OXIDAREA FENTON A AMESTECULUI DE ANTIBIOTICE ŞI ANTIINFLAMATOARE DIN SISTEME MODEL

FENTON OXIDATION OF MIXTURE OF ANTIBIOTICS AND ANTIINFLAMMATORY IN MODEL SYSTEMS

Larisa MOCANU, ORCID: 0000-0003-3306-5292
Maria GONŢA, ORCID: 0000-0003-3476-0967
Vera MATVEEVICI, ORCID: 0000-0002-4669-0081
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 542.943:615.33

e-mail: lmdordea@gmail.com
e-mail: mvgonta@yahoo.com
e-mail: vmatveevici@yahoo.com

Aplicarea AOPs este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea poluanţilor emergenţi din efluenţi reziduali de proveniență farmaceutică. Conform normelor sanitare Europene, preparatele farmaceutice trebuie să lipsească complet din apele potabile și bazinele acvatice. Ca urmare, s-a studiat reducerea poluanţilor emergenţi prin aplicarea oxidării Fenton în funcție de diferiți parametri fizico-chimici în prezența surfactanţilor.

Rezultatele ştiinţifice prezintă studiul legităţilor cinetice a proceselor de oxidare avansată a mixtului de medicamente [AMX : CLX : DFC]$_0$, în prezența surfactanţilor. La oxidarea Fenton a mixtului de medicamente din soluție apoasă cu concentrația totală de 30 mg/L, s-a constatat că atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare depinde de raportul concentraţiilor dintre reactanţi $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$.

În prezența surfactantului anionic SBS care conține inele benzenice, valorile CCO_t a sistemul mixt de medicamente [AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$ s-au redus cu trei unităţi, timp de 30 min, iar oxidarea/mineralizarea s-a realizat, în medie, 84%, comparativ cu sistemul mixt [AMX : CLX : DFC]$_0$. Prezența surfactantului cationic în sistemele mixte [AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$ din a cărei structură lipsește inelul benzenic, mărește valorile CCO_t. Aceste măriri sunt cauzate de lipsa inelelor benzenice din structura surfactantului CTAB, care sunt destul de stabile și se supun atât oxidării, cît și mineralizării mai lent, chiar și în prezența radicalilor OH.

Cuvinte-cheie: *antibiotice, antiinflamatoare, diclofenac, surfactanţi, oxidare catalitică, sisteme model mixte, reagent Fenton.*

The application of AOPs is an effective alternative for the reduction or elimination of emerging pollutants from residual pharmaceutical effluents. According to EU health policy, pharmaceutical compounds must be completely absent from drinking water and water bodies. As a result, the reduction of emergent pollutants by applying Fenton oxidation was studied according to different physicochemical parameters in the presence of surfactants.

The experimental results present the study of the kinetic laws of the advanced oxidation pro-

cesses of the drug mixture [AMX : CEX : DCF]$_0$, in the presence of surfactants. In the Fenton oxidation of the drug mixture in aqueous solution with total concentration of 30 mg/L, it was found that both the degradation and oxidation/mineralization depended on the concentration ratio of the reactants [H_2O_2]$_0$/[Fe^{2+}]$_0$. In the presence of the anionic surfactant which containing benzene rings, the CODt values of system [AMX : CEX : DCF: SBS]$_0$ were reduced by three units, for 30 min reaction time. The oxidation/mineralization achieved, on average, 84%, compared to the mixed system [AMX : CEX : DCF]$_0$, respectively. The presence of the cationic surfactant in the mixed systems [AMX : CEX : DCF: SBS : CTAB]$_0$ from whose structure the benzene ring is missing, increases the COD$_t$ values. These increases are caused by the lack of benzene rings in the CTAB surfactant structure, which are quite stable and undergo both oxidation and mineralization more slowly, even in the presence of OH radicals.

