului Air Mass 0 (AM0)

Având în vedere complexitatea compoziției chimice a apelor naturale, fotoliza vitaminei B₁₂ poate depinde de prezența altor substanțe în apă, în special a produselor metabolice. În condițiile apelor naturale, fotoliza directă a cianocobalaminei nu va avea impact considerabil în autopurificarea chimică a apelor de această vitamină. Fotoliza directă a acesteia reprezintă o „activare chimică” pentru alte procese chimice. În apele naturale, având în vedere complexitatea compoziției lor și prezența altor substanțe de natură reducătoare, hidroxocobalamina va manifesta proprietăți catalitice în procesul de oxidare a diferiților metaboliți, cum ar fi tiolii.

Altfel spus, vitamina nu este oxidată prin procese chimice de peroxidul de hidrogen, iar din cauza că spectrul de emisie a sursei de iradiere nu coincide cu cel de absorbție al oxidantului, în sistemul modelat nu se generează o cantitate suficientă de radicali hidroxil pentru descompunerea vitaminei.

Această concluzie este confirmată și de valoarea constantei de viteză a fotolizei induse ($k = (2,34 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) și a timpului de înjumătățire (49 min. 22 s), care este practic identică cu constanta de viteză a fotolizei directe ($k = (2,20 \pm 0,11) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), respectiv timpul de înjumătățire (52 min. 30 s).

Prin urmare, se poate concluziona că la iradierea sistemului modelat cu simulatorul de soare, la diapazonul concentrației vitaminei B₁₂ și peroxidului de hidrogen de ordinul 10⁻⁵ M fotoliza indusă practic nu are loc, decurge doar fotoliza directă cu generarea formei hidroxocobalamină.

Pentru estimarea capacității de autopurificare pe sisteme model, în prezența CNCbl, s-au folosit parametrii capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH. La determinarea acestor parametri a fost folosită metoda capcanelor cu PNDMA. Din start, s-a variat concentrația inițială a CNCbl ($(0,5-5) \cdot 10^{-6} \text{ M}$), iar concentrațiile celorlalți componenți au fost menținute constante. Sistemele modelate, cu diferite concentrații de CNCbl, au fost supuse iradierii, inițial, cu lampa DRT-400, care emite radiații mult mai rigide, comparativ cu Simulatorul Solar (SS), respectiv, mult mai ușor pot fi determinate legăturile cinetice. Paralel au fost efectuate aceleași operații pentru sistemul model de comparație (fără H₂O₂).

Rezultatele obținute au dovedit că creșterea concentrației de CNCbl în sistem conduce la micșorarea valorilor capacității de inhibiției în limita aceluiași ordin, la ambele surse de iradiere folosite în studiu. Totodată s-a determinat că în prezența CNCbl valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10⁵ s⁻¹ pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul 10⁶ s⁻¹ pentru sistemul iradiat cu SS, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Astfel, CNCbl, având proprietăți reducătoare conduce la consumul unei cantități însemnate de radicali OH, pe de o parte, ceea ce este confirmat prin valori mari ale capacității de inhibiție și valori mici de radicali OH în sistem. Iar pe de altă parte, vitamina contribuie la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali, astfel intensifică procesele de autopurificare a apelor. La fel, s-a stabilit că valorile capacității de inhibiție, depind foarte mult și de sursa de iradiere, deoarece radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen și viteza de generare a lor depinde de spectrul de emisie al lămpii folosite. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție, s-au determinat în sistemul iradiat cu lampa DRT-400 ($(4,9-1,7) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$), deoarece aceasta emite o cantitate mare de radiații rigide, cu energie mai mare și într-un domeniu larg de valori (220-600 nm). Iar cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost determinate în sistemele iradiate cu SS ($(8,27-2,87) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). Aceste valori sunt de 8-16 ori mai mari decât cele obținute pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații similare radiațiilor emise de Soare, respectiv, filtrele folosite blochează trecerea radiațiilor cu lungimi de undă mai mici de 290 nm.

Un alt parametru foarte important folosit la determinarea capacității de autopurificare radicalică a apelor naturale este concentrația staționară a radicalilor OH. Ca rezultat al cercetărilor s-a constatat că odată cu creșterea concentrațiilor de *CNCbl* în sistem, valorile concentrațiilor radicalilor OH cresc și sunt de ordinul 10^{-17} M, pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul 10^{-18} M pentru sistemul iradiat cu SS. Rezultatele obținute denotă faptul că la concentrații de *CNCbl* de ordinul 10^{-6} M, după parametrii capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor poluate și foarte poluate.

Spectrele de absorbție înregistrate până și după iradiere au evidențiat trei maxime. Până la iradiere acestea au fost la 548 nm, 361 nm și 278 nm, iar după iradiere s-a înregistrat o deplasare hipsocromă a maximumului de absorbție de la 548 nm la 527 nm, ceea ce indică asupra faptului că *CNCbl* a trecut în *OHCbl*, fapt afirmat și în literatura de specialitate.

Reieșind din cele expuse mai sus se constată că *CNCbl* este un bun captator de radicali OH, respectiv în prezența ei, capacitatea de inhibiție ar trebui să crească. Pentru a explica faptul că rezultatele sunt opuse, s-a studiat literatura de specialitate și s-a ajuns la concluzia că *CNCbl*, în soluții apoase, la iradiere mai acționează și ca fotosensibilizator, astfel contribuie la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH, conform mecanismului descris de ec. 1-6:



La iradiere, *CNCbl* absoarbe fotonii de lumină, în domeniul UV și VIZ și se excită (ec. 1).

Ulterior, din starea excitată singlet, prin mecanisme inter-sistemice, trece în starea de excitare triplet (3CNCbl) (ec. 2). Apoi, în soluții oxigenate, energia de excitare electronică este transmisă oxigenului dizolvat din apă, ca rezultat formându-se particule active precum oxigenul singlet și anion radicalul superoxid (ec. 3-4). Anion radicalul superoxid în prezența protonilor se reduce până la H_2O_2 , care la iradiere generează radicali OH (ec. 5-6).

Pornind de la faptul că ionii de Cu(II) joacă un rol important în generarea radicalilor OH și respectiv în procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice, s-a studiat influența *CNCbl*, în prezența acestora, asupra proceselor de autopurificarea chimică a apelor. Inițial, în sistemul model cu adaos de ioni de Cu(II), s-a variat concentrația inițială a *CNCbl*, restul parametrilor menținându-se constanți. Ulterior, pentru a determina influența ionilor de Cu(II) asupra procesului s-a variat concentrația inițială a acestora.

Rezultatele obținute denotă faptul că odată cu creșterea concentrațiilor de *CNCbl* în sistem, capacitatea de inhibiție scade, iar concentrațiile radicalilor OH cresc. Ceea ce confirmă faptul că ionii de Cu(II) la iradiere, în prezența H_2O_2 , intensifică procesul de generare a radicalilor OH.

Totuși, ca și în cazurile precedente s-a determinat că capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH din sistem depind și de sursa de iradiere. Astfel, pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 valorile capacității de inhibiție se încadrează în intervalul $(8,69-2,54) \cdot 10^5$ s⁻¹, iar concentrațiile radicalilor OH sunt în diapazonul $(1,15-3,93) \cdot 10^{17}$ M, valori caracteristice apelor poluate. Iar pentru sistemele iradiate cu SS valorile capacității de inhibiție sunt de 5-10 ori mai mari și se încadrează în intervalul $(8,87-1,21) \cdot 10^6$ s⁻¹, iar concentrațiile radicalilor OH

sunt de 5-10 ori mai mici $(1,13-8,20) \cdot 10^{18}$ M. Aceste valori sunt caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

La variația concentrației ionilor de Cu(II) în sistem, valorile capacității de inhibiție scad și mai evident, ceea ce încă o dată confirmă aportul considerabil al acestora în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice. Ca rezultat s-a stabilit că valorile capacității de inhibiție obținute pentru sistemele iradiate la SS, care emite radiații similare radiațiilor solare, sunt de ordinul 10^6 s^{-1} . Iar concentrațiile radicalilor OH de ordinul 10^{-18} M, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Se confirmă încă o dată că ionii de Cu(II), în sistemele acvatice, joacă rolul de catalizatori în procesele de autopurificare chimică.

Rezultatele cercetării denotă faptul că în condițiile apelor naturale, *CNCbl*, primordial va trece în *OHCbl*, care este cea mai stabilă formă dintre toate Cbl cunoscute.

S-a constatat că *CNCbl* la concentrații de 10^{-6} M, conduce la poluarea ecosistemelor acvatice, deoarece consumă intens radicalii OH în procesele de fotooxidare și oxidare. Astfel, pe de o parte, *CNCbl* este o substanță reducătoare și conduce la consumul echivalenților oxidativi, ca rezultat oxidându-se. Pe de altă parte, *CNCbl*, la iradiere, poate avea și funcția de sensibilizator. Ea absoarbe activ fotonii de lumină în domeniul UV și VIZ, trece în stare excitată, iar apoi energia de excitare electronică o transmite oxigenului dizolvat din apă, ca rezultat formându-se particule active precum oxigenul singlet și anion radicalul superoxid.

Reieșind din mecanismul foarte complex și concentrațiile foarte mici se poate afirma că concentrațiile *CNCbl*, în condițiile sistemelor acvatice naturale, nu se vor micșora evident în procesele fotochimice și chimice de oxidare. Dar, totuși, cascada de reacții ce decurg în condițiile apelor naturale va influența în cele din urmă degradarea lentă a *CNCbl*.

Studiul influenței vitaminelor din grupul b asupra parametrilor hidrochimici, cinetici și proceselor de autopurificare chimică a apelor naturale pe exemplu microcosmelor cu apele din lacul de acumulare Ghidighici

Cercetările au fost realizate pe modele simplificate ale ecosistemelor menținute în ambianță de laborator, sisteme de tip microcosm (acvarii cu apă naturală). Drept model al sistemelor naturale acvatice au servit apele lacului Ghidighici. Volumul fiecărui sistem de apă naturală a fost de 5 L. Procesul de poluare indusă a fost modelat prin adăugarea în microcosm a cantităților de vitamină B₆, care să reproducă situația de poluare și au constituit: $0.5 \cdot 10^{-4}$ M, $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, $1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $1.2 \cdot 10^{-4}$ M.

Procesele de poluare și auto - purificare au fost evaluate cu indicatorii de calitate pentru apele naturale: pH-ul, oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}), gradul de saturație cu oxigen dizolvat (OD, mgO_2/L) și capacitatea de inhibiție ($\sum k_i[\text{S}_i]$, s^{-1}). Valorile obținute au fost comparate cu cele ale referinței – apă de lac fără poluare indusă/artificială și cu cele stabilite până la poluare.

Măsurările preliminare adăugării substratului poluant, la $t = 0$ h, arată că sistemele acvatice naturale avea valorile pH-lui cuprinse între 8.5-9.0 unități (Tab. 2.1). După 2 h de la adăugarea poluantului, și în următoarele zile ale monitorizării, echilibrul acido-bazic al apelor naturale rămâne, aproximativ, la nivel de până la poluarea indusă. Datele vin să confirme că nici substratul și nici produsele de transformare ale acestuia nu dețin proprietăți acido-bazice pronunțate, respectiv, poluarea cu vitamina B₆ nu a condus la modificarea accentuată a valorii pH-lui caracteristic apelor corpului acvatic din studiu.

Tabelul 2.1. Dinamica valorilor pH-lui

Ore de la	Referința	Microcosm
-----------	-----------	-----------

începerea experimentului	– apă naturală	I [B ₆] = 5·10 ⁻⁵ M	II [B ₆] = 8·10 ⁻⁵ M	III [B ₆] = 10·10 ⁻⁵ M	IV [B ₆] = 12·10 ⁻⁵ M
0 h	8.50	8.48	8.47	8.45	8.43
2 h	8.58	8.33	8.48	8.46	8.42
24 h (1 zi)	8.76	8.75	8.74	8.72	8.70
48 h (2 zile)	8.79	8.80	8.78	8.76	8.75
72 h (3 zile)	8.82	8.82	8.81	8.80	8.78

Măsurările preliminare cu referire la regimul de oxigen indică la o situație satisfăcătoare privind saturația cu oxigen (74.4-78.9 % O₂) a apelor lacului Ghidighici (Tab. 2.2). Evoluția saturației cu oxigen, după adăugarea vitaminei B₆, demonstrează că sistemul de autopurificare biochimic nu a acționat pentru a elimina poluarea produsă de vitamină, deși substanța nu este un xenobiot, este un metabolit al microorganismelor acvatice.

Tabelul 2.2. Dinamica gradului de saturație cu oxigen, % O₂

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I [B ₆] = 5·10 ⁻⁵ M	II [B ₆] = 8·10 ⁻⁵ M	III [B ₆] = 10·10 ⁻⁵ M	IV [B ₆] = 12·10 ⁻⁵ M
0 h	74.1	78.9	75.4	74.3	74.4
2 h	74.1	79.6	75.9	74.1	74.1
24 h (1 zi)	-	-	-	-	-
48 h (2 zile)	92.3	92.3	90.5	90.5	87.1
72 h (3 zile)	99.4	92.2	88.6	86.8	88.6

Situația dată dovedește că, din cauza poluării înalte existente de până la accederea vitaminei B₆ în apele de lac, canalul de autopurificare biochimică nu mai poate prelucra cantități noi de poluanți.

Evaluarea calității apei cu parametrul oxidabilitatea permanganatometrică (CCOMn) relevă că până la poluarea indusă (Tab. 2.3), apele lacului aveau o încărcătură de substanțe organice ce o depășea pe cea stabilită ca normă pentru funcționarea ecosistemelor. Adăugarea vitaminei a condus la o creștere și mai mare a poluării, de la 1.6 până la 2.6 ori. Dinamica valorilor indicatorului CCOMn în următoarele zile de monitorizare sugerează că procesele de autopurificare, practic, nu au reușit să atenueze considerabil procesul de poluare.

Măsurările, până la adăugarea vitaminelor, au indicat că apele lacului Ghidighici utilizate pentru formarea sistemelor de tip microcosm erau poluate moderat cu substanțe captori de radicali •OH. Indicatorul capacitatea de inhibiție avea valorile în limitele (3.3-5.4)·10⁵ s⁻¹, cifre care erau ușor mai mari față de mărimile caracteristice acestui indicator pentru apele naturale în stare normală (< 3·10⁵ s⁻¹).

Tabelul 2.3. Dinamica oxidabilității permanganatometrice, mgO/L

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I [B ₆] = 5·10 ⁻⁵ M	II [B ₆] = 8·10 ⁻⁵ M	III [B ₆] = 10·10 ⁻⁵ M	IV [B ₆] = 12·10 ⁻⁵ M

0 h	12.8	16.0	17.6	19.2	19.2
2 h	12.8	20.8	25.6	30.4	35.2
24 h (1 zi)	-	-	-	-	-
48 h (2 zile)	14.4	14.4	17.6	19.2	24.0
72 h (3 zile)	12.0	20.0	24.0	28.0	32.0

Tabelul 2.4. Dinamica capacității de inhibiție, $\sum k_i \cdot [S_i] \cdot 10^{-5}$, s⁻¹

Ore de la începerea experimentului	Referința – apă naturală	Microcosm			
		I [B ₆] = 5·10 ⁻⁵ M	II [B ₆] = 8·10 ⁻⁵ M	III [B ₆] = 10·10 ⁻⁵ M	IV [B ₆] = 12·10 ⁻⁵ M
0 h	4.6	5.0	3.3	3.6	5.4
2 h	3.2	8.7	12.8	15.4	18.6
24 h (1 zi)	-	-	-	-	-
48 h (2 zile)	5.8	11.8	15.8	17.6	21.5
72 h (3 zile)	6.8	9.2	12.6	15.4	20.2

Imediat după accederea vitaminei B₆ valorile capacității de inhibiție scot în evidență accentuarea fenomenului de poluare, datele indicatorului fiind în creștere de circa 3.5 ori pentru apele lacului Ghidighici. În următoarele zile ale experimentului, valorile indicatorului semnaleză despre menținerea poluării, aproape la același nivel, ceea ce demonstrează că procesul de autopurificare radicalic este practic inhibat.

Organizarea expedițiilor hidrochimice sezoniere cu prelevarea probelor de apă din 7 prize de captare situate pe fl. nistru (porțiunea dubăsari-vadul lui vodă), gurile de vărsare a r. Răut și Ichel, precum și lacurile de acumulare ghidighici și dănceni. determinarea parametrilor hidrochimici, cinetici și evaluarea proceselor de autopurificare chimică a apelor

Pe parcursul anului de referință au fost planificate 4 expediții hidrochimice, dintre care au fost realizate expedițiile în perioada de primăvară (martie 2024), vară (iunie 2024) și toamnă (octombrie 2024). Pentru luna decembrie este preconizată expediția în perioadă de iarnă. În cadrul expedițiilor hidrochimice sezoniere au fost prelevate probele de apă din 7 prize de captare situate pe cursul fluviului Nistru și lacurile de acumulare Ghidighici și Dănceni.

Prizele de captare au fost următoarele:

- 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;
- Priza nr. 7 – lacul Dănceni.

Au fost efectuate determinările hidrochimice clasice în câmp, conservarea probelor și apoi analiza acestora în laborator. În condițiile pe teren au fost determinate dinamica diurnă a valorilor temperaturii, pH-ului, Eh-ului, schimbării conținutului de oxigen dizolvat. În toate probe de apă prelevate au fost determinați parametrii hidrochimici tradiționali și parametrii ce indică poluarea apelor cu substanțe organice dizolvate.

Pentru analiza chimică a apelor în porțiunea nominalizată probele au fi colectate în vase din

plastic alimentar. Au fost măsurați următorii parametri: temperatura apei, pH-ul, potențialul Eh, durezza totală, concentrația ionilor principali, a oxigenului dizolvat și gradul de saturație a apelor cu oxigen, compuși minerali ai azotului și fosforului, CBO_5 , CCO_{Mn} și CCO_{Cr} . Echipamentul analitic de teren *DREL-2010 (Hach)*, ce prezintă un laborator complet de analiză a apei și poate fi utilizat nemijlocit în teren. El este dotat cu un spectrofotometru la care se poate determina concentrația formelor anorganice ale azotului (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), fosfaților (PO_4^{3-}). Echipamentul mai conține: un pH-metru portabil (dotat cu electrod din sticlă) și un electrod de Pt în cuplu cu electrodul de referință Ag/AgCl pentru măsurarea potențialului Eh. Echipamentul laboratorului de Chimie Ecologică este echipat cu instrumente tipice pentru laboratoarele de analiză a calității apei, pH-metrul, fotocolorimetrul și altele. Rezultatele obținute sunt edate în tabele ce urmează.

Tabelul 3.1. Durezza totală și conținutul ionilor principali. Anul 2024

Data	D_{tot} , mmol/dm ³	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	ΣI , mg/dm ³	Index
		mg/dm ³							
Nistru, amonte vărsare r. Răut									
Martie 2024	4,1	66,1	9,7	13,7	57,4	16,0	170,8+6	340	C ^{Ca} _{III}
Iunie 2024	3,3	42,1	14,1	28,0	51,2	14,7	170,8+3	324	C ^{Ca} _{II}
Octombrie 2024	3,8	51,3	15,1	36,7	52,9	13,0	231,8	401	C ^{Ca} _{II}
Răut, gura de vărsare									
Martie 2024	11,4	90,2	83,9	245,4	521,8	65,5	488,0+15	1510	S ^{Na} _{II}
Iunie 2024	9,6	63,3	78,3	280,7	473,2	59,2	530,7+18	1504	S ^{Na} _{II}
Octombrie 2024	10,3	12,6	117,6	239,2	404,4	57,2	585,6+7	1423	CS ^{Mg} _{II}
Nistru, aval vărsare r. Răut, amonte r. Ichel									
Martie 2024	4,9	66,1	19,5	21,2	82,7	18,7	213,5	422	C ^{Ca} _{II}
Iunie 2024	3,6	43,3	17,9	34,4	80,6	15,2	170,8+3	365	C ^{Ca} _{II}
Octombrie 2024	4,0	31,3	30,0	40,2	67,7	14,1	233,6	417	C ^{Mg} _{II}
Ichel, gura de vărsare									
Martie 2024									
Iunie 2024	11,8	77,0	96,3	152,6	295,8	56,8	607,0+5	1290	C ^{Mg} _{II}
Octombrie 2024	10,8	68,7	89,6	148,5	286,3	51,2	544,7+12	1201	C ^{Mg} _{II}
Nistru, aval vărsare r. Ichel									
Martie 2024									
Iunie 2024	3,6	46,1	15,8	26,0	63,4	13,1	173,9+3	341	C ^{Ca} _{II}
Octombrie 2024	3,8	51,3	15,4	32,9	58,8	11,4	219,6	389	C ^{Ca} _{II}
Lacul Ghidighici									
Martie 2024	10,9	32,1	113,1	148,4	290,5	77,4	488,0+18	1167	C ^{Mg} _{II}
Iunie 2024	10,8	28,1	114,3	267,4	410,5	110,4	544,7+27	1502	CS ^{Mg} _{II}
Octombrie 2024	10,9	21,2	119,7	261,4	355,8	97,2	585,6+48	1489	CS ^{Mg} _{II}
Lacul Dănceni									
Martie 2024	12,9	12,0	149,6	215,4	232,5	62,9	750,3+78	1501	C ^{Mg} _{II}
Iunie 2024	13,4	16,0	152,7	212,7	254,0	58,4	782,6+63	1539	C ^{Mg} _{II}
Octombrie 2024	12,4	8,0	146,3	340,9	253,1	42,6	983,9	1879	C ^{Na} _I

Tabelul 3.2. Regimul de oxigen, conținutul elementelor biogene și substanțelor organice. Martie 2024

Sursa	Perioada	[NO ₃ ⁻], mg/l	[NO ₂ ⁻], mg/l	[NH ₄ ⁺], mg/l	[PO ₄ ³⁻], mg/l	CCO _{Mn} , mgO/l	CCO _{Cr} , mgO/l	Conc. O ₂ , mg/l	Gr. Sat. O ₂ , %	CBO ₅
Nistru, baraj Dubăsari	Martie	6,8 1,5	0,020 0,006	0	0,41 0,13	9,09	20,64	11,10	104,56	2,94
	Iunie	5,0 1,1	0,003 0,001	0,41 0,32	0,11 0,04	7,52	18,10	11,84	138,80	5,60
	Octombrie	5,1 1,2	0,031 0,009	0,38 0,36		6,00	15,60	6,40	67,09	2,56
Răut	Martie	0	0	0,62 0,48	1,08 0,35	7,67	28,76	8,48	81,62	5,11
	Iunie	0,1 0	0	0,69 0,54	0,58 0,19	14,32	37,81	5,28	63,01	3,68
	Octombrie	19,6 4,4	0	0,24 0,23		6,30	26,90	7,36	75,56	2,56
Nistru aval Răut	Martie	7,1 1,6	0,009 0,003	0	0,31 0,10	8,52	27,50	10,88	101,30	3,62
	Iunie	0	0	0,57 0,47	0,19 0,06	5,92	21,99	8,80	105,01	4,00
	Octombrie	10,3 2,3	0	0,09 0,09		2,48	14,70	4,64	48,64	1,28
Ichel	Martie									
	Iunie	0	0	1,16 0,90	5,46 1,78	6,56	26,75	5,60	66,43	3,04
	Octombrie	18,8 4,2	-	0,86 0,81		6,80	27,17	6,72	66,21	3,84
Nistru aval Ichel	Martie									
	Iunie	0,9 0,2	0	0,60 0,46	0,19 0,06	5,92	19,13	6,40	77,86	2,56
	Octombrie	11,7 2,6	0	0,09 0,08		2,96	13,15	7,52	77,21	2,40
Ghidighici	Martie	0	0	0,85 0,66	0,84 0,27	8,52	24,73	9,12	83,98	5,88
	Iunie	0	0	0,63 0,49	0,10 0,03	12,32	34,76	13,28	167,68	6,24
	Octombrie	0,7 0,2	0	0,03 0,03		7,60	22,30	9,28	93,27	1,28
Dănceni	Martie	0	0	0,46 0,35	0,22 0,07	17,61	48,57	10,56	105,92	10,24
	Iunie	0	0	1,02 0,79	0,11 0,04	31,92	57,24	14,08	181,21	12,80
	Octombrie	7,6 1,4	0	0,91 0,86		20,40	54,18	10,88	109,35	6,08

Tabelul 3.3. Unii parametri fizici al apelor. Anul 2024

Sursa	Perioada	Eh, V	rH	t, °C	pH
Nistru, baraj Dubăsari	Martie	0,166	21,3	13,0	7,8
	Iunie	0,131	21,7	24,0	8,6
	Octombrie	0,168	22,77	17	8,49
Răut	Martie	0,169	22,6	14,0	8,4
	Iunie	0,168	22,4	25,0	8,3
	Octombrie	0,160	22,92	15	8,7
Nistru aval Răut	Martie	0,167	23,2	12,5	8,7
	Iunie	0,162	22,2	25,0	8,3
	Octombrie	0,174	22,82	16	8,41
Ichel	Martie				
	Iunie	0,172	22,5	24,0	8,3
	Octombrie	0,172	22,73	15	8,40
Nistru aval Ichel	Martie				
	Iunie	0,177	22,5	26,0	8,2
	Octombrie	0,161	22,95	17	8,70
Ghidighici	Martie	0,158	23,8	12,0	9,2
	Iunie	0,122	22,2	28,5	9,0
	Octombrie	0,116	23,48	16	9,74
Dănceni	Martie	0,114	23,9	16,0	10,0
	Iunie	0,103	22,2	28,5	9,3
	Octombrie	0,081	23,95	16	10,58

Pentru a analiza conținutul tiolilor în apă, probele au fost analizate fără condiționare și trecute prin filtru cu diametrul porilor de 0,45 μm, pentru a elimina interferențele provocate de compușii ce conferă turbiditate și/sau culoare apei. Rezultatele obținute denotă că pentru întreaga perioadă de înregistrări în toate obiectele acvatice au fost determinați compușii tiolici, conținutul cărora variază în limita ordinelor 10^{-6} - 10^{-7} M (Fig. 3.1).