INTRODUCERE

Ca rezultat al dezvoltării industriei farmaceutice, în ultimii ani, au fost sintetizate mii de substanțe care după proprietatea de a se oxida sub influența factorilor naturali se pot clasifica în stabile, greu și ușor oxidabile. În efluenții reziduali proveniți de la întreprinderile farmaceutice, pe lângă substanțele medicamentoase [1], se mai conțin și substanțe surfactante, care se folosesc pentru spălarea utilajului și igiena personalului [2]. Substanțele surfactante, de asemenea, sunt substanțe nebiodegradabile și influențează negativ asupra mediului ambiant. Prin urmare, de actualitate sunt cercetările care au la bază reducerea impactului negativ al acestor poluanți emergenți (PE) asupra mediului ambiant, și anume, limitarea poluării prin epurarea apelor reziduale farmaceutice până la normele sanitare. Însă, poluanții emergenți de natură sintetică au o compoziție complexă, sunt destul de activi și stabili din punct de vedere chimic și, din cauza acestor proprietăți, sunt dificil de îndepărtat prin metode convenționale sau biologice [1-7] .

Astfel, experimental, s-a constatat că pentru a evita contaminarea bazinelor acvatice, apele subterane, solul etc., reducerea cantității de contaminați se realizează prin aplicarea metodelor combinate, însă eficacitatea înlăturării preparatelor farmaceutice stabile nu depășește 20%. Urmare a ineficienții metodelor convenționale de eliminarea a poluanților emergenți din soluții apoase, majoritatea cercetărilor recente s-au concentrat pe aplicarea unor metode non-biologice, cum ar fi procesele de oxidare avansate (AOPs). Aplicarea AOPs este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea PE din efluenți reziduali. Conform normelor sanitare Europene, preparatele farmaceutice trebuie să lipsească complet din apele potabile și bazinele acvatice [4].

Se cunoaște că viabilitatea acestor metode, în mare parte, depinde de sursa de formare a radicalilor hidroxil (OH) și de raportul dintre oxidant și catalizator [1-7]. Ca urmare, s-a studiat reducerea poluanților emergenți prin aplicarea oxidării Fenton în funcție de diferiți parametri fizico-chimici în prezența surfactanților.

Rezultatele științifice prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a mixtului de medicamente [*AMX : CLX : DFC*]$_0$, în prezența surfactanților, prin oxidare catalitică omogenă fără surse suplimentare de energie PE/H_2O_2/Fe^{2+} (reagentul Fenton).

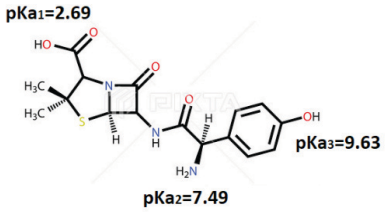
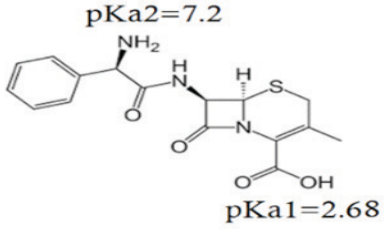
MATERIALE ŞI METODE

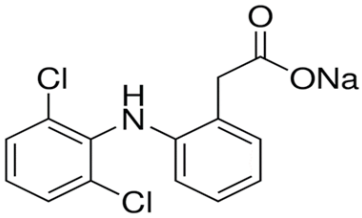
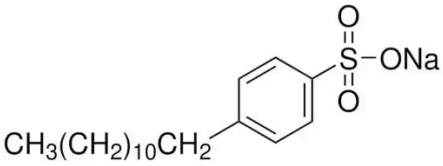
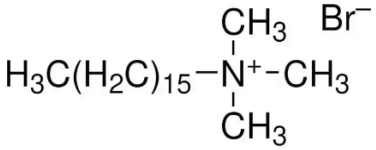
Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cercetări Ştiinţifice *„Chimie ecologică şi tehnologii chimice moderne”*, Universitatea de Stat din Moldova.