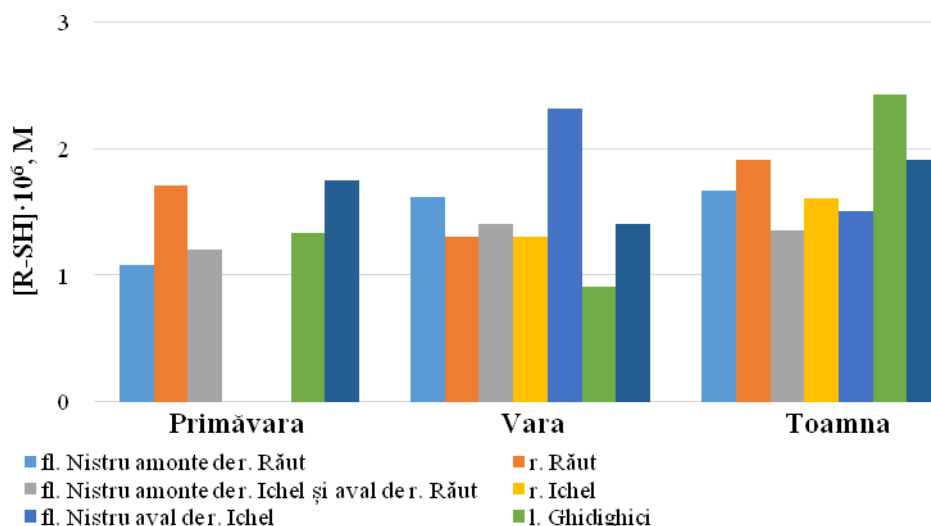


Figura 3.1. Conținutul compușilor tiolici în probele de apă nefiltrate din obiectele acvatice cercetate pe parcursul anului 2024

În urma filtrării probelor de apă, conținutul compușilor tiolici a scăzut de 1,8 ori în cazul lacului Dănceni, de 1,3 ori – lacul Ghidighici și fluviul Nistru amonte de râul Răut și de 1 ori în

cazul râului Ichel și fluviului Nistru aval de râul Răut și amonte de râul Ichel. Diferență între datele obținute nu a fost înregistrată la analiza apelor râului Răut și fluviului Nistru aval de râul Ichel (Fig. 3.2). Totuși, concentrațiile au rămas în limitele acelorași ordine.

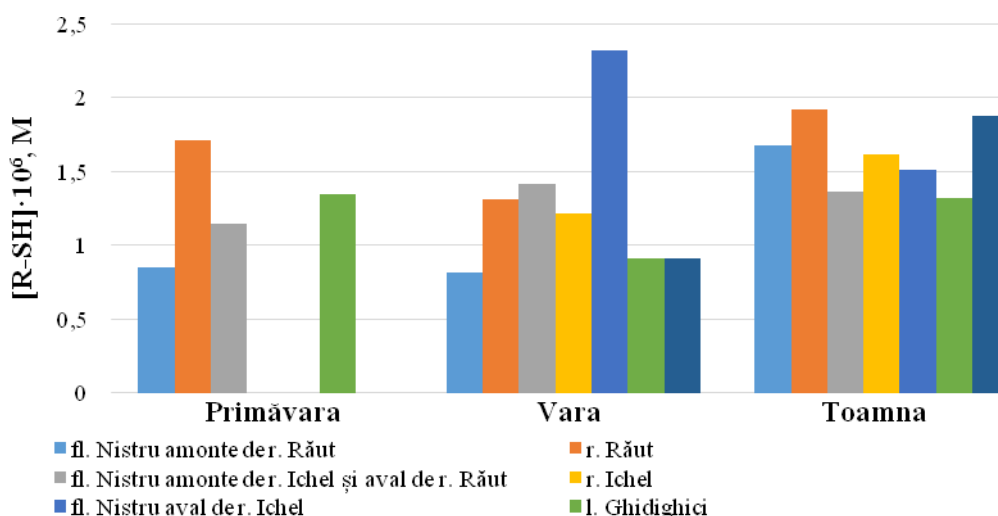


Figura 3.2. Conținutul compușilor tiolici în probele de apă filtrate din prizele de captare pe parcursul anului 2024. Diametrul porilor filtrului 0,45 μm

Prin urmare, datele experimentale obținute sunt tipice pentru aceste obiecte acvatice, încadrându-se în limita ordinului 10^{-6} M. Analiza sezonieră a datelor furnizează informația despre proveniența compușilor tiolici. Astfel că, variația sezonieră firească, vara – concentrații maxime, primăvara și toamna concentrații mai mici, a fost înregistrată doar în apele fluviului Nistru aval de râul Răut și amonte de râul Ichel. Lipsa variației firești a compușilor tiolici indică despre o încetinire a proceselor de autopurificare și asupra unei poluări cu compuși organici biodegradabili, în special celor de natură proteică.

Tablelul 3.4. Conținutul H_2O_2 ($\mu\text{g/l}$), al reducătorilor peroxidazici ($\mu\text{g/L}$) și starea redox

Punct de captare	29.03.2024		19.06.2024		20.10.2024	
	H_2O_2 / Red	starea redox	H_2O_2 / Red	starea redox	H_2O_2 / Red	starea redox
Nistru (aval baraj Dubăsari)	0.0 / 0.0	inst.	29.0 / 0.0	ox.	49.7 / 0.0	ox.
Răut (gura de vărsare)	0.0 / 3.3	red.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 2.3	red.
Nistru (amonte or. Criuleni)	0.0 / 1.2	red.	0.0 / 1.1	red.	42.0 / 0.0	ox.
Ichel (gura de vărsare)	-	-	0.0 / 2.2	red.	0.0 / 4.3	red.
Nistru (or. Vadul lui Vodă)	-	-	22.0 / 0.0	ox.	0.0 / 0.0	inst.
Ghidighici	0.0 / 5.3	red.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 1.8	red.
Dănceni	0.0 / 13.5	red.	0.0 / 3.8	red.	0.0 / 6.7	red.

inst. – instabilă; *ox.* – oxidantă; *red.* – reducătoare

Datele pentru capacitatea de inhibiție, scot în evidență că procesele chimice cu participarea formelor active ale oxigenului, radicalii OH, sunt încetinite, mai ales, în apele de lac, urmate de cele ale afluenților.

Tabelul 3.5. Capacitatea de inhibiție (s^{-1}) și gradul de poluare cu capturi de radicali OH

Punct de captare	29.03.2024		19.06.2015		20.10.2024	
	$\Sigma k_i S_i \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	grad de poluare	$\Sigma k_i S_i \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	grad de poluare	$\Sigma k_i S_i \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	grad de poluare
Nistru (aval baraj Dubăsari)	0.8	poluare ușoară	4.7	poluare moderată	0.4	poluare ușoară
Răut (gura de vărsare)	6.5	poluat	7.9	poluat	1.2	poluare ușoară
Nistru (amonte Criuleni)	2.5	poluare ușoară	5.1	poluat	0.3	poluare ușoară
Ichel (gura de vărsare)	-	-	9.8	poluat	5.2	poluat
Nistru (V. lui Vodă)	-	-	3.3	poluare moderată	0.2	poluare ușoară
Ghidighici	15.4	poluare întă	9.1	poluat	3.8	poluare moderată
Dănceni	20.9	poluare întă	16.8	poluare întă	12.0	poluare întă

Epurarea apelor reziduale sintetice ce conțin compuși nebiodegradabili (polifenoli-1) prin metode de oxidare avansată (aops) și determinarea mecanismelor de transformare

Acidul galic (acid 3,4,5-trihidroxibenzoic) este un compus fenolic prezent în diverse surse naturale și industriale, inclusiv în apele reziduale, rezultate din procesele de prelucrare a lemnului, producția de hârtie și fabricarea unor produse farmaceutice și cosmetice. El este un compus fenolic prezent în diferite plante și produse derivate din acestea, cum ar fi fructele și legumele, ceaiurile, berea, vinul și diverse extracte vegetale. Deoarece, pe plan local activează fabrici de prelucrare a strugurilor și derivate din acestea, de producere a berii, de procesare a legumelor și fructelor, fabricarea unor produse farmaceutice și cosmetice, concentrația acidului galic în mediul înconjurător se estimează a fi mai mare decât prevede legislația UE, unde concentrația maximă admisibilă este între 0,001 și 1,0 mg/L. Cea mai mare concentrație de acid galic se găsește în legume (0,6-27,0 mg/g), în infuzie de ceaiul alb, verde și negru (0,7-4,98 mg/mL), în vinuri și derivate a acestuia (0,6-4,0 mg/mL), în fructe (0,6-4,67 mg/g) și suc de fructe (0,1-0,45 mg/mL), în bere (0,07-0,11 mg/mL) etc. deoarece acidul galic are biodisponibilitate scăzută în organismul uman, cam 70% este evacuat prin urină.

Similar altor compuși fenolici, reactivitatea și concentrația ridicată a acidului galic au ca rezultat o întreagă gamă de efecte potențial utile, dar și adverse asupra sănătății umane și animale. Acidul galic are proprietăți antiinflamatoare, antioxidante, anticancerigene și antimicrobiene, dar tinde să genereze specii reactive de oxigen, pro oxidative, toxice, mutagene și genotoxice, care pot provoca formarea de celule anormale și pot schimba caracterul diviziunii celulare. În acest context, datorită prevalenței plantelor și produselor vegetale care conțin o cantitate semnificativă de acid galic, monitorizarea constantă a acestuia în mediul natural este o sursă valoroasă de informații privind poluarea antropică. Îndepărtarea acidului galic din apele reziduale este

importantă deoarece s-a demonstrat că excesul de acid galic în apele naturale afectează negativ mediul acvatic:

- schimbă compoziția apei prin intensificarea colorației și mirosului, poate fi toxic pentru organismele acvatice, afectând peștii, algele și alte forme de viață acvatică, reduce nivelul de oxigen ceea ce poate duce la eutrofizare și afectează biodiversitatea;
- expunerea la acidul galic prin apă contaminată poate avea efecte negative asupra sănătății umane, inclusiv iritații ale pielii și ale mucoaselor, și potențiale efecte toxice sistemice la concentrații mai mari.
- formarea de subproduse cu caracter cancerigen, precum tricloroetanii și acizii cloroacetici, în timpul procesului de clorinare.

În multe țări UE, există reglementări stricte privind concentrațiile de compuși fenolici în apele reziduale. Astfel, îndepărtarea acidului galic este necesară pentru a respecta aceste reglementări și a evita penalitățile legale. Prin urmare, îndepărtarea contaminanților din apele reziduale, inclusiv a acidului galic, permite reciclarea și reutilizarea apei în diverse procese industriale, reducând consumul de apă și contribuind la practici sustenabile.

Procesele de oxidare avansată a polifenolului natural AG au fost studiate în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (ioni Fe^{2+}). Concentrația de lucru a fost de 25 mg/L.

Este cunoscut că cinetica de reacție poate fi influențată de factori precum pH-ul, temperatura, concentrația agenților oxidanți și prezența catalizatorilor. Astfel, s-a studiat degradarea acidului galic din soluțiile apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) și a fost estimată cinetica procesului catalitic și fotocatalitic (vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, mol/L \cdot s $^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (k , s $^{-1}$), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) și a mecanismelor de oxidare. Rezultatele proceselor catalitice au fost monitorizate după variația concentrației polifenolilor și după valorile CCO în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

Mediul de desfășurare a reacțiilor catalitice (pH-ul) are un rol important în determinarea eficienței de degradare/mineralizare a acidului galic prin aplicarea metodelor AOPs. Acidul galic are patru protoni disociabili cu valorile pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} și pK_{a4} fiind 4,92, 7,73, 10,01 și, respectiv, 11,74. pH-ul nu a depășit valoarea pK_{a1} sau a fost mai mic decât pK_{a4} în întregul interval de pH examinat în acest studiu și au existat cel puțin patru protoni disociabili în molecula de acid galic. În cazul de față, pK a acidului galic este 4,0; aceasta înseamnă că la pH-uri mai mari decât 4,0, acidul galic va începe să se disocieze și să formeze anionul galat ($C_7 H_5 O_5^-$). Astfel, se poate aștepta ca la pH 2,0 și 3,0 o fracțiune semnificativă a substanței organice să nu fie disociată, iar rata de degradare globală să fie lentă [10]. Pentru sistemele din acest studiu, s-a stabilit că pH-ul optim pentru degradarea acidului galic este de 3,0 pentru oxidarea omogenă și 4,0 pentru oxidarea eterogenă. Soluția de acid galic studiată, la concentrațiile de lucru (25 mg/L) are pH-ul 3,0-3,2, ceea ce este convenabil din punct de vedere economic, deoarece nu este necesară ajustarea pH-ului pe de-o parte, iar pe de altă parte, în acest interval ionii de fier nu hidrolizează. În literatura de specialitate, valorile exacte ale constantei de viteză pentru oxidarea acidului galic în sistemul Fenton variază și depind de specificul experimentului. Totuși, iată câteva exemple de valorile tipice raportate pentru reacții similare.

Concentrația oxidantului, cum ar fi peroxidul de hidrogen (H_2O_2), influențează semnificativ eficiența de degradare/mineralizare a acidului galic. Concentrațiile mai mari de oxidanți au ca rezultat, de obicei, viteze de reacție mai rapide și o degradare mai extinsă, însă la oxidarea omogenă a 50 mg/L de acid galic, pe măsură ce concentrația oxidantului crește de la $1 \cdot 10^{-4}$ până la $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, viteza medie de reacție ($\Delta c/\Delta t$) se majorează de la 6,46 până la $6,7 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls $^{-1}$.

Constanta medie de viteza și timpul de înjumătățire este de $0,00359 \text{ s}^{-1}$ și 193 s pentru concentrația oxidantului de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ și, odată cu mărirea concentrației oxidantului, constanta de viteza scade până la $0,0021 \text{ s}^{-1}$. Respectiv, și timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) este mai mare, de 319 s . Astfel, concentrațiile excesive de oxidanți, pe de-o parte încetinesc cinetica de degradare/mineralizare, iar pe de altă parte pot duce la formarea de subproduse nocive și cresc costurile de operare.

Adăugarea de catalizatori, cum ar fi metale de tranziție (de exemplu, fier, cupru) sau materiale semiconductoare (de exemplu, TiO_2 , ZnO etc.), poate îmbunătăți degradarea acidului galic prin promovarea generării de radicali hidroxil sau facilitarea căilor specifice de degradare. Catalizatorii pot acționa prin diferite mecanisme, inclusiv reacții de tip Fenton, foto-activare sau procese mediate de suprafață, în funcție de proprietățile lor chimice și de caracteristicile suprafeței.

Optimizarea proceselor de extracție a principiilor active din surse naturale. Studiul transformărilor fotocatalitice eterogene a polifenol-1 în procesul de oxidare avansată (AOPS)

S-a determinat conținutul de umiditate pentru 8 probe de propolis analizate prelevate din diferite zone geografice ale Republicii Moldova, prin metoda gravimetrică, pentru a stabili calitatea propolisului; s-a determinat conținutul total de cenușă pentru 8 probe de propolis de propolis analizate prelevate din diferite zone geografice ale Republicii Moldova, analizate, pentru a stabili calitatea propolisului și gradul de impurificare; s-a realizat extracția prin macerare a propolisului brut prelevat dintr-o singură localitate, la temperatura camerei timp de 10 zile cu agitare periodică, raportul dintre materie primă: solvent s-a luat de 1:10, iar în calitate de solvent au fost utilizate soluțiile de alcool etilic de 60%, 70% și respectiv 80%; s-a realizat extracția asistată cu ultrasunet, pentru obținerea extractelor hidroalcoolice de propolis dintr-o singură localitate, raportul dintre materie primă: solvent s-a luat de 1:10, condițiile de extracție, fiind: 25 kHz, $t=40^\circ\text{C}$, 30 min, în calitate de solvent au fost utilizate soluțiile de alcool etilic de 60%, 70% și respectiv 80%.

A fost determinat gravimetric conținutul de umiditate din propolisul brut și conținutul de cenușă, în rezultat probele analizate au un conținut procentual de umiditate și conținut de cenușă care nu depășesc valorile maximal admisibile, stipulate în ISO 24381:2023(E), ceea ce denotă că materia primă este de calitate și poate fi utilizată pentru analizele ulterioare.

Tabelul 5.1. Rezultatele determinării a umidității și a conținutului total de cenușă

Nr.	Proba	w, %	w%, ISO 24381:2023(E)	%	%, ISO 24381:2023(E)
1	r-nul. Cimișlia, s. Mihailovca	2,51	max. 10,0 %	1,68	max. 5,0 %
2	r-nul. Basarabeasca, s. Bașcalia	2,76		0,80	
3	r-nul Căușeni, o. Căușeni	2,51		1,83	
4	r-nul Călărași, s. Petriceni	3,19		1,01	
5	r-nul Călărași, s. Bravicea	3,06		0,92	
6	r-nul Strășeni, s. Codreanca	4,65		0,46	
7	r-nul Edineț, s. Gașpar	1,80		2,31	
8	r-nul Florești, s. Vărvăreuca	3,55		1,34	

Extractele hidroalcoolice au fost obținute prin macerare și extracție asistată cu ultrasunet din propolis brut, colectat în noiembrie 2023 din zona de sud a Republicii Moldova (46°32'23"N 28°55'45"E). Procesul de extracție prin macerare s-a realizat la temperatura camerei timp de 10 zile cu agitare periodică, raportul dintre materie primă: solvent s-a luat de 1:10, iar în calitate de solvent au fost utilizate soluțiile de alcool etilic (EtOH) de 60%, 70% și 80%. Procesul de extracție asistată cu ultrasunet a fost realizată în următoarele condiții: raportul dintre materie primă: solvent s-a luat de 1:10, iar în calitate de solvent au fost utilizate soluțiile de alcool etilic (AE) de 60%, 70% și 80%, temperatura de +40°C, timp de 30 minute, la 25 kHz. După extracție, probele au fost centrifugate la 8800 rpm, timp de 10 minute, ulterior au fost plasate pentru 12 ore la temperatura de +4°C, după care s-a repetat procedura de centrifugare, urmată de filtrarea extractelor. Extractele (EEP) obținute (18 probe) au fost puse la păstrare în vase de culoare închisă la +4°C pentru teste ulterioare, în scopul evitării degradării fotochimice și termice a principiilor active.

A fost determinat conținutul total de polifenoli, prin metoda Folin-Ciocalteu, astfel polifenolii din EEP obținute în prealabil, reacționează cu reactivul Folin-Ciocalteu în prezența carbonatului de sodiu și formează un complex albastru. Intensitatea culorii albastre este proporțională cu cantitatea de compuși fenolici reactivi din probă. Conținutul polifenolic sa determinat prin măsurarea absorbantei soluției de analizat la 765 nm, rezultatele, sunt calculate în baza curbei de etalonare, utilizând acidul galic ca substanță standard de referință, ($y=0,0053x+0,0165$, $R^2=0,9986$), rezultatele sunt prezentate în Tabelul 5.2.

Conținutul total de polifenoli analizat în extractele etanolice de propolis variază de la 203,70 până la 429,40 mg GAE/g în funcție de concentrația solventului utilizat, metoda de extracție aplicată, condițiile de extracție și dimensiunea particulelor de propolis brut utilizat. Analiza datelor prezentate în Tabelul 5.1 relevă că concentrația EtOH de 70% este cea mai optimă, pentru extragerea compușilor polifenolici pentru ambele metode de extracție. Deși conținutul total de polifenoli în cazul extracției cu EtOH de 80% la macerare este mai mare și constituie 429,40 mg GAE/g, această diferență este nesemnificativă față de conținutul total de polifenoli în cazul extractelor de propolis cu EtOH de 70% obținute prin ambele metode. În același timp cel mai mic conținut total de polifenoli a fost identificat în extractul de propolis cu EtOH de 80% la extracția cu ultrasunet, ceea ce poate fi explicat prin faptul că condițiile de extracție și concentrația solventului utilizat au dus la degradarea anumitor compuși polifenolici.

Tabelul 5.2. Conținutul total de polifenoli în extractele de propolis analizate

Soluția de analizat	A ₇₆₅	Concentrația calculată din curba de etalonare, mg/mL	Conținutul total de polifenoli, mg GAE/g
Extractele obținute prin macerare			
EEP ₁ -EtOH 60%	0,369	66,51	271,13±14,26
EEP ₂ -EtOH 60%	0,349	62,74	
EEP ₃ -EtOH 60%	0,388	70,09	
EEP ₁ -EtOH 70%	0,570	104,43	424,10±6,26
EEP ₂ -EtOH 70%	0,557	101,98	
EEP ₃ -EtOH 70%	0,575	105,38	
EEP ₁ -EtOH 80%	0,601	110,28	429,40±17,75
EEP ₂ -EtOH 80%	0,561	102,74	
EEP ₃ -EtOH 80%	0,558	102,17	
Extractele obținute prin aplicarea ultrasunetului			

EEP ₁ -EtOH 60%	0,407	73,68	329,41±22,45
EEP ₂ -EtOH 60%	0,460	83,68	
EEP ₃ -EtOH 60%	0,458	83,30	
EEP ₁ -EtOH 70%	0,540	98,77	418,34±12,18
EEP ₂ -EtOH 70%	0,560	102,55	
EEP ₃ -EtOH 70%	0,573	105,00	
EEP ₁ -EtOH 80%	0,287	51,04	203,70±33,17
EEP ₂ -EtOH 80%	0,233	40,85	
EEP ₃ -EtOH 80%	0,319	57,08	

A fost determinată activitatea antioxidantă prin metoda DPPH, la baza căreia este transferul de electroni antioxidanți și neutralizarea radicalului DPPH. Reacția este însoțită de decolorarea soluției de DPPH, cu maximum de absorbție la 517 nm, iar gradul de decolorare este un indicator al activității antioxidante. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 5.3 și Tabelul 5.4. Punctul zero se determina adăugând în cuvă 3,3 mL soluție DPPH și 0,7 mL de alcool etilic de concentrația utilizată pentru extracție.

Tabelul 5.3. Variația în timp a absorbanței soluției ce conține DPPH la interacțiunea cu extractul etanolic de propolis obținut la macerare

Timpul, min	0	1	5	10	20	30	40	50	60
Extract de propolis cu EtOH 60%									
A ₅₁₇ EEP ₁	0,531	0,370	0,324	0,298	0,268	0,248	0,233	0,222	0,207
A ₅₁₇ EEP ₂	0,531	0,365	0,256	0,254	0,252	0,252	0,252	0,252	0,251
A ₅₁₇ EEP ₃	0,531	0,340	0,270	0,236	0,211	0,195	0,169	0,168	0,157
A ₅₁₇ medie	0,531	0,358	0,283	0,262	0,243	0,231	0,214	0,214	0,205
AA,%		32,58	46,69	50,66	54,23	56,50	59,70	59,70	61,40
W(DPPH*) _{rem} ,%	100	67,42	53,29	49,34	45,76	43,50	40,30	40,30	38,60
Extract de propolis cu EtOH 70%									
A ₅₁₇ EEP ₁	0,567	0,075	0,067	0,064	0,063	0,062	0,062	0,061	0,061
A ₅₁₇ EEP ₂	0,567	0,078	0,065	0,063	0,061	0,061	0,061	0,061	0,060
A ₅₁₇ EEP ₃	0,567	0,091	0,084	0,083	0,079	0,079	0,077	0,077	0,072
A ₅₁₇ medie	0,567	0,081	0,072	0,070	0,067	0,067	0,066	0,066	0,064
AA,%		85,71	87,30	87,65	88,18	88,18	88,36	88,36	88,71
W(DPPH*) _{rem} ,%	100	14,29	12,30	12,35	11,82	11,82	11,64	11,64	11,29
Extract de propolis cu EtOH 80%									
A ₅₁₇ EEP ₁	0,565	0,316	0,277	0,256	0,226	0,211	0,199	0,190	0,188
A ₅₁₇ EEP ₂	0,565	0,276	0,238	0,217	0,192	0,174	0,160	0,148	0,139
A ₅₁₇ EEP ₃	0,565	0,256	0,201	0,175	0,150	0,139	0,131	0,125	0,121
A ₅₁₇ medie	0,565	0,282	0,238	0,216	0,189	0,174	0,163	0,154	0,149
AA,%		50,08	57,88	61,77	66,55	69,20	71,15	72,74	73,63
W(DPPH*) _{rem} ,%	100	49,91	42,12	38,23	33,45	30,80	28,85	27,26	26,37

Tabelul 5.4. Variația în timp a absorbanței soluției ce conține DPPH la interacțiunea cu extractul etanolic de propolis obținut prin extracție cu ultrasunet

Timpul, min	0	1	5	10	20	30	40	50	60
Extract de propolis cu EtOH 60%									

A ₅₁₇ EEP ₁	0,572	0,363	0,335	0,321	0,303	0,292	0,282	0,273	0,265
A ₅₁₇ EEP ₂	0,572	0,365	0,334	0,320	0,302	0,292	0,283	0,275	0,268
A ₅₁₇ EEP ₃	0,572	0,374	0,346	0,332	0,315	0,304	0,293	0,285	0,277
A ₅₁₇ medie	0,572	0,367	0,338	0,324	0,306	0,296	0,286	0,277	0,270
AA, %		35,84	40,91	43,35	46,50	48,25	50,00	51,57	52,80
W(DPPH*) _{rem} , %	100	64,16	59,09	56,64	53,50	51,75	50,00	48,43	47,20
Extract de propolis cu EtOH 70%									
A ₅₁₇ EEP ₁	0,567	0,356	0,327	0,313	0,297	0,285	0,277	0,269	0,261
A ₅₁₇ EEP ₂	0,567	0,418	0,400	0,389	0,378	0,369	0,363	0,357	0,351
A ₅₁₇ EEP ₃	0,567	0,239	0,174	0,149	0,125	0,110	0,099	0,092	0,086
A ₅₁₇ medie	0,567	0,337	0,300	0,283	0,266	0,254	0,246	0,239	0,232
AA, %		40,56	47,09	50,09	53,09	55,20	56,60	57,85	59,08
W(DPPH*) _{rem} , %	100	59,44	52,91	49,91	46,91	44,80	43,40	42,15	40,92
Extract de propolis cu EtOH 80%									
A ₅₁₇ EEP ₁	0,541	0,424	0,409	0,402	0,388	0,379	0,372	0,366	0,360
A ₅₁₇ EEP ₂	0,541	0,449	0,436	0,428	0,419	0,411	0,405	0,399	0,394
A ₅₁₇ EEP ₃	0,541	0,424	0,407	0,396	0,384	0,373	0,366	0,359	0,353
Absorbanța medie	0,541	0,432	0,417	0,408	0,394	0,387	0,381	0,374	0,369
AA, %		20,15	22,92	24,58	27,17	28,47	29,57	30,87	31,79
W(DPPH*) _{rem} , %	100	79,85	77,08	75,42	72,83	71,53	70,43	69,13	68,21

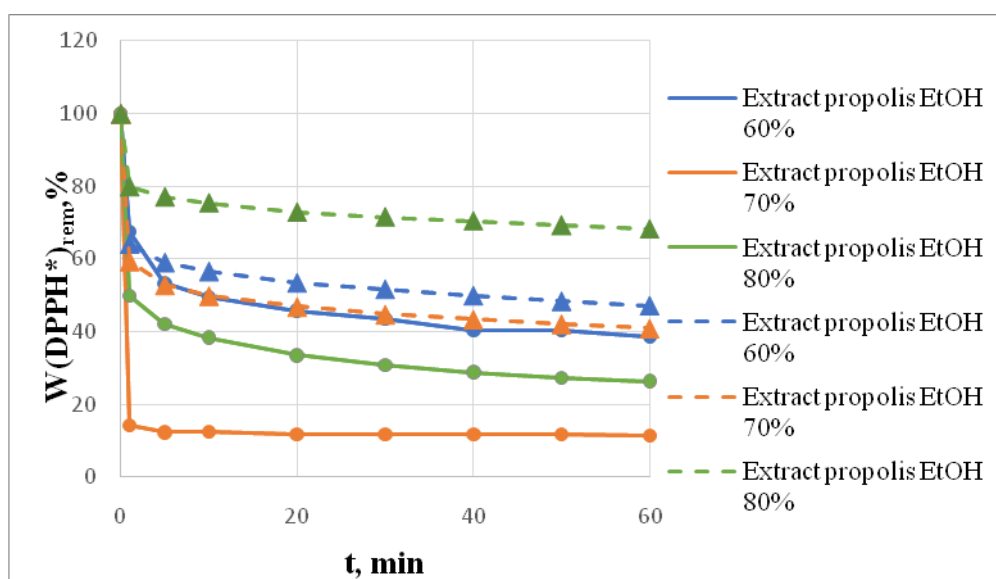


Figura 5.1. Curbele cinetice de consum a DPPH-ului (%)

(cu linii sunt prezentate curbele cinetice pentru extractele obținute prin macerare, iar cu linii întrerupte sunt prezentate curbele cinetice pentru extractele obținute prin extracție cu ultrasunet)

Activitate antioxidantă cea mai înaltă din extractele de propolis analizate o posedă extractul de propolis cu EtOH 70% obținut prin macerare, ceea ce poate fi confirmat prin analiza curbelor cinetice de consum a DPPH-ului în timp Figura 5.1, astfel cu cât conținutul remanent de DPPH este mai mic cu atât activitatea antioxidantă este mai mare.

Studiul legițărilor cineticii de transformare catalitică (AG/Fenton) și fotocatalitică omogenă (AG/Fenton/UV) a acidului galic prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

Metodele utilizate pentru îndepărtarea acidului galic din apele reziduale includ procese fizico-chimice cum ar fi adsorbția pe cărbune activ, oxidarea avansată, și procese biologice cum ar fi biodegradarea prin microorganisme specializate. Ca urmare, s-a studiat reducerea acidului galic din soluții model prin aplicarea proceselor de oxidare avansată: oxidări omogene AG/Fenton, AG/Fenton/UV. S-au utilizat diferite metode pentru studiul AOPs. Concentrația remanentă a substratului (AG) măsurată prin $A_{267\text{nm}} = f(C)$ a fost determinată din curba de etalonare, conform ecuației dreptei: $y = 0,0016x + 0,003$, unde coeficientul de regresie este $r^2 = 0,9998$. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 1 până la 50 mg/L.

Concentrația remanentă a poluanților organici (CCO) măsurată prin $A_{600\text{nm}} = f(\text{CCO})$ a fost determinată din curba de calibrare, conform ecuației dreptei: $y = 0,0016 x + 0,003$, unde coeficientul de regresie este $r^2 = 0,9998$. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile Rezultatele științifice obținute prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a acidului galic din soluție apoasă prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie AG/H₂O₂/Fe²⁺ (reactivul Fenton) și b) cu surse de energie (radiații UV ($\lambda = 254$)) în sistemele AG/H₂O₂/Fe²⁺/UV se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 1 până la 500 mg/L.

Procesele de oxidare avansată a polifenolului natural AG au fost studiate în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H₂O₂), a catalizatorului (TiO₂). Concentrația de lucru a fost de 25 mg/L.

Concentrația inițială a substratului poate influența pozitiv sau negativ înlăturarea poluantului din soluții apoase, iar în vederea optimizării concentrației inițiale de AG s-a investigat performanța de degradare/mineralizare în intervalul de concentrații de la 25 până la 50 mg/L pentru sistemul model AG/H₂O₂/Fe²⁺ care are cea mai mare rată de înlăturare în cel mai scurt timp de reacție (10 min). Din rezultatele experimentale obținute, s-a calculat viteza și constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a AG. S-a stabilit că pe măsură ce concentrația AG se mărește de la 25 până la 50 mg/L, constantele medii de viteză a proceselor se micșorează de 2 ori: $k_1 > k_2$ (0,0057, 0,00218 s⁻¹), viteza medie de reacție ($\Delta c/\Delta t_{\text{avg}}$) este de $6,7 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls⁻¹, iar timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) este de 118 s și, respectiv, 246 s pentru AG concentrația de 25 mg/L și 50 mg/L. Performanța de degradare este de 50% pentru ambele concentrații, însă, după valorile CCO, pe măsură ce concentrația poluantului se mărește, gradul de oxidare/mineralizare crește de la 30 până la 50%.

Studiul transformărilor fotocatalitice eterogene (AG/TiO₂, AG/TiO₂/H₂O₂/UV) a acidului galic prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

S-a studiat reducerea acidului galic din soluții model prin aplicarea proceselor de oxidare avansată: oxidări eterogene AG/TiO₂, AG/TiO₂/H₂O₂ în funcție de diferiți parametri fizico-chimici. Concentrația remanentă a substratului (AG) măsurată prin $A_{267\text{nm}} = f(C)$ a fost determinată din curba de etalonare, conform ecuației dreptei: $y = 0,0016x + 0,003$, unde coeficientul de regresie este $r^2 = 0,9998$. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 1 până la 50 mg/L.

Concentrația remanentă a poluanților organici (CCO) măsurată prin $A_{600\text{nm}} = f(\text{CCO})$ a fost determinată din curba de calibrare, conform ecuației dreptei: $y = 0,0016 x + 0,003$, unde coeficientul de regresie este $r^2 = 0,9998$. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 1 până la 500 mg/L.

Rezultatele științifice obținute prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a acidului galic din soluție apoasă prin oxidare catalitică eterogenă AG/TiO₂/H₂O₂/UV.

La oxidarea eterogenă cu dioxid de titan, gradul de degradare/mineralizare este, în medie, de 30-40%, iar parametrii cinetici au valori mai mici comparativ cu parametrii cinetici rezultați la oxidarea omogenă. Astfel ca în sistemele cu 50 mg/L de acid galic din soluții model AG/TiO₂/H₂O₂, la iradiere cu raze UV-A, AG s-a oxidat cu o viteză de $3,3 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls⁻¹ și are un timp de înjumătățire de 400 s.

Însumând rezultatele cercetărilor la etapa actuală (Tab. 5.1), polifenolul natural - *acidul galic* - are cel mai mare grad de degradare/mineralizare la oxidarea cu reactivul Fenton, comparativ cu reactivul Fenton/UV și TiO₂/H₂O₂/UV.

A fost determinată activitatea antioxidantă prin metoda ABTS, rezultatele sunt exprimate în Trolox echivalenți, în acest scop a fost utilizat ca standard de referință Trolox pentru construirea curbei de etalonare cu concentrațiile cuprinse între (0-1 mM), absorbanta fiind măsurată la 734 nm la 1 și 6 min, ($y = 0.9273x + 0.0862$, $R^2 = 0.9939$), rezultatele cu privire la activitatea antioxidantă determinate prin metoda ABTS.

Tabelul 5.5. Îndepărtarea acidului galic din soluții model prin aplicarea (AOPs).

Cinetica de degradare/mineralizare a acidului galic în condiții optimizate;

$t = 10$ min, $t = 25$ °C, UV = 254 nm

Parametrii fizico-chimici studiați	Oxidarea Fenton	Oxidarea Fenton/UV	Oxidarea cu dioxid de titan
	AG/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	AG/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	AG/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
pH	3,0	3,0	4,0
[Fe ²⁺] ₀ , mol/L [TiO ₂] ₀ , mg/L	0,00001	0,00001	25 mg/L
[H ₂ O ₂] ₀ , mol/L	0,0001	0,0001	0,0001
$\Delta c/\Delta t_{med}$, molL ⁻¹ s ⁻¹	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
k_{med} , s ⁻¹	0,0057	0,00538	0,0047
$\tau_{1/2med}$, S	118	128	400
Degradarea, %	50	45	40

Tabelul 6.1. Absorbantele soluției de Trolox cu ABTS*⁺ la intervalele de timp

Concentrația soluției de Trolox, mM	Absorbanta la intervalele de timp							AAT
	0 min	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min	
0	0,702	0,669	0,669	0,668	0,667	0,667	0,666	0,044
0,10	0,702	0,563	0,561	0,559	0,557	0,555	0,554	0,195
0,25	0,702	0,466	0,456	0,453	0,452	0,450	0,449	0,333
0,50	0,702	0,296	0,295	0,293	0,293	0,292	0,291	0,575
0,75	0,702	0,140	0,112	0,110	0,107	0,105	0,105	0,797
1,00	0,702	0,009	0,009	0,008	0,007	0,007	0,007	0,984

Probele analizate	Absorbanta la intervalele de timp							AAT
	0 min	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min	
Martor EtOH 60%	0,646	0,644	0,642	0,641	0,641	0,641	0,641	-
Martor EtOH 70%	0,648	0,646	0,645	0,645	0,645	0,645	0,644	-
Martor EtOH 80%	0,636	0,635	0,635	0,635	0,634	0,633	0,632	-
Extractele obținute prin macerare								
EEP ₁ -EtOH 60%	0,702	0,083	0,072	0,068	0,064	0,061	0,060	0,878
EEP ₂ -EtOH 60%	0,702	0,074	0,065	0,061	0,057	0,054	0,053	0,891
EEP ₃ -EtOH 60%	0,702	0,101	0,087	0,081	0,075	0,072	0,069	0,853

EEP ₁ -EtOH 70%	0,702	0,030	0,026	0,024	0,022	0,021	0,018	0,954
EEP ₂ -EtOH 70%	0,702	0,044	0,039	0,037	0,035	0,033	0,032	0,934
EEP ₃ -EtOH 70%	0,702	0,054	0,047	0,043	0,042	0,039	0,037	0,920
EEP ₁ -EtOH 80%	0,702	0,016	0,016	0,014	0,012	0,012	0,012	0,975
EEP ₂ -EtOH 80%	0,702	0,024	0,023	0,022	0,021	0,019	0,019	0,964
EEP ₃ -EtOH 80%	0,702	0,022	0,020	0,020	0,019	0,017	0,016	0,967
Extractele obținute prin aplicarea ultrasunetului								
EEP ₁ -EtOH 60%	0,702	0,170	0,156	0,144	0,136	0,131	0,126	0,755
EEP ₂ -EtOH 60%	0,702	0,156	0,139	0,129	0,123	0,117	0,112	0,774
EEP ₃ -EtOH 60%	0,702	0,179	0,166	0,109	0,102	0,098	0,093	0,743
EEP ₁ -EtOH 70%	0,702	0,234	0,217	0,204	0,198	0,191	0,184	0,663
EEP ₂ -EtOH 70%	0,702	0,276	0,258	0,251	0,242	0,237	0,233	0,603
EEP ₃ -EtOH 70%	0,702	0,243	0,239	0,237	0,235	0,233	0,232	0,651
EEP ₁ -EtOH 80%	0,702	0,383	0,368	0,358	0,350	0,344	0,338	0,453
EEP ₂ -EtOH 80%	0,702	0,373	0,360	0,349	0,340	0,335	0,327	0,467
EEP ₃ -EtOH 80%	0,702	0,356	0,339	0,326	0,316	0,308	0,302	0,491

Tabelul 6.2. Activitatea antioxidantă în echivalenți Trolox (TEAC)

Probele analizate	AAT	FD (EEP)=200 TEAC	Medie FD (EEP)=200 TEAC	(EEP) TEAC	Medie (EEP) TEAC
	Extractele obținute prin macerare				
EEP ₁ -EtOH 60%	0,878	0,85	0,85±0,02	170	170±4
EEP ₂ -EtOH 60%	0,891	0,87		174	
EEP ₃ -EtOH 60%	0,853	0,83		166	
EEP ₁ -EtOH 70%	0,954	0,94	0,92±0,02	188	183±4
EEP ₂ -EtOH 70%	0,934	0,91		182	
EEP ₃ -EtOH 70%	0,920	0,90		180	
EEP ₁ -EtOH 80%	0,975	0,96	0,95±0,01	192	190±2
EEP ₂ -EtOH 80%	0,964	0,94		188	
EEP ₃ -EtOH 80%	0,967	0,95		190	
Extractele obținute prin aplicarea ultrasunetului					
EEP ₁ -EtOH 60%	0,755	0,72	0,72±0,02	144	144±4
EEP ₂ -EtOH 60%	0,774	0,74		148	
EEP ₃ -EtOH 60%	0,743	0,71		140	
EEP ₁ -EtOH 70%	0,663	0,62	0,60±0,03	124	119±7
EEP ₂ -EtOH 70%	0,603	0,56		111	
EEP ₃ -EtOH 70%	0,651	0,61		122	
EEP ₁ -EtOH 80%	0,453	0,39	0,41±0,03	79	82±4
EEP ₂ -EtOH 80%	0,467	0,41		82	
EEP ₃ -EtOH 80%	0,491	0,44		87	

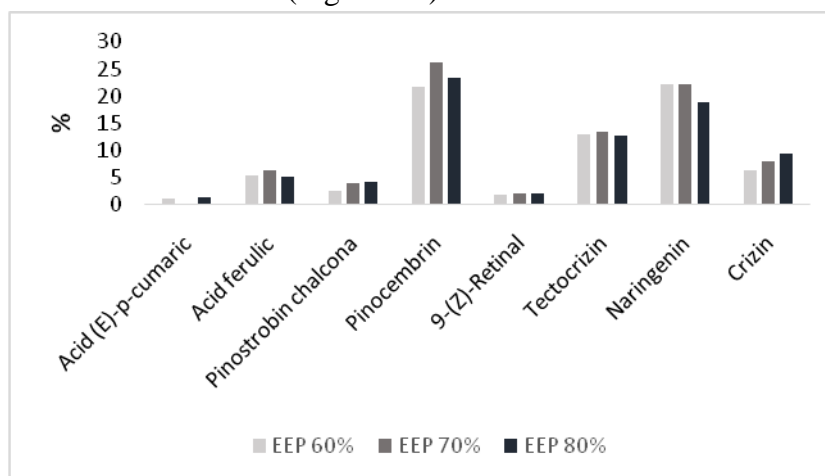
Analiza datelor relevă că EEP-EtOH 70%, obținut prin macerare, are un conținut ridicat de polifenoli (424,10±6 mg GAE/g) și o activitate antioxidantă mai pronunțată comparativ cu celelalte extracte obținute, având o capacitate de inhibiție a radicalilor DPPH de 88,65% și 183±4 mM valoarea TEAC. Deși EEP-EtOH 80% prezintă rezultate nesemnificativ mai mari decât în cazul EEP-EtOH 70%, se observă o scădere esențială a TPC și a activității antioxidante atunci când se utilizează metoda asistată cu ultrasunete.

Probele medii a extractelor etanolice de propolis (EEP- EtOH 60%, EEP- EtOH 70%, EEP- EtOH 80%), au fost analizate prin cromatografia cu gaze – spectrometria de masa (GC-MS), astfel au fost identificați 8 constituenți principali, aceștia în mare parte sunt flavonoide, compuși caracteristici propolisului din zona temperată (Tabelul 6.3).

Tabelul 6.3. Rezultatele analizei cromatografice GC-SM a extractelor de propolis

No.	Compusul	EEP (60%)		EEP (70%)		EEP (80%)	
		RT*, min	%	RT*, min	%	RT*, min	%
1	Acid (<i>E</i>)- <i>p</i> -cumaric	30.71	1.07	-	-	30.75	1.31
2	Acid ferulic	31.72	5.26	31.71	6.40	31.71	5.18
3	Pinostrobin chalcona	32.59	2.45	32.58	3.89	32.58	4.09
4	Pinocembrin	33.04	21.70	33.03	26.23	33.03	23.33
5	9-(<i>Z</i>)-Retinal	33.41	1.69	33.40	2.05	33.41	2.11
6	Tectocrizin	33.59	12.96	33.59	13.35	33.59	12.60
7	Naringenin	33.94	22.11	33.94	22.07	33.95	18.90
8	Crizin	34.16	6.37	34.13	7.89	34.13	9.41

Analiza comparativă a rezultatelor obținute, denotă că nu se atestă o diferență majoră a cantităților de fiecare compus identificat, cu excepția Pinocembrinului, ce a fost identificat în cantități mai mari în EEP- EtOH 70% (Figura 6.1).

**Figura 6.1.** Analiza comparativă a compoziției chimice a extractelor etanolice de propolis

Compușii identificați sunt: acid fenolic (acidul (*E*)-*p*-cumaric (1) și acidul ferulic (2)), mono-hidroxiflavanonă (Pinostrobin chalcona (3)), dihidroxiflavanonă (Pinocembrin (4)), aldehydă (9-(*Z*)-Retinal (5)), monohidroxiflavanonă (Tectocrizin (6)), flavanonă (Naringenin (7)), dihidroxi-flavanonă (Crizin (8)), aceștia au rol de agent antiinflamator, agent antineoplazic, antioxidant, antimicrobian, etc. (Figura 6.2).

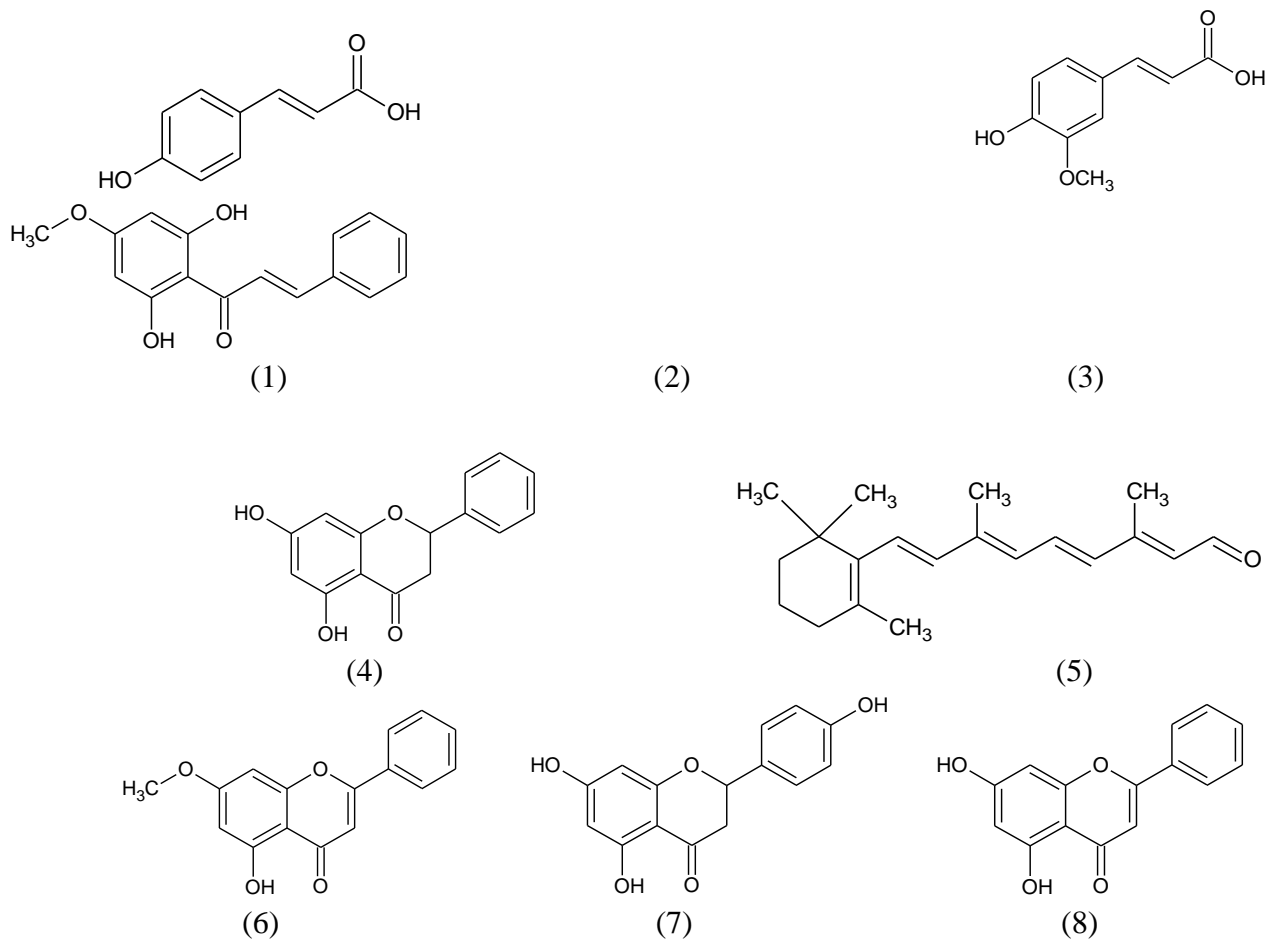
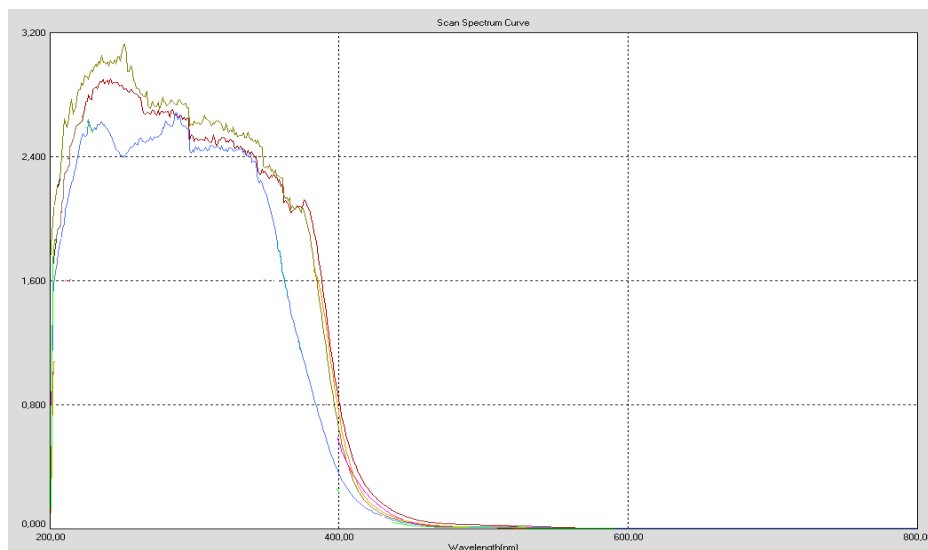


Figura 6.2. Formulele de structură ale principalilor constituenți identificați în extractele etanolice de propolis

A fost realizată analiza spectrală UV-Vis a extractelor de propolis, în rezultat au fost obținute spectrele înregistrate în intervalul 190-800 nm (Figura 6.3), iar datele cu privire la maximele de absorbție sunt prezentate în (Tabelul 6.4). Analiza spectrelor și a datelor obținute confirmă repetat că extractele de propolis conțin flavonoide, pentru acestea fiind caracteristice maximele de absorbție înregistrate în domeniul 190-400 nm, de asemenea valorile date sunt comparabile și apropiate cu maximele de absorbție identificate în literatura de specialitate pentru compușii identificați.



Legendă: de sus 1 (oliv) EEP-EtOH 60%; 2 (roșu) EEP- EtOH 70%;
3 (albastru) EEP-EtOH 80%.

Figura 6.3. Spectrele de absorbție a extractelor de propolis.

Tabelul 6.4. Datele cu privire la analiza spectrală ale extractelor etanolice de propolis

Compusul	λ_{\max} , nm	EEP-EtOH 60%		EEP- EtOH 70%		EEP-EtOH 80%	
		λ , nm	Abs	λ , nm	Abs	λ , nm	Abs
Acid (<i>E</i>)- <i>p</i> -cumaric	226	375,00	2,074	376,00	2,125	380,00	1,692
	312-361 [6]	337,00	2,563	355,00	2,291	307,00	2,032
Acid ferulic	218,236,295 [6]	327,00	2,596	347,00	2,323	273,00	2,192
Pinostrobin chalcona	250-380,	322,00	2,619	320,00	2,526	243,00	2,306
	340 max [7]	317,00	2,632	313,00	2,542		
		307,00	2,668	308,00	2,531		
Pinocembrin	290 [8]	290,00	2,770	298,00	2,541		
9-(<i>Z</i>)-Retinal	380 nm	278,00	2,789	285,00	2,707		
		271,00	2,758	275,00	2,701		
Tectocrizin	-	271,00	2,758	275,00	2,701		
Naringenin	283 nm [9]	267,00	2,825	271,00	2,705		
		256,00	2,991	242,00	2,904		
Crizin	305, 265 [10]	251,00	3,129	237,00	2,902		

Determinarea mecanismelor de transformare catalitică și fotocatalitică eterogenă a acidului galic în procesul de oxidare avansată

Rezultatele cercetărilor experimentale realizate în perioada evaluată relevă că oxidarea acidului galic din soluții apoase se realizează eficient prin aplicarea reactivului Fenton, în condiții optime prestabilite experimental. În baza rezultatelor, se propune un potențial mecanism de transformare a acidului galic cu reactivul Fenton.