Toate antibioticele, antiinflamatoarele şi surfactanţii studiaţi (Amoxicilina (AMX), Cefalexina (CFX), Diclofenacul sodic (DFC), Sodiu dodecilbemzosulfonat (SBS) şi Bromura de cetrimoniu (CTAB)) cu specificaţiile prezentate în Tabelul 1, au fost de înaltă puritate (>98%) şi furnizate de Sigma-Aldrich (Germania). Soluţii stoc ale compuşilor au fost preparate în apă distilată şi păstrate la 20 °C. Soluţiile de lucru cu o concentraţie de 1 g/L de fiecare medicament au fost preparate zilnic. Concentraţiile de lucru au fost mai mari decât valorile tipice de antibiotice, antiinflamatoare şi surfactanţi găsite în efluenţii reziduali, în vederea obţinerii cineticii mai lente şi pentru a facilita urmărirea degradării compuşilor ţintă. Pentru a mări solubilitatea substanţelor s-a adăugat metanol (99%). În calitate de agent de oxidare s-a folosit peroxidul de hidrogen (H_2O_2, 30 %,). Sarea Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ (99%) a servit drept sursă de ioni Fe^{2+}. Pentru ajustarea pH-ului s-a utilizat soluţie obţinută din acidul sulfuric concentrat (H_2SO_4, 98%). Toate soluţiile de lucru au fost preparate pe bază de apă distilată.

Tabelul 1

Structura chimică, formula moleculară şi specificaţiile medicamentelor şi surfactanţilor studiaţi [9]

 **Formula moleculară a Amoxicilinei**	**Formula empirică**	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
	Masa moleculară	365,4 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate în apă	3,43 g/L la 298 ^{0}K
 **Formula moleculară a Cefalexinei**	**Formula empirică**	$C_{16}H_{17}N_3O_4S$
	Masa moleculară	347,4 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate în apă	10 g/L la 298 ^{0}K

 **Formula moleculară a Diclofenacului sodic**	**Formula empirică**	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
	Masa moleculară	318,13 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate	Metanol: 5 g/L Apă: 15,91 g/L (la 298 ^{0}K)
 **Formula moleculară a Sodiului dodecilbemzosulfonat**	**Formula empirică**	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$
	Masa moleculară	348,48 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate	0,8 g/L la 298 ^{0}K
 **Formula moleculară a Cetriamoniului bromide**	**Formula empirică**	$CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$
	Masa moleculară	364.45
	Stare	Solidă
	Solubilitate	36,4 g/L la 298 ^{0}K

2.1. Echipamentul și modelarea sistemelor pentru oxidarea Fenton

Procesele de oxidare omogenă au fost efectuate într-un reactor termostatic discontinuu cu o capacitate de 500 mL (din sticlă borosilicată, diametru interior: 15 cm, înălțime: 10 cm). Soluțiile de lucru cu conținut ale medicamentelor cu concentrația inițială ce variază de la 25 până la 200 mg/L au fost agitate cu o viteză de 500 rpm timp de 2 min.

Pentru realizarea *procesului de oxidare Fenton*, în reactorul de tip deschis s-a adăugat soluție de ioni Fe^{2+} în concentrație prestabilită și s-a reajustat pH-ul cu ajutorul pH-metrului Consort C3030, folosindu-se soluție de H_2SO_4 (1 N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 1 min cu ajutorul agitatorului magnetic de tip MSH-20D și s-a adăugat oxidantul H_2O_2 în concentrație prestabilită. S-a fixat timpul de reacție zero.

Soluțiile de lucru (*[AMX : CLX : DFC]$_0$* = 10 :10 :10 mg/L, CCO_0 = 70 mgO/L, *[AMX:CLX:DFC:SBS]$_0$*=10:10:10:10mg/L,CCO_0=100mgO/L,*[AMX:CLX:DFC:SBS:CTAB]$_0$*=10:10:10:10:10mg/L,CCO_0=135mgO/L), s-au modelat în felul următor: într-un reactor de sticlă de tip deschis cu o capacitate totală de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L s-a adăugat un volum prestabilit de soluție de medicament și surfactanți cu concentrația inițială de 1 g/L. Soluțiile au fost agitate cu o viteză de 500 rpm timp de 2