La interacțiunea reactivului Fenton cu acidul galic se formează specii reactive ($\bullet\text{OH}$), care implică în mod obișnuit eliminarea atomilor de hidrogen din grupările hidroxil fenolice, ducând la formarea de radicali intermediari. Reacțiile ulterioare, cum ar fi scindarea inelului benzenic, au ca rezultat fragmentarea moleculei de acid galic în compuși mai mici și mai ușor degradabili.

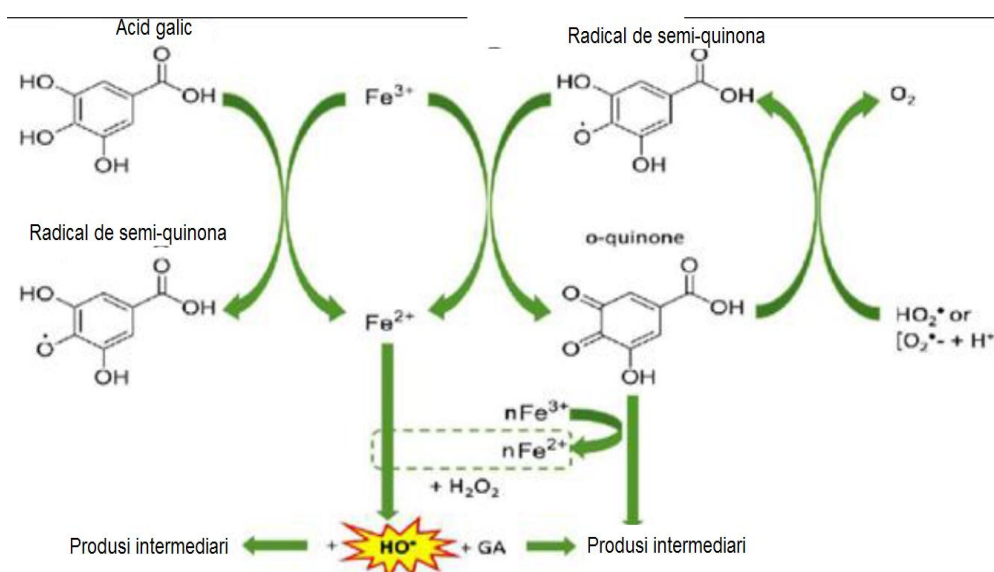


Figura 6.4. Mecanism ipotetic de transformare a acidului galic cu reactivul Fenton

Acidul galic conține mai multe grupări hidroxil, care pot suferi reacții de oxidare în anumite condiții. Acest lucru poate duce la formarea de acizi dihidroxibenzoici și acizi trihidroxibenzoici. Datorită efectelor electronice ale grupărilor $-\text{COOH}$ și $-\text{OH}$, atacul $\bullet\text{OH}$ asupra acidului 2,4-dihidroxibenzoic (2,4-DHBA) poate avea loc în principal în pozițiile C (3) și C (5). Carbonul C (3) este în poziția orto, astfel atacul radicalului $\bullet\text{OH}$ pe această poziție ar fi cel mai favorizat. Orto- sau para dihidroxibenzenul pot reduce ionii Fe^{3+} și pot fi oxidați până la chinone prin două etape de transfer de un electron cu producerea de radicali semichinonici ca intermediari.

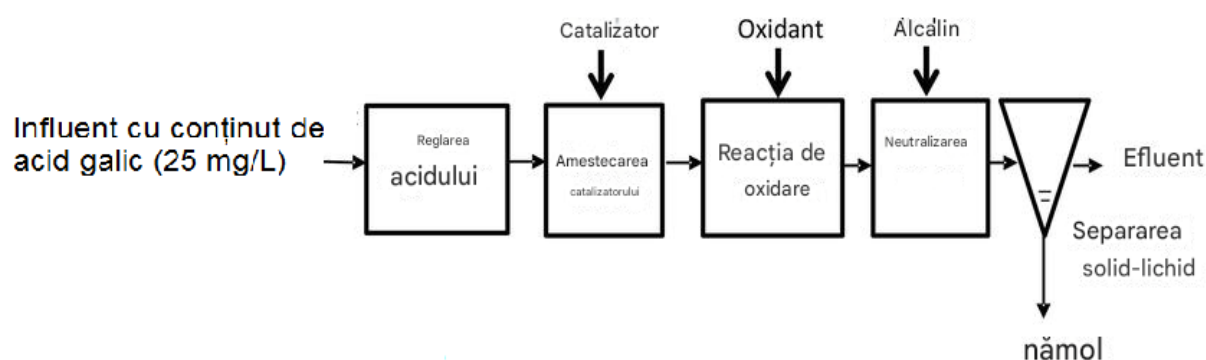
În cadrul procesului avansat de oxidare fotocatalitică eterogenă (AG/TiO₂, AG/TiO₂/H₂O₂) mecanismul ce se propune la fel include formarea radicalilor OH.

Fotocataliza cu catalizatorul TiO₂ se bazează pe două elemente fundamentale: o suprafață catalitică sensibilă la lumină și o sursă de fotoni, care poate proveni din iradierea vizibilă sau ultravioletă. Dioxidul de titan se caracterizează prin prezența unei benzi de valență și a unei benzi de conducere, care sunt separate printr-o regiune cunoscută sub numele de band gap. Mecanismul de degradare fotocatalitică include următoarele etape: activarea fotocatalizatorului, generarea de protoni sau electroni, formarea de radicali OH și degradarea poluanților cu formarea CO₂ și apă.

În baza rezultatelor obținute, prin comparație, s-a identificat că oxidarea acidului galic cu reactivul Fenton are o eficiență de degradare/mineralizare mai înaltă, cu următorii parametri cinetici: constanta medie a vitezei (k_{avg}) este $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, viteza medie de reacție ($\Delta c / \Delta t_{\text{avg}}$) este $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ms}^{-1}$ și timp de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) de 118 s.

Reacția dintre acidul galic și reactivul Fenton într-un mediu acid are ca rezultat oxidarea acidului galic prin generarea de radicali hidroxil. Aceasta duce la formarea diversilor intermediari și produși finali de oxidare, în funcție de condițiile specifice de reacție. Procesul implică mai multe etape, inclusiv atacul inițial al radicalilor hidroxil, formarea de chinone și degradarea ulterioară la compuși mai simpli. Natura produșilor finali de oxidare depinde de condițiile de reacție, dar pot include compuși aromatici mai simpli, acizi organici sau chiar mineralizare completă până la dioxid de carbon și apă.

Prin urmare, se poate propune o schemă de laborator pentru epurare a efluenților sintetici cu conținut de acid galic cu concentrația de 25 mg/L prin oxidare/mineralizare catalitică omogenă cu reactivul Fenton.



Schema 6.1. Tratarea apelor reziduale cu conținut de acid galic

Etapa 6 studiul proceselor de cataliză a fermentării biomasei și efectului sinergic a acțiunii antioxidanților și epurare a apelor reziduale ce conțin compuși nebiodegradabili

Au fost examinate substanțele biologice active cu potențial de aplicare pentru accelerarea fermentării biomasei din deșeuri sectorului agro-industrial, inclusiv din clasa acizilor organici, alcaloizilor, glicozilor, prezenți în materii prime vegetale autohtone.

În prezent, vitamina B₁₂ este obținută exclusiv prin mijloace bio-sintetice în industrie, pentru ce se folosesc în principal trei tulpini de bacterii: *Pseudomonas denitrificans*, reprezentanți ai genului Propioni-bacterium și bacterii metanogene (cultură mixtă). Aditivii nutritivi îmbogății cu vitamina B₁₂ introduși în furajele animalelor sunt factori importanți de productivitate în creșterea bovinelor și păsărilor. Procedurile de obținere a suplimentelor nutritive vitaminice proteice cu concentrat furajer de vitamina B₁₂ din vinașă post-alcoolică se bazează pe fermentația metanogenă a vinasei, cu evaporarea și uscarea ulterioară a produsului. Pentru a crește cantitatea de vitamine din produs, anterior a fost propusă o introducere suplimentară în mediul de fermentație anaerobă a diversilor aditivi de substanțe intermediare necesare biosintezei cobalaminei: metanol, uree, drojdii, etc. În cercetările noastre am utilizat compușii complecși de Co. Scopul cercetării noastre a fost obținerea simultană, în urma fermentației anaerobe a vinasei, a două produse valoroase, medicinale (vitamina B₁₂) și energetice (biogaz cu conținut de metan), utilizând abordările tehnologice mai eficiente.

Cu ajutorul reactorului biochimic integrat s-au determinat condițiile pentru intensificarea digestiei anaerobe a boabelor post-distilerie și producerea nămolului care conține vitamina B₁₂. În mediul de digestie au fost introduși micro-aditivi - amarant, complex Co tartric-amoniu și ferocianură de potasiu în următoarele cantități, mg/l:

Extract de amarant 30-50

Complex co tartric-amoniu 50-60

Ferocianura de potasiu 40-50.

Procesul s-a desfășurat în condiții de digestie mezofilă, cu introducerea suplimentară de amestec gazos, care conține dioxid de carbon (CO₂), format în etapa de digestie acetogenă, și hidrogen electrolitic (H₂) în raport de volum 1=(3,5-4,5). Aceasta a ridicat cantitatea biogazului format (Fig.1).

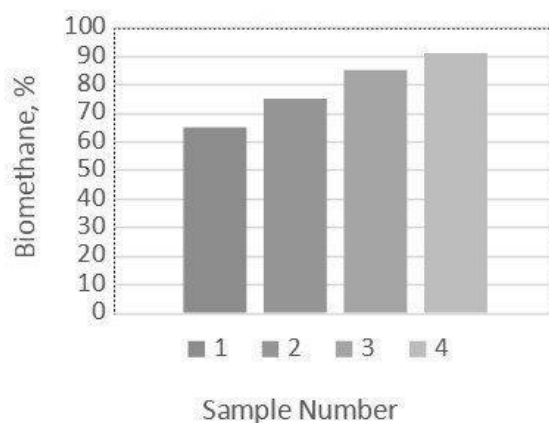


Figura 1. Conținutul de biometan în biogaz în funcție de raportul CO₂/H₂ în amestec: 1 – control; 2 – 1:1; 3 – 1:3; 4 – 1:6. Condiții: Cantitatea de amestec gazos introdus în raport cu volumul lichidului tratat anaerob a fost de 0,5:1

Din datele obținute, timpul de fermentație anaerobă în condițiile propuse a fost de două ori mai scurt. În plus, vitamina B₁₂ din concentratul de proteină-vitamina furajeră a fost cu două ordine de mărime mai mare decât cea din testul de control (Tab.1).

Tabelul 1. Producția biochimică de vitamina B₁₂ și metan folosind atât semințe de amarant, cât și complexul de co tartric-amoniac

Nr.	Parametrii procesului	Condiții experimentale	
		Condițiile propuse	Control

1.	Timpul procesului biochimic, h	6	12
2.	CCO ₅ , mgO ₂ /l	725	975
3.	CBO ₅ , mgO ₂ /l	424	539
4.	Cantitatea specifică a biogazului emis, m ³ /1 kg CBO	0.68	0.49
5.	Conținutul de CO ₂ în biogaz, vol. %	3.8	34.5
6.	Cantitatea vitaminei B ₁₂ în concentratul vitamin-proteic, mg B ₁₂ /kg	784	27

Acesta este rezultatul acțiunii extractului roșu de amarant ca aditiv stimulator, precum și al îmbogățirii mediului tratat cu compuși complecși de potasiu și cobalt. Acești compuși au fost folosiți pentru alimentația bacteriilor care produc B₁₂. Acest lucru a fost confirmat de valorile reduse ale COD și BOD₅ și randamentul mai mare de metan în comparație cu testul martor. Consumul de energie a scăzut de 3,2 ori, în timp ce timpul total de tratament, inclusiv timpul de evaporare la temperatură înaltă, a scăzut de aproape cinci ori.

Pentru efectuarea extracției prin sorbție a vitaminei B₁₂ s-a folosit diatomit natural, care conține, %: oxid de siliciu (SiO₂) - 82 ÷ 86; oxid de aluminiu (Al₂O₃) - 3,0 ÷ 6,0; oxid de fier (Fe₂O₃) - 1,05 ÷ 1,9; oxid de titan (TiO₂) - 0,18 ÷ 0,32; oxid de calciu (CaO) - 1,8 ÷ 2,48; oxid de magneziu (MgO) - 0,6 ÷ 0,92.

Investigarea specificului proceselor și a aplicațiilor tehnologiilor bazate pe descărcarea barieră dielectrică (DBD)

A fost investigat specificul proceselor și a aplicațiilor tehnologiilor bazate pe descărcarea barieră dielectrică (DBD) și formarea rezultată a plasmă reci. Tehnologiile cu plasmă rece acoperă domeniul precum electronica și materialele polimerice, industria alimentară, utilizarea biomedicală și chiar tratarea apelor uzate și producția de peroxid de hidrogen. Plasma rece s-a dovedit a fi eficientă pentru inactivarea diversilor agenți patogeni și a organismelor de alterare, fără a afecta negativ calitatea diferitelor produse, inclusiv a produselor alimentare. Tratarea cu plasmă rece a sistemelor apoase poluate permite descompunerea pesticidelor, decolorarea coloranților și dezinfectia generală.

Au fost studiate rezultatele lucrărilor experimentale efectuate recent la mai multe universități, centre de cercetare și companii din întreaga lume, care demonstrează că plasma poate fi utilizată într-o varietate de aplicații medicale. Deoarece plasmă de temperatură joasă pot fi generate sub presiunea atmosferică normală și temperaturi sub 37°C, a fost deschisă o nouă frontieră de aplicații, inclusiv pentru domeniile biomedicale. Ne dăm seama că mecanismele de interacțiune a plasmă cu sisteme naturale complexe, în special cu țesuturile vii, nu trebuie să fie foarte simple, din cauza complexității plasmă însăși și obiectelor tratate. Deci, descoperirea mecanismului unificat este un proces în discuție.

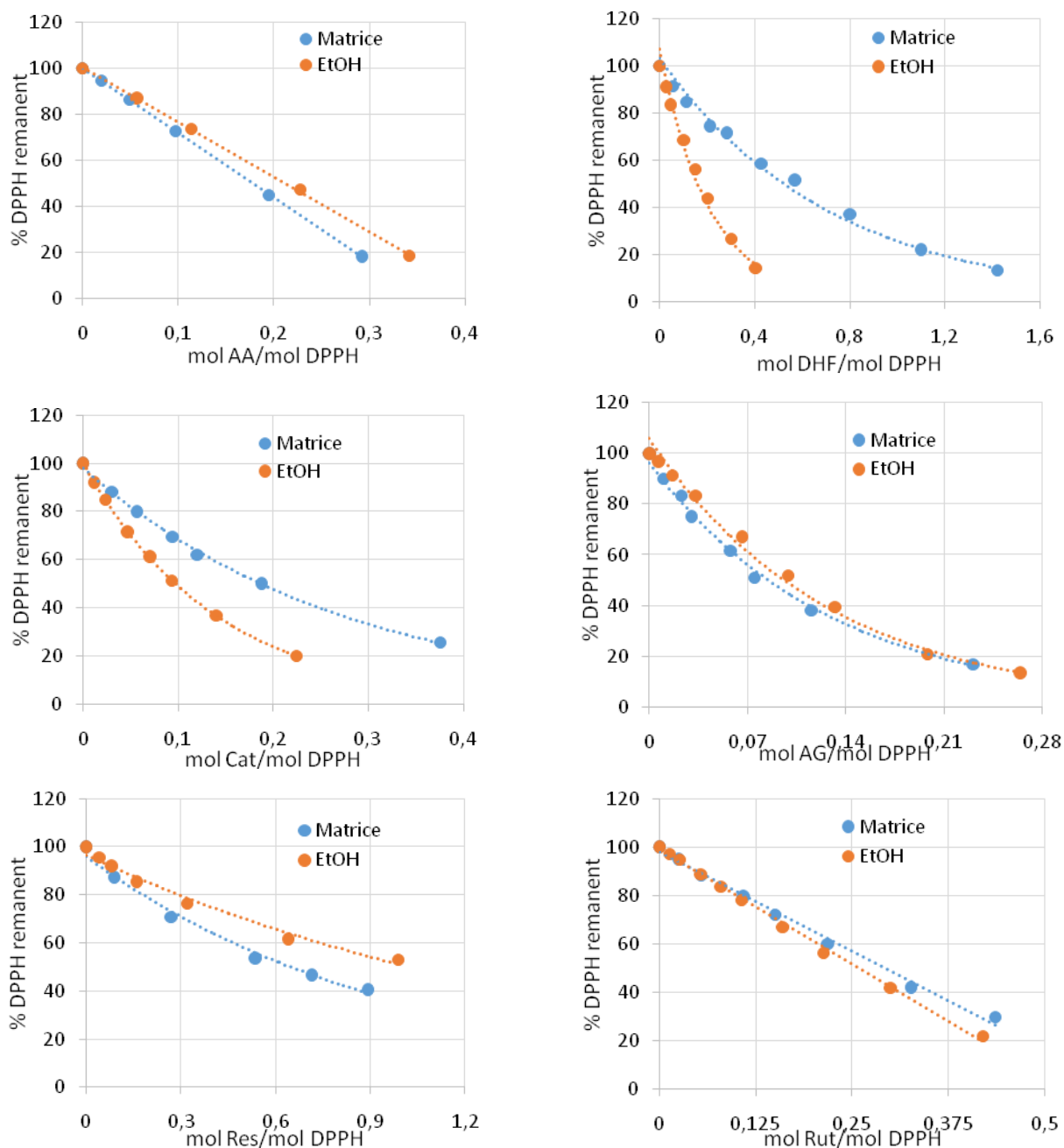
Determinarea și comparația activității antioxidante a unor compuși din struguri în etanol și în matricea de vin

Compușii fenolici și alți reducători din struguri manifestă activitate antioxidantă sporită în reacția cu diverși radicalii liberi. Studiile anterior efectuate asupra acizilor naturali cu activitate antioxidantă – acidul ascorbic (AA) și dihidroxifumaric (DHF), au demonstrat că acești compuși manifestă activitate diferită în dependență de mediul de reacție. Spre exemplu, în matricea de vin viteza de reacție este de 10 ori (în cazul DHF) și de 2 ori (în cazul AA) mai mare decât în etanol (EtOH). Alte studii publicate recent demonstrează influența de la moderată la semnificativă a acizilor organici tartric sau citric asupra activității antioxidante a compușilor naturali din struguri.

Având ca reper rezultatele date, a fost determinată și comparată activitatea antioxidantă a unor compuși din struguri – acidul ascorbic (AA), acidul dihidroxifumaric (DHF), catechina (Cat), acidul galic (AG), quercetina (Que), rutina (Rut), resveratrol (Res) și acidul cumaric (Cum), în etanol și în matricea de vin, ce reprezintă o soluție hidro-alcoolică cu o concentrație de 5 g/L acid tartric și pH-ul de 3.2. Radicalul liber utilizat este DPPH*.

Conform Figurii 1, activitatea antioxidantă a compușilor analizați diferă în etanol și matricea de vin. Cele mai semnificative variații se observă în cazul AA, DHF, Cat și Res, a căror curbe diferă în dependență de solvent. În cazul compușilor AG, Rut și Que, nu se observă schimbări atât de considerabile.

Același lucru îl demonstrează și datele din Tabelul 1, care conține valorile concentrației eficiente (EC_{50}) a compușilor analizați în etanol și în matricea simulată de vin.



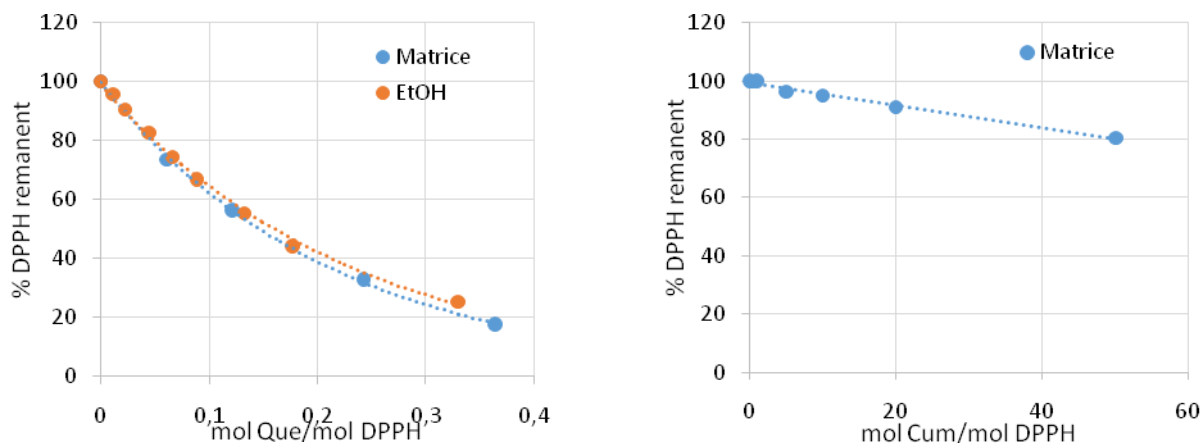
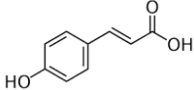


Figura 1. Dependența % DPPH remanent de raportul molar antioxidant/DPPH^{*} în etanol și matricea de vin pentru compușii: AA, DHF, Cat, AG, Res, Rut, Que și Cum.

Tabelul 1. Concentrațiile eficiente pentru compușii analizați determinate în etanol și în matricea de vin

Denumire compus	Structura	EC ₅₀ în EtOH		EC ₅₀ în matricea de vin	
		EC ₅₀	R ²	EC ₅₀	R ²
Acid ascorbic (AA)		0.24	0.9996	0.18	0.9999
Acid dihidroxifumaric (DHF)		0.18	0.9918	0.52	0.9926
Catechină (Cat)		0.18	0.9999	0.19	0.9985
Acid galic (AG)		0.06	0.9925	0.09	0.9953
Quercetină (Que)		0.15	0.9981	0.15	0.9992
Rutină (Rut)		0.26	0.9971	0.29	0.9931
Resveratrol (Res)		1.02	0.9843	0.52	0.9897

Acid cumaric (Cum)		-		126.50	0.9869
-----------------------	---	---	--	--------	--------

4. Rezultatele obținute

Etapa 1. Au fost obținute 12 probe de compozite carbonice prin procedeu hidrotermal. Șase mostre au fost impregnate cu săruri de fier, cobalt, nichel, cupru, mangan și supuse activării în strat fluidizat. Au fost obținute 6 probe de compozite prin activare în strat fluidizat. Pentru toate probele activate a fost testată stabilitatea reținerii ionilor de metale și efectuate studii catalitice prin măsurarea cineticii de descompunere a peroxidului de hidrogen. Au fost efectuate calculele cinetice pentru toate probele studiate. Au fost efectuate oxidări a pectinei de măr cu persulfat de amoniu în diferite condiții, efectuate titrări acido-bazice pentru determinarea conținutului de grupări acide și măsurate izotermele de adsorbție a ionilor de cupru și plumb.

Cele mai bune compozite obținute în strat fluidizat din punct de vedere al adsorbției sunt cele impregnate cu $MnCl_2$ și activate la temperaturi de circa $1000^{\circ}C$. Valoarea adsorbției benzenului și a coloranților organici este ridicată în comparație cu alte mostre de compozit. Compozitele din coji de nuci oferă un raport cost-eficiență ridicat pentru aplicații de tratare a apei și de remediere a mediului. Procesul de impregnare, activare, sporire a randamentului și a suprafeței specifice a materialelor catalitice poate fi optimizat prin ajustarea concentrației reactivilor chimici, a temperaturii și a timpului de activare.

Au fost încheiate acorduri de colaborare științifico practică cu primăriile din com. Slobozia-Dușca, r-nul Criuleni, din comuna Cioara, r-nul Hâncești și cu S.A. Apă - Canal din or. Hâncești. Scopul acordurilor este stabilirea calității apelor naturale din localitățile menționate și elaborarea tehnologiilor de potabilizare a apelor dacă calitatea lor nu corespund standardelor naționale de calitate. Rezultatele analizelor chimice a mostrelor de apă din sursele de alimentare a populației din localitățile supuse studiului au scos în evidență faptul că în marea sa majoritate apelor din zonele geografice studiate nu corespund normelor sanitare în conformitate cu STAS-ul APĂ POTABILĂ. Pentru fântâna arteziană, care aprovizionează grădinița de copii din comuna Slobozia-Dușca a fost elaborată și transmisă primăriei respective tehnologia de potabilizare a acestor ape.

Pentru S.A Apă - Canal Hâncești a fost elaborată și implementată tehnologia de îmbunătățire a calității apei potabile.

Etapa 2. A fost studiată compoziția izotopilor stabili ai apelor de suprafață și subterane pentru a evalua interacțiunea acestora și formarea resurselor de apă în contextul schimbărilor climatice. Scopul principal al studiului a fost analiza interacțiunii acviferelor cu apele de suprafață (râuri și lacuri), utilizând tehnologia izotopilor stabili și modelarea. Atenția a fost concentrată pe acviferele de mică adâncime și fluxul de apă din zona vadoasă.

Compoziția izotopilor stabili a precipitațiilor a fost preluată din baza de date IAEA WISER [Wiser 2.6.8](#), incluzând cinci stații meteo: Bălți, Bravicea, Chișinău, Leova și Cahul. Analiza raportului $\delta H_2/\delta O_{18}$ și fluctuația lunară a izotopilor a fost realizată pentru fiecare stație, iar pentru Chișinău sunt prezentate graficele corespunzătoare. Liniile de Apă Meteorice Locale (LMWL) au fost comparate cu Linia de Apă Meteorică Globală (GMWL), iar rezultatele au arătat o concordanță semnificativă între acestea.