min după care s-a adăugat soluție de ioni Fe^{2+} și s-a reajustat pH-ul cu pH-metrul de tip Consort C3030, folosindu-se H_2SO_4 (1N). S-a continuat agitarea pentru încă 30 s și s-a adăugat oxidantul (H_2O_2) cu concentrația corespunzătoare. S-a fixat timpul de reacție zero. După fixarea timpului de reacție zero, la intervale fixe de timp de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 și 120 min s-a prelevat câte 5 mL de probă și s-a determinat concentrația remanentă a antibioticelor, antiinflamatoarelor (C_t) și consumul chimic de oxigen (CCO_t).

2.2. Metode de analiză

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu ajutorul spectrofotometrului UV/Vis T80+ dotat cu soft de înregistrare a spectrelor și de prelucrare a datelor. Spectrofotometria s-a aplicat pentru determinarea concentrației remanente a medicamentelor după maximul de absorbție (C_t) și concentrația compușilor organici (CCO_t), conform metodicelor.

Concentrația remanentă a *amoxicilinei* – C_t (mg/L) a fost determinată din curba de calibare, conform ecuației de regresie: y = 0,0009x + 0,0041, unde coeficientul de corelație este 0,9992. Mecanismul de formare a complexului este bazat pe diazotarea acidului sulfanilic cu ionul nitrit în mediul acid și pe cuplarea produsului cu AMX în mediul alcalin cu utilizarea soluției de Na_2CO_3. Ca urmare, se formează un azocolorant gălbui, iar absorbanța complexului format se măsoară la 455 nm față de proba martor. Legea Lambert -Beer se respectă în intervalul de concentrație 5-400 mg/L [1].

Concentrația remanentă a *cefalexinei* – C_t (mg/L) a fost determinată prin măsurarea absorbanței la λ = 260 nm din curba de calibrare, conform ecuației de regresie: y = 0,0298x + 0,00458, unde coeficientul de corelație este 0,9994. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrații de la 1,0 până la 100 mg/L [3].

Concentrația remanentă a *diclofenacului sodic* – C_t (mg/L) a fost determinată prin măsurarea absorbanței la λ = 276 nm din ecuația curbei de etalonare, conform ecuației dreptei: y = 0,0252x + 0,0636, unde coeficientul de corelație este 0,9993. Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5,0 până la 100 mg/L [5].

Performanța de degradare a fost calculată conform relației 1:

$$\boldsymbol{P\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\%} \quad (1)$$

unde: C_0 - concentrația inițială a medicamentelor (mg/L), iar C_t - concentrația remanentă a medicamentelor (mg/L).

Concentrația compușilor organici a fost determinată din curba de etalonare pentru CCO**,** conform ecuației dreptei y = 0,0016 x + 0,003, unde coeficientul de corelație este 0,9998. În baza valorilor

CCO_t, s-a calculat gradul de oxidare/mineralizare, conform relației 2:

$$\boldsymbol{Oxid/min\ (\%) = \frac{(CCO_0 - CCO_t)}{CCO_0} \cdot 100\%} \quad (2)$$

unde CCO_0 este valorarea CCO_0 la timpul 0, iar CCO_t este valoarea CCO la timpul t

(min) [8].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Performanța de degradare a substanțelor medicamentoase se mărește odată cu mărirea timpului de reacție de la 0 până la 40 min, în medie, cu 20%, la concentrația ionilor Fe^{2+} de 0,001 mM. Cu mărirea concentrației ionilor Fe^{2+} de la 0,001 până la 0,01 mM, atât degradarea cât și oxidarea/mineralizarea amestecului de medicamente se micșorează. Aceeași legitate se respectă și la mărirea concentrației peroxidului de hidrogen de la 0,001 până la 0,1 mM, însă performanța de degradare este diferită si depinde de natura medicamentului: 13,4% pentru amoxicilină, 16% pentru cefalexină și 33,6% pentru diclofenacul sodic. Această diferență poate fi explicată prin faptul că medicamentele studiate reacționează diferit cu radicalii OH. Amoxicilina și diclofenacul au în structura inelului benzenic substituenți de ordinul unu, care se oxidează în condiții mult mai dure. Astfel, gradul de oxidare/mineralizare a amestecului de medicamente este maxim (85%), atunci când raportul dintre catalizator și oxidant este doi.

La oxidarea omogenă Fenton a sistemului mixt amoxicilină (AMX) și cefalexină (CLX), s-a constatat că degradarea amoxicilinei are loc mai rapid și mai avansat (90%) comparativ cu degradarea cefalexinei (70%). Aceasta are loc datorită prezenței inelului benzenic din structrura AMX care, fiind un substituent de gradul I ce conține grupa OH, duce la mărirea densității electronice în inelul benzenic. Astfel, la oxidarea antibioticelor se formează produși intermediari cum ar fi acidul hidroxibenzoic pentru AMX și acidul benzoic pentru CLX, care, la rândul lor, au reactivitate diferită față de radicalii OH, formându-se, în continuare, acizi carboxilici saturați și nesaturați.

Natura produșilor intermediari formați influențează atât gradul de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare. Rezultatele cercetărilor relevă că AMX are un grad de oxidare/mineralizare mai mare (97%) comparativ cu CLX (93%). Dacă se compară rezultatele proceselor de oxidare Fenton a diclofenacului sodic (care are ioni de clor - substituent de ordinul 1 în compoziția inelului benzenic) cu cele ale cefalexinei (care nu conține substituenți în compoziția inelului benzenic), se observă că gradul de degradare a diclofenacului este cu mult mai mare (90%) decât cel al cefalexinei (70%). Aceeași legitate se respectă și pentru gradul de oxidare/mineralizare. La oxidarea DFC se obține acidul diclobenzoic ca produs intermediar, ceea ce-i permite sa se oxideze mai eficient (91%) datorită prezenței substituentului de gradul 1 (ionii Cl^-), comparativ cu acidul benzoic care se obține la oxidarea și degradarea cefalexinei și, care nu conține substituenți.

Prin urmare, s-a stabilit (Tabelul 2) că gradul de degradare și oxidare/mineralizare este mai mare pentru substanțele medicamentoase care conțin substituenți de ordinul 1 în compoziția inelului benzenic din moleculele amoxicilinei și a diclofenacului sodic, iar medicamentele care nu conțin substituenți în inelul benzenic (cefalexina), au gradul de degradare și oxidare/mineralizare mai mic, iar soluțiile nu se epurează până la normele de deversare în bazinele acvatice.

De aceea a fost studiat procesul de oxidare cu reagentul Fenton a substanțelor medicamentoase în prezența substanțelor surfactante, care conțin inele benzenice – dodecilbenzosulfonat de sodiu și care nu conțin inele benzenice – bromura de cetrimoniu.

Rezultatele cercetărilor, prin comparaţie, sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2

Oxidarea/mineralizarea poluanţilor emergenţi în lipsa şi prezenţa surfactanţilor; $[Fe^{2+}]_0$ = 0,2 mM, $[H_2O_2]_0$ = 2 mM, pH = 2,5, 25 ^{0}C

	$[AMX : CLX : DFC]_0$,					
t, min	***[AMX : CLX : DFC]$_0$***		***[AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$***		***[AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$***	
	CCO, mgO/L	**Oxid/min, %**	**CCO, mgO/L**	**Oxid/min, %**	**CCO, mgO/L**	**Oxid/min, %**
0	**70**	**-**	**100**	**-**	**135**	-
1	18,1	74,1	15,6	84,4	17,5	87,0
5	16,9	75,9	11,9	88,1	16,9	87,5
10	15,6	77,7	11,3	88,7	15,6	88,4
20	13,8	80,3	10,6	89,4	18,8	86,1
30	12,5	82,1	15,6	84,4	18,8	86,1