Compoziția izotopică a fost studiată în râurile Prut și Nistru pe patru puncte de monitoring. S-a constatat o variabilitate mai mare a compoziției izotopice în râul Prut comparativ cu râul Nistru, iar diferența în compoziția izotopilor între râuri și ape subterane crește de la nord la sud.

În nord, relația dintre apele de suprafață și subterane este mai bună, iar în sud, compoziția izotopică este mai grea, indicând o relație mai slabă între aceste ape. În perioada de secetă, râurile sunt alimentate din apele subterane.

Relația izotopică pentru apele de suprafață și subterane neacoperite din zona activă de schimb de apă arată un proces similar de evaporare. Concentrațiile izotopilor stabili în apele subterane neacoperite sunt mai grele comparativ cu precipitațiile și apele subterane adânci acoperite cu straturi impermeabile. Apele subterane adânci au relații izotopice apropiate de LMWL și GMWL, ceea ce sugerează că sursa de reîncărcare a acestora provine din precipitații vechi, posibile de sute sau mii de ani.

Etapa 3. Au fost realizate recomandările pentru intensificarea tratamentului biologic la stația de epurare or. Florești prin integrarea în procesul aerob a tehnologiei IFAS (Nămol activ integrat cu peliculă fixă) și s-a propus activarea procesului prin reducerea debitelor în fiecare modul, pentru atenuarea impactului debitelor și concentrațiilor de tip piston.

Au fost realizate recomandările pentru intensificarea tratamentului biologic de eliminare a azotului la stația de epurare or. Cricova prin integrarea procesului tehnologic avansat pe baza de pelicula biologică detașată ce se realizează prin striparea intensă a aerului dintr-un pat fix introdus în sistemul de tratare ca un compartiment de biofiltru scufundat compus din configurații polimerice structurate cu o suprafață dezvoltată.

La stația de epurare or. Căușeni după implementarea instalației și procesului avansat tehnologic bază de peliculă detașată, a fost demonstrat:

1. Faptul că procesele de nitrificare și denitrificare au loc simultan la temperaturile evaluate de-a lungul fluxului tehnologic: influent, influent + nămol activ reciclat din decantorul secundar, fiecare dintre cele trei rezervoare de aerare, blocul de biofiltru, zona de post-aerare și efluent, la o concentrație de oxigen dizolvat de 2.0 mg/L, fiind factor inhibitor pentru denitrificare în nămolul activ suspendat.
2. Procesul dezvoltat de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană se caracterizează prin utilizarea purtătorilor de cocon/granulă de peliculă biologică. Aceasta crește concentrația de biomasă microbială și utilizează o sursă internă de carbon în spațiul cocon/granular, eliminând necesitatea unei surse externe de carbon. Liza și hidroliza microorganismelor din spațiul coconului/granulelor asigură un mediu anaerob, menținând integritatea structurală a coconului/granulelor pentru o perioadă îndelungată. Conform procedurii menționat mai sus, se utilizează sursa de carbon din substratul hidrolizat din interiorul coconului. Dimensiunea coconilor, mai mare de 1 mm, creează un mediu anaerob favorabil.
3. Instalația de implementare a procesului avansat tehnologic include un bloc de biofiltru și un sistem separat de decapare a peliculei biologice, utilizat pentru obținerea peliculei biologice, și o zonă de post-aerare cu turbulență lentă pentru a favoriza formarea coconilor conglomerate/granulelor de microorganisme.
2. Nitrificarea atinge o eficiență foarte înaltă, de până la 99.3%. Simultan, denitrificarea variază de la 19.9% la 91.1%, prezentând o corelație fundamentală cu temperaturile apei uzate tratate. Prezența conglomerate/granulelor microbiene în nămolul activ în fluxul tehnologic inițiază și intensifică procesul de denitrificare în condiții de aerare continuă, datorită funcționării filmului biologic din agregate/granule.

Procesul de denitrificare se observă pe baza consumului de carbon disponibil din CCO_{Cr} în primul compartiment de aerare, precum și a consumului de substrat din interiorul conglomerate/granulelor microbiene formate prin liză bacteriană în zona interfloculară anaerobă.

Acest proces este mai pronunțat în compartimentele cu lipsă de sursă de carbon în apele uzate (CCO_{Cr}), în special la temperaturi de 17.6°C și 20.4°C.

Prezența ionilor competitivi influențează semnificativ procesul de precipitare a struvitului. Pe lângă struvit, alte faze solide se pot precipita sub formă de fosfat de calciu, fosfat de magneziu și carbonați. Newberit ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) și bobierrit ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) sunt compuși primari de fosfat de magneziu care se pot precipita, dar formarea lor depinde în mare măsură de condițiile de operare. Newberit necesită un raport mare Mg^{2+}/P și un pH relativ scăzut (mai puțin de 6) pentru a se precipita semnificativ în comparație cu struvitul. Pe de altă parte, precipitarea bobierritului este lentă și poate dura câteva zile pentru a forma un precipitat. Rezultatele obținute au arătat că eficiența de îndepărtare/recuperare a P crește odată cu creșterea pH-ului și că recuperarea P poate fi realizată la $\text{pH} = 9.5$. Cu toate acestea, precipitatul obținut la valori ridicate ale pH-ului a fost puternic afectat de prezența fosfatului de calciu amorf (ACP) și a calcitului, amestecate cu struvit, scăzând valoarea lui comercială. Pentru a obține cantități semnificative de struvit, adăugarea considerabilă a ambelor Mg^{2+} și NH_4^+ în sistem ar fi necesară, micșorând potențialul pentru sustenabilitatea economică a procesului. În orice caz, la $\text{pH} < 9$, s-au obținut precipitate bogate în ACP, care ar putea fi o alternativă potrivită la compușii puri de struvit utilizați în calitate de îngrășământ. Utilizarea $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ ca reactiv ieftin de ajustare a pH-ului s-a dovedit a nu fi favorabil precipitării struvitului. Cu toate acestea, s-au format precipitate bogate în ACP la $\text{pH} = 8.5$. Datorită conținutului său ridicat de fosfat, ACP ar putea fi utilizat în industria îngrășămintelor ca alternativă la struvitul pur.

Analiza noastră a indicat că pH-ul optim pentru precipitarea struvitului este în intervalul 9.0 – 9.5 și pentru valorile pH-ului care depășesc 9.5, probabilitatea de precipitare a struvitului în comparație cu alte săruri a fost redusă considerabil. Pe baza calculelor noastre, se pare că adăugarea de Mg într-un raport molar mai mic în comparație cu P nu induce precipitarea struvitului. Cu toate acestea, poate duce la formarea altor faze solide, care conțin ioni de magneziu și fosfați.

În concluzie, constatările experimentale s-au aliniat îndeaproape cu predicțiile modelului privind eficiența recuperării amoniului, formarea de cristale de struvit și doza alcalină necesară. Rezultatele obținute ale modelării termodinamice au elucidat mecanismele de cristalizare a struvitului asociate cu reacțiile de precipitare și condițiile predominante.

Etapa 4: S-au optimizat structurile geometrice ale moleculei de L-carnitină în formele sale neutră și cationică folosind metoda SCF-HF/6-311*+. S-a demonstrat că activitatea antioxidantă a acizilor alimentari studiați contribuie la formarea diverselor forme redox, cu anionii/radicalii formați din grupele hidroxil având energii mai joase decât cei formați din grupele carboxil. Formarea speciilor redox are loc prin cedarea unui proton sau radical de hidrogen. S-a confirmat că grupele hidroxilice pot stabiliza radicalii liberi, prevenind astfel reacțiile dăunătoare. S-au identificat trei mecanisme de acțiune antioxidantă: HAT, SET-PT și SPLET, iar pentru acidul dihidroxifumaric cu radicalii $\text{HOO}\cdot$ și $\text{HO}\cdot$, mecanismul SPLET este cel mai probabil.

Etapa 5: S-au determinat mecanismele de fotoliză a vitaminei B12 în apele naturale, evidențiindu-se că fotoliza directă nu reduce concentrația vitaminei, ci favorizează tranziția către o formă mai stabilă – hidroxocobalamina. S-a concluzionat că fotoliza în prezența peroxidului de hidrogen nu este semnificativă, iar procesul de fotoliză indusă are loc doar la concentrații de vitamina B12 foarte scăzute. De asemenea, s-a investigat poluarea cu vitamina B6 în sistemele acvatice, demonstrându-se că aceasta nu poate fi diminuată semnificativ în condițiile de autopurificare scăzută a apelor poluate.

Etapa 6: S-au identificat procesele de obținere a vitaminei B12 în sistemele metanogene, unde combinarea tehnologiilor a accelerat producția de cobalamină. S-a demonstrat că tehnologia DBD are potențial, dar necesită studii suplimentare pentru aplicabilitate mai largă. S-au explorat și mecanismele de tratament ale apelor cu peroxid de hidrogen utilizând DBD, stabilindu-se că chimia computațională poate ajuta la înțelegerea acestor procese. În ceea ce privește activitatea antioxidantă a compușilor din struguri, s-a constatat că mediul de reacție influențează semnificativ comportamentul acestora, cu compuși având activitate antioxidantă diferită în etanol față de matricea de vin.

5. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute

Etapa 1. Rezultatele științifice obținute dezvoltă în plan fundamental și aplicativ atât la nivel național cât și internațional rolul compozitelor carbonice în calitate de catalizatori carbonici de oxidare catalitică a poluanților organici și anorganici în procesele de potabilizare și tratare a apelor naturale și managerate. Scoaterea în evidență a calității apelor naturale din diferite zone geografice ale Republicii Moldova și distribuirea rezultatelor locuitorilor în localităților supuse cercetărilor contribuie la diminuarea impactului negativ a apelor de proastă calitate asupra sănătății populației.

Etapa 2. Rezultatele obținute au un impact important pentru managementul integral al resurselor acvatice. Utilizarea metodelor contemporane de evaluare a rezervelor acvatice este necesar pentru elaborarea planurilor de gestionare a districtelor hidrografice. Două districtele hidrografice din Republica Moldova au caracter transfrontalier și este importantă integrarea datelor obținute în gestionarea resurselor acvatice la nivel internațional. În anul de raportare datele obținute au fost utilizate pentru elaborarea "Planului de Gestionare a Districtului Bazinului Hidrografic Nistru", Ciclul II (2024-2029), Capitol Apele Subterane <https://cancelaria.gov.md/ro/content/cu-privire-la-aprobarea-planului-de-gestionare-districtului-bazinului-hidrografic-nistru>.

Etapa 3. La stația de epurare din orașul Căușeni, gestionată de Întreprinderea Municipală "Apă-Canal" Căușeni, a fost implementată, în premieră, o tehnologie inovativă de epurare biologică a apelor uzate menajere. Procesul și instalația, bazate pe nitrificare și denitrificare simultană, au fost dezvoltate de grupul de cercetători din cadrul Laboratorului „Metode Fizico-Chimice de Cercetare și Analiză” al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova. Această modernizare aduce un impact semnificativ asupra protecției mediului, reducând poluarea și îmbunătățind calitatea resurselor de apă din regiune.

Etapa 4. Cercetări teoretice oferă o înțelegere aprofundată a modului în care acizii alimentari precum: ascorbic, protocatecuic, gentizic, galic, cafeic, ferulic precum își exercită proprietățile antioxidante și prin care mecanisme acestea pot stabiliza radicalii liberi. Aceste cercetări teoretice cu aplicarea abordărilor cuantă-chimice permite descoperirea mecanismelor și a structurilor importante care ulterior pot fi confirmate prin mod experimental și pot găsi aplicații în sectorul producerii alimentelor, medicamentelor, preparatelor cosmetice, adaosurilor alimentare și tehnice și alte domenii.

Etapa 5. Cercetările în domeniul stării apelor naturale cu relevarea mecanismelor autopurificării, comportării poluanților în ape și formării calității resurselor de apă au semnificație mare pentru menținerea surselor de apă potabilă în țara și în regiune.

Etapa 6. Studiile efectuate în domeniul obținerii vitaminei B₁₂ din deșeurile din sectorul agro-alimentar au importanța practică semnificativă, deoarece au conformat că combinația unor abordări tehnologice inovaționale, precum utilizarea fito-catalizatorilor în procesele biochimice

de digestie a biomasei deșeurilor organice, introducerea compușilor coordonativi a Co, precum și introducerea amestecului gazelor CO₂ și H₂ în mediul de reacție în proporție 1:(2-4) provoacă accelerarea formării vitaminei B₁₂ în faza solidă după procesul de digestie anaerobă, iar tratarea acestei faze cu diatomită naturală permite extracția efectivă a vitaminei B₁₂ în forma asimilabilă pentru animalele în sector zootehnic. O altă direcție - investigațiile proceselor fizico-chimice cu aplicarea DBD (double dielectric discharge) au arătat perspectivele importante pentru cercetările următoare în această direcție, în special, pentru efectuarea proceselor de oxido-reducere în condiții efective, cu obținerea produselor de valoare adăugată, precum și pentru tratarea apelor, în procese biochimice, depoluarea sistemelor apoase și alte domenii semnificative. Totodată, cercetările activității antioxidante a unor compuși din struguri în etanol și în matricea de vin au arătat că mediul de reacție joacă rolul crucial în aceste procese, modificând esențial activitate antioxidantă a substanțelor naturale.

Așadar, procesele studiate au importanța atât teoretică cât și practică și au perspectivele bune de aplicare în sectorul agro-alimentar din Republica Moldova.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în subprogram în formă de publicații

2. Capitole în monografiile naționale/internaționale	1
4. Articole în reviste științifice	
4.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea IF)	4
4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute	3
4.3 în reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei	2
6. Articole în lucrările conferințelor științifice	
6.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)	7
6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale din Republica Moldova	4
6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională din R. Moldova	19
6.5. materiale la saloane de invenție	2
7. Teze ale conferințelor științifice	
7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)	30
7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale din Republica Moldova	7
7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională din R. Moldova	5
8. Alte lucrări științifice (recomandate spre editare de o instituție acreditată în domeniu)	1
8.1.cărți (cu caracter informativ)	
9. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală	1
9.2. eliberate de Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală	
10. Lucrări științifico-metodice și didactice	
- ghid informativ	1
- acte normative	1
Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în subprogram în mass-media:	
Emisiuni radio/TV de popularizare a științei	2
Articole de popularizare a științei	13

7. Diseminarea rezultatelor obținute în subprogram în formă de prezentări la foruri științifice (comunicări, postere – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor)

Bogdevici O. Tehnici moderne bazate pe tehnologiile izotopice pentru investigarea apelor subterane. Workshop tematic „Monitorizarea apelor subterane și evaluarea gradului de poluare cu poluanți naturali și antropici” Asociația Română de Mediu 15 iulie, 2024. <https://www.asrm.ro/evenimente/httpsus02webzoomusj86149458375/> (comunicare orală)

Culighin E. Seminar Applying the Polluter-Pays Principle to environmental compliance assurance in the Eastern Partnership, 11.03.2024 online. (participare în panel de discuții)

Culighin E. Dialogul național privind politica în domeniul gestionării integrate a resurselor de apă, Chișinău, Moldova, 20-21.03.2024. (participare în panel de discuții)

Culighin E. Forumul Multi-Actor din Moldova organizat în cadrul proiectului H2020 „Dezvoltarea unui sprijin optim și deschis pentru cercetare” pentru Marea Neagră, Chisinau, Moldova. (comunicare orală)

Povar Igor, dr. hab.; 22th International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian Region” - Problems of protection and rational exploitation, May

- 23-24, 2024, Lviv, Ucraina; „Thermodynamic Analysis of Phosphorus and Nitrogen Removal and Recovery by Struvite Precipitation from Wastewater”. (Poster)
- Povar Igor, dr. hab.; *Ukrainian conference with international participation "CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE"*, 29-30 May, 2024, Kyiv, Ukraine; „Original Formulation of Mass Balance Equations within the Residual Concentration Method for Heterogeneous Multicomponent Systems”. (Poster)
- Povar Igor, dr. hab.; *Conferința științifică națională cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a), 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova;* „Termodinamica procesului de precipitare – dizolvare a struvitului”. (Comunicare orală)
- Povar Igor, dr. hab.; *Conferința științifică națională cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a), 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova;* „Modelarea termodinamică a condițiilor optime pentru îndepărtarea și recuperarea nutrienților din apele uzate prin precipitarea struvitului”. (Comunicare orală)
- Povar Igor, dr. hab.; *International Symposium "The Environment and the Industry"*, SIMI 2024, September 19-20, Constanta, Romania; „An original thermodynamic assessment of wastewater composition in tannery operations”. (Comunicare orală)
- Povar Igor, dr. hab.; *2nd International Joint Conference „BLUE GROWTH: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES FOR THE BLACK SEA”*, 23-25th October, 2024, Constanta, Romania; „Thermodynamic Analysis of Buffering Capacity in Soil Systems: Impact on Environmental Stress Adaptation”. (Comunicare orală)
- Povar Igor, dr. hab.; *2nd International Joint Conference „BLUE GROWTH: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES FOR THE BLACK SEA”*, 23-25th October, 2024, Constanta, Romania; „ Synergistic chemical interactions of contaminant mixtures in oceanic waters”. (Poster)
- Povar Igor, dr. hab.; *8th International Electronic Conference on Water Sciences*, 14–16 October 2024, MDPI: Basel, Switzerland; „ Thermodynamic analysis and prediction of chemical synergy in complex aqueous chemical processes” (Poster)
- Spătaru Petru, dr.; *Ukrainian conference with international participation "CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE"*, 29-30 May, 2024, Kyiv, Ukraine; „Active surface agent of rainwater, ammonium” (Comunicare orală)
- Spătaru Petru, dr.; *Conferința științifică națională cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a), 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova;* „Ionul de amoniu ca agent de inițiere a proceselor redox în modelele de laborator cu ape de suprafață”. (Comunicare orală)
- Șepeli Diana, dr.; *International Symposium „The Environment and the Industry”*, SIMI 2024, September 19-20, Constanta, Romania; „ Determination of the content of humic substances in the natural waters of the Republic of Moldova”. (Comunicare orală)
- Vișnevschi Alexandru; *Conferința științifico-practică internațională „INSTRUIRE PRIN CERCETARE PENTRU O SOCIETATE PROSPERĂ”* Ediția a-XI-a, Universitatea Pedagogică ”Ion Creangă”, 16-17 martie, 2024, Chișinău, republica Moldova; ”Optimizarea schemelor tehnologice de pre-tratare chimică pentru eliminarea substanțelor flotante din apele uzate în industria alimentară”. (Comunicare orală)

Vişnevschi Alexandru; *Ukrainian conference with international participation "CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE"*, 29-30 May, 2024, Kyiv, Ukraine; „Advanced Approach for Optimal Activated Sludge Management in Wastewater Treatment Systems” (Poster)

Vişnevschi Alexandru; *16th Edition of EUROINVENT European Exhibition of Creativity and Innovation*, June 6 – 8, 2024, Iasi, Romania; „ Advanced approach to effective activated sludge management in wastewater treatment systems” (Medalie de bronz)

Vişnevschi Alexandru; *Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian VUIA 2024”*. Ediția a X-a, 13-15 iunie, 2024, Timișoara, România; „ Îmbunătățirea eficienței epurării apelor uzate în industriile de prelucrare a cărnii și a laptelui” (Medalie de aur)

Vişnevschi Alexandru; *International Symposium „The Environment and the Industry”*, SIMI 2024, September 19-20, Constanta, Romania; „Original procedures of concentration of organic sediments with reduction of total nitrogen in WWTP”. (Comunicare orală)

8. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în subprogram în mass-media

➤ Emisiuni radio/TV de popularizare a științei

- Duca Gheorghe / ”Portret obiectiv”, TVR Moldova, sâmbătă, 6 iulie, ora 17:00 cu participarea acad. prof. Gheorghe Duca. Emisiunea a fost redifuzata pe 7 iulie, 13:00 și miercuri la ora 10:00 dimineața.”
- Lupașcu Tudor / *TVR Moldova, Emisiunea: Telematinal*, 12 aprilie 2024 / Rezultate științifice obținute în cadrul proiectelor de cercetare naționale și internaționale.

➤ Articole de popularizare a științei

- Lupașcu Tudor / *Literatura și Arta* nr. 21 (4106) din 23 mai 2024 / În goană după lumină.
- Lupașcu Tudor / *Literatura și Arta* nr. 50 (4135) din 12 decembrie 2024 / Pilastrul științei și al educației.
- Duca Gheorghe / Ziarul AVA, 06.06.2014 / Ziaua Mediului Ambient. https://ava.md/ru/stati/analitika_i_kommentarii/ziaua_mediului_ambient/
- Duca Gheorghe / Ziarul AVA, 26.05, 2024 / Felicitare cu ocazia Zilei Chimiei pentru chimiștii din Moldova. https://ava.md/ru/stati/analitika_i_kommentarii/felicitare_cu_ocazia_zilei_chimiei_pentru_chimistii_din_moldova/
- Duca Gheorghe / Reforma Științei în Moldova, o cale împietrită către progres și Integrare Europeană, 19.02.2024. <https://fms.md/reforma-stiintei-moldova-o-cale-impietrita-catre-progres-si-integrare-europeana>
- Duca Gheorghe / Succesul și Provocările Academiei de Științe din Moldova, 16.02.2024. <https://fms.md/succesul-si-provocarile-academiei-de-stiinte-din-moldova>
- Duca Gheorghe / *Literatura și arta*, Nr.23(4108), 06.06.2024 / Între geopolitică și viitorul European.
- Duca Gheorghe / La mulți ani *Literatura și Arta*. In: Revista carea a făcut istorie, Ed. pentru *Literatura și Arta*, Chișinău, 2024. P.258-259. ISBN 978-9975-47-271-5.
- DUCA Gh. / Constantin Tănase Omul Jurnalistul, Prietenul. In: *Îmi las deschisă inima*, Ed.: Chisinau, Pontus, 2024, ISBN 978-9975-72-881-2, P.47-51.
- Duca Gheorghe / Portret Obiectiv: „Învățătorul trebuie să aibă salariu mai mare decât un ministru”. Ziarul AVA. 19.07.2024 19:26 https://ava.md/ru/stati/analitika_i_kommentarii/portret_obiectiv_gheorghe_duca/

- Duca Gheorghe / O serie de întrebări de gândire pentru a stârni interesul și discuția în rândul studenților: Ziarul AVA. 25.09.2024 12:01 https://ava.md/ru/stati/analitika_i_komentarii/acad_gheorghe_duca_a_adresat_o_serie_de_intrebări_de_gandire_pentru_a_starni_interesul_si_discutia_in_randul_studentilor/
- Duca Gheorghe / Astăzi, mai mult ca niciodată, trebuie să ne reafirmăm angajamentul față de limba română, să o protejăm și să o cultivăm. Ziarul TRIBUNA. 31 August 2024 15:02. <https://tribuna.md/2024/08/31/gheorghe-duca-astazi-mai-mult-ca-niciodata-trebuie-sa-ne-reafirmam-angajamentul-fata-de-limba-romana-sa-o-protejam-si-sa-o-cultivam/>
- Duca Gheorghe / Mesaj către Conducerea Republicii Moldova. FMS-Moldova, 29.01.2024. <https://fms.md/mesaj-catre-conducerea-republicii-moldova>

9. Colaborare la nivel național și internațional

Etapa 1. La nivel național au fost realizate colaborări cu S.A. Apă-Canal Hâncești, primăriile din com. Slobozia-Dușca, r-nul Criuleni, com. Cioara, r-nul Hâncești pentru stabilirea calității apelor subterane și din izvoare, date necesare pentru elaborarea tehnologiilor de potabilizare. În vederea implementării rezultatelor științifice obținute în cadrul subprogramului au fost întreprinse colaborări cu SRL „ECOSORBENT”, SRL „Filtru-MD”, S.A. Apă-Canal din mun. Chișinău. Cercetătorii etapei 1.1. au colaborat și cu institutele și universitățile naționale: Institutul de Fizică Aplicată, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu” Universitatea Tehnică din Moldova.

La nivel internațional au fost realizate colaborări cu Institutul EcoInd din București, Universitate Tehnică Gh. Asachi, Iași, Institutul de Chimie Fizică din București, Universitatea A.I. Cuza din Iași, Institutul de Chimie Macromoleculară P. Poni din Iași, Universitatea din Vest, Timișoara, Universitatea Politehnică din București, Universitatea din orașul Alicante, Spania, Institutul Național de Fizica Materialelor din București, Institutul de Cercetare-Dezvoltare al Universității Transilvania din Brașov, România, Uniuniversitatea McGill din Montreal, Canada, Universitatea din Perpignan, Franța etc.

Etapa 2.

- A fost câștigat proiectul în cardul Programului HORIZON EUROPA, Subiect: HORIZON-MISS-2023-OCEAN-01-02, Call: HORIZON-MISS-2023-OCEAN-01 „iNNOvative SEDiment management in the Danube River Basin” iNNOSED finanțat, numărul de proiect 101157360, suma 50,0 mii Euro, perioada de realizare 2024 – 2029;
- A fost semnat un acord de grant cu Clean Climate Air Coalition, ”Moldova - Estimarea și promovarea potențialului de reducere a emisiilor Poluanților Atmosferici cu Viața de Scurta Durată (SLCPs) [23-039-23-001t], suma 40,0 mii dolari SUA, perioada de realizare 2024 – 2025;
- A început proiectul regional de cooperare tehnică AIEA ”Ensuring Water Availability in a Changing Climate” RER7017;
- Am participat la acțiunea COST “WATER ISOTOPES IN THE CRITICAL ZONE” WATSON 2020-2024;
- A fost prezentat un proiect la concurs HORIZON EUROPA, HORIZON-CL6-2024-BIODIV ”Super Integrated System of NBS Management of Lower Danube Lakes”
- A fost creată filiala Asociației Române de Mediu în Republica Moldova. <https://asrm.ro/filiala/Chisinau.html>.
- Stagiul de formare organizat în cadrul Laboratorului de Monitoring al Calității Mediului,

Institutul de Chimie al USM. În perioada 11-22 noiembrie 2024, Laboratorul de Monitoring al Calității Mediului al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova (USM) a găzduit un stagiul de formare destinat cercetătoarei Ms. Kayumova Dilorom, cercetător principal la Institutul Științific de Stat „Centrul pentru Cercetarea Ghețarilor” al Academiei Naționale de Științe din Tadjikistan. Stagiul s-a desfășurat în baza programului științific de vizită cu referința la proiectul de cooperare tehnică "Establishing National Capacity for Glacier and Snow Assessment under Changing Climate Conditions" (TAD7004).

Etapa 3.

- A fost câștigat proiectul înaintat la concursul “CONCURSUL PROIECTELOR VOUCHERE INOVAȚIONALE PENTRU ANII 2024-2025” – „*Departamentul de expertiză și audit tehnologic în epurarea apelor uzate - o premieră în Republica Moldova*” - conducătorul proiectului dr. SPĂTARU Petru. Pentru a remedia situația precară a poluării râurilor, echipa de cercetători din Laboratorul de Metode Fizico-Chimice de Cercetare și Analiză (LMFCCA) al Institutului de Chimie al USM, în colaborare cu echipa de proiectare și punere în exploatare a S.R.L. “METIOLIS”, partener și cofinanțator, a dezvoltat și aplicat soluții inovative, inclusiv crearea unui departament specializat și implementarea unei tehnologii moderne de tratare a apelor uzate.
- La SEB Căușeni, gestionată de Î.M. “Apă-Canal” Căușeni, a fost elaborată și introdusă în premieră pe scară industrială o tehnologie inovativă de epurare biologică bazată pe blocuri de biofilm. Reconstrucția liniei de epurare și implementarea unei tehnologii moderne de epurare biologică a apelor uzate la SEB Căușeni a fost realizată în colaborare cu compania S.R.L. “Izodrom Gaz” conform proiectului S.R.L. “Metiolis”.
- Colaborare științifică cu prof. dr. în șt. ing. Crețescu Igor de la Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, România. Principalele direcții de cercetare adresate profesorului Igor Crețescu sunt: evaluarea impactului mediului, monitorizarea componentelor mediului, managementul mediului și apelor uzate, modelarea mediului, simulare și optimizare, controlul și monitorizarea factorilor de mediu. Această experiență va servi drept bază solidă pentru viitoarele proiecte de cercetare și colaborare în domeniul chimiei și mediului.
- Colaborarea cu Universitatea Politehnică din București, Uniuniversitatea McGill din Montreal, Canada, Universitatea din Perpignan, Franța etc.

Etapa 4. Au fost stabilite și dezvoltate relații de lucru cu grupele de cercetare din Universitatea ”A.I. Cuză”, Iași, România; Institutul de Chimie Organică și Supramoleculară ”C. Nenițescu” al Academiei Române, București, România; Institutul de Chimie Fizică ”I. Murgulescu” al Academiei Române, București, Romania. Toate trei institute au fost vizitate în anul 2024. Societatea chimistilor din Moldova s-a integrat în Societatea chimiștilor din Europa, **EuChemS** (European Chemical Society). Aceasta este o organizație care reprezintă comunitatea chimiștilor din Europa și promovează chimia prin cooperare între societăți membre, facilitarea schimbului de cunoștințe, organizarea de evenimente și inițiative pentru dezvoltarea științei chimiei la nivel european.

Etapa 5. Au fost stabilite și dezvoltate relații de lucru cu grupele de cercetare din Universitatea ”A.I. Cuza”, Iași, România; Universitatea ”Gh. Asachi”, Iași, România.

Etapa 6 Au fost stabilite și dezvoltate relații de lucru cu grupele de cercetare din Universitatea ”A.I. Cuză”, Iași, România; Institutul de Chimie Organică și Supramoleculară ”C. Nenițescu” al Academiei Române, București, România; Institutul de Chimie Fizică ”I. Murgulescu” al Academiei Române, București, Romania. Toate trei institute au fost vizitate în anul 2024.

Au fost examinate documentele organizațiilor europene finanțatoare de cercetări științifice. Așadar, au fost cercetate și identificate posibilitățile de pregătire a propunerilor de proiecte din cadrul programelor de proiecte internaționale (Horizont Europe 2020) și cele bilaterale.

A fost elaborat și depus un proiect bilateral: Codul proiectului: PN-IV-PCB-RO-MD-2024-0284 (p.133 în lista proiectelor eligibile): ”Radiochemically Synthesized Photocatalysts for Efficient and Sustainable Removal of Organic Pollutants from Wastewater”, IC-USM și Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Inginerie Electrică ICPE-CA, București, Romania. Echipa din Moldova: dr. hab. O. Covaliova (coord), dr. L. Romanciuc, prof. Gh. Duca (echipa de lucru).

10. Teze de doctorat/ postdoctorat susținute și confirmate în anul 2024 de membrii echipei subprogramului

Au fost prezentate două teze de doctor în chimie în cadrul ședințelor Seminarului științific de profil:

- CULIGHIN Elena - „*Studiul gradului de poluare a solului și apelor naturale în districtul hidrografic Nistru și utilizarea metodelor adsorbțiunilor de remediere*”, specialitatea 145.01 Chimia ecologică.
- NICOLAU Elena - „*Estimarea riscului de poluare chimică cu substanțe organice persistente în districtul hidrografic Dunăre-Prut și Marea Neagră din regiunea de sud a Republicii Moldova și elaborarea recomandărilor de remediere*”, specialitatea 145.01. Chimia ecologică.

A fost susținută teza de doctorat:

- VICOL CRINA – „*Interacțiuni antioxidante dintre unii compuși fenolici și acizi organici din struguri – contribuție la formarea ecovaleologică a tinerilor specialiști*”, conducător științific: Duca Gheorghe, data susținerii: 04.10.2024.

11. Dificultăți în realizarea subprogramului (financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc.)

Din păcate, pe parcursul anului 2024 au fost mari dificultăți în realizarea obiectivelor etapei 1.1 din cadrul subprogramului comun. Printre cele mai mari dificultăți putem numi problema achizițiilor reactivilor chimici, a veselei chimice și a accesoriilor pentru utilajul științific. Dacă aceste dificultăți în anul 2025 nu se rezolvă, atunci procesul de cercetare și inovare se va bloca. Altă problemă este faptul că cercetătorii științifici sunt antrenați frecvent în examinarea diferitor metodologii, care, până la urmă opiniile noastre, nu se iau în vedere. Este supra-birocratizat managementul științific. Se pierde mult timp în naveta Institut-USM-Institut pentru soluționarea problemelor științifice, financiare etc. Tinerii cercetători nu pot fi stimulați material și moral, din acest motiv ei nu se angajează în procesul de cercetare.

12. Concluzii

Etapa 1. Au fost obținute un set de 12 mostre compozite carbonice prin metoda hidrotermala de carbonizare și 6 mostre de catalizatori carbonici care conțin unul din metalele grele: fier, cobalt, nichel, mangan, cupru prin procedeul de activare în strat fluidizat. Au fost identificate proprietățile acido-bazice, structurale, morfologice ale compozitelor catalitice utilizând metodele: titrări electromerice, spectroscopia electronică cu baleiaj, difracția cu raze X,

spectroscopia FTIR. Proprietățile catalitice ale catalizatorilor sintetizați au fost stabilite prin procedeul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Rezultatele obținute au scos în evidență faptul că cel mai activ catalizator este cel impregnat cu $MnCl_2$. Analiza rezultatelor vizând compoziția chimică a celor 29 de mostre de ape naturale (fântâni arteziene, de mină, izvoare) din raioanele Criuleni, Hâncești, Călărași, Sângerei ne permite să concluzionăm că doar în 4 probe apa corespunde normelor sanitare impuse de STAS-ul "Apă potabilă". În celelalte cazuri apa nu corespunde normelor sanitare prin unul sau mai mulți indici chimici. A fost elaborată o tehnologie de potabilizare a apei subterane din com. Slobozia-Dușca, r-nul Criuleni, iar pentru orașul Hâncești a fost elaborată și implementată o tehnologie de eficientizare a proceselor de potabilizare a apei din fântâni arteziene. (Actele se anexează)

Etapa 2. Compoziția izotopilor stabili 2H și ^{18}O ai apelor subterane și de suprafață demonstrează mecanismele de formare a resurselor acvatice în Republica Moldova. Rezultatele obținute poate fi utilizate pentru modelarea ciclului apei, fluxului apelor subterane și evaluarea rezervelor acvatice. Apele subterane au un caracter relativ stabil al compoziției izotopilor stabili pentru fiecare acvifer. Acviferele superioare arată o compoziție izotopică relativ mai grea și efect de evaporare, care poate fi explicat prin condițiile climatice și hidrogeologice, litologie, interacțiune dintre diferite acvifere etc. Acviferele de adâncime au o compoziție izotopică mai ușoară aproape la GMWL care demonstrează timpul vechi de reîncărcare a lor.

Etapa 3. S-a demonstrat că deși este recent construită și utilizează tehnologia MBBR, stația de epurare din Florești prezintă deficiențe tehnice serioase, cum ar fi pierderile necontrolate de umplere, înfundarea traseelor de reciclare și creșterea vitezei apei prin spațiile interlamelare, ceea ce afectează grav procesul de epurare și duce la evacuarea de efluenți cu o purificare redusă. Au fost propuse implementarea tehnologiei IFAS (Nămol activ integrat cu peliculă fixă) și ajustarea debitelor în module pentru a îmbunătăți eficiența epurării biologice, atenuând problemele cauzate de oscilațiile valorilor COD_{Cr} și compoziția variabilă a poluanților organici.

A fost dezvoltată o abordare termodinamică pentru precipitarea fosfatului, având ca scop stabilirea gradului de conversie a fosfatului și identificarea condițiilor optime pentru precipitarea struvitului din apele uzate. Această metodă se bazează pe ecuațiile originale de bilanț masă în cadrul sistemelor eterogene analizate. Validarea acestei abordări a fost efectuată folosind date experimentale existente pentru diverse compoziții ale apelor uzate. Bazându-se pe o analiză a datelor experimentale relevante, acest studiu examinează parametrii cheie și condițiile operaționale care influențează evoluția procesului. Secțiunea teoretică a lucrării prezintă expresiile derivate necesare pentru atingerea obiectivelor stabilite. De remarcat este faptul că diagramele de distribuție elaborate în acest studiu includ două compuși insolubili în faza solidă, care pot coexista sub anumite condiții pentru prima dată. În mod inițial, lucrarea introduce cadrul teoretic, parametrii și condițiile operaționale care influențează progresul procesului.

Etapa 4. A fost efectuată o serie de cercetări teoretice, prin metode cuantochimice, privind cercetarea structurilor geometrice ale diferitor substanțe chimice cu importanță pentru procesele vitale și tehnologice. Așadar, a fost optimizată structura moleculei L-carnitină care este implicat în metabolismul majorității mamiferelor, plantelor și al unor specii bacteriene. Calculele teoretice au demonstrat că activitatea antioxidantă, determinată de cedarea atomului/ionului de hidrogen sau a unui electron, contribuie la formarea diverselor forme redox ale acizilor alimentari: ascorbic, protocatecic, gentizic, galic, cafeic, ferulic. S-au studiat teoretic structurile electronice a conformerilor neutri, ionici și radicalici ai acidului ascorbic în diferite medii de reacție, și a fost confirmat că prin mecanisme de donare de electroni, grupe hidroxilice pot stabiliza radicalii liberi, prevenind astfel reacțiile în lanț ce ar putea deteriora structurile celulare. Aceste cercetări


sunt legate de elaborarea noilor preparate alimentare, cosmetice, medicinale, tehnice și cercetările proprietăților lor fundamentale.

Etapa 5. Rezultatele cercetărilor experimentale au lărgit cunoștințele privind procesele de transformare a poluanților în apele naturale, procesele de autopurificare chimică și fotochimică în sursele se apă, implicarea peroxidului de hidrogen și particulelor active în aceste procese. Un aspect important reprezintă cercetarea proceselor de tratare a apelor poluate cu substanțe ne biodegradabile, folosind procesele intensive de oxidare avansată. Studiul proceselor de extracție a principiilor active din surse naturale în funcție de diferite parametri tehnologici a permis stabilirea condițiilor optime a acestor procese, ceea ce va favoriza dezvoltarea acestor tehnologii în Moldova.

Etapa 6. Au fost examinate și sistematizate rezultatele studiilor de obținere a vitaminei B₁₂ (cobalamin) în procesele metanogene de digestive a deșeurilor lichide din sectorul agricol. Datele experimentale au fost completate cu investigările privind fito-stimularea procesului de metanogeneză, introducerea precursorilor vitaminei B₁₂ în forma asimilabilă pentru bacterii, recircularea gazului CO₂ și alte soluții tehnice. Această combinație a proceselor tehnologice a servit ca factorii de intensificare și a accelerat procesul de obținere a cobalaminei în 1,5 ori, în același timp crescând conținutul vitaminei B₁₂ în nămolul format. Studiul experimental al activității antioxidante a unor compuși din struguri în etanol și în matricea de vin au arătat că mediul de reacție joacă un rol important în aceste procese. Investigațiile privind esența și posibilitățile tehnologiei DBD au arătat că această tehnologia s-a arătat să fie intensivă și eficientă și are perspectivele bune de aplicare în diferite domenii tehnologice. Aceste rezultate au un potențial bun de aplicare în procese de producere a alimentelor și adaosurilor nutritive.

Coordonatorul subprogramului
de cercetare

POVAR Igor
(numele, prenumele)


(semnătura)

Data: 30.01.2025

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în subprogram în anul 2024
CERCETĂRI AVANSATE ÎN CHIMIA COMPUTAȚIONALĂ ȘI ECOLOGICĂ,
IDENTIFICAREA PROCEDEELOR TEHNOLOGICE DE TRATARE,
FORMARE A CALITĂȚII ȘI CANTITĂȚII APELOR
 (denumirea subprogramului)

Codul subprogramului **010603**

În cadrul cercetărilor actuale, au fost realizate 12 probe de compozite carbonice, dintre care 6 impregnate cu săruri de metale și activate în strat fluidizat, testate pentru stabilitatea reținerii ionilor de metale și pentru studiile catalitice privind descompunerea peroxidului de hidrogen. Compozitele impregnate cu $MnCl_2$, activate la $1000^\circ C$, au demonstrat cele mai bune rezultate în adsorbția ionilor de metale. Compozitele obținute din coji de nuci au avut un raport cost-eficiență favorabil pentru aplicațiile de tratare a apei. S-a propus optimizarea procesului de impregnare și activare pentru îmbunătățirea performanțelor materialelor catalitice.

În urma colaborărilor cu autoritățile locale și S.A. Apă-Canal Hâncești, au fost dezvoltate tehnologii de potabilizare pentru a îmbunătăți calitatea apei. Un alt studiu important a fost realizat pe compoziția izotopică a apelor de suprafață și subterane, în scopul evaluării formării resurselor de apă în contextul schimbărilor climatice. Rezultatele au arătat o variabilitate semnificativă a izotopilor în râul Prut, iar în perioada de secetă, râurile sunt alimentate din apele subterane. Analizele chimice au relevat nerespectarea standardelor naționale de calitate a apei.

S-au elaborat tehnologii avansate pentru îmbunătățirea proceselor de nitrificare și denitrificare, utilizând IFAS (Nămol activ integrat cu peliculă fixă) și biofiltre cu peliculă biologică. Rezultatele au demonstrat un succes semnificativ în îndepărtarea azotului și îmbunătățirea calității apei, în special la temperaturi scăzute. În paralel au fost studiate procesele de precipitare a struvitului și alte forme de fosfat, iar optimizarea pH-ului și adăugarea de Mg^{2+} și NH_4^+ au fost identificați ca factori esențiali pentru o recuperare eficientă a fosforului. Modelul termodinamic elaborat pentru îmbunătățirea proceselor de epurare a demonstrat o eficiență remarcabilă în eliminarea și recuperarea azotului și fosforului și îmbunătățirea nitrificării/denitrificării.


A fost optimizată structura moleculei de L-carnitină, demonstrându-i importanța în metabolismul mamiferelor, plantelor și bacteriilor. De asemenea, au fost analizate efectele antioxidanților precum acidul ascorbic și acidul galic, care stabilizează radicalii liberi și previn deteriorarea celulară.

Studiile de fotoliză au confirmat stabilitatea vitaminei B_{12} în ape naturale, favorizând conversia cianocobalaminei în hidroxocobalamină. Studiile de poluare cu vitamina B_6 au arătat impactul negativ asupra capacității de autopurificare a apelor. În plus, au fost identificați catalizatori optimi pentru oxidarea polifenolilor, iar oxidarea acidului galic a demonstrat reducerea semnificativă a CCO și concentrației substratului.

Cercetările de extracție a principiilor active din surse naturale au indicat condițiile ideale pentru obținerea extractelor de propolis cu activitate antioxidantă ridicată. Tehnologia DBD (descărcarea barieră dielectrică) a arătat perspective promițătoare pentru tratamentele apelor naturale și industriale. Cercetările asupra activității antioxidante a compușilor din struguri și vin au evidențiat influența mediului de reacție, oferind perspective valoroase pentru protecția mediului și aplicațiile farmaceutice.

Coordonatorul subprogramului
de cercetare

POVAR Igor
(numele, prenumele)


(semnătura)

Data: 30.01.2025

Summary of the activity and results obtained in the subprogram in 2024
ADVANCED RESEARCH IN COLUMN AND ECOLOGICAL CHEMISTRY,
IDENTIFICATION OF TECHNOLOGICAL PROCESSES FOR TREATMENT,
FORMATION OF WATER QUALITY AND QUANTITY

(subprogram name)

Subprogram code **010603**

In the current research, 12 carbon composite samples were produced, 6 of which were impregnated with metal salts and activated in a fluidized bed, tested for metal ion retention stability and catalytic studies regarding hydrogen peroxide decomposition. The composites impregnated with MnCl_2 and activated at 1000°C showed the best results in metal ion adsorption. The composites obtained from walnut shells demonstrated a favorable cost-efficiency ratio for water treatment applications. The optimization of the impregnation and activation process was proposed to improve the performance of the catalytic materials.

In collaboration with local authorities and S.A. Apa-Canal Hancesti, water purification technologies were developed to improve water quality. Another significant study was conducted on the isotopic composition of surface and groundwater to assess water resource formation in the context of climate change. The results showed significant variability of isotopes in the Prut River, with rivers being supplied by groundwater during dry periods. Chemical analyses revealed non-compliance with national water quality standards.

Advanced technologies were proposed to improve the processes of nitrification and denitrification, using IFAS (Integrated Fixed-film Activated Sludge) and biofilters with a biological film. The results demonstrated significant success in nitrogen removal and water quality improvement, especially at low temperatures. At the same time, processes of struvite precipitation and other forms of phosphate were studied, with pH optimization and the addition of Mg^{2+} and NH_4^+ identified as essential factors for efficient phosphorus recovery.

The thermodynamic model developed for improving wastewater treatment processes demonstrated remarkable efficiency in nitrogen and phosphorus removal and recovery, as well as improved nitrification and denitrification. Experimental results confirmed the efficiency of ammonia and phosphorus recovery and struvite crystal formation. Thermodynamic modeling clarified the crystallization mechanisms of struvite, correlated with precipitation and prevailing conditions.

The structure of the L-carnitine molecule was optimized, demonstrating its importance in the metabolism of mammals, plants, and bacteria. The effects of antioxidants such as ascorbic acid and gallic acid, which stabilize free radicals and prevent cellular damage, were also analyzed. Photolysis studies confirmed the stability of vitamin B_{12} in natural waters, promoting the conversion of cyanocobalamin to hydroxocobalamin. Studies on vitamin B_6 pollution showed its negative impact on the self-purification capacity of water bodies. Additionally, optimal catalysts for polyphenol oxidation were identified, and the oxidation of gallic acid demonstrated a significant reduction in COD and substrate concentration.

Research on the extraction of active ingredients from natural sources revealed the ideal conditions for obtaining propolis extracts with high antioxidant activity. DDD (double dielectric discharge) technology showed promising prospects for treating natural and industrial waters.

Research on the antioxidant activity of compounds from grapes and wine highlighted the influence of the reaction environment, offering valuable perspectives for environmental protection and pharmaceutical applications.

Research subprogram coordinator

POVAR Igor

(name, surname)



(signature)

Date: 30.01.2025

**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2024 în cadrul subprogramului de cercetare**

**CERCETĂRI AVANSATE ÎN CHIMIA COMPUTAȚIONALĂ ȘI ECOLOGICĂ,
IDENTIFICAREA PROCEDEELOR TEHNOLOGICE DE TRATARE, FORMARE A
CALITĂȚII ȘI CANTITĂȚII APELOR**

(denumirea subprogramului)

Codul subprogramului **010603**

2. Capitole în monografiile naționale/internaționale

- PETUHOV, O., LUPAȘCU, T., Vlase, T., BRADU, I.-A., BEHUNOVA, D. Bactericidal Properties of Microwave Activated Carbons Enhanced with Enoxil and Silver/Selenium Nanoparticles. In: *Recent Developments in Chemistry and Biochemistry Research*, 2024, Vol. 7, Chapter 8, pp. 126-149. <https://doi.org/10.9734/bpi/rdcbr/v7/2762>. <https://stm.bookpi.org/RDCBR-V7/issue/view/1675>

4. Articole în reviste științifice

4.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF)

- GORINCHOY, N., BALAN, I., POLINGER, V., BERSUKER, I.B. Inversion isomerism induced by the Pseudo Jahn-Teller Effect in X₂CE molecules (X = H, F; E = O, S, Se) in their reduced and excited states. In: *Journal of Physics, Conference Series*, 2024, 2769, 012005, pp. 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2769/1/012005> <https://countryofpapers.com/journal/journal-of-physics-conference-series> <https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=130053&tip=sid>. (IF: 0,5)
- LIS, A.; GLADCHI, V.; DUKA, Gh.; TRAVIN, S. Indirect photolysis of cysteine and thiourea in the presence of metal ions in the aquatic environment. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2024, vol. 560, ISSN 0020-1693. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121832>. (<https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=25270&tip=sid&clean=0>. IF: 2,8)
- PETUHOV, O., TIMBALIUC, N., CEBAN (GINSARI), I., CIBOTARU, S., LUPASCU, T., NASTAS, R. Comparative study of the local vegetable activated carbon with commercial ones for adsorption of methylene blue. In: *Chemistry Journal of Moldova*, pp. 93-101, 19(1), 2024, <https://doi.org/10.19261/cjm.2024.0897>. (Categoria A)
- POVAR, I., SPÎNU, O., VIȘNEVSCHI A. Quantitative Theory of the Buffering Action of Soil Minerals in Environmental Systems. In: *Earth Systems and Environment*. 2024. <https://doi.org/10.1007/s41748-024-00494-x> https://www.scimagojr.com/journalsearch.php?q=21100913557&tip=sid&clean=0#google_vignette. (IF: 5,3)

4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute

- DUCA, Gh., SOLDATENCO, O., TARAN, N. The Study of the Influence of Non-Saccharomyces Yeast Strains on the Must Fermentation Process. In: *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Series II: Forestry-Wood Industry-Agricultural Food Engineering*. 2024, 17(66), pp. 141-152. <https://doi.org/10.31926/but.fwiafe.2024.17.66.1.8>. https://webbut.unitbv.ro/index.php/Series_II/article/view/7895/5931
- POVAR, I., SPINU, O., CRETESCU, I. Modeling of physico-chemical processes based on mass balance and generalized equations for multicomponent two-phase aquatic

ecosystems. In: *Ecology & Safety*. 2024, vol. 18, pp. 1-11. ISSN 1314-7234
<https://doi.org/10.62991/ES1996519052>. <https://www.scientific-publications.net/get/1000067/1731936603695992.pdf>.

- VISNEVSCHI, A. Evaluation of Technological Solutions to Enhance the Operational Efficiency of the WWTP “Apa-Canal” Magdacesti Municipal Enterprise. In: *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024, vol. 46, pp. 42–50. <https://doi.org/10.3103/S1063455X24010090> (IF: 0.6)

4.3 în reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

1. DUCA, Gh., SANDU, M., GLADCHI, V., LIS, A., BLONCHI, V. Capacitatea de autopurificare biologică a apelor naturale și uzate prin evaluarea raportului dintre poluanții biodegradabili și cei toxici. In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria “Științe reale și ale naturii”*. 2024, 1(171), pp. 218-229. [https://doi.org/10.59295/sum1\(171\)2024_26](https://doi.org/10.59295/sum1(171)2024_26). https://ojs.studiamsu.md/index.php/stiinte_reale_naturii/article/view/6189
2. ЧИСТЯКОВ, М., БЛОНСКИ, В., ГЛАДКИ, В. Влияние витамина В12 на химические процессы самоочищения водных систем. In: *Studia Universitatis Moldaviae Seria Științe Reale și ale Naturii*. 2024, 1(171), pp. 230-238. [https://doi.org/10.59295/sum1\(171\)2024_27](https://doi.org/10.59295/sum1(171)2024_27). https://ojs.studiamsu.md/index.php/stiinte_reale_naturii/article/view/6190

6. Articole în lucrările conferințelor științifice

6.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

- BLONCHI, V., CISTEACOV, M., GLADCHI, V., BUNDUCHI, E. Study of the influence of peroxidase reducers on the ecochemical state of the Dniester River throughout the year 2023. In: *Materials of The 22nd International Scientific and Practical Conference on Resources of Natural Waters of the Carpathian Region/ Problems of Protection and Rational Use*, 23-24 May 2024, Lviv, Ukraine, pp. 7-10. https://ichem.md/sites/default/files/2024-11/2024_Lvov_SCIENTIFIC%20CONFERENCE_RNWCR.pdf. https://drive.google.com/file/d/1P2-AQVrWbEvIqA_HdnHzkyI7rMpfsdyu/view?usp=sharing
- DUCA, Gh., COVALIOV, V., ROMANCIUC, L., COVALIOVA, O., IONET, I., UNGUREANU, D. Integrated approach of biochemical wastewater treatment. In: *Materials of The 22nd International Scientific and Practical Conference on Resources of Natural Waters of the Carpathian Region/ Problems of Protection and Rational Use*, Lviv, Ukraine, 23-24 May, 2024, pp. 230-233. https://ichem.md/sites/default/files/2024-11/2024_Lvov_SCIENTIFIC%20CONFERENCE_RNWCR.pdf
- GLADCHI, V., LIS, A., BLONCHI, V., BUNDUCHI, E., CISTEACOV, M. The pollution of the Dniester River with organic substances from 2020 to 2023 (section from Dubăsari dam to Vadul lui Vodă). In: *Materials of The 22nd International Scientific and Practical Conference on Resources of Natural Waters of the Carpathian Region/ Problems of Protection and Rational Use*, 23-24 mai 2024, Lviv, Ukraine, pp. 11-14. https://ichem.md/sites/default/files/2024-11/2024_Lvov_SCIENTIFIC%20CONFERENCE_RNWCR.pdf
- LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, Gh., BUNDUCHI, E. Sensitized photolysis of thiourea in the aquatic environment. In: *Materials of The 22nd International Scientific and Practical Conference on Resources of Natural Waters of the Carpathian Region/ Problems of Protection and Rational Use*, 23-24 mai 2024, Lviv, Ukraine, pp. 171-174. https://ichem.md/sites/default/files/2024-11/2024_Lvov_SCIENTIFIC%20CONFERENCE_RNWCR.pdf

- MOCANU, L., GONTA, M. Removal natural polyphenol from wastewater by advanced oxidation process. In: Materials of *The 22nd International Scientific and Practical Conference on Resources of Natural Waters of the Carpathian Region/ Problems of Protection and Rational Use*, Lviv, Ukraine, May 23–24, 2024, pp. 234-537. https://ichem.md/sites/default/files/2024-11/2024_Lvov_SCIENTIFIC%20CONFERENCE_RNWCR.pdf
- NASTAS, R., CEBAN, I., GOREACOC, T., LUPAȘCU, T. Testing of modified activated carbons for removal of sulphide and nitrite ions from water. In: Materials of the *5th International Scientific and Practical Conference „Future prospects and present realities in water treatment technologies”*, November 14-15, 2024, Kyiv, Ukraine, pp. 86-89. https://www.researchgate.net/publication/387845605_Testing_of_modified_activated_carbons_for_removal_of_sulphide_and_nitrite_ions_from_water
- VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., POVAR, I. Thermodynamic Analysis of Phosphorus and Nitrogen Removal and Recovery by Struvite Precipitation from Wastewater. In: Proceedings of the *22th International Scientific-Practical Conference “Resources of natural waters in Carpathian Region” - Problems of protection and rational exploitation*, May 23-24, 2024, Lviv, Ucraina, pp. 238-241. https://ichem.md/sites/default/files/2024-11/2024_Lvov_SCIENTIFIC%20CONFERENCE_RNWCR.pdf

6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale din Republica Moldova

- GORBACHEV, M.YU., GORINCHOY, N.N., BALAN, I.I. DFT evidence of the synergistic interaction between some flavanoids and phenolic acids in their joint reactions with ABTS⁺. *Conferinței științifico-practică internațională „INSTRUIRE PRIN CERCETARE PENTRU O SOCIETATE PROSPERĂ”* Ediția a-XI-a, Universitatea Pedagogică ”Ion Creangă”, Chișinău, 16-17 martie 2024, pp. 86-91. <https://doi.org/10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p86-91>
https://drive.google.com/file/d/16lpYH14f9hXOL3_tuA6n6cv0QWGySjum/view
- ȘEPELI, D., SPĂTARU, P., VIȘNEVSCHI, A. Metodele microbiologice de epurare a apelor uzate de compoziții azotului. In: *Materialele Conferinței Științifico-practice Internaționale „Educație prin cercetare pentru o societate prosperă”*, ediția a XI-a, 16-17 martie 2024, Chișinău, Republic of Moldova, pp. 131-138. DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p131-138. https://ibn.idsi.md/ru/vizualizare_articol/206756
- VICOL, C.; DUCA, Gh. Formarea ecovaleologică a tinerilor specialiști în cadrul cursului de chimie ecologică: abordarea subiectului interacțiunilor antioxidante. In: *Proceeding of the International Scientific Conference “Science And Education: New Approaches And Perspectives”*, 21-22 March, 2024, Chișinău, Republic of Moldova. pp. 158-168. <https://upsc.md/cercetare/manifestari-stiintifice/congrese-simpozioane-conferinte-internationale-2024/>
- VIȘNEVSCHI, A., SPĂTARU, P., SPÎNU, O., POVAR, I. Optimizarea schemelor tehnologice de pre-tratare chimică pentru eliminarea substanțelor flotante din apele uzate în industria alimentară. In: *Culegerea Conferinței Științifico-practice Internaționale „Educație prin cercetare pentru o societate prosperă”*, ediția a XI-a, 16-17 martie 2024, Chișinău, Republic of Moldova, pp. 152-158. <https://doi.org/10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p152-158>.
https://drive.google.com/file/d/1FVF3LpuwKz6tShC1IUqyBNLFC_KuNZE8/view

6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională din Republica Moldova

- BLONSCHI, V., GLADCHI, V., CISTEACOV, M. Evaluarea stării ecochimice a unor ape de suprafață din bazinul hidrografic al fluviului Nistru. In: *Proceedings of the*

Scientific and practical conference with international participation Geo- and bioecological problems of the middle and lower Dniester River basin, Tiraspol, November 15, 2024, pp. 28-32. <https://doi.org/10.70739/gbp2024>. <https://www.eco-tiras.org/docs/Dniester-Conf-2024-proceedings.pdf>

- BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., CISTEACOV, M., LIS, A., BLONSCHI, V., DUCA, GH. Stabilirea impactului poluării cu vitamina B₆ asupra capacității de autopurificare a sistemelor acvatice naturale (Lacuri). In: *Integrare prin cercetare și inovare: conferința științifică națională cu participare internațională. Științe ale naturii și exacte*, 7-8 noiembrie, 2024, pp. 522-529. <https://doi.org/10.59295/spd2024n.72>. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Conf_USM%207-8%20noiembrie%202024.pdf
- DUCA, Gh., ROMANCIUC, L., COVALIOVA, O., TASCA, C. Specifics of the Redox Processes in Natural Aquatic Systems. In: *Proceedings of the Scientific and practical conference with international participation Geo- and bioecological problems of the middle and lower Dniester River basin*, Tiraspol, 15 Nov 2024, pp.78-81. <https://doi.org/10.70739/gbp2024.18>, <https://www.eco-tiras.org/docs/Dniester-Conf-2024-proceedings.pdf>
- GRIGORAȘ, C., CIOCÂRLAN A., GONȚA M. Activitatea antioxidantă a filmelor cu extracte din produse vegetale de *Sophora Japonica* L. In: *Integrare prin cercetare și inovare: conferința științifică națională cu participare internațională. Științe ale naturii și exacte*, 7-8 noiembrie, 2024, pp. 591-598. <https://doi.org/10.59295/spd2024n.82> . https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Conf_USM%207-8%20noiembrie%202024.pdf
- GRIGORAȘ, C., GONȚA, M., CIOCÂRLAN, A. Compoziția chimică a extractului de propolis. In: *Integrare prin cercetare și inovare: conferința științifică națională cu participare internațională. Științe ale naturii și exacte*, 7-8 noiembrie, 2024, pp. 599-605. <https://doi.org/10.59295/spd2024n.83>. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Conf_USM%207-8%20noiembrie%202024.pdf
- GRIGORAȘ, D., MITINA, T., BONDARENKO, N., LUPAȘCU, T. Studiul calității apei subterane din trei localități din zona centru a Republicii Moldova. In: *Materialele Conferinței științifice naționale cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare” dedicate Zilei Internaționale a Științei pentru pace și dezvoltare, Științe ale naturii și exacte*, 7-8 noiembrie 2024, Chișinău, Republica Moldova, pp. 606-613. ISBN 978-9975-62-808-2. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Conf_USM%207-8%20noiembrie%202024.pdf. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/293-297_14.pdf
- LIS, A., GLADCHI, V., BLONSCHI, V., CISTEACOV, M., BUNDUCHI, E. Rolul cobalaminei în procesele de autopurificare radicalică în mediul acvatic. In: *Integrare prin cercetare și inovare: conferința științifică națională cu participare internațională. Științe ale naturii și exacte*, 7-8 noiembrie, 2024, pp. 614-621. <https://doi.org/10.59295/spd2024n.85>. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Conf_USM%207-8%20noiembrie%202024.pdf
- MOCANU, L.; GONȚA M.; DUCA Gh. Studiul legităților cinetice de transformare a acidului galic prin aplicarea proceselor de oxidare avansată în sisteme model. In: *Integrare prin cercetare și inovare: conferința științifică națională cu participare internațională. Științe ale naturii și exacte*, Chișinău, Republica Moldova, 7-8 noiembrie 2024, pp. 636-644. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Conf_USM%207-8%20noiembrie%202024.pdf
- NASTAS, R.; BALAN, I. Studiul experimental și DFT a adsorbției ionilor metalici pe suprafața carbunelui activat. In: *Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare”*, Chișinău, Republica Moldova, 7-8 noiembrie, 2024, pp. 644-652. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Conf_USM%207-8%20noiembrie%202024.pdf

- POVAR I., SPINU O., VISNEVSCHI A. Thermodynamic analysis of synergistic interactions in the optimization of phosphorus recovery from wastewater through struvite crystallization, In: Proceedings of the *Scientific Conference with International Participation „Geo- and bioecological problems of the middle and lower Dniester River Basin”*, November 15, 2024, Tiraspol, Republic of Moldova, 99. 161-166. ISBN 978-9975-89-320-6. <https://eco-tiras.org/docs/Dniester-Conf-2024-proceedings.pdf>
- POVAR, I., SPÎNU, O., PINTILIE, B. Calculul termodinamic al solubilității și pH-ului solubilității minime a oxizilor și hidroxizilor puțin solubili. In: *Materialele Conferinței științifice naționale cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare” dedicată Zilei internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare, Științe ale naturii și exacte*, Chișinău, Republica Moldova, 9-10 noiembrie, 2023, Chișinău, Republica Moldova, pp. 545-550. ISBN 978-9975-62-687-3. https://cercetare.usm.md/wp-content/uploads/Culegerea_de_articole_Seria_Stiinte_ale_naturii_si_exacte.pdf (Publicat în martie 2024)
- POVAR, I., VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O. Termodinamica procesului de precipitare – dizolvare a struvitului. In: *Culegerea Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a)*, 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova, pp. 341-346. ISBN 978-9975-161-64-0. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/341-346_9.pdf
- ȘEPELI, D., SPĂTARU, P., VIȘNEVSCHI, A. Metodele microbiologice de epurare a apelor uzate de compușii azotului. In: *Materialele Conferinței Științifico-practice Internaționale „Educație prin cercetare pentru o societate prosperă”*, ediția a XI-a, 16-17 martie 2024, Chișinău, Republic of Moldova, pp. 131-138. DOI: 10.46727/c.v1.16-17-05-2024.p131-138. https://ibn.idsi.md/ru/vizualizare_articol/206756
- SHEPEL, D., IESEANU, A., BANOV, P., OPREA A. Analysis of Human Urinary Stones in Republic of Moldova in 2015-2023 by Infrared Spectroscopy. In: *Materialele Conferinței științifice naționale cu participare internațională „Integrare prin cercetare și inovare” dedicată Zilei internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare*, 9-10 noiembrie, 2023, Chișinău, Republica Moldova, pp. 563-572. ISBN 978-9975-62-690-3. https://ibn.idsi.md/ru/vizualizare_articol/200916 (Publicat în martie 2024)
- SHEPEL, D., SPATARU, P., VISNEVSCHI, A. Study of the composition and distribution of sulfur-containing compounds in wastewater treatment and methods for their determination. In: *Book of Abstracts of the National Conference with International Participation: Integrare prin Cercetare și Inovare, dedicate Zilei Internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare*, November 7-8, 2024, Chisinau, Republic of Moldova, pp. 697-704. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Conf_USM%207-8%20noiembrie%202024.pdf
- SPATARU, P. Ionul de amoniu ca agent de inițiere a proceselor redox în modelele de laborator cu ape de suprafață. In: *Culegerea Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a)*, 23-24 mai 2024, Bălți, Republica Moldova, pp. 346-351. ISBN 978-9975-161-64-0. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/346-351_14.pdf
- VICOL, C., DUCA, Gh. Formarea ecovaleologică a tinerilor specialiști în cadrul cursului de chimie ecologică: abordarea subiectului interacțiunilor antioxidante. In: *Proceeding of the International Scientific Conference "Science And Education: New Approaches And Perspectives"*, 21-22 March, 2024, Chișinău, Republic of Moldova. pp. 158-168. <https://upsc.md/cercetare/manifestari-stiintifice/congrese-simpozioane-conferinte-internationale-2024/>
- VIȘNEVSCHI, A., SPÎNU, O., POVAR, I. Modelarea termodinamică a condițiilor optime pentru îndepărtarea și recuperarea nutrienților din apele uzate prin precipitarea struvitului. In: *Culegerea Conferinței științifice naționale cu participare internațională "Știința în nordul Republicii Moldova: realizări, probleme, perspective": (ediția a 8-a)*, 23-24 mai

2024, Bălți, Republica Moldova, pp. 352-356. ISBN 978-9975-161-64-0. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/352-356_9.pdf

- БОРОДАЕВ, Р.И.; ГЛАДКИ, В.И; БУНДУКИ, Е.Г.; БЛОНСКИ, В.; КРЕЦЕСКУ, И. Использование редокс параметров для оценки качества вод Днестра и Дуная. In: *Geo- and bioecological problems of the middle and lower Dniester River Basin: Proceedings of the Scientific and practical conference with international participation*, Tiraspol, November 15, 2024, pp. 46-50. <https://www.eco-tiras.org/docs/Dniester-Conf-2024-proceedings.pdf>; <https://eco-tiras.org/docs/Dniester-Conf-2024-agenda-Ru.pdf>

7. Teze ale conferințelor științifice

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

- BALAN, I., NASTAS, R. Computational modeling of the adsorption of copper ions on the activated carbon surface. In: Book of Abstracts of the *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, May 29-30, 2024, Kyiv, Ukraine, p. 36. ISBN 978-617-95367-1-7. <https://isc.gov.ua/index.php/en>. <https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view>
- BOGDEVICI, O. Tehnici moderne bazate pe tehnologiile izotopice pentru investigarea apelor subterane. In: *Workshop tematic „Monitorizarea apelor subterane si evaluarea gradului de poluare cu poluanți naturali și antropici”*, Asociația Română de Mediu, 15 iulie, online (comunicare orală). <https://www.asrm.ro/evenimente/httpsus02webzoomusj86149458375/agenda>
- BOGDEVICI, O., CULIGHIN, E., NICOLAU, E. GRIGORAS, M. The evaluation of the groundwater recharge patterns using environmental stable isotopes for Moldavian artesian basin. Book of Abstracts of the *Final online action conference of COST action WATSON “WATER ISOTOPES IN THE CRITICAL ZONE”*, 10-12 September, 2024, p. 9. https://watson-cost.eu/wp-content/uploads/2024/09/WATSON-FOAC-Book-of-Abstracts_finalv1.pdf
- CEBAN (GINSARI), I., NASTAS, R., LUPASCU, T. Adsorption of caffeic and p-coumaric acids on activated carbons with different surface chemistry. In: Book of Abstracts of the *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, May 29-30, 2024, Kyiv, Ukraine, p. 187. ISBN 978-617-95367-1-7. <https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view>
- CEBAN (GINSARI), I., NASTAS, R., GOREACIOC, T., GROMOVOY, T., PETUHOV, O., LUPASCU, T. Using of thermal methods to identify functional groups on the activated carbons surface. Book of Abstracts of the *33rd Symposium “Eugen Segal” of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy*, 17-18 of October, 2024, Timișoara, Romania, p. 44. https://ichem.md/sites/default/files/2024-12/Book%20of%20abstracts_Simpoz%20E.Segal%20Timisoara.pdf
- CEBAN (GINSARI), I., BOCIRNEA, A., BALAN, I., NASTAS, R. Combining Spectral Methods, Acid-Base Titrations and Computational Methods for Elucidation of Metal Binding Mechanisms on Activated Carbons. In: Book of Abstracts of the *Virtual International Scientific Conference „Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering NanoBioMat 2024” – Winter Edition*, 27-29 November 2024, p. 132. ISSN 3008-6124. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/NanoBioMat-Book-of-abstracts_final.pdf
- DUCA, Gh., ROMANCIUC, L., COVALIOVA, O., ANDRUH M., NICA S. Unique properties and uses of hydrogen peroxide. In: Book of Abstracts of *IASIChem 2024 Conference*, 6th Ed., Iasi, Romania, 30oct-1nov., p. 36. <http://www.chem.uaic.ro/ro/manifestari/zu-2024>

- LIS, A., GLADCHI, V., DUCA Gh., BUNDUCHI, E., BLONCHI, V. The water self-purification capacity in the presence of vitamin B12. In: *International Symposium "The Environment and the Industry"*, SIMI 2024. Bucuresti: 2024, 19-20 september 2024, pp. 37-38. <http://doi.org/10.21698/simi.2024.ab13>.
- LUPASCU, L., PETUHOV, O., BOLDURESCU, N., TIMBALIUC, N., LUPASCU, N. Adsorption of bacteria and fungi on different carbon adsorbents. In: Book of Abstracts of the *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, May 29-30, 2024, Kyiv, Ukraine, p. 195. ISBN 978-617-95367-1-7. <https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view>
- MOCANU, L., GRIGORAS, C., GONTA, M. Gallic acid degradation in aqueous solution by Fenton's reagent. In: *International Symposium "The Environment and The Industry"*, SIMI 2024, Book of Abstracts, section Sustainable Environmental Technologies, 2024, pp. 55-56. <http://doi.org/10.21698/simi.2024.ab21>. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/NanoBioMat-Book-of-abstracts_final.pdf
- MOCANU, L., GONTA, M., LEONTEV, E. Impact of gallic acid in wastewater on water quality and human health: chemical mechanisms and health risks. In: *International Conference "Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering – NanoBioMat 2024"* Winter Edition, 27-29 November 2024, pp. 89. <http://doi.org/10.21698/simi.2024.ab21>. https://nanobiomat.eu/download/nanobiomat2024w_book-of-abstracts/
- NASTAS, R., CEBAN (GINSARI), I., BOCIRNEA, A., BALAN, I. Complementation of different techniques for elucidating the metal ion binding mechanisms on the carbonaceous adsorbents. NanoteC24. In: Book of Abstracts of the *International Conference on Carbon Nanoscience and Nanotechnology*, Nantes, France, 27-30 August 2024, p. 75. https://www.researchgate.net/publication/384322505_Complementation_of_different_techniques_for_elucidating_the_metal_ion_binding_mechanism_on_the_carbonaceous_adsorbents
- PETUHOV, O., LUPASCU, T. Portable installation for testing filter materials and technologies for potabilization of natural waters. In: Book of Abstracts of the *International Symposium "The Environment and the Industry"*, September 19th -20th, 2024, Constanta, Romania, pp. 31-32. <http://doi.org/10.21698/simi.2024.ab10>
- PETUHOV, O., VLASE, T., LUPASCU, T., TIMBALIUC, N., BOLDURESCU, N. Synthesis and catalytic performances of manganese and iron loaded carbon composites for the selective catalytic oxidation of dyes. In: Book of Abstracts of the *Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry and Materials Science*, 16-19 September, 2024, Kaunas, Lithuania, p. 126. https://ichem.md/sites/default/files/2024-12/Book%20of%20abstracts_Simpoz%20E.Segal%20Timisoara.pdf
- PETUHOV, O., VLASE, T., LUPASCU, T., TIMBALIUC, N., BOLDURESCU, N. Heating mechanism of carbon materials through microwave treatment. In: Book of Abstracts of the *Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry and Materials Science*, 16-19 September, 2024, Kaunas, Lithuania, p. 169. https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/e-CEEC-PCMS2%20Book_of%20Abstracts.pdf
- PETUHOV, O., VLASE, T., BRADU, I-A., BOLDURESCU, N., LUPASCU, T. In: Book of Abstracts of the 33rd *Symposium "Eugen Segal" of the Commission for Thermal Analysis and Calorimetry of the Romanian Academy*, 17-18 of October, 2024, Timișoara, Romania, p. 28. https://ichem.md/sites/default/files/2024-12/Book%20of%20abstracts_Simpoz%20E.Segal%20Timisoara.pdf
- POVAR, I., SPINU, O. Original Formulation of Mass Balance Equations within the Residual Concentration Method for Heterogeneous Multicomponent Systems. In: Book of Abstracts of the *Ukrainian conference with international participation «Chemistry,*

Physics and Technology of Surface», May 29-30, 2024, Kyiv, Ukraine, p. 147. ISBN 978-617-95367-1-7.

<https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view>

- POVAR, I., SPINU, O. Synergistic chemical interactions of contaminant mixtures in oceanic waters. In: *The 2nd International Joint Conference „BLUE GROWTH: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES FOR THE BLACK SEA”*, 23-25th October, 2024, Constanta, Romania, p. 41. https://www.marblue.ro/Book_of_Abstracts_MARBLUE_2024.pdf
- POVAR, I., SPINU, O. Thermodynamic analysis and prediction of chemical synergy in complex aqueous chemical processes. In: *The 8th International Electronic Conference on Water Sciences*, 14–16 October 2024, MDPI: Basel, Switzerland, 18902. <https://sciforum.net/paper/view/18902>; <https://sciforum.net/manuscripts/18902/slides.pdf>
- POVAR, I., SPINU, O. Thermodynamic Analysis of Buffering Capacity in Soil Systems: Impact on Environmental Stress Adaptation. In: *6th Conference with international participation IasiCHEM 2024*, October 31 – November 01, 2024, Iasi, Romania, PI-I-7. <https://www.chem.uaic.ro/files/File/iasichem/2024-IASICHEM-PROGRAM.pdf>
- POVAR, I., SPINU, O., CRETESCU, I. Modeling of physico-chemical processes based on mass balance and generalized equations for multicomponent two-phase aquatic ecosystems. In: *The 33rd International Conference „Ecology and Safety”*, 12th to 15th August 2024, Burgas, Bulgaria, p. 22. <https://www.scientific-publications.net/pl/article/1002772/>
- POVAR, I., SPINU, O., LUPASCU, T. Thermodynamic Analysis of Buffering Capacity in Soil Systems: Impact on Environmental Stress Adaptation. In: *The 2nd International Joint Conference „Blue Growth: Challenges and Opportunities for the Black Sea”*, 23th - 25th October, 2024, Constanta, Romania, p. 95. https://www.marblue.ro/Book_of_Abstracts_MARBLUE_2024.pdf
- POVAR, I., SPINU, O., ZINICOVSCAIA, I. An original thermodynamic assessment of wastewater composition in tannery operations. In: *The International Symposium “The Environment and the Industry”*, SIMI 2024, September 19-20, Constanta, Romania, pp. 44-45. <http://doi.org/10.21698/simi.2024.ab16>; <https://www.simiecoind.ro/wp-content/uploads/2024/09/16.pdf>
- SHEPEL, D., RUSU, M., LUPASCU, T. Determination of the content of humic substances in the natural waters of the Republic of Moldova. In: *The International Symposium “The Environment and the Industry”*, SIMI 2024, September 19-20, Constanta, Romania, pp. 46-47. <http://doi.org/10.21698/simi.2024.ab17>; <https://www.simiecoind.ro/wp-content/uploads/2024/09/17.pdf>
- SPATARU, P. Active surface agent of rainwater, ammonium. In: *The Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, May 29-30, 2024, Kyiv, Ukraine, p. 161. ISBN 978-617-95367-1-7. <https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view>
- SPĂȚARU, P., VIȘNEVSCHI, A., POVAR, I. Advanced approach for optimal activated sludge management in wastewater treatment systems. In: *The Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, May 29-30, 2024, Kyiv, Ukraine, p. 172. ISBN 978-617-95367-1-7. <https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view>
- TIMBALIUC, N., PETUHOV, O., BOLDURESCU, N., LUPASCU, T. Study of o-nitrophenol adsorption processes on different types of activated carbons. In: *Book of Abstracts of the Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, May 29-30, 2024, Kyiv, Ukraine, p. 55. ISBN 978-617-95367-1-7. <https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view>
- TRAVIN, S.; DUCA, Gh.; VASEASHTA, A.; COVALIOVA, O.; ROMANCIUC, L. Dielectric Barrier Discharge: Mechanism and Spectrum of Applications. In: *Book of*

Abstracts, "ISyDMA'8" International Symposium on Dielectric Materials and Applications, USA, Orlando, Florida, May 12-16, 2024, p. 20. <https://zenodo.org/records/12630055>

- VISNEVSCHI, A., SPATARU, P., POVAR, I. Advanced Approach for Optimal Activated Sludge Management in Wastewater Treatment Systems. In: Book of Abstracts of the *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, May 29-30, 2024, Kyiv, Ukraine, p. 172. ISBN 978-617-95367-1-7. <https://drive.google.com/file/d/1tJaD4gUBwS9PKcGhHhIu5iku7JwS9E8T/view>
- VISNEVSCHI, A., SPATARU, P., SPINU, O., POVAR, I. Original procedures of concentration of organic sediments with reduction of total nitrogen in WWTP. In: Book of Abstracts of the *International Symposium "The Environment and the Industry"*, SIMI 2024, September 19-20, Constanta, Romania, pp. 29-30. <http://doi.org/10.21698/simi.2024.ab09>. <https://www.simiecoind.ro/wp-content/uploads/2024/09/9.pdf>

7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale din Republica Moldova

- BLONCHI, V., CISTEACOV, M., GLADCHI, V. Adaptarea metodei de determinare a vitaminei B2 în soluții apoase. In: *Patrimoniul cultural de ieri – implicații în dezvoltarea societății durabile de mâine*, 8-9 februarie 2024, Chișinău. Iași – Chișinău– Lviv: 2024, Ediția 9, pp. 94-95. ISSN 2558 – 894X. https://drive.google.com/file/d/1ybezyW6FjyZNUsy_bQ7DnK9IRuL2P5Ne/view?usp=sharing
- CISTEACOV, M., BLONCHI, V., GLADCHI, V., LIS, A. Fotoliza directă a unor vitamine din grupul B în sisteme acvatice. In: *Patrimoniul cultural de ieri – implicații în dezvoltarea societății durabile de mâine*, 8-9 februarie 2024, Chișinău. Iași – Chișinău– Lviv: 2024, Ediția 9, pp. 125-126. ISSN 2558 – 894X. https://drive.google.com/file/d/1ybezyW6FjyZNUsy_bQ7DnK9IRuL2P5Ne/view?usp=sharing
- GONȚA, M., GRIGORAS, C. Determinarea conținutului total de compuși fenolici în extractul de propolis în funcție de concentrația solventului. In: *Patrimoniul cultural de ieri – implicații în dezvoltarea societății durabile de mâine, Ed. 8, 8-9 februarie 2024, Chișinău. Iași – Chișinău–Lviv: 2024, Ediția 9, pp. 182-183. ISSN 2558 – 894X. https://drive.google.com/file/d/1ybezyW6FjyZNUsy_bQ7DnK9IRuL2P5Ne/view?usp=sharing*
- GONȚA, M., MOCANU, L. Funcționalizarea chitosanului cu acizi carboxilici. In: *Patrimoniul cultural de ieri – implicații în dezvoltarea societății durabile de mâine, Ed. 8, 8-9 februarie 2024, Chișinău. Iași – Chișinău – Lviv: 2024, Ediția 9, pp. 221-222. ISSN 2558 – 894X. https://drive.google.com/file/d/1ybezyW6FjyZNUsy_bQ7DnK9IRuL2P5Ne/view?usp=sharing*
- LIS A., GLADCHI V., DUCA Gh. Influența substanțelor humice asupra fotolizei thioureei în sistemele acvatice. In: *Patrimoniul cultural de ieri – implicații în dezvoltarea societății durabile de mâine*, 8-9 februarie 2024, Chișinău. Iași – Chișinău–Lviv: 2024, Ediția 9, pp. 204-205. ISSN 2558 – 894X. https://drive.google.com/file/d/1ybezyW6FjyZNUsy_bQ7DnK9IRuL2P5Ne/view?usp=sharing
- MOCANU, L., GONȚA, M. Degradarea/mineralizarea polifenolilor naturali din apele agroindustriale. In: *Patrimoniul cultural de ieri – implicații în dezvoltarea societății durabile de mâine, Ed. 8, 8-9 februarie 2024, Chișinău. Iași – Chișinău – Lviv: 2024, Ediția 9, pp. 183-184. ISSN 2558 – 894X. https://drive.google.com/file/d/1ybezyW6FjyZNUsy_bQ7DnK9IRuL2P5Ne/view?usp=sharing*

- SHEPEL, D., RUSU, M. Applications of infrared spectroscopy in the scientific and applied research in the Republic of Moldova. În: *Materialele Conferinței științifice Internaționale dedicată Zilei Internaționale a femeilor cu activități în domeniul științei cu genericul „Femeile în cercetare: destine, contribuții, perspective”*, Ediția 9, 8-9 februarie 2024, Chișinău, Republic of Moldova, p. 269-270. ISSN 2558–894X. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/rezumat%2Bmacheta%2Bfebruarie%2B2024_IBN.pdf

7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională din Republica Moldova

- CISTEACOV Maxim, BLONSCHI Vladislav, GLADCHI Viorica. COMPARISON OF THE INTENSITY OF PHOTOLYSIS OF SOME B VITAMINS IN AQUEOUS SYSTEMS. In: *Conferința Științifică Națională cu participare internațională „Științele naturii în dialogul generațiilor”*, Chisinau, Republica Moldova, September 12-13, 2024, p. 241-242. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Dialogul_generatiilor_ABSTRACT%2BBOOK_2024_F.pdf
- GRIGORAȘ C., GONȚA M., CIOCÂRLAN A. Antioxidant activity of propolis extracts obtained by different methods of extraction. In: *National conference with international participation “Natural sciences in the dialogue of generations”*, Chisinau, Republic of Moldova, 12-13 September, 2024. . Abstract Book, p. 259 ISBN 978-9975-62-756-6. http://agarm.md/wp-content/uploads/2024/09/Dialogul-generatiilor-ABSTRACT-BOOK_2024_F.pdf
- POVAR, I., SPINU, O. Thermodynamic principles of the buffer action theory in soil solution. In: Book of Abstracts of the *National Conference with International Participation: Natural Sciences in the Dialogue of Generations*, September 12-13, 2024, Chisinau, Republic of Moldova, p. 253. ISBN 978-9975-62-756-6. http://agarm.md/wp-content/uploads/2024/09/Dialogul-generatiilor-ABSTRACT-BOOK_2024_F.pdf
- VIȘNEVSCHI, A. The anthropogenic impact on wastewater characteristics in the Republic of Moldova. In: Book of Abstracts of the *National Conference with International Participation: Natural Sciences in the Dialogue of Generations*, September 12-13, 2024, Chisinau, Republic of Moldova, p. 119. ISBN 978-9975-62-756-6. http://agarm.md/wp-content/uploads/2024/09/Dialogul-generatiilor-ABSTRACT-BOOK_2024_F.pdf
- VISNEVSCHI, A., SPINU, O., POVAR, I. Thermodynamic assessment of struvite formation from wastewater. In: Book of Abstracts of the *National Conference with International Participation: Natural Sciences in the Dialogue of Generations*, September 12-13, 2024, Chisinau, Republic of Moldova, p. 120. ISBN 978-9975-62-756-6. http://agarm.md/wp-content/uploads/2024/09/Dialogul-generatiilor-ABSTRACT-BOOK_2024_F.pdf

8. Alte lucrări științifice (recomandate spre editare de o instituție acreditată în domeniu)

8.1. carte (cu caracter informativ)

- DUCA, Gh. *O viața consacrată științei (A life dedicated to science)*. Tipo Moldova: Iași, 2024, 208 p. ISBN 978-606-42-1342-6. (13 c.a.) <https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/O%20viata%20consacrata%20stiintei%20Duca%20Gh.pdf>

8.2. ghid informativ

- DRUCIOC S., BOGDEVICI O., BYKOVA E., VASILIEV I., KIRILLOVA T., KUZNETSOV E., MOSANU E. *Informative Inventory Report of the Republic of Moldova, 1990-2022: Submitted under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution*. Chișinău: Primex-Com, 2024, 70 p. ISBN 978-5-86654-137-9. <https://www.ceip.at/status-of-reporting-and-review-results/2024-submission>

8.3 act normativ

- BOGDEVICI, O. Apele Subterane. In: Anexa la HG din „Planul de Gestionare a Districtului Bazinului Hidrografic Nistru, Ciclul II (2024-2029)” (număr unic 324/MM/2024), pp. 51-72. <https://cancelaria.gov.md/ro/content/cu-privire-la-aprobarea-planului-de-gestionare-districtului-bazinului-hidrografic-nistru>.

<https://ichem.md/sites/default/files/2025-01/Informative%20Inventory%20Report%20of%20RM%201990-2022.pdf>

9. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală

9.2. eliberat de Agenția de Stat pentru Proprietatea Intelectuală


- SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. Procedeu de tratare a nămolului activ provenit în urma epurării apelor reziduale. Brevet de invenție MD 1725 din 2024.06.30.
<http://db.agepi.md/inventions/Details.aspx?id=s%202022%200101>

Hotărâri pozitive de acordare a brevetului de invenție

- PETUHOV Oleg; LUPAȘCU Tudor. *Instalație portabilă pentru testarea materialelor filtrante și tehnologiilor de potabilizare a apelor natural.* HOTĂRÂRE nr. 10506 din 2024.09.25.
- VISNEVSCHI, A. *Procedeu și instalație de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană.* HOTĂRÂRE nr. 10530 din 2024.10.30. Nr. depozit: s 2024 0055; Data depozit: 2024.06.04.

Coordonatorul subprogramului
de cercetare

POVAR Igor
(numele, prenumele)


(semnătura)

Data: 30.01.2025

Componența echipei de cercetare

**CERCETĂRI AVANSATE ÎN CHIMIA COMPUTAȚIONALĂ ȘI ECOLOGICĂ,
IDENTIFICAREA PROCEDEELOR TEHNOLOGICE DE TRATARE, FORMARE A
CALITĂȚII ȘI CANTITĂȚII APELOR**
(denumirea subprogramului)

Codul subprogramului **010603**

Echipa Laboratorului Chimie Ecologică pentru 2024							
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Funcția	Norma de muncă	Data angajării	Data eliberării*
1.	LUPAȘCU Tudor	1950	dr. hab. în chim	șef de laborator	1.0	02.01.2024	
2.	CIOBANU Mihail	1948	dr. hab. în chim.	cerc. șt. principal	0.25	02.01.2024	
3.	GUȚANU Vasile	1944	dr.hab. în chim.	cerc. șt.principal	0.25	02.01.2024	
4.	PETUHOV Oleg	1985	dr. în chim.	cerc. șt. coord.	1.0	02.01.2024	
5.	NASTAS Raisa	1972	dr. în chim.	cerc. șt. coord.	1.0	02.01.2024	
6.	ȚÎMBALIUC Nina	1960	dr. în chim.	cerc. șt. coord.	0.5	02.01.2024	
7.	CEBAN (GÎNSARI) Irina	1991	dr. în chim.	cerc. șt. superior	1.0	02.01.2024	
8.	BOTNARU Maria	1952	dr. în chim.	cer. șt. superior	0.25	02.01.2024	19.12.2024
9.	GOREACIOC Tatiana	1980	dr. în chim.	cerc. științific	0.25	01.07.2024	
10.	BOLDURESCU Nina	1981	fără titlu	cerc. științific	1.0	02.01.2024	

Echipa Laboratorului Monitoring al Calității Mediului (GeoLab) pentru 2024							
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Funcția	Norma de muncă	Data angajării	Data eliberării*
1.	BOGDEVICI Oleg	1963	Dr. în șt. geol.	Șef de laborator	1.0	02.01.2024	
2.	CULIGHIN Elena	1989	Fără titlu	Cerc. științific	1.0	02.01.2024	
3.	NICOLAU Elena	1980	Fără titlu	Cerc. științific	1.0	02.01.2024	
4.	GRIGORAȘ Marina	1959	Fără titlu	Cerc. științific	0.5	02.01.2024	
5.	TERNAVSCAIA Tatiana	1962	Fără titlu	Inginer chimist	1.0	02.01.2024	

Echipa Laboratorului Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză pentru 2024							
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Funcția	Norma de muncă	Data angajării	Data eliberării*
1.	POVAR Igor	1961	dr. hab.	șef de laborator	1.0	02.01.2024	
2.	CEBAN Vera		fără titlu	inginer chimist	1.0	02.01.2024	
3.	CLIMOVA Ecaterina	1990	fără titlu	cerc. șt. stag.	1.0	Concediu de îngrijire a copilului	
4.	GHERGHI Eudochia	1959	fără titlu	inginer chimist	1.0	02.01.2024	
5.	MAFTULEAC Alexei	1946	dr. în șt. chim.	cerc. șt. sup.	0.25	01.04.2024	05.10.2024
6.	PUȚUNȚICĂ Vitalie	1980	dr. în șt. matem.	cerc. șt.	0.5	01.05.2024	31.12.2024
7.	RUSU Maria	1959	fără titlu	cerc. șt.	0.5	02.01.2024	31.12.2024
8.	SPĂTARU Petru	1954	dr. în șt. chim.	cerc. șt. coord.	0.5	02.01.2024	31.12.2024
9.	SPĂTARU Tudor	1952	dr. în șt. chim.	cerc. șt. coord.	0.25	Deplasare de lungă durată	
10.	SPÎNU Oxana	1980	fără titlu	cerc. șt.	1.0	02.01.2024	
11.	ȘEPELI Diana	1979	dr. în șt. chim.	cerc. șt. sup.	1.0	02.01.2024	
12.	VIȘNEVSCHI Alexandru	1964	fără titlu	cerc. șt.	1.0	02.01.2024	

Echipa Laboratorului Chimie Fizică și Cuantică pentru 2024							
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Funcția	Norma de muncă	Data angajării	Data eliberării*
1.	DUCA Gheorghe	1952	dr. hab. în șt. chim.	șef de laborator	1,00	02.01.2024	
2.	ARSENE Ion	1981	dr. în șt. chim.	cerc.st.super.	0,50	02.01.2024	
3.	BALAN Iolanta	1977	dr. în șt. chim.	cerc.st.coord.	1,00	02.01.2024	
4.	BOLOCAN Natalia	1984	dr. în șt. chim.	cerc.st.super.	0,50	02.01.2024	
5.	CAZACU Lilia	1986	dr. în șt. chim.	cerc.st.super.	0,50	Concediu de îngrijire a copilului	
6.	COVALIOVA Olga	1960	dr.hab. în șt. chim.	cerc.st.coord.	0,50	02.01.2024	
7.	GORBACIOV Mihail	1959	dr. în șt. chim.	cerc.st.super.	0,50	02.01.2024	
8.	GORINCIOI Natalia	1951	dr. în șt. chim.	cerc.st.coord.	0,25	02.01.2024	
9.	ROMANCIUC Lidia	1960	dr. în șt. chim.	cerc.st.super.	0,50	02.01.2024	
10.	VICOL Crina	1994	dr. în șt.	cerc.st.	0,50	02.01.2024	

			chim.				
11.	MOROZ Olga	1990		cerc. șt.	0,50	02.01.2024	
12.	GLADCHI Viorica	1964	dr. în șt. chim.	cerc.șt. coord.	0,50	02.01.2024	
13.	BUNDUCHI Elena	1974	dr. în șt. chim.	cerc. șt.	0,50	02.01.2024	
14.	BORODAEV Ruslan	1973	dr. în șt. chim.	cerc. șt.	0,25	02.01.2024	
15.	BLONSCHI Vladislav	1994	dr. în șt. chim.	cerc. șt.	0,50	02.01.2024	
16.	CISTEACOV Maxim	1988		cerc. șt.	0,50	02.01.2024	
17.	COCERVEI Victoria	2002		cerc. șt. stagiar	0,25	01.04.2024	
18.	CULEA Maria	1975	dr. în șt. chim.	cerc. șt.	0,25	02.01.2024	
19.	CUNICICA Alexandrina	2004		cerc. șt. stagiar	0,25	01.04.2024	
20.	GONȚA Maria	1948	dr. hab. în șt. chim.	cerc.șt. coord.	0,25	02.01.2024	
21.	GRIGORAȘ Carolina	1998		cerc. șt.	0,50	02.01.2024	
22.	LIS Angela	1986	dr. în șt. chim.	cerc. șt.	0,50	02.01.2024	
23.	MOCANU Larisa	1986	dr. în șt. chim.	cerc.șt.	1,00	02.01.2024	
24.	ALBERT Boris	1950		inginer chimist	0,25	01.04.2024	
25.	RACU Daria	1988		specialist principal	1,00	01.04.2024	

Echipe Laboratorului Chimia Apei pentru 2024

1	GRIGORAȘ Diana	1977		cerc. științific	1.0	02.01.2024	
---	----------------	------	--	------------------	-----	------------	--

Ponderele tinerilor (%) din numărul total al executorilor

30.77%

Directorul unității de cercetare



ARÎCU Aculina
(numele, prenumele)

(semnătura)

Coordonatorul grupului de cercetare

POVAR Igor
(numele, prenumele)

(semnătura)

Data: 30.01.2025

APROB:

Directorul
Apă-Canal Căușeni Î.M.

Alexandru Gilca


 “ ” noiembrie 2024


APROB:

Directorul ,
Metiolis SRL

Schivu Dumitru


 “ ” noiembrie 2024


APROB:

Directorul ,
Directorul Institutului de Chimie al
Universității de Stat din Moldova

Dr. hab. Aculina ARICI


 “ ” noiembrie 2024


ACT

de implementare a “Procedului și instalației de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană” la stația de epurare din orașul Căușeni

La stația de epurare a orașului Căușeni, operată de Întreprinderea Municipală “Apă-Canal” Căușeni, a fost reconstruită, în perioada septembrie-noiembrie 2023, o linie de epurare a apelor uzate menajere de către compania de construcții S.R.L. “IzodromGaz”, conform proiectului “Metiolos” S.R.L. Scopul reconstrucției a fost implementarea “Procedului și instalației de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană”, destinat eliminării eficiente a compușilor anorganici din apele uzate tratate. Această instalație a fost pusă în exploatare în decembrie 2023. Schema tehnologică a procesului și instalației dezvoltate a fost implementată pe o linie de tratare a apelor uzate la stația de epurare din Căușeni, având o capacitate proiectată de 1.200 de metri cubi pe zi. Instalația include un rezervor de omogenizare, patru bazine de aerare consecutive cu flux gravitațional și un clarificator secundar. În ultimul bazin de aerare se află un bloc de biofiltru submersibil, construit din segmente cu suprafață specifică ramificată dezvoltată de 150 m²/m³, echipat cu un sistem de stripare prin aerare intensă, care funcționează intermitent, și o zonă de post-aerare cu turbulență fină, având un volum de 120 m³. Volumul total al bazinelor de aerare este de 800 m³.

Descrierea rezultatelor

În perioada ianuarie-septembrie 2024, pentru a evalua intensitatea proceselor de oxidare a compușilor organici, oxidarea amoniului (nitrificarea) și reducerea nitraților până la azot molecular (denitrificarea) în cadrul liniei reconstruite a stației de epurare, s-au efectuat investigații ale parametrilor fizico-chimici (COD_{Cr}, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N) pe probe prelevate în puncte de reper de-a lungul fluxului tehnologic (influent, amestecul de influent și reciclul nămolului activ, după primul, al doilea și al treilea compartiment aerat, după compartimentul biofiltrului submersibil din zona de post-aerare și în efluent). După prelevare, probele, depozitate în vase de plastic de un litru, erau transportate imediat la Laboratorul de Analize Fizico-Chimice din cadrul Institutului de

Chimie al USM pentru analize de laborator, fiind menținute într-un container frigorific la temperatura de +4°C pentru a asigura integritatea acestora. Pentru o evaluare mai detaliată, estimarea intensității proceselor s-a realizat pe o perioadă de opt luni, ceea ce permite observarea influenței temperaturii apelor uzate pe întregul interval de variație (+9°C - +26°C). Rezultatele investigațiilor parametrilor fizico-chimici ai influentului și efluentului stației (linia reconstruită), precum și calculul eficienței oxidării NH_4^+ și eliminării azotului în procesul de epurare conform „Procedului și instalației de epurare biologică a apelor uzate menajere cu nitrificare și denitrificare simultană” sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Calculul eficienței simultane de nitrificare (Ef% N-NH_4) și denitrificare (Ef% N) în procesul de epurare a apelor uzate la diferite temperaturi, realizat pe baza parametrilor fizico-chimici determinați experimental, pentru stația de epurare a apelor uzate din Căușeni.

Nr.	Temp. °C	CCO_{Cr}	CCO_{Cr}	N- NO_3	N- NO_2	N- NH_4	N- NH_4	EfN-	EfN
		influent g O_2 /m ³	efluent g O_2 /m ³	efluent g/m ³	efluent g/m ³	influent g/m ³	efluent g/m ³	NH_4 %	%
1	9.1	462	109.3	42.9	6.8	82.5	16.5	80.0	19.8
2	10.2	535.7	118.2	36.5	4.6	65.7	2.26	96.6	34.0
3	15.1	522.6	116.4	42.5	0.05	70.4	0.66	99.1	38.6
4*	15.9	556.8	93.1	12.1	0.19	49.5	2.41	95.2	70.2
5	17.3	616.2	99.1	1.65	8.11	103.3	7.9	92.4	82.9
6*	17.6	488.3	73.2	16.7	0.11	69.0	0.72	98.9	74.1
7	20.8	493.7	96.6	5.32	0.03	65.3	0.43	99.3	91.1
8*	20.4	341.1	29.5	6.3	0.11	61.2	0.62	98.8	88.6
9	25.4	622.5	64	13.4	0.45	79.8	0.94	98.8	81.5

Tabelul 1 arată că nitrificarea atinge o eficiență de până la 99,3%, în timp ce denitrificarea se desfășoară la rate cuprinse între 19,9% și 91,1%, corelate în mod direct cu temperaturile apei uzate tratate. Datele sugerează că prezența conglomeratelor de microorganisme sub formă de coconi în nămolul activ, care reprezintă nucleul „Procedului și instalației” în fluxul tehnologic, inițiază și intensifică procesul de denitrificare în condiții de aerare continuă, datorită funcționării peliculei biologice din coconi.

Dimensiunile coconilor dezvoltați au variat între 2 mm și 16 mm în lungime și între 1,5 și 2,5 mm în diametru, cu o densitate a conglomeratelor de microorganisme de până la 58 g/L, de aproximativ 20 de ori mai mare decât concentrația de nămol activ din bioreactor.

Provocarea tehnică abordată de instalația și procesul de tratare a apelor uzate constă în capacitatea de funcționare fără a necesita introducerea unui suport suplimentar plutitor (precum nisip, particule de cărbune activ, rășini etc.) pentru dezvoltarea biofilmului și fără adăugarea unei surse externe de carbon (metanol, acetat, etanol etc.) pentru procesul de denitrificare. Procesul de epurare biologică a apelor uzate municipale, cu nitrificare și denitrificare simultană, se bazează pe utilizarea coconilor conglomerat ai peliculei biologice, care cresc concentrația masei de microorganisme și valorifică o sursă internă de carbon din spațiul intracoccal, eliminând necesitatea unei injecții externe. Aceasta se datorează lizei și hidrolizei microorganismelor din spațiul intracoccal, care asigură un mediu anaerob susținut de coconi. Un avantaj semnificativ al coconilor conglomeratelor de microorganisme constă în dimensiunea lor suficient de mare, care facilitează formarea de zone oxice (pentru nitrificare), anoxice (pentru denitrificare) și anaerobe în centrul flocului. În aceste zone centrale, unde oxigenul și nitrații sunt aproape absenți, au loc procese anaerobe, precum fermentația și liza bacteriană. Aceste procese contribuie la descompunerea materialelor organice complexe în compuși mai simpli, care pot fi utilizați de alte microorganisme din straturile exterioare.

„Procedul și instalația” oferă multiple avantaje în tratarea apelor uzate, asigurând o eficiență sporită în îndepărtarea compușilor organici și biogeni. Nitrificarea atinge o eficiență de până la 99,3%, iar denitrificarea se desfășoară la viteze cuprinse între 38,6% și 91,1%, în funcție de temperatura apelor uzate.

- **Creșterea eficienței:** Se realizează o îmbunătățire semnificativă a purificării substanțelor organice și biogene, fără a necesita surse externe de carbon pentru eliminarea compușilor anorganici ai azotului, ceea ce simplifică echipamentele și configurațiile de construcție și permite integrarea ușoară în instalațiile existente.
- **Reducerea deșeurilor:** Procesul contribuie la o diminuare a volumelor de deșeuri generate (nămol activ în exces) în timpul tratării biologice, sporind astfel sustenabilitatea și eficiența operațională a stației de epurare.

Executorii procesului de elaborare, grupul de cercetători ai Laboratorului ”Metode Fizico-chimice de cercetare și analiză” al Institutului de Chimie al Universității de Sat din Moldova:

Cercetător științific (expertul principal al grupului)

Alexandru Vișnevschi

Cercetător științific coordonator, doctor în chimie

Petru Spătaru

Cercetător științific

Oxana Spînu

Șef laborator, doctor habilitat în chimie

Igor Povar

EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION



EUROINVENT DIPLOMA

UNDER THE PATRONAGE OF
MINISTERUL CERCETĂRII
INOVATIVI ȘI DIGITALIZĂRII

BRONZE MEDAL

is awarded to:

**Advanced approach to effective activated sludge management
in wastewater treatment systems**

Alexandru VIȘNEVSCHI, Petru SPĂȚARU, Oxana SPÎNU, Tudor SPĂȚARU, Igor POVAR

President of International Jury
Prof. Dr. Eng. Mohd. Mustafa Al Bakri ABDULLAH

President of Scientific Committee
Prof. Dr. Ion SANDU

Iași, Romania
June 8, 2024






**International Salon of Invention
and Innovative Entrepreneurship**

GOLD MEDAL

is awarded to Mrs/Mr

POVAR Igor, PINTILIE Boris, SPÎNU Oxana



Institution: Institute of Chemistry of the Moldova State University for participation in the **International Salon of Invention and Innovative Entrepreneurship** with the **Book: APLICAȚII PRACTICE LA REACȚIILE ÎN SISTEME OMOGENE ȘI ETEROGENE APOASE (ECHILIBRE CHIMICE COMPLEXE)**

May 16-17, 2024, Chișinău

Rector

BARBĂNEAGĂ Alexandra



President of ISIIE

COROPCEANU Eduard





SALONUL INTERNAȚIONAL DE

**INVENTII
INOVAȚII**

„TRAIAN VUIA” TIMIȘOARA



Diploma

IS AWARDED



GOLD MEDAL

For the invention

**IMPROVING THE EFFICIENCY OF WASTEWATER
TREATMENT IN MEAT AND MILK PROCESSING INDUSTRIES**

Authors

**ALEXANDRU VIȘNEVSCHI, PETRU SPĂȚARU,
OXANA SPÎNU, IGOR POVAR**

President of the Jury,
Eng. Inv. Remi RĂDULESCU



President of the Exhibition,
Prof. Narcisa MEDERLE

13-15 JUNE 2024



LokWera

DIPLOMA

SE DECERNEAZĂ

domnului Igor Povar

TITLUL DE LAUREAT AL CONCURSULUI

**CEL MAI BUN CHIMIST-INOVATOR AL
ANULUI 2023**



GHEORGHE DUCA, ACADEMICIAN,
PREȘEDINTE
AL SOCIETĂȚII DE CHIMIE



ACULINA ARÎCU, DR. HAB.,
SECRETAR GENERAL AL
SOCIETĂȚII DE CHIMIE