Conform datelor din tabel, prezenţa substanţelor surfactante (surfactant anionic şi cationic) în soluţiile ce conţin mix de medicamente, duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare. Astfel, în prezenţa surfactantului anionic SBS care conţine inele benzenice, valorile CCO_t a sistemului mixt de medicamente *[AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$* s-au redus cu trei unităţi, timp de 30 min, iar oxidarea/mineralizarea s-a realizat, în medie, 84%, comparativ cu sistemul mixt *[AMX : CLX : DFC]$_0$*. Prezenţa surfactantului cationic în sistemele mixte *[AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$* din a cărei structură lipseşte inelul benzenic, măreşte valorile CCO_t. Aceste măriri sunt cauzate de lipsa inelelor benzenice din structura surfactantului CTAB, care sunt destul de stabile şi se supun atât oxidării, cît şi mineralizării mai lent, chiar şi în prezenţa radicalilor OH.

CONCLUZII

1. La oxidarea Fenton a mixtului de medicamente (amoxicilină, cefalexină şi doclofenac sodic) din soluţie apoasă cu concentraţia totală de 30 mg/L, s-a constatat că atât performanţa de degradare, cât şi gradul de oxidare/mineralizare depinde de raportul concentraţiilor dintre reactanţi $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$.

2. Prezenţa substanţelor surfactante (surfactant anionic şi cationic) în soluţiile ce conţin mix de medicamente, duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare de la 74 până la 84% în prezenţa sodiului docecilbenzosulfonat care conţine inele benzenice şi de la 84 până la 88% în prezenţa şi a bromurei de cetrimoniu din a cărei structură lipseşte inelul benzenic. Inelele benzenice sunt destul de stabile şi se supun oxidării si mineralizării mai lent, chiar şi în prezenţa radicalilor OH.

Referinţe:

1. GONTA, M., MOCANU, L., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. *Advanced oxidation processes for mineralization of amoxicillin in aqueous solutions*. In: Handbook of Research on Water Sciences and Society, Chapter 14, IGI GLOBAL, 2022, p. 315-340. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch014
2. GONTA, M., PORUBIN-SCHIMBATOR V., MOCANU, L. *Comparative oxidation of surfactants cetyltrimethylammonium bromide and sodium 2-ethyl-hexyl sulfate in aqueous solutions by using Fenton's reagent*. In: Handbook of Research on Water Sciences and Society, Chapter 3, IGI GLOBAL, 2022, p. 64-86. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch003.
3. MOCANU, L., GONŢA, M., MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic Fenton. In: *Revista de Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos*". 2021, 2(61), pp. 3-60. ISSN 1857-0461, DOI: 10.52673/18570461.21.2-61.03
4. GONŢA, M., MOCANU, L., MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea antibioticelor în soluții apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată. În: *Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii)*, 2022, 1(151), p. 70-78. ISSN 1814-3237. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.6695787
5. MOCANU, L., GONŢA, M., MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea diclofenacului sodic din soluții apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată. În: Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii), 2022, 6(156), p. 172-181. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.7445826
6. PORUBIN–SCHIMBĂTOR, V., GONŢA, M., MOCANU, L. Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu TiO_2/H_2O_2 si Fe^{2+}/H_2O_2 (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. În: *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii),* 2020, 6(133), p. 167-176. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.
7. PORUBIN–SCHIMBATOR, V., GONŢA, M., MOCANU, L. Procesele avansate de oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului cationic cetiltrimetil-amoniu bromide. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei,* Cahul, 2020, 7(1), p. 332-337. ISBN 978-9975-88-040-4
8. Surpateanu, M., Zaharia C. Determinarea substanțelor oxidabile din apă. În: *Chimia Mediului: teste de control în laborator și probleme* (I), 2013-2014, p. 45-46, https:// www.scribd.com/document/412350778/Chimia-Mediului-Aplicatii-2013-2014.
9. www.sigmaaldrich.com

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului de Stat Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu, cu cifrul 20.80009.500727, finanțat de către Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova.