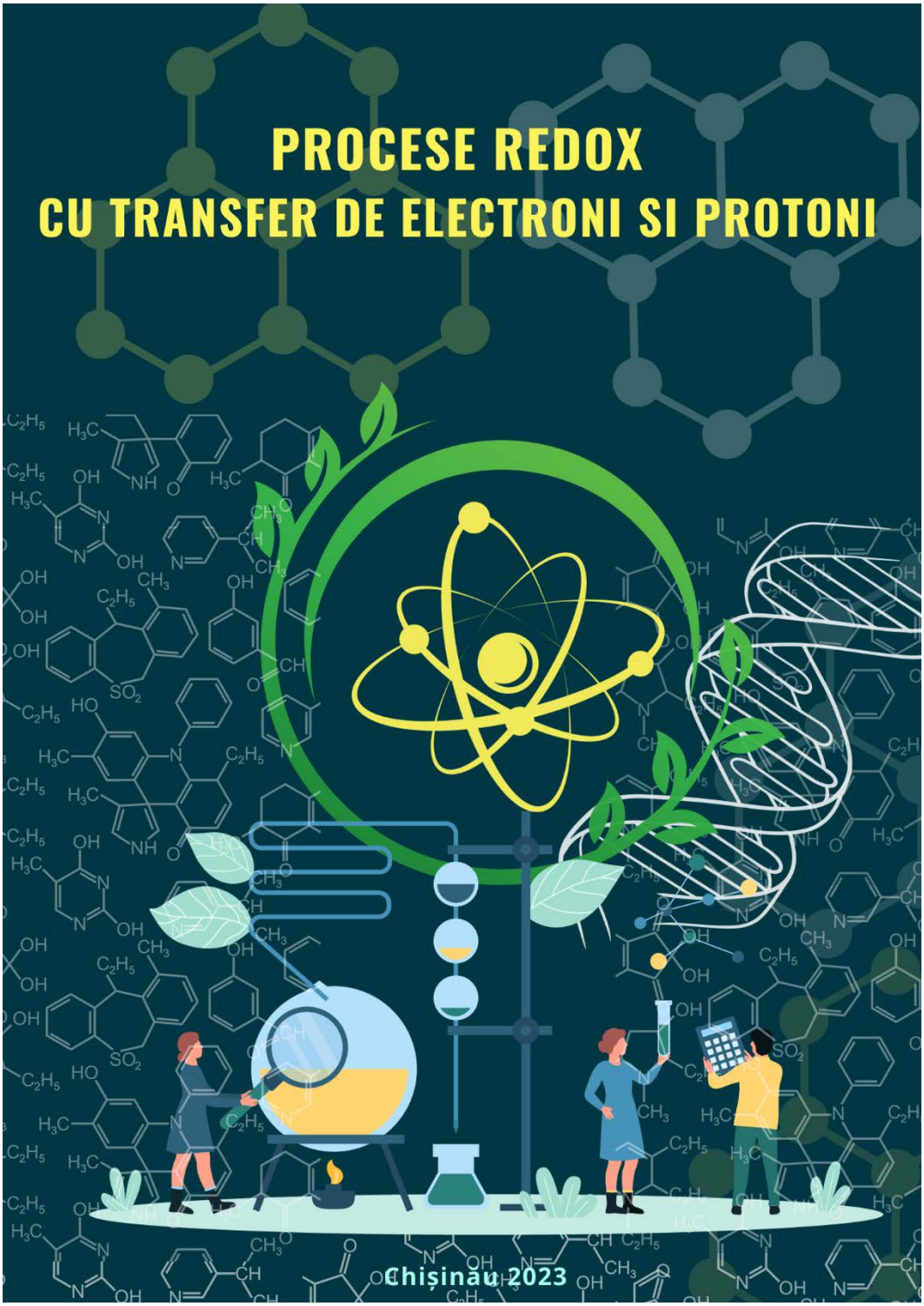

PROCESE REDOX
CU TRANSFER DE ELECTRONI SI PROTONI
Chișinău 2023

Procese redox
cu transfer de electroni și protoni

Monografie

Ed.: Acad., Prof. Gheorghe ***DUCA***

Aprobată de
Consiliul Științific al USM

Chișinău
2023

Recomandat de Consiliul Ştiinţific
al Universităţii de Stat din Moldova

Recenzenţi: ***Tudor LUPAŞCU,*** Academician, doctor în ştiinţe chimice,
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Radu SILAGHI-DUMITRESCU, doctor în ştiinţe chimice,
Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj, România

Descrierea CIP a Camerei Naţionale a Cărţii din Republica Moldova

Procese redox cu transfer de electroni şi protoni : Monografie / Gheorghe Duca, Natalia Bolocan, Iolanta Balan [et al.] ; ed.: Gheorghe Duca. – Chişinău: [Editura USM], 2023. – 496 p.: fig., fot., tab.
Aut. indicaţi în cuprinsul lucrării. – Pref., rez. paral.: lb. rom., engl. – Referinţe bibliogr. la sfârşitul art. – 50 ex.

ISBN 978-9975-62-658-3.

CZU 544.653
P 93

© Editura USM

PREFAȚĂ

Cu bucurie și satisfacție, prezentăm volumul de cercetare "Procese Redox cu Transfer de Electroni și Protoni" realizat în perioada 2020-2023 în cadrul Proiectului național de cercetare (2020-2023): **Nr. 20.80009.5007.27 "Mecanisme Fizico-Chimice ale Proceselor Redox cu Transfer de Electroni Implicate în Sistemele Vitale, Tehnologice și de Mediu"** sub conducerea Acad., Prof. Gheorghe Duca.

Monografia este alcătuită din 2 părți, prima parte reflectă cercetări teoretice fundamentale, cum sunt:

- teoriile de transfer de electroni și protoni,
- studiul cuanto-chimic al mecanismelor diverselor reacții, cum ar fi transferul de electroni și protoni,
- determinarea barierei energetice în reacțiile chimice,
- studiul efectului sinergic între antioxidanți, etc.

A doua parte conține aspecte aplicative ale proceselor redox și tehnologice implicate în sisteme naturale și tehnologice, cum ar fi:

- evaluarea capacității sistemului redox de autopurificare a apelor,
- modelarea proceselor de autopurificare a apelor în prezența compușilor tiolici, vitamine, etc.
- cinetica oxidării forţate a uleiurilor de floarea soarelui, seminţe de struguri, nuc, porumb sub acţiunea diferitor factori, etc.

Această culegere conține **24** capitole bine structurate și reflectă cercetările unui colectiv impresionant de **29** de cercetători din Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova și Universitatea Tehnică a Moldovei.

Rezultatele cercetărilor efectuate au pus o bază semnificativă și pentru formarea carierei tinerilor cercetători, contribuind la susținerea a **5** teze de doctor în științe și a unei teze de doctor habilitat, publicarea a **4** monografii internaționale și **5** monografii naționale, **65** articole științifice, inclusiv **37** in reviste cu impact factor, **53** articole în culegeri științifice ți **63** teze ale conferințelor ştiițifice, organizarea a **ediției a 7-ea** a Conferinței internaționale „Chimia ecologică și a mediului ambiant” cu editarea a **două volume** de lucrări științifice, prezentate de cercetători din peste **20** de țări, organizarea a **unui webinar** si **3** seminarte științifice.

Am extins colaborarea internațională, lucrând în parteneriat cu cercetători din diverse țări precum Romania, Italia, Suedia, Franța, Portugalia, Germania, Austria, SUA, Polonia, Ucraina, Rusia, UK, Cehia și Slovenia.

Prin abordarea integrată a cercetărilor, această carte își propune să ofere cititorilor o perspectivă cuprinzătoare asupra rolului proceselor redox în diversitatea lor, precum și să evidențieze conexiunile dintre lumea vie, tehnologie și mediul ambiant.

Mulțumim echipei de cercetători pentru angajamentul lor exemplar și contribuțiile semnificative, cuprinse in această culegere, care reprezintă o mărturie a devotamentului nostru comun pentru avansarea cunoașterii științifice. Sperăm că această lucrare va inspira și va stimula cercetările viitoare în domeniul mecanismelor fizico-chimice ale proceselor redox, contribuind la progresul continuu al cunoașterii umane.

PREFACE

With joy and satisfaction, we present the research volume "Redox Processes with Electron and Proton Transfer" carried out in the period 2020-2023 within the National Research Project (2020-2023): ***No . 20.80009.5007.27 "Physico-Chemical Mechanisms of Redox Processes with Electron Transfer Involved in Vital, Technological and Environmental Systems"*** *under the leadership of Acad., Prof. Gheorghe Duca.*

The monograph consists of 2 parts, the first part reflects fundamental theoretical research, such as:

- *electron and proton transfer theories,*
- *the quanto-chemical study of the mechanisms of various reactions, such as the transfer of electrons andprotons,*
- *determining the energy barrier in chemical reactions,*
- *the study of the synergistic effect between antioxidants, etc.*

The second part contains applied aspects of redox and technological processes involved in natural and technological systems, such as:

- *evaluation of the capacity of the redox system of self-purification of waters,*
- *modeling of water self-purification processes in the presence of thiol compounds, vitamins, etc.*
- *kinetics of forced oxidation of sunflower, grape seed, walnut, corn oils under the action of different factors, etc.*

This collection contains ***24*** *well-structured chapters and reflects the research of an impressive group of* ***29*** *researchers from the Institute of Chemistry, the State University of Moldova and the Technical University of Moldova.*

The results of the conducted research also laid a significant foundation for the career formation of young researchers, contributing to the support of ***5*** *doctoral theses and a habilitation doctoral thesis, the publication of* ***4*** *international monographs,* ***5*** *national monographs,* ***65*** *scientific articles, including* ***37*** *in journals with an impact factor,* ***53*** *scientific papers and* ***63*** *presentations at the scientific conferences, the organization of the* ***7th edition*** *of the International Conference of Ecological and Environmental Chemistry; with the editing of* ***two volumes*** *of Abstract Book, presented by researchers from over 20 of countries, the organization of a webinar and 3 scientific seminars.*

We have expanded international collaboration, working in partnership with researchers from various countries such as Romania, Italy, Sweden, France, Portugal, Germany, Austria, USA, Poland, Ukraine, Russia, UK, Czech Republic and Slovenia.

Through an integrated research approach, this book aims to provide readers with a comprehensive insight into the role of redox processes in their diversity, as well as to highlight the connections between the living world, technology and the environment.

We thank the team of researchers for their exemplary commitment and significant contributions contained in this collection, which is a testament to our shared dedication to advancing scientific knowledge. We hope that this work will inspire and stimulate future research in the field of physicochemical mechanisms of redox processes, contributing to the continuous progress of human knowledge.

CUVANT INAINTE

Profesor, Academician Tudor LUPAȘCU,
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova



Cartea ”Procese redox cu transfer de electroni și protoni”, editor Acad. Prof. Gheorghe Duca, abordează în detaliu aspectele teoretice și practice ale proceselor redox implicate în sistemele biologice, tehnologice și de mediu.

Această lucrare reprezintă rezultatul eforturilor comune depuse de 29 de cercetători dedicați de la Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova și Universitatea Tehnică a Moldovei, desfășurate pe parcursul a 4 ani, în cadrul proiectului național. Proiectul realizat a oferit un cadru complex și interdisciplinar pentru investigații, aducând împreună experți din diverse domenii, precum chimie, tehnologie și mediu.

Lucrarea cuprinde o serie de studii inovatoare, fiecare contribuind la dezvoltarea cunoștințelor noastre despre reacțiile redox și transferul de electroni în diferite contexte. De la aspecte fundamentale ale mecanismelor redox în sistemele chimice, biologice, până la aplicații tehnologice și implicații pentru mediu, monografia acoperă o gamă largă de subiecte relevante și actuale.

Cercetarea științifică a mecanismelor fizico-chimice ale proceselor redox cu participarea oxidanților și antioxidanților naturali a avut un impact semnificativ pentru înțelegerea și cunoașterea sistemelor vitale, tehnologice și de mediu.

Pe baza analizei conținutului și a calității lucrării, consider că monografia este o contribuție semnificativă în domeniul chimiei fizice și în special, la înțelegerea proceselor redox cu transfer de electroni din diverse domenii ale științei, mediului și tehnologiei. Această diversitate de subiecte și perspective face din carte o resursă valoroasă pentru cercetători, studenți și profesioniști din domenii diverse.

Felicit atât colectivul de autori, cât și redactorul pentru munca excelentă în realizarea acestei cărți.

CUVANT ÎNAINTE

Profesor Radu SILAGHI-DUMITRESCU
Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj, România



Am avut plăcerea de a citi culegerea de lucrări "Procese redox cu transfer de electroni și protoni", care a fost realizată sub îndrumarea și coordonarea Acad. Prof. Gheorghe Duca. Această culegere de articole aduce o contribuție semnificativă la înțelegerea proceselor redox cu transfer de electroni și protoni din diverse domenii ale științei și tehnologiei, și reflectă eforturile unui colectiv de cercetători din institutul de chimie, Universitatea de Stat și Universitatea Tehnică, precum și Institutul de Cercetări din Dubna, Rusia.

Cartea abordează în detaliu aspecte esențiale ale proceselor redox, de la cele implicate în sistemele biologice, până la cele tehnologice și de mediu. Cu o abordare interdisciplinară și cu contribuții semnificative din partea experților din mai multe domenii, această lucrare oferă o perspectivă comprehensivă asupra subiectului. Este evidentă dedicarea și expertiza autorilor în acest domeniu și calitatea cercetării lor.

Un aspect notabil al cărții este modul în care acoperă aspecte cheie ale chimiei redox, începând de la bazele teoretice și mecanismele implicate în procesele de transfer de electroni și protoni, până la aplicațiile practice în domeniile vitale, tehnologice și de mediu. Această diversitate de subiecte și perspective face din carte o resursă valoroasă pentru cercetători, studenți și profesioniști din domenii diverse.

În plus, cartea demonstrează un nivel înalt de organizare și coordonare a eforturilor colectivului de autori. Acest lucru a contribuit la crearea unei culegeri de articole bine structurate, cu o continuitate și coerență remarcabile.

În concluzie, cartea "Redox procese cu transfer de electroni și protoni" reprezintă o contribuție semnificativă în domeniul chimiei redox și ilustrează munca de cercetare de calitate realizată de un colectiv impresionant de experți.

Felicităm atât colectivul de autori, cât și pe redactor pentru munca excelentă în realizarea acestei cărți.

CUPRINS

PREFATA……. **3**

Cuvânt înainte - Acad. T. LUPAȘCU…….. **5**

Cuvânt înainte - Prof. Radu SILAGHI- DUMITRESCU……... **6**

INFORMAȚIE DESPRE AUTORI…….. **10**

Cuvânt introductiv: Rolul și importanța proceselor redox în chimie, biologie și mediul ambiant - Acad., Prof. Gheorghe DUCA……. **15**

Partea I. ASPECTE FUNDAMENTALE ALE PROCESELOR REDOX… **18**

1. Modelarea matematica a proceselor chimice (Gheorghe DUCA)…….. **19**
2. Metodologia calculelor cuanto-chimice (Natalia BOLOCAN, Iolanta BALAN, Gheorghe DUCA) …… **26**
3. Teoriile de transfer de electroni si protoni si necesitatea dezvoltării lor. (Gheorghe DUCA, Mihail GORBACEV)……..... **30**
4. Originea Pseudo Jahn-Teller a barierei energetice a proceselor chimice (Iolanta BĂLAN, Natalia GORINCIOI, Mihail GORBACIOV, Ion ARSENE, Isaac BERSUKER)……... **61**
5. Studiul cuanto-chimic al relației structura electronică - acțiune antioxidantă a unor compușii chimici (Mihail GORBACIOV, Natalia GORINCIOI, Iolanta BĂLAN, Ion ARSENE)…….. **98**
6. Modelarea răspunsului imun la o sarcină virală: Model minimal (Olga IALTYCHENKO, Natalya GORINCHOY, Gheorghe DUCA)…….. **123**
7. Cercetarea computațională a acidului dihidroxifumaric și a derivaților acestuia cu activitate antioxidantă (Natalia BOLOCAN, Gheorghe DUCA)……... **135**
8. Interacțiuni antioxidante dintre unii compuși naturali din struguri (Crina VICOL, Gheorghe DUCA)……. **159**
9. Datele spectrale RMN - mărturii notabile în studiile interacțiunilor antioxidante: Studii de caz privind unii metaboliți din struguri (Elena GORINCIOI, Alic BARBA, Crina VICOL)……..... **184**

10. Proprietăți structurale și mecanisme de interacțiune ale unor macromolecule cu activitate antioxidantă cercetate prin metoda de împrăștiere la unghiuri mici (Lilia CAZACU (ANGHEL)……. **199**

11. Studiul proceselor redox în sisteme biochimice în prezența antioxidanților (Gheorghe DUCA, Victor COVALIOV, Olga COVALIOVA, Lidia ROMANCIUC, Corina TASCA)…….. **211**

12. Mecanisme de autopurificare chimică a apelor naturale, cu utilizarea teoriei proceselor redox (Elena BUNDUCHII, Gheorghe DUCA)…….. **238**

Partea II. ASPECTE APLICATIVE A PROCESELOR REDOX …… **249**

13. Monitorizarea, în baza indicatorilor cinetici, a proceselor de autopurificare chimică redox a apelor naturale (Elena BUNDUCHI, Gheorghe DUCA, Viorica GLADCHI)…… **250**

14. Modelarea proceselor de autopurificare a apelor în prezența compușilor tiolici (Angela LIS, Gheorghe DUCA, Viorica GLADCHI, Elena BUNDUCHI, Vladislav BLONSCHI)…….. **259**

15. Modelarea proceselor de autopurificare a apelor în prezența vitaminelor grupului B (Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI, Angela LIS, Maria CULEA)…….. **290**

16. Evaluarea capacității sistemului redox de autopurificare a apelor lacului Dănceni la poluarea cu tioli și vitamine (Elena BUNDUCHI, Ruslan BORODAEV, Viorica GLADCHI, Angela LIS)…… **302**

17. Compoziția chimică, procese de poluare și autopurificare a fluviului Nistru în porțiunea barajul Dubăsari (amonte r. Răut) – or. Vadul lui Vodă (amonte r. Ichel). Perioada anilor 2020 – 2022 (Viorica GLADCHI, Vladislav BLONSCHI, Elena BUNDUCHI, Angela LIS)……. **317**

18. Dinamica conținutului compușilor tiolici în apele lotice și lentice din Republica Moldova (Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI)…… **337**

19. Continutul şi legităţile migrării diverselor forme existenţionale ale cuprului şi fierului în apele bazinului Nistru de jos pe parcursul anilor 2015-2022 (Ruslan BORODAEV)…….. **346**

20. Oxidarea fotocatalitică eterogenă cu dioxid de titan a antibioticelor și antiinflamatoarelor din soluții apoase (Maria GONȚA, Larisa MOCANU, Vera MATVEEVICI) ……. **369**

21. Oxidarea catalitică omogenă a produselor medicamentoase din sisteme apoase model (Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Vera MATVEEVICI)…… **398**

22. Cinetica oxidării forţate a uleiurilor de floarea soarelui, seminţe de struguri, nuc, porumb sub acţiunea diferitor factori (Rodica STURZA, Raisa DRUȚĂ, Ecaterina COVACI, Iurie SUBOTIN)…… **423**

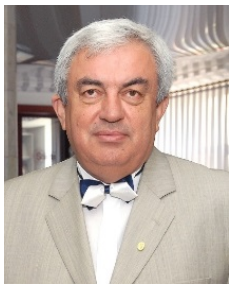
23. Polifenolii din vinurile moldovenești și implicarea lor în procese antioxidante și anti-stres (Rodica STURZA, Ecaterina COVACI, Iurie SUBOTIN, Raisa DRUȚĂ, Gheorghe DUCA) ……. **443**

24. Impactul elementelor chimice determinate prin analiza de activare cu neutroni asupra calitatii mediului ambiant in Republica Moldova (Inga ZINICOVSCAIA, Gheorghe DUCA)…… **475**

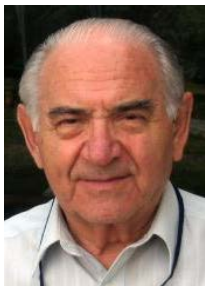
CUVÂNT DE ÎNCHEIERE..... **490**

Foto ale echipelor **493**

INFORMAȚIE DESPRE AUTORI



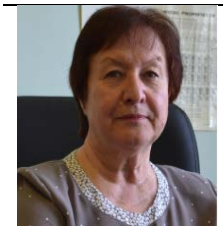
Gheorghe DUCA, academinican, profesor, conducătorul Centrului Chimia Fizică și Anorganică, IC, USM, conducătorul proiectului RedoxPro.
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimia ecologică și a mediului, chimia fizică și cuantică, mecanisme a proceselor cu transfer de electroni și protoni, tehnologia chimică, chimia computațională.
Email: ggduca@gmail.com
ORCID: 0000-0001-7265-6293



Isaac BERSUKER, academician, profesor univiversitar, doctor habilitat în științe fizico-matematice
Universitatea Texas din Austin (SUA)
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimia cuantică, chimia fizică, Pseudo Efectul Jahn-Teller.
Email: bersuker@cm.utexas.edu
ORCID: 0000-0002-6382-7721



Iolanta BĂLAN, cercetător științific superior, doctor în chimie, șef Laborator Chimie Fizică și Cuantică, Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimia computațională, studiul structurii electronice şi stabilității sistemelor moleculare, teoria interacțiunilor vibronice.
Email: iolanta.balan@usm.md
ORCID: 0000-0002-8704-1344



Natalia GORINCIOI, Cercetător științific coordonator, doctor în chimie
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimie fizică, chimie cuantică, Pseudo Efectul Jahn-Teller, activarea vibronică a moleculelor mici, mecanisme ale reacțiilor chimice.
Email: natalia.gorincioi@ichem.md
ORCID: 0000-0003-4529-9061



Mihail GORBACIOV, cercetător ştiinţific superior, doctor în chimie
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimie fizică, chimie cuantică, studiul relației dintre structura chimică și activitatea biologică.
Email: mihail.gorbaciov@ichem.md
ORCID: 0009-0005-3058-5497



Ion ARSENE, cercetător științific superior, doctor în chimie, șeful catedrei chimie, Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă” din Chișinău
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimie fizică, studiul suprafeţelor de energie potenţială, dinamica, profilul energetic şi mecanismul reacţiilor chimice.
Email: arsene.ion@upsc.md
ORCID: 0000-0003-3102-3507



Victor COVALIOV, dr. în șt. chimice, cerc.șt.coord.
Profilul intereselor ştiinţifice: chimia ecologică, chimia fizică și electrochimie, tehnologia chimică.
Email: victorcovaliov7@gmail.com
ORCID: 0000-0002-0941-3050



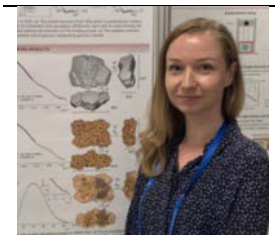
Olga COVALIOVA, dr.hab. în șt. chimice, cerc.șt.coord.
Profilul intereselor ştiinţifice: chimia ecologică, chimia fizică și electrochimie, tehnologia chimică, tratarea apelor.
Email: covaleva.olga@yahoo.com
ORCID: 0000-0002-0387-3195



Lidia ROMANCIUC, dr.în șt. chimice, cerc.șt.super.
Profilul intereselor ştiinţifice: chimia ecologică și a mediului, procese redox în mediul acvatic, tratarea apelor.
Email: romanciuclidia@gmail.com
ORCID: 0000-0002-4555-1194



Natalia BOLOCAN, doctor în chimie, șef al Oficiului de Inovații și Transfer Tehnologic al USM, cercetător ştiinţific în Laboratorul Chimie Fizică și Cuantică
Profilul intereselor ştiinţifice: chimie computațională, studiul activității antioxidante prin metode experimentale și DFT.
Email: natalia.bolocan@sti.usm.md
ORCID: 0000-0002-1876-9091



Lilia CAZACU (ANGHEL), Dr. în ştiinţe chimice
Profilul intereselor ştiinţifice: chimie fizică, chimia macromoleculară, simulări de dinamică moleculară.
Email: lilia.anghel@sti.usm.md, anghel.lilia@gmail.com
ORCID: 0000-0002-2388-0958



Olga IALTÎCENCO, doctor în ştiinţe chimice, cercetător ştiinţific superior, Laboratorul de Optoelectronică "Andrei Andrieș", Institutul de Fizică Aplicată
Profilul intereselor ştiinţifice: studiul fenomenelor electrice, optice, fotoelectrice, de luminiscență și fotoinduse în semiconductori necristalini și fibre optice.
Email: olga.yaltychenko@ifa.md



Crina VICOL, drd.
Profilul intereselor ştiinţifice: chimia ecologică, cinetica reacțiilor, sinergia antioxidantă.
Email: crina.vicol@ichem.md
ORCID: 0000-0002-3466-0803



Inga ZINICOVSCAIA
Titlul: Doctor habilitat în ştiinţe chimice
Laborator: chimie fizică și cuantică/Laboratorul fizicii neutronilor
Email: zinikovskaia@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0820-887X



Corina TASCA, drd.
Profilul intereselor ştiinţifice: chimia ecologică și managementul deșeurilor.
Email: zubic.corina@gmail.com
ORCID: 0000-0003-3359-3490



Viorica GLADCHI, doctor în ştiinţe chimice, profesor universitar, decanul Facultăţii de Chimie şi Tehnologie Chimică a Universităţii de Stat din Moldova.
Profilul intereselor ştiinţifice: chimia ecologică, transformările redox catalitice şi fotochimice a poluanţilor în apele naturale.
E-mail: viorica.gladchi@usm.md
ORCID: 0000-0002-5847-4466



Maria GONŢA, doctor habilitat, profesor universitar, DPT Chimie industrială şi ecologică "Academician Gheorghe Duca", USM.
Profilul intereselor ştiinţifice: chimia fizică şi ecologcă, studiul proceselor de transformare a nitraţilor, nitriţilor şi formare a N-nitrozoaminelor, studiul proceselor de oxidare lipidică în produse alimentare şi cosmetice.
E-mail: maria.gonta@usm.md
ORCID ID: 0000-0003-3476-0967



Elena BUNDUCHI, doctor în ştiinţe chimice, conferenţiar universitar, şef al Departamentului Chimie industrială şi ecologică "Academician Gheorghe Duca", USM.
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimia ecologică, procese chimice de autopurificare a apelor naturale.
E-mail: egbunduchi@gmail.com
ORCID:0000-0003-2275-9918



Vladislav BLONSCHI, doctor în ştiinţe chimice (2022), lector universitar, Departamentul Chimie industrială şi ecologică "Academician Gheorghe Duca", USM.
Profilul intereselor ştiinţifice: chimia ecologică a apelor, procese fotochimice în mediul ambient.
E-mail: vlad.blonschi@usm.md
ORCID: 0000-0001-8628-6756



Ruslan BORODAEV, doctor, lector, cercetător ştiinţific, DPT Chimie industrială şi ecologică "Academician Gheorghe Duca", USM.
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimia ecologică, participarea metalelor cu valenţă variabilă la procesele de autoepurare a apei naturale.
E-mail : ruslan.borodaev@usm.md
ORCID: 0000-0003-0973-0555



Angela LIS, doctor în ştiinţe chimice, lector universitar, cercetător ştiinţific, DPT Chimie industrială şi ecologică "Academician Gheorghe Duca", USM.
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimia ecologcă a apelor; transformări redox-catalitice şi fotochimice a poluanţilor în sistemele acvatice.
E-mail: angela.lis@usm.md
ORCID: 0000-0003-1111-7485



Larisa MOCANU, doctor în ştiinţe chimice, cercetător ştiinţific LCŞ Chimie Ecologică şi Tehnologii chimice moderne, USM.
Profilul intereselor ştiinţifice: Chimia ecologcă, epurarea apelor reziduale cu conţinut de poluanţi greu biodegradabili.
E-mail: larisa.mocanu@usm.md
ORCID: 0000-0003-33065292



Rodica STURZA,
Membru corespondent AŞM, Profesor universitar, doctor habilitat, Şef departament Oenologie şi Chimie, Facultatea Tehnologia Alimentelor, Universitatea Tehnică a Moldovei
Profilul intereselor ştiinţifice: siguranţa alimentelor
E-mail: rodica.sturza@fta.utm.md
ORCID: 0000-0002-9552-1671



Iurie SUBOTIN, Conferenţiar universitar, doctor în chimie
Profilul intereselor ştiinţifice: siguranţa alimentelor
E-mail: iurie.subotin@fta.utm.md
ORCID: 0000-0002-5570-4713



Raisa DRUŢĂ
Conferenţiar universitar, doctor în chimie
Profilul intereselor ştiinţifice: siguranţa alimentelor
E-mail: raisa.druta@fta.utm.md
ORCID: 0000-0001-5301-6055

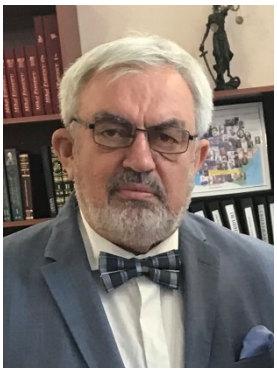


Ecaterina COVACI
Conferenţiar universitar, doctor în tehnică
Profilul intereselor ştiinţifice: studierea proceselor termodinamice și cinetice în stabilizarea coloidală și cristalină a vinurilor tinere.
E-mail: ecaterina.covaci@fta.utm.md
ORCID: 0000-0002-8108-4810

CUVÂNT INTRODUCTIV

Acad., Prof. Gheorghe DUCA
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

ROLUL ȘI IMPORTANȚA PROCESELOR REDOX ÎN CHIMIE, BIOLOGIE, TEHNOLOGIE ȘI MEDIU



Procesele redox, care au fost cheia proiectului *"Mecanisme Fizico-Chimice ale Proceselor Redox cu Transfer de Electroni Implicate în Sistemele Vitale, Tehnologice și de Mediu",* reprezintă un aspect fundamental al chimiei și biologiei, cu un impact semnificativ asupra vieții, tehnologiei și mediului ambiant. Aceste reacții sunt esențiale în diverse aspecte ale existenței noastre și au o influență profundă asupra diferitelor domenii ale științei și tehnologiei. Cercetările efectuate de noi au avut ca scop înțelegerea și investigarea acestor procese redox pentru a dezvălui mecanismele lor complexe și a aplica cunoștințele obținute în dezvoltarea științei, economiei, biomedicinii și înțelegerea fenomenelor ce au loc în mediu ambiant.

Sisteme Vitale

În cadrul organismelor vii, procesele redox sunt esențiale pentru producerea de energie și pentru funcționarea corectă a celulelor. Un exemplu notoriu este respirația celulară, unde glucoza este oxidată, iar oxigenul este redus, generând energie sub forma moleculei de adenozin trifosfat (ATP). În procesul fotosintezei, plantele folosesc procesele redox pentru a converti lumina solară în energie chimică, furnizând astfel oxigen în atmosferă.

Procesele redox au, de asemenea, un rol esențial în sistemul antioxidant al organismelor, protejând celulele împotriva stresului oxidativ. Enzime precum superoxid dismutaza și glutation peroxidaza funcționează prin reacții redox, eliminând speciile reactive de oxigen și prevenind daunele celulare.

Procese Tehnologice

Procesele redox sunt la baza multor tehnologii cheie. Un exemplu notoriu este electrochimia, în care reacțiile redox sunt exploatate pentru a produce energie electrică sau pentru a facilita sinteza de produse chimice. Bateriile și acumulatorii sunt un rezultat direct al acestor principii redox, iar dezvoltarea tehnologiilor de stocare a energiei depinde în mare măsură de aceste reacții.

Proceselor redox li se datorează coroziunea metalelor în mediul umed sau în prezența substanțelor chimice agresive.

Mediul ambiant și Degradare

În ceea ce privește mediul ambiant, procesele redox au un impact semnificativ asupra ciclurilor biogeochimice, asupra proceselor de autopurificare a sistemelor atmosferice și acvatice. De exemplu, în procesele de degradare a poluanților, cum ar fi reducerea compușilor organici, se utilizează reacțiile redox pentru a detoxifica mediul cum ar fi tratarea biologică și tratarea avansată a apei, care implică reacții redox pentru a elimina substanțele poluante și a produce apă curată pentru reutilizare sau deversare în mediul ambiant. În același timp, reacțiile redox pot contribui la formarea unor substanțe toxice în mediu, în particular în cele atmosferice și acvatice.

Principalele realizări prezentate în capitolele din monografie includ:

1. Mecanisme de transfer de electroni și protoni în diverse tipuri de procese redox, care au fost studiate pentru a înțelege cum se desfășoară reacțiile redox la nivel molecular și atomic, precum și pentru a evidenția influența acestor procese asupra sistemelor biologice, tehnologice și de mediu.
2. Estimarea rolului pseudo-efectului Jahn-Teller în stabilirea stărilor de tranziție în procesele studiate. Aceasta a avut o contribuție semnificativă pentru înțelegerea mecanismelor chimice implicate în reacțiile antioxidante.
3. Clarificarea influenței stării de sarcină a oxidanților asupra caracteristicilor procesului de interacțiune „antioxidant fenolic - cationul radical ABTS”. Acest aspect a fost investigat pentru a înțelege modul în care oxidanții afectează reacțiile antioxidante cu radicalii liberi.
4. Obținerea și analiza datelor experimentale privind influența solventului și acidității mediului asupra interacțiunilor dintre catehină și acizi organici cu radicali liberi, ceea ce a contribuit la înțelegerea modului în care mediul poate influența reacțiile antioxidante.
5. Aplicarea metodelor computaționale pentru identificarea izomerilor acidului dihidroxifumaric, calculul indicilor de reactivitate globală și locală a antioxidanților, și analiza proprietăților de absorbție, distribuție, metabolism, excreție și toxicitate a derivaților cercetați, cu efecte similare medicamentelor.
6. Demonstrarea, pentru prima dată, a potențialului semnificativ de inhibiție a proteazei principale a virusului SARS-CoV-2 de către toți compușii supuși studiului, utilizând metoda andocării moleculare.
7. Modelul răspunsului imun (celular și umoral) la încărcătura cu COVID, care ne permite să obținem trei moduri principale de evoluție a bolii, precum și un model al interacțiunii sinergice a vitaminelor E și C folosind exemplul reacției de peroxidare lipidică a membranelor celulare metocondriale.
8. Ajustarea și confirmarea validității metodelor de analiză RMN (rezonanță magnetică nucleară) pentru studiul interacțiunilor antioxidanților cu radicalii liberi.

9. Utilizarea analizei prin activare cu neutroni pentru determinarea conținutului elemental al probelor de mediu în scopul identificării nivelului de poluare și stabilirea condițiilor optime pentru biosorbția și bioacumularea pământurilor rare folosind sorbenți biologici.
10. Stabilirea factorilor de accelerare a microflorei și identificarea concentrațiilor optime de antioxidanți, precum și identificarea combinațiilor de polizaharide cu activitate antioxidantă și lactoferină.
11. Substanțe active din deșeurile agro-alimentare cu un puternic impact asupra fermentației alcoolice în medii termo- și mezofile, care includ două produse pentru tratarea eficientă a deșeurilor organice provenite de la stațiile de epurare a apelor uzate municipale.
12. Stabilirea legilor cinetice ale proceselor de oxidare avansată a poluanților emergenți, inclusiv a mixturii de medicamente, în absența și în prezența surfactanților, prin oxidare catalitică omogenă și eterogenă, identificând condițiile optime pentru degradarea acestora.
13. Determinarea legilor cinetice, elaborarea mecanismelor ipotetice de transformare chimică și fotochimică a unor substanțe tiolice și a vitaminelor din grupul vitaminelor B.
14. Monitorizarea obiectelor acvatice lentice și lotice din bazinul fluviului Nistru și identificarea influenței negative a râului Răut asupra ecosistemului fluviului, precum și a stării nefavorabile a apelor din lacurile Ghidighici și Dănceni.
15. Analiza compoziției polifenolilor individuali din vinurile de soiuri autohtone și identificarea corelației dintre clasele individuale de polifenoli și capacitatea antioxidantă a vinurilor. S-a constatat că majoritatea polifenolilor par să capteze radicalii liberi prin mecanisme de transfer a atomului de hidrogen.
16. Studierea influenței antioxidanților naturali, extrași din surse vegetale, asupra mecanismului de oxidare a uleiurilor vegetale.

Aceste realizări demonstrează contribuția semnificativă a cercetărilor la înțelegerea proceselor redox de transfer de electroni si protoni și a impactului asupra mediului și sănătății umane, precum și la dezvoltarea de metode și tehnologii noi pentru abordarea acestor probleme.

Perspective Viitoare

Procesele redox sunt fundamentale pentru viață, tehnologie și mediu, jucând un rol esențial în diverse aspecte ale existenței umane și a ecosistemelor. Într-un viitor în care energia și mediul sunt priorități majore, înțelegerea și manipularea adecvată a acestor procese devine crucială. De aceea, cercetările și inovațiile în domeniul proceselor redox rămân a fi imperativul zilei.

Partea I.

ASPECTE FUNDAMENTALE ALE PROCESELOR REDOX

Procesele redox sunt unul dintre conceptele fundamentale ale chimiei și au o importanță deosebită în înțelegerea reacțiilor chimice și a fenomenelor naturale. Aceste reacții sunt omniprezente în lumea noastră și au un impact semnificativ asupra proceselor chimice, biologice și industriale.

În partea 1 al monografiei , vom explora aspectele fundamentale ale proceselor redox, de la noțiuni de bază la cinetica chimică, calcule cuantice si chemioinformatice.

Cum o sa va convingeti din capitolele prezentate procesele redox implică transferul de electroni și protoni între speciile chimice. Pentru a înțelege în profunzime procesele redox, vom explora ecuația redox și conceptul de transfer de electroni și protoni, vom analiza ecuațiile de transfer de electroni și protoni și vom investiga diferitele tipuri de reacții redox. Ecuatia redox este o reprezentare matematică si fizico-chimica a unei reacții chimice redox, care ne ajută să urmărim transferul de electroni și protoni.

Înainte de a ne aventura mai departe în lumea fascinantă a proceselor redox, să începem cu o bază solidă pentru a ne ajuta să înțelegem acest concept fundamental al chimiei.

FUNDAMENTAL ASPECTS OF REDOX PROCESSES

Redox processes are one of the fundamental concepts of chemistry and are of particular importance in understanding chemical reactions and natural phenomena. These reactions are ubiquitous in our world and have a significant impact on chemical, biological and industrial processes.

In part 1 of the monograph, we will explore the fundamental aspects of redox processes, from basic concepts to chemical kinetics, quantum calculations and chemoinformatics. As you will see from the presented chapters, redox processes involve the transfer of electrons and protons between chemical species. To understand redox processes in depth, we will explore the redox equation and the concept of electron and proton transfer, analyze electron and proton transfer equations, and investigate the different types of redox reactions.

The redox equation is a mathematical and physicochemical representation of a redox chemical reaction that helps us track the transfer of electrons and protons. Before venturing further into the fascinating world of redox processes, let's start with a solid foundation to help us understand this fundamental concept of chemistry.

CZU: 517.9:[54 + 574]
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_01

1. MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESELOR CHIMICE ÎN MEDIUL AMBIANT

Gheorghe DUCA
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Lucrarea prezentă descrie metodologia și pune accent pe eficiența modelării matematice în chimie și mediui pentru reprezentarea și analizarea comportamentului sistemelor chimice complexe. Ecuațiile diferențiale și alte relații matematice ajută cercetătorii să obțină o înțelegere mai profundă a interacțiunilor și proceselor chimice în diferite condiții de mediu. Capitolul, de asemenea, modelarea migrației poluanților în mediile acvatice. Aceste modele iau în considerare factori precum viteza curgerii apei, proprietățile fizico-chimice ale poluanților și interacțiunile cu sedimentele și biota.

Cuvinte chee: Modelare matematică, mediu ambiant, ecuații diferențiale, modelare ecologică, migrația poluanților

MATHEMATICAL MODELING OF CHEMICAL PROCESSES IN THE ENVIRONMENT

Summary. *The present paper describes the methodology and emphasizes the effectiveness of mathematical modeling in chemistry and the environment for representing and analyzing the behavior of complex chemical systems. Differential equations and other mathematical relationships help researchers gain a deeper understanding of chemical interactions and processes under various environmental conditions. The chapter also presents modeling of pollutant migration in aquatic environments. These models take into account factors such as water flow velocity, physicochemical properties of pollutants, and interactions with sediments and biota.*

Key words: *Mathematical modeling, environment, diferential equations, ecological modeling, pollutantsmigration*

INTRODUCERE

Necesitatea modelării matematice a devenit un obiectiv integral a oricărei cercetari [1], iar modelarea matematică a proceselor chimice în mediul ambiant reprezintă un domeniu important a cercetărilor fizico-chimice și ecochimice. Cu avansul tehnologic rapid, capacitatea computerelor crește constant [2], dar dezvoltarea software-ului adecvat pentru aceste capacități nu a evoluat în aceeași măsură. Astfel, cererea de software pentru analiza

sistemelor complexe crește mai repede decât oferta, subliniind importanța dezvoltării și implementării de instrumente software pentru cercetarea și analiza proceselor redox.

Modelarea matematică a proceselor chimice în mediul ambiant reprezintă o unealtă esențială pentru dezvoltarea soluțiilor sustenabile și pentru gestionarea impactului activităților umane asupra mediului ambiant. Prin combinarea cunoștințelor chimice și matematice, se pot dezvolta modele precise și relevante, contribuind la protejarea mediului și la promovarea unor practici industriale mai sustenabile [3].

ROLUL MODELĂRII MATEMATICE ÎN CHIMIE

Modelarea matematică în chimie oferă o modalitate eficientă de a reprezenta și analiza comportamentul sistemelor chimice complexe [2]. Prin formularea ecuațiilor diferențiale și a altor relații matematice, cercetătorii care au prezentat unele articole din culegere au obținut o înțelegere mai profundă a interacțiunilor chimice și a proceselor care au loc în diverse condiții de mediu. Aceasta facilitează evaluarea impactului unor factori specifici asupra reacțiilor chimice, oferind astfel o bază solidă pentru proiectarea și optimizarea proceselor chimice.

MODELAREA PROCESELOR CHIMICE ÎN MEDIUL AMBIANT (CHIMIA ECOLOGICĂ)

Modelarea matematică a proceselor chimice în mediul ambiant are un impact semnificativ în dezvoltarea și optimizarea proceselor tehnologice, dar și în înțelegerea fenomenelor fundamentale chimice din mediu [4]. Acest domeniu interdisciplinar folosește ecuații matematice pentru a descrie și anticipa comportamentul sistemelor chimice în diverse condiții. Această monografie explorează importanța modelării matematice în chimie și modul în care aceasta poate contribui la soluționarea problemelor specifice mediului ambiant.

Modelarea proceselor chimice în mediul ambiant este crucială pentru abordarea provocărilor legate de sustenabilitate și protecția mediului. Aceste modele permit analiza ciclurilor de viață ale substanțelor chimice, evaluarea impactului asupra resurselor naturale și identificarea strategiilor pentru reducerea emisiilor și generarea deșeurilor [5].

Din acest motiv modelarea matematică a proceselor chimice în mediul ambiant reprezintă o ramură importantă a științelor chimic-ecologice, având un impact semnificativ în dezvoltarea și optimizarea proceselor tehnologice, dar și în înțelegerea fenomenelor fundamentale chimice și ecologice din mediul ambiant. Acest domeniu interdisciplinar implică utilizarea ecuațiilor matematice pentru a descrie și anticipa comportamentul sistemelor chimice în diverse condiții. În această carte și inclusiv acest articol, vom explora importanța modelării matematice în chimie și modul în care aceasta poate contribui la soluționarea problemelor specifice mediului ambiant.

Toate transformările chimice, indiferent de starea specifică de agregare sunt rezolvate sub formă de ecuații liniare pentru concentrațiile componentelor $x_{1,}...x_n$ [3]:

$$\frac{dx1}{dt} = F1(x_1,\ldots x_n) \quad (1)$$

$$\frac{dx2}{dt} = F2(x_1,\ldots x_n) \quad (2)$$

…

$$\frac{dxn}{dt} = Fn(x_1,\ldots x_n) \quad (3)$$

unde părțile din dreapta sunt în general supuse legii acțiunii maselor, adică ele reprezintă polinoame de gradul nu mai mare decât al treilea. Pentru a rezolva astfel de sisteme, avem nevoie numai de stabilirea condițiilor inițiale, adică a unui vector de concentrații la un anumit moment (inițial). În unele cazuri, nici măcar nu este necesar să se cunoască setul exact de constante de viteză, deoarece este de obicei suficient să cunoaștem constanta de viteză a reacției limită.

Pentru reacții mai rapide, o anumită valoare a constantei de viteză nu are niciun efect și nici un impact asupra vitezei de apariție a produsului final, deși joacă un rol semnificativ în stabilirea concentrațiilor cvasi-echilibrate sau cvasi-staționare ale substanțelor active intermediare. Noi am făcut simplificări evidente ale sistemelor reale acceptate pentru analiză din acest caz: concentrațiile sunt considerate a fi distribuite pe întregul volum al reactorului și este strict uniform, reacția are loc într-un regim izoterm, toate constantele de viteză nu depind în mod explicit de timp.

Modelarea proceselor chimice în mediul ambiant este crucială pentru a aborda provocările legate de sustenabilitate și protecția mediului. Astfel de modele permit analiza ciclurilor de viață ale substanțelor chimice, evaluarea impactului asupra resurselor naturale și identificarea strategiilor pentru reducerea emisiilor și generarea deșeurilor.

În cadrul acestei modelări [6], un aspect esențial îl reprezintă considerarea condițiilor ambientale variabile, precum temperatură, presiune și compoziția mediului ambiant. Ecuațiile care descriu reacțiile chimice trebuie adaptate pentru a reflecta schimbările în parametrii de mediu, asigurând astfel o predictibilitate cât mai precisă a comportamentului sistemelor chimice în diverse situații.

Examinăm exemplul de modelare matematică [5] a migrației poluanților în mediul acvatic care implică dezvoltarea de modele care să simuleze modul în care diferiți poluanți se deplasează și se distribuie în apele de suprafață și subterane. Aceste modele au fost utilizate in capitolele prezentate de cercetatorii de la Dpt de Chimie Industrială și Ecologica ”Academician Gheorghe Duca” de la Universitatea de Stat din Moldova pentru a evalua impactul potențial al poluanților asupra mediilor acvatice și pentru a ghida strategiile de gestionare a calității apei. Iată câteva aspecte cheie ale acestor modele [3,5,6]:

1. Modelarea se bazează adesea pe ecuații diferențiale parțiale care descriu transportul și dispersia poluanților. Aceste ecuații iau în considerare factori precum

viteza de curgere a apei, proprietățile fizico-chimice ale poluanților și interacțiunile cu sedimentele și biota.

2. Modelele trebuie să includă procesele hidrologice (cum ar fi precipitațiile, evaporarea, infiltrarea) și hidrodinamice (cum ar fi curgerea apei, valurile, și mișcările de maree) care influențează transportul poluanților.
3. Poluanții pot suferi transformări chimice și biologice în mediul acvatic, precum oxidarea, reducerea, adsorbția, desorbția și degradarea biologică. Modelele trebuie să includă aceste procese pentru a prezice corect comportamentul poluanților.
4. Datorită complexității proceselor implicate, modelarea numerică este frecvent utilizată. Aceasta implică discretizarea ecuațiilor și utilizarea algoritmilor computaționali pentru a simula comportamentul poluanților pe parcursul timpului și în spațiu.
5. Este esențial să se valideze modelele cu date experimentale pentru a asigura că acestea oferă predicții precise. Acest lucru poate implica ajustarea parametrilor modelului pentru a se potrivi mai bine cu observațiile de teren.
6. Modelele s-au utilizat pentru a rula scenarii diferite, de exemplu, pentru a evalua impactul unor noi surse de poluare, pentru a prezenta capacitatea de autopurificare a apelor naturale sau eficacitatea unor măsuri de remediere.
7. Au fost folosite numeroase pachete software disponibile pentru modelarea transportului de poluanți în mediul acvatic, fiecare cu propriile sale caracteristici și capabilități.

Aceste modele sunt instrumente valoroase în gestionarea resurselor de apă și protejarea mediilor acvatice de efectele nocive ale poluării.

Au fost utilizate ecuații cinetice pentru a descrie viteza de degradare a substanțelor poluante în aer, apă sau sol.

Au fost simulate procese de neutralizare a deșeurilor periculoase pentru a optimiza utilizarea reactivilor și minimiza generarea de deșeuri.

S-au folosit ecuațiile difuziei pentru a evalua răspândirea substanțelor chimice în sol și apă și pentru a preveni contaminarea mediului.

Modelarea matematică a proceselor chimice în chimia ecologică este o unealtă esențială pentru cercetători noștri în eforturile lor de a dezvolta soluții sustenabile [7,8] și de a gestiona impactul activităților umane asupra mediului ambiant. Prin integrarea cunoștințelor chimice și matematice, s-au crea modele precise și relevante, care au contribuit la protejarea mediului și la promovarea unor practici mai sustenabile.

Modelarea migrației poluanților în mediul acvatic a fost pentru a descrie transportul și dispersia acestora în apă. Există mai multe modele matematice diferite, dar în general, s-au utilizat ecuații de transport și dispersie advection-diffusion pentru a reprezenta acest

proces. Iată câteva ecuații matematice de bază folosite pentru modelarea migrației poluanților în mediul acvatic [2-4]:

1. ***Ecuația de transport advection-diffusion:***

Această ecuație descrie transportul unui poluant în apă datorită advecției (mișcarea fluidului) și difuziei (dispersia poluantului în apă). Ecuația este dată sub forma generală:

$$\partial C/\partial t + u\, \partial C/\partial x = D\, \partial^2 C/\partial x^2 \quad (4)$$

unde:

C - este concentrația poluantului în apă (de obicei în unități de masă sau concentrație molară),

t - este timpul,

x - este distanța sau poziția în direcția fluxului apei,

u - este viteza advecției (mișcarea fluidului),

D - este coeficientul de dispersie (difuzie), care descrie cât de repede se răspândește poluantul în apă.

Această ecuație poate fi extinsă și ajustată în funcție de condițiile specifice ale mediului acvatic și ale poluantului.

2. ***Ecuația de sorbție:***

Această ecuație poate fi utilizată pentru a descrie modul în care poluanții se leagă de particulele solide din apă (sedimente, particule suspendate). Ea poate fi utilizată în combinație cu ecuația de transport advection-diffusion pentru a modela migrația poluanților care se adsorb pe particule. Ecuația de sorbție arată astfel:

$$\partial(Cp)/\partial t = Kd\, \partial C/\partial x \quad (5)$$

unde:

Cp - este concentrația poluantului legat de particule,

Kd - este coeficientul de distribuție (care indică cât de puternic se leagă poluantul de particulele solide).

Această ecuație poate fi folosită pentru a evalua transferul poluanților între apa lichidă și particulele solide.

3. ***Ecuația de difuzie,*** care descrie cum se schimbă concentrația unei substanțe în timp și spațiu datorită procesului de difuzie:

$$\partial C/\partial t = D\nabla^2 C \quad (6)$$

în care :

$\partial C/\partial t$ - este o derivată parțială a concentrației C în raport cu timpul t. Ea reprezintă rata de schimbare a concentrației în timp.

D - este coeficientul de difuzie, care măsoară cât de repede se răspândește substanța în mediu.

$\nabla^2 C$ (sau ΔC) - este operatorul Laplacian aplicat concentrației C, care prezintă o măsură a ratei de schimbare a unei cantități în spațiu.

4. Ecuația matematică de descompunere a poluanților în apă poate fi reprezentată sub forma unei ecuații cinetice de descompunere. Iată o formă generală a unei astfel de ecuații:

$$\partial[C]/\partial t = -k[P] \qquad (7)$$

unde:

$\partial[P]/\partial t$ - reprezintă rata de schimbare a concentrației poluantului în timp (exprimată în unități de concentrație pe unitate de timp, de obicei, mol/l sau mg/l pe secundă);

[P] - reprezintă concentrația poluantului în apă la un moment dat (exprimată în mol/l sau mg/l);

k - este constanta de viteză a descompunerii, care descrie cât de rapid are loc procesul de descompunere a poluantului (exprimată în unități de timp inverse, de obicei, secunde inverse sau ore inverse).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SMITH, J. K.; & JOHNSON, A. B. "Mathematical Modeling of Chemical Processes." Ed.: Wiley, 2018.
2. БРИН, Э.Ф.; ТРАВИН, С.О. Моделирование механизмов химических реакций Химическая физика. 1991, 10(6), 830.
3. TRAVIN, C.O. Математические методы анализа и моделирования физико-химических и экологических процессов. Autoreferat, 2023, Moscova.
4. ТРАВИН, С.О. Современные методы математического моделирования химических и биологических процессов в окружающей среде, Химическая безопасность. 2018,. 2(1), 22-49.
5. ТРАВИН, С.О.; РОЩИН, А.В.; ДУКА, Г.Г. Применение метода Монте-Карло в решении задач экологической химии. *Химическая безопасность (Chemical Safety Science)*. 2020, 4(2), 34-35. - DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18003.

6. DUCA, Gh.; TRAVIN, S.; VASEASHTA, A.; GLADCHI, V.; KOZLOV, Yu. Global Warming - Pro and Contrary Interpretations Using Modelling and Analysis of Two Cities. Int. J. Gloval Warming. 2021, 24(2), 108-130.
7. ЯЛТЫЧЕНКО, О.В.; ДУКА, Г.Г.; ГОРИНЧОЙ, Н.Н. Моделирование кинетики иммунной реакции организма на вирусную нагрузку. In: The 13th International scientific and practical conference “Modern directions of scientific research development”, June 15-17, 2022, Chicago, USA. 2022, 65-70.
8. АБРАМОВ, С.М.; ДУКА, Г.Г.; ТРАВИН, С.О. Модель упущенных возможностей - новый подход к мониторингу, анализу и прогнозу государственной статистики об эпидемии коронавируса в России. Доклад на общероссийском семинаре "Информатика, управление и системный анализ", Заседание №61, 20.04.2021, Москва, Российская Федерация. https://www.dropbox.com/s/47tjjhb8kllj1nq/2021-04-06 ОНИТ РАН доклад Модель упущенных возможностей .pptx?dl=0&fbclid=IwAR1gJGJd9JpzCg2TfbihVBYayaCD7fSsrOw3zKotQqe3TWAmMojAeSDL2Qg

CZU: 544.18:004.8
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_02

2. METODOLOGIA CALCULELOR CUANTO-CHIMICE

Natalia BOLOCAN, Iolanta BALAN, Gheorghe DUCA

Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În această lucrare se pune accent pe importanța și complexitatea calculului cuanto-chimic în cadrul chimiei teoretice. Metodele cuanto-chimice specializate, precum Gaussian09, GAMESS și ORCA, sunt esențiale pentru analiza a diverse proprietăți cum ar fi structurile geometrice și electronice, termochimie, stările de tranziție, și altele. Se subliniază necesitatea de a avea acces la software-ul adecvat și resurse de calcul, precum și înțelegerea teoriei chimiei computaționale. Se discută despre pregătirea sistemului molecular, optimizarea geometriei, identificarea stărilor de tranziție, și analiza structurii electronice și a proprietăților moleculare. Această metdologie va servi o resursă valoroasă pentru tinerii cercetători, oferind o perspectivă detaliată asupra aplicării metodelor chimiei computaționale în cercetare.

Cuvinte cheie: chimie quantică, chemioinformatica, chimia computațională, structuri electronic, modelarea moleculară , Teoria Funcționalei de Densitate (DFT) , simulări chimice

METHODOLOGY OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

Summary. *This paper emphasizes the importance and complexity of quantum-chemical calculation in theoretical chemistry. Specialized quantum-chemical software, such as Gaussian09, GAMESS, and ORCA, are essential for the analysis of various properties such as geometric and electronic structures, thermochemistry, transition states, and others. The need to have access to appropriate software and computational resources, as well as an understanding of the theory of computational chemistry, is emphasized. Molecular system preparation, geometry optimization, identification of transition states, and analysis of electronic structure and molecular properties are discussed. This methodology will serve as a valuable resource for young researchers, providing a detailed insight into the application of computational chemistry methods in research.*

Keywords*: quantum chemistry, chemoinformatics, computational chemistry, electronic structures, molecular modeling, Density Functional Theory (DFT), chemical simulations*

Calculele cuanto-chimice pentru sisteme moleculare oferă rezultate de precizie și în acord excelent cu experimentul, fiind utilizate pentru a completa studiile experimentale. O varietate largă de proprietăți, inclusiv structuri geometrice și electronice, termochimie, stări

de tranziție, bariere de activare, mărimi spectroscopice, etc., pot fi calculate în mod eficient cu ajutorul metodelor utilizate în baza programelor cuanto-chimice specializate, precum Gaussian09 [1], GAMESS [2], ORCA [3-4] sau alte programe similare din domeniul chimiei cuantice. Pentru a efectua calcule ale diverselor sisteme sau reacții chimice este necesar nu numai software-ul potrivit, dar și resurse de calcul adecvate (de exemplu, un computer puternic sau acces la un cluster de calcul) și o înțelegere solidă a teoriei și practicilor din domeniul chimiei computaționale. În această lucrare se va prezenta metodologia calculului cuanto-chimic, astfel încât tinerii cercetători să poată înțelege și să învețe aceste tehnici avansate din domeniul chimiei computaționale.

În primul rând menționăm că accesul la un software specializat este esențial. Din programele cuanto-chimice folosite în studiile teoretice de către cercetătorii Laboratorului Chimie Fizică și Cuantică, Gaussian09 [1] este cu licență comercială, iar GAMESS [2] și ORCA [3-4] sunt cu licență academică, toate posedă viteza de procesare mare ceea ce este important în studiile sistemelor moleculare complexe, simplitate în introducerea şi citirea datelor şi multe caracteristici care sunt prezentate mai jos:

1. osibilitatea de a calcula funcţiile moleculare prin metoda Hartree-Fock sau DFT (teoria funcționalei de densitate, Density Functional Theory – în engleză);
2. Optimizarea geometriei în mod automat;
3. Identificarea stărilor de tranziție prin metoda NEB (Nudged Elastic Band) complet implementată;
4. Soluţionarea problemei vibraţionale – calcularea frecvenţelor de vibraţieIR şi spectrul Raman;
5. Calculul energiei electronilor pe baza teoriei perturbaţiilor, CI, densităţii de spin şi SEPA;
6. Calculul proprietăţilor moleculare, cum ar fi momentul dipol, potenţialul electrostatic, densitatea electronică şi de spin, analiza populării după Mulliken şi Lowdin, Hirschfield;
7. Posibilitatea de a studia influenţa solventului utilizând modelul universal de solvatare implementat în soft.

Realizarea calculelor cuanto-chimice necesită o înțelegere aprofundată a teoriei și a principiilor chimiei computaționale. Inițial, să pregătește structura moleculară a compusului studiat, fie folosind un program de modelare moleculară, fie prin importarea datelor din fișierele de structură sau dintr-o bază de date. Apoi se optimizează geometria moleculei, adică să găsește cea mai stabilă conformație a acesteia, folosind metoda Hartree-Fock sau DFT (cu funcțional specific B3LYP, PBE, etc.) și un set de baze pentru funcțiile atomice (cum ar fi STO-nG, 6-31G, TZV, cc-pVTZ, etc.) în dependență de natura și obiectivul studiului [5,6]. După optimizarea geometriei se pot calcula diverse proprietăți, cum ar fi energia totală, densitatea electronică, spectrele de absorbție, proprietățile

magnetice, etc. După efectuarea calculelor, este important să se analizeze rezultatele pentru a înțelege proprietățile chimice și fizice ale moleculei. La fine trebuie de comparat rezultatele obținute cu date experimentale sau cu alte calcule teoretice pentru a valida modelul propus.

Modelarea cuanto-chimică a mecanismului unei reacții chimice este mai complexă și mai dificilă și necesită cunoașterea mediul de reacție, a formelor moleculare (ionice, radicalice, etc.) ce se formează în acest mediu și a modului de interacțiune între reactanți. Cu toate acestea, pentru orice caz concret, la prima etapă se optimizează structurile geometrice a tuturor reactanților, intermediarilor și a produșilor de reacție, se determină starea de tranziție, influența solventului, apoi se analizează structura electronică și profilul energetic al reacției și se compară cu datele experimentale.

Menționăm că durata de calcul depinde atât de sistemele moleculare studiate cât și de metodele computaționale folosite.

Procesul de pregătire a sistemului molecular reprezintă un pas esențial în efectuarea calculelor cu utilizarea Teoriei Funcționalei de Densitate (DFT). Acest pas implică pregătirea structurii inițiale a sistemului molecular, definirea parametrilor de intrare și asigurarea că reprezentarea aleasă reflectă cu exactitate sistemul real. Inițial, se generează coordonatele inițiale ale sistemului molecular folosind instrumente de modelare moleculară sau software de chimie cuantică, cum sunt Gaussian, NWChem, Avogadro ș.a. Se iau în considerare simetria sistemului, aplicând eventuale constrângeri de simetrie pentru a simplifica calculul. Coordonatele inițiale sunt salvate într-un format de fișier compatibil cu software-ul de chimie cuantică ales, apoi structura este vizualizată pentru a asigura coerența chimică. Pentru a corecta eventualele distorsiuni structurale semnificative, poate fi realizat un proces de pre-optimizare a geometriei, iar rezultatele sunt verificate în mod regulat vizual și prin intermediul unor analize de sensibilitate. O documentare detaliată a întregului proces și organizarea adecvată a fișierelor de intrare sunt esențiale, iar validarea inițială a structurii este efectuată prin compararea cu date experimentale disponibile sau predicții teoretice din literatură.

Se prepară fișierul de intrare pentru calculul DFT, specificând funcționala DFT, setul de baze și parametrii relevanți pentru studiu, avînd grijă să fie incluse toate informațiile necesare pentru calcul. De regulă cercetarea ăncepe cu optimizarea geometrică a sistemului molecular *in vacuo*, ulterior se decide dacă este mai potrivită includerea moleculelor de solvent explicit sau modelarea solventului implicit și se iau în considerare factorii de mediu precum temperatura și presiunea.

După realizarea optimizării geometriei, urmează cîteva etape esențiale pentru a verifica dacă structura optimizată reprezintă cu adevărat un minim energetic. În primul rând, se analizează evoluția energiei potențiale în funcție de fiecare pas al procesului de optimizare. O convergență treptată și stabilă a energiei sugerează că structura a atins un minim local. Pentru a confirma aceasta, se fac calcule de structură electronică și se analizează frecvențele vibraționale pentru a verifica dacă toate frecvențele sunt pozitive, indicând astfel un minim energetic. Frecvențele negative indică instabilitate, semnalând un “saddle

point” sau o stare de tranziție. Modurile de vibrație asociate cu frecvențele imaginare (negative) pot oferi informații despre direcția în care structura ar evolua într-un proces de relaxare, indicînd deformări în structură care ar putea duce la un minim global. Astfel, la necesitate, procesul de optimizare se reface, pentru a asigura ca structura finală să reflectă cu precizie configurația de energie minimă a sistemului.

După obținerea geometriei optimizate și a structurii electronice a sistemului molecular, se poate trece la calcule mai complexe, inclusiv: proprietăți magnetice, optice și spectrale, reactivitatea chimică, distribuția sarcinilor, proprietăți termice etc.

În funcție de interesul specific, se pot efectua alte tipuri de simulări, cum ar fi studii de dinamică moleculară sau de docking molecular, pentru a explora interacțiuni specifice sau comportamente în soluție.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A., et al. *Gaussian09*. Revision B.01. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009. https://gaussian.com/glossary/g09/.
2. GRANOVSKY, A.A. GAMESS - computational chemistry program. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
3. NEESE, F.; WENNMOHS, F.; BECKER, U.; RIPLINGER, C. The Orca Quantum Chemistry Program Package. The Journal of Chemical Physics. 2020, 152(22), 224108. DOI: 10.1063/5.0004608 .
4. NEESE, F. Software update: The orca program system—version 5.0. WIREs Computational Molecular Science. 2022. DOI: https://doi.org/10.1002/wcms.1606
5. BOLOCAN, N. Autoreferat al tezei de doctor, 2023.
6. BĂLAN, I. Autoreferat al tezei de doctor, 2019, http://www.cnaa.md/files/theses/2019/55495/iolanta_balan_abstract.pdf .

U: 544.431.13
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_03

3. TEORIILE DE TRANSFER DE ELECTRONI SI PROTONI SI NECESITATEA DEZVOLTĂRII LOR

Gheorghe DUCA, Mihail GORBACEV
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Acest capitol oferă o prezentare detaliată a evoluției cercetării în domeniul transferului de electroni și protoni. Printre contribuțiile semnificative se numără modelul lui Libby din 1952, pentru care R.A. Marcus, a oferit o soluție la problema conservării energiei în acest model, propunând că nivelurile de energie se pot ajusta prin fluctuații ale mediului. Henry Taube, a adus contribuții esențiale, evidențiind diferențele dintre complexele metalice de tranziție rigide și cele labile în reacțiile redox.

Se abordează și mecanismul transferului sincron al unui electron și al unui proton, o consecință a principiului Frank-Condon, care limitează numărul de electroni transferați simultan. Se menționează existența proceselor cu transfer sincron de doi electroni și importanța acestora în reacțiile enzimatice.

Un accent deosebit este pus pe compușii cu reactivitate neobișnuită și posibilitatea transferurilor sincrone multi-electroni. Sunt evidențiate, de asemenea, sistemele supramoleculare și aplicabilitatea diferită a modelelor teoretice în acest domeniu.

In capitol se menționează competițiile internaționale de nanomașini, unde sistemele supramoleculare sunt folosite în cadrul unor evenimente competitive, subliniind astfel relevanța practică și inovația continuă în acest domeniu de studiu.

Cuvinte cheie: transfer de electroni și protoni, complexe metalice de tranziție, reacții redox, mecanism transfer sincron, principiul Frank-Condon, procese enzimatice, sisteme supramoleculare, antioxidanti, nanomașini

THEORIES OF ELECTRON AND PROTON TRANSFER AND THE NEED FOR THEIR DEVELOPMENT

Summary. *This chapter provides a detailed overview of the evolution of electron and proton transfer research. Significant contributions include Libby's 1952 model, for which R.A. Marcus, provided a solution to the problem of energy conservation in this model by proposing that energy levels can adjust through environmental fluctuations. Henry Taube, made essential contributions highlighting the differences between rigid and labile transition metal complexes in redox reactions.*

The mechanism of the synchronous transfer of an electron and a proton is also addressed, a consequence of the Frank-Condon principle, which limits the number of electrons transferred simultaneously. The existence of synchronous two-electron transfer processes and their importance in enzymatic reactions are mentioned.

Special emphasis is placed on compounds with unusual reactivity and the possibility of synchronous multi-electron transfers. Supramolecular systems and the different applicability of theoretical models in this field are also highlighted.

The chapter mentions international nanomachine competitions, where supramolecular systems are used in competitive events, thus emphasizing the practical relevance and continuous innovation in this field of study.

***Key words**: electron and proton transfer, transition metal complexes, redox reactions, synchronous transfer mechanism, Frank-Condon principle, enzymatic processes, supramolecular systems, antioxidants, nanomachines*

1. TEORIA TRANSFERULUI ELECTRONIC - DE CE ESTE NEVOIE?

Abilitatea de a anticipa și controla cursul unei reacții este visul veșnic al tuturor chimiștilor. În acest sens, de la mijlocul secolului trecut, o atenție deosebită a fost acordată studiului aspectelor fenomenologice și teoretice ale actului elementar de transfer de electroni – o etapă indispensabilă a tuturor proceselor redox și adesea reacții care formal nu sunt atribuite ca redox.

Aparent, primul progres semnificativ în descrierea teoretică a cineticii transferului de electroni între doi ioni metalici, care au fost aproximați de sfere rigide încărcate, a fost teoria Marcus [1,2]. El a pornit de la modelul lui Libby (publicat în cele din urmă în 1952, [3]), conform căruia, atunci când un electron este transferat de la un ion sau moleculă care reacționează la alta, două molecule noi sau ioni formați se află în mediul greșit al moleculelor de solvent, deoarece nucleele nu au timp să se miște în timpul unui salt rapid de electroni. De exemplu, în reacția de formare a ionului Fe^{2+}, care în unele configurații ale unui set de molecule de solvent dipol din apropiere corespunde ionului inițial Fe^{3+}. Observații similare se aplică partenerului nou creat în contorul de reacții. Din spectroscopie la cinetică chimică a fost introdus tacit principiul Frank-Condon [4], conform căruia:

- Electronii nu schimbă energie cu nucleele.
- Electronii se mișcă mult mai repede decât nucleele.
- Electronii au întotdeauna o configurație de echilibru la orice aranjament de nuclee.

Astfel, modelul implică faptul că etapa limită a transferului de sarcină este restructurarea dipolilor mediului polar, în timp ce electronul particulei ușoare reușește întotdeauna să se adapteze la mișcările lente ale dipolilor.

În același timp, modelul propus inițial a suferit o încălcare clară a legii conservării energiei: ionii produși de reacție s-au format într-un "mediu incorect" cu o energie ridicată de reorganizare. Dar singurul mod în care un astfel de eveniment ar putea avea loc este

absorbția unui cuant de lumină (tranziție verticală care nu economisește energie). Așa că reacțiile întunecate au rămas inexplicabile. Principiul Frank-Condon este, evident, perfect justificat în reacțiile chimice, precum și în spectroscopie, dar ceva lipsea în mod clar.

În interpretarea lui Libby [3] (apropo – acceptată fără rezerve de Marcus), s-a presupus că interacțiunea electronică a reactivilor care provoacă transferul de electroni este relativ slabă. Acest punct de vedere este în continuare cel care pare a fi cel mai potrivit pentru majoritatea acestor reacții de până acum. A fost posibilă reconcilierea cerințelor legii conservării energiei cu principiul Frank-Condon, conform căruia electronul reușește întotdeauna să urmărească configurația particulelor mai grele, prin introducerea fluctuațiilor în mediul ambiant al reactivilor în model.

Fluctuațiile trebuiau să apară în diferite coordonate nucleare, cum ar fi coordonatele de orientare ale moleculelor individuale de solvent și, într-adevăr, în orice alte coordonate, a căror distribuție cea mai probabilă a produselor diferă de distribuția reactivilor. Cu fluctuații suficient de mari corespunzătoare intersecției termenului energetic al reactivilor inițiali cu termenul de produse de reacție, este posibilă o tranziție cu schimbare de energie zero în punctul de intersecție a acestora și ar putea fi considerată în mod oficial ca fiind verticală.

Puțin mai târziu Henry Taube [5] s-a alăturat discuției despre mecanismele reacțiilor. El a menționat că transferul "simplu" de electroni se realizează numai în sisteme precum Ne/Ne^{+}.

Taube a notificat [4,5,6], că toate reacțiile chimice pot fi împărțite în două categorii: reacții de substituție și reacții redox. Acesta din urmă poate fi întotdeauna considerat ca implicând transferul de electroni, deși se presupune în general că atunci când luăm în considerare mecanismele în soluție, transferul de electroni nu este la fel de simplu ca în cazul Ne/Ne^{+}. Rearanjarea atomilor este întotdeauna legată de schimbările densității electronice în fiecare centru, iar acest lucru trebuie luat în considerare. De asemenea, trebuie avut în vedere faptul că destul de des reacțiile de substituție sunt însoțite de transformări redox și invers.

Taube a atras atenția asupra faptului că modelul de transfer de sarcină între "bile solide" se referă doar la o clasă relativ mică de reacții redox care implică complexe metalice de tranziție cu o sferă de coordonare inertă și rigidă.

Dimpotrivă, în cazul complexelor metalice labile, în care substituția ligandului are loc rapid și mai ales în reacțiile care implică oxidanți nemetalici, moleculari și agenți reducători, avem de-a face cu penetrarea aproape instantanee a unuia dintre reactivi în sfera de coordonare a celuilalt. În starea de tranziție a reacțiilor sferei interioare, unul sau mai mulți liganzi fac parte din sfera de coordonare internă a ambelor specii oxidate sau reduse. În consecință, intermediarul este o pereche puternică de ioni. Prin urmare, în jurul complexului tranzitoriu se formează un singur înveliș de solvat, care este slab sensibil la modul în care densitatea electronică este distribuită în interiorul acestuia.

Astfel, bariera Frank-Condon pentru transferul de electroni rezultată din reorganizarea sferei interioare este mică și există un transfer ușor de electroni în comparație cu mecanismul sferei exterioare.

În timpul discuției conceptului lui Libby, a fost propus și un al treilea tip de mecanism, "care implică transferul unui atom de hidrogen" de la un agent reducător la un oxidant. De fapt, acesta este un transfer sincron al unui electron și al unui proton, care adaugă complexitate sincronizării, dar elimină complet problema barierei Frank-Condon, asociată cu reorganizarea mediului polar.

Teoria chimică cuantică a transferului de protoni a fost creată de R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov și V.G. Levich în 1967 [7,8]. În cadrul acestui concept , reacția

$$AH + B \rightleftarrows A^- + BH^+ \qquad (1)$$

Este considerată o tranziție a sistemului de la suprafața inițială la cea finală a energiei potențiale. Fiecare dintre aceste suprafețe este o funcție a coordonatei protonice. Tranziția dintre termeni, ca în modelul Marcus, are loc în conformitate cu principiul Frank-Condon. Schimbarea stării electronice are loc mult mai rapid (într-un timp de 10^{-15}-10^{-16} s) decât poziția protonilor se schimbă (timpul ~ 10^{-14} s) și poziția moleculelor de solvent din jurul perechii de reactivi (timpul 10^{-12}-10^{-13} s). Prin urmare, redistribuirea densității electronice între particulele care reacționează are loc practic la coordonate fixe ale nucleelor și este posibil atunci când schimbarea energiei în starea de tranziție este aproape de zero, adică la punctul de intersecție al termenilor. Trecerea sistemului de la starea inițială la cea finală are loc în două moduri fundamental diferite:

1. adiabatic, adică atunci când divizarea termenilor este semnificativă și procesul are loc ca o mișcare lină de-a lungul suprafeței energetice potențiale cu depășirea unei bariere potențiale în starea de tranziție. În acest caz, legătura A-H este întinsă datorită excitației vibraționale a moleculei la o valoare critică r *, la care s-au intersectat vechii termeni diabatici.

2. ca urmare a unui salt în tunel. Pentru a face o astfel de tranziție, nivelurile vibraționale ale protonului în stările inițiale și finale trebuie egalizate. Acest lucru poate fi realizat prin fluctuații termice ale orientării dipolilor solvenți. În acest caz, legătura A-H este schimbată la valoarea finală printr-un salt.

Subliniem că atât în modelul Marcus, cât și în abordarea Taube, precum și în toate modelele ulterioare, există o încercare de a utiliza metoda stării de tranziție (un alt nume este Teoria ratelor absolute de reacție). Cu toate acestea, trebuie remarcat faptul că există mai mult decât un motiv bun pentru a abandona utilizarea formală a teoriei stării de tranziție. Până în prezent, nu există criterii pentru aplicabilitatea acestei teorii, ceea ce creează astfel iluzia universalității acestei metode. În același timp, astfel cum rezultă din considerațiile cele mai generale, astfel de criterii ar trebui să existe.

De asemenea, este important de remarcat faptul că există o cantitate echitabilă de confuzie terminologică în literatura de specialitate. Din acest motiv, "transferul de protoni" este adesea denumit adăugarea de reducere a unui atom de hidrogen care are loc într-un mediu omogen sau pe un electrod conductor conform schemei AH + B ⇄A + BH. De fapt, în această variantă, nu există transfer de sarcină în sine, există un transfer al unei particule neutre. Cu toate acestea, foarte des calculul constantei vitezei transferului de electroni se aplică unor astfel de reacții (presupunând că protonul este deja "unde ar trebui să fie", undeva la jumătatea distanței dintre donator și acceptor) sau invers, se efectuează calculul constantei ratei mișcării protonilor, presupunând că densitatea electronică este întotdeauna redistribuită rapid și "va avea cu siguranță timp să se ajusteze". Din punctul meu de vedere, ambele extreme sunt la fel de nefondate. Se poate aminti doar că transferul de protoni în sine nu se referă la redox, ci mai degrabă la echilibrele acido-bazice, care, după cum se știe, apar extrem de repede, sunt finalizate în nanosecunde și, prin urmare, nu prezintă interes practic pentru procesele redox reale.

Teoria lui Marcus în legătură cu calcularea ratelor reacțiilor redox a primit recunoaștere universală și este foarte răspândită. În plus, este repovestită în mod repetat într-o formă simplificată în sute, dacă nu mii de publicații, prin urmare, consider că este în mod clar redundant să o prezint din nou și să fac o altă parte din erori și distorsiuni de la mine.

În schimb, propun să ne concentrăm asupra unor "blocaje", care sunt cel mai adesea trecute sub tăcere sau interpretate destul de vag. Astfel de locuri de inconsecvențe ale teoriei impecabile cu un experiment subeducat al mulțimii, dar vom afecta doar trei dintre ele: 1) linia fină dintre rutele externe și intra-sferă; 2) inversa regiunii Markus; și 3) aplicarea teoriei la procesele sincrone multi-electron

Să începem cu cea mai simplă "colecție de contradicții", pe care din acest motiv am marcat-o cu numărul 1. Formulele teoriei Marcus lucrează cu temperaturi energetice parabolice care corespund coliziunii a două bile solide înconjurate de un continuum dielectric continuu. Acest model poate concura pe bună dreptate în măsura idealizării sale cu modelul de uz casnic al "calului sferic în vid".

Într-adevăr, formula

$$\lambda_0 = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R}\right)\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right) \qquad (2)$$

funcționează cu dimensiunile a două bile sferice (reactivi), care încearcă să se apropie de o distanță care depășește ușor suma razelor lor. Acest rezultat este obținut elementar prin integrarea întregului volum (cu excepția energiei ocupate de reactanții sferici) al câmpului electric, care la rândul său este direct proporțional cu pătratul puterii sale.

În practică, este destul de dificil să se găsească o reacție în care ambii reactivi seamănă cu bile conductoare solide. Proprietăți similare sunt, desigur, asigurate, de exemplu, de reacția de reîncărcare a complecșilor fero- și fericianuri, caracterizată printr-o sferă de coordonare extrem de rigidă și constante de labilitate foarte scăzute, adică rate de substituție a

ligandului. Și ideea nu este numai că degetele de pe mâini sunt suficiente pentru a număra majoritatea acestor cazuri. Esența este că marea majoritate a reactivilor de interes practic seamănă cu bile conductoare solide, nu mai mult decât un cal de curse seamănă cu o sferă în vid.

În acest sens, rămâne mai mult să fim surprinși de ce modelul Markus în ansamblu oferă bine modele principale satisfăcătoare de energie și temperatură și nu că, în unele cazuri, există abateri destul de grave de la acesta.

Este important să subliniem că energia dictată de principiul Frank-Condon al reorganizării mediului polar încetează să mai joace nu numai o cheie, ci și orice rol în general dacă ambii reactivi în raport cu mediul sunt "în casă", adică formează un complex intermediar cu transfer de sarcină.

Deși modelul Marcus este foarte simplificat și foarte idealizat, el oferă perspective asupra principalelor motive pentru manifestarea relației liniare a energiilor libere și a abaterilor de la aceasta. Trebuie remarcat faptul că aproape imediat după publicarea lui Marcus au apărut lucrările școlii sovietice, dintr-un grup de autori, printre care Levich, Dogonadze și Kuznetsov. Ei au dat o versiune semnificativ mai strictă a justificării modelelor deja cunoscute bazate pe reprezentări mecanice cuantice. În același timp, a apărut împărțirea proceselor în curs de desfășurare în două tipuri fundamental diferite: adiabatice și non-adiabatice. În primul caz, suprafața energiei potențiale a fost foarte diferită de termenii reactivilor inițiali și, ca urmare a interacțiunii lor, a existat o perturbare vizibilă a termenilor care denaturează foarte mult forma lor parabolică, ceea ce a complicat semnificativ calculul energiei de activare așteptate. Dar trecerea sistemului de la starea inițială la cea finală are loc cu un coeficient de transmisie apropiat de unul. Dimpotrivă, în cazul non-adiabatic, energia termenilor este considerată mult mai simplă și mai precisă, dar probabilitatea tranziției (pre-expunere independentă de temperatură) este determinată de integrala suprapunerii funcțiilor de undă ale donatorului și acceptorului. Criteriul pentru non-adiabaticitate este valoarea energiei interacțiunii donator-acceptor, care nu trebuie să depășească *kT*.

2. REGIUNEA MARCUS INVERSĂ

Trebuie remarcat faptul că argumentele de mai sus au o valoare teoretică ridicată, dar din punctul de vedere al "consumatorului de masă", adică cinetica chimică practică care studiază un anumit proces, nu dau nici cea mai mică valoare predictivă. Putem spune că, cu o precizie de plus/minus, ordinea constantei vitezei este determinată de raporturile liniare obișnuite ale energiilor libere (LSE) de tip Brensted, în timp ce încercările de calcule mai precise se lovesc de un număr atât de mare de factori complicați încât "pielea de oaie nu merită îmbrăcată". Ca urmare, trebuie precizat că numărul total de lucrări care arată coincidența constantelor de viteză experimentală și de proiectare este foarte mic, iar debitul

lor practic a secat până în prezent. Odată cu aceasta, interesul pentru teoria ratelor absolute de reacție în ansamblu a dispărut.

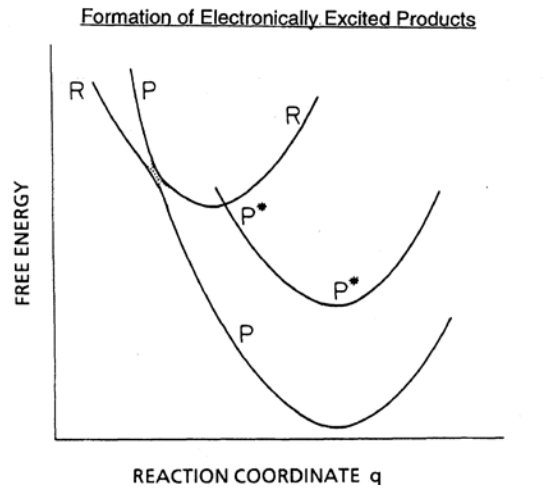
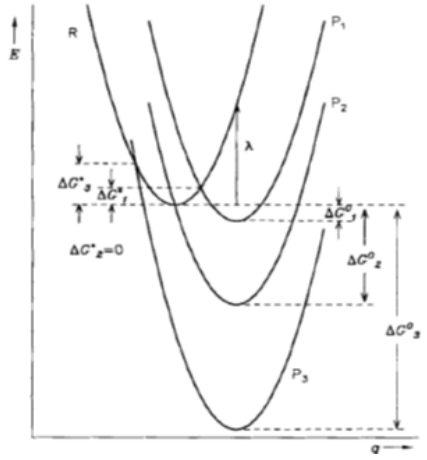
	
Din Marcus 1993 O formare favorizată a unei stări excitate electronic a produselor.	Din Grampp 1993 Energiile potențiale ale reactanților (R) și ale produselor (P1 – P3) a trei sisteme cu energii libere de reacție diferite, în funcție de configurația nucleară: 1) Reacția exergonică cu ;$\Delta G^0 \Delta G^0 > 0$ 2) Reacția exergonică cu |; 3) | - Marcus regiune inversată$\Delta G^0 \| = \lambda \Delta G^0 \| > \lambda$

Fig. 1. *Posibile prezentări ale regiunii inversate Marcus*

Principalul rezultat "practic valoros" al teoriei lui Marcus s-a dovedit a fi o formulă pentru estimarea energiei de activare a reacțiilor de transfer de electroni, care este obținută algebric pur și simplu prin rezolvarea ecuației pătratice pentru punctul de intersecție a termenilor (cum ar fi în figura 1):

$$\Delta G^{\dagger} = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \qquad (3)$$

Cel mai clara este problema aplicabilității teoriei lui Marcus la reacțiile cu un efect termodinamic negativ mare este pusă în lucrare [9]. Acesta indică în mod clar alternativa trecerii fie la regiunea de neactivare, fie la regiunea inversă atunci când se trece pragul de schimbare a energiei libere (Fig. 2)

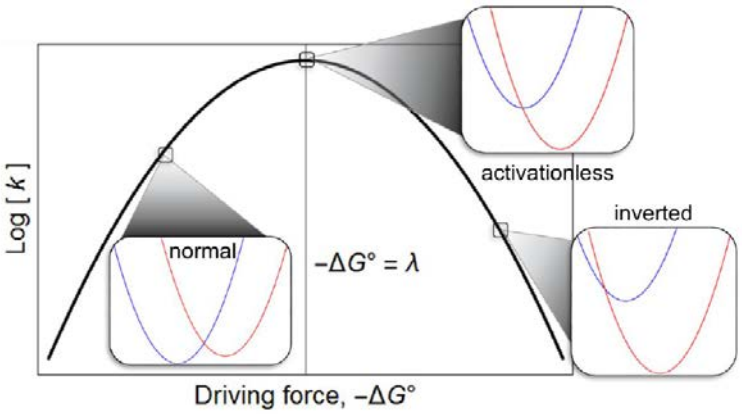


Fig.2 *din [9]. Reprezentarea grafică schematică a logaritmului constantei k față de forța motrice ΔGo cu bariera de energie liberă dată de Eq. (3). Linia verticală gri indică forța motrice egală cu energia de reorganizare λ. Primele sunt reprezentări ale regiunilor normale, neactivatoare și inversate, ilustrate de parabolele de energie liberă reactante (albastru) și produs (roșu) ca funcții ale unei coordonate colective de solvent. În regiunea normală, bariera de energie liberă scade, iar rata crește constant, pe măsură ce forța motrice crește. Regiunea fără activare apare atunci când -ΔG^o = λ și bariera este zero. În regiunea inversată, bariera de energie liberă crește, iar constanta ratei scade corespunzător, pe măsură ce forța motrice crește.*

Cu siguranță, semnătura de sub imagine înseamnă că forța motrice este energia liberă, în timp ce reorganizarea mediului polar este barieră, care se opune forței motrice și întârzie reacția.

Oricum, autorii [9] au efectuat o analiză teoretică foarte ciudată a transferului de electroni cuplat cu protoni (PCET). Ei au stabilit condiții, unde se poate observa comportamentul inversat al lui Marcus: (1) integralele suprapuse ale funcțiilor de undă pentru starea fundamentală a reactantului și a produsului excitat trebuie să fie neglijabile; și (2) energiile libere de reacție care contribuie semnificativ la constanta ratei trebuie să fie negative cu magnitudini mai mari decât energia de reorganizare.

Aceste criterii nu sunt de obicei satisfăcute de potențialele armonice sau Morse, dar sunt satisfăcute de potențialele duble asimetrice mai realiste. Aceste informații pot ajuta la ghidarea proiectării unor dispozitive mai eficiente de conversie a energiei. Dar, în orice caz, analiza pur teoretică, fără măsurători experimentale, poate oferi doar condiții suficiente, dar nu obligatorii, necesare pentru regiunea Marcus inversă, astfel încât acestea nu pot fi considerate o dovadă a existenței sale.

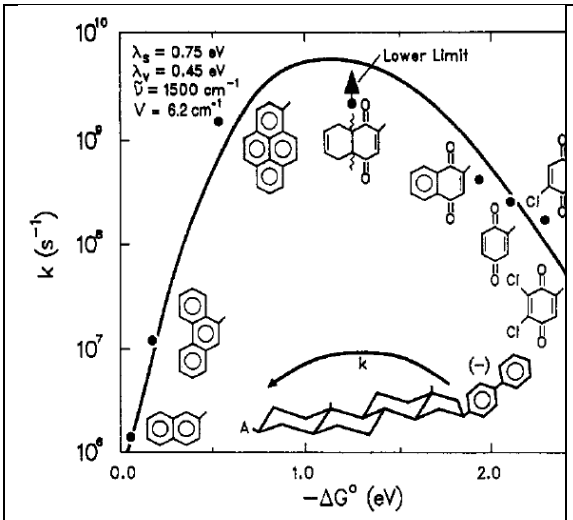
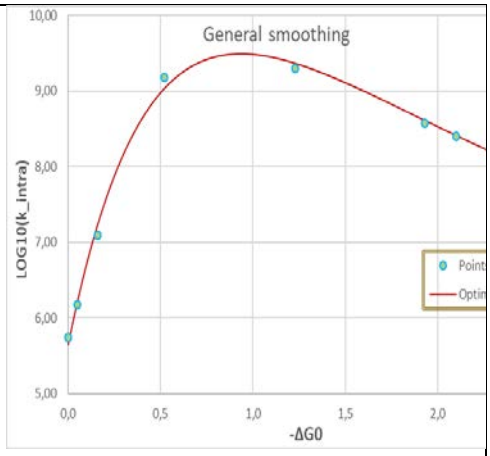


Fig.3. *Constantele ratei ET intramoleculare ale ionilor negativi ai compușilor enumerați în funcție de variația energiei libere în MTHF la 296 K. Electronii sunt transferați de la gruparea ionică 4-bifenilil la acceptorii (A,) având structurile generale prezentate.*



Netezirea imparțială a datelor, obținută de J. R. Miller, L. T. Calcaterra și G. L. Closs [10] demonstrează o părtinire distinctă spre stânga.

O etapă importantă în studiul și înțelegerea reacțiilor care au loc în regiunea inversă Markus a fost lucrarea [10] lui Closs et al. A fost sintetizată o serie de molecule cu o structură comună A_1-Space-A_2. Radioliza pulsată a fost utilizată pentru a le converti în ioni negativi, iar apoi a fost măsurată rata transferului intramolecular de electroni. În prima serie de studii, separatorul spațial Sp a fost un schelet rigid policonjugat androstan cu acceptori atașați la pozițiile 3 și 16. Seria a constat din opt molecule cu A_2 = 4-bifenil și opt grupări diferite A_1 care diferă în afinitate electronică cu 2,4 eV (de fapt, seria a fost un set de nouă substanțe, dintre care una conținea grupări bifenil la ambele capete). Autorii susțin că ratele de transfer de electroni diferă cu mai mult de 3 ordine de mărime pe o serie și depind într-un mod foarte neliniar de energia de reacție liberă. Această lucrare conține doar o analiză mai ciudată a acelorași date ale acelorași autori, publicată pe scurt mai devreme în [11].

Profilul logaritmului constantei vitezei față de energia liberă se maximizează în metiltetrahidrofuran cu exoergicitate de aproximativ 1-eV. La energiile libere mai negative, vitezele scad substanțial, dovedind existența unei "regiuni inversate". În izooctan, viteza maximă apare cu mai puține reacții exoergice. O a doua serie de molecule a fost dezvoltată pentru a studia efectul distanțier, care a variat de la steroizi la decalină (opt compuși) și ciclohexan (patru compuși). Nu există o dependență cuprinzătoare de distanță. În schimb, ratele sunt puternic influențate de geometria atașamentului donor-acceptor, care afectează cuplarea electronică. O astfel de dependență puternică de stereochimie sugerează că componenta principală a legăturii are loc prin legături. A fost stabilită o relație semicantitativă a mărimii acestei relații cu numărul de legături dintre donator și acceptor.

Pentru tipul de distanțiere investigat, sa constatat că ratele de transfer de electroni au fost încetinite cu 1 ordin de mărime pentru fiecare 2 legături pentru o energie constantă de reorganizare. Se demonstrează că această relație persistă numai dacă stereochimia atașamentului din întreaga serie ai cărei termeni sunt comparați este menținută constantă. Efectele stereoelectronice sunt de o magnitudine considerabilă și se preconizează că vor fi foarte mari în unele structuri speciale.

Această lucrare a "mizat" de fapt o dovadă convingătoare a prezenței unei regiuni Markus inverse și chiar a primit aprobarea lui "Rudy" Marcus însuși (el s-a referit la aceste date în prelegerea sa Nobel). Cu toate acestea, chiar și după 30 de ani sau mai mult, nu există o convingere definitivă a credibilității dovezilor. Nedorind să aruncăm nici cea mai mică umbră asupra acestor studii excelente ([10,11]), unele considerații critice trebuie încă exprimate.

Da, nu există nici o îndoială că autorii au efectuat studii foarte spirituale și elegante în care se măsoară constantele vitezei transferului electronic. Aparent, valorile constantelor de viteză în sine sunt determinate corect, cel puțin nu există nici un motiv să suspectăm eroarea măsurătorilor. Dar interpretarea excesiv de liberă a cifrelor primite vă face să vă îndoiți foarte mult că acestea confirmă regiunea inversă.

Vedem că în seriile studiate există o scădere tangibilă a constantelor de viteză, crescând simultan câștigul de energie în reacție (se presupune!). Este demn de remarcat faptul că parametrii energetici nu au fost măsurați direct, ci au fost obținuți prin extrapolarea datelor din patru grupe diferite, obținute în plus în solvenți diferiți de MTHF, ceea ce lasă mult spațiu pentru arbitrar.

Dar nu asta contează. În primul rând, pentru constantele de viteză intermoleculară (ordinul doi), întreaga gamă de variație nu depășește de două ori, cu o schimbare a energiei libere cu doi volți și jumătate. Dacă formula Marcus a funcționat cel puțin într-o oarecare măsură pentru această serie, atunci s-ar putea aștepta un coeficient de proporționalitate de 0,5 între reacția между ΔG^0 și activare , adică o schimbare a constantei ratei printr-o ordine pentru fiecare "pas" din energia liberă 0,12V sau aproape 20 de ordine pentru intervalul 2,5V. De fapt, se poate afirma că, într-o cantitate mică de răspândire, constantele vitezei de transfer de electroni bimoleculare pur și simplu NU depind de energia liberă, cel puțin în intervalul menționat.$\Delta G^{\#}$

În al doilea rând, diagrama care rătăcește de la un lucru la altul are un caracter puternic asimetric (vezi figura nr. 3 b), în timp ce formula Markus presupune o imagine clar parabolică, adică simetrică în raport cu axa verticală (care trece prin maxim). Adică, constatările susțin orice altceva decât existența unei ramuri inverse a formulei Marcus.

În al treilea rând, și acesta este probabil cel mai important lucru, fără nici o excepție, toți adepții existenței regiunii inverse cu mare plăcere dau aceeași imagine pentru dependența constantelor. Această imagine arată dependența obținută în mediul MTHF ca solvent și

numai acesta. Și toată lumea evită cu atenție demonstrarea graficului pentru izooctan - aceste date sunt disponibile numai în formă tabelară, deoarece graficul este cel mai puțin potrivit pentru o demonstrație vizuală a ramurii inverse, mai degrabă chiar o respinge.

În lucrare [12] Grampp notează, că constantele ratei reacțiilor puternic exergonice de transfer intermolecular de electroni în soluție se apropie de o valoare limită *kdiff,* care este valoarea pentru reacțiile controlate prin difuzie, ceea ce este foarte așteptat și rezonabil, dar este în contradicție cu ideea de regiune inversă. Această discrepanță imensă între teoria lui Marcus și experiment a provocat în mod justificat unele comentarii sceptice la început. Grampp insistă că descoperirea teoriei Marcus cu privire la regiunea inversată a fost făcută la aproximativ douăzeci de ani după publicarea sa de către Miller, Closs și Calcaterra în [10,11].

Toate exemplele utilizate pentru suportul "regiune inversă" au în comun etapa de transfer intramolecular de electroni. În schimb, până în prezent, comportamentul Rehm-Weller (acesta este numele comun pentru modelul limitat de difuzie) a fost găsit pentru toate reacțiile de separare a sarcinii descrise de constanta ratei bimoleculare de ordinul doi.

În 1989, autorii [8] au studiat transferul electron înapoi pentru perechile de ioni radicali în starea triplet și, de asemenea, au găsit un efect inversat. Prin utilizarea unui solvent cu o constantă dielectrică scăzută, difuzia componentelor perechii ionice radicale departe una de cealaltă a fost împiedicată. Relativ puține publicații se ocupă atât de reacțiile de transfer de electroni discutate mai sus, și anume, separarea sarcinii și transferul electron înapoi.

Mai multe modele au fost propuse doar pentru a fi respinse din nou. De exemplu, au fost dezvoltate modele care iau în considerare tunelarea mecanică cuantică pentru regiunea inversată Marcus, dar nu au putut explica în mod satisfăcător diferențele cantitative dintre comportamentul Rehm-Weller și Marcus. Cu toate acestea, Grampp face o concluzie, că "se poate afirma categoric că toate predicțiile teoriei lui Marcus privind cinetica transferului de electroni au fost pe deplin verificate". Dar nu este mai mult decât credința sa puternică. Nu pot decât să-i resping punctul de vedere citându-i lucrarea: "Toate aceste modele sunt extrem de dificil de testat prin experiment. Deci, apariția sau absența regiunii inversate Marcus este încă un câmp pentru o deliberare teoretică pe scară largă. Este încă așa acum, după aproape 30 de ani mai târziu.

Mulți alți autori ([13-16]) au atacat cetatea "regiunii inverse", dar cu același succes.

Probabil, poziția cea mai "echilibrată" cu privire la existența zonei inverse Markus a fost exprimată de Suppan [17].

El a acordat atenție faptului că existența M.I.R. (Marcus Inverse Range) a fost la început primită cu scepticism. Ca exemplu se poate citi recenzia lui N. Sutin [18]. Suppan explică atitudinea negativă față de noul model fizic prin poziția inevitabilă pentru o generație de chimiști școliți în conceptul relațiilor liniare de energie liberă și faptul că pentru o lungă perioadă de timp nu au existat dovezi experimentale care să confirme predicția teoretică.

Acest lucru a devenit atât de deranjant încât au apărut o mulțime de lucrări chiar de la grupul Marcus pentru a explica absența M.I.R. Acestea din urmă arată ceea ce a devenit cunoscut sub numele de "comportamentul Rehm-Weller"[19], spre deosebire de "comportamentul Marcus" prezis. Adică, graficul ratei constante versus energia liberă crește rapid în regiunea "normală" până la $\Delta G > 0$, apoi atinge limita difuzională (în cazul reacțiilor intermoleculare) și rămâne acolo indiferent cât de exergonic devine procesul. Figura 4 oferă o ilustrare a acestui comportament Rehm-Weller, care încă pare să fie regula pentru marea majoritate a proceselor "oneste" de transfer de electroni.

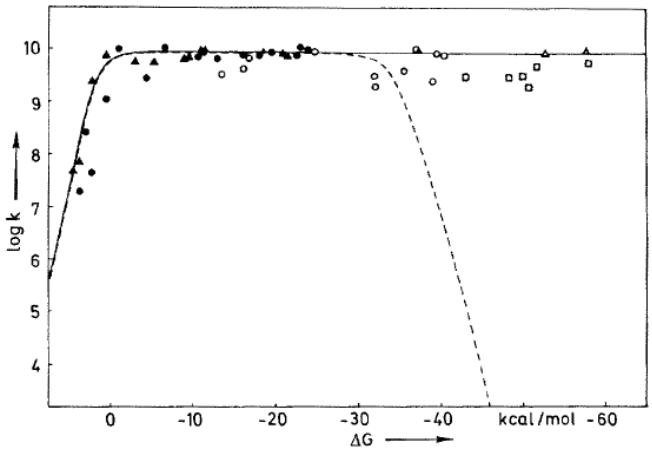


Fig. 4. *Graficul logκ vs. ΔG pentru reacțiile de transfer de electroni înainte (simboluri solide) și spate (simboluri deschise). Cercurile, pătratele și triunghiurile se referă la Mn^{+} . Curbele sunt calculate conform ecuațiilor cinetice standard (linie completă) și relației de energie liberă Marcus (Eq. 3, linie întreruptă), [17]*

Rezumând mini-discuția de mai sus cu privire la existența gamei inverse Markus, consider că este necesar să subliniem două trăsături ale acestui subiect. Primul: "Cine caută va găsi întotdeauna". Se înțelege că exemplele dovedite experimental ale scăderii constantei vitezei, în ciuda creșterii câștigului termodinamic, există o mulțime de astfel de exemple. O altă întrebare este cât de mult sunt descrise aceste efecte (mai frecvent nedescrise) de formula lui Marcus. Și al doilea: sistemele model utilizate pentru dovezi sunt atât de complexe, iar construcțiile computaționale sunt atât de înfloritoare încât pot fi folosite pentru a justifica orice - atât respectarea formulei Marcus, cât și încălcarea acesteia. În special, încetinirea reacțiilor de transfer electronic poate fi asociată atât cu o creștere a non-adiabaticității procesului pe măsură ce distanța crește [20], cât și din motive pur energetice [21]. Deși cel mai probabil în fiecare caz specific, viteza este influențată de ambele.

O altă serie foarte interesantă de întrebări apare atunci când se discută procesele în care transferul de electroni într-un fel sau altul este asociat cu transferul de protoni. Trebuie să subliniez că acest concept este extrem de ambiguu și folosește aceleași cuvinte pentru cazuri absolut diferite. În [22] autorii spun același punct de vedere. Transferul de electroni

cuplat cu protoni (PCET) acoperă o gamă largă de reacții care implică transferul (transferurile) de electroni și protoni. Cea mai cunoscută reacție PCET, transferul atomului de hidrogen (HAT), a fost studiată în detaliu de mai bine de un secol. HAT este în general descris ca transferul concertat al unui atom de hidrogen ($H\bullet \equiv H^+ + e^-$) de la un grup la altul, $Y + H{-}X \rightarrow Y{-}H + X$, dar o definiție strictă a HAT a fost dificil de stabilit. Distincțiile sunt mai dificile atunci când transferul de "H•" implică e^- și H^+ care se transferă către/de la situri distincte spațial sau chiar reactivi complet separați (transfer proton-electron concertat cu mai multe site-uri, MS-CPET).

Când termochimia PCET este cunoscută, constantele ratei HAT și PCET pot fi înțelese și adesea prezise folosind relații liniare de energie liberă (legea catalizei Brønsted) și abordări de tip teoria Marcus, ceea ce este foarte surprinzător pentru particulele neutre, neîncărcate. Trebuie amintit că ideea centrală a teoriei lui Marcus este polarizarea nonechilibrată a mediului, dând energie de reorganizare. Și acest lucru este corect numai pentru transferul de particule încărcate. Cum funcționează pentru piesele neutre rămâne un mister.

Autorii [22,23] ne informează că, deși transferul de electroni cuplat cu protoni (PCET) fotoindus joacă un rol esențial în fotosinteză, o înțelegere deplină a mecanismului lipsește încă datorită dinamicii complexe a nonechilibrului care rezultă din gradele de libertate electronice și nucleare puternic cuplate.

Detalii foarte fine ale reacțiilor fotoinduse de transfer de electroni ultrarapide au fost obținute în [24] folosind tehnica fotoindusă cu rezoluție femtosecundă și subangstrem. Cea mai mare atenție acordată acestor procese se explică prin importanța lor în procesele de conversie a energiei naturale și artificiale și, prin urmare, fac obiectul unor studii experimentale și teoretice intense în mai multe domenii ale chimiei. Astfel de cercetări elucidează pașii cheie care guvernează transformările energetice. O înțelegere aprofundată a transferului de electroni în faza condensată necesită detalierea cuplajelor complexe dintre gradele electronice și atomice de libertate în solventul dizolvat și în solventul înconjurător. Studiile spectroscopice electronice și vibraționale ale femtosecundelor au arătat că dinamica solut-solvent afectează critic energetica și ratele de transfer de electroni.

O revizuire foarte interesantă a progreselor recente în proiectarea și aplicarea transferului intramolecular de protoni în stare excitată (ESIPT) este prezentată în [25]. Autorii au descris în detaliu dezvoltarea senzorilor pe bază de fluorescență și a agenților de imagistică (sonde), importanți în biologie, fiziologie, farmacologie și știința mediului pentru detectarea selectivă a speciilor importante din punct de vedere biologic și / sau ecologic. Dezvoltarea sondelor de fluorescență pe bază de ESIPT este deosebit de atractivă datorită proprietăților lor unice, care includ sensibilitatea la mediu și potențialul de detectare ratiometrică.

Mediul polar nu numai că poate inhiba transportul protonilor, creând bariere energetice, dar poate servi și ca un conductor excelent al transmisiei protonilor pe distanțe semnificative printr-un sistem de legare a hidrogenului. În [26]. Cadrele metal-organice cristaline poroase (MOF) sau polimerii coordinativi poroși (PCP) apar ca o nouă clasă de

conductori de protoni cu numeroase investigații. Unele dintre MOF-uri prezintă o performanță excelentă de conducere a protonilor (mai mare de 10^{-2} S cm-1) provenind din interesantele rețele de legături de hidrogen (H) cu molecule invitate, unde mediul conductor joacă un rol crucial. În majoritatea covârșitoare a MOF-urilor, mediul conductor este H_2O datorită sistemului său acido-bazic conjugat degenerat ($H_3O^+ + H_2O$ sau $OH^- + H_2O \leftrightarrow H_2O + OH^-$) și capacității eficiente de legare H prin două donatoare de protoni și două situsuri acceptoare cu geometrie tetraedrică.

3. CÂȚI ELECTRONI POT FI TRANSFERAȚI SIMULTAN?

Întrebarea nu este inutilă și nu este pusă din curiozitate pur academică. Faptul este că, dacă depășiți clasa de compuși, cum ar fi "bilele dure", adică ionii și complexele metalelor de tranziție, va trebui să recunoașteți că toate legăturile chimice sunt formate din perechi electronice. Prin urmare, toate moleculele stabile, fără excepție, conțin un număr par de electroni. În consecință, tranziția dintre ele implică transferul exact al unui număr par de electroni (cu sau fără protoni - aceasta este a treia întrebare). Dacă transferul de electroni de la donator la acceptor (adică de la agentul reducător la agentul oxidant) se efectuează unul câte unul, atunci o astfel de reacție va duce în mod inevitabil la un compus electronic ciudat, adică un radical (sau ion radical). Acest lucru se întâmplă dacă doar unul dintre reactivii inițiali a fost o moleculă stabilă, iar partenerul său a fost un complex metalic cu capacități largi de recepție și recul de electroni și nu neapărat unul câte unul. În cazul interacțiunii dintre agentul oxidant molecular și agentul reducător, este posibilă formarea unei perechi radicale.

Perechea radicală are șanse mari să se recombine fără a părăsi celula solventă. Dacă nu, apariția particulelor foarte active în mediul de reacție permite interacțiunea lor neselectivă ulterioară cu toate componentele sistemului, atât stabile, cât și intermediare. Pentru o serie de procese de sinteză organică, o astfel de scădere a selectivității nu este bună. Prin urmare, un astfel de interes crescut în posibilitățile de transfer sincron al mai multor electroni simultan, doi sau patru (transferul sincron a trei electroni este la fel de neinteresant în acest aspect ca unul).

Pe de altă parte, teoria lui Marcus este foarte rigidă în ceea ce privește creșterea numărului de electroni (sau protoni) transferați. În formula (2) există e^2, adică cu o creștere a numărului de sarcini elementare transferate la jumătate, energia de reorganizare crește de patru ori! Aceasta înseamnă că, în loc de valoarea tipică a mediului acvatic de aproximativ 40 kcal / mol, un transfer de doi electroni va fi împiedicat de o barieră impenetrabilă practic impermeabilă de 160 kcal / mol, care depășește chiar considerabil energia legăturii C-H. Este clar că, cu astfel de obstacole, nu se poate pune problema proceselor cu patru electroni. Și totuși, ele există!

Apropo, profitând de această ocazie, vreau să atrag atenția asupra următoarei circumstanțe. Încercați să calculați energia de reorganizare a unor reactivi conform formulei (2). Ce să înlocuiască acolo? Raze în Angstroms? Sarcina electronică în pandantive? Nimic nu va funcționa! Teoreticienii, în general, ca un sistem de unități în care viteza luminii, bara constantă și sarcina unui electron sunt egale cu una, ei numesc un astfel de sistem natural, deși provoacă respingere în orice experimentator care "merge pe pământ", deci rezultatul trebuie condus la unități general acceptate. Din tipul de formulă (2), și este replicat de mii de exemplare în articole de numeroși adepți ai teoriei lui Marcus, rezultă că niciunul dintre ei nu a încercat vreodată să aducă rezultatul calculului folosind această formulă la un număr. În caz contrar, cel puțin cineva și-a amintit că această formulă nu are numărul Avogadro (în numărător) și constanta dielectrică a vidului (în numitor). Atunci totul se reunește.

Revenind la tema confruntării dintre doi factori energetici (energia de reorganizare și efectul de reacție termodinamică), se poate observa că pentru transferurile cu un singur electron, contribuția la reorganizare oferă oportunități preferabile, dar nu fiecare sistem le poate "folosi" datorită faptului că radicalii liberi sunt produse destul de scumpe din punct de vedere energetic. În schimb, bariera Frank-Condon terifiant de mare, care oferă energie de reorganizare, poate fi depășită dacă potențialul redox al transferului de doi electroni este mult mai profitabil decât indicatorii pentru o rută cu un singur electron. Pentru prima dată, acest gând simplu, dar foarte rodnic, a fost exprimat tocmai în laboratorul de procese redox de la instititul de fizica chimica de la RAN la mijlocul anilor 70 ai secolului trecut [27]. Această idee a fost dezvoltată în continuare, totuși, fără referire la autorii [27], a fost primită într-o serie de lucrări, de exemplu, [28]. Influența barierei Coulomb pentru transferul secvențial de doi electroni într-un fotocatalizator [29].

Lucrarea [30] oferă o discuție foarte interesantă a considerentelor care intră în joc atunci când reacțiile electrochimice implică transferul mai multor electroni, așa cum este cazul în multe reacții electrocatalitice. Autorul justifică faptul că atunci când încearcă să catalizeze transferul de 1 și 2, sau mai mult de doi electroni, sau mai precis, atunci când nu există un produs intermediar radical al transferului de electroni. Cel puțin un complex catalitic intermediar apare cu necesitate. Și când vine vorba de transferul a patru electroni, de exemplu, în timpul fotosintezei, când o moleculă de oxigen este redusă la apă, trebuie să existe cel puțin două complexe intermediare.

Bender et al [30] au prezentat o mini-revizuire a ambiguității produselor de reîncărcare în celulele litiu-oxigen sodiu-oxigen, care sunt concepte complexe ale bateriilor de generație următoare. În timp ce în cazul bateriilor Li/O_2 neapoase, reacția celulară care a avut loc a fost determinată fără echivoc (formarea Li_2O_2), situația este mult mai puțin clară în cazul celulelor Na/O_2 neapoase. Se discută histerezisul de încărcare și descărcare pe voltamperograme, ale cărui caracteristici conțin atât informații termodinamice, cât și cinetice. Platourile potențiale corespund echilibrului specific al reacției dintre diferite faze, chiar dacă valoarea lor potențială absolută include supratensiunea pentru din diferite

procese. Toate datele publicate recent au fost digitalizate și normalizate la capacitatea maximă (stabilită de autori) pentru a îmbunătăți imagistica. Cu toate acestea, această normalizare "ascunde" informații despre adâncimea de descărcare (DOD) și capacitatea absolută. Este bine cunoscut faptul că o durată de viață mai lungă a ciclului poate fi obținută dacă doar o parte din încărcarea disponibilă ("ciclism fin") este ciclică. Astfel, diferențele cantitative în histerezis se pot datora diferitelor adâncimi de descărcare.

Autorii au împărțit datele disponibile în trei grupe bazate pe principalele produse ale descărcării: 1) superoxid de sodiu (NaO_2) format în timpul transferului de electroni unici; 2) peroxid de sodiu (Na_2O_2) format prin transfer de doi electroni și 3) peroxid de sodiu hidratat și alți oxizi hidratați, cum ar fi NaOH.

Două produse de descărcare, cu entalpie libere aproape egale de formare, dar un număr diferit de electroni transferați și cinetică complet diferită, par să concureze, și anume NaO_2 și Na_2O_2. Celulele care formează fie superoxid, fie peroxid au fost raportate, dar nu este clar modul în care reacția din celulă poate fi influențată pentru transferul selectiv al unuia sau a doi electroni.

În același timp, "blocajul" are loc în etape complet diferite. Aceste concluzii derivă din considerații termodinamice simple și, prin calcule ale teoriei densității funcționale prin primele principii, conduc la predicții destul de simple despre catalizatorul cel mai optim pentru aceste clase diferite de reacții.

Aceste concepte pot fi aplicate oxidării hidrogenului cu doi electroni și reacției de eliberare a hidrogenului, reducerii oxigenului cu patru electroni și reacției de eliberare a oxigenului și reducerii dioxidului de carbon multi-electron, trei reacții electrocatalitice potențial importante pentru ciclul energetic viitor.

În ciuda imaginii, care este elegantă din punct de vedere termodinamic, autorul ignoră complet faptul că abordarea lui Marcus cu influența fundamentală a energiei reorganizării mediului are o relație foarte îndepărtată cu procesele din sfera interioară care sunt implicate în formarea complexelor intermediare.

Inițial, s-a crezut că toate reacțiile redox se desfășoară sub forma unei secvențe de pași cu un singur electron. Acest lucru a fost dictat atât de cerințele teoriei lui Marcus, cât și de dezvoltarea rapidă a tehnicii Rezonanței Paramagnetice Electronice (EPR), care permite înregistrarea produselor radicale cu un singur electron. În cazurile în care astfel de produse nu au fost găsite, s-a crezut că căutarea lor nu a fost efectuată suficient de bine. Scepticismul a fost exprimat în mod similar în ceea ce privește reacțiile care duc la apariția ionilor metalici și a complecșilor în stări de oxidare "neobișnuite", cum ar fi Cu^{3+} sau Fe^{4+}.

Treptat, există o "dependență" de procesele multielectronice sincrone, ignorând în același timp cerințele teoriei Marcus. În același timp, menționarea formulelor lui Marcus este

aproape întotdeauna prezentă, dar nu există nicio discuție sau obiecție față de interdicțiile multielectronice în lucrările din ultimul deceniu.

Inițial, s-a observat că în multe sisteme cinetice de non-echilibru, potențialul redox formal dat de ecuația Nernst nu descrie relația reală dintre reactivii inițiali și produsele transferului electronic [31]. Treptat, au încetat să acorde atenție non-echilibrului.

În același timp, este complet lipsit de sens să negăm necesitatea cooperării în doi pași și, în consecință, transferul sincron a doi electroni în cazurile în care este necesar să se utilizeze energia totală a doi fotoni absorbiți (vezi, de exemplu, [32]). Se arată că fisiunea singlet, crearea a doi excitoni tripleți dintr-un exciton singlet, este explorată pentru a crește eficiența celulelor solare și a detectoarelor foto bazate pe semiconductori organici. Eficiența transferului multielectron este de așteptat să depindă critic de alte procese dinamice disponibile singletului (S1) și multiexcitonului, dar se știe puțin despre aceste canale concurente. Autorii au furnizat dovezi preliminare pentru extragerea a doi electroni din multiexciton.

În sens opus, un exemplu interesant de producere a doi excitoni tripleți din absorbția unui singur foton este dat în [33]. Pentru a pune în aplicare acest lucru, este necesar să se recolteze cele două triplete din materialul de fisiune singlet. Există date cinetice, că în tetracen / ftalocianină de cupru (CuPc) tripletele sunt produse din fisiunea singlet pe scara de timp de 45±5 ps. Cu toate acestea, eficiența transferului de energie tripletă este limitată de un canal de pierdere mult mai eficient datorită ±formării mai rapide (400±100 fs) a excitonilor de transfer de sarcină.

Foarte important pentru chimia mediului din punct de vedere practiceste producerea de peroxid de hidrogen din oxigen molecular. În cazul în care, dacă reacția de reducere a lui are o cale prin transfer simultan de doi electroni, pierderea de energie este mult mai mică decât în cazul modificărilor pas cu pas cu un electron cu formarea radicalilor liberi. În [34] este discutată o nouă strategie pentru a realiza prepararea descentralizată a peroxidului de hidrogen într-o manieră ecologică.

Ca un nou tip promițător de material catalitic, autorii propun catalizatori cu un singur atom pe bază de carbon, care permit realizarea unor ajustări pe scară largă ale structurii electronice a centrelor metalice active, astfel încât va fi posibilă utilizarea reacției de producție electrochimică a H_2O_2 din reacția selectivă de reducere a oxigenului cu transfer de doi electroni. Aici, pornind de la revizuirea metodelor de caracterizare și a mecanismelor de reacție ale reactiei redox prin căi de transfer cu doi electroni și patru electroni, este discutat rolul vital al rezistenței de legare între situsurile intermediare și active OOH. Cu toate acestea, căile de transfer cu patru electroni nu par suficient justificate. Catalizatorii pe bază de carbon pe bază de carbon raportați în prezent pentru producția de H_{2O2} sunt rezumați sistematic și revizuiți critic. Sunt oferite unele predicții pentru producția viitoare de H_2O_2 pe căi electrochimice.

În general, recent, cel mai mare număr de rapoarte sincrone de transfer multielectronic au fost primite în mod specific pentru electrozi, mai degrabă decât pentru reacții electrochimice omogene. Acest lucru pare oarecum ciudat, mai ales că în 2008 Evans [35] a atras atenția asupra faptului că pentru majoritatea reacțiilor electrozilor speciilor organice și organometalice, se întâlnește doar o singură oxidare sau reducere în intervalul potențial accesibil al solventului / mediului electrolitic ales.

Autorul recenziei [34] acordă o atenție deosebită celor două întrebări principale care apar în discuția despre reacțiile cu un singur electron. Primul dintre acestea este de natură termodinamică: Care sunt factorii care guvernează potențialul standard pentru oxidare sau reducere? Și cum se corelează cu proprietățile moleculare? A doua este o întrebare cinetică: Care sunt factorii care determină ratele reacțiilor eterogene sau omogene de transfer de electroni? Binecunoscutele relații liniare dintre potențialele redox cu un electron și logaritmii constantelor de rată sunt demonstrate și, evident, se supun teoriei lui Marcus.

O imagine mai interesantă se poate vedea în cazul reacțiilor cu doi electroni. Așa cum am menționat mai devreme, unele molecule pot accepta nu numai unul, ci doi electroni, în funcție de structura moleculară și de grupurile funcționale prezente. De exemplu, pot exista două grupuri funcționale diferite care vor da naștere unor etape de reducere care apar la două potențiale rezolvabile, ca în α, p-dinitrocumen, care conține două tipuri diferite de grupări nitro electroactive.

Primul detaliu amuzant se referă la faptul că, chiar dacă o moleculă are exact aceleași grupări active, potențialele lor redox succesive vor fi diferite.

A doua particularitate se referă la faptul că graficul este mult mai împrăștiat în cazul reacțiilor cu doi electroni, comparativ cu cel care poate fi văzut în cazul unui electron. Nu se observă nicio corelație semnificativă în acest caz: $\Delta G \; vs \; Log(k)$

Unul dintre elementele cele mai tentante din punct de vedere al transferului multi-electron este manganul, care are mai multe stări de oxidare, dintre care unele sunt realizate chiar și în compuși stabili. [36, 37]. Sunt prezentate calculele termodinamice de transfer cu doi electroni ale reducerii NO_3^- cu Fe^{2+} și Mn^{2+} pentru primele două etape de transfer. Aceste reacții au o dependență de pH similară cu cea găsită pentru reducerea $_{O2}$ la apă prin pași de doi electroni. De asemenea, complexele de cobalt sunt punctul de interes [38].

Ferrat(VI) ($Fe^{VI}O_4^{-}$, Fe(VI)) și ferat(V) ($Fe^{V}O_4^{3-}$, Fe(V)) au o putere oxidantă ridicată și la descompunere formează un produs secundar netoxic, Fe(III), ceea ce le face oxidanți ecologici în tratarea apei și a apelor reziduale. Cinetica reacției dintre Fe(VI) și I^- a fost determinată folosind o tehnică de oprire a fluxului. Constantele ratei de ordinul doi pentru oxidarea I- și a altor compuși anorganici de către ionii de ferat protonat (VI) ($HFe^{VI}O_4^{-}$) și ferat (V) ($Fe^{V}O_4^{3-}$) au fost corelate cu potențialele de reducere termodinamică pentru a înțelege mecanismele de reacție. S-a constatat o relație liniară între potențialul de reducere log(k) și 1-e pentru iodură, cianuri și superoxid, în timp ce oxicompușii azotului, sulfului,

seleniului și arsenicului au demonstrat o relație liniară pentru potențialele de reducere a 2-e-ului [39].

Reducerea electrochimică a CO_2 (CO_2ER) a primit o atenție semnificativă datorită potențialului său de a produce în mod durabil combustibili și substanțe chimice valoroase. În [40] a fost elucidat transferul de doi electroni pentru adsorbția CO_2 pe suprafața electrocatalizatorilor. Este de așteptat ca această constatare să ofere îndrumări pentru îmbunătățirea activității prin îmbunătățirea proceselor de adsorbție a CO_2.

Chiar și pentru activarea persulfatului prin biochar din coaja creveților, autorii [41] declară calea de transfer a doi electroni. Și, desigur, calea cu doi electroni este preferată în [42] pentru Ferredoxin:$NADP^+$:reductazei (FNR), o flavoenzimă flavină-adeninedinucleotidă (FAD), folosește electroni de mare energie fotoprodușI de fotosistemul I (PSI) și protoni pentru a reduce fosfatul nicotinamidă-adenină-dinucleotidă ($NADP^+$) la NADPH în urma reacției

$$2FDRED + NADP^+ + 2H^+ <=> 2Fdox + NADPH + H^+ \quad (4)$$

Se poate de obținut o mulțime de informații utile despre transferurile bi- și multi-electronice din referințe [43-67]. Dorim să acordăm o atenție deosebită publicației [46], în care autorii insistă asupra unui transfer de opt electroni. Nici mai mult, nici mai puțin! O astfel de reacție este dincolo de înțelegerea bazată pe teoria lui Marcus. Acesta este motivul pentru care am lăsat această selecție de link-uri fără discuții detaliate.

4. DE LA TRANSFER DE ELECTRONI SI PROTONI LA MAȘINI MOLECULARE

O consecință importantă a principiului Frank-Condon este dependența pătratică a energiei reorganizării mediului de numărul de electroni transferați. Este evident că toate reacțiile cu electroni impari duc la formarea radicalilor liberi, ceea ce este extrem de costisitor din punctul de vedere al energiei libere a procesului (valoarea poate atinge nivelul energiei ruperii unei legături chimice). O estimare a energiei de reorganizare pentru transferul extern al unui electron între reactivi care nu sunt prea mari dă o valoare de aproximativ 1 ev. Un astfel de cost lasă reacțiile cu un singur electron competitive din punct de vedere energetic și chiar preferabile, în comparație cu transferul sincron cu doi electroni. Într-adevăr, atunci când sarcina este dublată, energia de reorganizare crește de patru ori, ceea ce exclude chiar teoretic posibilitatea depășirii barierei atunci când se transferă o pereche de electroni.

Și, cu toate acestea, este dovedită existența proceselor sincrone cu doi electroni, fără formarea intermediară a produselor radicalilor liberi! Mai mult, în reacțiile enzimatice, chiar și procesele electronice sunt norma, mai degrabă decât excepția. De exemplu, în fotosistemul-2, dimerul clorofilei super-oxidate duce la oxidarea a două molecule de apă în oxigen molecular fără formarea intermediară a speciilor reactive de oxigen - radicali

hidroxil și superoxid și chiar un produs molecular relativ stabil - peroxid de hidrogen. Adică, există un proces sincron cu patru electroni.

În același timp, sa măsurat experimental că în reacțiile redox care implică proteine, energia de reorganizare, în ciuda dimensiunii lor uriașe (și, de fapt, datorită lor), este considerabil mai mică decât chiar și în cazul reacțiilor intra-atmosferice și se ridică la doar zecimi de electronvolt.

O clasă importantă de compuși cu reactivitate neobișnuită și posibilitatea transferurilor sincrone multi-electroni s-au dovedit a fi complexe cu transfer parțial de sarcină: ele se formează atunci când un ligand redox-activ (adică capabil de oxidare sau reducere) intră în sfera de coordonare a unui ion metalic de tranziție care are capacitatea de a schimba gradul de oxidare cu mai mult decât unitate.

Unul dintre rezultatele relativ noi confirmate experimental a fost detectarea reacțiilor ultrarapide de transfer de electroni în cazul fotoexcitației unuia dintre reactivi. După cum rezultă din principiul Frank-Condon, absorbția unei cuante de lumină transferă reactivul într-o stare excitată de configurație (cel mai probabil prin grade vibraționale de libertate), din care trecerea la termenul de produse finite are loc fără activare sau (în direcția opusă) fără bariere. Un efect similar poate fi obținut nu numai prin transmiterea energiei luminoase, ci și prin supratensiune pe electrod. În ambele cazuri, viteza procesului rapid este limitată de difuzie, iar constanta ratei observate este apropiată de cea controlată prin difuzie.

Un interes notabil și, în consecință, un număr semnificativ de publicații se referă la transferurile sincrone multielectronice (până la 8 electroni!) în sisteme nanostructurate organizate utilizate în dispozitivele electrochimice de stocare a energiei cu densitate mare de energie, inclusiv bateriile multivalente, deoarece acestea pot oferi o capacitate mare.

Dar cele mai interesante sunt sistemele supramoleculare, în care acționează mai degrabă legile mecanicii în loc de fizica moleculară statistică. În acest caz, reacțiile de transfer de electroni conduc la lucrul mecanic, similar cu modul în care apare în mioglobină în timpul fosforilării oxidative cu participarea ATP. Desigur, pentru modelele supramoleculare "mașini" de tip Markus, precum și aplicarea principiului Frank-Condon, sunt inaplicabile.

În mod formal, pentru a descrie mobilitatea unei structuri supramoleculare, este necesar, în primul rând, să specificăm un set de stări, numite stări de configurare, și energia potențială a structurii în funcție de stările sale. O structură macromoleculară constând din ***N*** elemente (atomi, legături moleculare sau fragmente ale unui lanț polimeric, în funcție de reprezentarea macromoleculei), fiecare având ***m*** grade de libertate. Pentru a descrie stările de configurație, este necesar să se introducă un spațiu euclidian de dimensiune ***M = N * m*** și să se mapeze un ***vector m-dimensional*** R ***pentru fiecare stare .***

Energia potențială ***F(R)*** în starea ***R***, în general vorbind, poate fi determinată din potențialele interatomice. Funcția ***F***(***R***) va fi o hipersuprafață peste un spațiu multidimensional de stări de configurare. Se numește în mod obișnuit peisajul energetic. Prin stabilirea ecuațiilor adecvate de mișcare pe peisajul energetic, s-ar părea că se poate încerca descrierea dinamicii structurii.

În general (și în special pentru proteine), nu numai structura pe scară largă a peisajului energetic este importantă, ci și structura sa la scară fină. Și problema aici este că peisajele energetice ale proteinelor se dovedesc a fi "teren accidentat" atunci când sunt examinate în detaliu.

Numărul 10100 oferă o idee destul de potrivită despre numărul de minime locale pe peisajul energetic al proteinei. Este clar că atunci când se modelează mobilitatea și funcția unei proteine, o descriere completă a acestor suprafețe energetice este imposibilă chiar și numeric.

Rețineți că toate exemplele cunoscute de modelare computerizată a dinamicii structurilor poliatomice, comparabile în complexitate cu o proteină, oferă fie o imagine detaliată a comportamentului structurii moleculare, dar într-o zonă mică a spațiului de configurare, fie o descriere brută a structurii (datorită unei reduceri drastice a gradelor de libertate luate în considerare); o imagine schiță a comportamentului în ansamblu. Modelarea în astfel de cazuri necesită, desigur, simplificare, care, în general, nu trebuie să fie universală, ci ar trebui să fie relevantă pentru structurile luate în considerare.

În mod surprinzător, pentru moleculele de proteine, în ultimii ani a fost posibilă construirea unei astfel de simplificări. Prima tehnică constă în abordarea că nu sunt luate în considerare "configurațiile în general", ci doar stările de minime locale în care sistemul alunecă inevitabil atunci când se deplasează prin peisajul energetic și unde petrece aproape 100% din timp. Dar această tehnică, în sine, nu duce la rezultatul dorit, deoarece numărul minimelor chiar locale rămâne astronomic mare.

A doua simplificare este că întregul peisaj este împărțit ierarhic în subseturi imbricate unul în celălalt - bazine de minime. Din punct de vedere tehnic, o astfel de diviziune se realizează ca topografia peisajelor naturale folosind secțiuni echipotențiale. Folosind această tehnică, multe state sunt împărțite în bazine mari separate de bariere energetice mari pe peisaj; Apoi, bazinele mari sunt împărțite în bazine mai mici încorporate în ele. separate prin bariere energetice mai mici etc., până la minimele locale propriu-zise. Ca rezultat, un grafic asemănător copacului este mapat la un peisaj energetic multidimensional, ale cărui "frunze" (noduri de la marginea copacului) corespund minimelor locale ale peisajului, iar ramurile corespund punctelor de "trecere" prin care se efectuează tranziții între minimele locale.

Dacă vârfurile unui grafic arborescent al peisajului energetic sunt asociate cu bariere de activare, atunci condiția tranziției prin vârful subarborelui minim este echivalentă cu condiția barierei maxime dintre stări. Din acest ultim motiv, o plimbare aleatorie pe limita

unui copac poate fi înțeleasă ca o plimbare pe o latură ultrametrică. În literatura fizică, un proces aleatoriu Markov de acest tip se numește difuzie ultrametrică.

Până la începutul anilor 2000, a rămas neclar dacă aproximarea cineticii inter-bazinale a fost adecvată sau nu. Cu toate acestea, creșterea puterii de calcul și succesul predicțiilor modelului ne fac să credem în aplicabilitatea și utilitatea sa pentru descrierea mașinilor moleculare.

Există chiar și competiții internaționale între mașinile supramoleculare. Prima cursă de molecule ***nanocar*** a avut loc la Toulouse pe 28 și 29 aprilie 2017 pe o pistă de 100 nanometri. Cursa placată cu aur a fost câștigată de echipa elvețiană, care a fost prima care a trecut linia de sosire, acoperind o distanță de 133 nanometri într-o zi [68].

Pe suprafața argintie, nanocarul echipei austro-americane de la Universitatea Rice și Universitatea din Graz a stabilit primul record de viteză de 95 nanometri pe oră.

A doua cursă internațională de nanomașini (Nanocar Race II) a avut loc în perioada 24/3/2022, 11:00 am - 25/03/2022, 11:00 am 24 de ore pe zi fără opriri și în Toulouse la Dupouy Campus.

Primul loc a fost împărțit de echipele NANOHISPA și NIMS-MANA, făcând aproximativ 54 de tururi și acoperind 678 nm și, respectiv, 1054 nm. Primul a demonstrat o schimbare de bandă pentru un ocol, în timp ce al doilea a traversat șanțul și s-a întors. StrasNanocar a ocupat locul al treilea, acoperind 476 nm și finalizând 28 de tururi.

5. TEORIA TRANSFERULUI ATOMULUI DE HIDROGEN ÎN PROCESUL REACȚIILOR REDOX CU PARTICIPAREA ANTIOXIDANILOR

Spre deosebire de transferurile de electroni (TE) din sfera interioară care au loc de obicei, după cum am arătat mai sus, în compuși complecși, care conțin doi sau mai mulți ioni metalici legați printr-un ligand de punte în diferitele lor stări de oxidare, majoritatea reacțiilor redox chimice (precum și biologice) pot fi caracterizate prin prezența transferurilor electronice, care apar cu participarea solvenților.

Trebuie remarcat faptul că în multe cazuri aceste transferuri de electroni sunt precedate de transferuri de protoni, care facilitează și accelerează semnificativ reacțiile redox în cauză. Acest transfer cuplat de protoni și electroni (denumit în continuare PCET) se găsește cel mai adesea în multe reacții chimice redox și în cele care implică diferite sisteme moleculare biologice. Se va arăta mai jos că interacțiunea diverșilor antioxidanți cu radicalii liberi se realizează și prin PCET. În această parte a prezentului capitol ne vom limita, luând în considerare mecanismele PCET. Aici este necesar să se facă o notă cu privire la influența proprietăților solventului asupra naturii și caracteristicilor de timp ale procesului PCET.

În solvenții nepolari aprotici (de exemplu, benzen), transferul unui proton și al unui electron va avea loc aproape simultan, adică va avea loc așa-numitul mecanism HAT. Cu toate acestea, în solvenții polari (cum ar fi apa sau alcoolii etc.), transferul de protoni va preceda transferul de electroni. În cazul general, dacă caracteristicile de timp ale tranzițiilor de mai sus sunt comparabile, va avea loc un proces PCET non-adiabatic. În cazul în care transferul de protoni are loc mult mai devreme decât transferul de electroni, se va realiza așa-numitul mecanism SPLET de extracție a unui atom de hidrogen dintr-o moleculă antioxidantă.

Trebuie remarcat aici că o scădere a concentrațiilor de molecule antioxidante și radicale într-un solvent polar, precum și posibilitatea deprotonării acestora datorită disocierii lor electrolitice, vor contribui, de asemenea, la implementarea mecanismului SPLET. Mai mult decât atât, în condițiile experimentale ale reacțiilor redox descrise mai sus, apare o situație când transferul unui atom de hidrogen care stinge molecula de radical liber poate implica transferul de electroni și protoni din situsuri distincte spațial sau chiar reactivi complet separați (așa-numiții multiplu transfer concertat proton-electron, MS-CPET).

Reactivitatea MS-CPET este propusă din ce în ce mai mult în contexte biologice și sintetice, iar unele reacții descrise de obicei ca HAT seamănă mai mult cu MS-CPET [69]. În lucrarea [70] s-a arătat că viteza de transfer primar de protoni poate fi ultrarapidă, deoarece transferul în sine se realizează datorită punților formate de molecule de solvent. Mai mult, în lucrarea teoretică [71] a fost obținută o ecuație pentru constanta de viteză k pentru reacțiile de transfer de electroni cuplate cu protoni non-adiabatice în soluție. Expresia prezentată în lucrarea [71] pentru ET unic non-adiabatic are următoarea formă:

$$k = 2\pi/\hbar|V_{12}|2(4\pi\lambda kBT)\text{-}1/2\Sigma mP_m^{(1)}\times$$
$$\times\Sigma n|<\chi_m^{(1)}(Q)|\chi_n^{(2)}>|2\exp\{-(\Delta G_{mn}^0 + \lambda)2/4\lambda k_B T\}, \quad (5)$$

Unde: V_{12} este cuplarea constantă între cele două stări ET;

$P_m^{(1)}$ este factorul Boltzmann pentru starea 1m;

λ este energia constantă de reorganizare definită pentru cele două stări diabatice parabolice unidimensionale;

$<\chi_m^{(1)}(Q)|\chi_n^{(2)}>$ este suprapunerea dintre funcțiile de undă vibraționale solute, iar ΔGmn0 este diferența de energie liberă de echilibru între stări vibraționale solvatate 1m și 2n;

k_B este constanta lui Boltzmann.

Expresia vitezei (4) derivată în [71] reprezintă o abordare bună pentru calcularea adecvată a ratelor de reacții PCET non-adiabatice în soluții.

Pentru distanța fixă donor-acceptor de protoni R Eq.(4) simplifică și poate fi scrisă [72] ca:

$$k = (\Sigma_\mu P_\mu \Sigma_\nu |V_{\mu\nu}|2/\hbar)\times(\pi/\lambda_{\mu\nu}k_B T)1/2\exp\{-(\Delta G_{\mu\nu}^0 + \lambda)2/4\lambda_{\mu\nu}k_B T\}. \quad (6)$$

În ecuația (6) însumările sunt stările vibronice suprareactive și produse:

P_μ este populația Boltzmann pentru starea reactantului μ,

$V_{\mu\nu}$ este cuplarea vibronică dintre stările vibronice reactant și produs μ și ν,

$\lambda_{\mu\nu}$ este energia de reorganizare a solventului pentru stările μ și ν,

$\Delta G_{\mu\nu}^0$ este energia liberă de reacție pentru stările μ și ν.

Cu alte cuvinte, constanta vitezei PCET poate fi reprezentată ca o sumă ponderată a constantelor parțiale de viteză $k_{\mu\nu}$ pentru tranzițiile dintre stările vibronice ale reactantului (μ) și ale produsului (ν):

$$k = \Sigma\mu P_\mu \Sigma\nu k_{\mu\nu} , \quad (7)$$

unde mărimea kμν poate fi prezentată ca:

$$k_{\mu\nu} = |V_{\mu\nu}|2/\hbar)\times(\pi/\lambda_{\mu\nu}k_BT)1/2\exp\{-(\Delta G^0 + \epsilon_\nu - \epsilon_\mu + \lambda)2/4\lambda_{\mu\nu}k_BT\}. \quad (8)$$

În ecuația (8):

ΔG° este energia liberă de reacție pentru perechea de stări vibronice ale reactivului de la sol și al produsului, inclusiv energiile de la punctul zero ale protonului;

ϵ_μ și ϵ_ν sunt energiile stărilor vibraționale ale reactantului și ale protonului produs în raport cu stările lor fundamentale respective;

λ este energia totală de reorganizare, care este măsura reorganizării structurale a mediului la tranziție și include, de asemenea, reorganizarea complexului de reacție în sine.

P_μ din ecuația (6) este factorul de ponderare care reprezintă populația Boltzmann a fiecărei stări vibronice reactante μ și are următoarea formă:

$$P_\mu = [\exp(-\epsilon_\mu / k_BT)]/[\ \Sigma i \exp(-\epsilon_i / k_BT)]. \quad (9)$$

Ec. (4)-(9) au fost utilizate cu succes, de exemplu, pentru descrierea adecvată a constantelor vitezei pentru reacția primară de transfer de electroni cuplati cu protoni în complexul citocrom bc1 (vezi Ref. [73]).

Mai mult, Figura 5 (luată din Ref. [74]) arată schematic profilurile energetice ale căilor de reacție redox pentru transferul unui atom de hidrogen între centrii moleculari donor (antioxidant) și acceptor (radical liber). Este ușor de observat că energia minimă a intermediarului stării de tranziție a întregului sistem corespunde intermediarului care descrie transferul secvențial mai întâi al unui proton și apoi al unui electron (PTET). În solvenții polari, energiile intermediarilor de transfer electron-apoi-proton (ETPT) și transferul cuplat electron-proton (CEPT) depășesc energia stării de tranziție pentru primul transfer de protoni (CPET).

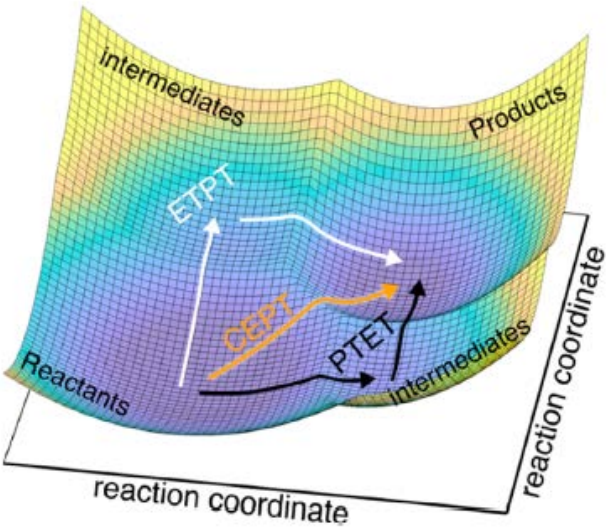


Fig.5. *Energiile relative ale intermediarilor pentru diferite căi ale transferului atomului de hidrogen de la o moleculă antioxidantă la un radical liber.*

Calculele noastre cuanto-chimice DFT confirmă concluziile teoretice de mai sus. Deci în lucrarea [75] s-a arătat că reacția dintre radicalul stabil DPPH* și acidul antioxidant dihidroxifumaric în mediul apă-etanol merge numai după protonarea radicalilor DPPH*. La rândul lor, protonii necesari acestei protonări se formează datorită disocierii electrolitice a moleculelor neutre ale acidului. Apoi are loc procesul de transfer de electroni de la anionii acidului la radicalii protonați DPPH*.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Aducem sincere mulțumiri dlui Profesor Serghei TRAVIN, ”N.N.Semenov” Institutul de fizică chimică al Academiei de științe din Rusia, pentru contribuția la analizarea teoriilor de transfer de electroni și protoni a lui Marcus și Taube și aplicării metodologiei pentru modelarea matematică a proceselor chimice în chimia ecologică.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. MARCUS, R. A. Theory of chemical and electrochemical electron transfer. *Annual Review of Physical Chemistry,* 1964, 15, 155-196.

2. MARCUS, R. A. Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International English Edition*, 1993, 32(8), 1111–1121. DOI:10.1002/anie.199311113.

3. LIBBY, W. F. Theory of electron exchange reactions in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry,* 1952, 56 (7), 863–868. DOI: 10.1021/j150499a010.

4. CREUTZ, C. and TAUBE, H. Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions. *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91(14), 3988-3989.

5. TAUBE, H. Electron transfer between metal complexes - a retrospective perspective (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International English* Edition, 1984, 23(5), 329–339. DOI: 10.1002/anie.198403293.

6. RICHARDSON, D. E. & TAUBE, H. Mixed-Valence Molecules: Electronic Delocalization and Stabilization. *Coordination Chemistry Reviews*, 1984, 60, 107-129.

7. DOGONADZE, R. R.; KUZNETSOV, A. M.; CERNENKO, A. A. Theory of homogeneous and heterogeneous electronic processes in liquids. *Russian Chemical Rreviews*. 1965, 34(10), 759-775.

8. LEVICH, V. G.; DOGONADZE, R. R.; GERMAN, E. D.; KUZNETSOV, A. M., and KHARKATS, Y. I. Theory of homogeneous reactions involving proton transfer. *Electrochemical Acta*, 1970, 15(2), 353-367.

9. GOLDSMITH, Z. K.; SOUDACKOV, A. V.; HAMMES-SCHIFFER, S. Theoretical analysis of the inversion region in photoinduced proton-coupled electron transfer. *Faraday talks.* 2019, 216, 363-378.

10. CLOSS, G. L. et al. Distance, stereoelectronic effects, and the inverted Marcus region in intramolecular electron transfer in organic radical anions. *The Journal of Physical Chemistry.* 1986, 90(16), 3673-3683.

11. MILLER, J. R.; CALCATERRA, L. T.; CLOSS, G. L. Long-range intramolecular electron transfer in radical anions. Free energy and solvent effects on reaction rates. *Journal of the American Chemical Society.* 1984, 106(10), 3047-3049.

12. GRAMPP, G. Marcus reversed the region from theory to experiment. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1993, 32(5) 691-693.

13. GOULD, IR et al. Back electron transfer in geminated radical ion pairs. Observation of the Marcus inverted region. *Journal of the American Chemical Society.* 1987, 109(12), 3794-3796.

14. MAKITA, H.; HASTINGS, G. Inverted region electron transfer as a mechanism for improving photosynthetic solar energy conversion efficiency. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 2017, 114(35), 9267-9272.

15. PARADA, G. A.; GOLDSMITH, Z. K.; KOLMAR, S.; PETTERSSON RIMGARD, B.; MERCADO, B. Q.; HAMMARSTRÖM, L.; ... & MAYER, J. M. Concerted proton-

electron transfer reactions in the inverted Marcus region. *Science*, 2019, 364 (6439), 471-475.

16. WANG, J.; DING, T.; GAO, K.; WANG, L.; ZHOU, P., and WU, K. Marcus inverted region of charge transfer in small-sized semiconductor materials. *Nature Communications*, 2021, 12(1), 1-9.

17. SUPPAN, P. Marcus Inverted Region. Photoinduced Electron Transfer IV. 1992, 95-130.

18. SUTIN, N. Marcus' contributions to the theory of electron transfer. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(16), 3465–3466. DOI:10.1021/j100407a002.

19. REHM, D. and WELLER, A. Kinetics of fluorescence quenching by electron transfer and H atoms. *Israel Journal of Chemistry*, 1970, 8 (2), 259–271. DOI: 10.1002/ijch.197000029.

20. HUSH, N. S. Distance dependence of electron transfer rates. *Coordination Chemistry Reviews*, 1985, 64, 135-157.

21. LIANG, N.; MILLER, J. R.; CLOSS, G. L. Temperature-independent long-range electron transfer reactions in the inverted Marcus region. *Journal of the American Chemical Society.* 1990, 112(13), 5353-5354.

22. DARCY, J. W.; KORONKIEWICZ, B.; PARADA, G. A. & MAYER, J. M.A continuum of proton-coupled electron transfer reactivity. *Chemical Research Reports*, 2018, 51 (10), 2391-2399.

23. YONEDA, Y.; MORA, S.J.; SHEE, J.; WADSWORTH, B.L.; ARSENAULT, E.A.; HAIT, D.; ... & FLEMING, G. R. Electron-nuclear dynamics accompanying proton-coupled electron transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(8), 3104-3112.

24. BIASIN, E.; FOX, Z.W.; ANDERSEN, A.; LEDBETTER, K.; KJÆR, K.S.; ALONSO-MORI, R.; ... & KHALIL, M. Direct observation of coherent femtosecond solvent reorganization coupled to intramolecular electron transfer. *Nature Chemistry*, 2021, 13(4), 343-349.

25. SEDGWICK, A.C.; WU, L.; HAN, H.H.; BULL, S D.; HE, X.P.; JAMES, T.; ... & YOON, J. Fluorescence sensors and imaging agents based on excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23), 8842-8880.

26. LIM, D.W.; SADAKIYO, M.; & KITAGAWA, H. Proton transfer in degenerate hydrogen-bonded systems of water and ammonia in metal-organic frameworks. *Chemical Sciences*, 2019, 10 (1), 16-33.

27. NADEZHDIN, A. D.; KOZLOV, Y. N.; PURMAL, A. P. Reactions of one- and two-electron donors with TNM. *Zh. Phys. Khim.* 1975, 49(9), 2263-2269.

28. KOPER, M.T.M. Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2011, 660(2), 254-260.

29. WANG, J.; DING, T.; WU, K. Coulomb Barrier for Sequential Two-Electron Transfer in a Nanoengineered Photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society.* 2020, 142(32), 13934-13940.

30. BENDER, C. L.; SCHRÖDER, D.; PINEDO, R.; ADELHELM, P. and JANEK, J. Transfer of one or two electrons? Ambiguous nature of discharge products from sodium-oxygen batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (15), 4640-4649.

31. ARDO, S.; ACHEY, D., MORRIS, A. J., ABRAHAMSSON, M. and MEYER, G.J. Non-Nernstian two-electron transfer photocatalysis at metalloporphyrin-TiO2 interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (41), 16572-16580.

32. CHAN, W.L., TRITSCH, J.R.; ZHU, X.Y. Singlet fission harvesting for solar energy conversion: one versus two electron transfer from quantum mechanical superposition. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, 134(44), 18295-18302.

33. TRITSCH, J.R.; CHAN, W.L.; WU, X.; MONAHAN, N.R. and ZHU, X.Y. Singlet fission harvesting for solar energy conversion via triplet energy transfer. *Nature Communications*, 2013, 4(1), 1-7.

34. SUN, K.; XU, W.; LIN, X.; TIAN, S.; LIN, W.F.; ZHOU, D. and SUN, X. Electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide via a two-electron transfer pathway on carbon-based single-atom catalysts. *Advanced Material Interfaces*, 2021, 8(8), 2001360.

35. EVANS, D.H. One-electron and two-electron transfers in electrochemistry and homogeneous reactions in solution. *Chemical Reviews*. 2008, 108(7), 2113-2144.

36. LUTHER III, G.W. Oxidation of manganese (II) and reduction of Mn (IV) in the environment - two one-electron transfer steps versus a single two-electron step. *Geomicrobiology Journal*. 2005, 22(3-4), 195-203.

37. LUTHER, G.W. The role of one- and two-electron transfer reactions in the formation of thermodynamically unstable intermediates as barriers in multi-electron redox reactions. *Aquatic geochemistry*. 2010, 16(3), 395-420.

38. MARCOTTE, S.; VILLERS, D.; GUILLET, N.; ROUE, L. and DODELET, J.P. Electroreduction of oxygen over co-based catalysts: determination of parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acidic medium. *Electrochemical Acta*, 2004, 50(1), 179-188.

39. SHARMA, V.K. Oxidation of inorganic compounds by ferrate (VI) and ferrate (V): one-electron and two-electron transfer steps. *Environmental Science and Technology.* 2010, 44(13), 5148-5152.

40. DENG, W.; ZHANG, P.; SEGER, B. and GONG, J. Revealing the rate-limiting step in the electrochemical reduction of carbon dioxide by two-electron transfer. *Nature Communications,* 2022, 13(1), 1-9.

41. YU, J.; TANG, L.; PANG, Y.; ZENG, G.; FENG, H.; ZOU, J.; ... & TAN, J. Hierarchical Porous Shrimp Shell Biochar for Persulfate Activation: A Two-Electron Transfer Pathway and Key Impact Factors. *Catalysis B applied: Environmental*, 2020, 260, 118160.

42. MORALES, R.; CHARON, M.H.; KACHALOVA, G.; SERRE, L.; MEDINA, M.; GÓMEZ-MORENO, C. and FREY, M. A redox-dependent interaction between two electron transfer partners involved in photosynthesis. *EMBO Reports*, 2000, 1(3), 271-276.

43. KOTELNIKOV, A.I.; MEDVEDEV, E.S.; GORYACHEV, N.S. Structural and dynamic aspects of electron transfer in proteins - highly organized natural nanostructures. *Chemical series.* 2011, 7, 1295-1295.

44. CHATTERJEE, A. and KÖNIG, B. birch photoreduction of arenes and heteroarenes by sensitized electron transfer. *Angewandte Chemie*, 2019, 131 (40), 14427-14432.

45. EBERSON, L. Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry. Academic press. *Advances in Physical Organic Chemistry*. 1982, 18, 79-185.

46. CHEN, G.F.; YUAN, Y.; JIANG, H.; REN, S.Y.; DING, L. .; MA, L. ... & WANG, H. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia by direct eight-electron transfer using a solid copper-molecular catalyst. *Nature Energy*, 2020, 5 (8), 605-613.

47. RUTLEDGE, H.L. and TEZCAN, F. A. Electron transfer in nitrogenase. *Chemical Reviews*, 2020, 120 (12), 5158-5193.

48. JIN, Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, Y. and DUAN, C. Electron transfer in closed environments of supramolecular metal-organic coordination systems. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(15), 5561-5600.

49. OVCHENKOVA, A.E.; SAFONOVA, E.A.; MARTYNOV, A.G.; SENCHIKHIN, I.N.; GORBUNOVA, Yu.G.; TSIVADZE, A.Yu.; LAUNAY, J. P., Long range electron transfer. *Chemical Society Reviews*. 2001, 30(6), 386-397.

50. LIU, R.; LIANG, Z.; GONG, Z. and YANG, Y. Research Progress in Multielectronic Reactions in Polyanionic Materials for Sodium-Ion Batteries. *Small Methods,* 2019, 3 (4), 1800221.

51. LIU, C.; REN, L.; YAN, B.; LUO, L.; ZHANG, J., and AWASTHI, M.K. Electron transfer and energy production mechanism between syntrophic bacteria during acidogenic fermentation: A review. *Bioresources Technology*, 2021, 323, 124637.

52. MOSER, C.C.; KESKE, J.M.; WARNCKE, K.; FARID, R.S. and DUTTON, P. L. The nature of biological electron transfer. *Nature*, 1992, 355 (6363), 796-802.

53. LI, Z.; VINAYAN, B.P.; JANKOWSKI, P.; NJEL, C.; ROY, A.; VEGGE, T.... & ZHAO-KARGER, Z. Multi-Electron Reactions Enabled by Anion-Based Redox Chemistry for High-Energy Multivalent Rechargeable Batteries. *Angewandte Chemie*, 2020, 132 (28), 11580-11587.

54. XU, C.; ZI, Y.; WANG, A.C.; ZOU, H.; DAI, Y.; HE, X.... & WANG, Z.L. On the mechanism of electron transfer in the contact electrification effect. *Advanced Materials*, 2018, 30 (15), 1706790.

55. PARIDA, S.K.; MANDAL, T.; DAS, S.; HOTA, S.K.; DE SARKAR, S. and MURARKA, S. Redox processes induced by a single electron transfer involving N-(acyloxy)phthalimide. *ACS Catalysis*, 2021, 11 (3), 1640-1683.

56. LI, X.B.; TUNG, C.H. and WU, L.Z. Quantum dot assembly for light-driven multielectron redox reactions such as hydrogen evolution and CO2 reduction. *Angewandte Chemie,* 2019, 131(32), 10918-10925.

57. REN, W.; XIONG, L.; NIE, G.; ZHANG, H.; DUAN, X. and WANG, S. Insights into the electron transfer regime of peroxydisulfate activation on carbon nanotubes: the role of oxygen functional groups. *Environmental Science and Technology*, 2019, 54 (2), 1267-1275.

58. SARICIFTCI, N.S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A.J. and WUDL, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 1992, 258 (5087), 1474-1476.

59. FOURMOND, V.; WIEDNER, E.S.; SHAW, W.J. and LÉGER, C. Understanding and Designing Bidirectional and Reversible Catalysts of Multielectron, Multistep Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(28), 11269-11285.

60. VOLKOV, A.G.; BOOKAL, A.; HAIRSTON, J.S.; ROBERTS, J.; TAENGWA, G. and PATEL, D. Mechanisms of multielectron reactions at the plasma/water interface: interfacial catalysis, RONS, nitrogen fixation, and plasma-activated water. *Electrochemistry Acta*, 2021, 385, 138441.

61. WANG, W. and LEE, D. J. Direct interspecies electron transfer mechanism in enhanced methanogenesis: A mini-review. *Bioresources Technology*, 2021, 330, 124980.

62. WEINBERG, D.R.; GAGLIARDI, C.J.; HULL, J.F.; MURPHY, C.F.; KENT, C.A.; WESTLAKE, B.C....& MEYER, T. J. Proton-coupled electron transfer. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7), 4016-4093.

63. YANG, J.; FENG, L.; PI, S.; CUI, D.; MA, F.; ZHAO, H.P. and LI, A. A critical review of aerobic denitrification: insights into intracellular electron transfer. *Science of the Total Environment*, 2020, 731, 139080.

64. KRESGE, A.J. What makes proton transfer fast? *Chemical Research Accounts*, 1975, 8(10), 354-360.

65. ANDRADE, M. F. C., KO, H. Y., ZHANG, L., CAR, R., and SELLONI, A. Free energy of proton transfer at the water-TiO 2 interface from ab initio deep potential molecular dynamics. *Chemical Sciences*, 2020, 11(9), 2335-2341.

66. KIM, H.; KIM, J.S.; HEO, J.M.; PEI, M.; PARK, I.H.; LIU, Z.;... & LEE, T. W. Proton transfer-induced hybrid 3D/2D perovskites suppress ion migration and reduce luminance overshoot. *Nature Communications*, 2020, 11(1), 1-13.

67. 24 hours of Toulouse. Nat. *Nanotechnology*. 2022, 17, 433.

68. DARCY, J.W.; KORONKIEWICZ, B.; PARADA, G.A. and MAYER, J.M. A Continuum of proton-coupled electron transfer reactivity. *Acc Chem Res.*, 2018, 51(10), 2391–2399.

69. EKIMOVA, M.; HOFFMANN, F.; BEKCIOGLU-NEFF, G.; RAFFERTY, A.; KORNILOV, O.; NIBBERING, E.T.J. and SEBASTIANI, D. Ultrafast proton transport between a hydroxy acid and a nitrogen base along solvent bridges governed by the hydroxide/methoxide transfer mechanism. *J.Am.Chem.Soc.*, 2019, 141(37), 14581-14592.

70. SOUDACKOV, A. and HAMMES-SCHIFFER, S. Derivation of rate expressions for non-adiabatic proton-coupled electron transfer reactions in solution. *J.Chem.Phys.*, 2000, 113(68), 2385-2396.

70. HAMMES–SCHIFFER, S. and STUCHEBRUKHOV, A.A. Theory of coupled electron and proton transfer reactions. *Chem. Rev.*, 2010, 110(12), 6939–6960.

71. BARRAGAN, A.M.; SOUDACKOV, A.V.; LUTHEY-SCHULTEN, Z.; HAMMES-SCHIFFER, S.; SCHULTEN, K. and SOLOV'YOV, I.A. Theoretical description of the primary proton-coupled electron transfer reaction in the cytochrome bc1 complex. *J.Am.Chem.Soc.*, 2021, 143(2), 715–723.

72. TYBURSKI, R.; LIU, T.; GLOVER, S.D. and HAMMARSTROM, L. Proton-coupled electron transfer guidelines, fair and square. *J.Am.Chem.Soc*., 2021, 143(2), 560-576.

73. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N. and ARSENE I. Antioxidant properties of dihydroxyfumaric acid and its dimethyl ether: a comparative DFT study of their reactions with the stable radical DPPH*. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2015, 10(1), 89-94.

CZU: 544.222.3
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_04

4. ORIGINEA PSEUDO JAHN-TELLER A BARIEREI ENERGETICE A PROCESELOR CHIMICE

Iolanta BĂLAN[1], Natalia GORINCIOI[1], Mihail GORBACIOV[1], Ion ARSENE[1,2], Isaac BERSUKER[3]

[1] Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
[2] Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă”
[3] Universitatea Texas din Austin, SUA

Rezumat. Originea Pseudo Jahn-Teller a barierei energetice a proceselor chimice este dezvăluită prin calculele ab initio ale barierelor energetice a transferului de protoni și inversiei moleculare și ale curbelor energiei potențiale adiabatice de-a lungul coordonatei de reacție. Parametrii vibronici din această abordare au fost estimați prin fitarea curbelor potențialului adiabatic calculate ab initio la expresia analitică din teoria generală.

Cuvinte-cheie: Pseudo Efectul Jahn-Teller, calcule ab initio, stari excitate, transfer de protoni, bariera energetică.

PSEUDO JAHN-TELLER ORIGIN OF THE ENERGY BARRIER OF CHEMICAL PROCESSES

Summary. *The Pseudo Jahn-Teller origin of the energy barrier of chemical processes is revealed by ab initio calculations of the proton transfer and molecular inversion energy barriers and of the adiabatic potential energy curves along the reaction coordinate. The vibronic parameters in this approach were estimated by fitting the adiabatic potential curves calculated ab initio to the analytical expression from the general theory.*

Keywords: *Pseudo Jahn-Teller Effect, ab initio calculations, excited states, proton transfer, energy barrier.*

1. INTRODUCERE

Studiul caracteristicilor stărilor de tranziție (activate) ale proceselor chimice este important pentru înțelegerea mecanismelor acestor procese și manipularea lor. Majoritatea acestor reacții implică fie transferul de electroni, fie transferul de protoni, sau ambele. Pe de altă parte, teoria de cuplare vibronică, mai ales Efectul Jahn-Teller (JTE) și Pseudo-Efectul Jahn-Teller (PEJT), s-au dovedit a fi singurele cauze a modificării structurale ale sistemelor poliatomice [1-5]. În aplicarea acestui principiu fundamental la stările de tranziție a reacției

chimice, s-a demonstrat că instabilitatea stărilor lor fundamentale în punctul de barieră se datorează interacțiunii PEJT cu stările excitate corespunzătoare. Această nouă înțelegere a permis dezvoltarea ulterioară a teoriei originii PEJT a barierei energetice a proceselor chimice.

În acestă lucrare demonstrăm aplicabilitatea PEJT în formarea stărilor de tranziție și determinarea barierei energetice ale unor reacții chimice, cum ar fi transferul de protoni între două sisteme moleculare, în baza așa exemple ilustrative, ca anionul de bifluorură $[FHF]^-$, aqua-clusterii protonați $(H_5O_2)^+$, $(H_5O_2)^+(H_2O)_4$ și deprotonați $H_3O_2^-$, dimerii protonați central $(C_5H_5N)_2H^+$ și $(C_3H_8CO)_2H^+$ și dimerul acidului formic (DAF). Această abordare ne-a permis să estimăm bariera energetică a transferului de protoni în aceste sistemele moleculare care interacționează și să arătăm modul în care PEJT influențează bariera energetică a transferului de protoni.

În înțelegerea mecanismului proceselor de inversare, de interes deosebit este identificarea geometriei stării de tranziție, a originii instabilității acesteia, precum și a dependenței analitice a energiei potențiale de coordonatele de inversare în vederea elaborării unui model analitic parametrizat care ar putea fi utilizat pentru a simula procesele de inversare. În lucrarea de față, Pseudo-Efectul Jahn-Teller este folosit pentru a descrie procesul de inversie moleculară ale ionului XO_3^- (X =Cl, Br, I) și moleculelor X_2CE (X =H, F; E =O, S, Se) în stările lor anionice și excitate.

Scopul principal al acestui studiu este de a arăta că dependența funcțională a energiei potențiale de coordonatele de instabilitate $\varepsilon(Q)$ care rezultă din teoria PEJT, cu parametrii estimați folosind calcule chimice cuantice, poate servi ca o funcție potențială analitică parametrizată a proceselor chimice studiate.

Toate calculele au fost efectuate folosind programul cuanto-chimic de calcul GAMESS [6] și seturile de bază de valență divizată 6-311G* ale lui Pople. Profilurile energiei potențiale de-a lungul coordonatei de reacție au fost calculate luând în considerare interacțiunea configurației (CISD). Spațiul activ aplicat al CISD a fost compus din un anumit număr de electroni de valență și orbitali activi ce includ orbitali moleculari ocupați și liberi, individual pentru fiecare sistem studiat.

2. PSEUDO EFECTUL JAHN-TELLER. NOȚIUNI GENERALE

Geometria de echilibru a oricărui sistem poliatomic este definită ca fiind corespunzătoare punctului minim al suprafeței energiei potențiale adiabatice (SEPA), unde primele sale derivate sunt zero și derivatele secunde sunt pozitive. Această configurație stabilă nu coincide neapărat cu cea mai înaltă simetrie sau cu orice configurație înalt-simetrică. O definim pe cea din urmă ca fiind configurația de referință corespunzătoare punctului SEPA, unde și primele derivate sunt zero, dar derivata a doua într-o anumită direcție poate fi fie pozitivă, fie negativă, ceea ce înseamnă că configurația de referință poate fi instabilă. În aplicarea la transformările chimice, configurația de referință corespunde configurației

nucleare în starea fundamentală în punctul de barieră Q=0. Aici, Q este coordonata normală ale sistemului care se transformă prin reprezentarea ireductibilă Γ_Q a grupului punctual de simetrie al sistemului în configurația de referință. Coordonatele nucleare adaptate la simetrie sunt bine definite de teoria grupurilor [7]. Notăm *E(Q)* energia sistemului în funcție de Q. În punctul de echilibru Q =0, curbura K a lui *E(Q*) în direcția Q este:

$$K = (\partial^2 E/\partial Q^2)_0 \qquad (1)$$

este pozitivă, K >0. Foarte des, geometria sistemului în acest punct de echilibru al SEPA nu coincide cu cea mai înaltă simetrie posibilă așteptată din considerentele generale de simetrie. Pseudo Efectul Jahn-Teller este forța motrice generală pentru toate aceste distorsiuni ale configurațiilor înalt-simetrice în stările nedegenerate [1-5].

Dacă în punctul cu configurație înalt-simetrică de pe SEPA sistemul este instabil structural în raport cu unele deplasări nucleare Q, atunci K <0 în această direcție. Să analizăm această posibilitate. Formula generală pentru energie este $E = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle$, unde H este Hamiltonianul sistemului și Ψ_0 este funcția de undă adiabatică a stării fundamentale nedegenerate. Înlocuind E în Ecuația (1), obținem:

$$K = \langle\Psi_0|(\partial^2 H/\partial Q^2)_0|\Psi_0\rangle + 2\langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q)_0|\Psi'_0\rangle\,, \qquad (2)$$

unde $\Psi_0' = (\partial\Psi_0/\partial Q)_0$ și toate funcțiile din Ecuația (2) sunt luate acum pentru punctul cu configurația înalt-simetrică.

Notînd primul termen din Ecuația (2) prin K_0 și al doilea termen prin K_v, obținem:

$$K = K_0 + K_v \qquad (3)$$

Primul termen din Ecuația (3) este așa-numita constantă primară de forță, care determină forța de restabilire ce apare atunci când nucleele sunt deplasate în raport cu distribuția electronică „înghețată"

$$K_0 = \langle\Psi_0|(\partial^2 H/\partial Q^2)_0|\Psi_0\rangle. \qquad (4)$$

Al doilea termen, K_v, care este întotdeauna negativ, este contribuția vibronică la curbura K a potențialului adiabatic rezultat din amestecarea stărilor electronice fundamentale $|\Psi_0\rangle$ și excitate $|\Psi_n\rangle$:

$$K_v = -2\sum_n \frac{\left|\langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q_\alpha)_0|\Psi_n\rangle\right|^2}{E_n - E_0}\,. \qquad (5)$$

unde Ψ_n sunt funcțiile de undă ale stărilor excitate și E_n sunt energiile acestora. Acest termen K_v contribuie astfel la instabilitatea sistemului.

Elementele de matrice din Ecuația (5) sunt constantele cuplajului vibronic al stării fundamentale Ψ_0 și excitate Ψ_n [2]

$$F_{0n} = \langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q_\alpha)_0|\Psi_n\rangle \qquad (6)$$

Ele sunt nenule numai dacă produsul reprezentărilor ireductibile $\Gamma_0 \times \Gamma_n$ ale funcțiilor de undă Ψ_0 și Ψ_n conține reprezentarea ireductibilă Γ_Q a deplasării Q. Această regulă de selecție determină care stări electronice excitate pot contribui la instabilitatea configurației nucleare de referință (Q =0). Constantele K_v și K_0, decalajul de energie $\Delta_{0n} = E_n - E$ dintre stările electronice ce interacționează și F_{0n} sunt parametrii principali ai PEJT.

Într-o serie de lucrări, începând cu 1980 [1-5], s-a dovedit că pentru orice sistem poliatomic în configurația înalt-simetrică

$$K_0 > 0, \tag{7}$$

și, prin urmare, contribuția vibronică K_v este singura sursă de instabilitate a oricărui sistem poliatomic în stări electronice nedegenerate. Aceasta este teorema de instabilitate a configurațiilor înalt-simetrice. Dacă $K_0 > 0$ pentru configurația cu simetrie înaltă a oricărui sistem poliatomic, atunci o curbură negativă $K = (K_0 + K_v) < 0$ poate fi realizată numai datorită componentei de cuplare vibronică negative K_v și numai dacă $|K_v| > K_0$. Rezultă că orice distorsiune a configurației înalt-simetrice se datorează doar mixării stării sale fundamentale cu stările electronice excitate cu deplasările nucleare distorsionate, realizate prin termenii de cuplare vibronică din Ecuația (5). Rezultă că, pentru a raționaliza originea structurii moleculare, pornind în mod rezonabil de la o configurație cu înalt-simetrică (echilibrată de forță), observăm că nu există nicio modalitate de a obține această configurație distorsionată decât dacă implicăm stările sale electronice excitate prin cuplarea vibronică.

În cel mai simplu caz al PEJT, când doar o stare excitată nedegenerată contribuie semnificativ la instabilitatea stării fundamentale în configurația de referință, avem două stări electronice care interacționează Ψ_{01} și Ψ_{02}, cu un decalaj de energie între ele $E_{02} - E_{01} = \Delta$. Apoi, luând energia citită de la nivelul stării fundamentale, obținem o ecuație seculară pentru energia celor două stări, după cum urmează:

$$\begin{vmatrix} (1/2)K_{01}Q^2 - \varepsilon & FQ \\ FQ & (1/2)K_{02}Q^2 - \varepsilon + \Delta \end{vmatrix} = 0, \tag{8}$$

unde K_{01} și K_{02} sunt constantele primare de forță în starea fundamentală și, respectiv, excitată. Soluția acestei ecuații (2×2) este simplă:

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_{01} + K_{02})Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2}\sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01} - K_{02})Q^2 - \Delta\right]^2 + 4F^2Q^2} \tag{9}$$

Aceste două funcții la $Q \approx 0$ sunt puternic controlate de valorile relative a patru parametri: Δ, F și K_0^{Γ}, K_{01}, și K_{02}. Mai precis, ele sunt determinate de relația dintre decalajul de energie Δ și raportul $2F^2/K_0$. În primul rând, evaluând derivatele secunde, obținem curburele celor două funcții din Ecuația (9) la $Q = 0$ după cum urmează:

$$K_1 = K_{01} - \frac{2F^2}{\Delta},\ K_2 = K_{02} + \frac{2F^2}{\Delta} \qquad (10)$$

Astfel, cuplajul vibronic scade curbura SEPA pentru starea inferioară cu $2F^2/\Delta$, în timp ce cea pentru starea superioară crește cu aceeași cantitate. Dacă valoarea decalajului de energie

$$\Delta < 2F^2/K_{01}\ , \qquad (11)$$

atunci curbura stării inferioare devine negativă, adică este instabilă în direcția Q. Acesta este PEJT în cazul a două stări electronice care interacționează [4] și duce la instabilitatea a stării fundamentale (sub Ecuația (11)) și întărirea stabilității a celei excitate (Figura 1).

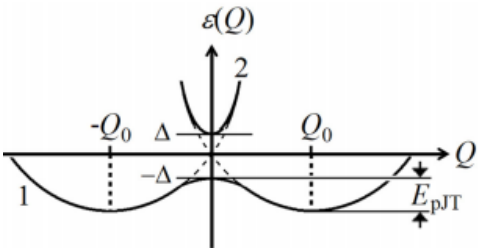


Fig. 1. *Ilustrarea secțiunii transversale a SEPA de-a lungul coordonatei de instabilitate Q pentru două stări electronice cuplate prin PEJT.*

Notăm că în orice sistem poliatomic există întotdeauna multe stări excitate de simetrie relevantă, chiar și la decalaje mari de energie $\Delta_{1n} = E_n - E_1$, care se amestecă cu starea fundamentală prin cuplare vibronică. Contribuția lor la problema PEJT poate fi luată în considerare de corecțiile de perturbație de ordinul doi p_1 și p_2, care pot fi date după cum urmează [8]:

$$-p_1 = -2\sum_n \frac{|F_{1n}|^2}{E_n - E_1} \quad \text{și} \quad -p_2 = -2\sum_n \frac{|F_{2n}|^2}{E_n - E_2}, \qquad (12), (13)$$

unde F_{1n} și F_{2n} sunt constantele de cuplare vibronică respective dintre stările $|1\rangle$ și $|2\rangle$ și stările excitate $|n\rangle$ cu energie înaltă, și pot fi destul de mici, reducând doar curbura stărilor mixate de la K_{01} și K_{02} la (K_{01} - p_1) și (K_{02} - p_2) și nu produc instabilitate a stării fundamentale. Cu astfel de valori ale lui K_{01} și K_{02}, Ecuația (9) pentru fitarea parametrilor ia forma

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{4}(K_{01} - p_1 + K_{02} - p_2)Q^2 + \frac{\Delta}{2} \mp \frac{1}{2}\sqrt{\left[\frac{1}{2}(K_{01} - p_1 - K_{02} + p_2)Q^2 - \Delta_{12}\right]^2 + 4F_{12}^2 Q^2} \qquad (14)$$

La Q mic, valorile rezultate ale curburelor SEPA ale celor două stări K_1 și K_2 care sunt cuplate prin interacțiunea PJT în direcția Q sunt (Ecuația (11)):

$$K_1 = (K_{01} - p_1) - 2F_{12}^2/\Delta, \qquad K_2 = (K_{02} - p_2) + 2F_{12}^2/\Delta. \tag{15}$$

În multe cazuri, imaginea instabilității PJTE poate fi simplificată prin utilizarea prezentării orbitalelor moleculare (OM) în locul termenilor energetici. Acesta ilustrează rolul orbitalilor electronici individuali în originea instabilității și, în multe cazuri, permite estimări calitative ale PEJT cu mult mai puține calcule. În prezentarea OM interacțiunea electron-nucleară partea V din Hamiltonianul H, neprezentată explicit în Ecuația (5), este luată ca sumă a termenilor monoelectronici V =$\Sigma_i V_i$, iar cele două funcții de undă Ψ_0 și Ψ_n in definiția constantei de cuplare vibranică $F_{0n} = \langle \Psi_0|(\partial H/\partial Q)_0|\Psi_n\rangle$sunt luate sub formă de determinanți Slater unici, alcătuiți din funcțiile de undă a OM monoelectronici $|\varphi_i\rangle$. Apoi, presupunând că stările excitate n urmează de la o excitație cu un electron $\alpha \rightarrow$ m de la OM ocupat $|\varphi_\alpha\rangle$la MO neocupat $|\varphi_m\rangle$, obținem pentru constantele cuplajului vibronic F_{0n} din Ecuația (7) următoarea expresie:

$$F_{0n} = \langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q)_0|\Psi_n\rangle = \sqrt{2}f^{\alpha m}, \tag{16}$$

dacă OM ocupat are doi electroni, atunci

$$F_{0n} = \langle\Psi_0|(\partial H/\partial Q)_0|\Psi_n\rangle = f^{\alpha m} \tag{17}$$

Aici

$$f^{\alpha m} = \langle\varphi_\alpha|(\partial V/\partial Q)_0|\varphi_m\rangle \tag{18}$$

este constanta de cuplare vibronică orbitală [3]. Similar cu F_{on}, $f^{\alpha m}$ este nenulă numai dacă produsul reprezentărilor ireductibile a celor doi OM $|\varphi_\alpha\rangle$ și $|\varphi_m\rangle$ ($\Gamma_\alpha \times \Gamma_m$) conține reprezentarea Γ_Q a coordonatei nucleare Q. Conform Ecuației (6) contribuția instabilității PEJT datorită cuplării vibronice dintre aceste două stări este:

$$K_v^{0n} = -4\frac{(f^{\alpha m})^2}{E_n - E_0}, \tag{19}$$

dacă $|\varphi_\alpha\rangle|$ este OM dublu ocupat (o stare fundamentală singlet Ψ_0) și

$$K_v^{0n} = -2\frac{(f^{\alpha m})^2}{E_n - E_0}, \tag{20}$$

dacă $|\varphi_\alpha\rangle$ este un OM mono-ocupat (starea fundamentală dublet Ψ_0). În general,

$$K_v^{0n} = -(q_\alpha - q_m)\frac{(F_{0n})^2}{E_n - E_0}, \qquad (21)$$

unde q_i sunt numerele de ocupație ale OM corespunzători activi în cuplarea PEJT respectivă. Notăm că doar nivelurile energetice ocupate interacționează cu cele neocupate pentru a produce PEJT. Dacă cei doi orbitali care interacționează sunt ambii ocupați, atunci, după cum urmează din Ecuația (21) $q_\alpha = q_m = 2$, iar destabilizarea PEJT a stării inferioare este compensată de stabilizarea echivalentă a stării superioare rezultând un efect total zero. Dacă populațiile de electroni din stările inferioare și superioare sunt diferite, $q_\alpha \neq q_m$, PEJT este aproximativ proporțional cu diferența lor ($q_\alpha - q_m$). Așa cum s-a menționat mai sus, realizarea PEJT este limitată de condiția ca deplasările atomice de simetrie scăzută *Q* produc cuplare vibronică *F* nenulă în Ecuația (7), adică suprapunere suficient de puternică între funcțiile de undă, care sunt ortogonale în configurația înalt-simetrică și acest lucru îmbunătățește legătura covalentă între atomii corespunzători [2-3]. Cu alte cuvinte, PEJT este forța motrice pentru rearanjamentele atomice (distorsiuni) care scad energia totală a sistemului, în principal prin îmbunătățirea legăturilor covalente cu posibile contribuții suplimentare din redistribuirile de sarcină (polarizări) [2,5]. Toate motivele posibile (vizibile calitativ) ale distorsiunilor configurațiilor înalt-simetrie în absența degenerării electronice sunt cazuri particulare ale PEJT.

3. ORIGINEA PEJT A BARIEREI ENERGETICE A TRANSFERULUI DE PROTONI ÎN DIVERȘI COMPUȘI CHIMICI

Transferurile de protoni stau la baza multor transformări chimice importante, inclusiv procese de oxido-reducere, mobilitate mare a protonilor în soluții apoase, difuzia protonilor prin membranare etc.; ele joacă un rol crucial în fenomenele vitale care au loc în atmosferă și în sistemele vii [9-13]. Cel mai obișnuit tip de tautomerism în chimia organică implică structuri care diferă prin punctul de atașare a hidrogenului, iar echilibrul keto-enol implică transferul de protoni între atomii de azot, de carbon și oxigen. Transferul intermolecular de protoni este implicat în reacțiile acizilor cu bazele, care, conform teoriei Lowry–Brønsted, sunt substanțe care sunt donatori și, respectiv, acceptori de protoni. Un număr mare de lucrări experimentale și teoretice sunt dedicate studiului sistemelor moleculare protonate active, dintre care cele mai răspândite sunt aqua-clusterii protonați de tip $H^+(H_2O)_n$ sau $H_3O^+(H_2O)_n$, unde n poate ajunge până la 200 molecule de apă [12-13].

Transferul multiplu de protoni este omniprezent și în organismele vii, cum ar fi în reacțiile de mutație a ADN-ului sau reacțiile de cataliză a enzimei. În acest domeniu, sistemele de transfer dublu de protoni au o importanță extraordinară, deoarece pot servi drept șablon pentru perechile de baze ADN. Dimerii acizilor carboxilici sunt adesea folosiți ca modele pentru transferul mai multor protoni, dintre care dimerul acidului formic (DAF) este cel mai simplu. Prin urmare, sistemul DAF a fost considerat de mult timp ca prototip pentru mai multe studii de transfer de protoni [11,13]. Desigur, trebuie menționat că o simulare

realistă a proceselor de transfer de protoni în mediul chimic sau biologic real ar necesita un model mai complex, deoarece așa factori precum moleculele de solvent, moleculele de apa (sfera de hidratare), câmpul electric local, ș.a. joacă roluri importante.

După cum s-a demonstrat într-o serie de lucrări [12-14] determinarea naturii procesului de transfer a protonului în soluții apoase teoretic poate fi descris ca mișcarea protonului prin suprafața energetică a potențialului adiabatic (SEPA) dublu-curbată de-a lungul coordonatei (*Q)* legăturii de hidrogen. Estimarea paramentrilor vibronici (numiți și parametri PEJT) ai curburii *K* a SEPA a sistemului în direcția *Q* de la configurația înalt-simetrică va descrie, din punct de vedere a PEJT, stabilitatea sau instabilitatea configurației nucleare pentru sistemul molecular respectiv față de această coordonată.

3.1. TRANSFERUL DE PROTON ÎN ANIONUL DE BIFLUORURĂ $[FHF]^-$

Anionul de bifluorură $[FHF]^-$ joacă un rol important în studiul legăturii de hidrogen. Anterior [13-16] s-a stabilit (atât experimental, cât și prin calculele cuanto-chimice de referință) că anionul $[FHF]^-$ este liniar și centrosimetric în faza gazoasă, în timp ce în structurile cristaline se observă deplasarea poziției protonilor față de punctul mediu. Relația dintre distanțele F-H și F-F a fost discutată în [15]; s-a demonstrat că cu cât distanța F-F este mai mare, cu atât este mai mare deplasarea atomului de H din poziția centrală la unul dintre atomii de fluor.

Optimizarea geometriei a arătat că configurația sa nucleară de echilibru corespunde simetriei $D_{\infty h}$ și poziției simetrice a atomului H, exact în mijlocul distanței F-F (nu se observă nicio frecvență imaginară). Distanța de echilibru F-F, calculată prin metoda RHF SCF, folosind setul de bază 6-31G* în programul GAMESS [6], este egală cu 2,24 Å. În același timp, analiza frecvențelor vibraționale a anionului $[FHF]^-$ la distanțe F-F mărite indică prezența unei frecvențe imaginare (Tabelul 1) corespunzătoare distorsiunii de tip σ_u, care este în principal asociată cu deplasarea protonului spre unul dintre atomii de fluor.

Tabelul 1.

Valorile frecvenței imaginare ω, înălțimii h și lățimii $2Q_{min}$ a barierului energetic la diferite distanțe F-F.

R_{F-F} **(Å)**	**ω** (cm^{-1})	***h*** (eV)	$2Q_{min}$ (Å)
2,24	-	-	0,00
2,44	486,68	0,044	0,40
2,64	1333,84	0,340	0,70
2,84	1523,78	0,759	1,00

Aceasta înseamnă că configurația $D_{\infty h}$ a acestor compuși este instabilă în ceea ce privește deplasările simetrizate σ_u ale atomilor săi. Din Figura 2(a) se poate observa că la distanța de echilibru R_{F-F} =2,24 Å, potențialul adiabatic are un singur minimum, adică protonul este situat la mijloc între atomii de fluor; odată cu creșterea distanțelor F-F, configurația nucleară simetrică $D_{\infty h}$ devine instabilă în ceea ce privește deplasarea protonului central

către unul dintre atomii de fluor, iar SEPA-le devin dublu-curbate, crește înălțimea și lățimea barierei energetice de deplasarea asimetrică a protonului [14].

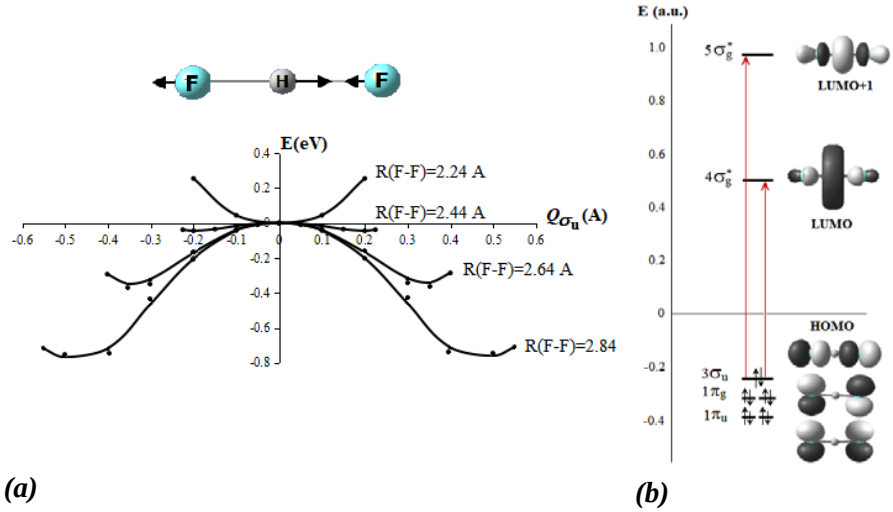


Fig. 2. *Curbele energiei stărilor fundamentale de-a lungul distorsiunii de tip σ_u pentru diverse distanțe R_{F-F} (a); Schema OM pentru $[FHF]^-$ în starea fundamentală (b).*

În Tabelul 1 sunt prezentate valorile numerice pentru frecvența imaginară (ω), înălțimea (*h*) și lățimea barierei transferului de protoni la diverse distanțe R_{F-F} (Figura 2(a)).

Funcția de undă a stării fundamentale a sistemului aparține reprezentării $^1\Sigma_g$ a grupului de puncte de simetrie $D_{\infty h}$; configurația electronilor de valență este $[...(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_u)^2/(4\sigma_g)^0(5\sigma_g)^0(2\pi_u)^0(6\sigma_g)^0(2\pi_g)^0]$. Unii dintre acești orbitali moleculari de valență sunt prezentați în Figura 2(b). Potrivit PEJT, principala contribuție la instabilitatea structurii simetrice $D_{\infty h}$ cu creșterea distanței F-F și deplasarea protonilor către unul dintre atomii de fluor se datorează mixării vibronice a stării electronice fundamentale $^1\Sigma_g$ cu cea mai joasă stare excitată de simetrie $^1\Sigma_u$: $^1\Sigma_g \times {}^1\Sigma_u = {}^1\Sigma_u$. Prima stare excitată $1^1\Sigma_u$ este formată prin excitația unui singur electron de pe HOMO $3\sigma_u$ pe LUMO $4\sigma_g$ (Figura 2(b)), decalajele de energie Δ_{01} dintre această stare și cea fundamentală variază în intervalul 10÷13 eV, în funcție de distanța R_{F-F}.

Astfel, problema PEJT este de tipul $(1^1\Sigma_g + 1^1\Sigma_u)\otimes\sigma_u$. Pentru a estima parametrii cuplării vibronice între starea fundamentală $1^1\Sigma_g$ și excitată $1^1\Sigma_u$, s-au efectuat calcule ale profilelor de energie (secțiuni transversale SEPA) ale anionului $[FHF]^-$ pentru distanțele R_{F-F}= 2,24Å(distanța configurației de echilibru (a)); 2,44Å(b); 2,64Å (c) și 2,84Å (d) de-a lungul coordonatei de instabilitate σ_u (Figura 3). Ca coordonată $Q_{\sigma u}$, am folosit deplasarea protonului din centrul distanței F-F [14].

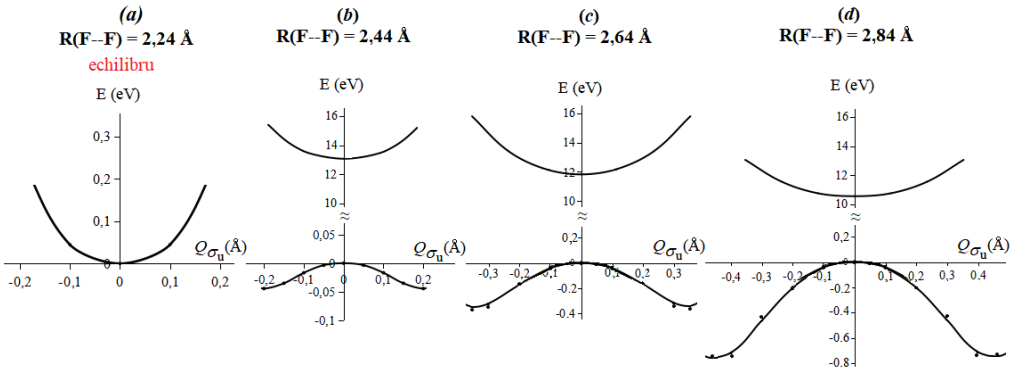


Fig. 3. *Secțiunile transversale ale SEPA pentru starea fundamentală $1^1\Sigma_g$ și excitată $1^1\Sigma_u$ a anionului $[FHF]^-$ de-a lungul distorsiunii de tip σ_u pentru distanțele $R_{F\text{-}F}$= 2,24Å (a); 2,44Å(b); 2,64Å (c) și 2,84Å (d)*

Valorile parametrilor vibronici ai PEJT (prezentate în Tabelul 2) sunt obținuți prin fitarea curbelor energetice calculate *ab initio* la ecuația PEJT (Ecuația (9)). Parametrii PEJT sunt: decalajele de energie Δ între termii fundamental $^1\Sigma_g$ și excitat $^1\Sigma_u$, constantele primare de forță $K_{01\text{-}p1}$ și $K_{02\text{-}p2}$, constantele de cuplare vibronică F_{12} și valorile rezultate ale curburii SEPA stării fundamentale K_{gr}, care la valori Q mici poate fi aproximativ estimată conform Ecuației (10). Se vede că valorile K_{01} obținute din Tabelul 2 sunt pozitive pentru toate distanţele $R_{F\text{-}F}$, arătând că mixarea vibronică a stării fundamentale cu numai primele stări excitate produce instabilitatea configurației nucleare $D_{\infty h}$ a stării fundamentale. Valoarea absolută a curburii potențialului adiabatic K_{gr} crește odată cu creșterea distanței $R_{F\text{-}F}$, ceea ce are ca rezultat creșterea înălțimii și lățimii barierei energetice (Tabelul 2).

Tabelul 2.

Parametrii vibronici ai PEJT pentru anionul $[FHF]^-$ la diverse $R_{F\text{-}F}$

$R_{F\text{-}F}$ (Å)	Δ (eV)	F_{12} (eV/Å)	K_{01}-p_1 (eV/Å^2)	K_{02}- p_2 (eV/Å^2)	K_{gr} (eV/Å^2)
2,24	13,055	-	-	-	9,172
2,44	12,796	16,193	36,541	52,259	-4,443
2,64	11,826	15,980	30,847	32,796	-12,339
2,84	10,570	13,956	21,782	21,848	-15,073

Astfel, putem concluziona că legăturile de hidrogen din bihalogenuri de hidrogen $[XHX]^-$ urmează direct predicțiile Pseudo-Efectului Jahn-Teller: toate curbele energiei potențiale calculate de-a lungul deplasărilor protonilor din poziția centrală coincid pe deplin cu cele prezise din teoria vibronică generală a interacțiunii Pseudo Jahn-Teller a stării electronice fundamentale cu starea excitată joasă corespunzătoare.

3.2. TRANSFERUL DE PROTON ÎN AQUA-CLUSTERI

Ionii $H_5O_2^+$ și $H_3O_2^-$ au făcut obiectul unor ample studii experimentale și teoretice datorită rolului lor important în transferul de protoni în soluții apoase. Ambii prezintă configurații

stabile cu un atom de hidrogen situat între cei doi atomi de oxigen, ca în $(O\text{-}H\text{-}O)^+$ și respectiv $(O\text{-}H\text{-}O)^-$. Mai jos arătăm că transferul de protoni în aceste sisteme este controlat de PEJT [12-13].

Pentru cationul de dihidroniu $H_5O_2^+$ simetria de pornire este D_{2h} sau D_{2d}. Optimizarea cuanto-chimică a geometriei lor arată că configurația nucleară cu simetria D_{2d} este mai joasă în energie comparaiv cu cea D_{2h} cu 5,51 kJ/mol [12]. În această geometrie, deplasarea protonului central în-afara centrului către unul dintre atomii de oxigen este o distorsiune de tip b_2 (Figura 4).

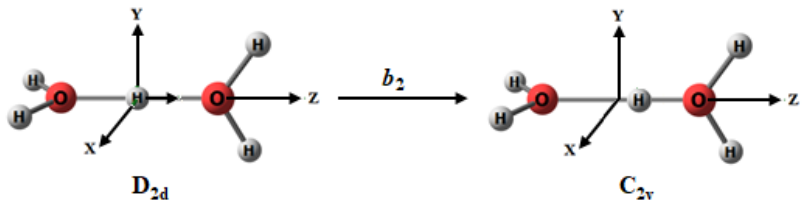


***Fig. 4**. Distorsiune de tip b_2 de simetrie joasă a sistemului $H_5O_2^+$, care transformă configurația nucleară simetrică D_{2d} în cea C_{2v}.*

Funcția de undă a stării fundamentale a sistemului $H_5O_2^+$ aparține reprezentării $^1A_1$ a grupului punctual de simetrie D_{2d}. Conform teoriei PEJT, numai stările excitate de simetria $^1B_2$ vor contribui la instabilitatea configurației D_{2d} în raport cu distorsiunea b_2, prin cuplajul vibronic: $A_1 \times B_2 = B_2$. Calculele energiei totale a sistemului $H_5O_2^+$ în funcție de deplasarea protonului (la R_{O-O}= 2,34 Å) arată un potențial adiabatic cu un singur minim (Figura (5)). Aceasta demonstrează că protonul comun este situat la jumătatea distanței dintre atomii de oxigen, în conformitate cu datele experimentale și calculele *ab initio* raportate [12-13].

Cu toate acestea, odată cu creșterea distanței O-O, SEPA devine dublu-curbată. În Figura (5), secțiunile transversale ale SEPA ale cationului de dihidroniu de-a lungul coordonatei b_2 sunt prezentate pentru mai multe distanțe R_{O-O}. Stările excitate de simetrie B_2 care contribuie semnificativ la instabilitatea stării fundamentale, sunt formate prin excitația unui electron de la orbitalul (HOMO-1) de simetrie b_2 la orbitalul (LUMO+3) de simetrie a_1. Se observă că, odată cu creșterea distanței O-O, înălțimea și lățimea barierei transferului de protoni crește.

Din nou, valorile parametrilor PEJT (decalajele de energie Δ, constantele de cuplare vibronică F_{12}, constantele primare de forță $K_{01\text{-}p1}$ și $K_{02\text{-}p2}$, constantele forței rezultate K_{gr}, energia de stabilizare ΔE_{PJTE} și lățimea barierului $2Q_{min}$), prezentați în Tabelul 3, s-au obținut prin fitarea profilelor energetice calculate *ab initio* la Ecuația (9) generală din teoria vibronică.

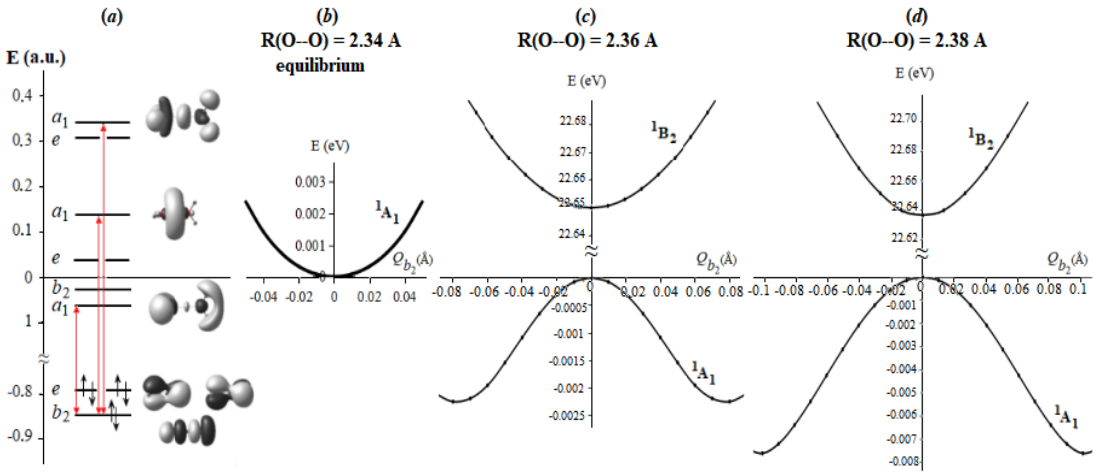


Fig. 5. *Schema OM pentru $H_5O_2^+$ în starea fundamentală $^1A_1$ cu indicarea excitațiilor mono-electronice (a); Secțiunile transversale ale SEPA pentru $[H_5O_2]^+$ de-a lungul distorsiunii de tip b_2 pentru distanțele $R_{O\text{-}O}$ =2,34Å(b), 2,36Å (c) și 2,38Å (d).*

Valorile obţinute ale lui K_{01} din Tabelul 3 sunt pozitive pentru toate distanţele O-O, arătând că amestecarea vibronică a stării fundamentale cu o singură stare excitată produce instabilitatea configurației nucleare D_{2d} a stării fundamentale. Valoarea absolută a curburii potențialului adiabatic K_{gr} crește odată cu creșterea distanței O-O, ceea ce are ca rezultat o creștere a înălțimii (ΔE_{PJTE}) și a lățimii ($2Q_{min}$) a barierei energetice (Tabelul 3).

Tabelul 3.

Parametrii vibronici ai PEJT pentru $H_5O_2^+$ în configurația D_{2d}. Parametrii din ultimul rând, însemnați cu (*) sunt dați pentru clusterul $H_5O_2^+(H_2O)_4$.

$R_{O\text{-}O}$ (Å)	Δ (eV)	F_{12} (eV/Å)	K_{01} (eV/Å^2)	K_{02} (eV/Å^2)	K_{gr} (eV/Å^2)	ΔE_{PJTE} (kJ/mol)	$2Q_{min}$ (Å)
2,34	22,685	-	-	-	+ 1,665	-	-
2,36	22,654	24,800	52,755	107,324	-1,540	0,217	0,16
2,38	22,634	24,282	49,207	121,425	-2,380	0,736	0,20
2,382*	23,843*	21,358*	41,516*	106,125*	-3,252*	0,256*	0,24*

În clusterul $H_5O_2^+(H_2O)_4$, care ia în considerație prima sferă de solvatare din jurul cationului Zundel, distanța de echilibru O-O în configurația sa nucleară D_{2d} este egală cu 2,382Å (Figura 6). Calculele arată prezența unei frecvențe imaginare cu valoarea 477cm^{-1}, care corespunde în principal deplasării protonului din poziția centrală care conduce la configurația nucleară stabilă C_{2v} a clusterului.

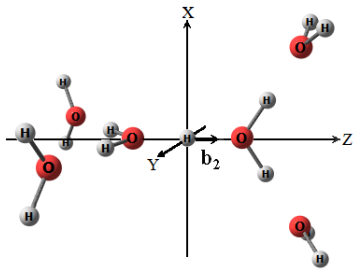


Fig. 6. *O vedere generală a clusterului $H_5O_2^+(H_2O)_4$ și a distorsiunii de tip b_2 cu simetrie joasă care transformă configurația nucleară de referință D_{2d} în cea C_{2v}.*

Ca și în cazul cationului Zundel, originea vibronică a barierei transferului de protoni în acest sistem este relevată prin rezolvarea problemei PEJT $({}^1A_1+{}^1B_2)\otimes b_2$. Stările excitate de tip $^1B_2$ se obțin prin excitarea monoelectronică (indicată prin săgeți în Figura 7(a)) în stratul electronilor de valență activ inclus în calculele *ab initio*. Secțiunile transversale ale SEPA pentru starea fundamentală ($^1A_1$) și stările excitate corespunzătoare ($^1B_2$) ale clusterului sunt prezentate în Figura 7(b). Parametrii calculați ai PEJT în acest caz, după cum s-a menționat mai sus, sunt prezentați în ultimul rând al Tabelului 3.

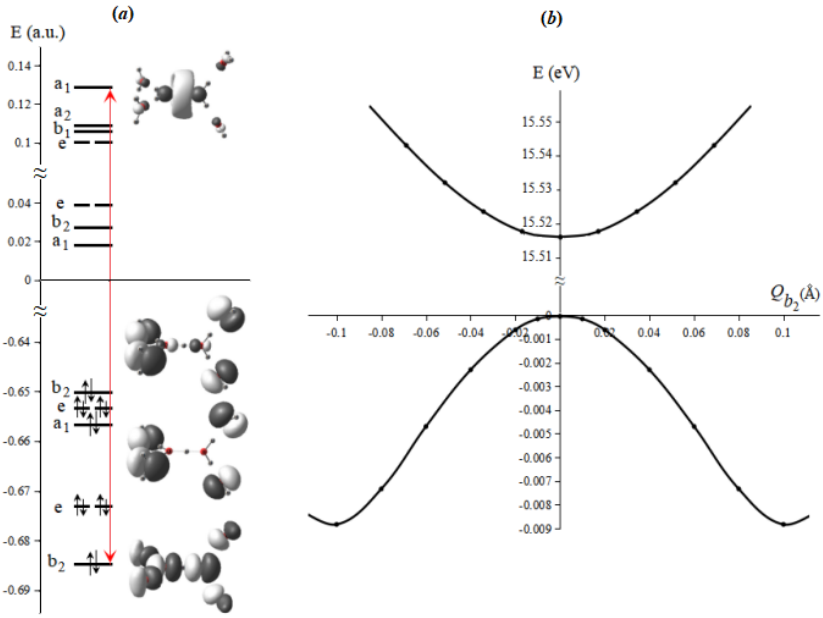


Fig. 7. *Schema OM pentru sistemul $H_5O_2^+(H_2O)_4$ în starea sa electronică fundamentală $^1A_1$ (a); Secțiunea transversală a SEPA pentru termii $^1A_1$ și $^1B_2$ de-a lungul distorsiunii de tip b_2 (b).*

Astfel, luarea în considerație doar a primei sfere de solvație din jurul cationului Zundel în clusterul $H_5O_2^+(H_2O)_4$ duce la o suprafață a energiei potențiale adiabatice cu două minime

de-a lungul coordonatei legăturii de hidrogen și la instabilitatea poziției centrale a protonului comun.

Pentru a dezvălui originea PEJT a transferului de protoni în clusterul de apă deprotonat $H_3O_2^-$, ambele configurații nucleare înalt-simetrie cu protoni centrați, configurația *cis*- a simetriei C_{2v} și configurația *trans*- a simetriei C_{2h} pot fi alese ca cele de referință. Aceste două configurații trec una în alta prin rotație-inversie în jurul axei O-O. Calculele *ab initio* pentru anionul $H_3O_2^-$ au demonstrat că configurația nucleară plană C_{2h} este mai stabilă din punct de vedere energetic față de structura $C_{2v,}$ diferența fiind de 4 kJ/mol [13].

Totuși această configurație planară este instabilă în raport cu două distorsiuni: a) de tip b_u ($\omega_{imaginară}$ = 748,87 cm^{-1}) ce corespunde mișcării protonilor de-a lungul legăturii de hidrogen O-H-O și duce la configurația plană a simetriei C_s (Figura 8(cazul a); b) de tip a_u ($\omega_{imaginară}$ = 97,36 cm^{-1}) ce corespunde ieșirii din plan a atomilor rezultând structura simetrică C_2 (Figura 8(cazul b). La rândul lor, ambele configurații nucleare C_s și C_2 sunt, de asemenea, instabile.

Prima, de simetrie C_s, este instabilă în raport cu distorsiunea *a"* care duce la structura de echilibru C_1. Configurația nucleară a simetriei C_2 este instabilă în ceea ce privește deplasarea protonului central către unul dintre atomii de oxigen, distorsiune *b*, rezultând și configurația de echilibru C_1 (Figura 8).

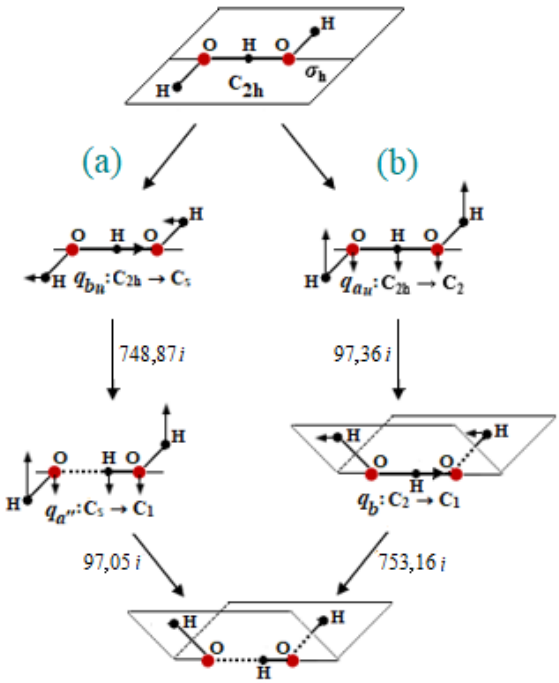


Fig. 8. *Deformarea secvențială a configurației nucleare înalt-simetrice C_{2h} a anionului $H_3O_2^-$.*

Fiecare pas al deformării secvențialea simetriei din Figura 8 este însoțit de o scădere a energiei sistemului, ceea ce e prezentat în Figura 9.

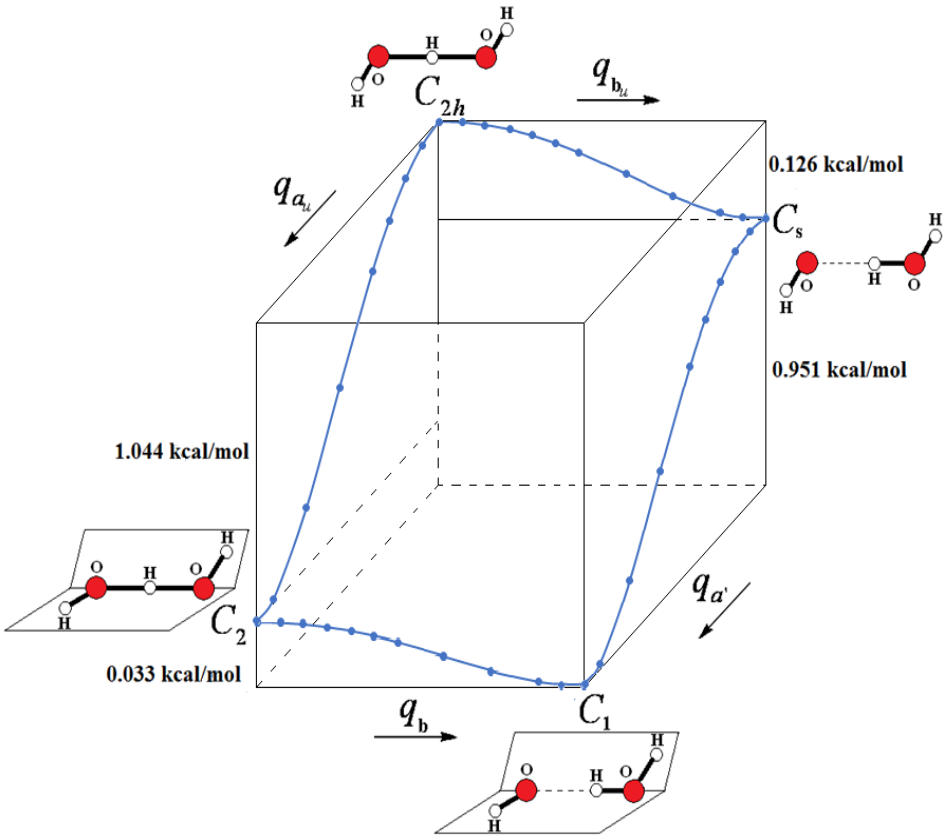


Fig. 9. *Scăderea energiei la fiecare etapă de transformare a configurației nucleare înalt-simetrice C_{2h} până la structura de echilibru a simetriei C_1.*

Se observă că transferul de protoni în legătura de hidrogen O-H-O poate avea loc atât în configurația nucleară plană C_{2h}, de-a lungul coordonatei b_u ($C_{2h}\rightarrow C_s$), cât și în configurația de simetrie C_2 ($C_2\rightarrow C_1$). Pentru aceste două distorsiuni, au fost calculate secțiunile transversale corespunzătoare ale SEPA pentru stările fundamentale și excitate corespunzătoare.

În cazul tranziției $C_{2h}\rightarrow C_s$, principala contribuție la instabilitatea configurației nucleare simetrice C_{2h} se datorează mixării Pseudo Jahn–Teller a stării electronice fundamentale ^1A_g cu starea excitată ^1B_u, formată prin excitația unui electron HOMO (b_u) → LUMO+2 (a_g) (Figura 10).

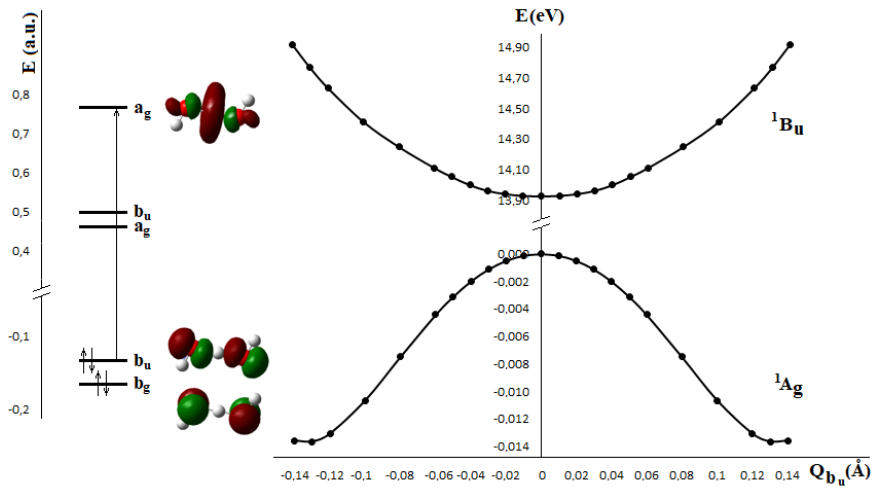


Fig. 10. *Schema OM în geometria C_{2h} și SEPA de-a lungul coordonatei Q_{bu} pentru stările ^1A_g și ^1B_u ale sistemului $H_3O_2^-$.*

Pentru distorsiunea $C_2 \rightarrow C_1$, instabilitatea stării fundamentale $^1A_1$ a sistemului $H_3O_2^-$ este asigurată de cuplarea sa PEJT cu starea excitată de simetrie ^1B, formată prin excitația cu un electron HOMO (*b*)→LUMO+2 (*a*) (Figura 11).

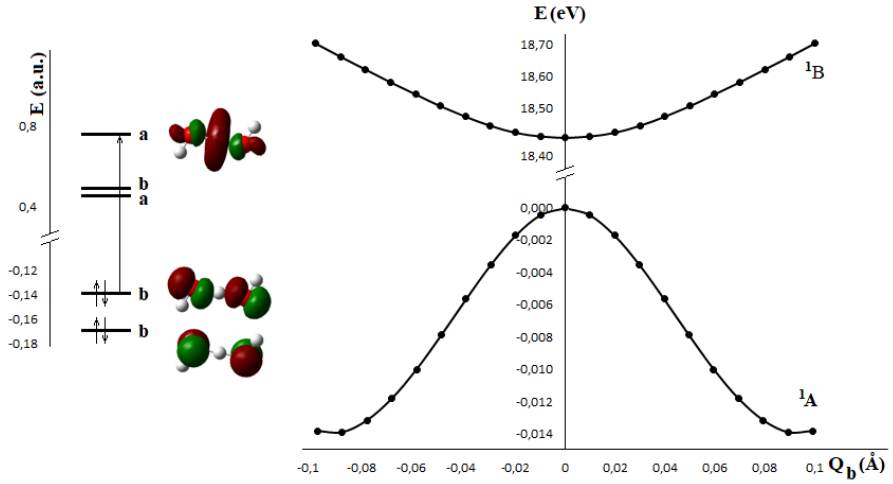


Fig. 11. *Schema OM în geometria C_2 și SEPA de-a lungul coordonatei Q_b pentru stările ^1A și ^1B ale sistemului $H_3O_2^-$.*

Astfel, în ambele cazuri avem probleme PEJT de ordinul doi $(^1A_g + {}^1B_u)\otimes b_u$ și $(^1A + {}^1B)\otimes b$. În aceeași ordine de idei, după ce s-au determinat stările excitate care sunt active în PEJT și cu secțiunile transversale calculate ale suprafețelor potențiale adiabatice (Figurile 10 și 11), putem estima valorile parametrilor PEJT prin fitarea Ecuației (9) la profilele energetice calculate *ab initio* (Tabelul 4).

Tabelul 4.

Parametrii vibronici ai PEJT pentru $H_3O_2^-$ în configurațiile de referință C_{2h} *și* C_2.

q_Γ	Δ_Γ	ΔE_{PJTE}	K_0	F_Γ	$K_\Gamma = K_0 - 2F^2/\Delta_\Gamma$
Q_{bu} ($C_{2h} \rightarrow C_s$)	13,93	0,527	12,12	11,01	-3,47
Q_b ($C_2 \rightarrow C_1$)	18,4	0,137	6,86	10,28	-4,63

Aceste calcule arată, de asemenea, că pentru fiecare unghi de torsiune fix **δ**, configurația nucleară intermediară de simetrie C_2 este instabilă în raport cu deplasarea protonului din centru (există o frecvență imaginară corespunzătoare distorsiunii tipului *b* al anionului $H_3O_2^-$). În Figura 12 este prezentată suprafața energiei potențiale a stării fundamentale a sistemului $H_3O_2^-$ în spațiul bidimensional al celor două coordonate normale de răsucire **δ** (unghiul diedric dintre planurile configurației nucleare de simetrie C_2) și deplasare **Δr** a protonului central către unul dintre atomii de oxigen. Astfel, bariera potențială a transferului de protoni în timpul conversiei de la configurația nucleară a simetriei C_{2h} la structura de echilibru C_1 poate fi determinată prin rezolvarea problemei PEJT bi-modale $(^1A_g + {}^1B_u + {}^1A_u) \otimes (b_u + a_u)$ [12-13].

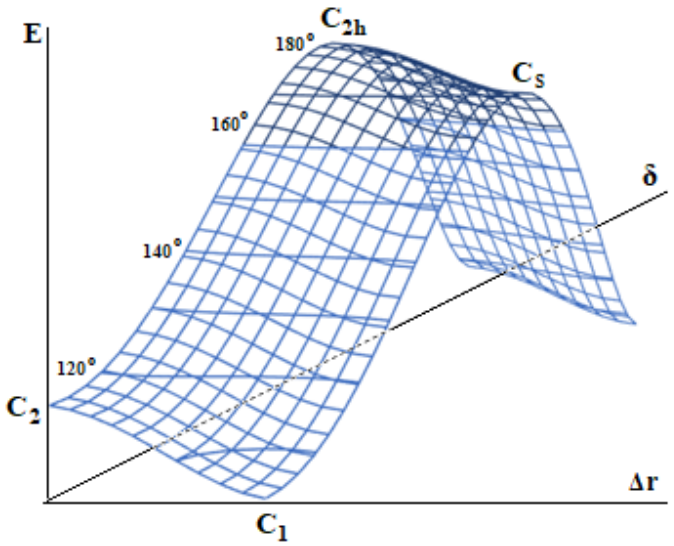


Fig. 12. *Prezentarea schematică a SEPA a stării fundamentale a $H_3O_2^-$ în spațiul bidimensional al celor două coordonate normale δ și Δr.*

3.3. TRANSFERUL DE PROTON ÎN DIMERII PROTONAȚI

În soluțiile apoase a unor molecule M (unde M = piridina, butanona, ș.a.) are loc transferul protonului de la cationul de hidroniu la molecula M cu formarea cationului MH^+ hidratat, iar în exces de M se formează dimeri protonați de tip MHM^+ și chiar trimeri protonați. Ultimii nu sunt stabili și au o durată de viață scurtă. Mulți cercetători au raportat că dimerii

legați de proton sunt rar hidratați sau hidratarea distruge acești dimeri [17-18]. Acești dimerii legați de proton sunt, de asemenea, observați în studiile privind mobilitatea ionică și spectrometria de masă. O analiză cantitativă PJT a fost efectuată pentru prima dată în [19] în scopul de a studia originea transferului de protoni în dimerul de amoniac protonat $N_2H_7^+$. Mai jos, PEJT este folosit pentru a raționaliza rezultatele calculelor *ab initio* ale SEPA pentru $(C_3H_8CO)_2H^+$ și $(C_5H_5N)_2H^+$ ((C_3H_8CO) =2-Butanonă; (C_5H_5N) =piridină) și pentru a-și demonstra eficiență în luarea în considerare a transferului de protoni în astfel de clustere legate de protoni [20-21].

In cadrul acestui studiu au fost determinați doi dimeri protonați central așa ca $(C_5H_5N)_2H^+$ și $(C_3H_8CO)_2H^+$, în care atomul de hidrogen migrează între atomii electronegativi de azot și oxigen [13,20-21]. Optimizarea geometriei și calculele structurii electronice ale dimerilor protonați $(C_5H_5N)_2H^+$ și $(C_3H_8CO)_2H^+$ în configurațiile lor nucleare înalt-simetrice: D_{2d}, D_{2h} – pentru piridină și C_{2h} – pentru butanonă, protonul fiind situat în centru, la mijlocul distanței M-M, au fost efectuate prin metoda SCF-HF/6-311G(p) [13]. Valorile parametrilor geometrici (distanțele internucleare - R) și electronici (sarcinile pe atomi - q), energia totală E_{tot} și frecvență imaginară negativă ω obținute pentru sistemele piridinei și butanonei sunt prezentate în Tabelul 5 de mai jos.

Tabelul 5.

Valorile parametrilor geometrici și electronici optimizați pentru sistemele piridinei și butanonei

	$(C_5H_5N)_2H^+$		$(C_3H_8CO)_2H^+$
	D_{2h}	**D_{2d}**	**C_{2h}**
$R_{H\text{-}N/H\text{-}O}$ (Å)	1,282	1,276	1,183
$R_{N\text{-}N/O\text{-}O}$ (Å)	2,565	2,552	2,365
q_H	0,688	0,714	0,898
$q_{N/O}$	-0,289	-0,335	-0,523
ω (cm^{-1})	1512,80 (***b_{1u}***)	1451,09 (***b_2***)	1055,43 (***b_u***)
E_{tot} (u.a.)	-493,9016	-493,9058	-462,4968

În cazul dimerului protonat de piridină $(C_5H_5N)_2H^+$, calculele arată că structura D_{2d} este mai joasă în energie în comparație cu configurația D_{2h} cu 11,026 kJ/mol. Din acest motiv, configurația nucleară de simetria D_{2d} a fost aleasă ca cea de referință. Frecvențele imaginare ω determină structurile simetrice a acestor dimeri protonați ca stări de tranziție și corespund migrării protonului de hidrogen central la una din moleculele din dimer, iar coordonata acestei deplasări este ***b_2*** pentru dimerul protonat al piridinei – $(C_5H_5N)_2H^+$ (Figura 13) și ***b_u*** pentru dimerul protonat al butanonei – $(C_3H_8CO)_2H^+$ (Figura 14).

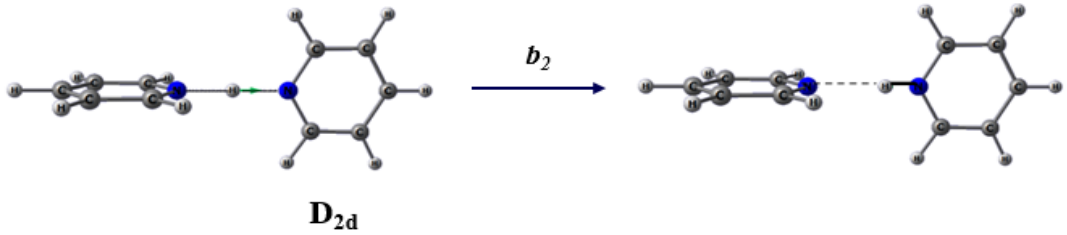


Fig. 13. *Reprezentarea deformării b_2 a configurației înalt-simetrice D_{2d} a sistemului $(C_5H_5N)_2H^+$ datorată problemei PEJT $(A_1+B_2)\otimes b_2$.*

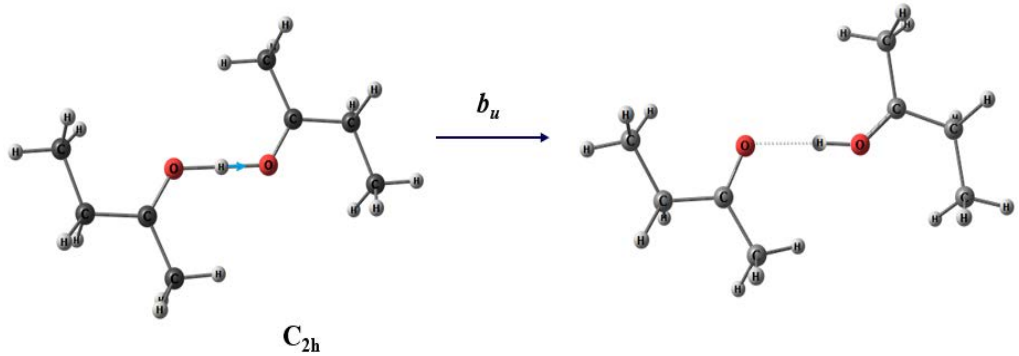


Fig. 14. *Reprezentarea deformării b_u a configurației înalt-simetrice C_{2h} a sistemului $(C_3H_8CO)_2H^+$ datorată problemei PEJT $(A_g+B_u)\otimes b_u$.*

Curbele energiei potențiale de-a lungul deplasării protonilor în afara centrului (atomul de hidrogen migrează între atomii electronegativi de azot și oxigen) pentru stările fundamentale și excitate corespunzătoare au fost calculate luând în considerare interacțiunea configurațională (CI), iar spațiul activ al CI include patru orbitali moleculari ocupați și cinci inferiori neocupați.

Calculele *ab initio* au demonstrat că SEPA stării fundamentale descrește în direcția deplasări atomului de hidrogen din poziția centrală, cu minimumul pentru sistemul $(C_5H_5N)_2H^+$ la 0,125 Å (Figura 15), iar pentru sistemul $(C_3H_8CO)_2H^+$ la 0,075 Å (Figura 16), ceea ce determină stabilizarea dimerilor protonați atunci când protonul central este deplasat către una din moleculele dimerului [20].

Pentru a explica transferul protonului în starea de tranziție a dimerilor studiați, din punct de vedere a teoriei vibronice, vor fi analizate interacțiunile stării fundamentale cu stările excitate respective, B_2 și B_u, obținute prin excitații monoelectronice, și se vor soluționa problemele PEJT $(A_1+B_2)\otimes b_2$ pentru dimerul protonat al piridinei și $(A_g+B_u)\otimes b_u$ pentru dimerul protonat al butanonei.

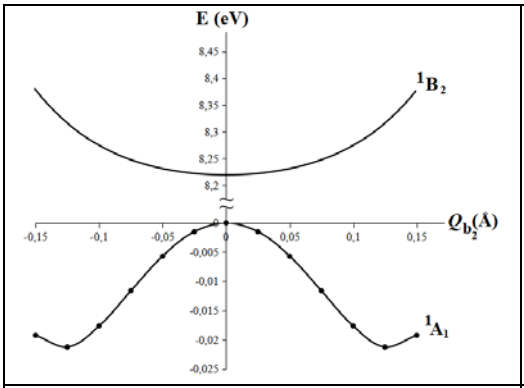


Fig. 15. *Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul* $(C_5H_5N)_2H^+$.

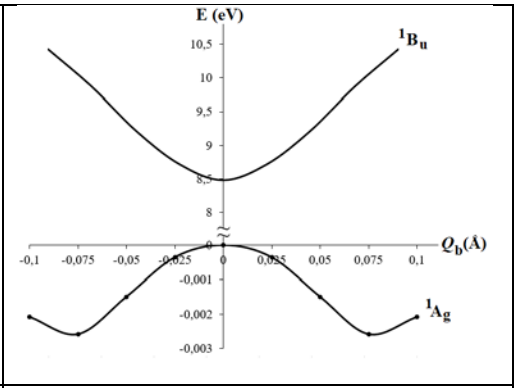


Fig. 16. *Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul* $(C_3H_8CO)_2H^+$.

În ambele cazuri au fost estimați parametrii vibronici (Tabelul 6) prin fitarea formulei generale din teoria vibronică (Ecuația 9) la curbelor SEPA calculate numeric [13, 20].

Tabelul 6.

Valorile parametrilor vibronici: Constantele de cuplare PEJT F_{12}, decalajele de energie Δ, constantele primare de forță K_{01} și K_{02} și constantele de forță rezultate – K_{gr} în configurațiile de referință D_{2d} – pentru piridină și C_{2h} – pentru butanonă.

	$(C_5H_5N)_2H^+$	$(C_3H_8CO)_2H^+$
Parametrii vibronici	$(A_1+B_2)\otimes b_2$	$(A_g+B_u)\otimes b_u$
K_{01} (eV/Å^2)	17,593	18,652
K_{02} (eV/Å^2)	131,412	99,53
F (eV/Å)	9,689	9,253
Δ (eV)	8,219	8,478
$K_{gr} = K_{01} - 2F^2/\Delta$ (eV/Å^2)	-5,251	-1,546

Din Tabelul 6 se observă că constanta rezultată K_{gr} are valoare negativă în ambele cazuri, fapt datorat PEJT dintre stările fundamentale și excitate respective. Acest model analitic poate fi utilizat pentru a simula procesul transferului de proton în astfel de sisteme.

3.4. TRANSFERUL DUBLU DE PROTONI ÎN DIMERUL ACIDULUI FORMIC

Recunoașterea importanței transferului de protoni în procesele chimice și biologice a inspirat o serie de studii experimentale și teoretice asupra sistemelor model simple. Dimerul acidului formic (DAF) de mult timp este considerat ca prototip pentru studiile de transfer multiplu de protoni între perechile de baze ale ADN [22-24].

După cum s-a menționat mai sus, punctul de pornire a studiului teoretic este determinarea configurației nucleare înalt-simetrice a sistemului molecular respectiv. Configurația nucleară înalt-simetrică a DAF este D_{2h} și corespunde unei stări de tranziție (T) în care atomii de hidrogen centrali (notați H*) sunt amplasați la distanțe echivalente între moleculele-monomer de acid formic.

Optimizarea geometriei în simetria D_{2h} indică o frecvență imaginără de 1770,38 cm^{-1} (Tabelul 7) ce corespunde transferului dublu a protonilor centrali către o moleculă-monomer de acid formic (indicată prin săgeți în Figura 17), considerată coordonată de deformare *Q* în teoria vibronică [25-26].

Tabelul 7.

Parametrii geometrici și electronici optimizați ai DAF în starea T (D_{2h}) și deformată (C_{2h})

	D_{2h}	**C_{2h}**
E_{tot} (u.a.)	-377,6361	-377,6647
ω_i (cm^{-1})	1770,38 (b_{1g})	-
R_{H^*-O} (Å)	1,186	0,959
R_{O-O} (Å)	2,373	2,803
∠OCO (°)	126,3	125,9
q (H*)	0,386	0,322
q (O)	-0,475	-0,373

În Figura 17 este reprezentat profilul energetic pentru stările fundamentală ^1A_g și excitate $^1B_{1g}$ respective, din produsul vibronic al cărora rezultă deformarea de tip b_{1g}, respective coordonata de deformare Q_{b1g}.

Astfel explicația transferului dublu de protoni în starea de tranziție a DAF studiat, din punct de vedere a teoriei vibronice se reduce la soluționarea problemei PEJT $(A_g+B_{1g})\otimes b_{1g}$. Starea fundamentală ^1A_g are un minim la Q_{b1g} = 0,15Å și indică stabilizarea DAF în configurația deformată de simetria C_{2h} cu o diferență de 3,02 kcal/mol [25-26].

Valorile parametrilor PEJT (Tabelul 8) au fost estimate prin fitarea profilurilor energetice calculate *ab initio* a sistemului DAF de-a lungul coordonatei de instabilitate (echivalentă cu deplasarea protonilor centrali către o moleculă-monomer) la formula generală (Ecuația 9), obținută din teoria vibronică.

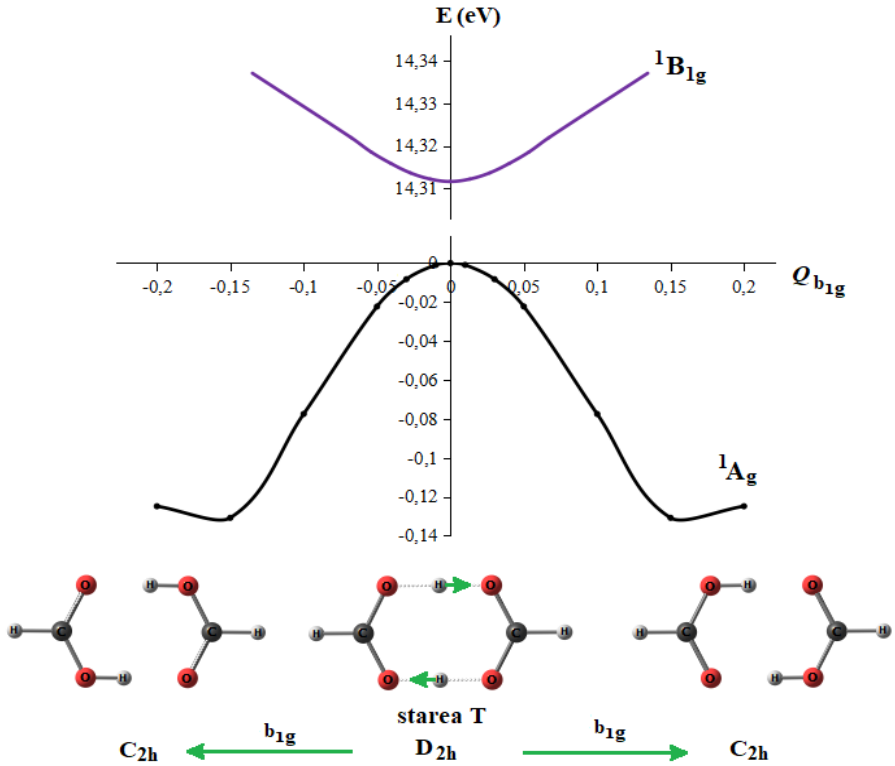


Fig. 17. *Secțiunea transversală a SEPA pentru sistemul DAF.*

Tabelul 8.

Valorile parametrilor vibronici: Constanta de cuplare PEJT F, decalajul de energie Δ, constantele primare de forță K_{01} și K_{02} și constanta de forță K_{gr} în configurația D_{2h} pentru DAF

Parametrii vibronici	$(A_g+B_{1g})\otimes b_{1g}$
K_{01} (eV/Å^2)	19,429
K_{02} (eV/Å^2)	405,1429
F (eV/Å)	17,0835
Δ (eV)	14,31
$K_{gr} = K_{01} - 2F^2/\Delta$ (eV/Å^2)	-21,36

Din Tabelul 8 se observă că constanta rezultată K_{gr} are valoare negativă, fapt datorat PEJT dintre stările fundamentale și excitate respective. Astfel, folosind sistemul DAF ca exemplu, s-a demonstrat că legăturile de hidrogen din dimerii acizilor carboxilici pot fi descrise în cadrul Pseudo Efectului Jahn-Teller.

3.5. ORIGINEA PEJT A BARIEREI ENERGETICE A INVERSIEI MOLECULARE

Studierea inversării moleculelor neplanare este o tendință importantă în analiza conformațională [27-31]. Predicția proprietăților dependente de inversare ale moleculelor și substanțelor necesită cunoașterea formei suprafeței potențiale a moleculelor sau, într-o primă aproximare, a formei funcțiilor potențiale ale inversării. Astfel, determinarea înălțimii barierelor, care caracterizează în mod convențional aceste procese, au fost de interes continuu pentru studiile cuanto-chimice încă din primele zile ale calculelor ab initio. Din cauza mai multor dificultăți întâmpinate în determinarea experimentală a barierelor energetice a inversiei, calculele ab initio au apărut ca o alternativă economică. Ca și în cazul altor proprietăți, contribuția corelației electronilor la înălțimea barierei energetice rămâne o întrebare deschisă. În ultima perioadă, când accentul general s-a mutat pe tratarea sistemelor mari [28], înțelegerea fundamentală a barierelor de inversie în moleculele mici este obiectul de studiu a diferitelor grupuri de cercetare [29-31].

3.6. STUDIU TEORETIC AL CELOR MAI STABILI IZOMERI AI MOLECULELOR XO_3^- ȘI HXO_3

Se știe că halogenii pot participa la numeroase cicluri catalitice de epuizare a ozonului în fază gazoasă. S-a demonstrat că aceste cicluri implică formarea de forme izomerice legate (HXO_3, unde X = Cl, Br, I), care, prin configurații de stare de tranziție de tip ciclic, trec la diferite căi de formare. Un număr de studii experimentale și teoretice au fost dedicate detectării acestor particule, găsirea izomerilor lor cei mai stabili și posibila participare a acestora la diferite canale de reacție [32-35]. Cu toate acestea, problema originii stabilității sau instabilității uneia sau alteia configurații nucleare a compușilor luați în considerare rămâne în afara luării în considerare.

În lucrarea de față, caracteristicile calitative ale structurii electronice a moleculelor XO_3^- și HXO_3, posibilele structuri spațiale ale acestora și forma SEPA ale acestor sisteme în vecinătatea configuraţiilelor lor nucleare înalt-simetrice D_{3h} și C_{3v} sunt considerate din punctul de vedere al teoriei PEJT [36]. Optimizarea geometriei și analiza frecvențelor de vibrație ale anionilor XO_3^- planari indică prezența unei frecvențe imaginare corespunzătoare distorsiunii sistemului de simetrie a_2'' care transformă configurația nucleară planară D_{3h} în cea piramidală C_{3v} (Figura 18).

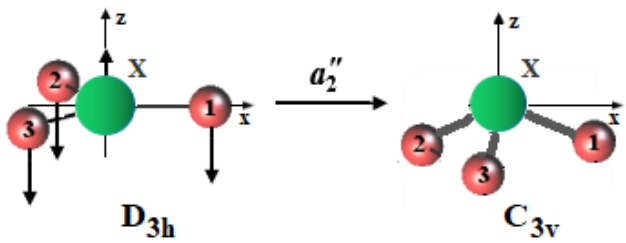


***Fig. 18**. Distorsiunea de tip a_2'' a sistemelor XO_3^-.*

Valorile corespunzătoare ale parametrilor geometrici ai compușilor XO_3^- atât în structurile plane (D_{3h}) cât și piramidale de echilibru (C_{3v}) și valorile frecvențelor imaginare în configurațiile nucleare de referință sunt prezentate în Tabelul 9.

Tabelul 9.

Parametrii geometrici optimizați ai anionilor XO_3^- în simetriile D_{3h} și C_{3v}.

	ClO_3^-		BrO_3^-		IO_3^-	
	D_{3h}	C_{3v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{3h}	C_{3v}
$R_{X\text{-}O}$ (Å)	1,92	1,90	1,99	1,87	1,97	1,91
$R_{O\text{-}O}$ (Å)	3,33	3,07	3,45	3,07	3,30	3,17
$R_{X\text{-}O3}$ plane (Å)	0,00	0,70	0,00	0,68	0,00	0,74
ω_i (a_2'') (cm^{-1})	160,71	-	173,12	-	220,87	-

Ca configurație nucleară de referință a moleculelor HXO_3, a fost luată o structură trigonal-bipiramidală (TBP), a cărei bază este formată din trei atomi de oxigen, iar atomii de hidrogen și halogen sunt localizați la vârfurile piramidei (Figura 19). Calculele au arătat că o astfel de configurație este instabilă în ceea ce privește distorsiunea de tip *e* a sistemului, care corespunde în principal deplasării atomului de hidrogen către unul dintre atomii de oxigen, conducând astfel la o structură de simetrie C_S (Figura 19).

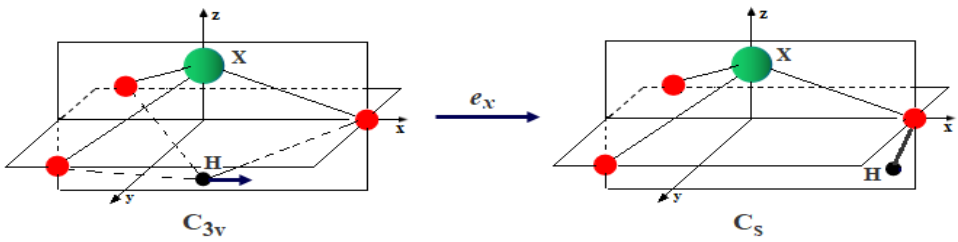


***Fig. 19**. Distorsiunile de tip e_x a sistemului HXO_3.*

Tabelul 10 enumeră valorile corespunzătoare ale parametrilor geometrici ai moleculelor de HXO_3 atât în structurile TBP (C_{3v}) cât și în cele de echilibru (C_s), precum și valorile frecvențelor imaginare în configurațiile nucleare de referință C_{3v}.

Tabelul 10.

Valorile parametrilor geometrici și electronici optimizați pentru sistemele HXO_3 în configurațiile nucleare C_{3v} și C_s.

	$HClO_3$		$HBrO_3$		HIO_3	
	C_{3v}	C_s	C_{3v}	C_s	C_{3v}	C_s
$R_{X\text{-}O1}$ (Å)	1,97	1,75	1,95	1,89	2,05	1,95
$R_{O1\text{-}H}$	1,49	0,96	1,53	0,96	1,55	0,96
ω_i (*e*) (cm^{-1})	1851,81	-	1884,55	-	1910,89	-

Funcția de undă a stării electronice de bază a anionilor XO_3^- se transformă conform reprezentării $^1A_1'$ a grupului punctual de simetrie D_{3h}. Deoarece distorsiunea este de

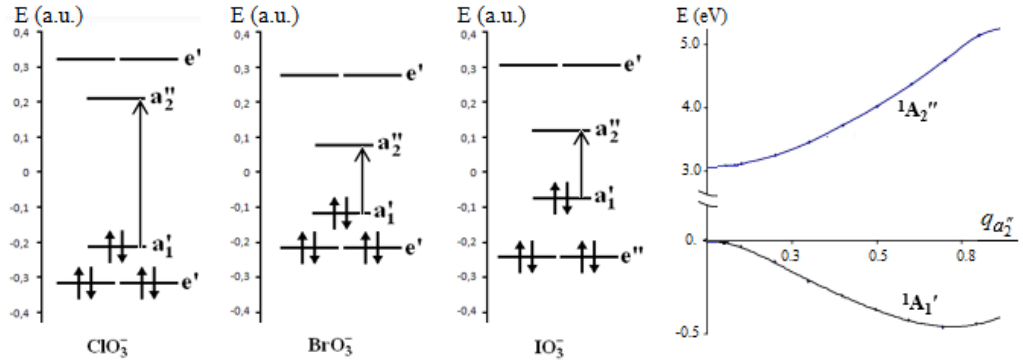
simetrie a_2'', numai stările excitate de simetrie $^1A_2''$ sunt implicate în mixarea vibronică cu starea fundamentală. În cazul moleculelor HXO_3, funcția de undă a stării fundamentale este cea $^1A_1$. Coordonata de instabilitate este de simetrie ***e***, prin urmare, cuplarea vibronică numai cu stările excitate de simetrie ^1E poate contribui la instabilitatea configurațiilor nucleare TBP stării fundamentale [36]. Principalele configurații electronice, energiile totale E_{tot} (în hartree) și energiile relative ΔE (în eV) ale stărilor electronice fundamentale și excitate ai tuturor compușilor considerați în configurațiile lor nucleare optimizate sunt prezentate în Tabelul 11.

Tabelul 11.

Configurațiile electronice, energiile totale E (hartree) și energiile relative ΔE (eV) ale stării fundamentale și excitate a moleculelor XO_3^- și HXO_3 în configurațiile lor nucleare optimizate.

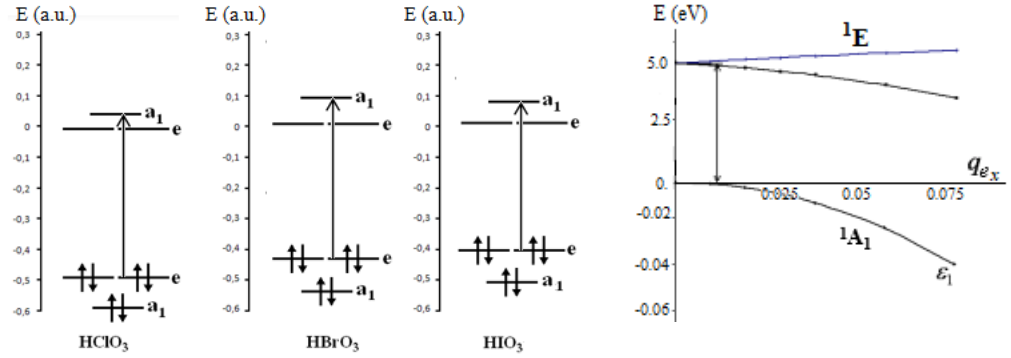
Simetria		Starea	E_{tot}	ΔE	Configurația electronică
ClO_3^-	D_{3h}	$^1A_1'$	-683,75	0	$[\ldots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^0(e')^0\ldots]$
		$^1A_2''$	-683,60	4,24	$[\ldots(e')^4(a_2'')^1(a_1')^1(e')^0\ldots]$
	C_{3v}	A_1	-683,76	0	$[\ldots(e)^4(a_1)^2(a_1)^0(e)^0\ldots]$
$HClO_3$	C_{3v}	A_1	-684,16	0	$[\ldots(a_1)^2(e)^4(e)^0(a_1)^0\ldots]$
		E	-683,96	5,59	$[\ldots(a_1)^2(e)^3(e)^1(a_1)^0\ldots]$
	C_s	A′	-684,25	0	
BrO_3^-	D_{3h}	$^1A_1'$	-2786,53	0	$[\ldots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^0(e')^0\ldots]$
		$^1A_2''$	-2786,40	3,38	$[\ldots(e')^4(a_2'')^1(a_1')^1(e')^0\ldots]$
	C_{3v}	$^1A_1$	-2786,55	0	$[\ldots(e)^4(a_1)^2(a_1)^0(e)^0\ldots]$
$HBrO_3$	C_{3v}	A_1	-2786,93	0	$[\ldots(a_1)^2(e)^4(e)^0(a_1)^0\ldots]$
		E	-2786,73	5,55	$[\ldots(a_1)^2(e)^3(e)^1(a_1)^0\ldots]$
	C_s	A′	-2787,04	0	
IO_3^-	D_{3h}	$^1A_1'$	-7120,37	0	$[\ldots(e')^4(a_2'')^2(a_1')^0(e')^0\ldots]$
		$^1A_2''$	-7120,25	3,03	$[\ldots(e')^4(a_2'')^1(a_1')^1(e')^0\ldots]$
	C_{3v}	A_1	-7120,38	0	$[\ldots(e)^4(a_1)^2(a_1)^0(e)^0\ldots]$
HIO_3	C_{3v}	A_2	-7120,78	0	$[\ldots(a_1)^2(e)^4(e)^0(a_1)^0\ldots]$
		E	-7120,59	5,05	$[\ldots(a_1)^2(e)^3(e)^1(a_1)^0\ldots]$
	C_s	$^1A_1$	-7120,91	0	

Figurile 20 și 21 arată diagrama orbitalilor moleculari pentru ionii XO_3^- și moleculele HXO_3 în stările lor electronice fundamentale în configurațiile optimizate D_{3h} și C_{3v}, și secțiunile transversale ale SEPA pentru stările lor fundamentale și excitate corespunzătoare.



(***a***) (***b***)

Fig. 20. *Schema OM pentru sistemele XO_3^- în starea fundamentală $^1A_1'$ în configurația D_{3h} (a); Secțiunea transversale a SEPA de-a lungul coordonatei a_2'' pentru anionul IO_3^- (b).*



(***a***) (***b***)

Fig. 21. *Schema OM pentru sistemele HXO_3 în starea fundamentală $^1A_1'$ în configurația C_{3v} (a); Secțiunea transversale a SEPA de-a lungul coordonatei e_x pentru molecula HIO_3 (b).*

Suprafețele bidimensionale și tridimensionale a stării fundamentale calculate pentru moleculele HXO_3 ca funcții ale lui **r**(H) sunt prezentate în Figura 22. Se vede că există trei tipuri de puncte extreme pe suprafață: punctul 1 este un maxim pe SEPA ce corespunde configurației C_{3v}; trei minime echivalente de simetrie Cs (punctele 3) corespund legăturii atomului de hidrogen cu unul dintre atomii de oxigen; și trei puncte de șa de simetrie Cs (punctele 2) între minime.

Energiile calculate ale sistemelor din aceste puncte extreme sunt prezentate în Tabelul 12. Datele obținute demonstrează că configurația TBP a tuturor moleculelor de HXO_3 este instabilă în ceea ce privește deplasarea de tip ***e*** corespunzătoare mișcării atomului de H către unul dintre atomii de oxigen.

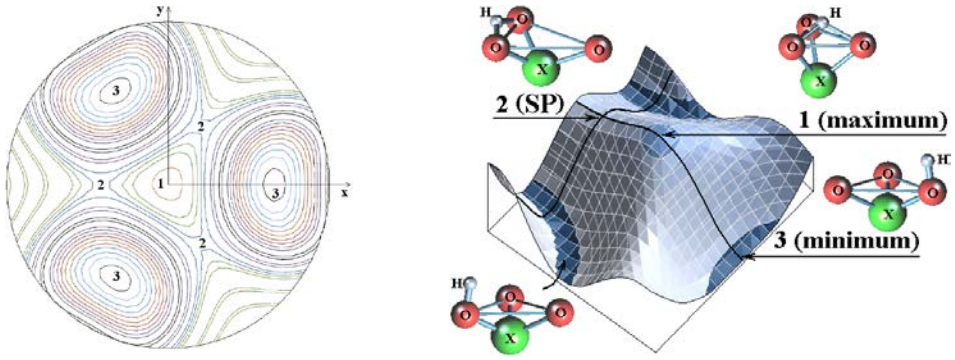


Fig. 22. *Suprafețe bidimensionale (a) și tridimensionale (b) pentru moleculele de HXO_3 în funcție de r(H).*

Tabelul 12.

Energiile (kcal/mol) ale moleculelor HXO_3 în punctele extreme ale SEPA.

X	**1**	**2**	**3**
Cl	70,88	25,03	0
Br	79,17	27,85	0
I	89,13	32,62	0

Parametrii PEJT: constantele de cuplare F_{0i}, constantele primare de forță K_0 și constantele de forță rezultate pentru curbura potențialului adiabatic a stării fundamentale K_{gr} au fost calculați numeric prin fitarea profilelor energetice calculate la Ecuația (9) generală a energiei obținută din teoria vibronică. Valorile obținute ai acestor parametri sunt prezentate în Tabelul 13.

Tabelul 13.

Valorile parametrilor PJTE: K_0, F and $K_\Gamma = K_0^\Gamma - 2F_\Gamma^2/\Delta_\Gamma$ pentru sistemele studiate.

	q_Γ	Δ_Γ (eV)	ΔE_{PJT} (eV)	K_0^Γ (eV/ Å^2)	F_Γ (eV/ Å)	K_Γ (eV/ Å^2)
ClO_3^-	$q_{a_2''}$ ($D_{3h}\rightarrow C_{3v}$)	4,24	0,14	4,48	3,68	-1,91
BrO_3^-	$q_{a_2''}$ ($D_{3h}\rightarrow C_{3v}$)	3,38	0,51	6,80	4,93	-7,58
IO_3^-	$q_{a_2''}$ ($D_{3h}\rightarrow C_{3v}$)	3,03	0,40	4,87	3,95	-8,19
$HClO_3$	q_e ($C_{3v}\rightarrow C_s$)	5,59	0,11	1,78	5,61	-5,65
$HBrO_3$	q_e ($C_{3v}\rightarrow C_s$)	5,55	0,25	3,23	4,87	-5,32
HIO_3	q_e ($C_{3v}\rightarrow C_s$)	5,05	2,70	2,11	5,73	-10,89

Din Tabelul 5 se poate observa că valorile rezultate ale curburii curbelor energiei potențiale adiabatice K_Γ sunt negative pentru toţi compuşii studiaţi. Se confirmă că configurațiile nucleare simetrice (D_{3h} pentru XO_3^- și C_{3v} pentru HXO_3) pentru toate sistemele investigate sunt energetic instabile datorită PEJT [36].

3.7. BARIERA ENERGETICĂ A INVERSIEI ÎN SISTEMELE X_2CE (X=H, F; E=O, S, Se) ÎN FORMELE SALE EXCITATE ŞI REDUSE

Pentru a clarifica originea modificărilor structurale în geometria moleculară a sistemelelor X_2CE (X =H, F; E =O, S, Se) induse de reducerea și excitația lor [37-40], precum și motivele distorsiunii mai mari în starea excitată triplet în comparație cu cea singlet, a fost calculată structura electronică a configurațiilor planare C_{2v} (Figura 23(a)) și de echilibru C_S (Figura 23(b)) a tuturor moleculelor de tip X_2CE. În primul rând, analiza frecvenței vibraționale în configurațiile nucleare planare de referință C_{2v} arată prezența unei frecvențe imaginare corespunzătoare distorsiunilor b_1 în afara planului simetriei ceea ce înseamnă că în toate aceste cazuri configurația plană este instabilă și suferă o deformare de-a lungul coordonata normală Q_{b1} transformând structura plană C_{2v} în structura piramidală de echilibru a simetriei C_s (Figura 23) [38-40].

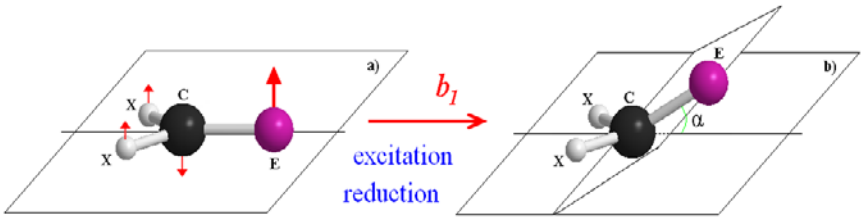


Fig. 23. *Geometria moleculelor X_2CE în starea fundamentală (a) şi starările excitate singlet şi triplet, formele redox (b).*

Starea electronică fundamentală a tuturor anionilor consideraţi X_2CE^- în configurația nucleară plană C_{2v} este starea nedegenerată $^2B_1$. Conform PEJT, stările excitate care produc instabilitatea stării fundamentale în raport cu coordonatele de distorsiune b_1 ar trebui să aibă simetria $^2A_1$, produsul lor va fi ($B_1 \times A_1 = B_1$). În Figura 24 sunt prezentate schemele nivelurilor energetice a OM ai moleculei H_2CE (luate ca exemplu) în starea redusă (a), neutră (b) și excitată triplet (c). Săgeţile indică excitaţiile mono-electron care au ca rezultat starea excitată dublet $^2A_1$ pentru anionul respectiv [40].

În scopul determinării instabilităţii PEJT a configuraţiei nucleare planare a anionilor tetraatomici de tip X_2CE^- a fost determinată dependenţa energiilor stării fundamentale $^2B_1$ şi stării excitate $^2A_1$ în funcţie de coordonata de deformare Q_{b1} reprezentată în Figurile 25(a) (pentru seria H_2CE^-) şi 25(b) (pentru seria F_2CE^-) de mai jos. Coordonata de deformare Q_{b1} este determinată după formula $Q_{b1} = (R_{C\text{-}E} * \sin\alpha)$ și ia în considerare modificarea atât a lungimii legăturii C-E, cât și a unghiului α (vezi Figura 23).

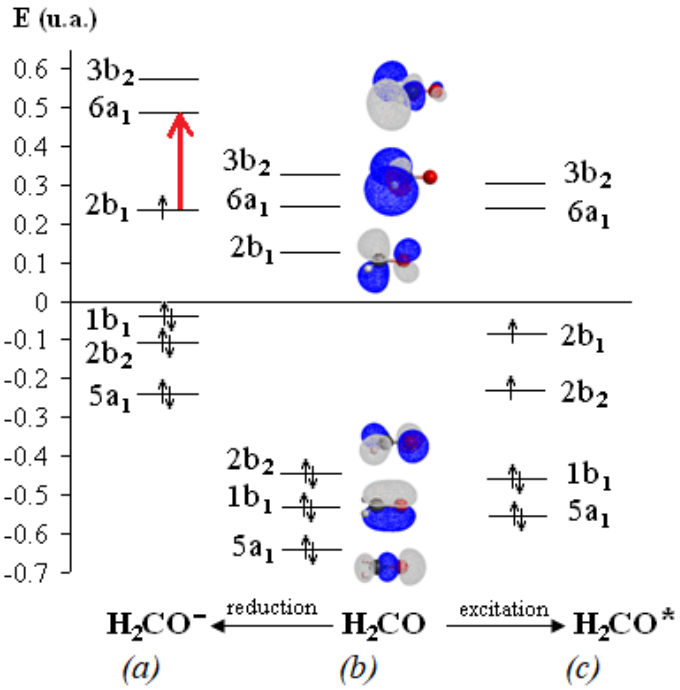


Fig. 24. *Schema OM în starea redusă (a), neutră (b) şi excitată triplet (c) pentru molecula H_2CO*

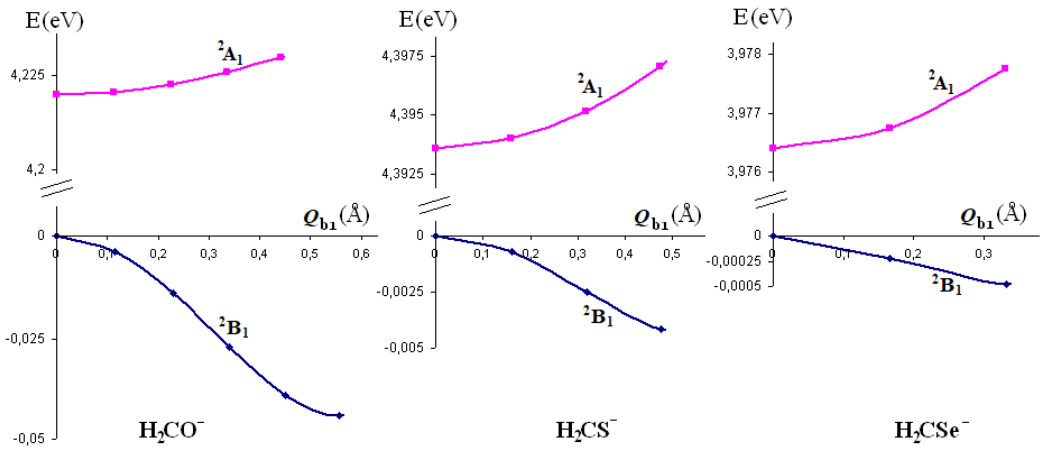


Fig. 25(a). *Secţiunea transversală a SEPA a stării fundemantale $^2B_1$ şi primei stări excitate $^2A_1$ de-a lungul coordonatei Q_{b1} pentru seria H_2CE^-.*

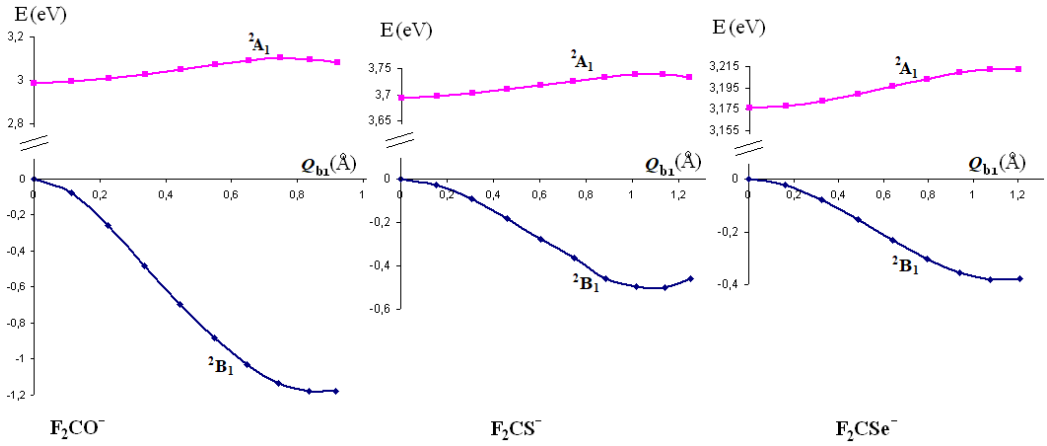


Fig. 25(b). *Secţiunea transversală a SEPA a stării fundemantale $^2B_1$ şi primei stări excitate $^2A_1$ de-a lungul coordonatei Q_{b1} pentru seria F_2CE^-.*

Din Figurile 25 se poate observa că în toate cele șase sisteme luate în considerare există o stare excitată joasă a simetriei $^2A_1$, care provoacă instabilitatea stării fundamentale $^2B_1$ prin problema PEJT $(B_1+A_1)\otimes b_1$. Valorile numerice ale parametrilor PEJT (constantelor de cuplare vibronică F, decalajele de energie Δ, constantele de forță primară K_{01} și constantele de forță rezultate K_{gr}) au fost obținute prin fitarea Ecuației (9) analitice din PEJT la profilele energetice calculate *ab initio* [38-40]. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2 .

Tabelul 14.

Parametrii cuplajului PEJT pentru anionii de tip X_2CE^-.

Molecules	H_2CO^-	H_2CS^-	H_2CSe^-	F_2CO^-	F_2CS^-	F_2CSe^-
$\boldsymbol{K_{01}}$ (eV/Å^2)	2,690	0,920	0,781	5,384	2,219	1,748
$\boldsymbol{F}$ (eV/Å)	2,628	1,468	1,259	5,141	2,893	2,346
Δ (eV)	4,222	4,394	3,976	2,988	3,694	3,176
K_{gr} (eV/Å^2)	-0,582	-0,061	-0,017	-2,306	-2,311	-1,718

După cum se vede din Tabelul 14, toate valorile rezultate ale curburii $K_{gr}=K_1-2F^2/\Delta$ ale SEPA la $Q=0$ sunt negative. Astfel, condiția de instabilitate $K_1<2F^2/\Delta$ este pe deplin satisfăcută. Ceea ce demonstrează că procesul de reducere măreşte parametrii vibronici şi scade stabilitatea anionilor în comparaţie cu moleculele neutre respective.

În Figura 26 (a) sunt prezentate schema nivelurilor energetice a OM și termenii electronici ai moleculelor neutre H_2CO și F_2CO în configurația lor nucleară planară C_{2v}. Înlocuirea atomului de oxigen cu atomi de sulf și seleniu nu modifică ordinea OM. După cum se vede din Figura 26 (b), ambele stări excitate atâttriplet $^3A_2$ cât și singlet $^1A_2$ ale tuturor moleculelor sunt formate prin excitația unui electron de la HOMO b_2 la LUMO b_1. Ca și în cazul anionilor X_2CE^-, piramidalizarea moleculelor la excitație se transformă și în conformitate cu reprezentarea ireductibilă B_1 a grupului punctual de simetrie C_{2v}. Aceasta

înseamnă că numai stările excitate superioare de simetrie B_2 pot contribui la instabilitatea configurațiilor planare ale moleculelor X_2CE în stările excitate considerate $^{1,3}A_2$, deoarece produsul lor $A_2 \times B_2 = B_1$ conține B_1. Cele mai joase stări excitate $^3B_2$ și $^1B_2$ sunt formate prin excitarea unui electron de la HOMO b_2 la cel mai jos orbital neocupat de simetrie a_1.

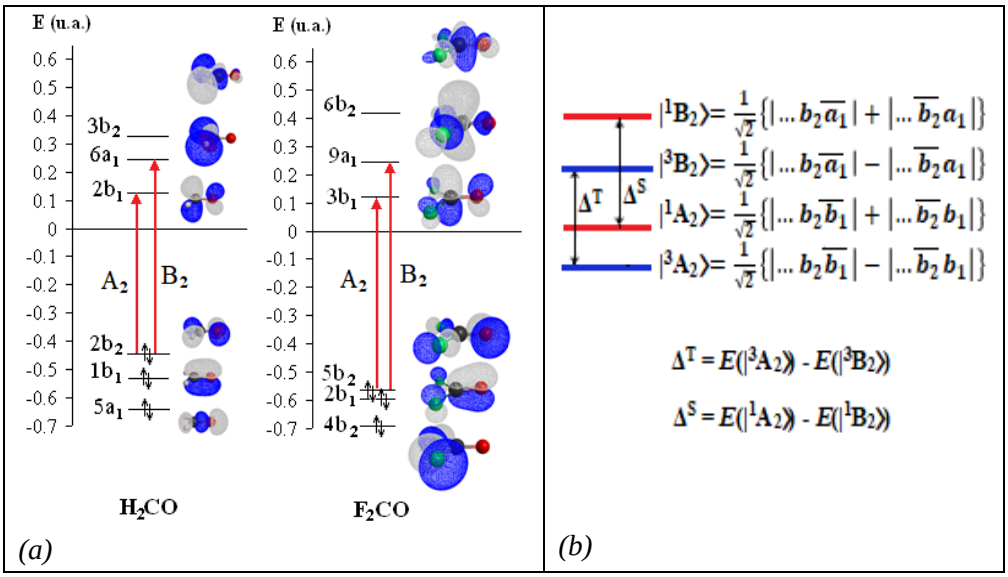


Fig. 26. *Schema OM (a) și termii electronici (b) ai moleculelor de H2CO și F2CO calculate în configurațiile lor nucleare planare C2v.*

Observăm, de asemenea, că atât stările excitate triplet $^3A_2$, cât și singlet $^1A_2$ diferă între ele doar prin multiplicatorul de spin. De aici valorile lui K_{01} din Ecuația (15) sunt aceleași pentru ambele stări A_2 singlet și triplet, $K_{01}(^1A_2) = K_{01}(^3A_2)$.

În mod similar, stările excitate active PEJT $^3B_2$ și $^1B_2$ diferă unul de celălalt doar prin multiplicatorul de spin, adică $F_{b_1}^{^1A_2\,^1B_2} = F_{b_1}^{^3A_2\,^3B_2}$.

Prin urmare, diferența dintre contribuțiile vibronice la curbura SEPA pentru stările excitate considerate $^3A_2$ și $^1A_2$ (al doilea termen din Ecuația (15)) depinde numai de decalajurile de energie dintre stările mixate vibronic (Δ^T și Δ^S din Figura 26)

Profilurile energetice calculate pentru toate stările excitate $^3A_2$, $^1A_2$, $^3B_2$ și $^1B_2$ de-a lungul coordonatei Q_{b1} sunt prezentate în Figurile 27(a) pentru seria H_2CE și, respectiv, Figurile 27(b) pentru seria F_2CE. Pentru termenii $^3A_2$ și $^1A_2$, rezultatele atât ale calculelor *ab initio*, cât și ale calculelor analitice sunt prezentate prin puncte și, respectiv, curbe [38-40].

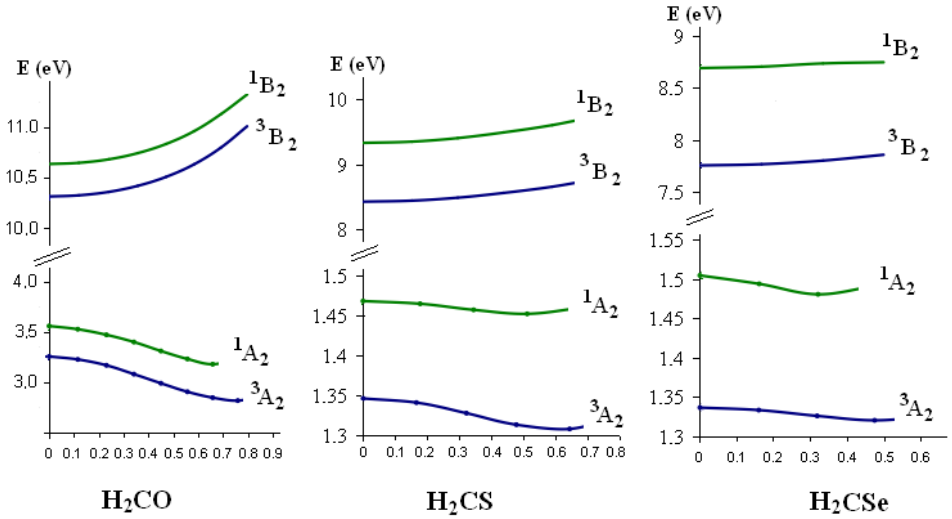


Fig.27(a). *Profilele energiei potențiale pentru stările excitate triplet $^3A_2$, $^3B_2$ și singlet $^1A_2$, $^1B_2$ ale moleculelor H_2CE de-a lungul coordonatei Q_{b_1}.*

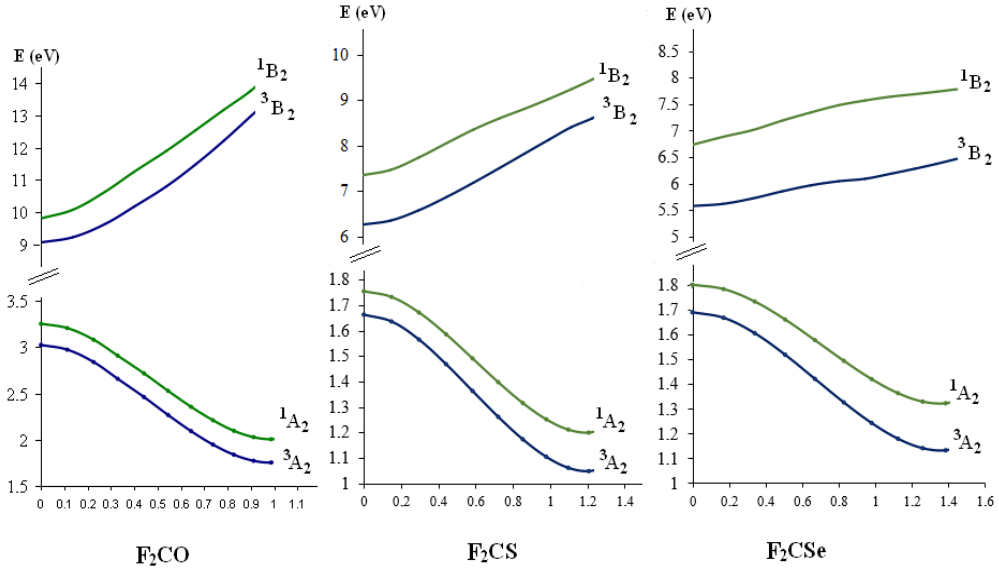


Fig.27(b). *Profilele energiei potențiale pentru stările excitate triplet $^3A_2$, $^3B_2$ și singlet $^1A_2$, $^1B_2$ ale moleculelor F_2CE de-a lungul coordonatei Q_{b_1}.*

Se poate observa că atât cele mai joase stări excitate $^3A_2$, cât și $^1A_2$ ale tuturor moleculelor sunt stabilizate în configurația piramidală a simetriei Cs prin problema PEJT $(A_2+B_2)\otimes b_1$, în timp ce stările excitate superioare active $^3B_2$ și $^1B_2$ devin PEJT. destabilizate de-a lungul coordonatei Q_{b1}. Valorile parametrilor PEJT estimați prin fitarea Ecuației (9) la profilele energetice calculate sunt date în Tabelul 15.

Tabelul 15.

Parametrii cuplajului PEJT pentru.

	H_2CO	**H_2CS**	**H_2CSe**	**F_2CO**	**F_2CS**	**F_2CSe**
K_0 (eV/Å^2)	2,224	1,105	0,770	4.666	2.072	1.730
F (eV/Å)	3,029	1,928	1,290	5.644	3.151	2.618
Δ^T (eV)	7,182	6,309	4,116	5.796	4.654	3.855
K_v^T (eV/Å^2)	-2,555	-1,178	-0,809	-4.923	-4.267	-3.556
K^T (eV/Å^2)	-0,331	-0,073	-0,039	-6.324	-2.195	-1.826
Δ^S (eV)	7,343	6,398	4,975	6.253	5.577	4.986
K_v^S (eV/Å^2)	-2,468	-1,162	-0,669	5.346	-3.561	-2.749
K^S (eV/Å^2)	-0,244	-0,057	-0,101	-5.522	-1.489	-1.019

Analiza datelor din Tabelul 15 ne permite să urmărim și să explicăm tendințele de modificare a parametrilor PEJT și, în consecință, mărirea distorsiunii în seria compușilor X_2CE (X =H, F; E =O, S, Se) în primele lor stări excitate $^{1,3}A_2$ la trecerea de la formaldehidă (X =H, E=O) la tioformaldehidă (E=S) și seleniu formaldehidă (E=Se), precum și atunci când atomii de hidrogen sunt înlocuiți cu atomi de halogen. Înlocuirea atomului de oxigen cu atomi de sulf și seleniu duce la două efecte opuse. În primul rând, decalajele de energie dintre stările mixate în X_2CS și X_2CSe sunt mai mici în comparație cu molecula de formaldehidă, ceea ce îmbunătățește PEJT. Cu toate acestea, principalul efect al acestei substituții este scăderea semnificativă a valorilor constantelor de cuplare vibronică *F* (Tabelul 15) care duce la suprimarea PEJT. Această scădere poate fi explicată ținând cont de faptul că în toate cazurile luate în considerare constantele de cuplare vibronică dintre stările de amestecare $^{1,3}A_2$ și $^{1.3}B_2$ este egală cu constantele vibronice orbitale. La rândul ei, constanta de cuplare vibronică orbitală este proporțională cu derivata integralei de suprapunere a orbitalilor atomici ai atomilor vecini, care caracterizează viteza de schimbare a cuplării interatomice sub distorsiune [4-5]. În cazurile noastre, modificările suprapunerii celor mai difuzi 3p-orbitali ai atomului de sulf (sau 4p-orbitali ai atomului de seleniu) cu OA 2p ai atomului de carbon sunt semnificativ mai lente decât cele dintre OA 2p ai oxigenului și atomi de carbon. În consecință, PEJT este suprimat, rezultând o distorsiune de încovoiere mai mică a stărilor excitate a tioformaldehidei și seleniu-formaldehidă, comparativ cu cele ale moleculei de formaldehidă [38-40].

Principalul rezultat care rezultă din Tabelul 15 este că valorile absolute ale curburii pentru starea triplet sunt mai mari decât cele pentru starea singlet: $|K^T|>|K^S|$. Aceasta explică instabilitatea mai mare și distorsiunea mai mare a stărilor excitate triplet în comparație cu cele singlet pentru toate moleculele considerate.

CONCLUZII

În acest capitol s-a aplicat abordarea PEJT pentru originea reactivității chimice luând ca exemple transferul de protoni și inversia moleculară. În baza calculelor teoretice s-a arătat că proprietățile atributului principal al transformărilor chimice - stării de tranziție (activată) - sunt controlate de cuplarea vibronică dintre starea fundamentală și starea excitată corespunzătoare, adică de Pseudo-Efectul Jahn-Teller (PEJT). Implicarea teoriei PEJT permite de a estima dependența barierelor energetice a reacției de parametrii moleculari, pentru a raționaliza datele experimentale și a prezice procese noi. Dependența funcțională a energiei potențiale de coordonatele de reacție, urmând teoria PEJT cu parametri estimați prin calculele cuanto-chimice, poate servi ca model parametrizat al potențialului adiabatic pentru procese asemănătoare celor studiate. În ansamblu, acest capitol contribuie în mod semnificativ la dezvoltarea teoriei generale a PEJT în reactivitatea chimică și oferă un instrument de manipulare a barierei energetice prin suprimarea sau amplificarea PEJT în rezultatul proceselor chimice.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BERSUKER, I.B.; GORINCHOI, N.N.; POLINGER, V.Z. On the origin of dynamic instability of molecular systems. *Theoretica Chimica Acta*, 1984, 66(3), 161-172.
2. BERSUKER, I.B.; POLINGER, V.Z. Vibronic Interactions in Molecules and Crystals. Berlin-Heidelberg-New York, Germany: Springer-Verlag, 1989, 416 p.
3. BERSUKER, I.B. The Jahn-Teller Effect. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2006, 616 p.
4. BERSUKER, I.B. Pseudo-Jahn–Teller Effect –A two-state paradigm in formation, deformation, and transformation of molecular systems and solids. *Chemical Reviews*, 2013, 113(3), 1351-1390.
5. BERSUKER, I.B. Jahn–Teller and Pseudo-Jahn–Teller Effects: From particular features to general tools in exploring molecular and solid state properties. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3), 1463-1512.
6. GRANOVSKY, A.A. GAMESS - computational chemistry program. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
7. WILSON, E.B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C. Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. Italy: Dover Publications, 1980, 416 p.
8. ILKHANI, A.R.; HERMOSO, W.; BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller origin of instability of planar configurations of hexa-heterocycles. Application to compounds with 1,2- and 1,4-C_4X_2 skeletons (X =O, S, Se, Te). *Chem.Physics*, 2015, 460, 75-82.

9. CHEN, C.; SHI, T.; CHANG, W.; ZHAO, J. Essential roles of proton transfer in photocatalytic redox reactions. *ChemCatChem*, 2015, 7(5), 724-731.
10. ELLIOTT, J.A.; PADDISON, S.J. Modelling of morphology and proton transport in PFSA membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(21), 2602-2618.
11. JACQUEMIN, D.; ZUNIGA, J.; REQUENA, A.; CÉRON-CARRASCO, J.P. Assessing the importance of proton transfer reactions in DNA. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(8), 2467-2474.
12. GERU, I.I.; GORINCHOY, N.N.; BALAN, I.I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton tunneling in Zundel cation containing water clusters. *Ukranian Journal of Physics*, 2012, 57(11), 1149-1155.
13. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; GORBACHEV, M.; ARSENE, I.; POLINGER, V.; DUCA, GH.; BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller Effect in the Transition States of Redox Processes. *Gheorghe Duca, Ashok Vaseashta (Eds.) Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes*. IGI Global, USA, 2023, Ch.4, 71-110. DOI: 10.4018/978-1-6684-7198-2.ch004.
14. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; POLINGER, V.; BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the hydrogen-bonded $[FHF]^-$ system. *Chemistry Journal of Moldova,* 2021, 16(1), 115-120. DOI: 10.19261/cjm.2021.834.
15. PANICH, A.M. NMR study of the F–H···F hydrogen bond. Relation between hydrogen atom position and F–H···F bond length. *Chemical physics*, 1995, 196(3), 511-519.
16. CORNATON, Y.; MARQUARDT, R. A global analytical representation of the potential energy surface of the FHF–anion. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(30), 5959-5968.
17. VALADBEIGI, Y.; ILBEIGI, V.; MICHALCZUK, B.; SABO, M.; MATEJCIK, S. Effect of Basicity and Structure on the Hydration of Protonated Molecules, Proton-Bound Dimer and Cluster Formation: An Ion Mobility-Time of Flight Mass Spectrometry and Theoretical Study. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2019, 30, 1242-1253. DOI: 10.1007/s13361-019-02180-z
18. VALADBEIGI, Y.; FARROKHPOUR, H.; TABRIZCHI, M. Effect of hydration on the kinetics of proton-bound dimer formation: experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. A.*, 2014, 118, 7663–7671.
19. GARCÍA-FERNÁNDEZ, P.; GARCÍA-CANALES, L.; GARCÍA-LASTRA, J.M.; JUNQUERA, J.; MORENO, M.; ARAMBURU, J.A. Pseudo-Jahn-Teller origin of the low barrier hydrogen bond in $N_2H_7^+$. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(12), 124313.

20. BALAN, I.; GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; ARSENE, I. Pseudo Jahn-Teller origin of the proton-transfer energy barrier in the proton-bound dimers. In Proceedings of the International Scientific-Practical Conference ”Training by research for a prosperous society”, Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 2, 43-49.

21. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; GORBACHEV, M.; ARSENE, I.; POLINGER, V.; DUCA, Gh.; BERSUKER, I.B. The h-bond in environmental redox processes as a Pseudo-Jahн-Teller Effect. The 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry-2022", Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 1, 30. DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

22. LIU, H.; CAO, J.; BIAN, W. Double proton transfer in the dimer of formic acid: an effificient quantum mechanical scheme. *Front. Chem*., 2019, 7(676), 1-10. DOI: 10.3389/fchem.2019.00676.

23. FARFÁN, P.; ECHEVERRI, A.; DIAZ, E.; TAPIA, J.D.; GÓMEZ, S.; RESTREPO, A. Dimers of formic acid: Structures, stability, and double proton transfer. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147, 044312, 1-8. DOI: 10.1063/1.4985880 .

24. CAMINATI, W.; LI, W.; EVANGELISTI, L.; GOU, Q.; MEYER, M. Barrier to proton transfer in the dimer of formic acid: a pure rotational study. *Angew. Chem. Int*. 2019, 131(3), 869-875. DOI: 10.1002/ange.201812754.

25. BALAN, I; GORINCHOY, N.; POLINGER, V.; BERSUKER, I.B. Pseudo Jahn-Teller Origin of the Double Proton Transfer Energy Barrier in Formic Acid Dimer. 25th International Conference on the Jahn-Teller Effect, (Virtual Conference), Canada, 2023. https://jahnteller2023-yorku.ca/Abstracts/Balan_Iolanta_Poster.pdf.

26. BALAN, I.; GORBACIOV, M.; GORINCIOI, N. Pseudo Jahn-Teller efect in the tranzision state of the double proton transfer in the formic acid dimer. The 10th edition of International Scientific-Practical Conference ”Education through research for a prosperous society”, 2023, Chisinau, Repubic of Moldova, 65-68. DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p65-68.

27. GODUNOV, I.A.; ABRAMENKOV, A.V.; BATAEV, V.A.; PUPYSHEV, V.I. Potential functions of inversion of R2CO molecules in the lowest excited electronic states. *Russian Chemical Bulletin*, 1999, 48, 640-646.

28. GORINCIOI, N.N.; BERSUKER, I.B. Origin of puckering (buckling) of planar heterocycles and methods of its suppression. Heterocycles, Danielsen J.M.(ed.), *Nova Science Publishers, Inc.*, 2020, 129-188.

29. BALAN, I. Schimbările structurale în moleculele de tip AH_3 în procesele redox induse de Pseudo Efectul Jahn-Teller. *Studia Universitatis Moldaviae*, 2017, 6(106), 86-92. http://studiamsu.eu/stiinte-ale-naturii/.

30. GORINCHOY, N.; BALAN, I. Vibronic origin of nonplanarity and puckered ring structure of tropylium trication $(C_7H_7)^{3+}$. International Conference Achievements and Perspectives of Modern Chemistry dedicated to the 60th anniversary from the

foundation of the Institute of Chemistry, 2019, Chisinau, Republic of Moldova, P8, 74. http://www.chem.asm.md/icich60/files/ABSTRACT-BOOK.pdf.

31. GORINCHOY, N.; POLINGER, V.; BERSUKER, I.B. Pseudo-Jahn-Teller Effect in Transition States of Chemical Reactions. 25th International Conference on the Jahn-Teller Effect (Virtual Conference), 2023, York University, Canada.
32. FRANCISCO, J.S.; SANDER, S.P. Structures, relative stabilities, and vibrational spectra of isomers of $HClO_3$. *The Journal of Physical Chemistry* A, 1996, 100(2), 573-579. DOI: 10.1021/jp950950k .
33. GUHA, S.; FRANCISCO, J.S. Structures, Vibrational Spectra, and Relative Energetics of $HBrO_3$ Isomers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(11), 2072-2079. DOI: 10.1021/jp980299w.
34. DROUGAS, E.; KOSMAS, A.M. Computational Studies of (HIO_3) Isomers and the HO_2 + IO Reaction Pathways. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(17), 3887–3892. DOI: 10.1021/jp044197j.
35. SUN, Q.; LI, Z.; ZENG, X.; GE, M.; WANG, D. Studies on the structural properties of iodine-containing complexes: DFT calculations for IO–H_2O and HOI–H_2O systems. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005, 724(1-3), 155-161.
36. GORINCHOY, N.; ARSENE, I.; BALAN, I. Theoretical study of the most stable isomers of the IO_3 and HIO_3 molecules. Conferinței științifico-practică internațională „Instruire prin cercetare pentru o societate prosperă" Ediția a-X-a, 2023, Universitatea Pedagogica "Ion Creangă", 95-101.
37. BOKAREV, S.I.; DOLGOV, E.K.; BATAEV, V.A.; GODUNOV, I.A. Molecular parameters of tetraatomic carbonyls X_2CO and XYCO (X, Y=H, F, Cl) in the ground and lowest excited electronic states, Part 1: a test of ab initio methods. International Journal of Quantum Chemistry, 2009, 109, 569-585.
38. BALAN, I.; GORINCHOY, N. Pseudo Jahn-Teller origin of the out-of-plane distorsion in free excited and coordinated tetraatomic molecules X_2CE (X=H,F,Cl; E=O,S). XVII International Conferince Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry, Chişinău, RM, 2012, P5, 61.
39. BALAN, I.; GORINCHOY, N. Pseudo Jahn-Teller Effect in excited states of tetraatomic molecules X_2CE (X=H,F,Cl; E=O,S). XXI International Symposium on the Jahn-Teller Effect, Tsukuba, Japonia, 2012, P03, 63.
40. GORINCHOY, N.; BALAN, I.; POLINGER, V.; BERSUKER, I.B. Inversion barrier in X_2CE systems (X=H, F; E=O, S, Se) in their reduced and the first excited states as a Pseudo Jahn-Teller Effect. *Journal of Physics, Conference Series*, 2023, 13 p.

CZU: 544.163.2
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_05

5. STUDIUL CUANTO-CHIMIC AL RELAȚIEI STRUCTURA ELECTRONICĂ - ACȚIUNE ANTIOXIDANTĂ A UNOR COMPUȘII CHIMICI

Mihail GORBACIOV[1], Natalia GORINCIOI[1], Iolanta BĂLAN[1], Ion ARSENE[1,2]
[1]Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
[2]Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă”

Rezumat. Relațiile dintre particularitățile structurii electronice și activitatea antioxidantă a unor compuși chimici sunt luate în considerare în baza calculelor DFT ale reacțiilor dintre unii antioxidanți fenolici naturali (galic, cafeic, p-cumaric și alți acizi), precum și radicalul stabili $ABTS^{+\bullet}$ în apă și etanol. O atenție deosebită este acordată proceselor de transfer primar de protoni între moleculele neutre ale antioxidanților și moleculele solvenților. De asemenea sunt luați în considerare factorii importanți cum ar fi formarea complecșilor cu transfer de sarcină (CTS) între formele anionice ale antioxidanților și radicalilor; efectele tautomerice și modificarea structurilor pre-reactante (intermediare) ale moleculelor antioxidante investigate și anionii acestora. De asemenea, sunt discutate relațiile cantitative dintre parametrii structurii electronice și activitatea antioxidantă a unor n-alcani cu catenă scurtă cu radicalii $OH\bullet$ și $NO_3\bullet$.

Cuvinte-cheie: activitate antioxidantă, acizi alimentari, $ABTS^{+\bullet}$, efect sinergic, QSAR, calcule DFT.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE - ANTIOXIDANT ACTION RELATIONSHIP OF SOME CHEMICAL COMPOUNDS

***Summary**. The relationships between the peculiarities of the electronic structure and the antioxidant activity of some chemical compounds are considered based on DFT calculations of the reactions between some natural phenolic antioxidants (gallic, caffeic, p-coumaric and other acids), as well as the stable radical $ABTS^{+\bullet}$ in water and ethanol. Special attention is paid to primary proton transfer processes between neutral antioxidant molecules and solvent molecules. Important factors such as the formation of charge transfer complexes (CTS) between anionic forms of antioxidants and radicals are also considered; tautomeric effects and modification of the pre-reactive (intermediate) structures of the investigated antioxidant molecules and their anions. Quantitative relationships between electronic structure parameters and antioxidant activity of some short-chain n-alkanes with $OH^{\bullet}$ and $NO_3^{\bullet}$ radicals are also discussed.*

***Keywords:** antioxidant activity, food acids, $ABTS^{+\bullet}$, synergistic effect, QSAR, DFT calculations.*

1. INTRODUCERE

Practic, în majoritatea cazurilor, investigația experimentală a activității antioxidante a compușilor chimici stabilește doar valorile sale relative în seria substanțelor chimice studiate presupuse a fi antioxidanți. Cu toate acestea, datele obținute în acest fel nu ne permit să facem o prognoză adecvată în căutarea de noi antioxidanți. În același timp, este bine cunoscut faptul că multe proprietăți ale oricărui sistem molecular sunt determinate de particularitățile structurii sale electronice. Prin urmare, pentru a dezvălui un posibil mecanism al reacțiilor redox pentru sistemele oxidant-antioxidant, este recomandabil să se elaboreze un model teoretic care ar putea descrie corelația între valoarea capacității antioxidante și parametrii calculați ai structurii electronice, cum ar fi: sarcinile pe atomi (q_i), energiile orbitalilor moleculari (OM) de valență (Ei), distanțele interatomice din structura sa, electronegativitatea (χ), indicii Fukui, etc. Adesea, toți acești descriptori de reactivitate sunt calculați prin metoda DFT/B3LYP [1] care permite o descriere adecvată a proprietăților electronice ale stării fundamentale pentru diverși antioxidanți chimici organici și a altor molecule biologic-active [2-3]. Următoarea utilizare a analizei de regresie multiplă aplicată pentru a stabili relația SAR sau QSAR între activitatea antioxidantă și descriptorii de reactivitate duce doar la dezvăluirea unei noi dependențe de corelare. În acest sens, au fost luate în considerare o serie de lucrări publicate recent [2-6], care sunt dedicate stabilirii dependenței QSAR pe baza descriptorilor menționați mai sus.
Având în vedere toate rezultatele privind determinarea QSAR antioxidante în aceste lucrări, putem concluziona că, în ciuda caracteristicilor destul de bune ale corelațiilor găsite, acestea nu ne apropie cu nimic de înțelegerea mecanismelor moleculare ale acțiunii antioxidante corespunzătoare. În majoritatea cazurilor, conjecturile logice și motivele intuitive care i-au determinat pe anumiți autori să stabilească dependențele QSAR rămân aproape întotdeauna în afara materialului publicat. Mai jos, folosind exemplele unor lucrări ale autorilor acestui capitol, vom încerca să umplem parțial acest gol.

2. ACȚIUNEA ANTIOXIDANTĂ A UNOR COMPUȘI ORGANICI

Mulți compuși chimici naturali sunt antioxidanți eficienți. Acești compuși se pot întâlni în multe plante și alte produse naturale [7]. La rândul lor, acești compuși antioxidanți pot fi împărțiți în două clase: antioxidanți enzimatici și neenzimatici. Un grup important de antioxidanți neenzimatici este format din diferiți acizi alimentari carboxilici. În primul rând, include derivați ai acizilor hidroxicinamic și hidroxibenzoic. Derivații acestor acizi includ compuși bine cunoscuți precum acizi galic, cafeic, ferulic, vanilic și alți acizi. Acești acizi sunt capabili să transforme eficient radicalii liberi în derivații lor diamagnetici corespunzători [7-9].

Capacitatea de reacție, prin urmare, activitatea antioxidantă a acizilor fenolici este determinată prin reacția cu radicalul stabil DPPH• sau cu cation-radicalul $ABTS^{\bullet+}$ și depinde de mediul de reacție și de formele ionice ce se formează în acest mediu. Cu toate acestea, cel mai adesea, în orice caz concret (chiar dacă sunt cunoscute datele despre

interacțiunea antioxidanților și radicalilor liberi și natura solvenților) nu există cunoștințe despre mecanismele detaliate ale interacțiunilor lor sau despre posibilele tipuri ale acestor mecanisme, inclusiv transferul secvenţial de electroni cu pierdere de proton (SPLET), transferul atomului de hidrogen (HAT), transferul unui singur electron (SET) [10,11]. De obicei, se referă la compararea influențelor numărului și a pozițiilor reciproce ale grupărilor hidroxil legate de inelele benzenice ale antioxidanților fenolici asupra activității lor antioxidante relative [10], iar detaliile precise ale interacțiunilor intermoleculare care descriu etapele concrete ale reacțiilor studiate (de exemplu, redistribuțiile densităților de spin, sarcinilor etc., care însoțesc reacțiile studiate) nu sunt de obicei luate în considerare.

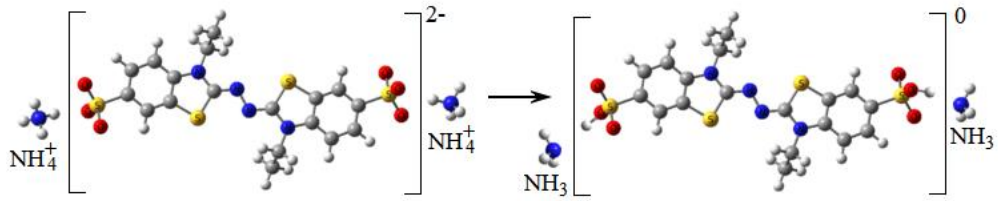
3. INTERACȚIUNEA DINTRE UNII ACIZI ALIMENTARI ȘI CATION-RADICALUL ABTS•+

În lucrări teoretice, folosind calcule DFT, s-a demonstrat că într-un mediu apos sau etanolic, acizii fenolici naturali selectați demonstrează mecanismul de transfer secvenţial de electroni cu pierdere de protoni (SPLET) al acţiunii lor antioxidante în reacțiile lor cu radicalul stabil DPPH• [12,13]. Este de remarcat faptul că datele privind detaliile posibilului mecanism de acțiune antioxidantă a compușilor fenolici care captează radicalul cationic stabil $ABTS^{\bullet+}$ sunt practic absente în sursele cunoscute din literatură. Evident, situația dată este legată în principal de diferite dificultăți experimentale care însoțesc testul $ABTS^{\bullet+}$ [14,15].

Astfel, ținând cont de toate motivele de mai sus, scopul prezentei lucrări constă în încercarea de a dezvălui cu ajutorul calculelor DFT/B3LYP mecanismul detaliat care descrie interacțiunea acizilor alimentari cu cationul radical $ABTS^{\bullet+}$ [8,9].

În primul rând, trebuie luat în considerație faptul că cation-radicalul acidului 2,2′-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonic) ($ABTS^{\bullet+}$) se formează prin reacția redox dintre sarea de diamoniu a acestui acid și persulfatul de potasiu [16,17]. De aceea, calculele noastre au fost începute cu sarea neutră de diamoniu a ABTS, care este prezentată în Figura 1(a), iar punctul final al optimizării geometriei este prezentat în Figura 1(b). Se poate observa cu ușurință că doi protoni aparținând în primul rând cationilor corespunzători NH_4^+ au trecut de la acești cationi la anionul $ABTS^{2-}$. Astfel, sistemul final este format din molecula neutră de ABTS și cele două molecule de amoniac. În plus, după oxidarea moleculei neutre de ABTS de către persulfatul de potasiu, se transformă în cation-radicalul $ABTS^{\bullet+}$. Pentru a verifica dacă protonii de mai sus intră și în structura cation-radicalului am optimizat sistemul $(NH_3)_2ABTS^{\bullet+}$. Calculele arată că acești doi protoni rămân în structura cation-radicalului $ABTS^{\bullet+}$ și nu se întorc la moleculele de NH_3.

Lungimile legăturii O-H sunt egale cu 1,04 Å pentru molecula neutră a ABTS și 1,08 Å pentru radicalul său cationic. Astfel, în toate calculele următoare am folosit structura cation-radicalului $ABTS^{\bullet+}$ prezentată în Figura 1(b) (fără cele două molecule de NH_3).



(a) ***(b)***

Fig. 1. *Formarea cation-radicalului $ABTS^{\bullet+}$: sistemul inițial $[(NH_4^+)_2ABTS^{2-}](a)$; sistemul optimizat final neutru (b).*

Ultimul orbital molecular ocupat (HOMO) al cation-radicalului $ABTS^{\bullet+}$ conține un electron neîmperecheat și este prezentat în Figura 2. Se poate observa că, în primul rând, acest orbital molecular (OM) este un de tip π și, în al doilea rând, acoperă toți atomii părții planare din $ABTS^{\bullet+}$. Astfel, orice atom aparținând sistemului plan al $ABTS^{\bullet+}$ poate interacționa cu o moleculă antioxidantă. Acest fapt complică în esență identificarea atomilor specifici ai $ABTS^{\bullet+}$ responsabili de reactivitatea sa [8].

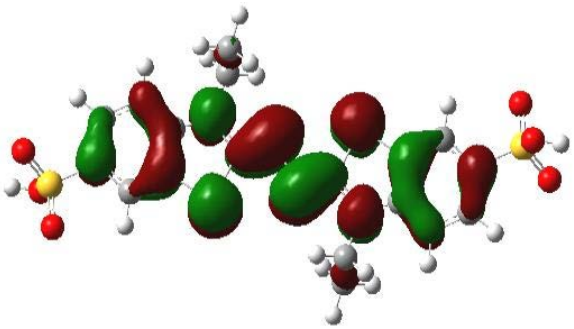
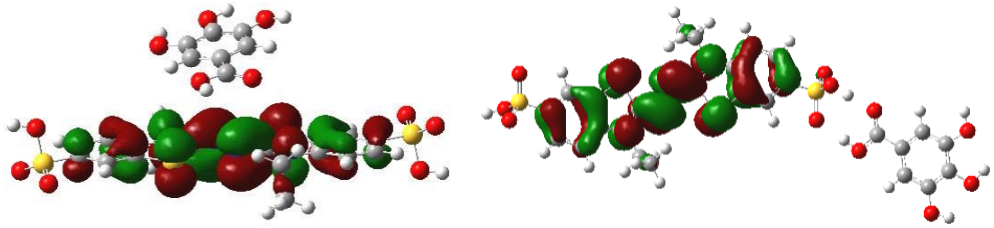


Fig. 2. *Distribuția spațială a densității electronice a electronului desperecheat în $ABTS^{\bullet+}$.*

Este clar că această definiție necesită un studiu teoretic adecvat al diferitelor tipuri de aranjare reciprocă a moleculei de $ABTS^{\bullet+}$ și a moleculei de antioxidant. Trebuie de remarcat aici că în lucrarea de față luăm în considerare ca antioxidanți acizii alimentari cunoscuți experimental precum acidul galic, cafeic, ferulic, vanilic și alți acizi care transformă $ABTS^{\bullet+}$ în derivatul său diamagnetic [8].

Deoarece rezultatele obținute pentru toți acizii de mai sus sunt similare, pentru simplitate vom lua în considerare mecanismul posibil al interacțiunii lor cu radicalul $ABTS^{\bullet+}$ folosind acidul galic (AG) ca exemplu. În Figura 3 sunt prezentate două tipuri diferite de interacțiune dintre $ABTS^{\bullet+}$ și o moleculă neutră de acid galic. Primul tip de interacțiune (Figura 3(a)) descrie cazul când molecula de acid galic este situată deasupra părții plane a $ABTS^{\bullet+}$. Interacțiunea celui de-al doilea tip (Figura 3(b)) implică una dintre grupările sulfonice ale moleculei $ABTS^{\bullet+}$.

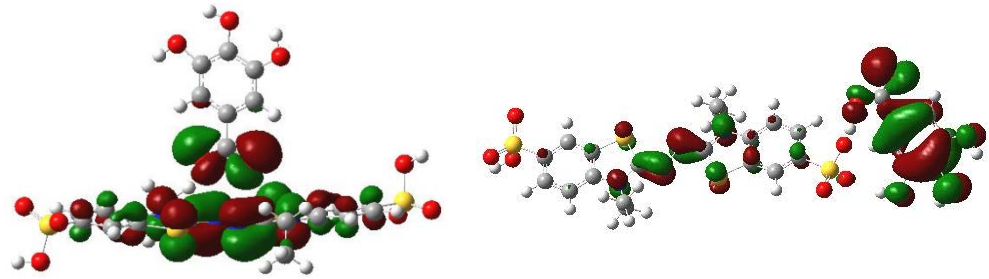


(a) ***(b)***

Fig. 3. *Distribuția densității electronice în sistemul [ABTS$^{\bullet+}$ - AG neutru] pentru două tipuri diferite de interacțiune: molecula AG este deasupra planului moleculei ABTS$^{\bullet+}$ (a) ; molecula AG este legată de o grupă sulfonică a ABTS$^{\bullet+}$ (b).*

Se observă că în ambele cazuri nu are loc un transfer al densității electronice de la molecula de acid galic la ABTS$^{\bullet+}$, iar OM corespunzător electronului neîmperecheat al ABTS$^{\bullet+}$ rămâne localizat pe atomii părții sale planare așa cum a fost în cazul radicalului liber ABTS$^{\bullet+}$ (Figura 2).

Deoarece studiul interacțiunii cation-radicalului ABTS$^{\bullet+}$ cu moleculele neutre ale acizilor alimentari nu a evidențiat apariția unei legături chimice între aceștia (nu s-au format orbitali moleculari de legătură responsabili de transferul de sarcină), am întreprins un studiu al interacţiunii ABTS$^{\bullet+}$ cu anionii acestor acizi. În Figura 4 este prezentat OM care descrie distribuția densității electronice a electronului neîmperecheat pentru sistemul ABTS$^{\bullet+}$ în prezența anionului acidului galic.



(a) ***(b)***

Fig. 4. *Distribuția densității electronice în sistemul [ABTS$^{\bullet+}$ și anionul AG] pentru două tipuri diferite de interacțiune: anionul este deasupra planului ABTS$^{\bullet+}$ (a); anionul este legat de una din grupările sulfonice ale ABTS$^{\bullet+}$ (b).*

Se poate observa că în primul caz (Figura 4(a)), când anionul acidului este situat deasupra planului moleculei de ABTS$^{\bullet+}$, există un transfer clar al densității electronice de la acest anion pe ABTS$^{\bullet+}$. Totuși, acest transfer nu este complet: o parte din densitatea electronică a electronului neîmperecheat rămâne pe ABTS$^{\bullet+}$. Calculele au arătat că sarcina reziduală pe anionul galic este egală cu -0,507 ē; în consecință, fragmentul structural al ABTS$^{\bullet+}$ are sarcina reziduală +0,507 ē.

A doua posibilitate de interacțiune a $ABTS^{\bullet+}$ cu anionul acidului galic se realizează prin formarea unei legături de hidrogen intermoleculare care leagă grupa OH a grupului SO_3H din $ABTS^{\bullet+}$ cu unul dintre atomii de oxigen ai grupei carboxil din anionul acidului galic (Figura 4(b)). Este evident că în acest caz transferul de sarcină care are loc de la anionul AG la $ABTS^{\bullet+}$ este aproape complet. În Figura 4(b) se arată că densitatea electronică de spin a sistemului [$ABTS^{\bullet+}$ - anionul AG], care înainte de interacțiune era în întregime localizată pe radicalul $ABTS^{\bullet+}$ (Figura 2), după ce interacțiunea este localizată pe fragmentul structural anionic al complexului. Sarcina reziduală a anionului galic în acest caz este -0,120 ē, în consecință, fragmentul structural $ABTS^{\bullet+}$ are o sarcină de +0,120 ē. Cu alte cuvinte, ca urmare a interacțiunii dintre cation-radicalul $ABTS^{\bullet+}$ și anionul acidului galic, se formează o moleculă ABTS neutră și un derivat radicalic al acidului galic.

Pentru sistemul prezentat în Figura 4(b), valorile densităților de spin calculate prin metoda DFT UB3LYP confirmă, de asemenea, transferul de sarcină de la anionul acidului galic la $ABTS^{\bullet+}$. Dacă în cazul radicalului liber $ABTS^{\bullet+}$ (Figura 3) valoarea totală a densității de spin pe cei patru atomi de azot și doi atomi de sulf (aparținând heterociclurilor) este 0,873, atunci pentru sistemul dat (Figura 3) valoarea totală a densității de spin pe cei șase heteroatomi menționați mai sus este de numai 0,218. În același timp, pentru acest sistem, densitatea de spin rezumată pe fragmentul său structural format din fostul anion galic este egală cu 0,782.

Aspectele orbitalilor moleculari asociate cu transferul de sarcină de la anionul galic la $ABTS^{\bullet+}$ pot fi înțelese în baza analizei OM ocupați din zona de valență activă a complexului [$ABTS^{\bullet+}$ - anionul AG]. S-a constatat că orbitalul de legătură HOMO-1 dublu ocupat al întregului complex (Figura 5), care s-a format datorită interacțiunii unui electron HOMO a anionului acidului galic cu electronul desperecheat al cation-radicalului $ABTS^{\bullet+}$ (prin atomul de oxigen al grupării sulfonice corespunzătoare a $ABTS^{\bullet+}$), asigură transferul densității electronice de la anion la radicalul $ABTS^{\bullet+}$.

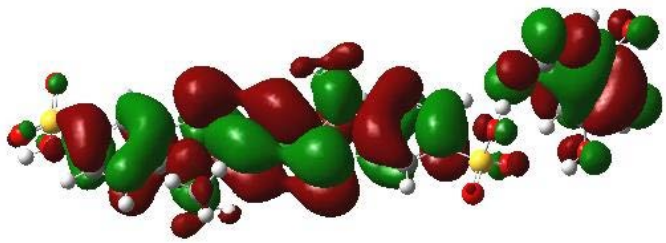


Fig. 5. *Orbitalul HOMO-1 al complexului [$ABTS^{\bullet+}$ - anionul AG] format prin transferul unui electron de la HOMO dublu ocupat al anionului galic la HOMO unic ocupat al $ABTS^{\bullet+}$.*

Aceeași natură a OM a complecșilor [$ABTS^{\bullet+}$ și anion acid], formați prin intermediul transferului de sarcină monoelectronică între orbitalii HOMO ai anionilor studiați și $ABTS^{\bullet+}$, au fost găsiți pentru toți acizii alimentari studiați. Ca și în cazul acidului galic

menționat mai sus, toate aceste complexe conțin legături de hidrogen intramoleculare între fragmentele lor anionice și una dintre grupările sulfonice ale $ABTS^{\bullet+}$. În acest sens, pare foarte importantă identificarea unei posibile corelații care ar putea avea loc între proprietățile legăturilor de hidrogen formate și valorile experimentale ale activității antioxidante a acizilor alimentari studiați în interacțiunile acestora cu $ABTS^{\bullet+}$. O astfel de corelație a fost dezvăluită folosind analiza de regresie multiplă. Tabelul 1 conține valorile experimentale ale IC_{50} [18] pentru un număr de acizi alimentari (IC_{50} reprezintă concentrațiile acizilor alimentari care duc la decolorarea cu 50% a culorii soluției standard $ABTS^{\bullet+}$) alături de cele determinate prin calculele DFT și valorile R_{O-H} ale legăturilor de hidrogen intermoleculare dn cadrul sistemelor [$ABTS^{\bullet+}$ - anion]. Aici atomul de hidrogen H aparține grupării sulfonice a $ABTS^{\bullet+}$, iar atomul de oxigen O este unul dintre atomii de oxigen ai grupei carboxil a anionului.

Tabelul 1

Valorile experimentale a IC_{50} [18] și distanțele R_{O-H} calculate pentru acizii alimentari studiați.

Acidul	***IC_{50} (mmol/mL)***	***R_{O-H} (Å)***
p-Coumaric	8,21	1,667
Galic	8,85	1,664
Ferulic	9,47	1,633
Siringic	13,97	1,595
Cafeic	18,04	1,593
Vanilic	132,10	1,589
Cinamic	342,46	1,579

Comparând valorile IC_{50} și R_{O-H} din Tabelul 1, se poate observa că există o corelație între aceste două seturi de date și anume cei mai activi acizi (para-cumaric, galic și ferulic) sunt caracterizați de cele mai mari valori ale R_{O-H}. În general, valori mai mari ale R_{O-H} corespund activității antioxidante ridicate a acizilor, adică valorilor mai mici ale IC_{50}. Deoarece anionii din sistemele [$ABTS^{\bullet+}$ - anion] sunt de fapt transformați în derivați radicalici neutri ai anionilor acizilor studiați, creșterea valorii R_{O-H} înseamnă o capacitate mai mare a sistemului [$ABTS^{\bullet+}$ - anion] să se descompună. Această descompunere duce la formarea moleculei diamagnetice incolore de ABTS și a radicalului corespunzător nou format din anionul în cauză. Ulterior, acești radicali, ale căror sarcini sunt practic zero, se pot dimeriza ușor.

De asemenea, trebuie remarcat faptul că valoarea R_{O-H} descrie nu doar tăria legăturii de hidrogen, ci și distanța spațială dintre cele două părți ale complecșilor cu transfer de sarcină studiate, și anume, între radicalul $ABTS^{\bullet+}$ și fragmentele structurale corespunzătoare ale anionilor acizilor alimentari. Evident, valorile distanțelor spațiale indicate în acești complecși pot depinde de redistribuirea densității electronice ce apare după transferul de sarcină de la anionii studiați la radicalul $ABTS^{\bullet+}$. Astfel, s-a sugerat că valorile IC_{50} se pot

corela și cu sarcinile reziduale de pe fragmentele structurale ale acestor complecși (care anterior aparțineau anionilor corespunzători), precum și cu valorile densității electronice transferate. Aceste valori, calculate prin metoda DFT, ale sarcinilor date sunt prezentate în a treia coloană a Tabelului 2. Se poate observa că nu există o corelație între aceste valori și valorile IC_{50} corespunzătoare [8].

Tabelul 2

Sarcini reziduale pe fragmentele anionilor și transferuri de sarcină de la anionii acizilor alimentari studiați la $ABTS^{\bullet+}$ în faza gazoasă și în etanol

Acidul	***IC_{50} (mmol/mL)***	***Sarcini reziduale* / T*ransferul de sarcină* (ē)**	
		în faza gazoasă	***în etanol***
p-Coumaric	8,21	0,020 / 0,980	0,047 / 1,047
Galic	8,85	0,023 / 0,977	0,038 / 1,038
Ferulic	9,47	0,022 / 0,978	-0,073 / 0,927
Siringic	13,97	0,017 / 0,983	-0,078 / 0,922
Cafeic	18,04	0,021 / 0,979	-0,103 / 0,897
Vanilic	132,10	0,020 / 0,980	-0,113 / 0,887
Cinamic	342,46	0,017 / 0,983	-0,128 / 0,872

Cu toate acestea, deoarece distribuția sarcinii în complecșii studiați poate fi influențată și de solvent [13], toate calculele DFT au fost efectuate din nou ținând cont de solventul utilizat: etanol [18]. Valorile recalculate în acest fel ale sarcinilor reziduale și transferurilor de sarcină corespunzătoare de la anioni la $ABTS^{\bullet+}$ sunt date în a patra coloană a Tabelului 2. Se observă că acum există o corelație clară între acești parametri electronici calculați și valorile IC_{50}. În același timp, nu a fost găsită nicio corelație între valorile IC50 și parametrii energetici care descriu formarea acestor complecși cu transfer de sarcină din părțile lor constitutive.

Astfel, în baza calculelor computaționale DFT de mai sus, se poate concluziona că mecanismul de interacțiune a acizilor alimentari studiați cu $ABTS^{\bullet+}$ poate fi numit „cvasi-SPLET”. Prefixul „cvasi” este folosit aici, deoarece transferul primar de protoni are loc de la molecule neutre ale acestor acizi la molecule de solvent (etanol și apă [18]). În continuare, anionii nou formați ai acizilor donează electronii săi radicalilor $ABTS^{\bullet+}$. Anterior, [19], o situație similară a fost găsită și pentru reacția acidului dihidroxifumaric cu radicalul stabil $DPPH^{\bullet}$. Rezultatele acestei lucrări sunt în acord cu datele lucrărilor teoretice anterioare dedicate studiului activității antioxidante a tiaflavanelor pe baza reacției lor cu cation-radicalul $ABTS^{\bullet+}$ [20]. Conform datelor publicate anterior, calculele DFT B3LYP efectuate în medii polare indică faptul că mecanismul SPLET este mai preferabil pentru reacția dată. Mai mult, pentru radicalii tiaflavan formați în timpul acestei reacții, distribuția densității atomice de spin (și, în consecință, a sarcinilor atomice) se

modifică semnificativ atunci când se trece de la calculele în faza gazoasă la calculele care țin cont de solvenți (apă sau benzen). Rezultatele acestei lucrări [20] sunt, de asemenea, în concordanță cu datele prezentate în Tabelul 2 al prezentului studiu.

În baza rezultatelor expuse se pot trage următoarele concluzii:

1) Interacțiunea moleculelor neutre ale acizilor alimentari studiați cu cation-radicalul $ABTS^{\bullet+}$ nu duce la transfer de sarcină de la aceste molecule la $ABTS^{\bullet+}$. Totuși, în cazul în care anionii acestor acizi interacționează cu una dintre cele două grupări sulfonice ale $ABTS^{\bullet+}$ (formând legăturile de hidrogen corespunzătoare), există practic un transfer aproape complet al sarcinii electronice de la acești anioni la $ABTS^{\bullet+}$.

2) Pe baza anumitor parametri geometrici ai legăturilor de hidrogen (lungimea legăturii O-H) s-a relevat corelația clară între aceste lungimi și valorile experimentale ale activității antioxidante a acizilor alimentari studiați.

3) Calculele DFT, luând în considerare solventul (etanol), au evidențiat o a doua corelație clară între activitatea antioxidantă studiată și sarcinile reziduale însumate pe fragmentele structurale rezultate din anionii acizilor alimentari studiați după formarea complecşilor cu transfer de sarcină cu $ABTS^{\bullet+}$, precum şi cu valorile densității electronice transferate. Corelațiile găsite pot servi drept instrumente de evaluare a activității antioxidante (în testul $ABTS^{\bullet+}$) a noilor acizi alimentari care diferă de cei studiați.

4) S-a dovedit că anume transferul unui electron de la HOMO al anionilor acizilor alimentari studiati la HOMO $ABTS^{\bullet+}$ (însoțit de formarea orbitalilor moleculari HOMO-1 dublu ocupați ai complecșilor) este responsabil de formarea complecșilor între anionii indicaţi şi $ABTS^{\bullet+}$.

3.1. ACȚIUNEA DE CAPTARE A RADICALILOR LIBERI A UNOR N-ALCANI CU CATENĂ SCURTĂ

Un alt exemplu de stabilire a dependenței QSAR a activității antioxidante folosind modele cuanto-chimice adecvate poate servi lucrarea [21], care este dedicată dezvăluirii naturii OM care determină ambele mărimi: tensiunea superficială **σ** a n-alcanilor cu catenă scurtă în punctele lor normale de fierbere și viteza reacției lor cu radicalii hidroxil în faza gazoasă (în atmosferă) la 298 °K. În această lucrare s-a luat în considerare faptul că multe proprietăți fizico-chimice ale compușilor chimici sunt definite de caracteristicile anumitor orbitali moleculari ocupați specifici (OMS). Spre exemplu, acești OMS pot determina astfel de mărimi fizice ale compușilor chimici lichizi precum tensiunea superficială [22,23], solubilitatea în apă [24], etc. Este important de remarcat aici, că OMS ocupate menționate mai sus nu sunt neapărat cele mai înalte OM ocupate (HOMO) ale compușilor studiați. Deci, în aceste lucrări s-a arătat că OM ocupați care sunt responsabili de proprietățile fizico-chimice studiate pot fi HOMO-1, HOMO-2, etc. S-a arătat în [21] că atomii de hidrogen ai n-alcanilor cu catenă scurtă intră în componența OMS cu valori mari

ale coeficienților orbitalilor atomici (OA) de obicei cu același semn „+” sau „-” și anume aceste OMS contribuie esențial la atracția dispersată existentă între moleculele acestor n-alcani. Mai mult, pe baza conceptului OMS de mai sus de și folosind valorile numerice ale energiilor lor orbitale E_{orb} a fost posibilă descrierea cantitativă a tensiunii superficiale a n-alcanilor cu lanț scurt în punctele lor normale de fierbere [9, 21] .

Forma spațială a acestor OMS pentru unii n-alcani cu lanț scurt este prezentată în Figura 6. Este ușor de observat că pentru oricare dintre n-alcanii investigați, orbitalii atomici 1*s* ai tuturor atomilor de hidrogen ce intră în LCAO al OMS sale au într-adevăr același semn.

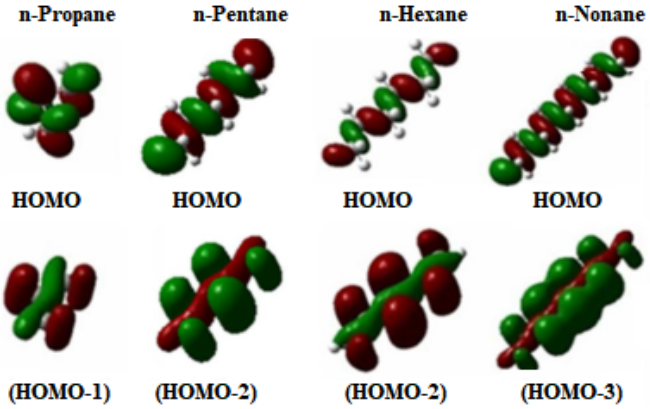


Fig. 6. *Reprezentarea HOMO (rândul superior) și a OMS (rândul inferior) pentru unii dintre n-alcanii studiați*

Lucrarea [21] tratează stabilirea relației QSAR antiradicalice pe baza studiului DFT al constantelor de viteză ***K*** ale reacției n-alcanilor cu catenă scurtă considerați mai sus cu radicalii hidroxil în faza gazoasă la temperatura T= (297 ±2) °K. Trebuie remarcat aici că, întrucât n-alcanii studiați sunt capabili să transforme radicalii hidroxil în molecule de apă, aceștia pot fi considerați antioxidanți; iar constantele de viteză menționate mai sus pot servi ca măsură a activității lor antioxidante. Ecuația reacțiilor lor (1) cu radicalii hidroxil are următoarea formă comună:

$$R_1–CH_2–R_2 + HO\bullet = R_1–C\bullet H–R_2 + H_2O \qquad (1)$$

Aici R_1 și R_2 sunt substituenți alchil liniari sau un atom de hidrogen împreună cu un substituent metil în cazul etanului. Pentru a găsi dependența QSAR dorită, am folosit un model fizico-chimic care a inclus următoarele prevederi teoretice. În primul rând, am considerat că constantele de viteză K a reacției studiate pot fi descrise prin intermediul ecuației Eyring din teoria stării de tranziție (vezi [25]). Apoi, folosind ipoteza că modificările de entropie și de volum care însoțesc reacțiile (1) nu depind de radicalii R_1 și R_2, s-a putut scrie ecuația pentru k în următoarea formă logaritmică:

$$\log K = C + D\Delta E, \qquad (2)$$

unde C și D sunt niște coeficienți constanți pentru fiecare dintre n-alcanii studiați, ΔE este energia de activare care însoțește fiecare dintre reacțiile (1) și depinde de natura n-alcanului studiat. Mai mult, deoarece calculele noastre DFT au arătat că valorile absolute ale sarcinilor pe atomii de hidrogen ai n-alcanilor sunt aproape de zero, atunci reacțiile (1) aparțin tipului de reacții controlate de orbitali. Folosind pentru estimarea lui ΔE expresia dată de Klopman în lucrarea sa [26], Ecuația (2) poate fi prezentată (vezi [21]) în următoarea formă finală:

$$\log_{10}K = C + Z/(E_i - E_{orb}). \quad (3)$$

Aici E_i este energia OM al radicalului hidroxil pe care se află electronul său desperecheat, E_{orb} este energia OMS pentru fiecare alcan investigat, mărimeaea Z este constantă pentru toți n-alcanii studiați [21] .

Analiza regresiei multiple permite determinarea parametrilor din Ecuația (3). Valorile numerice corespunzătoare ale lui C, Z și E_i sunt egale respectiv cu 8,1254 kJ/mol, 496,25 kJ/mol și 1003,13 kJ/mol [21]. Valorile lui $-\log_{10}K$ calculate prin intermediul Ecuației (3) și folosind valorile de mai sus ale lui C, Z și E_i sunt prezentate în ultima coloană a Tabelului 3.

Tabelul 3

Valorile $-\log_{10}K$ calculate din Ecuația (3).

	Alcanul	***$K_{exp.} \times 10^{12}$ (cm^3/mol·s)***	***E_{orb} (kJ/mol)***	***$-\log_{10}K_{exp}$***	***$-\log_{10}K_{calc}$***
1	Etan	0,222	893,58	12,65	12,66
2	Propan	1,12	873,56	11,95	11,95
3	Butan	2,10	863,34	11,68	11,68
4	Pentan	5,30	845,16	11,28	11,27
5	Hexan	5,91	841,27	11,22	11,19
6	Heptan	7,26	837,02	11,14	11,11
7	Octan	8,24	835,47	11,08	11,09
8	Nonan	9,36	833,73	11,03	11,05
9	Decan	9,90	833,00	11,00	11,04

Ecuația (3) reprezintă dependența QSAR dorită, care descrie activitatea antioxidantă a n-alcanilor cu catenă scurtă în reacția lor cu radicalii hidroxil. Mai jos, în Figura 7, este prezentată formarea OM de legătură a trei centre C-H-O între OMS al n-pentanului și electronul desperecheat al radicalului hidroxil.

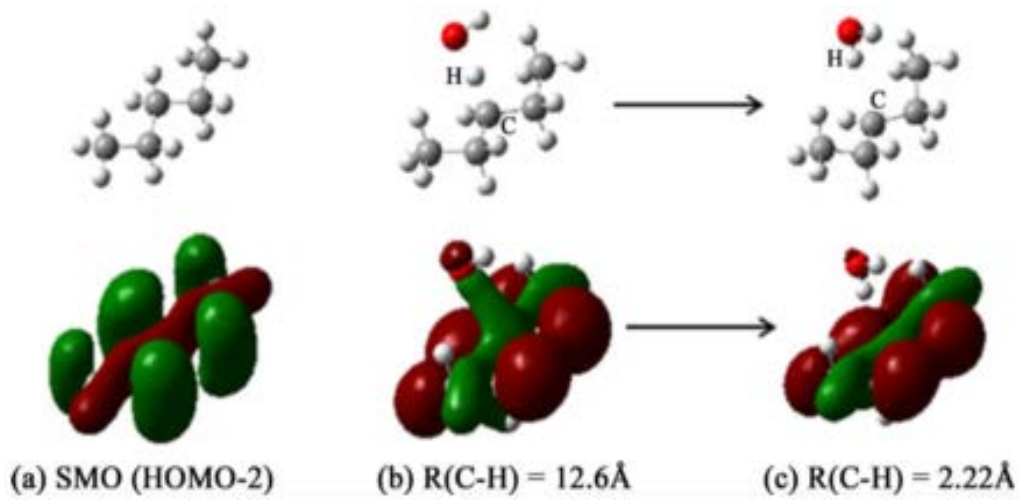


Fig. 7. *Formarea OM de legătură a trei centre C-H-O între OMS al n-pentanului și electronul desperecheat al radicalului hidroxil.*

Astfel, orbitalii moleculari specifici (OMS) ocupați ai n-alcanilor cu lanț scurt studiați joacă un rol decisiv în determinarea diferitelor proprietăți ale acestora, cum ar fi tensiunea superficială σ în apropierea punctelor lor normale de fierbere și constantele lor de viteză de reacție k cu radicalii hidroxil la (297 ± 2) °K.

Mai mult, conceptul OMS poate fi folosit cu succes pentru stabilirea relației QSAR ce descrie activitatea antioxidantă a n-alcanilor cu catenă scurtă în reacțiile lor cu alți radicali decât radicalul hidroxil. Astfel, QSAR a fost stabilit între constantele de viteză k ale reacției n-alcanilor C3-C9 cu lanț scurt cu radicalul NO_3• din atmosfera Pământului [27]. Aici este de remarcat faptul că, radicalul azotat NO_3• este unul dintre principalii oxidanți nocturni din atmosferă, reacțiile dintre NO_3• și hidrocarburi influențează esențial calitatea aerului și clima. Cu toate acestea, în multe cazuri există o înțelegere incompletă a mecanismelor reacțiilor dintre NO_3• și substanțele organice volatile. Analiza datelor DFT B3LYP a arătat că următoarea ecuație este valabilă pentru descrierea adecvată a mărimii $-\log_{10}K$:

$$-\log_{10}K = A + B/(E_{NO3\cdot} - E_{orb}). \quad (4)$$

Ecuația (4) este similară cu Ecuația (3), cu toate acestea, valorile numerice ale constantelor A, B și $E_{NO3\cdot}$ egale cu 17,5404 kJ/mol, 50,9904 kJ/mol și, respectiv cu 807,38 kJ/mol diferă de constantele Ecuației (3). Ecuația (4) arată că OMS ocupați ai n-alcanilor studiați cu aceleași energii E_{orb} joacă rolul predominant în reacțiile lor cu radicalul NO_3•. Tabelul 4 demonstrează calculul mărimilor $-\log_{10}K$ ale n-alcanilor dați din Ecuația (4). Valorile experimentale ale $-\log_{10}K$ au fost preluate din [28].

Tabelul 4

Valorile -log$_{10}$K calculate din Ecuația (4).

	Alcanul	***E_{orb} (kJ/mol)***	***-log$_{10}K_{calc}$***	***-log$_{10}K_{exp}$***
1	Propane	873,56	16,77	16,77
2	n-Butane	863,4	16,54	16,63
3	n-Pentane	845,16	16,06	16,19
4	n-Hexane	841,27	15,96	16,04
5	n-Heptane	837,02	15,82	15,82
6	n-Octane	835,47	15,72	15,73
7	n-Nonan	833,73	15,64	16,61

Figura 8 de mai jos demonstrează formarea OM de legătură cu trei centre C-H-O între n-pentan și radicalul NO_3•.

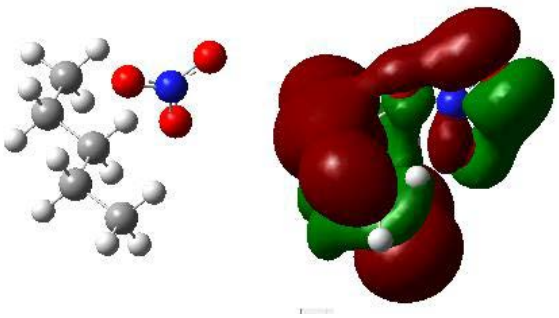


Fig. 8. *Formarea OM de legătură cu trei centre C-H-O între n-pentan și radicalul NO3•.*

Altă lucrare [29] legată de conceptul de OMS considerat mai sus este dedicată studiului constantelor de viteză K ale reacției de nitrare electrofilă între unii n-alcani cu catenă scurtă și cationul de nitroniu NO_2^+. Reacția dată are loc în soluția de acizi azotic și sulfuric concentrați la 293°K. După cum s-a arătat în [29] aceieași OMS ale n-alcanilor care sunt responsabili pentru extracția atomilor de hidrogen în cazul reacțiilor n-alcanilor cu radicalii hidroxil [21] şi radicalii NO_3• [27], sunt, de asemenea, responsabili de transferul anionului hidrură în reacția n-alcanilor cu cationii de nitroniu. Transferul anionului de hidrură H^- corespunzător, ai cărui electroni părăsesc aceleași OMS ale n-alcanilor studiați, are loc prin două legături cu trei centre: NO_2^+-H-C, care sunt prezentate în Figura 9 pentru cazul n-pentanului (n-C_5H_{12}).

Ecuația, găsită în [29] și care descrie constantele de viteză K, are următoarea formă numerică:

$$-\log_{10}K = 5{,}5360 + 664{,}59 * (702{,}88 + E_{orb})^{-1}. \quad (5)$$

În Ecuația (5) E_{orb} sunt energiile DFT (în kJ/mol) ale OMS considerate mai sus și care pot fi luate din [21]; valoarea numerică 702,88 kJ/mol este energia calculată prin metoda DFT a OM virtual al NO_2^+ prezentat în Figura 9. La rândul lor, coeficienții numerici 5,5360 și 664,59 au fost definiți prin intermediul analizei de regresie multiplă [29].

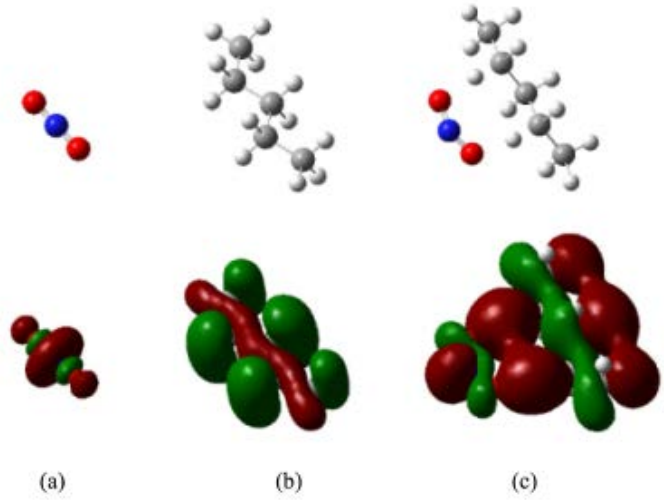


Fig. 9. *Interacțiunea OM neocupat al NO_2^+ (a) cu OMS ocupat al n-C_5H_{12} (b) formând OM de legătură a complexului [n-C_5H_{12} − NO_2^+] (c)*

Tabelul 5 conține valorile experimentale ale K și $-\log_{10}K$ [30], valorile $-\log_{10}K$ calculate prin intermediul Ecuației (5) și valorile E_{orb} ale n-alcanilor studiați calculate mai devreme și preluate din [21].

Tabelul 5.

The calculation of -$\log_{10}K$ by means of Eq. (6). The data necessary to obtain Equation (6) and the subsequent calculation of -$\log_{10}K$

	Alkane	***K_{exp} (kJ/mol*s)***	***E_{orb} (kJ/mol)***	***-$\log_{10}K$***	
				Exp.	***Calc.***
1	Propan	0,0196	873,56	1,71	1,64
2	n-Butan	0,052	863,34	1,28	1,39
3	n-Pentan	0,12	845,16	0,92	0,87
4	n-Hexan	0,18	841,27	0,74	0,73
5	n-Heptan	0,23	837,02	0,64	0,58
6	n-Octan	0,35	835,47	0,45	0,52

Astfel, în baza tuturor rezultatelor teoretice luate în considerare, se poate concluziona că pentru n-alcanii cu catenă scurtă, orbitalii moleculari specifici ocupați (OMS) sunt responsabili pentru diferitele tipuri de activități antioxidante ale acestora.

4. ACȚIUNEA ANTIOXIDANTĂ SINERGICĂ A DIFERITELOR PERECHI DE COMPUȘI CHIMICI CU CATION-RADICALUL STABIL $ABTS^{+\cdot}$

Identificarea mecanismelor interacțiunii sinergice între diferite perechi de antioxidanți este dificilă atât din cauza complexității sistemelor antioxidante în sine, cât și de prezența diferitelor aspecte asociate cu apariția unui număr de reacții simultane și combinate în fază lichidă (vezi [31,32] şi referinţele de aici). În acest sens, practic nu există date care să ne permită să identificăm principalele etape care descriu efectele sinergice în sistemele multicomponente. Prin urmare, studiile teoretice a detaliilor particulare ale redistribuirii densității electronilor între reactanții reacțiilor antiradicalice studiate sunt de o valoare deosebită. Spre exemplu, astfel de investigații teoretice au fost efectuate pentru determinarea acțiunii antioxidante a diferiților acizi organici asupra radicalilor liberi DPPH• [33] și $ABTS^{+\bullet}$ [34].)

4.1. SINERGISMUL PERECHII „ACID FENOLIC ȘI GLUTATION” ÎN REACȚIE CU $ABTS^{+\cdot}$

În primul rând, trebuie remarcat faptul că interacțiunea diferitelor amestecuri binare de tip ”glutation + acid fenolic” în reacția lor comună cu cation-radicalul $ABTS^{+\bullet}$ a fost studiată experimental în 2020 [35]. S-a demonstrat că numai amestecul binar de acid cafeic și glutation, care, de asemenea, este cunoscut ca un antioxidant natural puternic, demonstrează un efect sinergic semnificativ în reacția cu $ABTS^{+\bullet}$. Astfel, scopul studiului nostru constă în încercarea de a explica teoretic fenomenul experimental de mai sus.

Structura formei reduse și active a glutationului, denumită de obicei GSH, este prezentată în Figura 10 și arată că glutationul (gamma-L-glutamil-L-cisteinil-glicină) este tripeptida sintetizată din acid glutamic, cisteină și glicină.

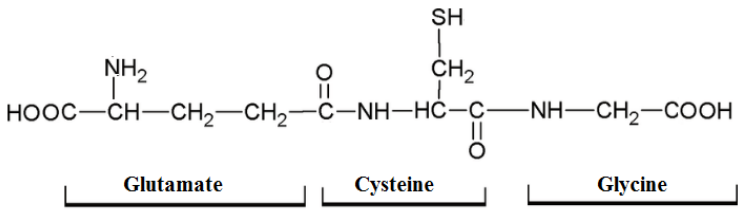
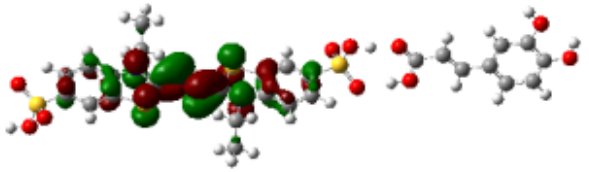


Fig. 10*. Formula structurală a formei reduse (GSH) a glutationului.*

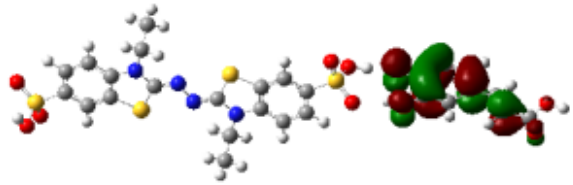
Calculele cuanto-chimice efectuate (prin metoda DFT/B3LYP folosind setul 6-31G(d)) au arătat că cea mai stabilă formă anionică a acidului cafeic (AC) din etanol apare prin eliminarea protonilor grupei para-hidroxil a acidului (4-OH). Principalele rezultate ale

studiului DFT al mecanismului efectului antioxidant sinergetic dintre glutation și acidul cafeic în reacția lor comună cu radicalul $ABTS^{+\bullet}$ sunt prezentate în figurile de mai jos.

Figura 11 demonstrează distribuția densității electronice a electronilor desperecheați în cei două sisteme complexe ale acidului cafeic și anionul său cu cation-radicalul $ABTS^{+\bullet}$.



[$ABTS^{+\bullet}$ & caffeic acid]

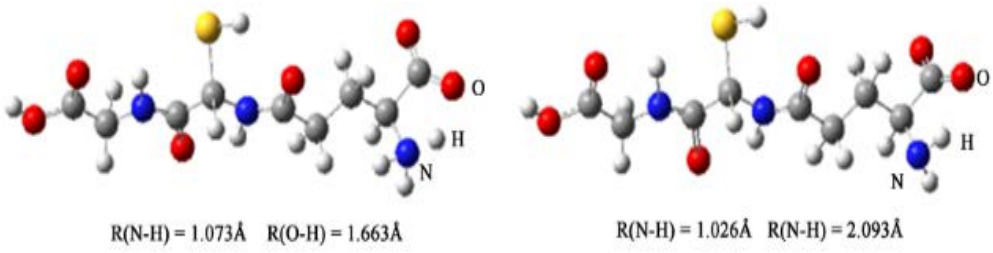


[$ABTS^{+\bullet}$ & caffeic acid anion]

Fig. 11. *Distribuțiile densității de spin în complecșii [$ABTS^{+\bullet}$ – AC neutru] (în partea de sus) și [$ABTS^{+\bullet}$ – anionul AC] (în partea de jos).*

Primul complex [$ABTS^{+\bullet}$ și acidul cafeic] din partea de sus a Figurii 11 se formează datorită interacțiunii dintre o grupă sulfonică a $ABTS^{+\bullet}$ și gruparea carboxil a unei molecule neutre de acid cafeic; cel de-al doilea complex [$ABTS^{+\bullet}$ și anionul acidului cafeic], este generat de interacțiunea $ABTS^{+\bullet}$ cu cel mai stabil anion al acidului cafeic apărut prin deprotonarea grupării para-hidroxil a acestui acid. Se poate observa că cation-radicalul $ABTS^{+\bullet}$ este transformat în derivatul său diamagnetic doar în al doilea caz datorită transferului densității electronice de la anion la $ABTS^{+\bullet}$. Cu toate acestea, trebuie menționat că în mediul etanolic, ca și în cel apos, este disociată doar o parte nesemnificativă de molecule de acid cafeic. Astfel, cea mai mare parte a cationi-radicalilor $ABTS^{+\bullet}$ reacţionează cu moleculele nedisociate de acid cafeic şi, prin urmare, rămân neschimbați, adică paramagnetici (vezi partea de sus a Figurii 11).

Figura 12 prezintă structurile geometrice optimizate DFT ale glutationului și anionului său: a) molecula neutră de glutation există în forma zwitter-ionică ce conține grupele $–NH_3^+$ și $–COO^–$; b) în structura anionică a glutationului, grupa $–NH_3^+$ este transformată în grupa amino $–NH_2$ corespunzătoare, ce formează legătura de hidrogen intramoleculară cu grupa sa carboxil $–COO^–$.



(a) ***(b)***

Fig. 12. *Structurile geometriei optimizate ale moleculei de glutation neutre (a) şi anionul său (b).*

Calcule DFT ulterioare arată că anionul glutation poate interacționa cu complexul [$ABTS^{+\bullet}$ – AC] generând noul complex [$ABTS^{+\bullet}$ – AC – anionul de glutation] a cărui distribuție electronică este prezentată în Figura 13.

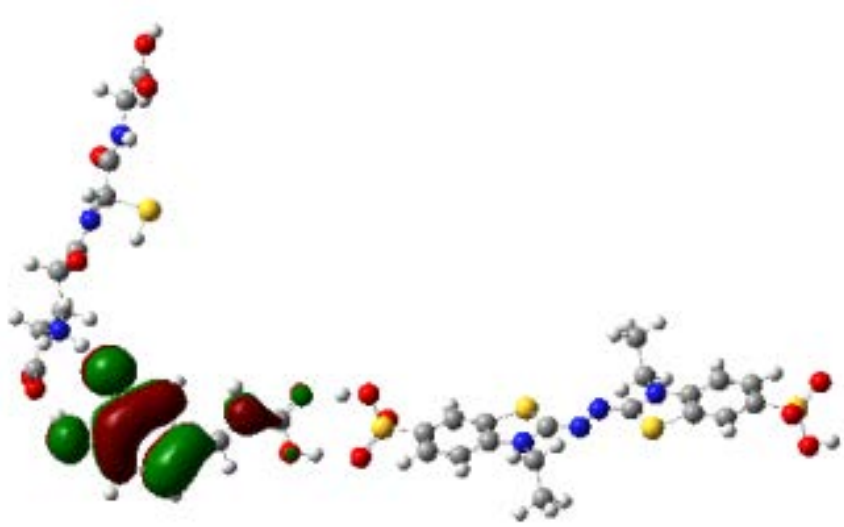


Fig. 13. *Distribuția densității electronului desperecheat în complexul comun [*$ABTS^{+\bullet}$ *– AC – anion glutation].*

Astfel, toate rezultatele de mai sus fac posibilă înțelegerea influenței glutationului asupra complexului inactiv [$ABTS^{+\bullet}$ – AC].

La rândul său, acidul cafeic îmbunătățește activitatea antioxidantă a glutationului care interacționează cu $ABTS^{+\bullet}$. Deci, Figura 14 arată că interacțiunea unei molecule neutre de glutation cu cation-radicalul $ABTS^{+\bullet}$ nu duce la nici un transfer de densitate electronică de la glutation la $ABTS^{+\bullet}$ și nu-l transformă pe acesta din urmă în derivatul său diamagnetic.

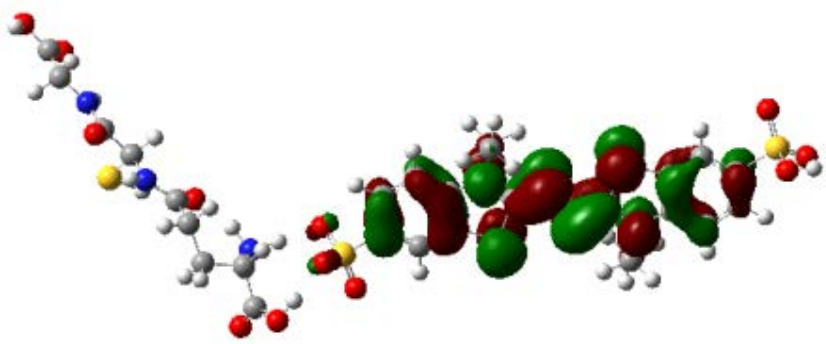


Fig. 14. *Distribuția densității electronice în complexul [ABTS$^{+\bullet}$ – glutation].*

Reeșind din calculele DFT, moleula neutră de acid cafeic este capabilă să facă relocarea densității electronice în complexul [ABTS$^{+\bullet}$ – anionul de glutation], formând complexul comun [ABTS$^{+\bullet}$ – anionul glutation – AC] (Figura 15).

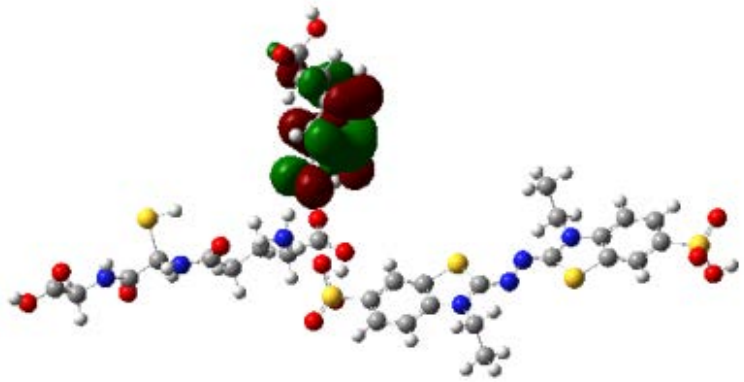


Fig. 15. *Localizarea densității electronice în complexul comun [ABTS$^{+\bullet}$ – anionul glutation – AC].*

Practic același complex se formează în cazul în care anionul acidului cafeic reacționează cu complexul [ABTS$^{+\bullet}$ – glutation] formând complexul [ABTS$^{+\bullet}$ – glutation – anionul AC], a cărui structură coincide cu cea prezentată în Figura 15. Astfel, rezultatele calculelor DFT efectuate arată că acidul cafeic, atât în forma sa neutră cât și în cea anionică, îmbunătățește activitatea antioxidantă a glutationului, transformând cation-radicalul ABTS$^{+\bullet}$ prin complexele [ABTS$^{+\bullet}$ – glutation] și [ABTS$^{+\bullet}$ – anionul glutation] în derivatul său diamagnetic. Aceste rezultate teoretice sunt în deplin acord cu datele experimentale prezentate în lucrarea [35].

Astfel, studiile noastre teoretice demonstrează că în reacția comună a acidului cafeic și glutationului cu cation-radicalul ABTS$^{+\bullet}$ are loc intensificarea reciprocă a activităților antiradicalice a ambilor antioxidanti, adică între ele are loc un efect sinergic. Acest efect se realizează numai datorită prezenței grupărilor hidroxil 3-OH și 4-OH în structura acidului

cafeic și formării anionului acidului cafeic datorită deprotonării grupării para-hidroxil (4-OH). Prezentul studiu oferă o perspectivă asupra altor acizi fenolici dietetici, a căror structură nu conține astfel de grupări hidroxil, nu prezintă un efect sinergic cu glutationul.

4.2. SINERGISMUL PERECHII „ACIZI FENOLICI ȘI FLAVONOIDE" ÎN REACȚIE CU ABTS$^{+\cdot}$

Alături de acizii fenolici, flavonoidele sunt antioxidanți naturali puternici, care se găsesc în multe produse vegetale sau extracte obținute din acestea. Foarte des, atunci când sunt prezente împreună, acizii fenolici și flavonoidele demonstrează un efect sinergic antioxidant semnificativ în cadrul reacțiilor lor comune cu anumiți radicali liberi [32].

Pentru a studia principalele etape ale mecanismului molecular al efectului sinergic al acizilor fenolici alimentari și al flavonoidelor, s-a întreprins un studiu cuanto-chimic folosind metoda DFT/B3LYP a reacțiilor cu cation-radicalul liber ABTS$^{+\bullet}$ al următoarelor perechii de „acid fenolic + flavonoidă": „acid protocatecuic + quercetină" și „acid gentisic + epicatechină". Principalele rezultate ale studiului DFT/B3LYP asupra posibilității unui efect sinergic în timpul reacției comune a acidului gentisic (AG) și epicatechinei (Ec) cu ABTS$^{+\bullet}$ sunt prezentate în Figurile 16-19 de mai jos.

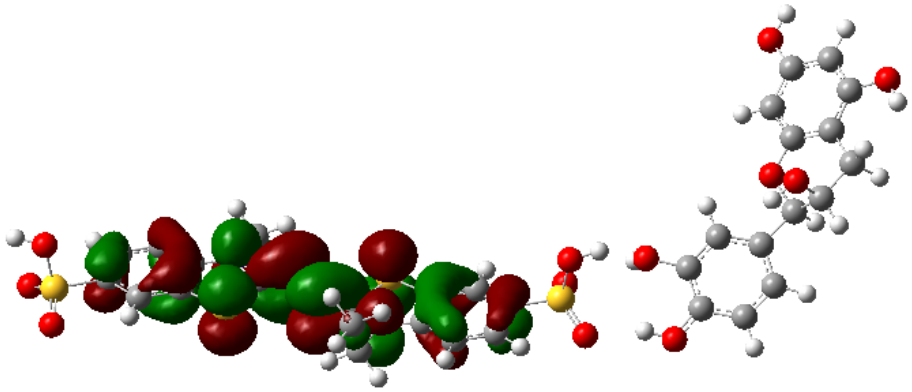


Fig. 16. *Distribuția densității electronice a electronului desperecheat în complexul [ABTS$^{+\bullet}$ - Ec neutră].*

Figura 16 arată că în timpul formării unui complex comun al cation-radicalului ABTS$^{+\cdot}$ cu o moleculă neutră a epicatechinei (flavonoidă), densitatea electronică a electronului desperecheat al cation-radicalului ABTS$^{+\bullet}$ rămâne încă pe fragmentul său structural. Adică, nu există nicio „stingere" a radicalului liber studiat. Cu toate acestea, la interacțiunea ulterioară a complexului prezentat în Figura 16 cu anionul acidului gentisic (vezi Figura 17), densitatea electronică a electronului desperecheat este absentă pe fragmentul structural al cation-radicalului și este complet concentrată pe fragmentul structural al anionul acidului gentisic. Astfel, acidul gentisic (sub forma sa anionică) sporește proprietățile antioxidante ale moleculelor neutre de epicatechină.

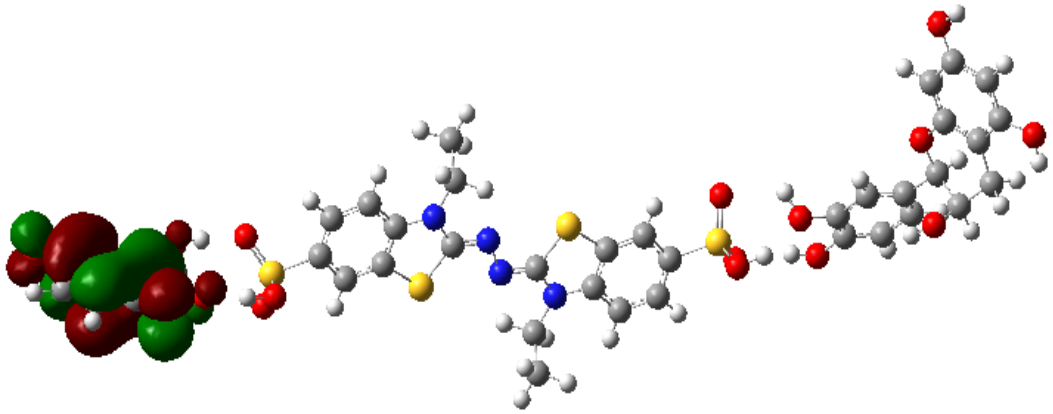


Fig. 17. *Distribuția densității electronice a electronului desperecheat în complexul [ABTS$^{+\bullet}$ - Ec neutră - anionul AG].*

Mai mult, Figura 18, de mai jos, demonstrează că atunci când o moleculă neutră de acid gentisic interacționează cu cation-radicalul ABTS$^{+\bullet}$, densitatea electronică a electronului desperecheat este redistribuită în complexul rezultat; deci, nu există nici un efect de „stingere” completă a radicalului liber ABTS$^{+\bullet}$.

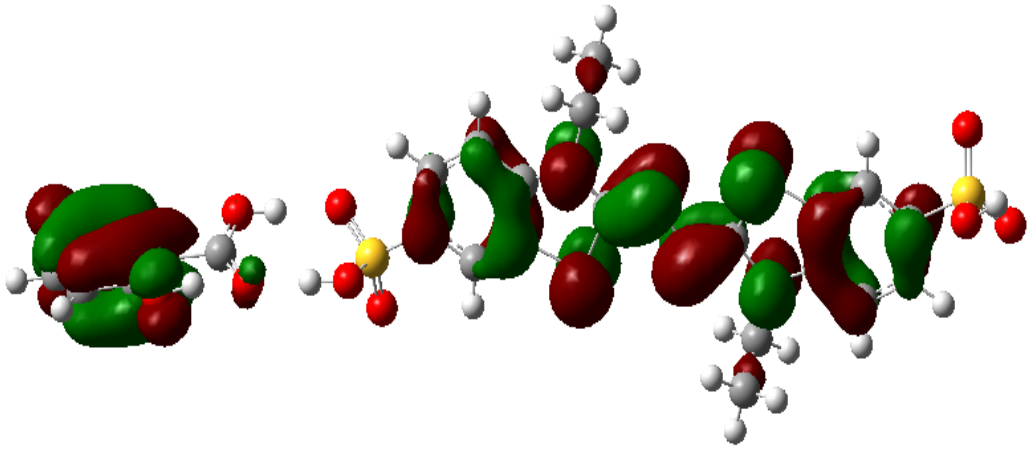


Fig. 18. *Distribuția densității electronice a electronului desperecheat în complexul [ABTS$^{+\bullet}$ - AG neutru].*

Cu toate acestea, dacă complexul descris în Figura 18 interacționează cu anionul de epicatechină (vezi Figura 19), densitatea electronică a electronului desperecheat este complet concentrată pe fragmentul structural de epicatechină (Ec). Adică, epicatechina sub forma anionului său sporește proprietățile antioxidante ale moleculelor neutre de acid gentisic.

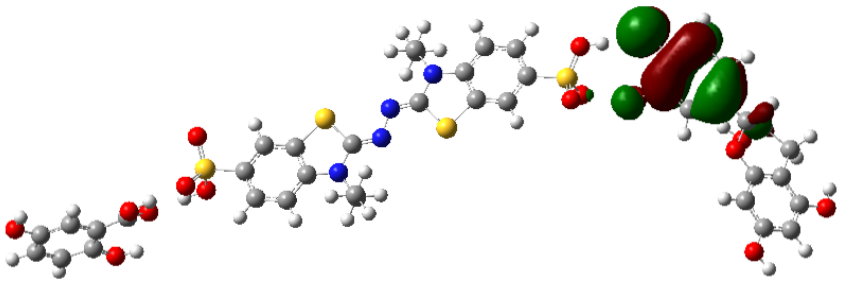


Fig. 19. *Distribuția densității electronice a electronului desperecheat în complexul [ABTS$^{+\bullet}$ - AG neutru - anionul Ec].*

Astfel, rezumând rezultatele prezentate mai sus, putem concluziona că atunci când acidul gentisic și epicatechina reacționează împreună cu cation-radicalul liber ABTS$^{+\bullet}$, va avea loc efectul sinergic antioxidant general al acestora.

CONCLUZII

Analizând tot materialul prezentat mai sus, putem trage următoarele concluzii principale.

1. Contribuția efectului solventului în calculele cuanto-chimice joacă un rol decisiv în stabilirea relațiilor dorite între structura electronică și activitatea antioxidantă în seria de compuși studiați.

2. Pentru acizii organici studiați, așa-numitul mecanism SPLET al acțiunii lor antioxidante sa dovedit a fi cel mai preferat.

3. Parametrii structurii electronice a antioxidanților calculați prin metoda metoda DFT B3LYP pot fi utilizați pentru a stabili cu succes SAR sau QSAR în diferite serii de substanțe antioxidante.

4. Aplicarea ulterioară a metodei analizei regresiei multiple la matrice de date complete, incluzând atât date experimentale privind activitatea antioxidantă a compuşilor studiaţi, cât şi parametrii electronici moleculari ai acestora (consideraţi fie direct, fie sub formă de descriptori moleculari derivaţi), permite pentru a stabili corelaţii care descriu cantitativ activitatea antioxidantă studiată.

5. Ecuațiile de corelație astfel obținute, în ciuda semnificației lor statistice destul de ridicate, nu ne permit să tragem nicio concluzie cu privire la mecanismele moleculare ale acțiunii antioxidante a compușilor studiați.

6. Numai relațiile SAR sau QSAR stabilite pe baza unor modele fizico-chimice preliminare care descriu posibile interacțiuni controlate de sarcină sau orbitală ale moleculelor antioxidante cu oxidanții studiați fac posibilă înțelegerea principalelor detalii ale mecanismelor reacției antioxidante studiate. .

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. STEPHENS, P.D. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 11623–11627.
2. SPIEGEL, M. Current Trends in Computational Quantum Chemistry Studies on Antioxidant Radical Scavenging Activity. *J. Chem. Inf. Model.*, 2022, 62, 2639−2658.
3. VILLAVERDE, J.J. QSAR/QSPR models based on quantum chemistry for risk assessment of pesticides according to current European legislation, SAR and QSAR. *Environmental Research*, 2020, 31(1), 49-72.
4. MULIADI, M.B. Density Functional Theory for QSAR Antioxidant Compound Myristicin Derivatives. *Indo.J.Chem.Res.*,2021, 9, 49-56.
5. PRATIM, K. Chemical Reactivity Theory. A Density Functional View. *CRC Press*, 2009, 179-190.
6. DJERADI, H.R. Antioxidant activity of flavonoids: a QSAR modeling using Fukui indices descriptors. *J. Mol. Model.*, 2014, 20, 1-9.
7. KIOKIAS, S.; PROESTOS, C.; OREOPOULOU, V. Phenolic acids of plant origin—A review on their antioxidant activity in vitro (O/W Emulsion Systems) along with their in vivo health biochemical properties. *Foods*, 2020, 9(4), 534, 1−22. DOI: 10.3390/foods9040534.
8. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; BALAN, I. Some particularities of the reaction between antioxidant phenolic acids and the free radical $ABTS^{+\bullet}$: a comparative DFT study for the gas phase and ethanol. *Chemistry Journal of Moldova*, 2022, 17(1), 24-30. DOI: 10.19261/cjm.2021.919.
9. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; BALAN, I.; ARSENE, I.; Relationships Electronic Structure-Antioxidant Action for Chemical Compounds: A Quantum Chemical Study. Gheorghe Duca, Ashok Vaseashta (Eds.) Handbook of Research on Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes. IGI Global, USA, 2023, Ch.6, 143-158. DOI: 10.4018/978-1-6684-7198-2.ch006.
10. ZEB, A. Concept, mechanism, and applications of phenolic antioxidants in foods. *Journal of Food Biochemistry*, 2020, 44(9), e13394, 1−22. DOI: 10.1111/jfbc.13394 .

11. GIACOMELLI, C.; da SILVA, M.F.; SANCHES, G.N.; SPINELLI, A. Antioxidant activity of phenolic and related compounds: a density functional theory study on the O–H bond dissociation enthalpy. *Redox Report*, 2004, 9(5), 263−269. DOI: 10.1179/135100004225006038.

12. CHEN, Y.; XIAO, H.; ZHENG, J.; LIANG, G. Structure thermodynamics-antioxidant activity relationships of selected natural phenolic acids and derivatives: An experimental and theoretical evaluation. *PLOS ONE,* 2015, 10(3), e0121276, 1−20. DOI: 10.1371/journal.pone.0121276.

13. CHEN, Y.; YANG, J.; MA, L.; LI, J.; SHAHZAD, N.; KIM, C.K. Structure - antioxidant activity relationships of methoxy, phenolic hydroxyl, and carboxylic acid groups of phenolic acids. *Scientific Reports*, 2020, 10(1), 2611, 1−9. DOI: 10.1038/s41598-020-59451-z.

14. DAWIDOWICZ, A.L; OLSZOWY, M. The importance of solvent type in estimating antioxidant properties of phenolic compounds by ABTS assay. *European Food Research and Technology,* 2013, 236, 1099−1105. DOI: 10.1007/s00217-013-1982-1.

15. PITULICE, L.; PASTOR, I.; VILASECA, E.; MADURGA, S.; ISVORAN, A.; CASCANTE, M.; MAS, F. Influence of macromolecular crowding on the oxidation of ABTS by hydrogen peroxide catalyzed by HRP. *Journal of Biocatalysis & Biotransformation,* 2013, 2(1), 1000107, 1−21. DOI: 10.4172/2324-9099.1000107.

16. ILYASOV, I.R.; BELOBORODOV, V.L.; SELIVANOVA, I.A.; TEREKHOV, R.P. ABTS/PP decolorization assay of antioxidant capacity reaction pathways. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(3), 1131, 1−27. DOI: 10.3390/ijms21031131.

17. HENRIQUEZ, C.; ALIAGA, C.; LISSI, E. Formation and decay of the ABTS derived radical cation: A comparison of different preparation procedures. *International Journal of Chemical Kinetics,* 2002, 34(12), 659−665. DOI: 10.1002/kin.10094.

18. SINGH, D.P.; VERMA, S.; PRABHA, R. Investigations on antioxidant potential of phenolic acids and flavonoids: the common phytochemical ingredients in plants. *Journal of Plant Biochemistry & Physiology*, 2018, 6(3), 1000219, 1−5. DOI: 10.4172/2329-9029.1000219.

19. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; ARSENE, I. Antioxidant properties of dihydroxyfumaric acid and its dimethyl ether: a comparative DFT study of their reactions with the stable radical DPPH•. *Chemistry Journal of Moldova*, 2015, 10(1), 89−94. DOI: 10.19261/cjm.2015.10(1).13.

20. HANNACHI, D.; EL HOUDA AMRANE, N.; MERZOUD, L.; CHERMETTE, H. Exploring the antioxidant activity of thiaflavan compounds: a quantum chemical study. *New Journal of Chemistry,* 2021, 45(30), 13451−13462. DOI: 10.1039/D1NJ01996A.

21. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; ARSENE, I. Key Role of Some Specific Occupied Molecular Orbitals of Short Chain n-Alkanes in Their Surface Tension and Reaction Rate Constants with Hydroxyl Radicals: DFT Study. *International Journal of Organic Chemistry*, 2021, 11(1), 1-13. DOI: 10.4236/ijoc.2021.111001.

22. GORBACHEV, M.; BUDEI, O.; ARSENE, I,; GORINCHOY, N. Surface Tension of Liquids with π-Conjugated Planar Molecules: DFT Calculation. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 190, 50-53. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.10.017.

23. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; ARSENE, I. Surface Tension of Near-Boiling Liquids with Intramolecular πσ*-Hyperconjugation: DFT Calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 237, 108-112. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.04.069.

24. RAUF, S.A.M.; ARVIDSSON, P.I.; ALBERICIO, F.; GOVENDER, T.; MAGUIRE, G.E.M.; KRUGER, H.G.; HONARPARVAR, B. The Effect of n-Methylation of Amino Acids (Ac-X-OMe) on Solubility and Conformation: a DFT Study. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2015, 13, 9993-10006.

25. EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 1935, 3(2), 107-115.

26. KLOPMAN, G. Chemical Reactivity and the Concept of Charge- and Frontier-Controlled Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 1968, 90, 223-234.

27. GORBACHEV, M.G. Molecular Orbital Nature of the Atmospheric Reactions between the NO3• Radical and C3 – C10 n-Alkanes: DFT Study. *1*, p. 44. The 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry-2022".

28. ATKINSON, R. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1997, 26(2), 215-290.

29. GORBACHEV, M. Gorincioi. Molecular orbital nature of solubility of shot chain n-alkanes in water and their reaction rate constants with nitronium cations: a DFT study. *International Journal of Organic Chemistry* , 2022, 12, 92-101.

30. RUDAKOV, E.V. Reactivity of C3-C8 alkanes with nitronium ions in sulfuric acid. *Theoretical and Experimental Chemistry* , 2011, 47, 244.

31. SONAM K, S.; GULERIA, S. Synergistic Antioxidant Activity of Natural Products. In: *Annals of Pharmacology and Pharmaceutics*, 2017, 2(8), article 1086, 1-6.

32. OLSZOWY-TOMCZYK, M. Synergistic, antagonistic and additive antioxidant effects in the binary mixtures. In: *Phytochemistry Reviews*, 2020, 19(1), 63-103. DOI: 10.1007/s11101-019-09658-4.

33. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; ARSENE, I. Antioxidant properties of dihydroxyfumaric acid and its dimethyl ether: a comparative DFT study of their reactions with the stable radical DPPH*. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2015, 10(1), 89-94.

34. GORBACHEV, M.; GORINCHOY, N.; BALAN, I. Some particularities of the reaction between antioxidant phenolic acids and the free radical $ABTS^{+*}$: a comparative DFT study for the gas phase and ethanol. *Chemistry Journal of Moldova*, 2022, 17(1), 24-30. DOI: 10.19261/cjm.2021.919.

35. RAN, L.; CHI, Y.; HUANG, Y.; HE, Q.; REN, Y. Synergistic antioxidant effect of glutathione and edible phenolic acids and improvement of the activity protection by co-encapsulation into chitosan-coated liposomes. In: *LWT – Food Science and Technology*, 2020, 127,(109409) , 1-8. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109409.

CZU: 577.31
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_06

6. MODELAREA RĂSPUNSULUI IMUN LA O SARCINĂ VIRALĂ: MODEL MINIMAL

Olga IALTYCHENKO[1], Natalya GORINCHOY[2], Gheorghe DUCA[2]
[1]Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
[2] Institutul de chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Este propus un model de cinetică a răspunsului imun al organismului la o încărcătură virală. Modelul ia în considerare atât componentele celulare, cât și umorale ale răspunsului imun. Se analizează interacțiunea limfocitelor de tip T și B, precum și efectul de întârziere a formării anticorpilor. Studiul numeric a sistemului model cu unele valori ale parametrilor modelului a arătat posibilitatea implementării a trei tipuri principale de comportamente posibile:

1) Creștere necontrolată a antigenului și scădere critică a limfocitelor T (prognostic nefavorabil);

2) Echilibru dinamic între antigen și limfocitele T (prognostic satisfăcător);

3) Reducerea rapidă a antigenului și stabilizarea celulelor imune (prognostic favorabil).

Cuvinte cheie: model cinetic, răspuns imun celular și umoral, antigen, anticorp

MODELING OF THE IMMUNE RESPONSE TO THE VIRAL LOAD: MINIMUM MODEL

Summary. *A model of the kinetics of the body's immune response to viral load is proposed. The model considers both cellular and humoral components of the immune response. The interaction of T and B lymphocytes is analyzed, as well as the effect of delaying the formation of antibodies. The numerical study of the model system with some values of the model parameters showed the possibility of implementing three main types of possible behaviors:*

1) Uncontrolled increase of antigen and critical decrease of T lymphocytes (unfavorable prognosis);

2) Dynamic balance between antigen and T lymphocytes (satisfactory prognosis);

3) Rapid reduction of antigen and stabilization of immune cells (favorable prognosis).

Keywords*: kinetic model, cellular and humoral immune response, antigen, antibody*

1. INTRODUCERE

Imunologia matematică ca disciplină independentă, aflată la intersecția dintre biologie, medicină, matematică, fizică și chimie, a început să se formeze abia la începutul anilor 70 ai secolului trecut. Fondatorul imunologiei moderne este considerat a fi Louis Pasteur, care a fost primul care a formulat principiul de bază al protecției împotriva agentului, cauzal al oricărei boli infecțioase și, de asemenea, a slăbit culturile de agenți patogeni ai bolilor infecțioase pe care le-a numit vaccine la sfârșitul secolului al XIX-lea [1-4]. O contribuție uriașă la dezvoltarea imunologiei a fost adusă de Elie Metchnikoff, care în 1883 a descoperit fagocitoza și a introdus conceptul de „imunitate celulară", iar în 1898 Paul Ehrlich a creat teoria imunității umorale [5]. Modelele în imunologie pot fi conceptuale, inclusiv modele verbale, grafice sau diagrame; poate fi experimental, cum ar fi un sistem specific de cultură celulară sau o tulpină de șoarece; sau poate lua forma unor modele matematice sau computerizate cantitative [6-10]. Cele mai comune tipuri de modele cantitative sunt ceea ce numim modele fenomenologice [11] . Modelele fenomenologice sunt aplicate pentru a extrage tipare sau, mai larg, informații din date. Ca atare, ori de câte ori datele sunt analizate într-o anumită manieră matematică, acest tip de model este în joc. Calcularea unui coeficient de corelație între două cantități de interes este un exemplu de model foarte simplu care încearcă să detecteze un model . Modelele de regresie, în care este specificată o funcție matematică și distanța dintre date și funcție este minimizată, se încadrează și ele în această categorie [12]. În ultimii ani, creșterea datelor disponibile a condus la o utilizare mai mare a modelelor fenomenologice mai complexe, care poartă din ce în ce mai mult nume precum învățarea automată sau abordările învățării profunde [13]. Aceste modele nu descriu în mod explicit mecanismele prin care apar modelele, iar aceasta este atât un punct forte, cât și o slăbiciune. În plus, se pot determina corelații, se pot găsi modele, se pot deduce o potențială cauzalitate și se pot face predicții fără a fi nevoie să înțeleagă mecanismele de bază care guvernează un anumit sistem. Dezavantajul este că astfel de modele oferă, în cel mai bun caz, indicii cu privire la mecanismele potențiale. Pentru a studia mecanismele și procesele, modelele mecaniciste sunt ideale. Modelele de simulare mecanică specifică în mod explicit procesele care descriu mecanismele de interacțiune între componentele sistemului [14] . De obicei, aceste modele sunt abstracții foarte simplificate - dar bine realizate, încă foarte puternice - ale sistemului studiat. Avantajul acestui tip de model este că pot oferi perspective mecanice, conducând la o înțelegere mai bună și mai profundă a sistemului, până la un punct în care modelul ar putea permite predicții foarte precise. Principalul dezavantaj al acestei abordări este că construcția modelului necesită cunoștințe considerabile (sau cel puțin ipoteze) despre sistem și modul în care componentele sale interacționează.

Atât modelele fenomenologice, cât și cele mecaniciste sunt instrumente utile cu avantaje și dezavantaje distincte. Decizia ce tip de model de utilizat depinde de întrebarea și sistemul de studiu. Este obișnuit să se înceapă cu modele fenomenologice, să se determine modele și să se obțină indicii cu privire la procesele și mecanismele subiacente, iar apoi să se treacă la un model mecanicist pentru a analiza mai detaliat acele procese, interacțiunile lor și

rezultatele rezultate. În sensul acestui articol, termenul „model” este folosit pentru a desemna un model care descrie dinamica componentelor unui sistem într-un mod explicit și mecanicist prin ecuații matematice sau algoritmi de calcul. Aceste modele sunt în general studiate prin simularea lor pe un computer. Există diferite moduri în care astfel de modele pot fi implementate. Cele mai frecvente tipuri utilizate în imunologie sunt modelele compartimentale, în care fiecare compartiment urmărește dimensiunea unei anumite entități biologice de interes - de exemplu, încărcarea patogenului sau concentrațiile de citokine [15] . Cea mai comună modalitate de a implementa un model compartimental este cu ecuații diferențiale obișnuite.

În 1964, imunologii F. Burnet și N. Jerne au creat teoria selecției clonale a imunității, care a devenit foarte repede una dintre principalele dogme ale imunologiei [2]. În 1970, NV Stepanova și colegii au propus un model al răspunsului imun, în conformitate cu teoria lui Burnet și Jerne [7]. Modelul a constat din 4 ecuații diferențiale obișnuite și a luat în considerare etapele modificărilor limfocitelor B în timpul răspunsului imun. Această direcție a fost continuată de GI Marchuk împreună cu coautorii, care au redus mai întâi cantitatea de ecuații ale sistemului prin introducerea efectului de întârziere a formării anticorpilor, iar apoi, pe măsură ce s-au acumulat noi cunoștințe despre sistemul imunitar, au extins modelul [3]. În general, imunologia studiază procesul imunității, mecanismele moleculare și celulare ale răspunsului organismului la substanțele străine. Însuși conceptul de imunitate combină un întreg set de răspunsuri ale organismului la invazia agenților străini, atât molecule individuale de proteine, cât și viruși și bacterii. Acești agenți străini, numiți antigeni, poartă pe suprafața lor determinanți antigenici care nu sunt caracteristici organismului dat. Prima reacție a organismului este nespecifică și se dezvoltă în primele zile. Constă în faptul că macrofagele, cu ajutorul unor enzime speciale, încearcă să „digere” o substanță străină. Adesea, această reacție nespecifică nu este suficientă. Apoi sistemul imunitar specific reacţionează. Răspunsul imun specific este în prezent considerat a fi cu două componente: celular, descris mai întâi de Metchnikoff, și umoral, descris de Ehrlich [1]. În cazul unui răspuns imun celular, „celulele ucigașe” specifice sunt atașate de „celulele inamice” și le distrug prin liză. În cazul imunității umorale, plasmocite speciale produc o cantitate mare de molecule proteice-anticorpi cu o configurație spațială complementară cu determinantul antigenic. Anticorpii sunt cel mai adesea polivalenți, iar antigenul poartă mai mulți determinanți activi, prin urmare, ca urmare a interacțiunii antigen-anticorp, se formează agregate mari, care sunt neutralizate de fagocite și apoi excretate din organism.

În prezent, există o gamă largă de fenomene, date experimentale și de laborator pe care teoria imunității trebuie să le descrie în mod constant. Printre acestea se numără cinetica acumulării de anticorpi, memoria imună (un răspuns mai rapid și mai semnificativ la reapariția aceluiași antigen), toleranța la imunitate în unele cazuri, bolile autoimune etc. Există două populații principale de limfocite, dintre care unele neapărat. trec prin timus (limfocitele T), altele, limfocitele B, trec direct din măduva osoasă în ganglionii limfatici.

Celulele plasmatice producătoare de anticorpi sunt descendenți ai limfocitelor B, celulele T joacă un rol important în recunoașterea antigenului, instruirea celulelor B, reglarea răspunsului imun și sunt, de asemenea, precursori ai „celulelor ucigașe” (T-killers). O schemă simplificată a răspunsului imun este prezentată mai jos (Figura 1) [7].

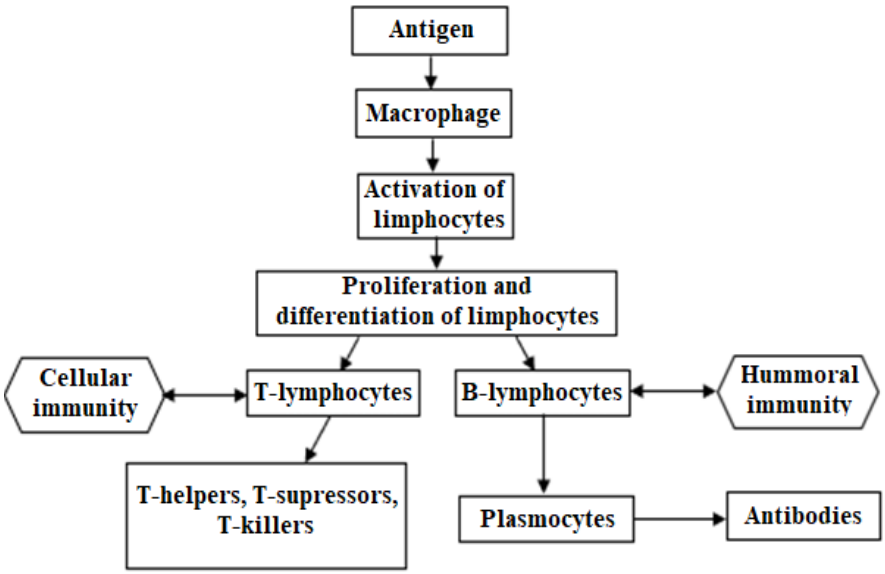


Fig. 1. *Schema simplificată a răspunsului imun*

Schema arată principalele etape în formarea răspunsurilor imune celulare și umorale. Pentru a stimula celulele B, antigenul trebuie pretratat cu celule T (ajutoare) și macrofage. După stimularea antigenică, limfocitele B încep reproducerea intensivă cu stadiul final de diferențiere în celule plasmatice neproliferatoare capabile să producă anticorpi.

Celulele T (supresoare) sunt angajate în suprimarea proliferării celulelor T și B în anumite condiții. În plus, lipsa răspunsului imun la antigenele gazdei este, de asemenea, meritul supresoarelor T. În ultima etapă a dezvoltării răspunsului imun, apar celule de memorie care păstrează memoria acestui antigen pentru o perioadă lungă de timp și oferă un răspuns imun mai rapid la introducerea lui repetată. Rețineți că, în cel mai simplu caz, anticorpii sunt considerați identici, dar de fapt valența și greutatea moleculară a acestora se modifică în timp ce specificitatea rămâne neschimbată. În primul rând, sunt produse molecule IgM mai mari cu cinci sau mai multe situsuri active și apoi celulele trec la producerea de imunoglobuline IgG bivalente mai ușoare. Este important să descriem etapele pe care le suferă celulele imunocompetente (limfocitele B) sub acțiunea unui antigen. Există trei stări succesive: „X”, „Y” și „Z” [7], prezentate în Figura 2.

Aici „X” sunt celule progenitoare care intră în starea de proliferare „Y” după interacțiunea cu antigenul. Acestea sunt celule cu diviziune rapidă, care, după interacțiunea repetată cu antigenul, trec în starea finală „Z” a celulelor care produc anticorpi. Celulele „Y”, care nu au interacționat în mod repetat cu antigenul celulei Y, intră în starea de celule de memorie, „ Y_{mem} ”, care circulă mult timp și oferă „memorie imună” unui anumit antigen.

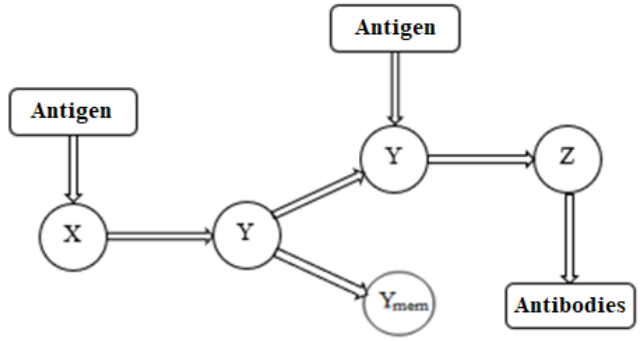


Fig. 2. *Schema de diferențiere a celulelor B sub acțiunea unui antigen*

Se știe că într-o stare de încărcare virală, infecțioasă, procesele redox, inclusiv procesele de oxidare radicală, au loc în mod deosebit intens. Această lucrare descrie un model al răspunsului imun al organismului la o încărcătură virală la nivelul unei populații celulare, care este însoțit de procese redox la nivel subcelular, inclusiv reacții biochimice care implică radicali.

2. ABORDARE TEORETICĂ

Scopul prezentei lucrări este de a studia caracteristicile reacției imune (răspuns) prin crearea celui mai simplu model cinetic care ia în considerare atât componentele celulare, cât și umorale ale imunității. Cu ajutorul acestui model destul de simplu, prin analiză numerică, se identifică principalele moduri din cinetica sistemului „virus-imunitate” și se compară calitativ cu datele disponibile cu privire la caracteristicile cursului celei mai virale infecții. Modelul ia în considerare interacțiunea limfocitelor T și B, precum și efectul de întârziere a cineticii anticorpilor.

Modelul cinetic propus este construit în funcție de cantitatea de celule implicate în proces. În acest scop, cantitățile de antigene, limfocite de tip T și anticorpi sunt notate Ag[t], T[t], respectiv Ab[t]. În prima etapă a modelării, se va lua în considerare doar reacția de la imunitatea celulară. În acest caz, sistemul de ecuații cinetice pentru cantitatea de antigen și limfocite de tip T poate fi scris după cum urmează:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathrm{Ag[t]}}{\mathrm{dt}} &= \mu_{Ag}\mathrm{Ag[t]} - \gamma_{\mathrm{Ag}}\mathrm{Ag[t]T[t]}, \\ \frac{\mathrm{dT[t]}}{\mathrm{dt}} &= \mu_T(\mathrm{Ag[t]} - \mathrm{Ag[t]}^2)T[t] - \gamma_T T[t] + \nu_T \end{aligned} \qquad (1)$$

Aici, primul termen din partea dreaptă a primei ecuații este responsabil pentru creșterea cantității de antigene, iar al doilea termen din aceeași ecuație este responsabil pentru scăderea cantității de antigen datorită distrugerii lor de tipul T. limfocite. În consecință, primul termen din partea dreaptă a celei de-a doua ecuații este responsabil pentru creșterea

numărului de limfocite T (al doilea termen dintre paranteze ia în considerare așa-numitul „efect de aglomerare"), ceilalți doi termeni sunt responsabili pentru moartea naturală a limfocitelor și afluxul lor constant din celulele stem. Trecerea la variabile și parametri adimensionali simplifică foarte mult forma sistemului (1):

$$\begin{aligned} \frac{d\mathrm{Ag[t]}}{\mathrm{dt}} &= \mathrm{Ag[t]} - \mathrm{Ag[t]T[t]}, \\ \frac{\mathrm{dT[t]}}{\mathrm{dt}} &= \mu(\mathrm{Ag[t]} - \mathrm{Ag[t]}^2)T[t] - \kappa T[t] + \nu \end{aligned} \qquad (2)$$

Este important de menționat că parametrii din sistemul (2) sunt adimensionali și pentru analiza numerică se vor lua din intervalul 0÷1. Acest lucru pare adecvat, deoarece acești parametri sunt combinații ale parametrilor sistemului (1), care, la rândul lor, au semnificația vitezei de reacție și a valorilor estimate din [8] confirmă acest interval de valori posibile ale parametrilor adimensionali. Sistemul (2) de ecuații diferențiale este neliniar și poate fi studiat folosind teoria calitativă a ecuațiilor diferențiale Lyapunov [4]. Acest sistem are puncte singulare, a căror poziție și tipul depind de parametrii sistemului. Un punct singular pe planul de fază T(Ag) se află pe axa verticală T și este definit ca (3), în timp ce poziția celorlalte două puncte singulare, în funcție de parametri, este determinată după cum urmează (4).

$$Ag_1 = 0, \quad T_1 = \frac{\nu}{\kappa} \qquad (3)$$

$$Ag_{2,3} = 0.5 \pm \sqrt{\frac{1-4(\kappa-\nu)}{4}}, T_{2,3} = 1 \qquad (4)$$

Parametrii modelului sunt combinații ale ratelor proceselor elementare și, în același timp, sunt adimensionali. Prin urmare, parametrii utilizați nu sunt legați de valorile absolute ale ratelor proceselor biochimice din sistemul imunitar, ci sunt luați în intervale acceptabile de valori. Intervalele de valori sunt estimate atât analitic, cât și în concordanță cu valorile de laborator din lucrare [8]. Este important de menționat că în planul parametrilor sistemului κ și ν există trei zone semnificative în care comportamentul sistemului diferă semnificativ (Figura 3).

Linii drepte $\kappa = \nu$ și $\kappa = 0{,}25+\nu$ împart planul în trei regiuni. Deci, regiunea I (aici ambele valori care definesc coordonata (Ag) pentru al doilea și al treilea punct singular nu sunt reale) corespunde unei lipse absolute de imunitate. În acest interval de parametri, cantitatea de antigene crește la nesfârșit, în timp ce cantitatea de limfocite de tip T este rapid epuizată. Această regiune corespunde cazurilor de o rată ridicată a morții limfocitelor.

Regiunea II, Figura 3, corespunde cazului în care ambele valori ale coordonatei (Ag) în puncte singulare sunt pozitive. Acesta este cazul când moartea limfocitelor depășește în continuare creșterea lor și atunci sunt posibile două scenarii în funcție de condițiile inițiale.

Dacă în momentul inițial de timp concentrația antigenului este mare și există puține limfocite, atunci rezultatul competiției va fi în favoarea antigenului; dacă concentrațiile de

limfocite la momentul inițial sunt suficiente, atunci se va stabili un fel de echilibru dinamic, care este mult mai favorabil pentru prognoza refacerii decât în regiunea I a parametrilor sistemului. În regiunea III, Figura 3, o singură valoare a coordonatei (Ag) este pozitivă. Rezultatul depinde și de condițiile inițiale.

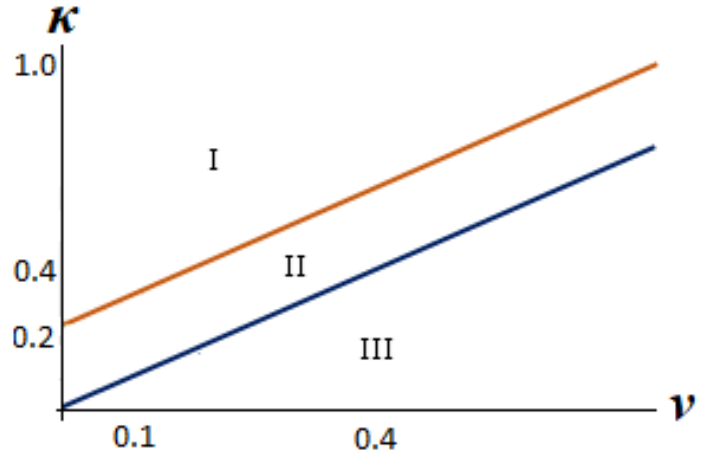


Fig. 3. *Regiunile din spațiul parametrilor κ și ν în care comportamentul sistemului se modifică semnificativ*

Cu toate acestea, cantitatea de limfocite de tip T tinde spre saturație, iar cantitatea de antigene tinde spre zero. Acesta este un caz de recuperare completă și rapidă. În condiții naturale, când nu există o stimulare țintită a limfocitelor, cazul II pare mai realist decât cazul III. Figura 4 prezintă portretele de fază în planul T(Ag) corespunzătoare regiunilor I, II și III din Figura 3.

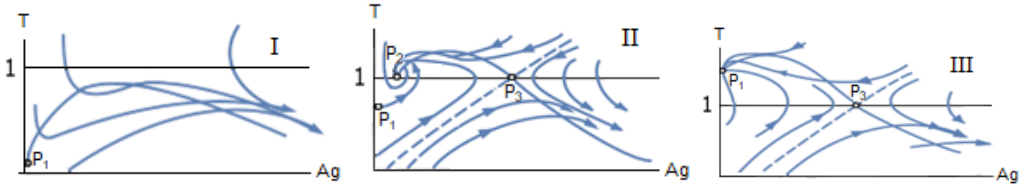


Fig. 4. *Portrete de fază pe planul T(Ag) corespunzătoare regiunilor I, II și III din Figura 3*

3. ETAPELE SIMULĂRII NUMERICE

Rezultatele calculelor numerice ale dependențelor de timp și pentru unele valori ale parametrilor sistemului, corespunzătoare portretelor de fază din Figura 4, sunt prezentate în Figura 5.

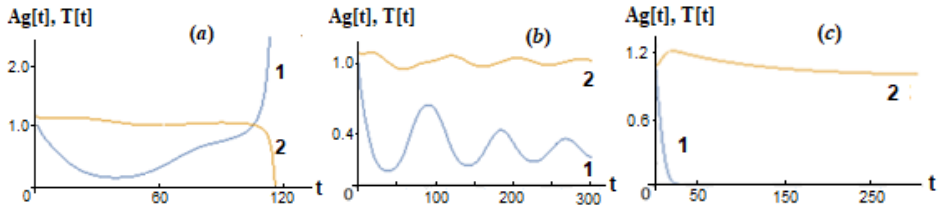


Fig. 5. *Dependențe de timp Ag[t] și T[t] (curbele 1 și respectiv 2) la valorile parametrilor sistemului: (a) κ = 0,6, ν = 0,2; (b) κ = 0,3, ν = 0,2 și (c) κ = 0,2, ν = 0,2, corespunzătoare regiunilor I, II și III din Figura 3. Toate variabilele și parametrii sunt în unități adimensionale*

În primul caz, Figura 5(a), corespunzător parametrilor κ și ν din regiunea I din Figura 3, răspunsul imun nu este suficient pentru a controla eficient boala. Se poate observa că, începând de la un anumit moment în timp, apare o creștere necontrolată a cantității de antigen și o scădere critică a cantității de limfocite T și, ca urmare, este cel mai probabil un prognostic nefavorabil al bolii.

De asemenea, din analiza cifrelor se poate observa că al doilea și al treilea caz corespund unor regimuri din regiunile parametrilor II și III. Cu asemenea rapoarte de parametri, răspunsul imun celular este suficient și duce la stabilirea unui echilibru dinamic între cantitățile de antigen și celulele imune (cazul (b), modul II) sau la recuperarea completă, ceea ce corespunde unui prognostic favorabil de recuperare (cazul (c), modul III).

În plus, acest model minim poate fi extins și îmbunătățit ținând cont de răspunsul imun umoral. Pentru aceasta, sistemul de ecuații (2) ar trebui modificat. Astfel, termenul -aAg[t]Ab[t] ar trebui adăugat în partea dreaptă a ecuației pentru Ag[t], corespunzătoare morții antigenului atunci când întâlnește anticorpi Ab[t]. Este important de reținut că anticorpii apar cu o întârziere de timp în cazul bolii primare, în conformitate cu schema din Figura 2, sau sunt prezenți imediat într-o anumită cantitate ca urmare a unei boli anterioare sau a unei vaccinări anterioare.

Luând în considerare influența anticorpilor asupra prognosticului bolii, este recomandabil să nu se extindă modelul la unul tridimensional, rămânând în cadrul unui sistem bidimensional. Se crede că cantitatea de anticorpi este o funcție de cantitatea de antigen, care, la rândul său, este o funcție de timp (5).

$$Ab[t] = Ag[t]/(Ag[t] + \sigma) \qquad (5)$$

Această alegere este justificată fiziologic, deoarece se știe că la concentrații scăzute de antigen, cantitatea de anticorpi crește liniar, iar la concentrații mari de antigen nu se modifică semnificativ. Trebuie luat în considerare și efectul interacțiunii limfocitelor T și B, care se manifestă într-un fel ca o sinergie a imunității celulare și umorale. Pentru aceasta, termenul ηAb [t]T[t] se adaugă în partea dreaptă a ecuației în raport cu T[t] al sistemului de ecuații (2). Atunci sistemul modificat de ecuații (2) va arăta astfel:

$$\frac{d\mathrm{Ag[t]}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{Ag[t]} - \mathrm{Ag[t]T[t]} - \alpha Ag[t]^2/(Ag[t]+\sigma),$$
$$\frac{\mathrm{dT[t]}}{\mathrm{dt}} = \mu(\mathrm{Ag[t]} - \mathrm{Ag[t]}^2)T[t] - \kappa T[t] + \nu + \eta Ag[t]/(Ag[t]+\sigma)T[t] \quad (6)$$

Rezultatele calculelor numerice ale sistemului, ecuațiile (4) cu privire la dependențele de timp Ag[t], T[t] și Ab[t], cu aceleași valori ale parametrilor de sistem κ și ν, ca în Figura 5, sunt prezentate în Figura 6.

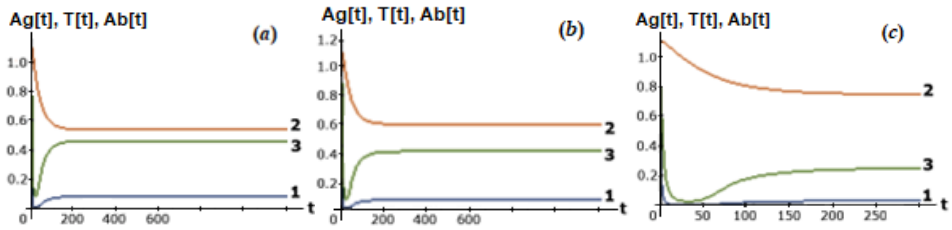


Fig. 6. *Dependențe de timp Ag[t], T[t] și Ab[t] (curbele 1, 2 și, respectiv, 3) ale sistemelor de imunitate celulară și umorală pentru cazurile I, II și III (a , b, c) din Figura 3, fără a lua în considerare efectul „interacțiunii TB”; α = 1, σ = 0,1. Toate variabilele și parametrii sunt în unități adimensionale*

Analiza calculului numeric (Figura 6) arată că luarea în considerare a contribuției imunității umorale face posibilă controlul cursului bolii chiar și atunci când răspunsul imun celular nu este suficient de eficient. În acest caz, sunt implementate doar 2 moduri (recuperare completă și modul de echilibru dinamic) în loc de trei scenarii pentru dezvoltarea bolii, ca și în cazul luării în considerare a răspunsului numai din imunitatea celulelor T. În același timp, este important de reținut că sarcina asupra imunității celulelor T este eliminată, ceea ce este, de asemenea, important pentru recuperarea ulterioară după infecție.

În plus, se va arăta cum, luarea în considerare a interacțiunii limfocitelor T și B în acest model minim afectează cinetica recuperării. Pentru a face acest lucru, dependențele de timp ale Ag[t], T[t] și Ab[t] sunt calculate pentru aceleași valori ale parametrilor sistemului, dar ținând cont de interacțiunea dintre subsistemele de limfocite T și B (Figura 7).

Din analiza calculelor rezultă că luarea în considerare a „interacțiunii TB” a limfocitelor face posibilă realizarea unui control complet al bolii cu cantități mai mici de anticorpi și în intervale de timp mai scurte. Acesta este un rezultat important al acestui model de imunitate umorală celulară. Rezultatele descrise mai sus se referă la situația în care la momentul inițial există o cantitate diferită de zero de anticorpi, ceea ce se referă la cazurile în care a fost utilizat un vaccin adecvat sau întâlnirea cu acest antigen nu este prima dată.

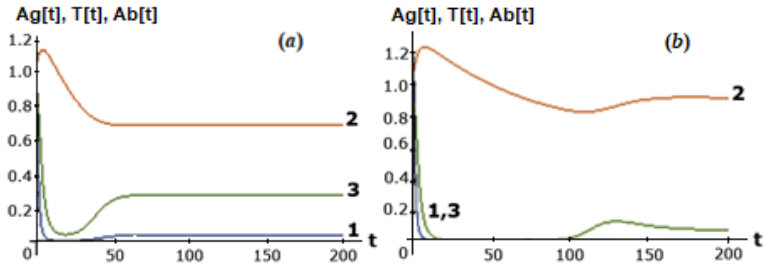


Fig. 7. *Dependențe de timp Ag[t], T[t] și Ab[t] (curbele 1, 2, 3) ale sistemelor de imunitate celulară și umorală pentru cazurile I și II (a, b) din Figura 3 luând luați în considerare efectul „interacțiunii TB”; α = 1, σ = 0,1, η = 0,01. Toate variabilele și parametrii sunt în unități adimensionale*

Cazul lipsei vaccinării și bolii pentru prima dată, precum și în absența imunității înnăscute, trebuie descris separat, deoarece nu există anticorpi la momentul inițial și, prin urmare, este important să se țină seama de efectul întârzierii. în cinetica anticorpilor. Acest lucru se datorează faptului că procesul de creare a anticorpilor durează de la 3 la 5-6 zile în fiecare caz particular. Efectul întârzierii formării anticorpilor poate fi luat în considerare prin adăugarea unui factor (7) la termenii din partea dreaptă a sistemului de ecuații (6), care sunt responsabili pentru interacțiunea cu anticorpii.

$$D[t] = (1 - \exp[-\frac{t}{\tau}]) \tag{7}$$

Aici τ este timpul de întârziere necesar organismului pentru a produce anticorpi. Atunci ecuațiile sistemului (6) vor arăta ca în ecuația (8):

$$\begin{aligned} \frac{d\mathrm{Ag[t]}}{\mathrm{dt}} &= \mathrm{Ag[t]} - \mathrm{Ag[t]T[t]} - \alpha D[t]Ag[t]^2/(Ag[t]+\sigma), \\ \frac{\mathrm{dT[t]}}{\mathrm{dt}} &= \mu(\mathrm{Ag[t]} - \mathrm{Ag[t]}^2)T[t] - \kappa T[t] + \nu + \eta D[t]Ag[t]/(Ag[t]+\sigma)T[t] \end{aligned} \tag{8}$$

Rezultatele corespunzătoare ale calculelor numerice sunt prezentate în Figura 8.

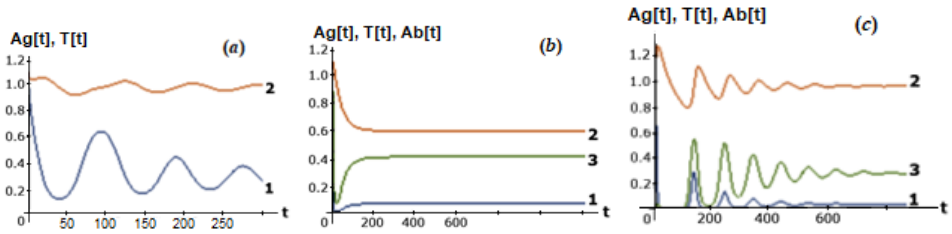


Fig. 8. *Dependențe de timp Ag[t], T[t], Ab[t] (curbele 1, 2, 3) ale sistemelor de imunitate celulară și umorală pentru cazul II, α = 1, σ = 0,1, η=0,01, τ = 100. Cazul (a) - doar răspunsul imun al celulelor T, cazul (b) - se ia în considerare și influența anticorpilor,*

iar cazul (c) - se ia în considerare efectul de întârziere. Toate variabilele și parametrii sunt în unități adimensionale

Analizând dependențele de timp prezentate în Figura 8, se poate observa că cazul (*b*), în care, spre deosebire de cazul (*a*), se ia în considerare influența anticorpilor asupra cineticii procesului din sistem, demonstrează destul de bine rolul imunitatea umorală în dezvoltarea scenariului bolii, dar este realist numai dacă există anticorpi în momentul declanșării bolii; cazul (*c*) corespunde unei situații în care inițial nu există anticorpi și există o întârziere în formarea acestora.

4. ASPECTE DE EXTINDERE SI APLICAREA MODELULUI

Modelul minim propus se pretează bine expansiunii pentru a lua în considerare noile date experimentale și de laborator. Acest model poate fi utilizat pentru o evaluare calitativă a principalelor scenarii pentru evoluția unei boli virale, inclusiv Covid-19, dar pentru aceasta este necesar să se efectueze un studiu suplimentar pentru a identifica o relație neechivocă între parametrii de funcționare ai modelului și criteriile de diagnostic ale practicii medicale. Acesta este subiectul unui alt studiu separat.

CONCLUZII

A fost propus un model cinetic minim pentru studierea caracteristicilor răspunsului imun al organismului la o încărcătură virală, luând în considerare atât componentele celulare, cât și umorale ale răspunsului imun. Modelul este fenomenologic și conduce la un sistem de două ecuații diferențiale. Analiza numerică a evidențiat principalele modele în cinetica sistemului „virus-imunitate”, care pot fi comparate calitativ cu datele disponibile cu privire la caracteristicile cursului unei infecții virale. Modelul ia în considerare și interacțiunea limfocitelor T și B, precum și efectul de întârziere a formării anticorpilor. Rezultatele calculelor numerice au fost efectuate doar pentru unele valori ale parametrilor sistemului model; cu toate acestea, ele arată posibilitățile de modelare a scenariilor evoluției bolii, precum și posibilitățile de monitorizare și chiar control al procesului.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectelor național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.14** și **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ARONOVA, E. *Filosofie și experiment: eseuri despre istoria imunologiei în secolul al XX-lea* . Ed.: Moscova, Rusia: KomKniga. 2006.

2. BELL, G. Model matematic de selecție clonală și producție de anticorpi. *Journal of Theoretical Biology.* 1970, 29 (2), 191-232.

3. BOCHAROV, G., & MARCHUK, G. Probleme aplicate de modelare matematică în imunologie. *Zh . Vychisl . Mat. Mat. Fiz* . 2000, 40 (12), 1905-1920.

4. NOWAK, M.A.; MAY, R.M. *Dinamica virusului principii matematice ale imunologiei și virologiei* . Ed.: Oxford, Marea Britanie: University Press, 2000.

5. PERELSON, A., & WEISBUCH, G. *Perspective teoretice și experimentale în imunologie* . Ed.: Heidelberg, Germania: Springer. 199).

6. ROBERTS, E. Structura celulară și moleculară ca un cadru unificator pentru modelarea celulelor întregi. *Opinia curentă în biologie structurală,* 2014, 25, 86-91.

7. ROMANOVSKY, Yu.M.; STEPANOVA, N.V.; CHERNAVSKY, D.S, *Biofizică matematică*, Ed.:Moscova , Rusia: Nauka, 1984.

8. RUDNEV, S.; ROMANYUKHA, A.; YASHIN, A. Modelarea dezvoltării populației de celule t și estimarea eficienței alocării resurselor. *Mat. Modelare*, 2007, 19**(**11), 25-42.

9. PERELSON, A. Modelarea dinamicii sistemului viral și imunitar. *Nat. Rev. Immunol*., 2002, 2(1), 28-36.

10. HANDEL, A.; LA GRUTA, N.L.; & THOMAS, P.G. Modelare prin simulare pentru imunologi. *Nat. Rev. Immunol*. 2020, 20, 186-195.

11. LYTHE, G., & MOLINA- PARÍS, C. Câteva modele matematice deterministe și stochastice ale homeostaziei naive ale celulelor T. *Imunol. Rev.* 2018, 285, 206-217.

12. MOSA, A.I. Variabilitatea antigenică. *Față. Imunol.* 2020, 11, 2057.

13. NICKAEEN, N.; GHAISARI, J.; HEINER, M. Modelarea bazată pe agenți și analiza bifurcației dezvăluie mecanisme de polarizare a macrofagelor și distribuție a modelelor fenotipului. *Sci. Reprezentant.* 2019, 9, 12764.

14. PÉLISSIER, A.; AKROUT, Y.; JAHN, K. Modelul computațional dezvăluie un mecanism stocastic din spatele exploziilor clonale ale centrului germinal. *Celulele*. 2020, 9, 1448.

15. SHINDE, S.B.; KURHEKAR, M.P. Modelarea bazată pe agenți a sistemului imunitar adaptiv folosind instrumentul de simulare Netlogo. *Soft Comput. Rezolvarea problemelor*, 2020, 463-474.

CZU: [544.222.3:544.4]:577.334
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_07

7. CERCETAREA COMPUTAȚIONALĂ A ACIDULUI DIHIDROXIFUMARIC ȘI A DERIVAȚILOR ACESTUIA CU ACTIVITATE ANTIOXIDANTĂ

Natalia BOLOCAN, Gheorghe DUCA
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Capitolul de față descrie aplicarea metodelor computaționale în cercetarea proceselor de izomerizare/tautomerizare a acidului dihidroxifumaric (DHF), pentru calculul indicilor de reactivitate globală și locală a derivaților noi ai DHF, pentru demonstrarea validității procedurii KID în gaz, apă și metanol. În cadrul cercetării de față, a fost efectuată în premieră analiza predictivă prin metode de calcul a proprietăților de absorbție, distribuție, metabolism, excreție și toxicitate a derivaților cercetați, care au demonstrat proprietăți similare medicamentului. Au fost construite radarele de biodisponibilitate a substanțelor cercetate, demonstrând proprietăți semnificativ asemănătoare medicamentelor. De asemenea, pentru prima dată, utilizând metoda andocării moleculare, a fost demonstrat potențialul semnificativ de inhibiție a proteazei principale a virusului SARS-CoV-2 de către toți compușii supuși studiului.
Cuvinte cheie: acid dihidroxifumaric, activitate antioxidantă, DFT, indici de reactivitate, ADMET, andocare moleculară.

COMPUTATIONAL RESEARCH OF DIHYDROXYFUMARIC ACID AND ITS DERIVATIVES WITH ANTIOXIDANT ACTIVITY

Summary. *The present chapter describes the application of computational methods in the research of the isomerization/tautomerization processes of dihydroxyfumaric acid (DHF), for the calculation of global and local reactivity indices of new derivatives of DHF, for the demonstration of the validity of the KID procedure in gas, water and methanol. In the present research, the predictive analysis was performed for the first time by calculation methods of the properties of absorption, distribution, metabolism, excretion and toxicity of the investigated derivatives, which demonstrated ерушк пкгпдшлутуыы. Bioavailability radars of researched substances have been constructed, demonstrating significantly drug-like properties. Also, for the first time, using the molecular docking method, the significant inhibition potential of the main protease of the SARS-CoV-2 virus by all the compounds under study was demonstrated.*

Keywords: *dihydroxyfumaric acid, antioxidant activity, DFT, reactivity indices, ADMET, molecular docking.*

1. ACIDUL DIHIDROXIFUMARIC: *Transformări Chimice, Particularități, Importanța în Organismele Vii și Procese Tehnologice*

Descoperirea posibilităților de prevenire a bolilor, în special a celor corelate direct cu cantitățile sporite de radicali liberi, prezintă un interes deosebit nu doar pentru comunitatea științifică, dar și pentru publicul larg. Acest interes este cauzat, în primul rând, de faptul că stresul oxidativ [1] este corelat cu o incidență mărită a bolilor degenerative, cum ar fi cancerul, bolile cardiovasculare, cataracta, bolile ficatului, inflamaţii, insuficienţa renală ş.a. [2]. O altă direcție semnificativ influențată de formarea radicalilor liberi, la fel de importantă și strâns legată de sănătatea omului, este industria alimentară, cele mai susceptibile produse fiind carnea, mezelurile, uleiurile vegetal, lactatele și produsele de panificație [3].

În acest context, trebuie subliniată importanța cercetărilor referitor la obținerea și cercetarea derivaților cu caracteristici antioxidante/antiradicalice pe bază de DHF, lărgind astfel baza compușilor cu potențial aplicativ în ramurile industriei ce au impact direct asupra sănătății omului și a calității vieții.

Denumirea conform IUPAC [4] a acidul dihidroxifumaric este acidul (*E*)–2,3–dihidroxibut–2–enedioic, acesta fiind un *trans*-dihidroxiacid dicarboxilic, care se obţine din acid tartric prin dehidrogenare lentă sau procese de oxidare. În soluţie, DHF există în două forme tautomerice aflate în echilibru dinamic, iar concentrația formelor tautomerice depinde de pH-ul soluției [5,6].

DHF are un rol important in natura vie, fiind un cunoscut intermediar în ciclurile acizilor di- și tricarboxilici [5], la fel ca și mulți alți hidroxiacizi, precum acizii malic, lactic, glicolic, citric, tartric. Fragmentul enediolic din structura acidului dihidroxifumaric este similar celui din acidul ascorbic şi, prin urmare, în oxidarea biologică acesta poate juca un rol similar cu cel al ascorbatului, și anume de transportor intermediar al hidrogenului de la substraturi la oxigen [6] .

Interesul față de acidul dihidroxifumaric a sporit în ultimul deceniu, grație faptului că cercetările privind originea vieții pe Pământ efectuate în cardul chimiei prebiotice din ultimii decenii, susțin ideea așa-numitului „scenariului glioxalic” postulat de Eschenmoser [7]. Conform acestei ipoteze, glioxalul și dimerul acestuia, DHF, sunt priviți ca molecule centrale de la care a pornit sinteza moleculelor biogene în „bulionul primordial” din care a apărut viața [8].

În sinteza organică, pe lângă aplicații la sinteza de molecule mici, autorii [9] atestă posibilitatea implementării DHF în sinteza totală. De exemplu, scheletul dimerului liniar al DHF se regăsește în produse naturale complexe, cum ar fi acizii zaragozici (squalestatine) [10].

Pe lângă importanța DHF în metabolismul organismelor vii și sinteza organică, interesul din perspectiva chimiei prebiotice, trebuie menționată și importanța acestui acid în

industria alimentară [11], în special în oenologie, contribuind semnificativ la formarea calității vinurilor [12].

Sub acțiunea DHF are loc micșorarea conținutului agenţilor de nitrozare, ceea ce duce la reducerea conținutului N-nitrozaminelor, substanțe puternic cancerigene, ce se pot forma în prezenţa aminelor în timpul fermentării diferitelor alimente și tutunului de țigări, precum și prin reacția *in vivo* a nitriților (utilizați în calitate de conservanți în alimente) cu amine, în condițiile acide din tractul gastro-intestinal [13].

Cercetările expuse în acest capitol sunt axate pe completarea și aprofundarea studiilor legate de acidul dihidroxifumaric și derivații noi ai acestuia cu caracteristici antioxidante. O atenție deosebită îi revine utilizării metodelor computaționale pentru înțelegerea datelor empirice obținute în cadrul cercerărilor experimentale anterioare, precum și pentru prezicerea proprietăților farmaco-cinetice, toxicității și biodisponibilității substanțelor cercetate. Pentru prima dată au fost modelate computațional interacțiunile cu proteaza principală a virusului SARS-CoV-2.

2. STUDII COMPUTAȚIONALE ALE PROCESELOR DE IZOMERIZARE ȘI TAUTOMERIZARE A ACIDUL DIHIDROXIFUMARIC

Metodele computaționale ce permit modelarea moleculară prezintă o aplicabilitate extinsă în domeniul sistemelor chimice, fizice, biologice, întrucât acestea sunt capabile să prezică nu numai proprietățile substanțelor în procesul de reacție, dar sunt foarte utile și pentru studiul transportorilor de medicamente, precum și în interacțiunile dintre aceste substanțe și molecule biologice [14].

În pofida interesului de care se bucură recent DHF și a potențialului său de utilitate practică în diverse domenii, până în prezent nu au existat investigații teoretice publicate cu privire la izomeria conformațională a DHF. Grație structurii sale, în cazul DHF, sunt posibile diferite conformații pentru cele două forme tautomerice, datorită rotațiilor intramoleculare de-a lungul legăturilor simple C–C și datorită posibilei orientări *syn*– și *anti*– periplanare a hidroxil hidrogenului față de ceto-oxigen.

Structurile geometrice ale tuturor tautomerilor-rotamerilor posibili ai DHF și stările de tranziție corespunzătoare au fost optimizate fără constrângeri de simetrie la nivelul teoriei B3LYP, separat. Toate calculele au fost efectuate folosind pachetul de chimie cuantică ORCA.

Frecvențele vibraționale armonice calculate au arătat existența a 22 de structuri enediolice și 23 de structuri cetonice ale DHF în punctele staționare în faza gazoasă. Izomerii enediolici au fost notați prin E1–E22 iar formele cetonice prin K1–K23.

Energia electronică (*E*), entalpia (*H*) și energia Gibbs (*G*) ale fiecărui conformer au fost calculate la 298,15 K *in vacuo*, în apă și în metanol. Rezultatele arată că formele enediolice

ale DHF sunt mai stabile decât formele cetonice. Structura enediolului E1 a DHF este cea mai stabilă formă și această stabilitate poate fi atribuită prezenței efectului legăturii de hidrogen intramoleculare, prezentă în structura E1 mai mult decât în altele, precum și stabilizării interacțiunilor orbitalilor datorită orientării *anti*-periplanare a hidroxil hidrogenului față de ceto-oxigen. În apă, cel mai stabil izomer este E2, iar în metanol - E3.

Rezultatele calculelor utilizând ecuația Boltzmann arată că în fază gazoasă, 99,78% din DHF sunt reprezentate de trei structuri enediolice (Figura 1), după următoarea distribuție: izomerul cel mai stabil E1 reprezintă 87,4%, urmat de izomerul E2 cu o abundență relativă de 10,98%, apoi izomerul E3 cu un indice de abundență relativă de 1,4%. În apă, distribuția izomerilor este diferită, și anume: E1 - 31,8%; E2 - 38,4% și E3 - 27%, cu un total de 97,2%. În metanol, distribuția izomerilor este următoare: E1 - 23,7%; E2 - 29,8% și E3 - 43,8%, cu un total de 97,3%.

Atât *in vacuo*, cât și în apă și în metanol, structurile enediolice ale DHF sunt preponderent complet plane, cu excepția structurilor E20 și E22, care suferă de repulsie atom-atom. Această planaritate a structurilor enediolului este probabil o consecință a interacțiunilor intramoleculare dintre grupările –OH enolice și C=O sau –OH ale grupărilor carboxilice care conduc la delocalizarea electronilor în moleculă.

Cercetările ulterioare s-au axat pe procesele de izomerizare și tautomerizare ceto-enolică a celor mai stabile trei structuri enediolice, fiind inițial identificate toate structurile de tranziție caracteristice pentru interconversiile ceto-ceto și enediol-enediol. Interconversiile dintre formele de enediol și dintre formele cetonice au loc atât prin transferul de proton, cât și prin rotație internă (rotație C–C și O–H. În transformările enediol-enediol, energiile de activare ale transferului de proton sunt în intervalul 135-160 $kJ \cdot mol^{-1}$ iar pentru calea de rotație sunt în intervalul 5-75 $kJ \cdot mol^{-1}$. Pentru interconversiile dintre formele cetonice, energiile de activare sunt în intervalul 139–153 $kJ \cdot mol^{-1}$ pentru calea de transfer al protonului și de 0,15–52 $kJ \cdot mol^{-1}$ pentru rotația internă.

În cazul izomerilor enediolici și cetonici care poartă cel puțin o grupare carboxilică cu hidrogen orientat *syn*- periplanar, există o serie de transformări care au loc pe ambele căi, transfer de protoni și rotație internă, iar aceste interconversii pot fi considerate ca fiind reacții competitive. Cu toate acestea, energiile de activare pentru procesele de transfer de H sunt semnificativ mai mari decât pentru calea de rotație internă. Astfel, pe baza ecuației constantei de viteză Arrhenius, dacă se consideră aceeași valoare a lui *A* pentru ambele căi, valorile obținute pentru rapoartele k_p/k_r (k_p și k_r sunt constantele de viteză ale transferului de protoni și, respectiv, ale căilor de rotație) sunt aproape de zero la 298,15 K.

Prin urmare, putem concluziona că interconversiile menționate mai sus au loc în fază gazoasă prin căile de rotație internă, iar procesele de transfer de proton nu pot avea loc simultan.

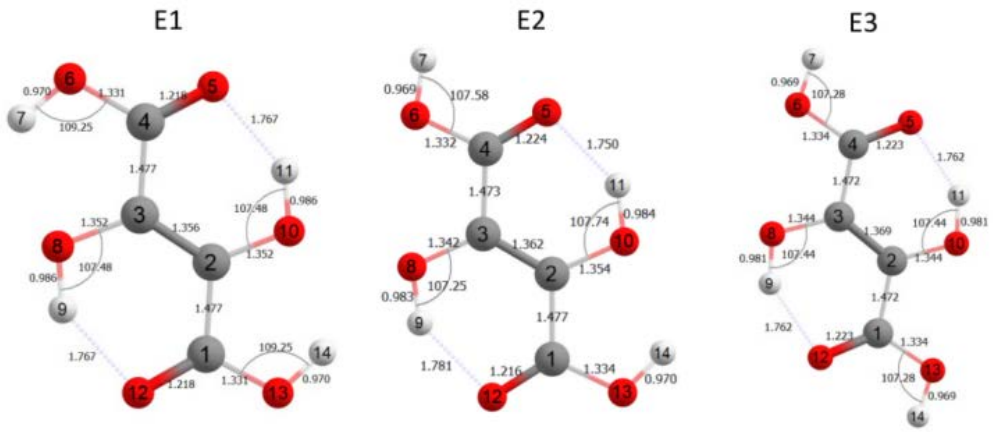


***Fig. 1**. Structurile geometrice optimizate ale celor mai stabile trei structuri enediolice, in vacuo*

Conform așteptărilor, rotația internă C–C are frecvența minimă (aproximativ –40 cm^{-1}... – 100 cm^{-1}), fiind aproape o vibrație rotațională pură. Frecvența imaginară a reacției de transfer de proton este în jur de –1900 cm^{-1}, o frecvență de vibrație de întindere. În cazul rotației O–H, valorile frecvenței imaginare sunt între rotația pură și vibrațiile pure de întindere, de obicei în intervalul –200 cm^{-1} …–600 cm^{-1}, puțin mai mari în cazul rotațiilor carboxilice O–H. Acest lucru se datorează probabil faptului că există o mulțime de legături/interacțiuni de hidrogen și locuri de delocalizare a electronilor în izomerii DHF, iar rotația unui atom de hidrogen poate rupe o legătură de hidrogen și poate începe formarea unei alte legături de hidrogen.

Prin urmare, rotația O–H are loc în tandem cu o vibrație de întindere, ca rezultat având o frecvență mai mare decât cea pentru vibrația de rotație C–C. Rezultatele calculelor pentru mediul apos arată că frecvențele imaginare pentru rotațiile O-H și C-C sunt mai mici în apă decât în gaz, în timp ce pentru reacțiile de transfer H, frecvențele imaginare sunt mai mari în apă decât în gaz, atât pentru interconversiile enediol-endiol, cât și pentru ceto-ceto izomerizare.

De asemenea, energiile de activare (E_a) ale reacţiilor de transfer de hidrogen sunt mai mari în apă, decât în vid, probabil datorită stabilizării structurilor prin legături suplimentare de hidrogen cu moleculele de apă din mediul de solvent implicit.

Tautomerizarea ceto-enolică a fost cercetată pentru cele mai stabile trei structuri enediolice ale DHF care reprezintă 99,78% în faza gazoasă și 97,3% în mediu apos. Structurile de tranziție optimizate în fază gazoasă sunt prezentate în Figura 2.

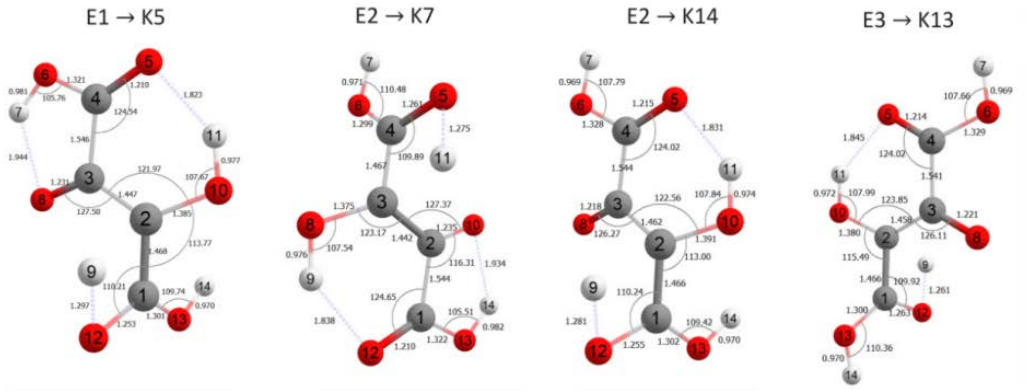


Fig. 2. *Structurile geometrice optimizate ale stărilor de tranziție în tautomeria ceto-enolică a celor mai stabili trei izomeri ai DHF, în vid.*

Barierele energetice ale procesului de tautomerizare ceto-enolică au fost calculate folosind diferențele de energie dintre structurile minime locale și stările de tranziție. Singura cale prin care poate avea loc tautomerismul ceto-enolic este transferul de proton. Conform așteptărilor, barierele pentru conversiile enediol → cetonă le depășesc pe cele pentru tranziții inverse cetonă → enediol, în gaz și în apă, cu aproximativ 50 kJ·mol^{-1}.

Energiile de activare pentru tautomeria ceto-enolică sunt de până la 20 de ori mai mari decât cele pentru interconversiile formelor enediol-enediol sau cetonă-cetonă, ceea ce poate fi explicat printr-o mai mare complexitate a mecanismului tautomeriei ceto-enolice, care implică un număr mai mare de atomi, precum și o rearanjare geometrică a moleculei.

De menționat aici că E_a și $\Delta G^{\#}$ (energia liberă de activare Gibbs) sunt mai mici cu 50-80 kJ·mol^{-1} în apă, decât în gaz, ceea ce indică faptul că apa participă în procesul de transfer de H, ușurându-l. Structurile ST arată că oxigenul carboxilic care formează legătura de hidrogen în structura enediolului este implicat în mecanismul transferului de protoni (Figura 2).

Constantele de viteză au fost calculate după teoria canonică a ST, utilizând ecuația Eyring:

$$k = \frac{k_B T}{h}\, e^{-\Delta G^{\#}/RT} \qquad (1)$$

unde $\Delta G^{\#}$ este energia liberă de activare Gibbs, k_B este constanta lui Boltzmann, și h este constanta lui Planck. Astfel, constanta de viteză a reacției directe (k_1) a fost calculată utilizând valoarea $\Delta G^{\#}_1 = G_{TS} - G_{reactant}$, iar constanta de viteză a reacției inverse (k_2) a fost calculată utilizând valoarea $\Delta G^{\#}_2 = G_{TS} - G_{produs.}$

Constanta de echilibru K_{eq} a fost calculată după ecuația:

$$K_{eq} = exp\,(-\Delta G/RT) \qquad (2)$$

unde $\Delta G = G_{298}^{produși} - G_{298}^{reactanți}$ și parametrii termodinamici individuali sunt $G_{298} = H_{298} - TS_{298}$, $H_{298} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} + ZPE + k_BT$ și $S_{298} = S_{el} + S_{vib} + S_{rot} + S_{trans}$. Toate calculele au fost efectuate la 298,15K și 1,0 atm.

Tabelul 1 rezumă datele cinetice și termodinamice pentru stările de tranziție ale reacțiilor de izomerizare și tautomerizare ale celor mai stabile trei forme enediolice, în fază gazoasă și în apă. În faza gazoasă, E1 este specia cea mai stabilă, iar reacțiile de izomerizare E1 ↔ E2 și E2 ↔ E3 sunt caracterizate prin constante de echilibru de 0,13. În apă, izomerul cel mai stabil este E2, iar reacțiile de izomerizare E1 ↔ E2 și E2 ↔ E3 sunt caracterizate prin constante de echilibru de 1,21 și, respectiv 0,61.

Tabelul 1.

Datele cinetice și termodinamice pentru stările de tranziție în procesele de izomerizare și tautomerizare a celor mai stabile trei structuri enediolice, în vid și în apă. Energiile sunt prezentate în kJ·mol-1 iar constantele de viteză în s-1.

	Izomerie				Tautomerie ceto-enolică							
	E1 ↔ E2		E2 ↔ E3		E1 ↔ K5		E2 ↔ K7		E2 ↔ K14		E3 ↔ K13	
	In vacuo	Apă	*In vacuo*	Apă	*In vacuo*	Apă	*In vacuo*	Apă	*In vacuo*	Apă	*In vacuo*	Apă
ΔE	5,18	-0,59	5,24	-0,01	60,67	35,61	57,66	39,97	65,28	35,84	61,54	39,78
ΔH	5,26	-0,53	5,27	0,58	59,55	40,44	56,50	42,57	63,70	35,38	59,77	42,12
ΔG	5,07	-0,48	4,98	1,24	54,84	39,07	51,30	37,42	58,29	35,64	52,99	36,52
Keq	0,13	1,21	0,13	0,61	$2{,}46 \cdot 10^{-10}$	$1{,}41 \cdot 10^{-7}$	$10{,}29 \cdot 10^{-10}$	$2{,}73 \cdot 10^{-7}$	$0{,}61 \cdot 10^{-10}$	$5{,}61 \cdot 10^{-7}$	$5{,}21 \cdot 10^{-10}$	$3{,}93 \cdot 10^{-7}$
$\Delta G^{\#}_1$	47,50	39,9	47,01	40,19	275,13	261,20	272,36	260,72	289,4	270,2	287,50	267,22
$\Delta G^{\#}_2$	42,43	40,4	42,03	38,96	220,29	222,13	220,99	223,29	231,1	234,5	234,51	230,70
k_1	$2{,}96 \cdot 10^4$	$6{,}29 \cdot 10^5$	$3{,}61 \cdot 10^4$	$55{,}98 \cdot 10^4$	$3{,}91 \cdot 10^{-36}$	$1{,}01 \cdot 10^{-33}$	$1{,}19 \cdot 10^{-35}$	$1{,}23 \cdot 10^{-33}$	$1{,}22 \cdot 10^{-38}$	$2{,}66 \cdot 10^{-35}$	$2{,}66 \cdot 10^{-38}$	$8{,}96 \cdot 10^{-35}$
k_2	$2{,}29 \cdot 10^5$	$5{,}18 \cdot 10^5$	$2{,}69 \cdot 10^5$	$9{,}19 \cdot 10^5$	$1{,}59 \cdot 10^{-26}$	$71{,}85 \cdot 10^{-26}$	$1{,}19 \cdot 10^{-26}$	$4{,}49 \cdot 10^{-27}$	$1{,}99 \cdot 10^{-28}$	$4{,}70 \cdot 10^{-29}$	$5{,}11 \cdot 10^{-29}$	$2{,}26 \cdot 10^{-28}$

Rezultatele arată că prezența solventului (apa) influențează atât parametrii termodinamici, cât și cinetici. În soluție apoasă, ΔE, ΔH, ΔG, $\Delta G_1^{\#}$ și $\Delta G_2^{\#}$ scad cu aproximativ 2-7 kJ·mol^{-1} în reacțiile de izomerizare și cu aproximativ 10-30 kJ·mol^{-1} în reacțiile de tautomerism. În faza gazoasă, constantele de echilibru ale transformărilor ceto-enol E1 ↔ K5, E2 ↔ K7, E2 ↔ K14 și E3 ↔ K13 sunt egale cu $2{,}46 \cdot 10^{-10}$, $10{,}29 \cdot 10^{-10}$, $0{,}61 \cdot 10^{-10}$ și $5{,}21 \cdot 10^{-10}$, respectiv. În apă, aceste valori sunt de $1{,}41 \cdot 10^{-7}$, $2{,}73 \cdot 10^{-7}$, $5{,}61 \cdot 10^{-7}$, $3{,}93 \cdot 10^{-7}$, respectiv, ceea ce demonstrează o creștere semnificativă a vitezelor reacțiilor directe.

3. INDICII DE REACTIVITATE GLOBALĂ ȘI VALIDITATEA TEORIEI KOOPMAN ÎN DFT

Teoria DFT oferă instrumente extraordinare ce permit de a explica calitativ și de a prezice cantitativ reactivitatea chimică globală și locală a moleculelor.

Descriptorii globali măsoară susceptibilitatea totală a unui sistem la diferite tipuri de reacții, de exemplu, atacuri electrofile sau nucleofile, și atribuie o singură valoare întregii molecule.

Cei mai simpli descriptori de reactivitate globală sunt reprezentați de primul potențial de ionizare *I*, definit ca fiind energia necesară pentru a îndepărta un electron dintr-o moleculă, și afinitatea față de electroni, *A*, care măsoară capacitatea unei molecule de a accepta electroni și de a forma anioni. Potențialul chimic (μ) reprezintă aciditatea/bazicitatea intrinsecă a lui Lewis a unui sistem și este întotdeauna negativ; electronegativitatea (χ) reprezintă tendința atomilor sau moleculelor de a atrage electroni; electrorigiditatea globală (η) poate fi definită ca rezistența la transferul de sarcină și este întotdeauna pozitivă; electrofilicitatea (ω) reprezintă energia de stabilizare atunci când sistemul dobândește electroni din mediu, până la saturație. Deși validitatea aproximării „teoremei lui Koopman în cadrul DFT" (KID) este controversată [15], utilizarea energiilor orbitalilor moleculari de frontieră ca aproximare pentru obținerea *I* și *A* este susținută de teorema lui Janak [16]. În special, s-a constatat că valorile negative ale orbitalului HOMO după Hartree-Fock și Kohn-Sham definesc limita superioară și, respectiv, inferioară pentru valorile experimentale ale primului potențial de ionizare [17]. Folosind o aproximare cu diferențe finite și teorema lui Koopman [18], acești descriptori pot fi exprimați prin următoarele ecuații:

$$I = E_{N-1} - E_N \approx -\epsilon_H \quad (3)$$

$$A = E_N - E_{N+1} \approx -\epsilon_L \quad (4)$$

$$\mu = -\chi \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H) \quad (5)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (6)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \approx \frac{(I+A)^2}{2(I-A)} \approx \frac{(\epsilon_L+\epsilon_H)^2}{2(\epsilon_H+\epsilon_L)} \quad (7)$$

unde ϵ_H și ϵ_L sunt energiile orbitalilor moleculari cel mai înalt ocupat și cel mai jos neocupat, HOMO și LUMO, respectiv, și E_N, E_{N-1}, și E_{N+1} reprezintă energia sistemelor cu N, N − 1, și N + 1 electroni. Acest lucru sugerează că procedura KID poate fi utilizată eficient pentru a calcula descriptorii globali direct din energiile orbitalilor de frontieră, fără a recurge la calculele extrem de îndelungate ale energiilor punctuale ale anionului și cationului.

Pentru a valida utilizarea energiilor orbitalilor moleculari Kohn-Sham de frontieră pentru a calcula descriptorii de reactivitate calculați conform teoriei DFT conceptuale („teorema lui Koopman în cadrul DFT" [19]), descriptorii globali au fost calculați folosind ambele tehnici, potențialele de ionizare *I* și afinitățile electronice *A* (în eV), precum și energiile

HOMO și LUMO, în fază gazoasă și în solvent (apă și metanol), folosind modelul de solvatare SMD.

Rezultatele sugerează că Procedura KID este valabilă și poate fi utilizată în studii ulterioare ale compușilor înrudiți în solvent (apă, metanol) [20,21,22].

Calculele demonstrează că acidul DHF **1** posedă cele mai mari valori ale electrofilicității și electronegativității, în toate mediile cercetate. Electrofilicitatea scade în șirul acidul **1** > esterul **2** ≈ anilida **5** > fumaramida **6** > MBD **12** > BBD **13** > fumaramida **9** ≈ fumaramida **10** > MEAD **7** > fumaramida **11** > MPAD **8**. Electronegativitatea scade în șirul acidul **1** > esterul **2** ≈ anilida **5** > fumaramida **6** > fumaramida **9** ≈ fumaramida **10** ≈ MBD **12** > MEAD **7** > MPAD **8** ≈ fumaramida **11** ≈ BBD **13** [20,21,22].

Tabelul 2.

Energiile orbitalilor HOMO și LUMO (în eV), diferența HOMO−LUMO ΔE (eV), potențialele de ionizare I și afinitățile electronice A (în eV), și electronegativitatea globală χ (în eV), electrorigiditatea totală η (în eV), și electrofilicitatea globală ω (în eV) a compușilor studiați, în vid, apă și metanol

Compusul	Faza	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	χ	η	ω	I	A	χ	η	ω
DHF **1**	Gaz	-6,91	-2,56	4,35	4,74	2,18	10,31	9,26	0,41	4,83	4,43	5,28
	Apă	-6,70	-2,56	4,14	4,63	2,07	10,36	6,33	2,45	4,39	1,94	9,93
	Metanol	-6,32	-2,20	4,12	4,26	2,06	8,81	6,25	2,34	4,30	1,95	9,46
Dimetil 2,3-dihidroxifumarat **2**	Gaz	-6,05	-2,05	4,00	4,05	2,00	8,20	8,26	0,06	4,16	4,10	4,22
	Apă	-6,28	-2,15	4,13	4,22	2,07	8,60	6,16	2,33	4,24	1,91	9,40
	Metanol	-6,25	-2,12	4,13	4,19	2,07	8,48	6,17	2,26	4,21	1,96	9,07
Anilida **5**	Gaz	-6,00	-2,04	3,96	4,02	1,98	8,16	7,65	0,35	4,00	3,65	4,37
	Apă	-6,09	-2,10	3,99	4,10	2,00	8,41	5,89	2,31	4,10	1,79	9,38
	Metanol	-6,07	-2,07	4,00	4,07	2,00	8,28	5,99	2,17	4,08	1,91	8,71
Fumaramida **6**	Gaz	-5,98	-2,03	3,95	4,01	1,98	8,12	7,38	0,54	3,96	3,42	4,58
	Apă	-5,97	-2,05	3,92	4,01	1,96	8,20	5,79	2,26	4,03	1,76	9,19
	Metanol	-5,95	-2,04	3,91	4,00	1,96	8,16	5,80	2,21	4,01	1,79	8,96
MEAD **7**	Gaz	-5,90	-1,56	4,34	3,73	2,17	6,41	7,95	-0,27	3,84	4,11	3,58
	Apă	-6,04	-1,68	4,36	3,86	2,18	6,83	5,91	1,86	3,88	2,03	7,45
	Metanol	-6,01	-1,65	4,36	3,83	2,18	6,73	5,92	1,80	3,86	2,06	7,25
MPAD **8**	Gaz	-5,79	-1,43	4,36	3,61	2,18	5,98	7,80	-0,38	3,71	4,09	3,37
	Apă	-6,01	-1,63	4,38	3,82	2,19	6,66	5,88	1,82	3,85	2,03	7,29

	Metanol	-5,97	-1,65	4,32	3,81	2,16	6,72	5,87	1,80	3,84	2,04	7,23
Fumaramida **9**	Gaz	-6,26	-1,75	4,51	4,01	2,26	7,11	8,08	0,01	4,04	4,03	4,06
	Apă	-6,13	-1,67	4,46	3,90	2,23	6,82	5,99	1,85	3,92	2,07	7,44
	Metanol	-6,10	-1,65	4,45	3,88	2,23	6,75	6,01	1,79	3,90	2,11	7,22
Fumaramida **10**	Gaz	-6,22	-1,65	4,57	3,94	2,29	6,78	8,08	-0,04	4,02	4,06	3,99
	Apă	-6,17	-1,60	4,57	3,89	2,29	6,61	6,08	1,77	3,93	2,15	7,16
	Metanol	-6,14	-1,25	4,89	3,70	2,45	5,58	6,11	1,38	3,75	2,36	5,94
Fumaramida **11**	Gaz	-5,96	-1,42	4,54	3,69	2,27	6,00	7,89	-0,33	3,78	4,11	3,48
	Apă	-6,03	-1,52	4,51	3,78	2,26	6,32	5,89	1,71	3,80	2,09	6,90
	Metanol	-6,00	-1,54	4,46	3,77	2,23	6,37	5,90	1,69	3,80	2,10	6,86
MBD **12**	Gaz	-5,88	-2,09	3,79	3,99	1,90	8,38	7,52	0,42	3,97	3,55	4,44
	Apă	-5,85	-2,00	3,85	3,93	1,93	8,00	5,65	2,19	3,92	1,73	8,90
	Metanol	-5,83	-1,97	3,86	3,90	1,93	7,88	5,67	2,14	3,90	1,76	8,62
BBD **13**	Gaz	-5,43	-1,83	3,60	3,63	1,80	7,32	6,83	0,45	3,64	3,19	4,16
	Apă	-5,43	-1,83	3,60	3,63	1,80	7,32	5,24	2,05	3,64	1,60	8,31
	Metanol	-5,41	-1,81	3,60	3,61	1,80	7,24	5,25	1,99	3,62	1,63	8,04

4. INDICII DE REACTIVITATE LOCALĂ

Pe lângă descriptorii de reactivitate globală, DFT permite calcularea descriptorilor locali, care atribuie o valoare fiecărui punct din spațiu, oferind o perspectivă asupra reactivității moleculei în punctul *r* din spațiu, fiind astfel indicatori de regioselectivitate.

Pentru DHF și toți derivații acestuia au fost calculate funcțiile Fukui, descriptorul dual, funcțiile Parr, descriptorul diferenței de reactivitate locală, potențialul electrostatic. Analiza rezultatelor a arătat că cele mai reactive situsuri sunt atomii de oxigen hidroxilici și atomii de carbon din legătura dublă a fragmentului enediolic, care s-au dovedit a fi în aproape în toate cazurile situsuri cu comportament ambifil (în apă și metanol). Compușii cercetați pentru care atomii de oxigen hidroxilici sunt situsurile cele mai reactive au arătat cea mai puternică activitate antiradicalică în experimentele efectuate, iar compușii pentru care atomii de carbon sunt situsurile cele mai reactive, nu au demonstrat activitate antiradicalică în testul cu DPPH·, cu excepția compușilor MBD **12** și BBD **13** [20,21,22].

5. CEL MAI PROBABIL MECANISM AL ACTIVITĂȚII ANTIOXIDANTE

Anterior, acidului dihidroxifumaric și esterului său dimetilic au fost modificați prin procedee de sinteză chimică pentru obținerea unui șir de derivați pentru a studia relația „structură-proprietate”. Activitatea antioxidantă/antiradicală a compușilor a fost cercetată anterior utilizând testele cu radicalul DPPH$^{\bullet}$ și cationul radical ABTS$^{\bullet+}$ și s-a constatat că

unele substanțe sintetizate au prezentat o activitate antioxidantă/antiradicală scăzută, deși structura fragmentului ene−diolic a fost păstrată [6,23,24]. În cadrul cercetării de față, s-a recurs la metodele chimiei computaționale pentru o analiză mai detaliată a rezultatelor experimentale.

Cele trei mecanisme de acțiune antioxidantă prin care antioxidanții își pot manifesta rolul protector au fost catalogate anterior în felul următor: mecanismul de transfer al atomului de hidrogen (HAT), mecanismul de transfer al unui electron, urmat de transferul de protoni (SET-PT) și mecanismul de transfer inițial al protonului, urmat de transferul electronului (SPLET) [25-28].

În mecanismul HAT, radicalul liber ($R^{\bullet}$) răpește un atom de hidrogen din antioxidant (AH), dând naștere formei radicalice de antioxidant. În acest caz, reactivitatea antioxidantului poate fi prezisă prin calcularea entalpiei de disociere a legăturii O–H (BDE).

$$\text{HAT: DHF} \rightarrow \text{DHF}^{\bullet} + \text{H}^{\bullet}\ \text{(BDE)} \qquad (8)$$

Mecanismul SET-PT are loc în două etape, în care extracția electronilor din compusul antioxidant este urmată de transferul de protoni. Parametrul numeric legat de acest mecanism este potențialul de ionizare (IP) pentru prima etapă și entalpia de disociere a protonului (PDE) din radicalul cationic ($AH^{+\bullet}$) pentru a doua etapă. Moleculele cu valori scăzute ale IP și PDE vor avea activitate ridicată [25-28]. În acest caz, etapa limitativă este SET - transferul electronului.

$$\text{SET: DHF} \rightarrow \text{DHF}^{\bullet+} + e^{-}\ \text{(IP)} \qquad (9)$$

Mecanismul SPLET constă, de asemenea, din două etape. În prima etapă are loc disocierea antioxidantului cu formarea formei anionice și a protonului liber, iar apoi ionii creați în prima reacție reacționează cu radicalul liber. Entalpia de reacție a primului pas din acest mecanism corespunde afinității protonilor (PA) a anionului de antioxidant. Entalpia de reacție a celei de-a doua etape, ruperea electronului, corespunde entalpiei de transfer al electronului (ETE). În acest caz, etapa limitativă este PL - pierderea protonului.

$$\text{PL: DHF} \rightarrow \text{DHF}^{-} + \text{H}^{+} \qquad (10)$$

În cercetarea de față au fost calculate valorile BDE, IP, PDE, PA și ETE într-un efort de a elucida cel mai probabil mecanism prin care DHF își manifestă activitatea antioxidantă față de radicalul $DPPH^{\bullet}$. Cu acest scop, au fost utilizate valorile entalpiilor calculate la 298,15 K la nivelul de teorie B3LYP/6–311+G(d,p), conform ecuațiilor de mai jos [25,26]

$$\text{BDE} = \text{H}(\text{DHF}^{\bullet}) + \text{H}(\text{H}^{\bullet}) - \text{H}(\text{DHF}) \qquad (11)$$

$$\text{IP} = \text{H}(\text{DHF}^{+\bullet}) + \text{H}(e^{-}) - \text{H}(\text{DHF}) \qquad (12)$$

$$\text{PA} = \text{H}(\text{DHF}^{-}) + \text{H}(\text{H}^{+}) - \text{H}(\text{DHF}) \qquad (13)$$

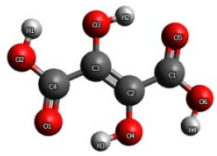
Entalpiile speciilor moleculare H(X) la temperatura T sunt calculate utilizând expresia:

$$H(X) = E0 + ZPE + \Delta Htrans + \Delta Hrot + \Delta Hvib + RT \quad (14)$$

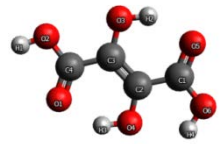
unde E0 este energia electronică totală, ZPE - este energia în punctul zero, ΔHtrans, ΔHrot, ΔHvib sunt contribuțiile de translație, rotație și vibrație la entalpie, respectiv. Termenul RT este adăugat pentru a converti energia în entalpie [28].

Pentru a calcula indicii de mai sus, sunt necesare entalpiile atomului de hidrogen, protonului și electronului în faza gazoasă și apă. Entalpia în fază gazoasă a atomului de hidrogen H($H^{\bullet}$), a protonului H(H^{+}) și a electronului H(e^{-}) au fost calculate anterior și constituie: 1306,58, 6,197 și 3,145 kJ·mol^{-1}, respectiv [25,28]. Entalpiile acestor specii în apă constituie: -1310,0, -1083,8 și -101,86 kJ·mol^{-1}, respectiv [25,28].

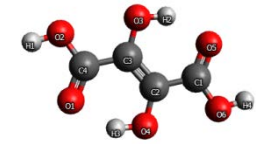
Pe lângă aceasta, trebuie ținut cont și de abundența izomerilor diferită în gaz și în apă. Astfel, calculele *in vacuo* au fost efectuate pentru izomerul E1 (abundența relativă de 87%), iar calculele în solvent (apă, după modelul SMD) au fost efectuate pentru toți trei cei mai abundenți izomeri, E1, E2 și E3. Un alt moment important constă în faptul că reieșind din structura geometrică a izomerului E2, cei doi atomi de hidrogen din grupările hidroxilice ale fragmentului enediolic nu sunt echivalenți.



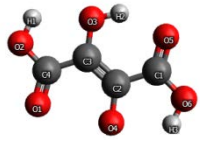
1. izomerul E1



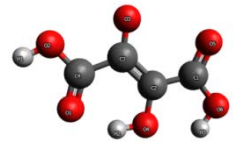
2. izomerul E2



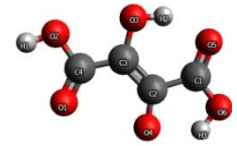
3. izomerul E3



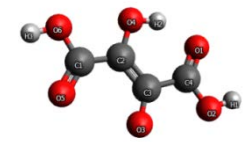
4. izomerul E1 cu hidrogenul hidroxilic cedat



5. izomerul E2 cu hidrogenul hidroxilic H1 cedat



6. izomerul E2 cu hidrogenul hidroxilic H2 cedat



7. izomerul E3 cu hidrogenul hidroxilic cedat

***Fig. 3**. Speciile moleculare cu caracter antioxidant, cercetate în apă.*

Reieșind din cele expuse mai sus speciile moleculare supuse cercetării în cazul utilizării solventului (apă) sunt prezentate în Figura 3.

Valorile obținute ale BDE, IP, and PA (kJ·mol^{-1}) pentru izomerii DHF (Figura 3) *in vacuo* și în apă sunt prezentate în Tabelul 3, unde valoarea minimă demonstrează preferința către un anume mecanism prin care se manifestă activitatea antioxidantă.

Analiza rezultatelor obținute demonstrează faptul că *in vacuo* transferul direct de hidrogen (HAT) este cel mai probabil, valoarea BDE a izomerului E1 (347,13 kJ·mol^{-1}) fiind mult

mai joasă decât valorile obținute pentru primele etape ale mecanismelor SET-PT (IP = 864,81 kJ·mol^{-1}) și SPLET (PA = 1357,21 kJ·mol^{-1}).

Tabelul 3

Valorile obținute ale BDE, IP, and PA (kJ·mol-1) pentru izomerii DHF in vacuo și în apă (modelul SMD).

	Specia	**Mecanismul**		
		HAT	**SET**	**PL**
		BDE	**IP**	**PA**
In vacuo	Isomer E1	**347,13**	864,81	1357,21
Apă	Isomer E1	329,11	499,99	**81,41**
	Isomer E2[a]	327,58	495,91	**84,75**
	Isomer E2[b]	332,36	495,91	96,39
	Isomer E3	330,36	485,47	100,66

Notă: *notația E2[a] este utilizată pentru a însemna faptul că la interacțiunea cu radicalul, izomerul E2 cedează hidrogenul din gruparea OH legată de carbonul adiacent grupării carboxilice cu orientare syn-, iar notația E2[b] este utilizată pentru a însemna faptul că la interacțiunea cu radicalul, izomerul E2 cedează hidrogenul din gruparea OH legată de carbonul adiacent grupării carboxilice cu orientare anti-.*

În solvent, mecanismul HAT este caracterizat de valori BDE de circa 330 kJ·mol^{-1}, în timp ce valorile PA în soluție sunt de 80 - 100 kJ·mol^{-1}, iar valorile pentru IP sunt în jur de 500 kJ·mol^{-1}. Astfel, 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 kJ·mol^{-1}), urmat îndeaproape de izomerul E2 (PA = 84,75 kJ·mol^{-1}). Trebuie menționat aici că datorită faptului că izomerul E2 are două grupări carboxilice orientate diferit (una *syn-* și una *anti-*), hidrogenii grupărilor hidroxilice nu sunt echivalenți. Astfel, în urma interacțiunii cu radicalul DPPH$^{\bullet}$ izomerul E2 poate ceda unul din cei doi hidrogeni de la grupările hidroxil, iar calculele arată că anume structura prezentată în Figura 3(5) va fi cea mai probabilă, cu PA = 84,75 kJ·mol^{-1}, față de structura din Figura 3(6), cu PA = 96,39 kJ·mol^{-1}. Astfel, cel mai ușor este cedat radicalului anume hidrogenul din gruparea OH legată de carbonul adiacent grupării carboxilice cu orientare *syn-*.

Pe baza celor enunțate, au fost scrise semi-reacțiile pentru radicalul DPPH$^{\bullet}$ (ec. 15-17) pentru mecanismele HAT, SET și PL:

$$\text{HAT:} \quad \text{DHF+ DPPH}^{\bullet} \rightarrow \text{DHF}^{\bullet} + \text{DPPH–H} \qquad (15)$$

$$\text{SET:} \quad \text{DHF+ DPPH}^{\bullet} \rightarrow \text{DHF}^{\bullet+} + \text{DPPH}^{-} \qquad (16)$$

PL: $DHF + DPPH^{\bullet} \rightarrow DHF^{-} + DPPH\text{-}H^{\bullet+}$ (17)

Valorile energiei libere Gibbs ($\Delta_r G^0$) ale reacțiilor au fost calculate după cum urmează:

$$\Delta_r G^0 (HAT) = [G(DHF^{\bullet}) + G(DPPH{-}H)] - [G(DHF) + G(DPPH^{\bullet})] \quad (18)$$

$$\Delta_r G^0 (SET) = [G(DHF^{\bullet+}) + G(DPPH^{-})] - [G(DPPH^{\bullet}) + G(DHF)] \quad (19)$$

$$\Delta_r G^0 (PL) = [G(DHF^{-}) + G(DPPH\text{-}H^{\bullet+})] - [G(DHF) + G(DPPH^{\bullet})] \quad (20)$$

Conform Tabelului 4, în faza gazoasă, valorile energiei libere Gibbs ($\Delta_r G^0$) sunt minime pentru mecanismul HAT (29,6 $kJ \cdot mol^{-1}$), indicând asupra faptului că acesta este mecanismul preferat în faza gazoasă. Pe lângă aceasta, valorile energiei libere Gibbs în apă (modelul SMD) sunt, de asemenea, minime pentru mecanismul HAT, în limitele 17,6 - 20,4 $kJ \cdot mol^{-1}$. Pentru mecanismul SET, valorile $\Delta_r G^0$ în apă sunt în jur de 150 $kJ \cdot mol^{-1}$, indicând asupra faptului că acesta este mecanismul cel mai puțin probabil. Pentru mecanismul PL, valorile $\Delta_r G^0$ sunt în limitele 58,6-74,4 $kJ \cdot mol^{-1}$, mai mari decât pentru HAT. Totuși, trebuie ținut cont aici de faptul că unele reacții termodinamic nefavorabile, ale căror energii de reacție nu întrec 50 $kJ \cdot mol^{-1}$, trec prin stări de tranziție joase, și în astfel de cazuri anume cinetica reacției poate fi factorul determinant [29,30]. Desigur, și în acest caz, trebuie luate în calcul limitările metodei SMD.

Tabelul 4

Valorile calculate ale ΔrG0 pentru mecanismele HAT, SET și PL (kJ·mol-1) pentru izomerii DHF in vacuo și în apă (modelul SMD).

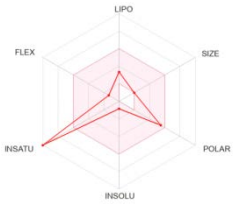
		HAT	**SET**	**PL**
In vacuo	Izomer E1	29,6	539,2	428,9
Apă	Izomer E1	19,9	153,8	58,6
	Izomer E2[a]	20,4	149,3	71,5
	Izomer E2[b]	17,6	149,3	60,4
	Izomer E3	17,9	136,5	74,4

Notă: *notația E2[a] înseamnă faptul că la interacțiunea cu radicalul, izomerul E2 cedează hidrogenul din gruparea OH legată de carbonul adiacent grupării carboxilice cu orientare syn-, iar în cazul notației E2[b] - cedează hidrogenul din gruparea OH legată de carbonul adiacent grupării carboxilice cu orientare anti-.*

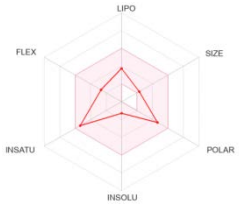
Așadar, luând în considerație rezultatele obținute pentru parametrii termochimici intrinseci și cele obținute pentru semi-reacții, putem ajunge la concluzia că anume mecanismul PL este cel mai probabil, iar DHF este în forma izomerului E1. Se cere a menționa aici importanța calculelor ulterioare ale stărilor de tranziție, precum și adaosul de molecule de apă explicite, pentru a releva barierele energetice ale speciilor intermediare, și a obține o mai mare claritate asupra proceselor.

6. PROPRIETĂȚILE ADMET ALE COMPUȘILOR CERCETAȚI

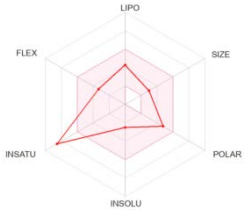
În continuare au fost estimate proprietățile de absorbție, distribuție, metabolism, excreție și toxicitate a compușilor cercetați, utilizând serverele SwissADME [31] și pkCSM [32] care oferă modele computerizate ce permit evaluarea proprietăților farmacocinetice fără a recurge la studii experimentale costisitoare și de durată, determinând astfel probabilitatea ca derivații cercetați să devină potențiali candidați pentru dezvoltarea medicamentelor.



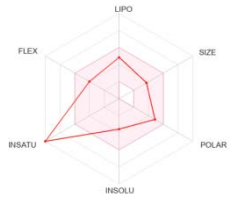
a) DHF **1**



b) EMD **2**



c) Anilida **5**



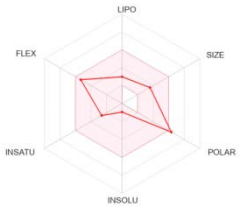
d) Fumaramida **6**



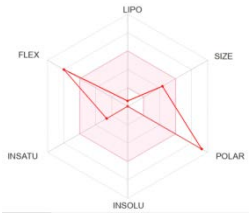
e) MEAD **7**



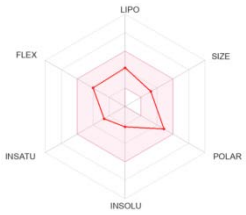
f) MPAD **8**



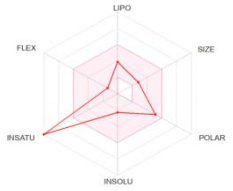
g) Fumaramida **9**



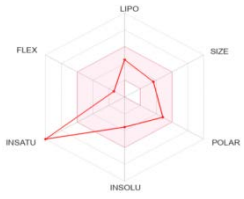
h) Fumaramida **10**



i) Fumaramida **11**



j) MBD **12**



k) BBD **13**



l) Acid ascorbic

Fig. 4. *Radarele de biodisponibilitate pentru substanțele cercetate: (a) acidul DHF 1, (b) esterul EDM 2, (c) anilida 5, (d) fumaramida 6, (e) MEAD 7, (f) MPAD 8, (g) fumaramida 9, (h) fumaramida 10, (i) fumaramida 11, (j) MBD 12, (k) BBD 13, (l) acidul ascorbic.*

S-a constatat că majoritatea structurilor cercetate îndeplinesc *regula de cinci a lui Lipinski*, și satisfac filtrele Ghose, Veber și Egan, atingând un scor bun de biodisponibilitate, de 0,56, identic acidului ascorbic. Conform rezultatelor, se poate observa că majoritatea compușilor sunt foarte solubili în apă și au o penetrabilitate bună a pielii. Toți compușii, inclusiv acidul ascorbic, au valori mici de permeabilitate pentru Caco-2 (valori log Papp < 0,90 cm/s), absorbție intestinală bună (în afară de DHF), nu traversează bariera sanguină a creierului, sau sistemul nervos central.

Au fost de asemenea evaluate izoformele citocromului uman P450 (CYP), care participă în metabolismul medicamentelor din interiorul ficatului. Toți compușii cercetați sunt non-inhibitori/substraturi ale izoenzimelor, în afară de compusul BBD **13**, care este posibil inhibitor al câtorva izoenzime. De asemenea, majoritatea derivaților nu au fost găsiți ca inhibitor/substrat al P-gp.

Rezultatele au arătat că toți compușii au o valoare pozitivă a clearance-ului total și pot fi pur și simplu excretați din organism. Toxicitatea AMES, hepatotoxicitatea, inhibarea canalului de potasiu hERG și parametrii de sensibilizare a pielii au fost prezise pentru a afla profilul de toxicitate al derivaților. Rezultatele obținute relevă că doar BBD **13** posedă toxicitate AMES, în rest toți compușii cercetați nu posedă toxicitate AMES, hepatotoxicitate, nu inhibă canalul de potasiu hERG și nu sensibilizează pielea.

Pentru a obține informații suplimentare despre biodisponibilitatea și asemănarea cu medicamentele ale substanțelor cercetate, au fost estimate rezultatele radarului de biodisponibilitate (Figura 4), care au demonstrat proprietăți semnificativ asemănătoare medicamentelor.

Zona colorată a radarului reprezintă suprafața fizico-chimică potrivită pentru biodisponibilitatea orală. Notațiile pe figuri se descifrează după cum urmează: LIPO

(lipofilicitate): -0,7 < XLOGP3 < +5,0; SIZE (dimensiune): 150g/mol < greutate moleculară < 500g/mol; POLAR (polaritate): 20Å^2 < TPSA < 130Å^2; INSOLU (insolubilitate): -6 < log S (ESOL) < 0; INSATU (nesaturație): 0,25 < fracțiunea de atomi de C în hibridizarea sp3 < 1; FLEX (flexibilitate): 0 < nr. de legături ce pot fi rotite < 9.

Se observă din Figura 4 că majoritatea substanțelor se înscriu în totalitate în zona colorată a radarului, iar cele care nu se înscriu, o depășesc de regulă într-un singur criteriu, demonstrând proprietăți semnificativ asemănătoare medicamentelor.

Luând în considerație materialul expus anterior, în special rezultate legate de utilitatea DHF și a derivaților lui pentru aplicații în vinificație, industria alimentară, de producere a tutunului, precum și rezultatele pozitive ale modelării ADMET, în etapa următoare a fost

efectuată simularea prin metoda molecular docking a interacțiunii dintre compușii menționați și proteaza principală M^{pro} a virusului SARS-CoV-2.

În cadrul cercetării de față a fost utilizat programul CB-Dock2, elaborat în cadrul Academiei de Științe Chineze [33]. Procedeul utilizat de acest program constă în identificarea automată a locurilor de legare, calculul centrului și dimensiunii, personalizarea dimensiunii casetei de andocare în funcție de liganzii cercetați și apoi realizarea andocării moleculare cu ajutorul softului AutoDock Vina [34].

Una dintre cele mai interesante ținte ale virusului SARS-CoV-2 este proteaza principală a acestuia (M^{pro}), care este esențială în ciclul de viață a virusului, inclusiv în replicarea și asamblarea acestuia [35]. Astfel, inhibarea sau dezactivarea acestei proteaze va duce la moartea virusului. În cercetarea de față a fost utilizată structura cristalină a M^{pro} cu codul PDB: 6LU7 [36], iar această structură cristalografică este codificată în genomul viral în combinație cu inhibitorul N3.

Pe baza valorilor energiei de legare (Tabelul 5), s-a constatat că DHF **1** are aceeași afinitate de legare ca și acidul ascorbic (-22,18 $kJ \cdot mol^{-1}$). Cea mai mică afinitate de legare la proteaza virală o are esterul EDM **2** (-20,92 $kJmol^{-1}$), iar cea mai mare afinitate - acidul BBD **13** (-30,12 $kJ \cdot mol^{-1}$), urmat de fumaramida **6** (-29,29 $kJ \cdot mol^{-1}$). Conform rezultatelor simulării computaționale, conformațiile cu cele mai mari afinități de legare pentru toți compușii cercetați se plasează în același buzunar al proteazei M^{pro} ca și inhibitorul N3 (Figura 5).

Tabelul 5.

Rezultatele andocării moleculare a compușilor cercetați la proteaza principală a virusului SARS-COV-2

Compusul cercetat	**Afinitatea de legare, $kJ \cdot mol^{-1}$**
DHF **1**	-22,18
Esterul **2**	-20,92
Anilida **5**	-26,36
Fumaramida **6**	-29,29
MEAD **7**	-22,59
MPAD **8**	-23,01
Fumaramida **9**	-28,03
Fumaramida **10**	-25,10
Fumaramida **11**	-27,61
MBD **12**	-28,03
BBD **13**	-30,12
Acidul ascorbic	-22,18

Pentru toți compușii cercetați au fost reprezentate structurile tridimensionale și bidimensionale ale acestor interacțiuni, au fost identificate numărul și tipurile legăturilor formate. Figura 6 prezintă interacțiunile dintre compusul BBD **13**, care a prezentat cea mai înaltă valoare a afinității de legare.

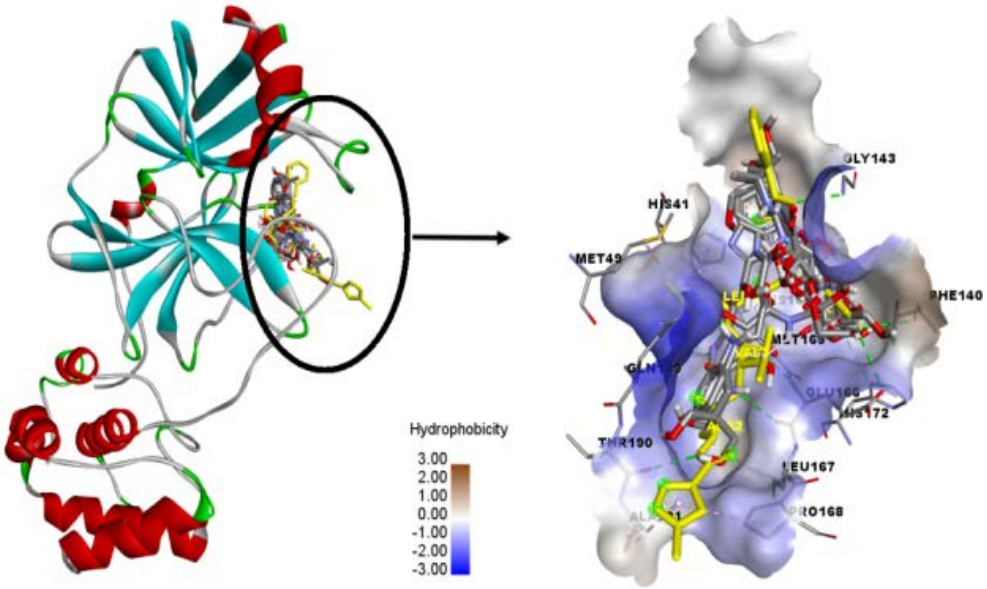


Fig. 5. *Poziția celei mai bune conformații pentru toți compușii studiați în buzunarul de legare al M^{pro} al SARS-CoV-2 (ligandul co-cristalizat N3 este prezentat cu galben)*

Astfel, se observă prezența a unei singure legături de hidrogen convenționale, cu aminoacidul GLN189, a unei legături de hidrogen π-donor cu aminoacidul CYS145, a unei legături de hidrogen π-sulf cu MET49, și trei legături π-alchil, cu aminoacizii LEU27 și MET165.

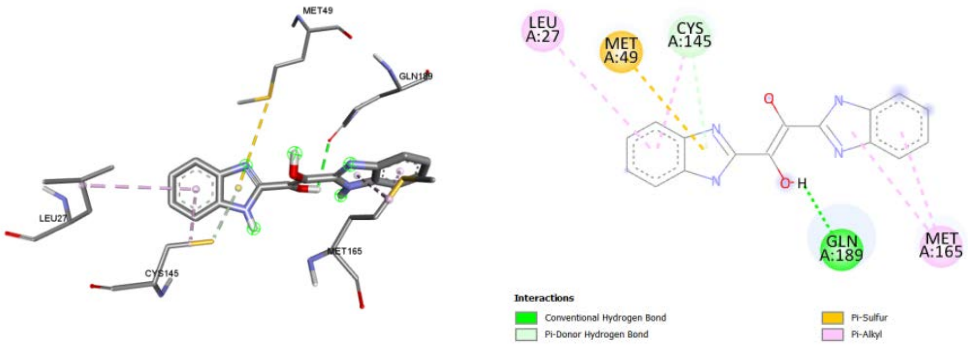


Fig. 6. *Reprezentarea interacțiunii cu cel mai mare scor de andocare între compusul cercetat și proteaza principală a virusului SARS-CoV-2 (imagine 3D - pe stânga și 2D - pe dreapta), pentru BBD 13*

Cercetările computaționale au arătat că atât acidul dihidroxifumaric cât și toți derivații sintetizați se leagă în același buzunar de proteine și interacționează cu diada catalitică Cys-His, formând legături de diferite tipuri cu mulți dintre aminoacizii hidrofobi (LEU27, PHE140, GLY143, MET165, PRO168) și cu majoritatea aminoacizilor polari (THR26, ASN142, HIS163, GLN189) care stabilizează complexul proteină-ligand.

CONCLUZII

În concluzie, se cere de a menționa faptul că, în premieră pentru Republica Moldova au fost aplicate metodele computaționale pentru calculul indicilor de reactivitate globală a moleculelor studiate, pentru demonstrarea validității procedurii KID în apă și metanol, pentru calculul comparativ al indicilor de reactivitate locală a moleculelor studiate pe baza funcțiilor Fukui, descriptorului dual, funcțiilor Parr și indicelui local al diferenței de reactivitate în vid, în apă și metanol. În cadrul acestui studiu au fost cercetați acidul dihidroxifumaric și zece derivați ai acestuia.

Aplicarea metodelor de calcul a permis identificarea a 45 de izomeri ai DHF, inclusiv 23 de forme cetonice și 22 enediolice, s-a arătat existența a trei cei mai stabili izomeri enediolici, a fost determinată abundența relativă a lor în gaz, apă și metanol. De asemenea, a fost studiat procesul de izomerizare și tautomerizare a celor mai stabili trei izomeri ai DHF, s-au determinat parametrii cinetici și termodinamici.

În cadrul cercetării de față, a fost efectuată în premieră analiza predictivă prin metode de calcul a proprietăților de absorbție, distribuție, metabolism, excreție și toxicitate a derivaților cercetați, care au demonstrat proprietăți similare medicamentului. Au fost construite radarele de biodisponibilitate a substanțelor cercetate, demonstrând proprietăți semnificativ asemănătoare medicamentelor. De asemenea, pentru prima dată, utilizând metoda andocării moleculare, a fost demonstrat potențialul semnificativ de inhibiție a proteazei principale a virusului SARS-CoV-2 de către toți compușii supuși studiului.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SHIELDS, H.J.; TRAA, A.; VAN RAAMSDONK, J.M. Beneficial and detrimental effects of reactive oxygen species on lifespan: A comprehensive review of comparative and experimental studies. *Frontiers in Cell and Developmental Biology*. 2021, 9. DOI: 10.3389/fcell.2021.628157.
2. BHUIYAN, M.A.; HOQUE, M.Z.; HOSSAIN, S.J., Free Radical Scavenging Activities of Zizyphus mauritiana. *World Journal of Agricultural Sciences*. 2009, 5(3), 318-322.
3. GARG, A.; SHARMA, R.; DEY, P.; KUMAR, A. Food auto-oxidation: An overview. *Antioxidants Effects in Health.* 2022, 43–68. DOI: 10.1016/b978-0-12-819096-8.00013-6.
4. FAVRE, H. A.; POWELL, W. H. *Nomenclature of Organic Chemistry. IUPAC Recommendations and Preferred Name 2013*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2013. ISBN 978-0-85404-182-4.
5. SOUCHAY, P.; FLEURY, D.; FLEURY, M. Tautomerie enediol-cetol de l'acide dihydroxyfumarique et son intervention dans la decarboxylation de celui-ci. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sciences Seice C*. 1967, 264(26), 2130.
6. SECARĂ, N.; DUCA, Gh.; MACAEV, F. Occurrence and chemistry of dihydroxyfumaric acid. *Chemistry Journal of Moldova.* 2011, 6(1), 29-44. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/12135/datacite.
7. ESCHENMOSER, A. The search for the chemistry of life's origin. *Tetrahedron*. 2007, 63, 12821– 12844. DOI: 10.1016/j.tet.2007.10.012.
8. HAY, R.W.; HARVIE S.J. The uncatalysed and nickel(II) catalysed decarboxylation of dihydroxyfumaric acid. *Australian Journal of Chemistry*. 1965, 18, 1197-1209. DOI: 10.1071/CH9651197.
9. NAIDU SAGI, V.; PUNNA, V.; HU, F.; MEHER, G.; KRISHNAMURTHY, R. *J. American Chemical Society.* 2012, 134(7), 3577–3589. DOI: 10.1021/ja211383c.
10. LANTERNA, C.; MUSUMECI, A.; RACCOSTA, L.; CORNA, G.; MORESCO, M.; MAGGIONI, D.; FONTANA, R.; DOGLIONI, C.; BORDIGNON, C.; TRAVERSARI, C.; AND RUSSO, V. The administration of drugs inhibiting cholesterol/oxysterol synthesis is safe and increases the efficacy of immunotherapeutic regimens in tumor-bearing mice. *Cancer Immunology, Immunotherapy*. 2016, 65(11), 1303–1315. DOI: 10.1007/s00262-016-1884-8.
11. DUCA, GH.; GONȚA, M.; IAMBARȚEV, V. Acțiunea reducătorilor în diminuarea concentrației de nitrit în produsele de carne. *Conf. șt. "Succesele în trat. Contemp. al cancerului"*, Instit. Oncol. din Moldova, 1997, 111.

12. GAINA, B.; TARAN, N.; DIACON, I.; DUCA, GH.; GONŢA, M.; VASCAN N. Studiul proceselor de oxidoreducere în vinuri la şampanizare. *Bilanţul activităţii şt. a USM pe anii 1993–1994. Ştiinţe naturale: materialele conf. corpului didactico – şt., 20–27 martie 1995*. Chişinău, 1995, 173.

13. GONŢA, M. *Transformarea nitraţilor, nitriţilor, formarea N-nitrozaminelor şi utilizarea inhibitorilor în procese redox*: tz. de doct. hab. în chimie. Chisinau, 2009.

14. MARTÍNEZ-ARAYA, J.I.; SALGADO-MORÁN, G.; GLOSSMAN-MITNIK, D., Computational Nutraceutics: Chemical Reactivity Properties of the Flavonoid Naringin by Means of Conceptual DFT. *Journal of Chemistry.* 2013, Article ID 850297. DOI: 10.1155/2013/850297.

15. MARTÍNEZ-ARAYA, J.I.; SALGADO-MORÁN, G.; GLOSSMAN-MITNIK, D., Computational Nutraceutics: Chemical Reactivity Properties of the Flavonoid Naringin by Means of Conceptual DFT. *Journal of Chemistry.* 2013, Article ID 850297. DOI: 10.1155/2013/850297.

16. JANAK, J.F. Proof that δEδni=ε in density-functional theory. *Physical Review B.* 1978, 18(12), 7165–7168. DOI: 10.1103/PhysRevB.18.7165.

17. ZEVALLOS, J.; TORO-LABBE, A.A theoretical analysis of the Hohn-Sham and Hartree-Fock orbitals and their use in the determination of electronic properties. *Journal of the Chilean Chemical Society.* 2003, 48(4), 39–47. DOI: 10.1155/2013/850297.

18. CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry—Theories and Models.* New York, NY, USA: John Wiley & Sons, 2004, 2nd edition.

19. CÁRDENAS, C.; RABI, N.; AYERS, P.W.; MORELL, C.; JARAMILLO, P.; FUENTEALBA, P. Chemical Reactivity Descriptors for Ambiphilic Reagents: Dual Descriptor, Local Hypersoftness, and Electrostatic Potential. *The Journal of Physical Chemistry A.* 2009, 113(30), 8660–8667. DOI: 10.1021/jp902792n.

20. DUCA, Gh.; BOLOCAN, N. Understanding the Chemical Reactivity of Dihydroxyfumaric Acid and its Derivatives through Conceptual DFT. *Revista de Chimie.* 2021, 72(4), 162-174. DOI: 10.37358/Rev.Chim.1949.

21. BOLOCAN, N.; DUCA, Gh. DFT study of geometric isomerization and keto– enol tautomerization of dihydroxyfumaric acid. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*. 2021, 4, 341-353. ISSN 1224-7154. DOI: 10.24193/subbchem.2021.4.25.

22. BOLOCAN, N.; DUCA, Gh. *Dihydroxyfumaric Acid. Transformations, Importance and Applications, New Derivatives: Review of Experimental and Theoretical Research.* In.: Duca Gh., Vaseashta A. (Eds.) Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes. IGI Global, USA, 2023, 1, Chapter 9, 198-223.

23. MACAEV, F.; SECARA, N.; DUCA, Gh. Antioxidant Activity of Dihydroxyfumaric Acid and its Derivatives: an Analysis by the $ABTS^{+\cdot}$ Decolorization Assay. *Chemistry&Biology Interface*. 2013, 3(4), 253-263. ISSN: 2249-4820.

24. SECARĂ, N.; BETS, L.; DUCA, Gh.; VLAD, L.; MACAEV, F. New derivatives of dihydroxyfumaric acid with potential use in antiradicalic applications. *Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья : Всероссийская науч.-практ. конф. с междунар. Участием*. *Уфа, Россия, 25-26 февр. 2011*. Ufa, Rusia, 2011, 253-256.

25. SZELĄG, M.; URBANIAK, A.; BLUYSSEN, H.A.R. A theoretical antioxidant pharmacophore for natural hydroxycinnamic acids. *Open Chemistry*. 2014, 13(1). DOI: 10.1515/chem-2015-0001.

26. KLEIN, E.; RIMARCIK, J.; LUKES, V. DFT/B3LYP study of the O–H bond dissociation enthalpies and proton affinities of para-and metasubstituted phenols in water and benzene. *Acta Chim Slovenica*. 2009, 2, 37–51. http://fez.schk.sk/eserv/changeme:5011/acs_0045.pdf.

27. BAJ, A.; CEDROWSKI, J.; OLCHOWIK-GRABAREK, E.; RATKIEWICZ, A.; WITKOWSKI, S. Synthesis, DFT calculations, and in vitro antioxidant study on novel carba-analogs of vitamin E. *Antioxidants*. 2019, 8(12), 589. DOI: 10.3390/antiox8120589.

28. ÇAKMAK, E.; ÖZBAKIR IŞIN, D. A theoretical evaluation on free radical scavenging activity of 3-styrylchromone derivatives: The DFT study. *Journal of Molecular Modeling*. 2020, 26(5). DOI: 10.1007/s00894-020-04368-7.

29. GALANO, A.; MAZZONE, G.; ALVAREZ-DIDUK, R.; MARINO, T.; ALVAREZ-IDABOY, J.R.; RUSSO, N. Food antioxidants: Chemical insights at the molecular level. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2016, 7(1), 335–352. DOI: 10.1146/annurev-food-041715-033206.

30. GALANO, A. & ALVAREZ-IDABOY, J.R. A computational methodology for accurate predictions of rate constants in Solution: Application to the assessment of primary antioxidant activity. *Journal of Computational Chemistry*, 2013, 34(28), 2430–2445. DOI: 10.1002/jcc.23409.

31. DAINA, A.; MICHIELIN, O.; ZOETE, V. SwissADME: A free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific Reports.* 2017, 7(1). DOI: 10.1038/srep42717.

32. KOLA, I.; LANDIS, J. Can the pharmaceutical industry reduce attrition rates? *Nature Reviews Drug Discovery*. 2004, 3(8), 711–716. DOI: 10.1038/nrd1470.

33. LIU, Y.; YANG, X.; GAN, J.; CHEN, S.; XIAO, Z.; CAO.; Y. CB-Dock2: improved protein-ligand blind docking by integrating cavity detection, docking and homologous

template fitting. *Nucleic Acids Research*, 2022, 50(W1), W159–W164. Advance online publication. DOI: 10.1093/nar/gkac394.

34. TROTT, O.; OLSON, A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading, *Journal of Computational Chemistry*. 2010, 31(2), 455-461. DOI: 10.1002/jcc.21334.
35. TAHIR, U.L.; QAMAR, M.; ALQAHTANI, S.M.; ALAMRI, M.A.; CHEN, L.L. Structural basis of SARS-CoV-2 3CLpro and anti-COVID-19 drug discovery from medicinal plants. *J. Pharm. Anal.* 2020, 10, 313–319. DOI: 10.1016/j.jpha.2020.03.009.
36. JIN, Z.; DU, X.; XU, Y.; DENG, Y.; LIU, M.; ZHAO, Y.; ZHANG, B.; LI, X.; ZHANG, L.; PENG, C.; DUAN, Y.; YU, J.; WANG, L.; YANG, K.; LIU, F.; JIANG, R.; YANG, X.; YOU, T.; LIU, X.; YANG, H. Structure of Mpro from SARS-COV-2 and discovery of its inhibitors. *Nature*. 2020, 582(7811), 289–293. DOI: 10.1038/s41586-020-2223-y.

Lista Abrevierilor

$ABTS^{\bullet+}$	—	radical cation de acid 2,2'-Azinobis-(3-etilbenz-tiazolin-6-sulfonic)
ADMET	—	absorbție, distribuție, metabolism, excreție și toxicitate
ASN	—	asparagină
B3LYP	—	Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr (denumirea funcționalei)
BBD	—	(E)-1,2-di(1H-benzo[d]imidazol-2-il)etene-1,2-diol
BDE	—	bond dissociation energy / energia de disociere a legăturii
CYS	—	cisteină
DHF	—	acidul dihidroxifumaric
DFT	—	teoria funcționalei de densitate
$DPPH^{\bullet}$	—	radicalul 2,2-difenil-2-picrilhidrazil
ETE	—	electron transfer enthalpy / entalpia de transfer a electronului
GLN	—	glicină
GLU	—	glutamină
GLY	—	glicină
HAT	—	hydrogen atom transfer - transferul atomului de hidrogen
HIS	—	histidină

IP	—	potențialul de ionizare
KID	—	teorema lui Koopman în cadrul DFT (Koopman in DFT)
LEU	—	leucină
MBD	—	acidul (*E*)-3-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)-2,3-dihidroxiacrilic
MEAD	—	2,3-dihidroxi-N^1,N^4-bis(2-hidroxietil)fumaramida
MET	—	metionină
MPAD	—	2,3-dihidroxi-N^1,N^4-bis(2-hidroxipropil)fumaramida
M^{pro}	—	proteaza principală a virusului SARS-CoV-2
PA	—	proton affinity/ afinitatea protonului
PDB	—	baza de structuri proteice Protein Data Bank
PDE	—	proton dissociation energy / entalpia de disociere a protonului
PHE	—	fenilalanină
PRO	—	prolină
SET-PT	—	sequential electron transfer, proton transfer / transferul inițial al electronului urmat de transferul protonului
SMD	—	modelul de solvatare bazat pe densitate
SPLET	—	sequential proton loss, electron transfer/ pierderea inițială a protonului urmată de transferul electronului
THR	—	treonină

CZU: 543.4:547.9
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_08

8. INTERACȚIUNI ANTIOXIDANTE DINTRE UNII COMPUȘI NATURALI DIN STRUGURI

Crina VICOL, Gheorghe DUCA
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În acest studiu au fost investigate interacțiunile antioxidante dintre compușii naturali din struguri, cum ar fi catechina, resveratrolul, acidul ascorbic, acidul dihidroxifumaric, acidul tartric, acidul citric și preparatul ecologic ENOXIL. Metodele spectrometrice UV-Viz și Stopped-Flow au fost folosite pentru a evalua activitatea antioxidantă utilizând teste precum: DPPH, ABTS, Folin-Ciocalteu, FRAP, conform protocoalelor existente în literatură. De asemenea, a fost investigat modul în care solventul (apă, etanol), matricea de vin și soluția tampon fosfat influențează activitatea antioxidantă a acestor compuși și tipurile de interacțiuni antioxidante dintre ei. Rezultatele au indicat prezența unor efecte sinergice între acidul ascorbic și acizii tartric, citric, dihidroxifumaric, ENOXIL și catechina. În special, a fost stabilit că amestecul catehină – acid ascorbic prezintă o activitate antioxidantă care depinde de concentrația acidului. În schimb, combinația resveratrol - catechină prezintă efecte antagoniste, suggerând că acești doi compuși pot să se anuleze reciproc în ceea ce privește activitatea lor antioxidantă. De asemenea, a fost constatat că, în matricea de vin, compușii au o activitate antioxidantă semnificativ mai mare decât în etanol.

Preparatul ENOXIL s-a dovedit a avea proprietăți reducătoare crescute în soluția tampon fosfat. Aceste rezultate oferă o înțelegere mai bună a modului în care compușii din struguri interacționează între ei și cu mediul ambiant în ceea ce privește activitatea lor antioxidantă. Aceste constatări pot fi utile în dezvoltarea de produse antioxidante sau suplimente alimentare eficiente.

Cuvinte-cheie: antioxidant, acid ascorbic, acid dihidroxifumaric, catehină, resveratrol, ENOXIL, radical liber.

ANTIOXIDANT INTERACTIONS AMONG SOME NATURAL COMPOUNDS IN GRAPES

***Summary**. In this study, the antioxidant interactions between natural grape compounds such as catechin, resveratrol, ascorbic acid, dihydroxyfumaric acid, tartaric acid, citric acid and the ecological preparation ENOXIL were investigated. UV-VIS and Stopped-Flow spectrometric methods were used to evaluate the antioxidant activity using tests such as: DPPH, ABTS, Folin-Ciocalteu, FRAP,*

according to existing protocols in the literature. It was also investigated how the solvent (water, ethanol), wine matrix and phosphate buffer influence the antioxidant activity of these compounds and the types of antioxidant interactions between them. The results indicated the presence of synergistic effects between ascorbic acid and tartaric, citric, dihydroxyfumaric, ENOXIL and catechin acids. In particular, it was established that the catechin – ascorbic acid mixture exhibits an antioxidant activity that depends on the concentration of the acid. In contrast, the resveratrol - catechin combination shows antagonistic effects, suggesting that these two compounds may cancel each other out in terms of their antioxidant activity. It was also found that, in the wine matrix, the compounds have a significantly higher antioxidant activity than in ethanol.

The preparation ENOXIL has been shown to have increased reducing properties in phosphate buffer solution. These results provide a better understanding of how compounds in grapes interact with each other and with the environment in terms of their antioxidant activity. These findings may be useful in the development of effective antioxidant products or dietary supplements.

***Keywords**: antioxidant, ascorbic acid, dihydroxyfumaric acid, catechin, resveratrol, ENOXIL, free radical.*

1. INTRODUCERE

Strugurii reprezintă un sistem complex format din substranțe bio-active și nutritive benefice pentru menținerea sănatații omului. Conform datelor, conținutul de acid ascorbic (AA), catechină (CAT), resveratrol (RES), acid dihidroxifumaric (DHF), acid tartric (AT) și acid citric (AC) în struguri este diferit, variind pe întreaga perioadă de dezvoltare și coacere a bobițelor, astfel că, în fructele coapte se întâlnesc concentrațiile de: max. 50 mg/L AA [1], 660 – 2200 mg/kg CAT [2], 20 – 40 mg/kg RES [1], 3.5 – 11 g/L AT [1], 0.2 – 0.4 g/L AC [1] și concentrații mici de DHF [3]. Multiplele procese chimice și bio-chimice din struguri [4] fac posibilă interacțiunea dintre acești compuși, precum și existența acțiunilor comune soldate cu efecte antifungice, antibactericide, antioxidante etc [5-7].

Studiile recente arată că odată combinați, compușii naturali manifestă interacțiuni antioxidante (IA) sinergice, aditive și antagoniste [7-11]. Interacțiunile sinergice sunt mai avantajoase decât cele aditive sau antagoniste, întrucât determină efecte antioxidante crescute [12]. Conform literaturii [13], combinarea compușilor antioxidanți și non-antioxidanți este favorizantă și din punct de a activității prooxidante a compușilor bio-activi, odată ce un singur antioxidant poate manifesta caracter prooxidativ când este utilizat în concentrații mari.

Pe de altă parte, preparatul autohton ENOXIL este un produs multicomponent obținut prin oxidarea leantă a enotaninurilor din struguri [14]. În urma interacțiunii cu H_2O_2 are loc depolimerizarea proantocianidine și îmbogățirea structurilor rezultante cu grupări hidroxil

pentru sporirea activității antioxidante [14]. Testele antiseptice și antioxidante au demonstrat eficiența preparatului în tratarea infecțiilor de piele și a rănilor [14]. Totuși, investigații referitoare la activitatea antioxidantă a ENOXIL-ului în combinație cu alți compuși naturali, precum și posibilele IA dintre aceștia nu au fost raportate.

Studiul dat conține date despre activitatea antioxidantă a preparatului ENOXIL și a principalilor compuși din struguri și despre IA posibile dintre aceștia, la diferite concentrații și în diferite medii de reacție.

Rezultatele obținute îmbogățesc și completează studiile existente, de asemenea, permit formularea unor idei mai exacte referitoare la procesele redox în care pot fi implicate substanțele studiate – procese care au loc în struguri, vinuri, precum și în organismul uman odată ce compușii dați sunt consumați ca hrană. De asemenea, concluziile elaborate pe baza datelor experimentale pot fi utilizate pentru îmbunătățirea efectului antioxidant și a eficienței produselor farmaceutice, medicinale, cosmetice, alimentare etc., și a procedeelor tehnologice utilizate.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

În secțiunea data sunt prezentate rezultatele privind studiul cineticii reacțiilor dintre antioxidanții din struguri și radicalii liberi, cu implicarea acizilor organici. De asemenea, sunt raportate date privind interacțiunile antioxidante dintre AA – AT, AC sau DHF, CAT – AA, RES – CAT și ENOXIL – AA. Totodată, această secțiune conține date care demonstrează efectul solventului și a mediului de reacție asupra activității antioxidante, recurgând la diferite metode specrometrice.

2.1. Interacțiunile antioxidante dintre AA și AT sau AC

Prezența acizilor naturali AT și AC în amestecul de reacție AA - $DPPH^{\bullet}$ în etanol (EtOH) a demonstrat o influență pozitivă asupra acțiunii antioxidante a AA. Concentrația Eficientă (CE_{50}) [15], care este un paramentru invers proporțional cu puterea antioxidantă a unui compus, este mai mică în probele ce conțin acizii AT și AC. Astfel, CE_{50} = 0.22 mol AOX/mol DPPH este caracteristică pentru amestecurile în care este prezenent AT sau AC, comparativ cu CE_{50} = 0.24 mol AOX/mol DPPH în probele unde acizii AT și AC lipsesc. Date similare au fost raportate antetior [8, 10].

Conform Figurii 1, IA dintre AA și AT sau AC sunt dependente de concentrația compușilor naturali, precum și de raportul molar AA/DPPH. La concentrații mai mici ale AA, au fost înregistrate IA antagoniste (min. 0.64 – în prezența AT, și min. 0.46 – în prezența AC), urmate de cele aditive și sinergice odată cu creșterea concentrației de AA și, respectiv, a raportului molar AA/DPPH. Variind concentrația de acizi organici de la 16×10^{-4} N la 800×10^{-4} N, a putut fi observat faptul că probele cu concentrații mai mici de AT sau AC

posedă activitate antioxidantă mai bună, înregistrându-se efecte sinergice de max. 1.08 pentru amestecul AA – AT (16×10^{-4} N) și de max. 1.06 pentru AA – AC (160×10^{-4} N).

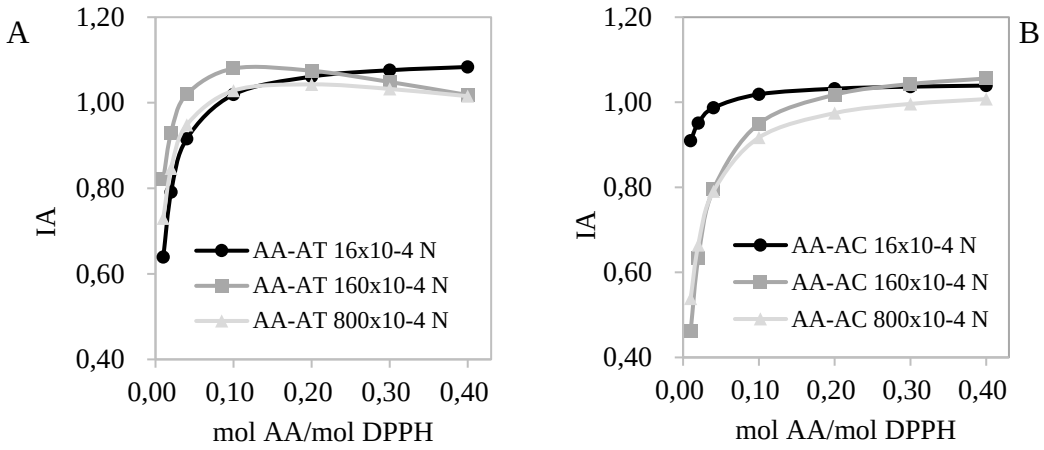
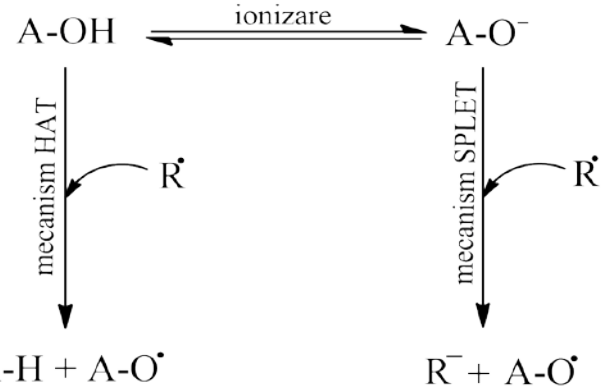


Fig. 1. *IA dintre AA în combinație cu diferite concentrații de A) AT și B) AC. DPPH• a fost utilizat în calitate de radical liber, solventul – 96% etanol, timpul reacției – 30 min. IA au fost calculate conform metodei descrise anterior [7, 13]*

Îmbunătățirea activității antioxidante a AA în prezența acizilor organici se poate datora mecanismului de acțiune al acestui captator de radicali liberi. În acest mediu de reacție, ionizarea AA este blocată din cauza cantității mari de ioni de AT sau AC prezenți în soluție (Schema 1).



Schema 1. *Ilustrareadepedenței mecanismului de acțiune a antioxidantului de prezența acizilor organici AT sau AC și ionizarea moleculei. În Schemă, A-OH reprezintă antioxidantul în forma redusă, iar R• este specia radicalică, în cazul de față – DPPH•*

Inhibarea mecanismului SPLET (deprotonarea moleculei și transferul electronului), care presupune cedarea protonului apoi transferul electronului către specia radicalică, determină antioxidantul să acționeze prin mecanismul HAT (transferul atomului de hidrogen) pentru anihilarea DPPH•, prin care are loc transferul întregului atom de hidrogen către radicalul

liber. Se știe că AA acționează eficient prin mecanismul HAT donând doi atomi de hidrogen speciilor radicalice [16].

2.2. Interacțiunile antioxidante dintre AA și DHF

Compușii naturali AA și DHF, din punct de vedere a chimiei antioxidanților, sunt niște substanțe cu proprietăți reducătoare puternice, fiind capabili să anihileze rapid radicalii liberi precum $DPPH^{\bullet}$ [7, 17]. Ambii antioxidanți se găsesc în concentrații mici în struguri, AA fiind obținut din D-manoză și L-galactoză [18] și utilizat apoi ca precursor pentru sinteza acizilor oxalic și tartric [19]; DHF este un constituent al ciclului acizilor dicarbonici – ciclul Baround al transformării acidului tartric și a intermediarilor acestuia în acid oxalic [20]. De asemenea, ambii acizi organici se găsesc în vinuri, AA fiind adăugat pentru menținerea calității și pentru împiedicarea oxidării compușilor fenolici [21], iar DHF este obținut prin oxidarea lentă a AT în prezența radicalilor liberi [22].

Spectroscopiile Stopped-Flow și UV-Viz au fost utilizate cu succes pentru investigarea tipului de IA dintre AA și DHF, și pentru studiul influenței mediului de reacție asupra activității antioxidante a compușilor.

2.3. Investigații utilizând spectroscopia Stopped-Flow

Utilizarea spectroscopiei Stopped-Flow a permis investigarea cineticii reacțiilor redox dintre AA, DHF și $DPPH^{\bullet}$ în primele 2 sec după amestecarea reactanților. Influența mediului de reacție asupra activității antioxidante a DHF și AA și a combinațiilor AA – DHF a fost investigată prin utilizarea a doi solvenți: 98% EtOH și matricea de vin (5 g/L acid tartric într-un amestec apă – etanol (12% v/v); pH-ul stabilit la 3.2 prin adăugarea de hidroxid de sodiu), utilizând medota DPPH [7].

Deși amestecul din care a fost formată matricea de vin nu a demonstrat activitate antioxidantă împotriva $DPPH^{\bullet}$, matricea de vin s-a dovedit a avea o influență semnificativă asupra activității antioxidante și vitezei de reacție a compușilor testați. Conform Figurii 2, soluția de $DPPH^{\bullet}$ de 0.25 mM este mult mai eficient anihilată în matricea de vin decât în 98% etanol.

Eficiența maximă a 0.8 mM de DHF este de 80% în matricea de vin, pe când în alcool de doar 16%. Similar cazului DHF, activitatea antioxidantă a AA este mai bună în matricea de vin, 0.18 mM AA eliminând 40% din $DPPH^{\bullet}$ și circa 45% în matricea de vin.O modificare considerabilă a activității antioxidante se înregistrează pentru cea mai mică concentrație de AA (0.06 mM), a cărei eficiență crește de la 10% în etanol la 30% în matricea vinului (Figura 2).

Rezultatele din Figura 2 sunt confirmate de datele din Tabelul 1, unde sunt reprezentate constantele de viteză observate (k_{obs}) pentru ambii antioxidanți, utilizați în diferite concentrații, în 98% etanol și în matricea de vin. Valorile k_{obs} pentru DHF sunt de 10 ori

mai mari în matricea de vin, comparativ cu cele în 98% etanol, iar k_{obs} pentru AA sunt de două ori mai mari în matricea de vin.

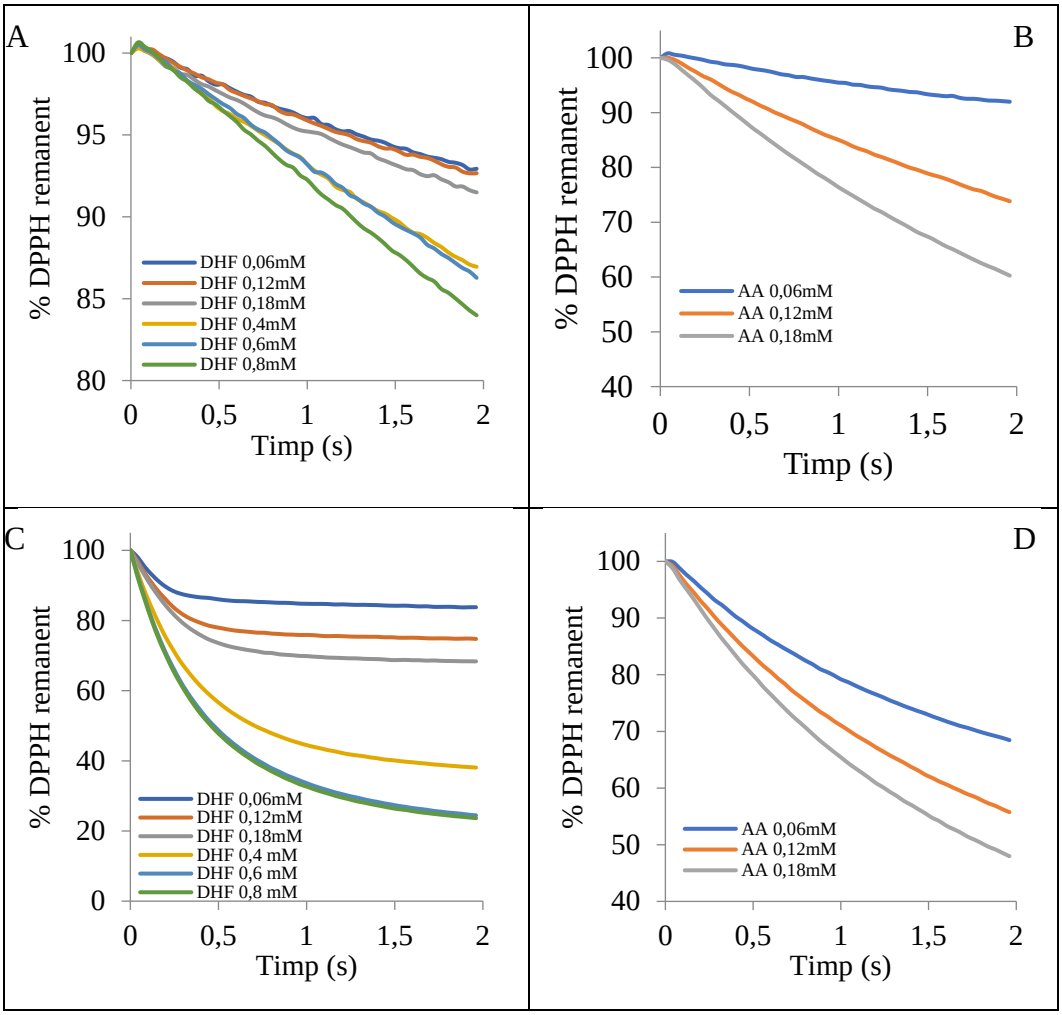


Fig.2. *Ilustrarea interacțiunii DPPH˙ cu diferite concentrații de DHF și AA în (A, B) etanol și în (C, D) matricea de vin. Preluată [7]*

Creșterea activității antioxidante și a vitezei de reacție a antixidanților în matricea de vin poate fi favorizată de prezența unei concentrații mari de acid tartric prezent în soluția de matrice de vin, deoarece influența acizilor organici asupra activității antioxidante totale a unor compuși naturali a fost raportată în literatură [8-11]. Datele din Tabelul 1 sunt în concordanță cu rezultatele obținute la interacțiunea AA – AT (Figura 1) și susține ideea că concentrația mare de ioni de acid tartric din matricea de vin ar putea suprima ionizarea AA sau a DHF și, prin urmare, ar inhiba mecanismul SPLET care, dimpotrivă, pare să fie operativ în mediul de 98% EtOH. Prin urmare, ipoteza conform căreia, în matricea de vin, antioxidanții elimină DPPH˙ prin mecanismul HAT capătă credibilitate la acestă etapă. Pe

de altă parte, reacția poate fi afectată considerabil și de conținutul mare de apă din matricea de vin.

Tabelul 1

Constantele de viteză observate pentru DHF și AA în reacție cu DPPH• determinate în 98% etanol și în matricea de vin. Preluat [7]

Proba	**Concentrația, mM**	**k_{obs}, s^{-1}**	
		98% Etanol	Matricea de vin
DHF	0.06	0.368 ± 0.049	3.656 ± 0.496
	0.12	0.350 ± 0.030	3.863 ± 0.155
	0.18	0.383 ± 0.054	3.371 ± 0.091
	0.40	0.167 ± 0.024	2.277 ± 0,049
	0.60	0.107 ± 0.076	2.122 ± 0.032
	0.80	0.040 ± 0.016	2.181 ± 0.057
AA	0.06	0.328 ± 0.036	0.654 ± 0.021
	0.12	0.327 ± 0.017	0.653 ± 0.006
	0.18	0.385 ± 0.020	0.681 ± 0.015

Pentru a determina tipul IA dintre DHF și AA în 98% etanol și în matricea de vin, a fost efectuată o serie de experimente folosind șase concentrații de DHF (de la 0.06 mM până la 0.80 mM) amestecate cu fiecare dintre cele trei concentrații de AA – 0.06, 0.12 și 0.18 (mM), după cum este prezentat și în Tabelul 1 [7]. Aceeași tendință caracterizată prin îmbunătățirea activității antioxidante în matricea de vin este urmărită și în cazul amestecurilor AA – DHF.

Figura 3 demonstrează prezența unei activități antiradicalice semnificativ mai mare a amestecurilor de antioxidanți în matricea de vin, unde DPPH• este neutralizat în proporție de 85%, comparativ cu datele în etanol care ilustrează o scădere a absorbanței cu doar 0.2 unități, echivalentul unei eficiențe de numai 20%.

Valorile k_{obs} pentru toate combinațiile DHF – AA sunt prezentate în Tabelul 2. Similar cu datele din Tabelul 1, valorile k_{obs} pentru amestecurile de antioxidanți sunt mai mari în matricea de vin decat în 98% EtOH [7]. Cea mai mare constantă înregistrată în EtOH de 0.35 s^{-1} corespunde amestecului DHF (0.06 mM) – AA (0.12 mM), această valoare fiind mai mică decât k_{obs} pentru reacția DPPH• - DHF în etanol (Tabelul 1).

În matricea de vin, valorile k_{obs} variază în diapazonul 0.9 s^{-1} - 1.1 s^{-1}, aceste valori fiind de trei ori mai mari decât k_{obs} determinate în 98% EtOH [7]. Deși viteza de reacție în amestecurile DPPH$^{\bullet}$ – DHF – AA este sporită în matricea de vin, valorile date nu depășesc k_{obs} pentru cazurile când antioxidanții au fost testați separat (Tabelul 1).

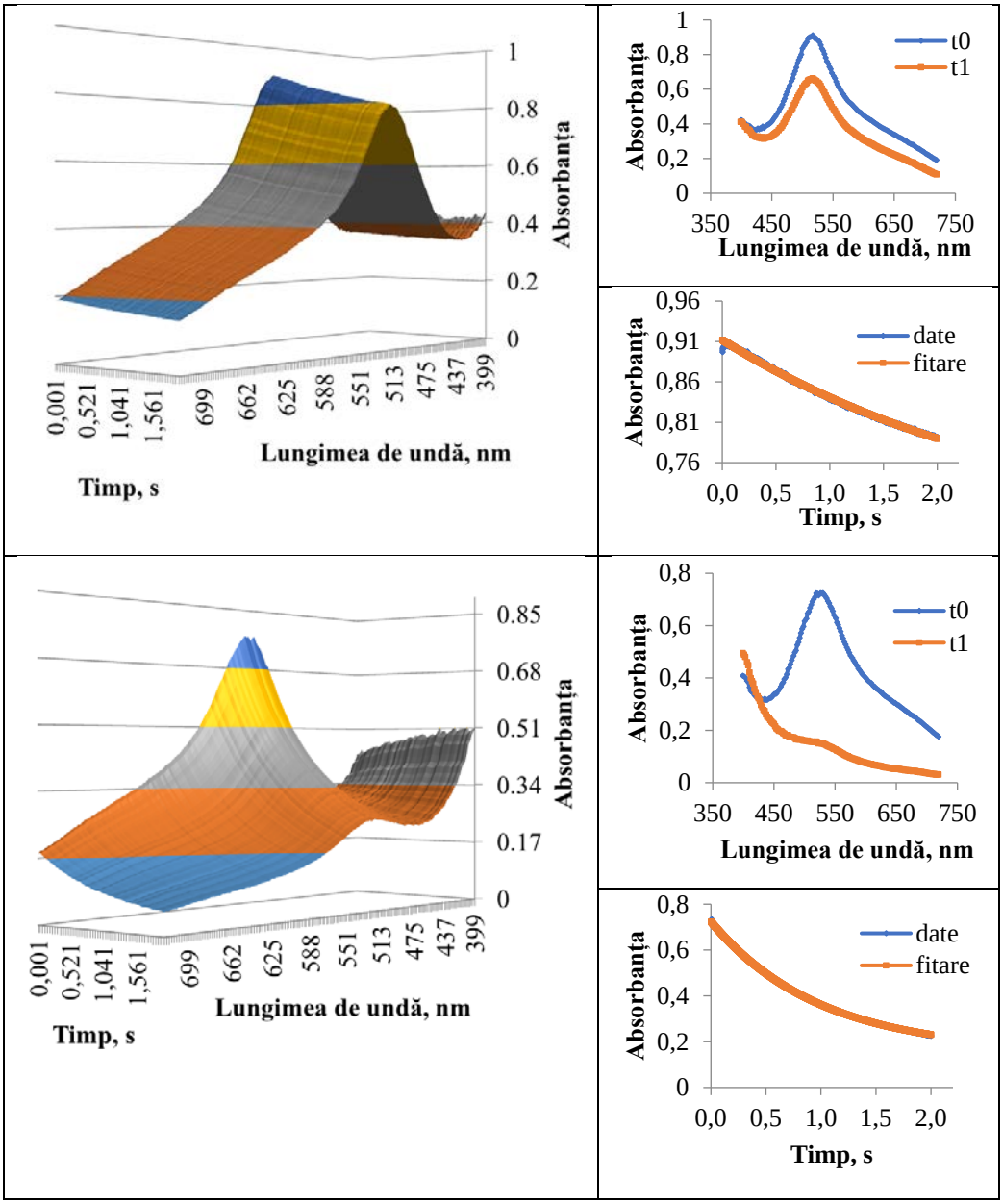


Fig. 3. *Scăderea absorbanței după interacțiunea DPPH$^{\bullet}$ cu amestecul de DHF (0.18 mM) și AA (0.18 mM) în (a) etanol 98% și (d) matrice de vin. Spectrele de absorbție pentru reacția dintre DPPH$^{\bullet}$ și amestecul DHF – AA la 0.001s și 2s în (b) etanol și (e) matrice de vin. Fitarea modelul cinetic A→B la 529 nm modelul (c) și (f). Preluată [7]*

Tabelul 2

Constantele de viteză observate în 98% etanol și matricea de vin pentru reacția dintre DPPH• cu amestecuri de DHF – AA luate în diferite concentrații. Preluat [7]

Concentrația de AA, mM	**Concentrația de DHF, mM**	**k_{obs}, s^{-1}**	
		Etanol	Matricea de vin
0.06	0.06	0.303 ± 0.040	0.914 ± 0.035
	0.12	0.310 ± 0.032	0.962 ± 0.026
	0.18	0.311 ± 0.021	1.029 ± 0.048
	0.40	0.184 ± 0.015	1.174 ± 0.130
	0.60	0.117 ± 0.008	1.159 ± 0.134
	0.80	0.047 ± 0.011	1.103 ± 0.092
0.12	0.06	0.354 ± 0.010	0.734 ± 0.043
	0.12	0.347 ± 0.022	0.873 ± 0.014
	0.18	0.322 ± 0.035	0.950 ± 0.029
	0.40	0.004 ±0.000	0.997 ± 0.009
	0.60	0.130 ± 0.007	0.882 ± 0.021
	0.80	0.048 ± 0.008	0.984 ± 0.028
0.18	0.06	0.347 ± 0.016	0.874 ± 0.014
	0.12	0.326 ± 0.009	0.946 ± 0.008
	0.18	0.333 ± 0.017	1.009 ± 0.009
	0.40	0.199 ± 0.018	1.034 ± 0.039
	0.60	0.131 ± 0.011	1.044 ± 0.021
	0.80	0.042 ± 0.030	1.077 ± 0.010

Astfel, comparând rezultatele prezentate în Tabelele 1 și 2, se observă că k_{obs} pentru reacțiile de anihilare a DPPH• în matricea de vin scad de la aproximativ 3 s^{-1}, în cazul utilizării unui singur antioxidant, la 1 s^{-1} atunci atunci când în reacție sunt ambii antioxidanți. Faptul dat demonstrază că, odată amestecați, DHF și AA captează mai lent speciile radicalice, ceea ce ar putea semnaliza asupra unor procese secundare, precum este decarboxilarea DHF în medii mai acide. Totuși, după 2 s de interacțiune, reacția nu este

completă, respectiv concluzii clare asupra tipului de interacțiune antioxidantă dintre AA și DHF nu pot fi formulate la acestă etapă.

2.4. Investigații utilizând spectroscopia UV-Viz

Datele din literatură arată că AA anihilează DPPH$^{\bullet}$ în 1 – 3 min [23], iar DHF cedează electroni speciilor de DPPH$^{\bullet}$ în aproximativ 1 min, partea cinetică fiind caracterizată de o etapă rapidă și una lentă de interacțiune cu radicalul liber [17]. Conform literaturii [15, 17] valoarea CE_{50} pentru AA corespunde cu cea pentru DHF și este de 0.24 mol AOX/mol DPPH. Repetarea acestor experimente a confirmat valoarea CE_{50} pentru AA de 0.24, iar în cazul DHF a fost obținută CE_{50} = 0.18 (Figura 4) – diferență care se poate datora utilizării diferiților solvenți.

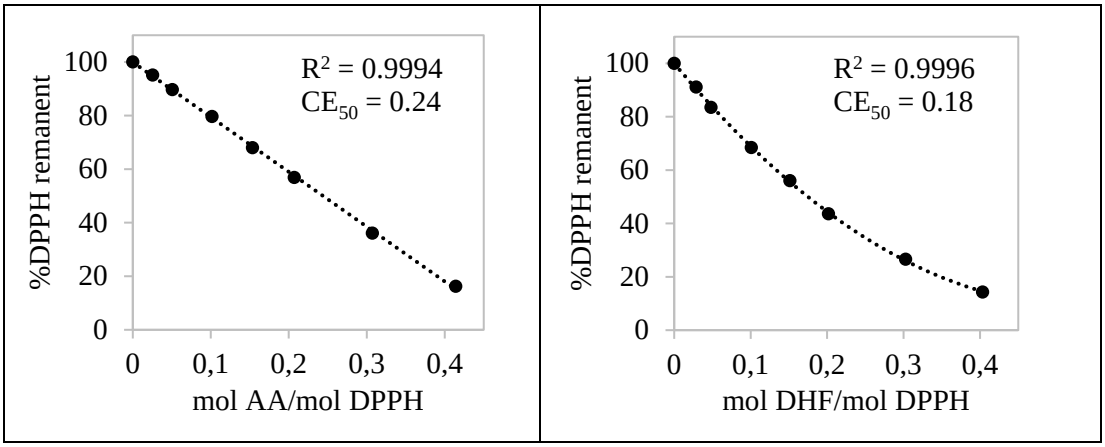


Fig. 4. *Reprezentarea grafică a dependenței %DPPH remanent de raportul molar antioxidant/DPPH pentru reacția AA - DPPH$^{\bullet}$ (A) și DHF - DPPH$^{\bullet}$ (B). Date obținute la spectroscopia UV-Viz*

Pentru determinarea tipului de IA dintre antioxidanți, diferite concentrații de AA au fost combinate cu trei concentrații de DHF (2×10^{-4} N, 4×10^{-4} N, 8×10^{-4} N), și la amestecul dat a fost adaugat DPPH$^{\bullet}$ (Figura 5). Reacția a decurs 30 min pentru a fi asigurată stabilirea stării de echilibru.

Valorile IA dintre AA – DHF determinate prin metoda UV-Viz evoluează de la antagoniste la sinergice ca o consecință a creșterii concentrațiilor ambilor antioxidanți. Prin urmare, cea mai mare valoare sinergică de 1.17 a fost obținută pentru raportul molar AA/DPPH de 0.30 în combinație cu 8×10^{-4} N de DHF (Figura 5), care reprezintă cele mai mari concentrații de AA și DHF utilizate în acest experiment.

După cum a fost prespus, odată cu mărirea timpului de interacțiune a amestecului AA – DHF cu radicalul liber, valorile care descriu activitatea antioxidantă totală cresc, respectiv, și procentul de anihilare a DPPH$^{\bullet}$ devine mai mare.

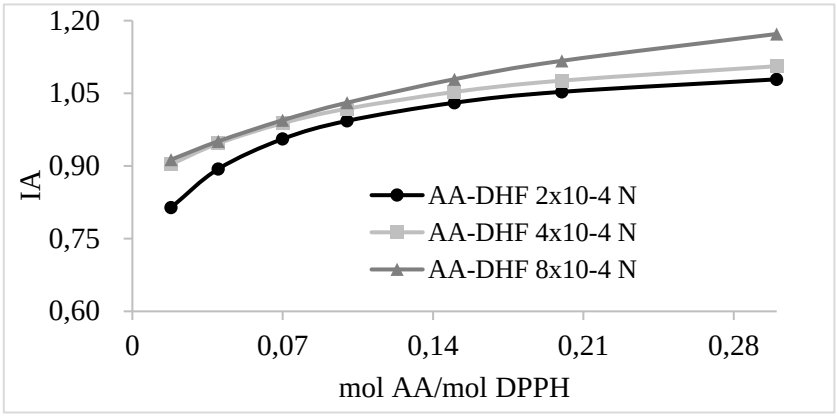


Fig. 5. *IA dintre AA și DHF la diferite concentrații ale compușilor. În calitate de solvent a fost utilizat 96% EtOH*

Antioxidanții AA și DHF se comportă diferit în matricea de vin. Conform Figurii 6, AA posedă activitate antioxidantă sporită în matricea de vin, indicatorul CE_{50} diminuându-se de la 0.24 până la valoarea de 0.18 mol AA/mol DPPH (Figura 6A).

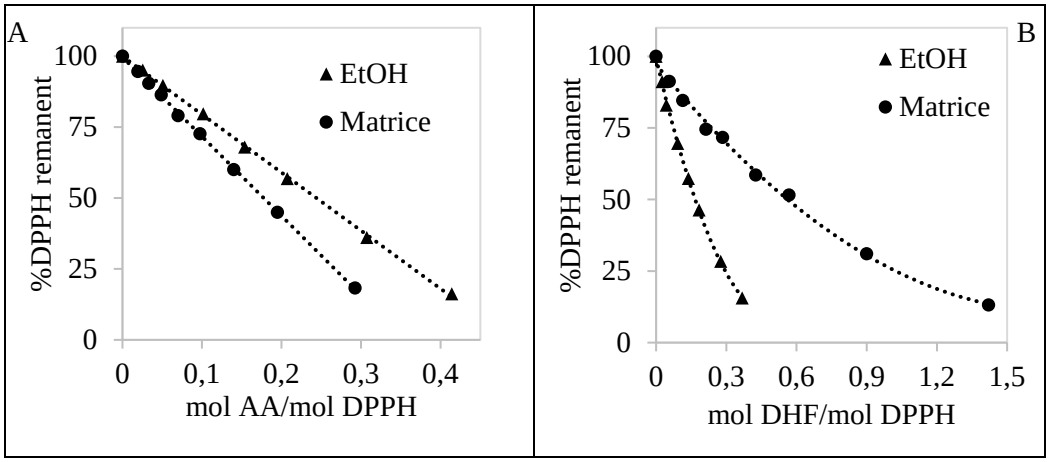


Fig. 6. *Dreapta de calibrare a AA (A) și DHF (B) în reacția cu DPPH˙ în mediu de 96% EtOH și matricea de vin.*

Pe de altă parte, compusul DHF demonstrează activitate antioxidantă redusă în matricea de vin, comparativ cu datele obținute în EtOH (Figura 6B). Faptul dat este confirmat de creșterea semificativă a valorii CE_{50} de la 0.18 până la 0.56, ceea e indică necesitatea unei concentrații mai mari de DHF pentru anihilarea aceleiași concentrații de radical liber.

Rezultatele obținute în 96% EtOH și în matricea de vin la spectroscopia UV-Viz confirmă datele obţinute prin spectroscopia Stopped-Flow în aceiași solvenți. Activitatea antioxidantă sporită a AA se poate datora prezenței în matricea de vin a apei – solvent în care AA se dizolvă foarte rapid. Faptul dat poate influența viteza de cedare a electronilor sau atomilor de hidrogen de la AA, precum și activitatea antioxidantă a copusului dat. De

asemenea, prezența ionilor de AT în mediu afectează pozitiv puterea reducătoare a AA [8, 11]. Pe de altă parte, DHF se dizolva ușor în mediu de 96% EtOH și mult mai greu în matricea simulată de vin care conține doar 12% EtOH.

De asemenea, în prezența concentrației mari de AT din matrice, pot surveni unele procese de decarboxilare a DHF după cum a fost demonstrat anterior [24, 25]. Aceste observații justifică activitatea antioxidantă redusă a DHF în matricea de vin, precum și micșorarea valorilor k_{obs} (vezi subcapitolul 2.3) ale DHF și combinațiilor AA – DHF în matricea de vin.

2.5. Studiul cineticii reacțiilor CAT - radicali liberi, interacțiunile antioxidante cu AA și efectul solventului.

Polifenolul CAT aparține subgrupului de compuși naturali numiți flavonoide, și este un tip de metabolit secundar care, datorită proprietăților antioxidante, joacă rol protectiv în plante. Activitatea antioxidantă a CAT se datorează prezenței grupelor funcționale hidroxil în structura antioxidantului, care au capacitatea de a reduce radicalii liberi prin donarea de electroni sau atomi de hidrogen; totodată, structura aromatică a compusului permite stabilizarea radicalilor aroxil formați [26].

În studiul dat, activitatea antioxidantă a CAT a fost determinată în 96% EtOH și în matricea de vin. De asemenea, a fost stabilită influența AA asupra activității antioxidante a CAT în matricea de vin. Experimentele au fost efectuate prin metoda spectrofotometrică UV-Viz, utilizând radicalul DPPH.

Figura 7 arată că CAT, în reacția cu $DPPH^{\bullet}$, manifestă activitate antioxidantă mai bună în matricea de vin decât în 96% EtOH. Astfel că, indicele CE_{50} determinat în EtOH este de 0.18, iar în matricea de vin – de 0.12 (Figura 7A). Acest efect poate fi datorat prezenței apei în matricea de vin, care susține mecanismul SET-PT (sequential electron transfer – proton transfer) de acțiune în cazul flavonoidelor [27] – mecanism prin care CAT poate anihila eficient specia radicalică.

Odată adaugate diferite concentrații de AA la reacția CAT - $DPPH^{\bullet}$ în matricea de vin, valoarea CE_{50} dat se modifică (Figura 7, cazurile B, C și D). În cazul prezenței a 0.06mM AA, valoarea CE_{50} crește de la 0.12 (fără AA) la 0.15, ceea ce înseamnă că activitatea antioxidantă a amestecului de compuși scade. Totuși, la adăugarea a 0.08mM și 0.12mM de AA, valoarea CE_{50} scade până la 0.11 mol CAT/mol DPPH. Faptul dat indică creșterea activității antioxidante a amestecului dintre CAT - AA în matricea de vin.

Rezultate similare, unde activitatea antioxidantă totală a amestecului AA – CAT este dependentă de concentrația AA au fost raportate anterior [28]. Autorii au demonstrat că la anumite concentrații de AA, în structura CAT se produc schimbări, care rezultă cu scăderea activității antioxidante totale în prezența concentrațiilor mici de AA, pe când la concentrații mai mari de AA, CAT polimerizează și formează proantocianidine cu putere antioxidantă sporită [28].

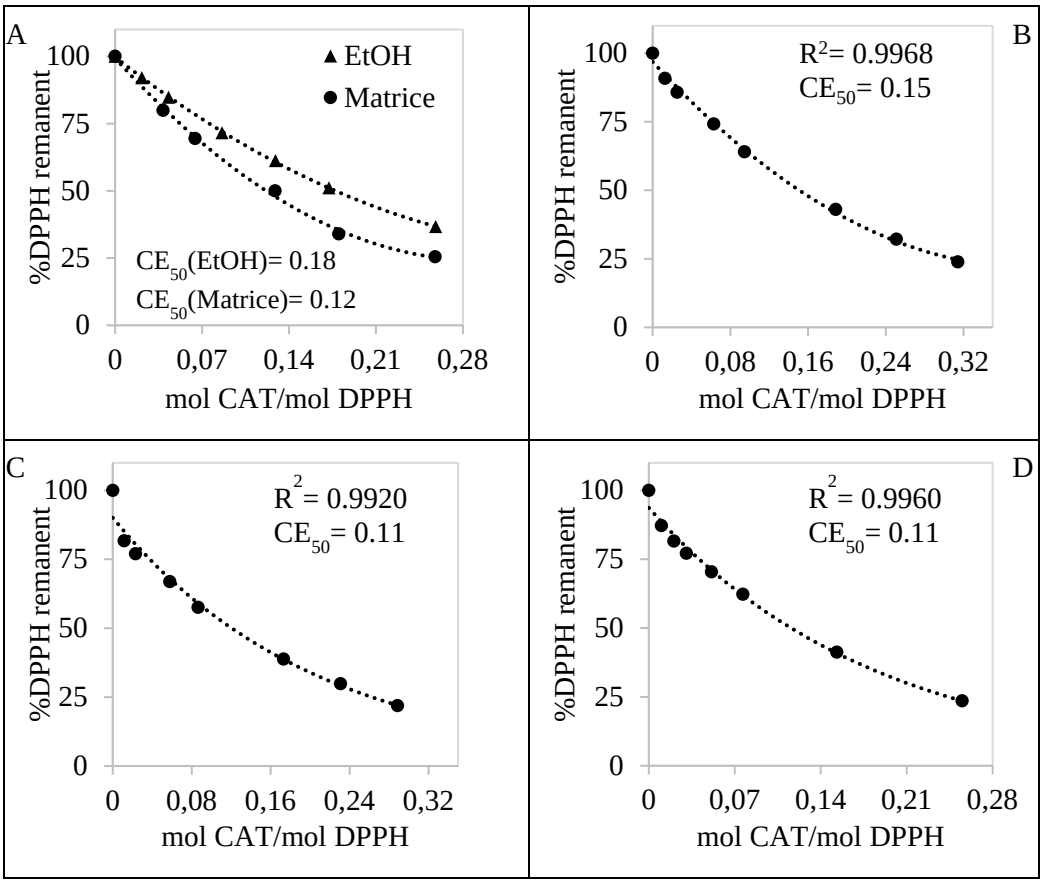


***Fig. 7**. Curbele de calibrare a reacției dintre CAT și DPPH• în (A)96% EtOH și în matricea de vin; șiîn prezența diferitor concentrații de AA: (B) 0.06 mM, (C) 0.08 mM, (D) 0.12 mM*

Cunoscând faptul că valorile CE_{50} ale interacțiunilor AA – DPPH• (CE_{50}= 0.18) și a CAT – DPPH• (CE_{50}= 0.12) analizate în matricea de vin, sunt mai mari comparativ cu valoarea CE_{50} a amestecului CAT – AA – DPPH• (CE_{50}=0.11), prezența sinergismului în condițiile date este justificată.

2.6. Studiul cineticii reacțiilor RES - radicali liberi, interacțiunile antioxidante cu CAT și efectul solventului.

Compusul RES este un stilben natural și o fitoalexină produsă de mai multe plante ca răspuns la răni sau la atacul agenților patogeni, cum ar fi bacterii sau ciuperci. Datorită bio-activității pronunțate, RES capătă popularitate sporită în calitate de ingredient în suplimentele alimentare și formulele de vitamine [29].

Analizele asupra activității antioxidante a RES în reacția cu DPPH• în mediu de 96% EtOH și în matricea de vin au demonstrat diferențe semnificative la nivel de activitate antioxidantă. Conform Figurii 8, în matricea de vin, puterea reducătoare a RES este

considerabil mai mare, indicatorul CE50 în acest mediu de reacție fiind egal cu 0.61, comparativ cu valoarea CE50= 1.19 în 96% EtOH. Similar reacției CAT – DPPH$^{\bullet}$ în matricea de vin, înjumătățirea valorii CE50 pentru RES poate fi cauzată de efectul solventului, care este unul determinant în cazul RES [30, 31].

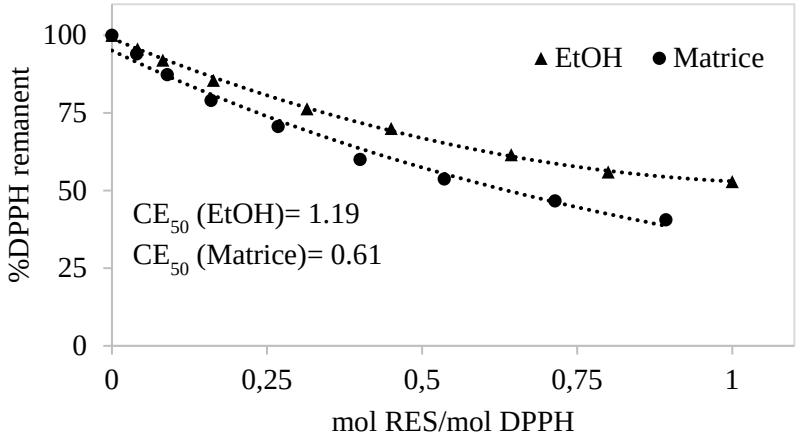


Fig. 8. *Curbele de calibrare a reacției dintre RES și DPPH$^{\bullet}$ în 96% EtOH și în matricea de vin, cu indicarea valorilor CE_{50}*

Compusul natural RES a demonstrat activitatea antioxidantă atât contra radicalului liber DPPH, cât și contra radicalului cation ABTS ($ABTS^{\bullet+}$) (Figura 9). În reacția cu radicalul ABTS procentul de inhibiție este semnificativ mai mare, de aproximativ 80% pentru [RES] ≈ 0.3 g/L. Aceeași concentrație de antioxidant în reacția cu DPPH$^{\bullet}$ produce o inhibiție de aproximativ 25%.

Diferența mare dintre activitatea antioxidantă a RES în reacțiile cu DPPH$^{\bullet}$ sau cu $ABTS^{\bullet+}$ poate fi cauzată de utilizarea solventului diferit (96% etanol – în cazul metodei DPPH și apa – în cazul testului ABTS), precum și diferitor mecanisme de acțiune implicate în reacțiile redox cu fiecare dintre cei doi radicali liberi.

Rezultate similare au fost obținute anterior [32], autorul investigației demonstrând că testul ABTS oferă rezultate mai bune în ceea ce privește activitatea antioxidantă a RES. Gulcin I. [32] menționează că spre deosebire de reacțiile cu radicalii DPPH, care implică transferul atomul de hidrogen, reacțiile cu $ABTS^{\bullet+}$ implică transferul de electronilor către specia radicalică.

Pe de altă parte, Prior și col. [33] afirmă că ambii radicali liberi – DPPH și ABTS, sunt anihilați prin ambele mecanisme HAT și SPLET. Respectiv, doar în baza acestor date este dificil de formulat o concluzie obiectivă referitor la cauză acțiunii antioxidante sporite a RES contra $ABTS^{\bullet+}$, din motivul variației mai multor parametri caracteristici fiecărei metode de determinare a activității antioxidante.

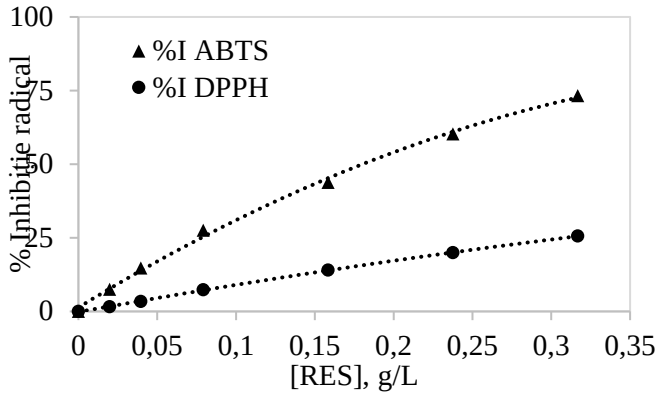


Fig. 9. *Ilustrarea dependenței %Inhibiție a radicalilor DPPH și ABTS de concentrația RES*

Investigarea IA dintre RES și CAT este o altă direcție de cercetare de interes științific, studiul dat fiind efectuat prin utilizarea metodei DPPH, în 96% EtOH. Rezultatele au arătat că amestecarea polifenolilor RES și CAT în diferite raporturi molare, produceo activitatea antioxidantă totală moderată (Figura 10).

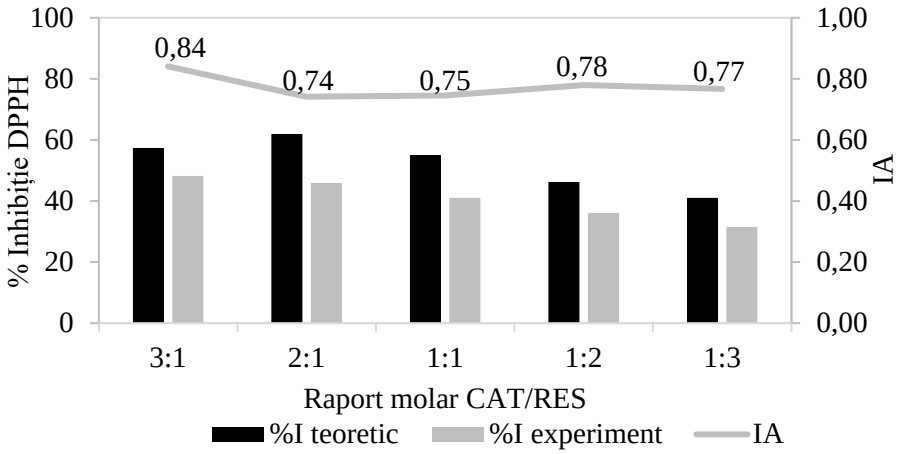


Fig. 10*. Reprezentarea %Inhibiție a DPPH• a diferitor raporturi molare de CAT/RES (axa verticală dreapta) și a IA dintre CAT și RES (axa verticală stânga)*

Raporturile molare de CAT/RES (3:1, 2:1, 1:1, 1:2 și 3:1) analizate au demonstrat doar efecte antioxidante antagoniste. Din Figura 10, se observă clar că procentul de inhibiție calculat teoretic este mai mare decât cel calculat în baza datelor experimentale, ceea ce denotă prezența antagonismului. Cel mai puternic antagonism de 0.74 este prezent în amestecul RES – CAT 2:1, iar cel mai mic efect antagonis – în amestecul RES – CAT 3:1.

Combinând acești doi antioxidanți, efectul antagonist poate fi provocat de posibilele interacțiuni dintre RES și CAT care rezultă cu formare de aducți, complecși intermoleculari

sau polimeri, după cum a fost raportat anterior [34]. Fenomenul dat provoacă reducerea numărul de grupări donoare de eletroni, respectiv a activităţii antioxidante totale.

2.7. Studiul cineticii reacțiilor preparatului ENOXIL - radicali liberi, interacțiunile antioxidante cu AA și efectul solventului.

Preparatul ENOXIL este un produs medicinal autohton obținut din enotaninurile din struguri prin procese de oxidare lentă [14]. Preparatul dat constă din compuși fenolici și carboxilici, cetone, aldehide și esteri [14], fiind un produs foarte higroscopic și instabil la temperaturi mai mari de 70°C. Preparatul ENOXIL posedă activități antiseptice și antioxidante, de asemenea, este un produs medicinal non-toxic și eficient contra infecțiilor de piele [14].

Activitatea antioxidantă a preparatului autohton ENOXIL a fost studiată prin intermediul metodelor spectrale descrise în literatură, cu utilizarea compușilor cromofori: DPPH, ABTS, Folin-Ciocalteu, FRAP (puterea de reducere a FeIII), în apă distilată și în soluție tampon fosfat (STF) (pH = 7.4).

Conform Figurii 11, preparatul ENOXIL posedă activitate antioxidantă în reacția cu DPPH$^{\bullet}$, comparabilă cu cea a compușilor polifenolici naturali.Valoarea CE_{50} atât pentru proba dizolvată în apă, cât și pentru cea din STF este de 2.1, ENOXUL-ul având proprietăți antioxidante mai puțin pronunțate decât restul compușilor testați (Figura 11).

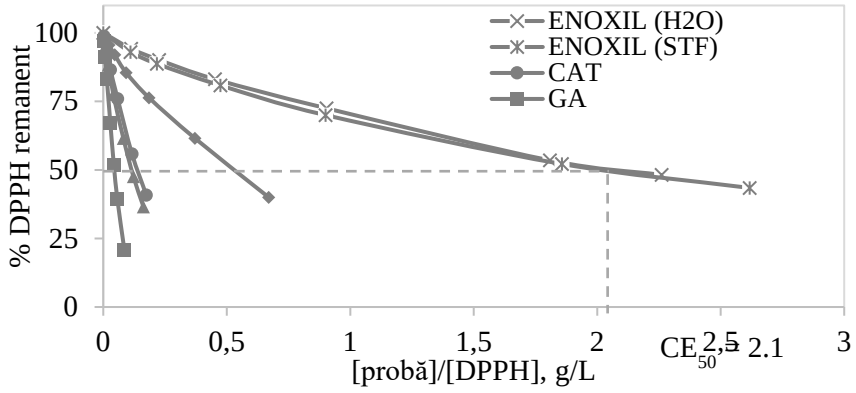


Fig. 11. *Reprezentarea comparativă a activității antioxidante a preparatului ENOXIL dizolvat în apă și în STF, a catechinei (CAT), quercetinei (QUE), acidului galic (GA) și a resveratrolului (RES) în reacția cu DPPH$^{\bullet}$*

Faptul dat demonstrază că 2.1 g/L ENOXIL anihilează în proporție de 50% 1 g/L DPPH$^{\bullet}$, iar pentru a anihila 100% radicalul de aceeași concentrație, este nevoie de 4.2 g/L ENOXIL. Comparând aceste date cu activitatea antioxidantă a compușilor naturali din struguri – CAT, QUE, GA, RES, se observă că preparatul ENOXIL posedă activitate antioxidantă mai slabă, întrucât este nevoie de mai mult compus pentru a neutraliza aceeași concentrație de radical liber.

Exprimând rezultatele în g-echivalenți de acid ascorbic per L (g-ech. AA/L), devine posibilă compararea activităților antioxidante a probelor de ENOXIL în apă și în STF:

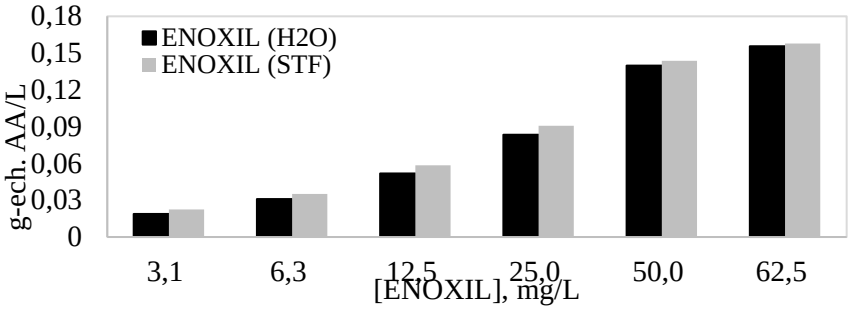


Fig. 12. *Reprezentarea activității antioxidante a preparatului ENOXIL în apă și în STF ca g-ech. AA/L în reacția cu 0.03 g/L DPPH$^{\bullet}$*

Figura 12 ilustrează dependența activității antioxidante a ENOXIL-ului de concentrația acestuia, demonstrând că 25.00 mg/L ENOXIL acționează ca 0.08 g-ech. AA/L, 62.50 mg/L ENOXIL acționează ca 0.16 g-ech. AA/L etc. Diferența dintre datele obținute în apă și în STF este nesemnificativă, cu un mic avantaj al rezultatelor în STF, ceea ce s-ar putea fi o consecință a specificului metodei DPPH utilizate.

În reacția cu $ABTS^{\bullet+}$, preparatul ENOXIL prezintă activitate antioxidantă sporită (Figura 13).

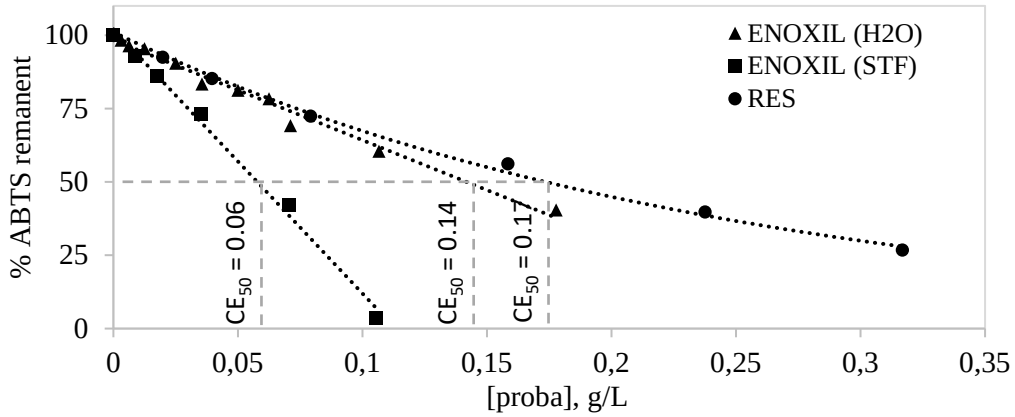


Fig. 13. *Reprezentarea CE_{50} pentru probele de ENOXIL în apă, în STF și pentru RES în reacția cu $ABTS^{\bullet+}$*

Cele două probe de ENOXIL demonstrează activitate antioxidantă mai mare decât compusul natural din struguri – RES. Comparând cele două probe de ENOXIL (în apă și în STF), se observa că proba dizolvată în STF posedă activitate antioxidantă semnificativ mai mare, având indicele CE_{50} = 0.06, comparativ cu CE_{50} = 0.14 pentru proba în apă. Faptul dat arată că în STF este nevoie de mai puțin ENOXIL pentru anihilarea aceleiași

cantități de radical liber, respectiv, în acest mediu captarea radicalilor liberi de preparatul ENOXIL este mai eficientă.

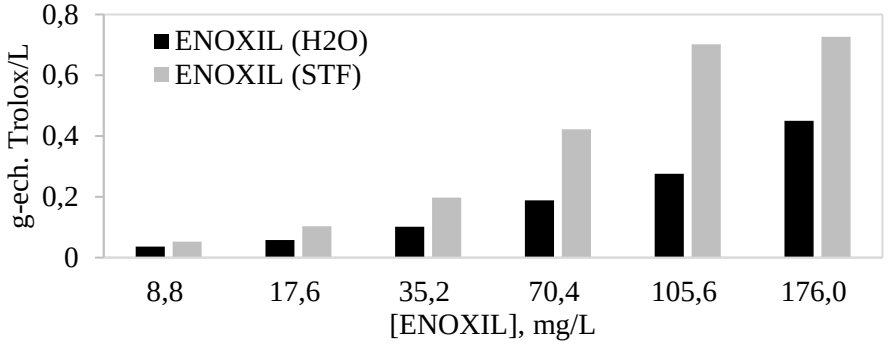


Fig.14. *Exprimarea în g-ech. Trolox/L a activității antioxidante a ENOXIL-ului în apă și în STF în urma testului ABTS*

În Figura 14 este reprezentată diferența în g-ech. Trolox/L dintre activitatea antioxidantă a ENOXIL-ului în apă și în STF în reacția cu $ABTS^{\bullet+}$. Se observa clar că în STF activitatea antioxidantă a preparatului este de două ori mai mare decât în apă, spre exemplu, pentru concentrația de 105.60 mg/L ENOXIL activitatea antioxidantă este de 0.28 g-ech. Trolox/L pentru proba în apă, iar pentru proba în STF este de 0.70 g-ech. Trolox/L.

Testul Folin-Ciocalteu (Figura 15) a confirmat activitatea antioxidantă a preparatului ENOXIL și a întărit ideea că în STF preparatul dat este mai activ decât în apă, spre exemplu, pentru concentrația 140.80 mg/L de probă a fost înregistrată o activitate antioxidantă de 5.30 mg-ech. AG/L în apă și de 7.50 mg-ech. AG/L în STF. De asemenea, odată cu creșterea concentrației de ENOXIL se mărește și diferența dintre activitatea antioxidantă a probelor dizolvate în apă și în STF.

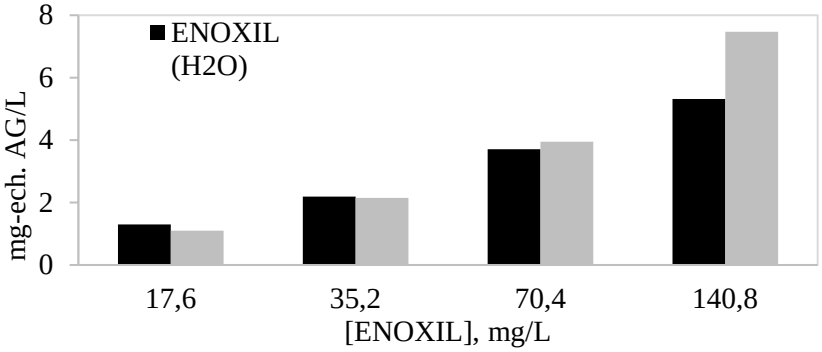


Fig. 15. *Rezultatele testului Folin-Ciocalteu pentru ENOXIL în apă și în STF exprimate în mg-ech. AG/L*

Activitatea prooxidantă a compușilor naturali constă în capacitatea acestora de reducere a ionul de Fe^{3+} pînă la Fe^{2+} urmată de formarea compusului cromofor Albastru de Berlin

[35]. Figura 16 confirma capacitatea sporită a ENOXIL-ului de a reduce Fe(III). În special, activitate semnificativă manifestă probei dizolvată în STF, care prezintă capacitate prooxidantă de trei ori mai mare decât proba în apă: pentru concentrația maximă analizată de 70,40 mg/L ENOXIL– 0.13 g-ech. AA/L în apă, și 0.51 g-ech. AA/L în STF.

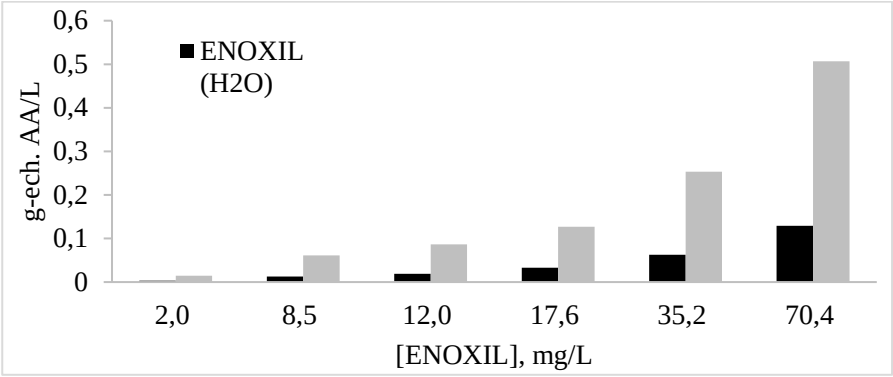


Fig. 16. *Activitatea prooxidantă a ENOXIL-ului în apă și în STF exprimată în g-ech. AA/L*

Activitatea antioxidantă sporită a preparatului ENOXIL în STF se poate datora faptului că compușii polifenolici sunt mai susceptibili la oxidare la pH bazic [36], iar în studiul dat, cele două medii de reacție au avut pH diferit: apă distilată – 7.0, iar STF – 7.4. În mediul bazic, compușii polifenolici anihilează speciile radicalice prin mecanismul SPLET, care presupune inițial cedarea protonului, apoi transferul electronului, astfel că, eficiența mecanismului dat este direct proporțională cu posibilitatea moleculelor antioxidante de a ceda protonii. În STF, acest mecanism este susținut prin neutralizarea protonilor cedați de către soluția tampon, urmată de cedarea electronului de la speciile deprotonate.

În prezența AA, preparatul ENOXIL prezintă activitatea antioxidantă îmbunătățită contra radicalului DPPH (Figura 17). Studiile realizate în baza AA și RES sau AA și DHF [37, 38] au demonstrat că consecutivitatea adăugării compușilor în reacție este decisivă pentru activitatea antioxidantă și, de asemenea, determină tipul de IA. Pentru a stabili importanța consecutivității adăugării compușilor în reacție în cazul combinațiilor ENOXIL - AA, au fost analizate 2 abordări care se diferențiază prin ordinea adăugării compușilor în reacție: I. 0.1 mL soluție de ENOXIL de diferite concentrații se amestecă cu 0.1 mL soluție AA (0.0002 N), după care se adaugă 3.8 mL $DPPH^{\bullet}$, timp de reacție – 2.5 h; și II. la 0.1 mL soluție de ENOXIL de diferite concentrații se adaugă 3.8 mL $DPPH^{\bullet}$, după 2 h la amestecul de reacție de adaugă 0.1 mL soluție AA (0.0002 N) și se lasă la întuneric încă 30 min.

Figura 17 demonstrează că ordinea adăugării compușilor în reacție este esențială. Astfel, pentru abordarea I valoarea EC_{50} este de 1.7 – mai mică decât pentru interacțiunea ENOXIL – DPPH (EC_{50}= 2.1), totuși, mai mare comparativ cu cea de-a II-a abordare. În cazul abordării II, a fost stabilită o valoare EC_{50} de aproximativ 0.4 – un indice de 4.25 ori

mai mic decât cel pentru abordarea I. Faptul dat semnifică că, într-un proces chimic sau bio-chimic, urmând abordarea II se poate obține un efect antioxidant de 4.25 ori mai mare decât prin I-a abordare.

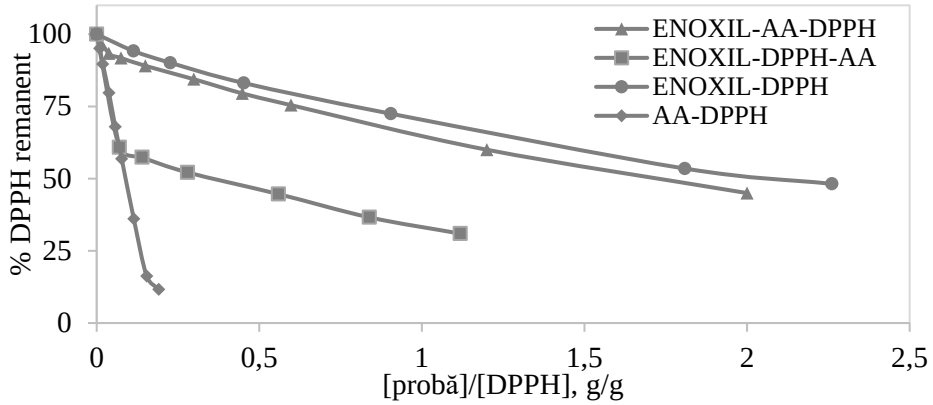


Fig. 17. *Activitatea antioxidantă a combinațiilor ENOXIL – AA (0.0002N) în apă: abordarea I (ENOXIL-AA-DPPH) și abordarea II (ENOXIL-DPPH-AA);și activitatea antioxidantă a AA și a preparatului ENOXIL testați individual prin metoda DPPH*

Activitatea antioxidantă distinctă pentru fiecare dintre cele două abordări se poate datora mecanismului de acțiune diferit. În cazul I-ei abordări, primul compus care interacționează cu DPPH$^{\bullet}$ este AA, întrucât acesta este un antioxidant rapid și puternic [7], apoi, ENOXIL anihilează DPPH$^{\bullet}$ conform puterii antioxidante a preparatului dat (Figura 17). În cea de-a II-a abordare, după interacțiunea ENOXIL – DPPH$^{\bullet}$ și consumarea ENOXIL-ului, conținutul de AA adăugat poate provoca unele reacții de regenerare a speciilor oxidate sau unele procese de polimerizare și formare a structurilor cu proprietăți antioxidante, după cum a fost raportat pentru cazul AA – CAT [28].

În ceea ce privește IA dintre ENOXIL și AA, acestea au fost determinate respectând trei moduri de realizare a experimentului (Figura 18): abordările I. și II. sunt identice cu cele din Figura 17, abordarea III presupune amestecarea 0.1 mL soluție de AA (0.0002 N) și 3.8 mL soluție DPPH$^{\bullet}$, timp de reacție – 30 min; după care se adaugă 0.1 mL soluție de ENOXIL de diferite concentrații și se lasă reacția la întuneric timp de 2 h.

Datele din Figura 18 arată că toate cele trei abordări manifestă efect sinergic, totuși abordarea II posedă cea mai puternică interacțiune sinergică de 1.19. Abordările I și III posedă efect sinergic similar de 1.06 și, respectiv, 1.07, de asemenea, valorile %I experimentale ale DPPH sunt asemănătoare – aproximativ 52%. Faptul dat poate fi cauzat de urmarea aceluiași mecanism de acțiune în ambele abordări: inițial interacționează AA cu DPPH$^{\bullet}$, apoi ENOXIL anihilează speciile radicalice rămase.

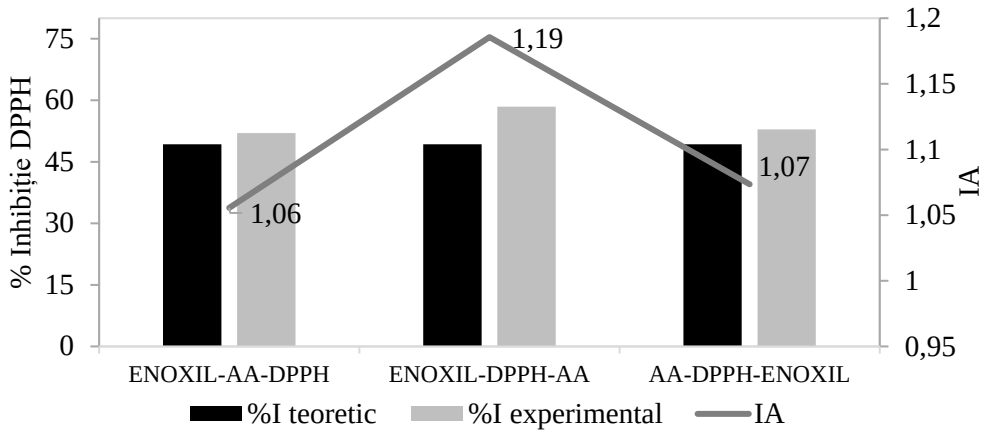


Fig. 18. *Activitatea antioxidantă a combinațiilor ENOXIL – AA (0.0002N) în apă: abordarea I (ENOXIL-AA-DPPH), abordarea II (ENOXIL-DPPH-AA) și abordarea III (AA-DPPH-ENOXIL)*

Testele efectuate confirmă și completează studiile anterioare realizate în cadrul Institutului de Chimie și a USM asupra preparatului ENOXIL. Datele obținute demonstreaza activitatea antioxidantă a ENOXIL-ului și susține utilitatea și eficacitatea acestuia în calitate de preparat medicinal, de asemenea, propune ideea utilizării preparatului ENOXIL în combinație cu un antioxidant natural, după cum este AA.

CONCLUZII

- Activitatea antioxidantă a compușilor naturali din struguri este puternic influențată de concentrația componenților reacției, de solventul utilizat, de radicalul liber etc. Similar, interacțiunile antioxidante dintre compușii antioxidanți și non-antioxidanți sunt dependente de condițiile de reacție, astfel, combinațiile dintre compușii naturali din struguri pot genera efecte antagoniste, aditive sau sinergice, mecanismele de anihilare a radicalilor liberi fiind diferite.
- Amestecul dintre acidul ascorbic și acizii organici tartric sau citric a demonstrat efecte antioxidante antagoniste, aditive și sinergice (max. 1.08), interacțiunea antioxidantă sinergică datorându-se concentrației mari de ioni de acid tartric sau citric în reacție, care susține mecanismul HAT de acțiune a acidului ascorbic. Combinația dintre acizii ascorbic și dihidroxifumaric a fost studiată prin două metode spectrometrice, ambele demonstrând prezența unui efect sinergic puternic (1.17). Activitatea antioxidantă a compușilor s-a dovedit a fi semnificativ mai bună în matricea de vin, unde k_{obs} obținute la tehinca Stopped-Flow au fost de 10 mai mari decat în 98% EtOH. Datele au fost confirmate și prin metoda UV-Viz.

- Catechina posedă activitate antioxidantă de 1.5 ori mai mare în matricea de vin decât în 96% EtOH. În combinație cu diferite concentrații de acid ascorbic, amestecul catechină – acid ascorbic demonstrează un efect antioxidant dependent de conținutul de acid din probă, ceea ce poate fi datorat formării proantocianidinelor cu acțiune antioxidantă sporită.
- În mod similar, resveratrolul manifestă activitate antioxidantă mai puternică (aproape dublă) în matricea de vin comparativ cu rezultatele în 96% EtOH. Totodată, stilbenul se dovedește a fi un compus antiradicalic mai eficient contra radicalului ABTS decât contra DPPH$^{\bullet}$, fapt care poate fi cauzat de acțiunea resveratrolului prin diferite mecanisme de reacție. Combinația resveratrol – catechină , testată la diferite raporturi molare, a arătat doar efecte antioxidante antagoniste, ceea poate fi cauzat de reacțiile de polimerizare dintre acești doi compuși, care rezultă cu mișorarea numarului de grupări donoare de electroni sau atomi de hidrogen.
- Preparatul ENOXIL posedă activitate antioxidantă mai mică decât compuși naturali din struguri. Totuși, în mediu de STF, la pH= 7.4, ENOXIL a demonstrat activitate antioxidantă semnificativ mai mare comparativ cu datele în apă. Adăugând acid ascorbic (0.0002 N) la soluția de ENOXIL, rezultatele demonstrează prezența sinergismului în toate probele analizate. De asemenea, a fost stabilit că activitatea antioxidantă totală și amploarea efectului sinergic depinde mult de ordinea adăugării compușilor în reacție, astfel că cel mai mare efect sinergic – 1.19, a fost obținut în proba unde inițial interacționează ENOXIL-ul cu DPPH$^{\bullet}$, apoi se adaugă acidul ascorbic.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Autorii își exprimă recunoștința profundă față de Dna Dr. Claudia CIMPOIU de la Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, România, pentru propunerea inovatoare de a investiga interacțiunile dintre antioxidanți în contextul simulării unei matrice de vin și pentru sprijinul acordat în analiza și diseminarea rezultatelor cercetării noastre.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. COTEA,V. D.; ZĂNOAGĂ, C. V.; COTEA,V. V. *Tratat de Oenochimie* (Vol 1). București: Editura Academiei Române, 2009. ISBN 978-973-27-1756-1.
2. MIKEŠ, O.; VRCHOTOVÁ, N.; TŘÍSKA, J.; KYSELÁKOVÁ, M.; ŠMIDRKAL, J. Distribution of major polyphenolic compounds in vine grapes of different cultivars growing in south Moravian vineyards. *Czech Journal of Food Sciences*. 2008, 26(3),

182-189.

3. BOLOCAN, N.; DUCA, G.; VLAD, L.; MACAEV, F. Occurrence and chemistry of dihydroxyfumaric acid. *Chemistry Journal of Moldova*. 2011, 6(1), 29-44.
4. RIBÉREAU-GAYON, P.; DUBOURDIEU, D.; DONÈCHE, B.; LONVAUD, A. (Eds.). *Handbook of enology, Volume 1: The microbiology of wine and vinifications* (Vol. 1). England: John Wiley & Sons, 2006. ISBN-13: 978-0-470-01034-1.
5. PURKAIT, S.; BHATTACHARYA, A.; BAG, A.; CHATTOPADHYAY, R. R. Synergistic antibacterial, antifungal and antioxidant efficacy of cinnamon and clove essential oils in combination. *Archives of microbiology*. 2020, 202, 1439-1448.
6. XU, D.; YU, G.; XI, P.; KONG, X.; WANG, Q.; GAO, L.; JIANG, Z. Synergistic effects of resveratrol and pyrimethanil against Botrytis cinerea on grape. *Molecules*. 2018, 23(6), 1455.
7. VICOL, C.; CIMPOIU, C.; DUCA, G. Investigation of synergic/anti-synergic interactions of dihydroxifumaric acid and ascorbic acid with DPPH. *StudiaUniversitatis Babes-Bolyai, Chemia*. 2021, 66(2), 49-58.
8. SCALZO, R. L. Organic acids influence on DPPH scavenging by ascorbic acid. *Food Chemistry*. 2008, 107(1), 40-43.
9. QUIROGA, P.R.; NEPOTE, V.; BAUMGARTNER, M.T. Contribution of organic acids to α-terpinene antioxidant activity. *Food chemistry*. 2019, 277, 267-272.
10. PIANG-SIONG, W.; DE CARO, P.; MARVILLIERS, A.; CHASSERAY, X.; PAYET, B.; SING, A.S.C.; ILLIEN, B. Contribution of trans-aconitic acid to DPPH scavenging ability in different media. *Food Chemistry*. 2017, 214, 447-452.
11. VICOL, C., DUCA, G. Influențaaciduluitartricasupraprocesului de anihilare a radicalilorliberi de cătreacidul ascorbic.*Revista de Ştiinţă, Inovare, CulturăşiArtă „Akademos”*. 2020, 56(1), 39-43.
12. TSAO, R. Synergistic interactions between antioxidants used in food preservation. In: *Handbook of antioxidants for food preservation.* Woodhead Publishing, 2015, 335-347.
13. VICOL, C.; DUCA, G. Synergistic, Additive, Antagonistic Effects and the Prooxidant Character of Antioxidants: Interactions in Natural Compounds. In: *Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes.* IGI Global, 2023, 224-249.
14. LUPAȘCU, T.; DUCA, Gh.; GONEAR,V. *ENOXIL – preparat ecologic pentru sănătatea omului*. Chișinău: Tipografia AȘM, 2012. ISBN 978-9975-62-304-9.
15. BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C.L.W.T. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. I*LWT-Food science and Technology*.

1995, 28(1), 25-30.

16. BOULEBD, H. Comparative study of the radical scavenging behavior of ascorbic acid, BHT, BHA and Trolox: Experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*. 2020, 1201, 127210.
17. BOLOCAN, N. Stopped-flow spectrophotometric studies of the kinetics of interaction of dihydroxyfumaric acid with the DPPH free radical. *Chemistry Journal of Moldova*. 2010, 5(2), 83-87.
18. MELINO, V.J.; SOOLE, K.L.; FORD, C.M. Ascorbate metabolism and the developmental demand for tartaric and oxalic acids in ripening grape berries. *BMC Plant Biology.* 2009, 9(1), 1-14.
19. IRIMIA, L.M. *Biologia, ecologiaşifiziologiaviței de vie*. Iaşi: Editura „Ion Ionescu de la Brad", 2012. ISBN 978-973-147-106-8.
20. DUCA, Gh. *Homogeneous catalysis with metal complexes: fundamentals and applications* Springer Science & Business Media, (Vol. 102), 2012. ISBN 978-3-642-24629-6.
21. BADEA, G.A.; ANTOCE, A.O. Glutathione as a possible replacement of sulfur dioxide in winemaking technologies: A review. *Scientific Papers Series B Horticulture.* 2015, 59, 123-40.
22. FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1894, 65, 899-910.
23. VILLAÑO, D.; FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S.; MOYÁ, M L.; TRONCOSO, A.M.; GARCÍA-PARRILLA, M.C. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta.* 2007, 71(1), 230-235.
24. SAZOU, D.; KARABINAS, P.; JANNAKOUDAKIS, D. Cyclic voltammetric study of the homogeneous decarboxylation kinetics of dihydroxyfumaric acid in acid solutions. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. 1984, 176(1-2), 225-234.
25. WARD, G.; LIOTTA, C.L.; KRISHNAMURTHY, R.; FRANCE, S. Base-mediated cascade aldol addition and fragmentation reactions of dihydroxyfumaric acid and aromatic aldehydes: Controlling chemodivergence via choice of base, solvent, and substituents. *The Journal of Organic Chemistry*. 2018, 83(23), 14219-14233.
26. FLORA, S.J. Structural, chemical and biological aspects of antioxidants for strategies against metal and metalloid exposure. *Oxidative medicine and cellular longevity*. 2009, 2, 191-206.
27. WANG, L.; YANG, Q.; LI, Y.; WANG, S.; YANG, F.; ZHAO, X. How the functional group substitution and solvent effects affect the antioxidant activity of (+)-catechin?. *Journal of Molecular Liquids*. 2021, 327, 114818.

28. MAHMOUD, M.A.A.; CHEDEA, V.S.; DETSI, A.; KEFALAS, P. Ascorbic acid modifies the free radical scavenging behaviour of catechin: An insight into the mechanism. *Food research international*. 2013, 51(2), 907-913.

29. LI, Z.; CHEN, X.; LIU, G.; LI, J.; ZHANG, J.; CAO, Y.; MIAO, J. Antioxidant activity and mechanism of resveratrol and polydatin isolated from mulberry (Morus alba L.). *Molecules*. 2021, 26(24), 7574.

30. ZUPANČIČ, Š.; LAVRIČ, Z.; KRISTL, J. Stability and solubility of trans-resveratrol are strongly influenced by pH and temperature. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2015, 93, 196-204.

31. TOSATO, M.G.; VICENDO, P.; THOMAS, A.H.; LORENTE, C. Clearing up the photochemistry of resveratrol: Effect of the solvent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018, 367, 327-331.

32. GÜLÇIN, İ. Antioxidant properties of resveratrol: A structure–activity insight. *Innovative food science & emerging technologies*. 2010, 11(1), 210-218.

33. PRIOR, R.L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2005, 53(10), 4290-4302.

34. IACOPINI, P.; BALDI, M.; STORCHI, P.; SEBASTIANI, L. Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content, in vitro antioxidant activity and interactions. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2008, 21(8), 589-598.

35. SECK, I.; HOSU, A.; CIMPOIU, C.; NDOYE, S.F.; BA, L A.; SALL, C.; SECK, M. Phytochemicals content, screening and antioxidant/pro-oxidant activities of Carapaprocera (barks)(Meliaceae). *South African Journal of Botany*. 2021, 137, 369-376.

36. ABRAMOVIČ, H.; GROBIN, B.; ULRIH, N. P.; CIGIĆ, B. The methodology applied in DPPH, ABTS and Folin-Ciocalteau assays has a large influence on the determined antioxidant potential. *ActaChimicaSlovenica*. 2017, 64(2), 491-499.

37. VICOL, C.; GORINCIOI, E.; DUCA, Gh. ^{13}C NMR Investigations Of Radical Scavenging Activities Of Ascorbic Acid And Resveratrol Using 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl. In: *XXIIIrd International Conference "New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment" – EnergEn 2021*, Băile Govora, România, October26-29, 2021, 312-316. ISSN: 2810-3203

38. VICOL, C.; IACOBESCU, I.; FIFERE, A.; DUCA, Gh. Study of the synergic interactions of ascorbic and dihydroxyfumaric acids by EPR spectroscopy. In:*14th Green Chemistry Postgraduate Summer School (online/in-person),* Venice, Italy, July 3-8, 2022, p. 90. ISBN: 978-88-945537-2-7

CZU: 543.429.23:542.943`78:581.13:634.8
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_09

9. DATELE SPECTRALE RMN - MĂRTURII NOTABILE ÎN CERCETAREA INTERACȚIUNILOR ANTIOXIDANTE: STUDII DE CAZ PRIVIND UNII METABOLIȚI DIN STRUGURI

Elena GORINCIOI, Alic BARBA, Crina VICOL
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Cercetarea curentă portretizează sistemele antioxidanților naturali din vin: trans-resveratrol- acidul L-ascorbic și acidul dihidroxifumaric- acidul L-ascorbic, în încercarea de a modela și elucida interacțiunile plauzibile dintre antioxidanții care se găsesc în mod natural în struguri și vin, pe baza activității de captare a radicalilor de 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH$^{\bullet}$) de către antioxidanții numiți și bazându-se pe datele spectroscopiei ^{13}C și ^{1}H RMN ca metodă de investigare. Dovezile oferite de experimentele RMN au fost confruntate cu datele spectroscopiei UV-Viz. Pentru sistemul trans-resveratrol- acidul L-ascorbic, pe baza metodei ^{13}C RMN, a fost demonstrată formarea oligomerilor trans-resveratrolului (viniferine) ca efect al oxidării, într-un process asistat de DPPH$^{\bullet}$. Prin compararea rezultatelor spectrale ^{13}C RMN cu datele UV-Viz, a fost stabilit că efecte sinergice pronunțate în sistemul menționat sunt prezente tocmai în cazurile experimentale pentru care a fost atestată prezența viniferinelor. Pentru sistemul acidul dihidroxifumaric- acidul L-ascorbic nu a fost atestată oxidarea acidului dihidroxifumaric până la acid dicetosuccinic, descrisă în literatură. În schimb, prin studii spectrale ^{1}H și ^{13}C RMN a fost stabilit, că în rezultatul interacțiunii acidului dihidroxifumaric cu DPPH$^{\bullet}$ are loc degradarea acidului. Identificarea exactă a produselor transformării acidului dihidroxifumaric a fost împiedicată de procesele secundare intervenite, cu implicarea majoră a acidului dihidroxifumaric, și anume polimerizarea acetonei, declanșată de acidul dihidroxifumaric, cu participarea metanolului. Aceste concluzii sunt susținute pe baza experimentelor bidimensionale RMN: $^{1}H/^{13}C$ HMBC și $^{1}H/^{13}C$ HSQC și DOSY.

Cuvinte-cheie: spectroscopia RMN, trans-resveratrol, acid L-ascorbic, acid dihidroxifumaric

NMR SPECTRAL DATA - NOTABLE TESTIMONY IN ANTIOXIDANT INTERACTIONS RESEARCH: CASE STUDIES OF SOME GRAPE METABOLITES

Summary. *Current research portrays the natural antioxidant systems in wine: trans-resveratrol-L-ascorbic acid and dihydroxyfumaric acid-L-ascorbic acid, in an attempt to model and elucidate plausible interactions between naturally occurring antioxidants in grapes and wine based on of the scavenging activity of 1,1-diphenyl-2-*

picrylhydrazyl (DPPH•) radicals by the named antioxidants and relying on ^{13}C and ^{1}H NMR spectroscopy data as a method of investigation. The evidence provided by the NMR experiments was compared with the UV-VIS spectroscopy data. For the trans-resveratrol-L-ascorbic acid system, based on the ^{13}C NMR method, the formation of trans-resveratrol oligomers (viniferins) was demonstrated as an effect of oxidation, in a process assisted by DPPH•. By comparing the ^{13}C NMR spectral results with the UV-VIS data, it was established that pronounced synergistic effects in the mentioned system are present precisely in the experimental cases for which the presence of viniferins was attested. For the dihydroxyfumaric acid-L-ascorbic acid system, the oxidation of dihydroxyfumaric acid to diketosuccinic acid, described in the literature, was not attested. Instead, through ^{1}H and ^{13}C NMR spectral studies, it was established that as a result of the interaction of dihydroxyfumaric acid with DPPH•, acid degradation occurs. The exact identification of the products of the transformation of dihydroxyfumaric acid was hindered by the secondary processes involved, with the major involvement of dihydroxyfumaric acid, namely the polymerization of acetone, triggered by dihydroxyfumaric acid, with the participation of methanol. These conclusions are supported on the basis of two-dimensional NMR experiments: $^{1}H/^{13}C$ HMBC and $^{1}H/^{13}C$ HSQC and DOSY.

***Keywords**: NMR spectroscopy, trans-resveratrol, L-ascorbic acid, dihydroxyfumaric acid*

1. INTRODUCERE

Din clasa compușilor fenolici naturali, *trans*-resveratrolul (tRes) este unul dintre cei mai cunoscuți reprezentanți ai stilbenoidelor care este larg răspândit în fructe, legume și leguminoase, fructele cu cel mai mare conținut de tRes fiind strugurii. Acest compus își datorează faima unei multitudini de proprietăți biologice [1-4]. Cele mai recente date dovedesc că tRes este unul dintre cele mai eminente vehicule anti-îmbătrânire care reglează inflamațiile, inclusiv unele dintre procesele neurodegenerative inflamatorii severe și îmbunătățește stresul oxidativ prin calea de semnalizare Nrf2 [5,6]. Acidul *L*-ascorbic (AA) este unul dintre cei mai studiați antioxidanți naturali hidrosolubili. Posedă activitate antioxidantă foarte puternică împotriva diferitelor tipuri de radicali liberi, fiind un captator primar al speciilor de radicali. Prin urmare, AA este utilizat în mod obișnuit ca compus de referință atunci când se studiază activitatea antioxidantă a altor biomolecule active. În vinuri, AA este prezent, fiind adăugat în timpul procesului de vinificație, deoarece este bine-cunoscută contribuția sa pozitivă asupra calității băuturii și, respectiv, asupra capacității antioxidante totale a vinurilor.

Acidul dihidroxifumaric (DHF) este un compus natural descoperit în anul 1890 ca produs de oxidare al acidului tartric [7]. În cantități mici, se găsește în struguri, fiind implicat în metabolismul fructelor în perioada de coacere [8]. Datorită fragmentului enediolic, DHF

prezintă un caracter deoportivă nucleofil și electrofil, în susținerea „scenariului glioxilat” [9], potrivit căruia DHF servește în calitate de compus inițial pentru formarea unei varietăți de molecule biogene [10]. Pe de altă parte, a fost demonstrat că DHF posedă activitate antioxidantă puternică împotriva DPPH$^{\bullet}$ în solvenți alcoolici și în matricea de vin [11], având putere antiradicalică similară cu cea a AA. În virtutea reactivității ridicate a DHF, în condiții aerobe și în medii acide, acest compus decarboxilează ușor, formând glicolaldehidă [12].

Spectroscopia ^{13}C RMN a fost recent documentată ca un instrument eficient pentru clarificarea mecanismelor moleculare care stau la baza activităților antioxidante și de eliminare a radicalilor polifenolilor în ceai, acestă abordare servind la baza studiilor prezentate mai jos [13].

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Această investigație prezintă sistemele: tRes – AA și DHF-AA, având ca obiective modelarea și clarificarea interacțiunilor posibile dintre antioxidanții care se găsesc în mod natural în struguri, pe baza activității de captare a DPPH$^{\bullet}$ de către antioxidanții numiți și bazându-se pe datele spectroscopiei ^{13}C și ^{1}H RMN ca metodă de cercetare. Dovezile oferite de experimentele RMN au fost confruntate cu datele spectroscopiei UV-Viz.

Sistemul tRes-AA

În literatura de specialitate a fost sugerat un singur mechanism, care implică transferul de electroni, explicând rolul tRes în asigurarea protecției împotriva leziunilor oxidative [14], bazat pe utilizarea metodelor chimice cuantice de înaltă precizie. În studiul realizat de M. A. Hussein este atestată capacitatea puternică a tRes de a capta radicalii liberi folosind diferite teste și a fost propus un mecanism de activitate antioxidantă a tRes bazându-se pe delocalizarea electronilor între cele două inele fenolice furnizând o structură tRes-chinonă [15]. Aceste considerații nu contrazic căile biosintetice ipotetice implicate în oligomerizarea tRes [16]. Astfel, s-a presupus că în natură, radicalii fenoxil generați în mod oxidativ mediază oligomerizarea tRes, producând viniferine, așa cum au propus inițial P. Langcake și R. Pryce [16]. În ceea ce privește reacția tRes – DPPH$^{\bullet}$, sunt cunoscute unele date literare care descriu diverși produși finali de oligomerizare ai tRes, numiți viniferine, ca rezultat al oxidării tRes [17].

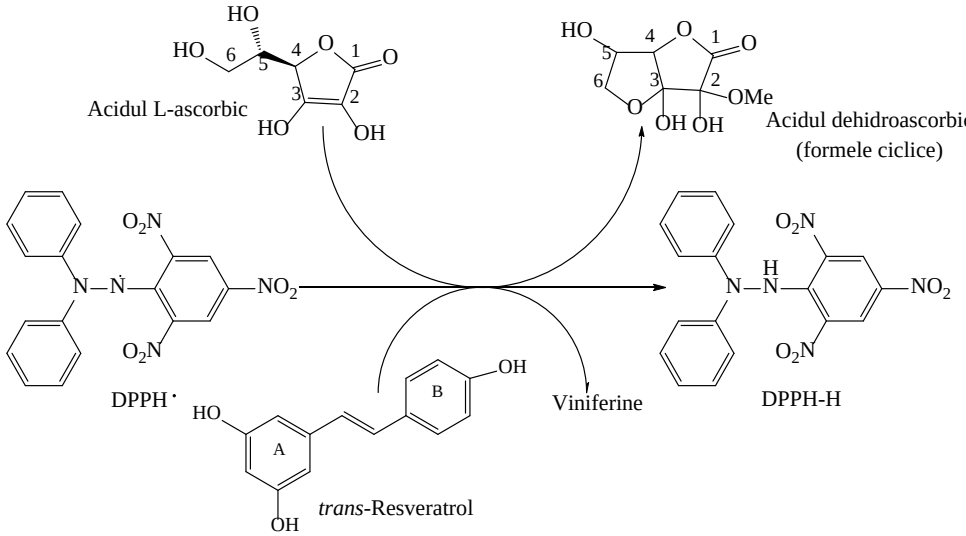
Au fost descrise interacțiunile antioxidante (AI) dintre tRes și AA, dovezile disponibile indicând despre unii factori care influențează semnificativ AI, cum ar fi: metoda utilizată, concentrația, solventul, condițiile de reacție etc [1,2]. Villano și col. au folosit tehnica spectrofotometrică UV-Viz pentru a determina abilitățile de captare a radicalilor de către unii polifenoli din vin, raportând următoarele stoichiometrii totale de reacție: valoarea 2.6 pentru interacțiunea AA cu DPPH$^{\bullet}$ și 1.0 pentru interacțiunea tRes cu DPPH$^{\bullet}$ [18].

Pentru modelarea interacțiunilor în sistemul cercetat, reacția AA și tRes cu radicalul DPPH a fost realizată direct în fiola pentru analiza RMN, în amestecul solvenților acetonă-d_6-metanol-d_4 (din considerente de solubilitate diferită a reactanților). A fost cercetată stoechiometria AA : tRes : DPPH (1:1:2.6), datele fiind comparate cu experimentele ^{13}C RMN obținute în condițiile deficienței de radical liber - AA : tRes: DPPH (1:1:1). Au fost urmate două protocoale de realizare a reacției antioxidanților cu DPPH, care au precedat analiza ^{13}C RMN:

1) mixarea ambilor antioxidanți simultan cu radicalul liber (DPPH)- durata reacției – 1 oră;

2) mixarea Res cu radicalul DPPH- durata reacției -1 oră, apoi adăugarea AA- durata reacției 15 min.

Spectrele ^{13}C RMN au fost înregistrate la un spectrometru Bruker AVANCE 400 echipat cu o sondă inversă de bandă largă de 5 mm cu gradient de câmp z, care operează la 400.13 și 100.61 MHz pentru nucleele ^{1}H și, respectiv, ^{13}C, la 25 ^{o}C. Pentru spectrele ^{13}C RMN au fost înregistrate 10240 de scanări. Deplasările chimice (δ) sunt prezentate în părți per milion (ppm) și sunt raportate față de semnalul rezidual nedeuterat al metanol-d_4 (3.31 ppm pentru nucleele ^{1}H și 49.0 ppm pentru ^{13}C, respectiv). Schema 1 ilustrează procesele propuse care au loc în timpul captării speciilor DPPH$^{\bullet}$ de către AA și tRes.



Schema 1. *Anihilarea radicalilor DPPH de către AA și tRes*

Pentru a facilita analiza datelor ^{13}C RMN și pentru a evita confuziiile, privind atribuirea semnalelor, au fost alese următoarele picuri caracteristice pentru identificarea compușilor: AA- 64.3 ppm, acid dehidroascorbic (DAA)- 89.9 ppm, tRes-117.1 ppm, DPPH-H-122.1 ppm, oligomerul tRes (viniferină) - 58.9 ppm (Figura 1).

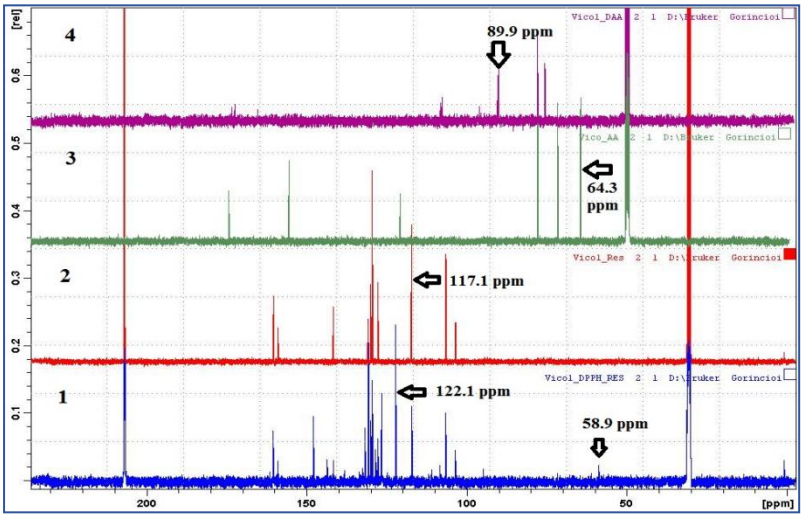


Fig. 1. *Spectrele ^{13}C RMN: 1) reacția tRes cu radicalul liber DPPH, 1:1 raport molar, 25°C, 1hr., acetonă-d_6; 2) tRes in acetonă-d_6; 3) AA în metanol-d_4; 4) DAA in metanol-d_4.*

Este interesant de menționat, că în toate cazurile examinate, urmând diferite abordari, care au fost sus-numite și stoechiometrie diferită, în spectrele ^{13}C RMN nu au fost prezente semnalele tipice grupării carbonil, care ar caracteriza tRes-chinona (aproximativ la δ 180 ppm): nici pentru reacția tRes-DPPH (Figura 1, cazul 1), nici pentru celelalte reacții examinate (Figura 2, cazurile A, B și C). Astfel, oxidarea grupei hidroxil din inelul B al tRes nu a fost dovedită prin spectrele ^{13}C RMN, deci este exclusă. În schimb, semnalul la δ 58.9 ppm în regiunea tipică pentru unii oligomeri descriși ai tRes (viniferine) a fost detectat în spectru, Figura 2, cazul A [19-21]. Identificarea exactă a viniferinei a fost împiedicată de imposibilitatea de a reproduce exact condițiile măsurătorilor RMN descrise în literatură, inclusiv solventul folosit și amestecul complex de reacție– în cazul nostru *versus* compușii puri descriși. Astfel, la interacțiunea inițială a tRes cu DPPH$^{\bullet}$, urmată de adăugarea AA (Figura 2, cazul A) în amestecul de reacție au fost identificați: viniferina, DPPH redus, precum și AA, de rând cu DAA, ceea ce confirmă, că raportul molar utilizat este insuficient pentru oxidarea totală a ambilor antioxidanți. Pe de altă parte, experiența ^{13}C RMN, în care este păstrată stoechiometria, dar modificată succesiunea interacțiunii antioxidanților cu DPPH, a confirmat datele privind rolul AA ca antioxidant de referință- în spectrul ^{13}C respectiv lipsesc picurile AA, fiind în schimb prezente picurile DAA (produsul captării radicalilor DPPH de către AA), fiind atestate și picurile tRes rămas netransformat (Figura 2, cazul B). Prin compararea reacțiilor cu varierea stoechiometriei (Figura 2, cazul C), urmând ambele căi de realizare a interacțiunilor, au fost confirmate concluziile sus-menționate.

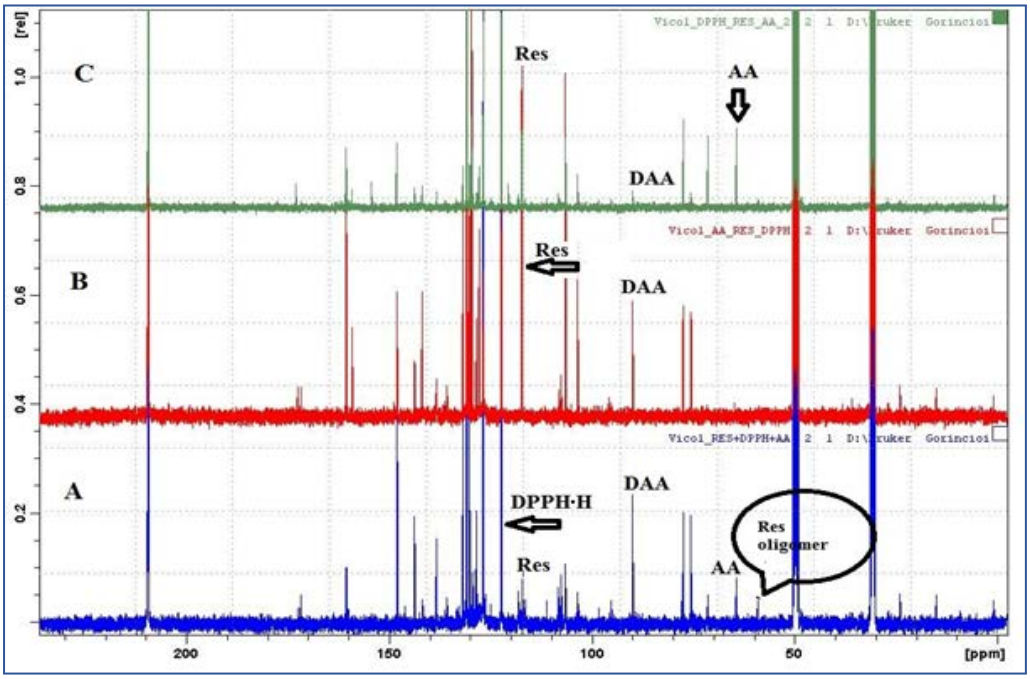
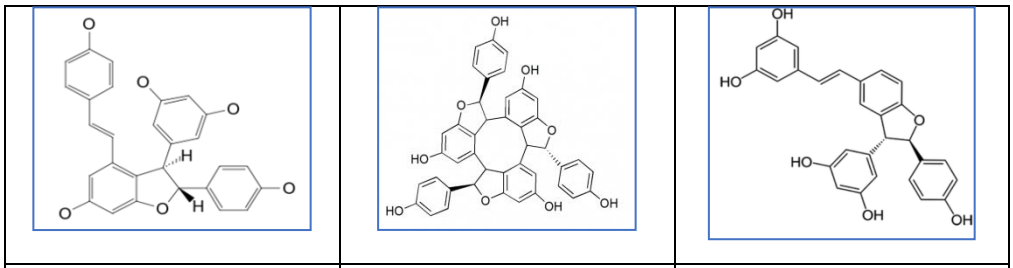


Fig. 2. *Spectrele ^{13}C RMN: A) AA : tRes : DPPH (1:1:2.6) raport molar, al II-lea protocol; B) AA : tRes : DPPH (1:1:2.6) raport molar, I-ul protocol; C) AA : tRes : DPPH (1:1:1) raport molar, al II-lea protocol.*

Este important de menționat, că și pentru derivații oligomerizați ai tRes sunt cunoscute efecte biologice remarcabile- targeting-ul structurilor ADN-ului duplex/G-cvadruplex, activitatea pronunțată antioxidantă, antiinflamatorie, anticancer, neuroprotectivă, antidiabetică, antiangiogenică, antiplasmodică, inhibiția xantin-oxidazei etc [17, 22, 23]. În Figura 3 sunt prezentate unele structuri de viniferine cunoscute.



ε–Viniferina	α–Viniferina	δ–Viniferina

Fig. 3. *Unele viniferine cunoscute*

Merită să accentuăm că demonstrarea experimentală pe baza metodei ^{13}C RMN privind conversia tRes în viniferină(e) în condițiile sus-menționate are o relevanță deosebită tocmai în contextul propus inițial ca obiectiv al cercetarii- stabilirea mecanismelor de interacțiune dintre antioxidanți numiți. Prin confruntarea datelor spectroscopiei ^{13}C RMN cu datele

spectroscopiei UV-Viz, ca medodă de referință, a fost demonstrat, că tocmai în condițiile experimentale relatate mai sus (Figura 2, cazul A) au fost fără dubii demonstrate importante efecte sinergice dintre tRes și AA. Prin urmare, anume prin formarea tRes-oligomerilor (viniferinelor) asistată de DPPH$^{\bullet}$ ca effect al oxidării tRes, prin urmarea protocolului II, în condițiile de stoechiometrie studiată – AA : tRes : DPPH (1:1:2.6) a fost demonstrată manifestarea sinergismului prin metoda UV-Viz, adică o activitate antioxidantă mai mare a combinației tRes – AA (datele privind aplicarea ambelor metode spectrale: RMN și UV-Viz pentru cercetarea sistemului tRes-AA, care confirmă fără dubii aceste concluzii sunt actualmente incluse într-un manuscris pregătiti spre editare).

Cele mai recente date de literatură susțin rezultatele descrise de noi. Astfel, Mokrzyński și colaboratorii au folosit testul DPPH ca parte a unei abordări complexe dedicate evaluării impactului AA și tRes asupra leziunii oxidative mediate de materia particulată ($PM_{2.5}$) asupra celulelor HaCaT (linia celulară de keratinocite epidermice umane), ca model de epidermă [24]. A fost descoperit, că atât AA, cât și tRes, dar mai ales atunci când sunt aplicați în combinație, pot proteja celulele HaCaT împotriva toxicității UV și a luminii vizibile induse de $PM_{2.5}$ prin eliminarea eficientă a radicalilor liberi și a oxigenului singlet produs de $PM_{2.5}$.

Rezultatele prezentate mai sus au fost diseminate la două evenimente științifice de prestigiu internaționale [25, 26].

Sistemul DHF-AA

În continuarea liniei de cercetări privind elucidarea posibilelor interacțiuni ale antioxidanților din struguri/vin, am aplicat abordarea analitică sugerată de Sawai și col., care a folosit spectroscopia ^{13}C RMN pentru determinarea proprietățile diferiților polifenoli din ceai pentru a se regenera reciproc, prin utilizarea testului DPPH [13]. Pentru modelarea interacțiunilor în sistemul cercetat, reacția AA și DHF cu DPPH$^{\bullet}$ a fost realizată direct în fiola pentru analiza RMN (*in situ*), în amestecul acelorași solvenți (acetonă-d_6-metanol-d_4), din aceleași considerente, relatate mai sus. Au fost urmate trei protocoale de realizare a reacțiilor:

I) Mixarea DHF cu radicalul liber DPPH (timp de reacție - 30 min.), apoi adăugarea AA (timp de reacție - 30 min.), analiza RMN, Figura 4, cazul F;

II) Mixarea AA cu radicalul liber DPPH (timp de reacţie - 10 min.), apoi adăugarea DHF (timp de reacţie - 1 oră), analiză RMN, Figura 4, cazul D;

III) Mixarea simultană a ambilor antioxidanți cu DPPH$^{\bullet}$ (timp de reacție - 30 min.), analiza RMN, Figura 4, cazul E. Au fost analizate rapoartele molare AA: DHF: DPPH (1:1:2), pe baza analizei datelor din literatură [18, 27].

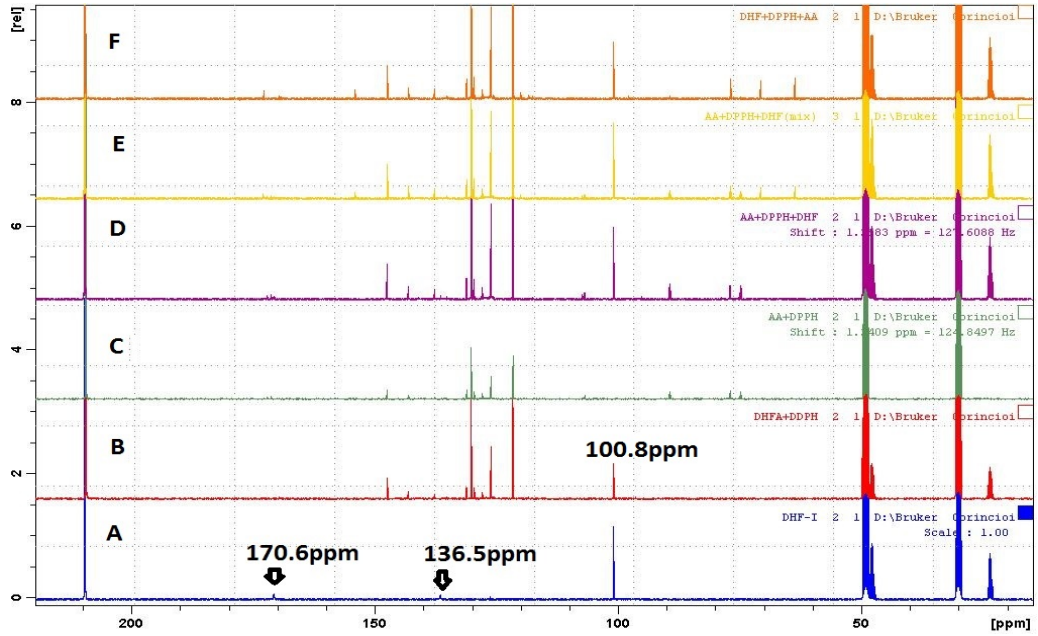


Fig. 4. *Spectrele ^{13}C RMN ale DHF și L-AA în reacțiile studiate in situ*

În primul rând, la începutul studiului, am constatat, că în spectrele ^{13}C RMN nu sunt prezente rezonanțele ^{13}C ale acidului diketosuccinic, nici în reacția DHF cu DPPH, nici în amestecurile de reacție (Figura 4, cazurile B, D-E). În plus, deși spectroscopia ^{1}H RMN nu este potrivită pentru investigațiile cu participarea DHF, am observat detalii interesante în timpul analizelor spectrelor ^{1}H RMN, care au fost susținute de experimentele ^{13}C RMN: apariția unor semnale suplimentare pentru solvenți: 3.12 ppm /47.7 ppm pentru metanol și 1.25 ppm/23.4 ppm pentru acetonă față de semnalele uzuale ale solventului: 3.31 ppm/49.0 ppm și 2.12 ppm/30.0 ppm (Figurile 4-6).

În spectrele ^{13}C RMN au fost prezente, de asemenea, rezonanțe neașteptate la 100.8 ppm (Figurile 4 și 7). Semnalele „ciudate" sunt prezente în spectrele ^{1}H și 13C RMN chiar și în cazul în care numai pentru DHF au fost efectuate experimente în amestecul solvenților menționați (Figurile 4-6, cazul A), precum și în cazul interacțiunii acestuia cu DPPH• (Figura 4, cazul B; Figura 5, cazul D și Figura 6, cazul E) și în toate cazurile când au fost utilizați ambii antioxidanți (Figura 4, cazurile D-F; Figura 5, cazurile B, C, E; Figura 6, cazurile B,D,F), iar în reacția AA cu DPPH, aceste semnale din spectrele corespunzătoare sunt absente (Figura 4, cazul C; Figura 5, cazul D; Figura 6, cazul C).

Trebuie să menționăm, că în spectrele ^{13}C RMN care au fost raportate de Saway și col., care au fost obținute în urma studiului antioxidanților din ceai prin utilizarea ambilor solvenți deuterati, deasemenea a fost atestată și prezența semnalelor de solvenți suplimentare menționate mai sus de noi, dar aceste date nu au fost comentate, în timp ce semnalul la 100.8 ppm a fost atribuit atomului de carbon 4a al (+)-catehinei [28].

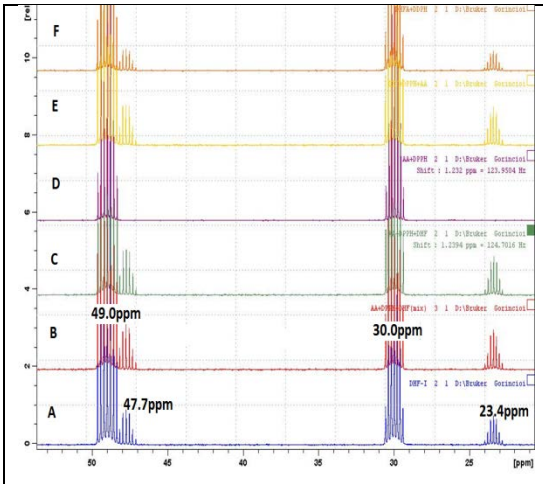


Fig. 5. *Regiunea picurilor solventului în spectrele ^{13}C RMN pentru reacţiile studiate in situ*

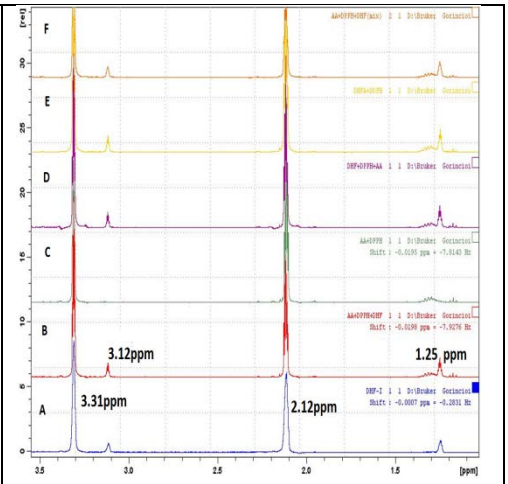


Fig. 6. *Regiunea picurilor solventului în spectrele ^{1}H RMN pentru reacţiile studiate in situ*

Astfel, rezultatele obținute pot servi ca un indiciu clar, că anume DHF, și nu AA, este implicat atât în setul dublu de semnale ale solvenților, prezent în spectre ^{1}H și ^{13}C, cât și semnalul puternic la 100.8 ppm în spectrele ^{13}C respective. Rezonanța la 100.8 ppm se găsește în spectre în imediata apropiere a semicetalilor epimerici biciclici ai acidului dehidroascorbic la 106.8 ppm și 107.3 ppm [28] descriși de Saway (Figurile 7,8 și Schema 2). Natura cetalică a atomului de carbon la 100.8 ppm este sugerată de datele disponibile din literatură [29]. Pentru elucidarea definitivă a problemei menționate, au fost înregistrate spectrele RMN de heterocorelare 2D $^{1}H/^{13}C$ HSQC și 1H/^{13}C HMBC și au fost efectuate, de asemenea, experimente DOSY RMN.

Datele obținute confirmă că toate semnalele neobișnuite în spectrele ^{1}H și ^{13}C aparțin aceleiași structuri. Pe baza acestor rezultate, presupunem că în condițiile cercetate a fost atestată polimerizarea acetonei, catalizată de DHF, cu formarea carbocationilor intermediari, precum este cunoscută reacția pentru aldehida formică. Polimerul obținut este stabilizat de grupările metil terminale, așa cum este evident din spectrul RMN $^{1}H/^{13}C$ HMBC, în care se găsește heterocorelația 3.12/100.8 (Figura 9). Structura plauzibilă pentru polimerul în discuție este ilustrată în Figura 10.

Pe baza spectrelor RMN DOSY, a fost calculată valoarea coeficientului de difuzie pentru structura polimerului propus, utilizând ecuația Stokes-Einstein [30], obținându-se o valoare de 1.945x10-9 m2/s, față de valorile calculate pentru moleculele de referință- acetonă-d_6 și metanol-d_4 în aceeași soluție- 2.692x10-9 m^2/s și, respectiv, 2.239x10-9 m^2/s.

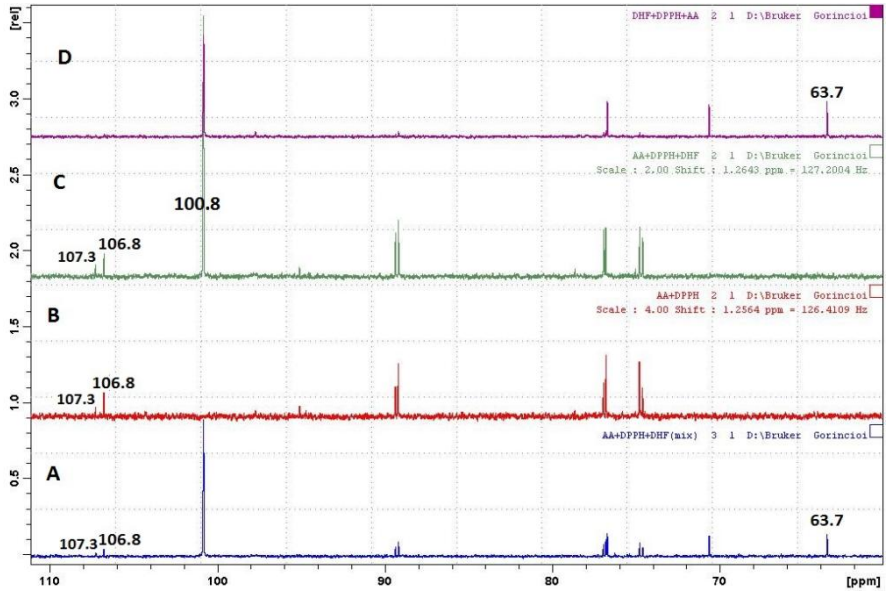


Fig. 7. *Unele spectre ^{13}C RMN, regiunea selectată- 60-110 ppm*

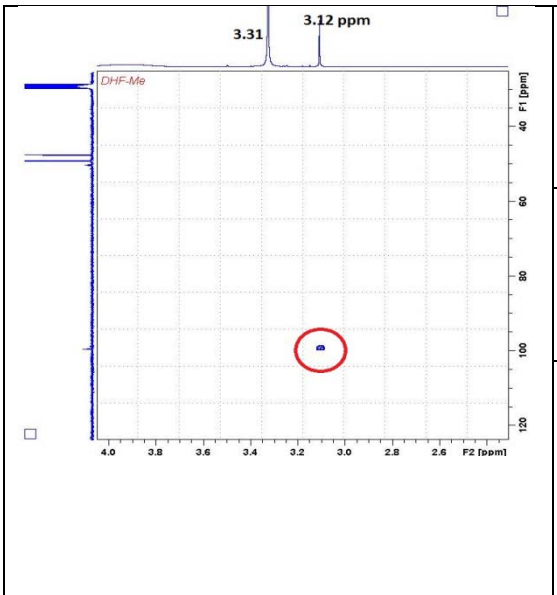


Fig. 9. *Fragment din spectrul RMN $^{1}H/^{13}C$ HMBC al DHF în metanol-d_4*

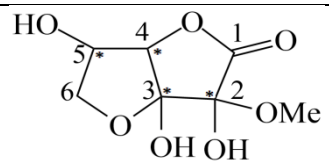


Fig. 8. *Structura semicetalilor epimerici biciclici ai acidului dehidroascorbic*

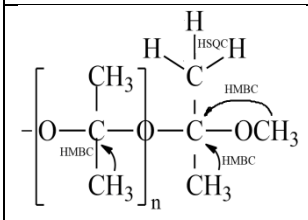


Fig. 10. *Structura propusă pentru polimerul acetonei*

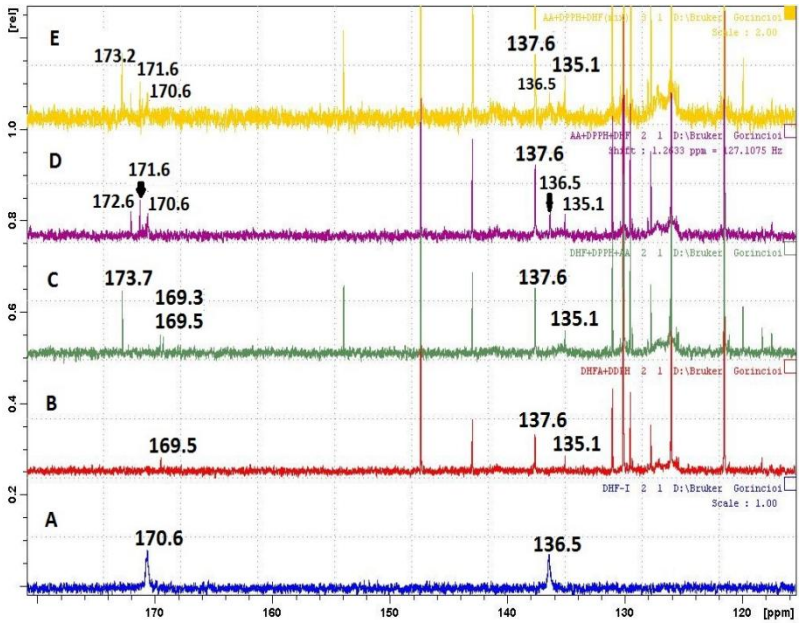
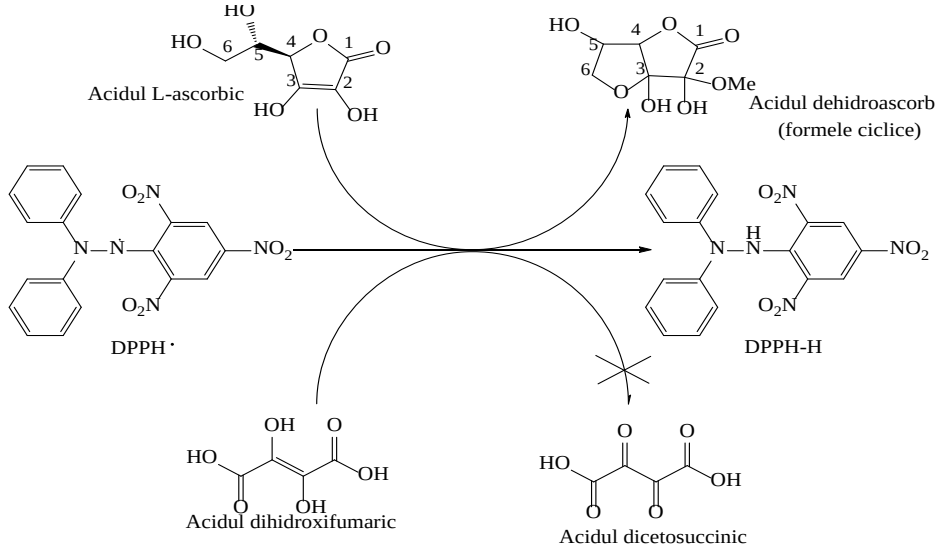


Fig. 11. *Spectrele ^{13}C RMN ale DHF (cazul A) și reacțiile studiate in situ, regiunea de 120-175 ppm.*

Pentru identificarea compușilor în reacțiile studiate *în situ* au fost alese următoarele picuri caracteristice: AA- 173.7, 63.7 ppm, DAA- 171.6 ppm, DHF- 170.6 și 136.5 ppm, DPPH- 137.6 (Figura 11).

Schema 2 ilustrează procesele generale de captare a radicalilor DPPH de către AA și DHF.



Schema 2. *Anihilarea radicalilor DPPH de către L-AA și DHF*

Unele concluzii care pot fi trase pe baza studiului ^{1}H și ^{13}C RMN privind sistemul investigat DHF-AA, sunt următoarele:

1) Nu a fost atestată oxidarea DHF până la acid dicetosuccinic, descrisă în literatură, nici prin reacția DHF cu radicalul liber DPPH, nici în combinație cu acidul ascorbic. A fost stabilit, că în urma interacțiunii cu radicalul DPPH are loc degradarea DHF. Această concluzie este susținută de înlocuirea rezonanțelor DHF în spectrele ^{13}C RMN (δ 136.5 și 170.6 ppm prin 135.1 și, respectiv, 169.6 ppm). Nu poate fi exclus faptul că are loc decarboxilarea DHF care este cunoscută în literatură, și alte transformări, fiind necesar un studiu de elucidare mai aprofundat.

2) În sistemul antioxidanților cercetați DHF-AA a fost semnalată polimerizarea acetonei, declanșată de DHF, cu participarea metanolului, ca proces secundar important, pe baza experimentelor 2D RMN: ^{1}H/^{13}C HMBC și ^{1}H/^{13}C HSQC și DOSY, protocoalele I și III de studiu.

3) Captarea radicalilor liberi ai DPPH de către acidul ascorbic, urmat de participarea DHF la reacție (protocolul II de studiu), în amestecul solvenților methanol-acetonă, are loc ușor, așa cum s-a stabilit din analiza spectrelor ^{13}C RMN: semnalele caracteristice pentru nucleele de carbon din AA sunt înlocuite cu semnalele pentru DAA, adică radicalul DPPH este utilizat pentru oxidarea totală a AA, dar DHF suportă, de asemenea, parțial degradare (Figura 11, D).

4) La aplicarea protocolului III de conducere a reacției *in situ*, radicalul DPPH este consumat atât pentru degradarea DHF, cât și pentru oxidarea AA (Figura 11, E).

Rezultatele prezentate au fost diseminate la două evenimente științifice de prestigiu internaționale [31, 32].

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFIE

1. GAMBINI, J.; INGLÉS, M.; OLASO, G.; LOPEZ-GRUESO, R.; BONET-COSTA, V.; GIMENO-MALLENCH, L.; BORRAS, C. Properties of resveratrol: in vitro and in vivo studies about metabolism, bioavailability, and biological effects in animal models and humans. *Oxidative medicine and cellular longevity*. 2015, 837042.
2. SKROZA, D.; ŠIMAT, V.; SMOLE MOŽINA, S.; KATALINIĆ, V.; BOBAN, N.; GENERALIĆ MEKINIĆ, I. Interactions of resveratrol with other phenolics and activity against food-borne pathogens. *Food Science & Nutrition*. 2019, 7(7), 2312-2318.

3. WANG, J.; ZHANG, X.; GAO, L.; WANG, L.; SONG, F.; ZHANG, L.; WAN, Y. The synergistic antifungal activity of resveratrol with azoles against Candida albicans. *Letters in Applied Microbiology*. 2021, 72(6), 688-697.

4. PLATELLA, C.; RAUCCI, U.; REGA, N.; D'ATRI, S.; LEVATI, L.; ROVIELLO, G. N.; MONTESARCHIO, D. Shedding light on the interaction of polydatin and resveratrol with G-quadruplex and duplex DNA: A biophysical, computational and biological approach. *International journal of biological macromolecules*. 2020, 151, 1163-1172.

5. SHAHCHERAGHI, S.H.; SALEMI, F.; SMALL, S.; SYED, S.; SALARI, F.; ALAM, W.; KHAN, H. Resveratrol regulates inflammation and improves oxidative stress via Nrf2 signaling pathway: Therapeutic and biotechnological prospects. *Phytotherapy Research*. 2023, 37(4).

6. SUZEN, S.; TUCCI, P.; PROFUMO, E.; BUTTARI, B.; SASO, L. A pivotal role of Nrf2 in neurodegenerative disorders: A new way for therapeutic strategies. *Pharmaceuticals*. 2022, 15(6), 692.

7. FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1894, 65, 899-910.

8. DUCA, Gh. *Homogeneous catalysis with metal complexes: fundamentals and applications* . Springer Science & Business Media (Vol. 102), 2012. ISBN 978-3-642-24629-6.

9. ESCHENMOSER, A. On a hypothetical generational relationship between HCN and constituents of the reductive citric acid cycle. *Chemistry & biodiversity*. 2007, 4(4), 554-573.

10. WARD, G.; LIOTTA, C.L.; KRISHNAMURTHY, R.; FRANCE, S. Base-mediated cascade aldol addition and fragmentation reactions of dihydroxyfumaric acid and aromatic aldehydes: Controlling chemodivergence via choice of base, solvent, and substituents. *The Journal of Organic Chemistry*. 2018, 83(23), 14219-14233.

11. VICOL, C.; CIMPOIU, C.; DUCA, G. Investigation of synergic/anti-synergic interactions of dihydroxifumaric acid and ascorbic acid with DPPH. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*. 2021, 66(2), 49-58.

12. RICHTER, C.; BERNDT, F.; KUNDE, T.; MAHRWALD, R. Decarboxylative Cascade Reactions of Dihydroxyfumaric Acid: A Preparative Approach to the Glyoxylate Scenario. *Organic letters*. 2016, 18(12), 2950-2953.

13. SAWAI, Y.; MOON, J.H.; SAKATA, K.; WATANABE, N. Effects of structure on radical-scavenging abilities and antioxidative activities of tea polyphenols: NMR analytical approach using 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radicals. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2005, 53(9), 3598-3604.

14. LEOPOLDINI, M.; RUSSO, N.; TOSCANO, M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants. *Food chemistry.* 2011, 125(2), 288-306.

15. AL-MAMARY, M.A.; MOUSSA, Z. Antioxidant activity: The presence and impact of hydroxyl groups in small molecules of natural and synthetic origin. *Antioxidants—Benefits, sources, mechanisms of action*. 2021, 318-377.

16. LANGCAKE, P.; PRYCE, R.J. A new class of phytoalexins from grapevines. *Experientia*. 1977, 33, 151-152.

17. FULORIA, S.; SEKAR, M.; KHATTULANUAR, F.S.; GAN, S.H.; RANI, N.N.I. M.; RAVI, S.; FULORIA, N.K. Chemistry, biosynthesis and Pharmacology of viniferin: Potential resveratrol-derived molecules for new drug discovery, development and therapy. *Molecules*. 2022, 27(16), 5072.

18. VILLAÑO, D.; FERNÁNDEZ-PACHÓN, M.S.; MOYÁ, M.L.; TRONCOSO, A.M.; GARCÍA-PARRILLA, M.C. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*. 2007, 71(1), 230-235.

19. LIU, W.B.; HU, L.; HU, Q.; CHEN, N.N.; YANG, Q.S.; WANG, F.F. New resveratrol oligomer derivatives from the roots of Rheum lhasaense. *Molecules*. 2013, 18(6), 7093-7102.

20. MAO, Q. *The synthesis and antioxidant capacities of a range of resveratrol and related phenolic glusides*: Doctoral dissertation, Univeristy of Adelaide, 2015, 184 p.

21. SHANG, Y.J.; QIAN, Y.P.; LIU, X.D.; DAI, F.; SHANG, X L.; JIA, W.Q.; ZHOU, B. Radical-scavenging activity and mechanism of resveratrol-oriented analogues: Influence of the solvent, radical, and substitution. *The Journal of organic chemistry*. 2009, 74(14), 5025-5031.

22. AGBADUA, O.G.; KÚSZ, N.; BERKECZ, R.; GÁTI, T.; TÓTH, G.; HUNYADI, A. Oxidized resveratrol metabolites as potent antioxidants and xanthine oxidase inhibitors. *Antioxidants*. 2022, 11(9), 1832.

23. PLATELLA, C., MAZZINI, S., NAPOLITANO, E., MATTIO, L. M., BERETTA, G. L., ZAFFARONI, N., DALLAVALLE, S. Plant-Derived Stilbenoids as DNA-Binding Agents: From Monomers to Dimers. In: *Chemistry–A European Journal*. 2021, 27(34), 8832-8845.

24. MOKRZYŃSKI, K.; KRZYSZTYŃSKA-KULETA, O.; WOJTALA, M.; WNUK, D.; SARNA, M.;, SARNA, T. Can l-ascorbic acid and trans-resveratrol protect H a C a T cells from fine particulate matter toxicity?. *Photochemistry and Photobiology*. 2023, 1-18.

25. GORINCIOI, E.; VICOL, C.; BARBA, A.; DUCA, Gh. NMR spectral data as robust evidence in studies of the antioxidant's interplay: report on some grape metabolites. In: *The Central European NMR Symposium & Bruker Users Meeting 2023/solid-state NMR workshop*, Prague, Czech Republic. September 13-15, 2023, p. 35.

26. VICOL, C.; GORINCIOI, E.; DUCA, Gh. ^{13}C NMR Investigations Of Radical Scavenging Activities Of Ascorbic Acid And Resveratrol Using 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl. In: *XXIIIrd International Conference "New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment" – EnergEn 2021*, Băile Govora, România, October 26-29, 2021, pp. 312-316. ISSN: 2810-3203

27. BOLOCAN, N. Stopped-flow spectrophotometric studies of the kinetics of interaction of dihydroxyfumaric acid with the DPPH free radical. *Chemistry Journal of Moldova*. 2010, 5(2), 83-87.

28. SAWAI, Y.; MOON, J.H. NMR analytical approach to clarify the molecular mechanisms of the antioxidative and radical-scavenging activities of antioxidants in tea using 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000, 48(12), 6247-6253.

29. *Hans Reich's Collection: NMR Spectroscopy*, ©2023 [citat 10.10.2023]. Disponibil:https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/nmr/?index=nmr_index%2F13C_shift#cdata01.

30. WALDECK, A.R.; KUCHEL, P.W.; LENNON, A.J.; CHAPMAN, B.E. NMR diffusion measurements to characterise membrane transport and solute binding. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 1997, 30(1-2), 39-68.

31. GORINCIOI, E.; VICOL, C.; BARBA, A.; DUCA, Gh. Preliminary Results on ^{13}C NMR Studies regarding the Radical Scavenging Activities Of Ascorbic Acid And Dihydroxyfumaric Acid Using 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl. In: *Abstract book of the 7th International Conference ECOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY-2022*, Chisinau, Republic of Moldova, March 3-4, 2022, pag. 64. ISBN 978-9975-159-06-7.

32. VICOL, C.; GORINCIOI, E.; BARBA, A.; DUCA, Gh. Use of UV-Vis and NMR spectroscopies in studies of antioxidants' synergism involving ascorbic and dihydroxyfumaric acids. In: *Book of Abstracts Ed. a XXXVI-a a CONFERINŢEI NAŢIONALE DE CHIMIE CN–Chim-2022*, Călimăneşti – Căciulata, România, 4-7 octombrie, 2022, pag. 107.

CZU: 542.943`78:539.199
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_10

10. PROPRIETĂȚI STRUCTURALE ȘI MECANISME DE INTERACȚIUNE ALE UNOR MACROMOLECULE CU ACTIVITATE ANTIOXIDANTĂ CERCETATE PRIN METODA DE ÎMPRĂȘTIERE LA UNGHIURI MICI

Lilia CAZACU (ANGHEL)
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Studierea proprietăților structurale și a interacțiunilor asociative ale componentelor bioactive precum moleculele proteice prezintă un interes deosebit pentru extinderea spectrului de aplicații industriale sau optimizarea celor deja existente. Astfel, scopul acestei cercetări este de a studia structura unor proteine cu activitate antioxidantă precum lactoferina, glucoxidaza, β-lactoglobulina, utilizând metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X/ neutroni.

Cuvinte cheie: lactoferină, glucoxidază, β-lactoglobulină, antioxidanți, împrăștiere la unghiuri mici, raze-X, neutroni.

STRUCTURAL PROPERTIES AND INTERACTION MECHANISMS OF SOME MACROMOLECULES WITH ANTIOXIDANT ACTIVITY STUDIED BY THE SMALL ANGLE SCATTERING METHOD

Summary. *Studying the structural properties and associative interactions of bioactive components such as protein molecules is of particular interest for expanding the spectrum of industrial applications or optimizing existing ones. Thus, the purpose of this research is to study the structure of some proteins with antioxidant activity such as lactoferrin, glucooxidase, β-lactoglobulin, using the X-ray/neutron small angle scattering method.*

Keywords*: lactoferrin, glucooxidase, β-lactoglobulin, antioxidants, small angle scattering, X-rays, neutrons.*

1. INTRODUCERE

Cercetarea antioxidanților alimentari și asocierii lor cu multiple beneficii asupra sănătății, prezintă un domeniu de interes ce a luat amploare în ultimii ani, multe studii concentrându-se asupra vitaminelor, polifenolilor, proteinelor şi polizaharidelor dietare și interacțiunii acestora pentru identificarea noilor utilizări sau îmbunătățirea aplicațiilor deja existente. Ca urmare au apărut noi concepte și noi tipuri de produse care să ajusteze carențele alimentare și să vină în sprijinul menținerii stării de sănătate a organismului. Au apărut

astfel alimentele funcționale și suplimentele alimentare care prin compușii biologic activi contribuie la menținerea stării optime de sănătate. Utilizarea componentelor bioactive (precum proteine, enzime, vitamine, polifenoli, fosfolipide) ca și constituenți ai alimentelor funcționale sau ai nutraceuticelor – nutrienți farmaceutici standardizați [1], necesitatea elaborării cărora a apărut odată cu reducerea consumul de medicamente și promovarea unui mod sănătos de viață [2,3]. Este necesar de menționat definiția convențional acceptată de legislația Uniunii Europene (EC 1924/2006) pentru alimentele funcționale, care prezintă grupul de produse alimentare cu funcție specifică „fiziologică" care fiind consumate ca parte a dietei obișnuite, acestea oferă efecte asupra sănătății care depășesc efectele nutriționale tradiționale [4]. În acest sens, cercetarea proprietăților structurale și a interacțiunilor asociative ale componentelor bioactive precum moleculele proteice prezintă un interes deosebit pentru a înțelege mai bine mecanismul de acțiune al acestora.

Scopul acestui studiu constă în cercetarea structurii unor proteine cu activitate antioxidantă precum lactoferina, glucoxidaza, β-lactoglobulina, utilizând metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X/ neutroni pentru o înțelegere mai bună a mecanismelor de interacțiune ale acestora.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Macromoleculele proteice și polizaharidele sunt complexe structural, astfel că înțelegerea mecanismelor de interacțiune presupune înțelegerea principiilor de formare a moleculelor proteice precum și organizarea structurală a acestora. Astfel, pentru studierea proteinei de interes este important de stabilit o abordare separată specifică în care să se țină cont de construcția chimică, arhitectura precum și funcția biologică pe care aceasta o exercită.

Metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X (*Small Angle X-ray/ Neutron Scattering*, SAXS/ SANS) este o tehnică fundamentală de analiză a structurii materiei condensate, ce oferă informații despre dimensiunea, forma și structura internă a materiei cercetate. Metoda de împrăștiere la unghiuri mici este utilizată cu succes în domenii de cercetare precum fizica materiei condensate, biologia moleculară, biofizică, ș.a. Această metodă are la bază fenomenul de interacțiune a razelor-X de lungimi de undă mici (0,1 – 0,2 nm) cu materia. Comparativ cu difracția de raze-X, SAXS nu permite identificarea structurii atomice a materialelor.

În timpul unei măsurători SAXS fasciculul monocromatic incident este direcționat spre eșantionul ce conține soluția cu particule coloidale sau macromolecule. În rezultatul interacțiunii fasciculului de raze-X cu eșantionul analizat are loc împrăștierea elastică a razelor-X la unghiuri mici față de fasciculul de raze incidente. În metoda împrăștierii la unghiuri mici se măsoară intensitatea fasciculului împrăștiat de raze-X și este determinată ca funcție a unghiului de împrăștiere 2θ, care este proporțional cu vectorului de împrăștiere q, definit ca diferența dintre vectorul incident (k_i) și vectorul de împrăștiere (k_s) $q = k_s - k_i$, prezentat în Figura 1.

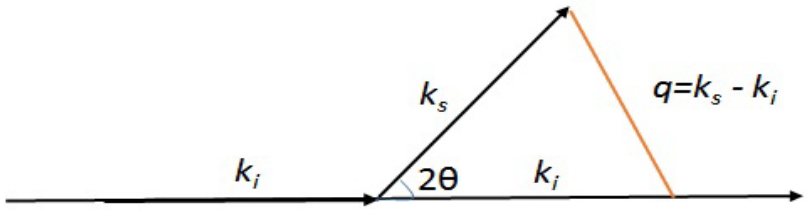


Fig. 1. *Definirea vectorului de împrăștiere q ca diferența dintre vectorul de incidență k_i și vectorul de împrăștiere k_s*

Acest fenomen are la bază împrăștierea elastică a radiației electromagnetice de către particule de dimensiuni mult mai mici sau de dimensiuni de același ordinul cu fotonul care interacționează cu particula. Vectorului de împrăștiere este exprimat prin formula:

$$q = 4\pi \sin\theta/\lambda \quad (1)$$

2θ este unghiul de împrăștiere;

λ este lungimea de undă a fluxului incident de raze-X.

Intensitatea de împrăștiere este produsul dintre factorul de formă *P(q)* și factorul de structură *S(q)*:

$$I(q) = \frac{N}{V} P(q)S(q) \quad (2)$$

Factorul de formă oferă informații despre forma și dimensiunea particulelor sau macromoleculelor cercetate, iar factorul de structură despre interacțiunea dintre particule.

Metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu neutroni a fost utilizată pentru cercetarea conformației unor proteine cu acțiune antioxidantă în soluție (lactoferina umană, glucozoxidaza, β-lactoglobulina). Curbele experimentale obținute au fost analizate utilizând programele incluse în pachetul ATSAS.

Prima etapă în interpretarea datelor de împrăștiere la unghiuri mici constă în aplicarea unor funcții standard. Astfel, din curba de împrăștiere a fost calculată raza de girație, (R_G) în intervalul q de 0,034 – 0,096 $Å^{-1}$ utilizând aproximația Guinier:

$$I(q) = I(0)\, exp\left(\frac{-q^2 R_G^2}{3}\right) \quad (3)$$

Pentru a determina valoarea a razei de girație, din curba de împrăștiere a fost calculată funcția de distribuție folosind pachetul de programe cu destinație specială. Funcția de distribuție descrie distribuția distanțelor dintre perechile de particule într-un volum cunoscut. Funcția de distribuție a particulelor se calculează utilizând transformata Fourier indirectă:

$$p(r) = \frac{r}{2\pi^2} \int_0^\infty qI(q)\, sin(qr)dq \quad (4)$$

Parametrul *r* este distanța dintre două particule. Raza de girație este calculată din funcția de distribuție *p(r)* utilizând ecuația matematică:

$$R_G^2 = \int_0^{Dmax} r^2 p(r) dr \Big/ \int_0^{Dmax} p(r) dr \quad (5)$$

Parametrul *Dmax* este distanța maximă în interiorul particulei.

Studierea lactoferinei umane

Lactoferina este o glicoproteină cu masa moleculară de 80 kDa din familia de transferine, care posedă activitate antimicrobiană și antivirală, antioxidantă, anticancer precum și activitate prebiotică - promovând flora saprofită intestinală normală. Această proteină este membru al familiei de transferine, adică a proteinelor capabile să lege şi să transfere ionii de Fe(III). Reacția de legare a ionilor de Fe(III) este reversibilă şi dependentă de pH-ul mediului, lobul N al proteinei eliberează fierul la pH 5,0 iar lobul C reține fierul până la pH 3,5 [5,6]. Studiile experimentale au arătat că molecula de lactoferină își schimbă conformația în timpul reacţiei (Figura 2). Astfel, hololactoferina va adopta conformația închisă, pe când apolactoferina va avea conformația deschisă [7].

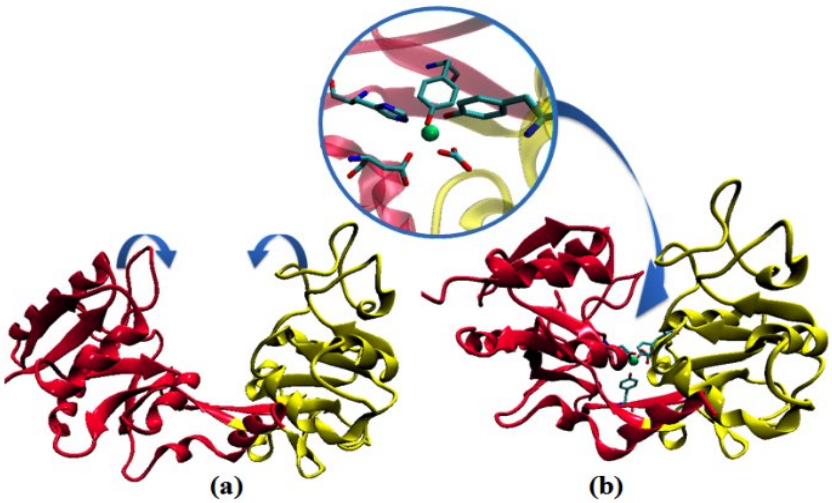


Fig. 2. *Reprezentarea grafică a lobului N al lactoferinei umane (a) în conformația deschisă și (b) în conformația închisă*

Datorită acestei particularități structurale lactoferina poate interacționa cu molecule de sarcină opusă și molecule anionice. Aceste tipuri de interacțiuni pot oferi posibilitatea de a dezvolta noi combinații de compuși biocompatibili cu activitate biologică sporită. Astfel pentru stabilirea posibililor interacțiuni dintre antioxidanți și lactoferină și pentru conceperea noilor alimente funcționale și nutraceutice este necesară cunoașterea deplină a mecanismelor moleculare ale stabilității conformaționale și interactiunile asociative ale moleculelor de antioxidanți și lactoferină.

Lactoferina umană în soluție apoasă a fost cercetată prin metoda de împrăștiere la unghiuri mic cu raze-X. Experimentul de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X a fost realizat la

spectrometrul SAXS, la fasciculul de radiație X33 al inelului de accelerare Doris, la sincrotronul DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) din Hamburg, Germania, un institut național în care acceleratorul de particule este utilizat pentru cercetarea structurii materiei.

Prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale înregistrate din experimentele SAXS au permis estimarea valorii razei de girație, fiind de 42,0±0,4 Å utilizând atât aproximația Guinier cât și funcția de distribuție. De asemenea, din funcția de distribuție a fost calculată distanța maximă, D_{max}=142,4±10 Å.

Pentru a obține informații despre factorul de formă al macromoleculei de lactoferină, în continuare a fost aplicată funcția Kratky, în care se construiește graficul produsului $I(q)q^2$ în funcție de q (Figura 3). Funcția Kratky este utilizată pentru evaluarea stării particulelor / macromoleculelor în soluții. Graficul Kratky obținut din curba de împrăștiere a indicat că lactoferina în soluția apoasă analizată nu este în stare monomerică. De aceea, în continuare datele au fost modelate utilizând programul SASREF din pachetul de programe ATSAS.

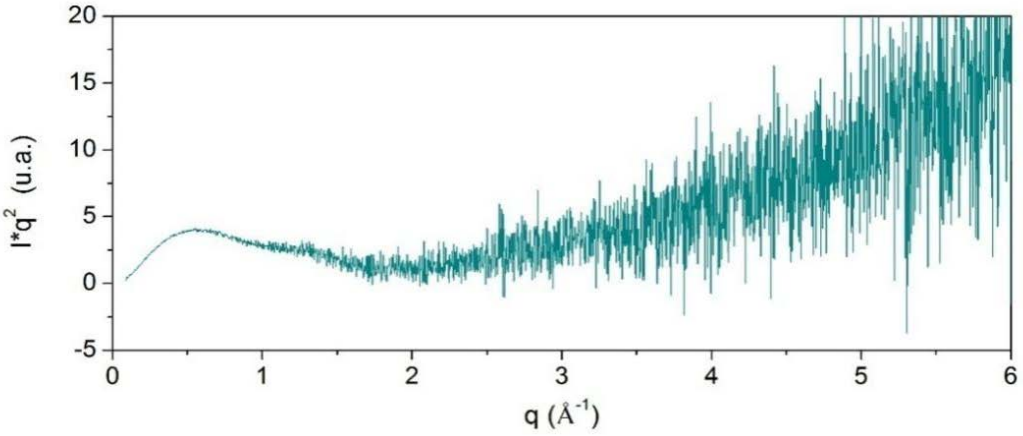
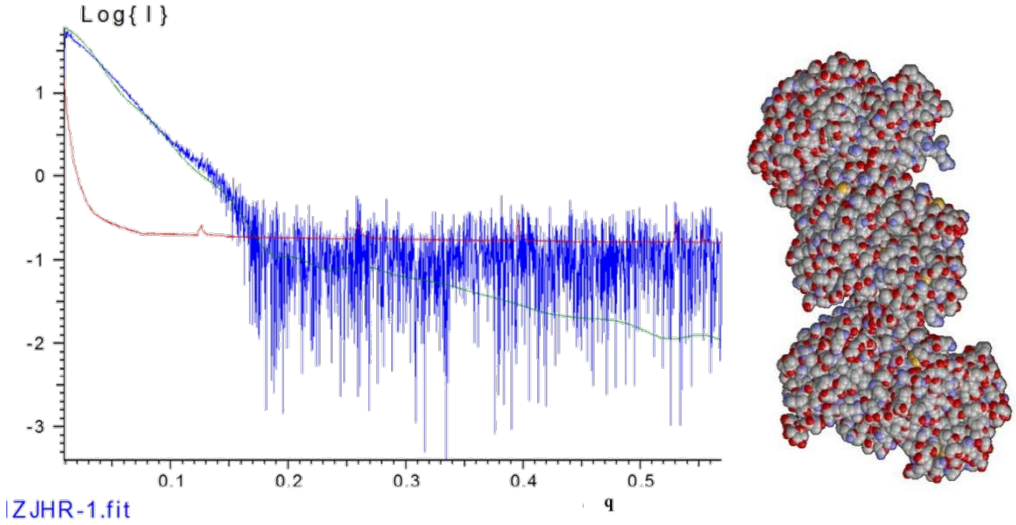


Fig. 3. *Graficul Kratky rezultat din curba de împrăștiere SAXS a complexului Fe(III)-lactoferină*

Programele SASREF și DAMAVER din pachetul de programe ATSAS au fost utilizate pentru procedurile de fittare a datelor experimentale și reconstrucția modelului 3D de rezoluție joasă a lactoferinei cercetate. Figura 4 prezintă procedura de fittare și modelul 3D obținut. Procedurile de fittare repetate ale datelor experimentale au condus la obținerea unui model al homodimerului de lactoferină. La suprapunerea modelului homodimerului de rezoluție înaltă al lactoferinei cu modelul de rezoluție joasă obținut din procedurile de fittare a datelor experimentale, se observă că cele două corespund.

Proteinele în soluție se comportă diferit, iar conformația pe care o adoptă în soluție poate să difere de cea din forma cristalină. Pentru o reproducere mai bună a rezultatelor obținute, trebuie respectate mai multe condiții. În cazul acestui studiu este necesar de creat un mediu

pentru proteina cercetată astfel ca aceasta să existe în stare monomerică în soluția apoasă. Deși dovezile experimentale obținute din măsurătorile SAXS indică asupra faptului că lactoferina umană cercetată se auto-asociază în soluții apoase, rezultând în structuri homodimerice, rezultatele obținute au permis validarea modelului de rezoluție înaltă oferit de Banca de Date pentru Proteine.



(a) ***(b)***

Fig. 4. *Modelarea homodimerului de rezoluție înaltă al lactoferinei: (a) procedura de fitare a curbei SAXS; (b) modelul 3D al homodimerului obținut*

Studierea β-lactoglobulinei

β-Lactoglobulina monomerică este o proteină globulară mică din lapte cu o masă moleculară de 18,4 kDa, din familia de proteine lipocaline. Reprezentarea grafică a β-lactoglobulinei este inclusă în Figura 5. O caracteristică importantă a acestei proteine este că se leagă cu ușurință diverse molecule hidrofobe, cum ar fi acizi grași și vitamine, carbohidrați, proteine și chiar elemente anorganice [9-11].

Adițional lactoglobulina este bine-cunoscută pentru activitatea antioxidantă pe care o posedă [12], astfel fiind atractivă pentru varii aplicații din domeniile industriei produselor cosmetice, farmaceutice și alimentație. În cadrul acestui studiu s-a propus cercetarea β-lactoglobulinei în funcție de varii factori extrinseci, precum variația concentrației proteice în soluție, prezența sării de NaCl, pH-ul și temperatura, utilizând metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X/ neutroni.

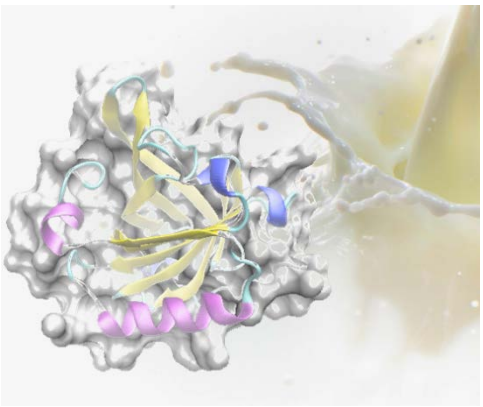


Fig. 5. *Reprezentarea grafică a β-lactoglobulinei (fișier PDB 5io5)*

Rezultatele obținute denotă faptul că β-lactoglobulina este prezentă în forma homodimerică în soluție de pH 5,7 în domeniul de concentrație proteică de 10-40 mg/mL.

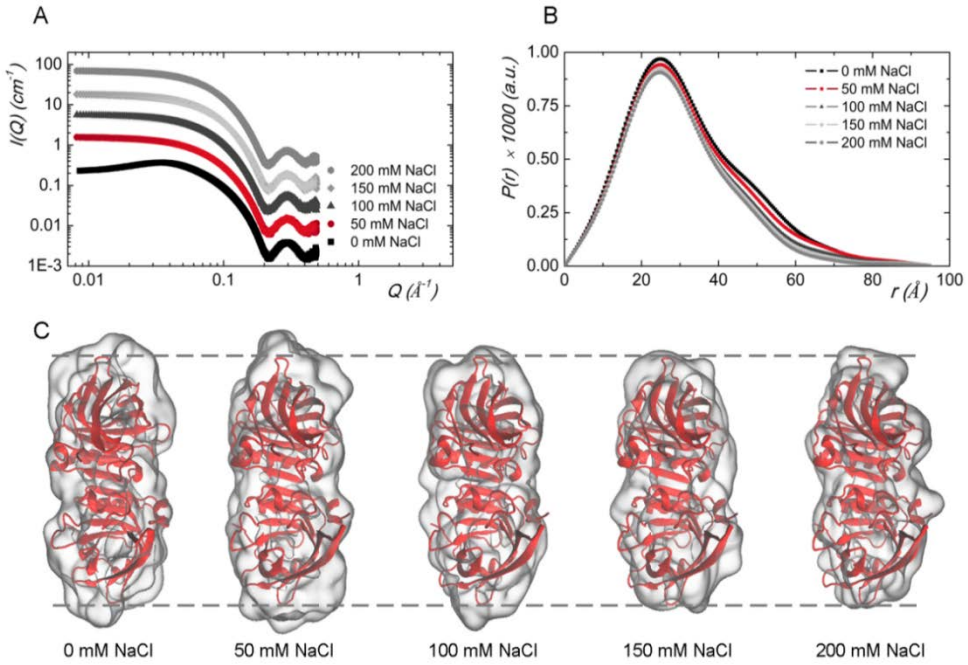


Fig. 6. *Rezultatele măsurătorilor de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X (SAXS) pentru sisteme model de β-lactoglobulină și varii concentrații de NaCl. (a) Curbele SAXS obținute pentru sisteme cu 20 mg/mL β-lactoglobulină la pH 5,9; pentru claritate, curbele au fost deplasate de-a lungul axei I(Q). (b) Funcția de distribuție P(r), calculată din curbele experimentale SAXS și modelele de rezoluție joasă, respective, prezentate în (c) suprapuse pe modelul de înaltă rezoluție al dimerului de β-lactoglobulină (fierul PDB 4lzu).*

Studiul de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X/ neutroni prezentat aici demonstrează că β-lactoglobulina formează structuri dimerice în soluție, în diferite condiții ale mediului. În intervalul de valori ale concentrației proteice de 10-40 mg/mL, β-lactoglobulina își menține forma dimerică cu o valoare a razei de girație de 23,99±0,01 Å și Dmax de 87 Å determinate prin metoda SAXS; și un Rg de 22,91±0,836 Å și Dmax de 79 Å, determinate prin metoda SANS. Mai mult, prin metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X (Figura 6) s-a constatat că la adăugarea unei concentrații de 50 mM NaCl în sistemele cercetate, β-lactoglobulina capătă valori structurele mai mari, cu Rg și Dmax crescând de la 24,65±0,02 Å și 85 Å la 25,03±0,03 Å și 95 Å. Creșterea suplimentară a concentrației de NaCl în sistemele cercetate a dus la scăderea valorilor Rg la 22,95±0,02 Å [9].

Studierea glucozoxidazei

Glucozoxidaza este o flavoenzimă dimerică cu masa moleculară de 160 kDa, din superfamilia glucozo-metanol-colină oxidoreductaze. Această enzimă conține în structura sa doi moli de flavinadenindinucleotid (FAD) ca și grupare prostetică per mol de enzimă, folosind flavinele și oxigenul molecular ca acceptor de hidrogen și un mol de proteină [13]. Reprezentarea grafică a acestei enzime este prezentată în
Figura 7.

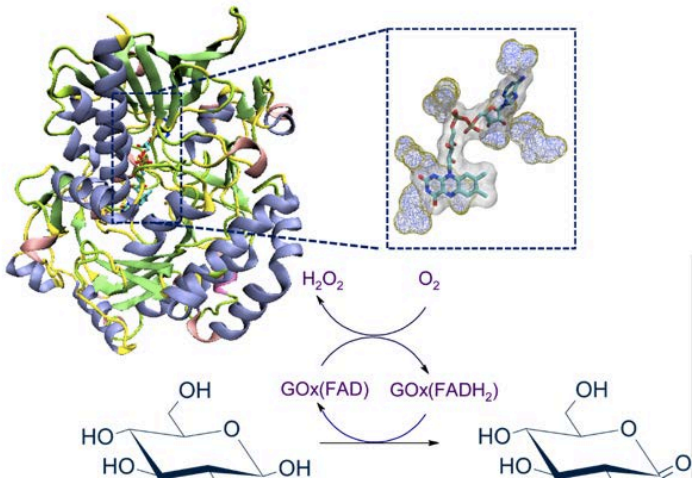


Fig. 7. *Reprezentarea grafică a glucozoxidazei și reprezentarea schematică a mecanismului reacției de oxidare a β-D-glucozei catalizată de glucozoxidaza (preluată din [15])*

Datorită aspectelor sale structurale și activității antioxidante pe care o posedă [14], glucozoxidaza are diverse întrebuințări industriale, în special industria farmaceutică, cosmetică dar și cea alimentară în care această enzimă este cunoscută pentru efectele benefice în maturizarea făinii și în îmbunătățirea produselor de panificație. Este de menționat că glucozoxidaza posedă specificitate înaltă și oxidează cu viteză mare forma de β-D a glucozei (de 160 ori mai rapid decât forma α), cu formarea de D-glucono-1,5-lactonă

și apă oxigenată. Datorită acestei specificități glucozoxidaza este întrebuințată în biosenzorii de monitorizare a indicelui glicemic la pacienții cu diabet zaharat [15].

Deși, literatura de specialitate include mai multe informații privind structura și mecanismele de interacțiune a glucozoxidazei [16,17], în continuare există un interes considerabil în cercetarea proprietăților acestei proteine pentru extinderea bioaplicațiilor. Astfel, prezentul studiu își propune să cerceteze prin metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu neutroni, stabilitatea conformațională a glucozoxidazei de *Aspergillus niger* în mediul optim în care, aceasta își va păstra proprietățile funcționale.

Glucozoxidaza în soluție pe bază de apă deuterată a fost cercetată prin metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu neutroni la facilitatea internațională, reactorul FRM-2, Centrului Heinz-Maier-Leibnitz: Neutroni pentru Cercetare, Industrie și Medicină, FRM II Reactor, Garching, Munich, Germania [16]. Rezultatele acestui studiu
(Figura 8) au permis confirmarea stabilității structurale a glucozoxidazei la valoarea pH-ului 5.9 în soluție și au permis identificarea parametrilor de structură precum raza de girație (*Rg*) și dimensiunea maximă (*Dmax*).

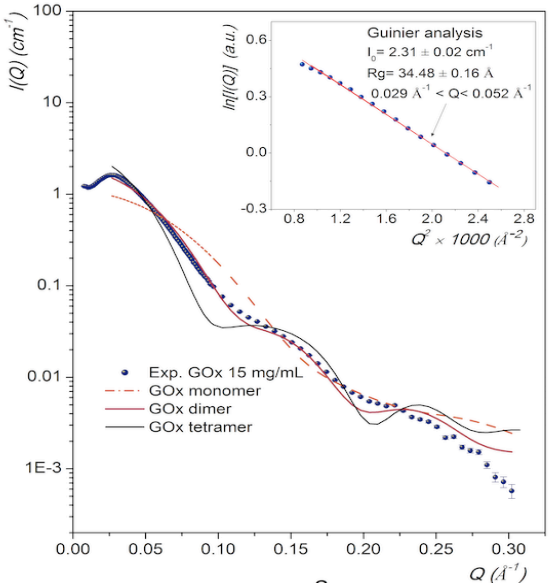


Fig. 8. *Rezultatele SANS obținute pentru probele de glucozoxidaza în soluție pe bază de apă deuterată (preluată din [16])*

Starea oligomerică funcțională a glucozoxidazei este un dimer, deși sunt disponibile dovezi din structurile cristalografice cu raze-X de înaltă rezoluție ale formelor monomerice și tetramerice (intrarea PDB 3qvr, 1gpe și 4moe). Utilizând metoda de împrăștiere la unghiuri mici cu neutroni s-a demonstrat că la pH 5,9 în soluție pe bază de apă deuterată și o concentrație de 15 mg/mL, glucozoxidaza există în stare dimerică. De asemenea, modelele tridimensionale cu rezoluție scăzută ale glucozoxidazei de Aspergillus niger au fost

modelate pe baza rezultatelor SANS. Rezultatele indică faptul că structura de împrăștiere a neutronilor GOx adoptă o structură puțin mai relaxată în comparație cu modelul compact cu raze-X de înaltă rezoluție, cu o dimensiune maximă a particulelor, Dmax de 110 Å și Rg de 34,50±0,02 Å.

CONCLUZII

Stabilitatea conformațională a macromoleculelor biologice este una dintre problemele majore pentru biotehnologie, industria farmaceutică și alimentară. Definirea unei tehnici potrivite pentru studierea conformației proteinelor este esențială pentru optimizarea proprietăților proteinelor. Deși cercetări considerabile au fost dedicate structurii, stabilității conformației și mecanismelor interacțiunilor glucozooxidazei (GOx), există încă un interes continuu în studierea proprietăților acestei proteine pentru a-și extinde bio-aplicațiile. Prezentul studiu demonstrează eficiența metodei de împrăștiere la unghiuri mici cu raze-X/ neutroni pentru cercetarea structurii și a mecanismelor de auto-asociere a proteinelor în soluție.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. SARRIS, J.; MURPHY, J.; MISCHOULON, D.; PAPAKOSTAS, G.I.; FAVA, M.; BERK, M.; Ng, Ch.H. Adjunctive nutraceuticals for depression: a systematic review and meta-analyses. *American Journal of Psychiatry*, 2016, 173(6). 575–587. DOI: 10.1176/appi.ajp.2016.15091228.
2. CENCIC, A.; CHINGWARU, W. The role of functional foods, nutraceuticals, and food supplements in intestinal health. *Nutrients*, 2010, 2(6), 611-625. DOI: 10.3390/nu2060611.
3. YASUAKI, W.; LÖNNERDAL, B. Bioactive peptides derived from human milk proteins - mechanisms of action, *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 2014, 25(5), 503-514, DOI: 10.1016/j.jnutbio.2013.10.012.
4. Directorate-General for Research and Innovation (European Commission*). Functional foods, 2010, EU Bookshop*, https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/238407ee-0301-4309-9fac-e180e33a3f89/language-en.
5. ANGHEL, L. Lactoferrin: analysis of the structure profile. *Chemistry Journal of Moldova*, 2014, 9(14), 99-106. DOI: 10.19261/cjm.2014.09(2).14.

6. ANGHEL, L. An investigation of the protonation states of human lactoferrin iron-binding protein. *Chemistry Journal of Moldova*, 2014, 10(1), 71-75. DOI: 10.19261/cjm.2014.09(2).14.

7. ANGHEL, L.; RADULESCU, A.; ERHAN, R.V. Structural aspects of human lactoferrin in the iron binding process studied by molecular dynamics and small-angle neutron scattering. *European Journal of Physics E – Soft Matter & Biological Physics*, 2018, 41(109), 7 p. DOI: 10.1140/epje/i2018-11720-x.

8. SAMYGINA, V.R.; SOKOLOV, A.V.; BOURENKOV, M.V.; PETOUKHOV, M.V.; PULINA, M.O.; VASILYEV, V.B.; BARTUNIK, H.; SVERGUN, D.I., Ceruloplasmin: Macromolecular assemblies with iron-containing acute phase proteins. *PLoS One*, 2013, 8(7), p. e67145.

9. ANGHEL, L.; ROGACHEV, A.; KUKLIN, A; ERHAN, R.V. β-Lactoglobulin associative interactions: a small-angle scattering study. *European Biophysical Journal*, 2019, 48: 285. https://doi.org/10.1007/s00249-019-01360-9.

10. ANGHEL, L.; KUKLIN, A.; IVANKOV, O.; BODNARCHUK, V.; ERHAN, R.V. Small-angle scattering structural study of ph-effect in beta-lactoglobulin – alginates complexes. In: International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2, 2022" Book of Abstract, p. 56. https://indico.jinr.ru/event/2708/attachments/11703/20465/Book%20of%20Abstracts_CMR_2022.pdf.

11. ANGHEL, L.; RĂDULESCU, A; ERHAN, R.-V. Heteroprotein complex formation based on lactoferrin and β-lactoglobulin: a small-angle neutron scattering study. MLZ Conference Neutrons for Biomaterials 2023 Report of Contribution (Abstract ID 21, p. 22).

12. LIU, H.C.; CHEN, W.L.; MAO, S.J. Antioxidant nature of bovine milk beta-lactoglobulin. *Journal of Dairy Sciences*, 2007, 90(2), 547-55. DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(07)71538-2.

13. KOMMOJU, P.R.; CHEN, Z.W.; BRUCKNER, R.C.; MATHEWS, F.S.; JORNS, M.S. Probing Oxygen activation sites in two flavoprotein oxidases using chloride as an oxygen surrogate. *Biochemistry*, 2011, 50(24), 5521. DOI: 10.1021/bi200388g.

14. ISAKSEN, A.; ADLER-NISSEN, J. Antioxidative Effect of Glucose Oxidase and Catalase in Mayonnaises of Different Oxidative Susceptibility. I. Product Trials, LWT - *Food Science and Technology*, 30(8), 1997, 841-846. DOI: 10.1006/fstl.1997.0283.

15. ANGHEL, L.; ERHAN, R.-V. Versatility and specificity of oxidoreductases in the electron transfer reactions. p. 327- 343. În: "Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes". DUCA, GH.; VASEASHTA, A., Editura IGI Global, USA, 202 ,

https://www.igi-global.com/pdf.aspx?tid=324200&ptid=306584&ctid=15&t=TableofContents&isxn=9781668471982

16. ERHAN, R.V.; BODNARCHUK, V.I.; RADULESCU, A.; ANGHEL, L. Small angle neutron scattering reveals dimeric glucose oxidase from *Aspergillus niger* at pH 5.9. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2020, 14, S5–S10. DOI: 10.1134/S1027451020070125
17. ANGHEL, L.; RADA, S.; ERHAN, R.-V. Structural factors and electron transfer mechanisms in flavoenzymes. *Analytical Letters*, 2023, 2412-2425. DOI: 10.1080/00032719.2023.2174131

CZU: 542.943`78:577
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_11

11. STUDIUL PROCESELOR REDOX ÎN SISTEME BIOCHIMICE ÎN PREZENȚA ANTIOXIDANȚILOR

Gheorghe DUCA, Victor COVALIOV, Olga COVALIOVA, Lidia ROMANCIUC, Corina TASCA
Institutul de chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Deșeurile din sectorul agroindustrial, datorită efectelor toxice asupra plantelor și organismelor vii, nu pot fi aruncate în sol. Totodată, ele pot servi și ca sursă regenerabilă de produse cu valoare adăugată, care pot fi obținute în urma tratării biochimice specifice. Această cercetare s-a concentrat pe studiile proceselor de fermentare a biomasei în prezența substanțelor bioactive introduse direct în biomasa digestată. Studiul efectelor substanțelor bioactive cu posibile proprietăți antioxidante asupra biomasei din sectorul vitivinicol cu identificarea mecanismelor acestor procese reprezintă o direcție de perspectivă, sugerând noi modalități de valorificare a deșeurilor. Rezultatele obţinute arată că substanţele biologic active de origine naturală utilizate ca aditivi în procesul de digestie a vinasei demonstrează efectele pronunţate asupra fermentaţiei alcoolice a vinasei în condiţii mezofile.

Evaluarea comparativă a acțiunii diferiților adaosuri în procesele studiate a demonstrat că acidul dihidroxifumaric a determinat emisia de 266 cm^3 CO_2 în 76 ore, aescinum – 251 cm^3 în 55 ore, tomatin – 233 cm^3 în 78 ore, sclareol – 232 cm^3 în 55 ore. ore, vanilină – 229 cm^3 timp de 69 de ore, în timp ce catechina – 180 cm^3 pe parcursul a 61 de ore de fermentație, până la finalizarea procesului de fermentație. A fost arătat că adăugarea compușilor complexși de Co(III) permite obținerea cobalaminei (vitamin B_{12}) în fracția semi-solidă formată după fermentare. În rezultatul tratării, valorile CCO_{Cr} și CBO_5 s-au redus cu 96,6-97,8%.

Deasemenea, au fost elaborate două preparate pentru tratarea deșeurilor organice: unul pentru înlăturarea mirosului neplăcut a nămolurilor semi-solide rezultate din epurarea apelor uzate municipal, prin inhibiție a dezvoltării substanțelor tiolice formate în rezultatul acțiunii vitale a microorganismelor din digestatul format, și cel de-al doilea preparat - pentru deparazitare a nămolurilor de epurare stabilizate a apelor uzate cu folosirea juglonului. Ambele procese tehnologice pot fi recomandate pentru aplicare în practică.

Cuvinte cheie: Deșeuri agroindustriale, vinasă, fermentație, adaosuri substanțelor bioactive, procesele mezofile și termifofile de digestie.

STUDY OF THE REDOX PROCESSES IN BIOCHEMICAL SYSTEMS IN THE PRESENCE OF ANTIOXIDANTS

Summary. *Waste from the agro-industrial sector, due to its toxic effects on plants and living organisms, cannot be thrown into the ground. At the same time, they can also serve as a renewable source of value-added products, which can be obtained following specific biochemical treatment. This research focused on studies of biomass fermentation processes in the presence of bioactive substances introduced directly into the digested biomass. The study of the effects of bioactive substances with possible antioxidant properties on the biomass of the wine sector with the identification of the mechanisms of these processes represents a direction of perspective, suggesting new ways of valorizing waste. The obtained results show that the biologically active substances of natural origin used as additives in the vinasse digestion process demonstrate pronounced effects on the alcoholic fermentation of vinasse under mesophilic conditions. The comparative evaluation of the action of different additions in the studied processes demonstrated that dihydroxyfumaric acid determined the emission of 266 cm^3 CO_2 in 76 hours, aescinum – 251 cm^3 in 55 hours, tomatine – 233 cm^3 in 78 hours, sclareol – 232 cm^3 in 55 hours. hours, vanillin – 229 cm^3 during 69 hours, while catechin – 180 cm^3 during 61 hours of fermentation, until the fermentation process is completed. It was shown that the addition of complex compounds and Co(III) allows obtaining cobalamin (vitamin B_{12}) in the semi-solid fraction formed after fermentation. As a result of the treatment, CCO_{Cr} and CBO_5 values were reduced by 96.6-97.8%. Also, two preparations were developed for the treatment of organic waste: one for removing the unpleasant smell of semi-solid sludge resulting from municipal wastewater treatment, by inhibiting the development of thiol substances formed as a result of the vital action of microorganisms from the digestate formed, and the other the second preparation - for deworming stabilized sewage treatment sludge using juglon. Both technological processes can be recommended for practical application.*

Keywords: *Agro-industrial waste, vinasse, fermentation, additions of bioactive substances, mesophilic and thermophilic digestion processes.*

1. INTRODUCERE

Problema gestionării deșeurilor din sectorul agroindustrial, pentru prevenirea poluării mediului cu componente toxice și, în același timp, obținerea seriei de produse cu valoare adăugată, reprezintă un interes deosebit care necesită o abordare inteligentă și complexă. Tehnologia de tratare a deșeurilor trebuie selectată pe baza naturii, compoziției și cantităților deșeurilor, care, la rândul lor, depinde de ciclul de producer principală, materiile prime, tehnologia procesului și condițiile proceselor aplicate [1-3].

Așadar, pentru producerea comercială a etanolului din materii prime cu conținut de carbohidrați, se aplică procesul de fermentație [4]. Alcoolul se obține prin fermentarea

zaharurilor prezente în diferitele materii prime, care sunt metabolizate de microorganisme de genuri *Saccharomyces, Zymomonas, Kluyveromyces* și *Zygosaccharomyces* [5]. Carbohidrații structurali din componenta biomasei sunt descompuse în zaharuri folosind enzime. Ulterior, zaharurile eliberate sunt transformate de microorganisme in alcooli, hidrocarburi sau unii acizi organici in timpul procesului de fermentatie la presiunea atmosferica si temperatura 25-70^{o}C. Zaharurile intermediare pot fi, de asemenea, utilizate pentru a obține anumite substanțe chimice utile [6].

În prezent, funcționarea majorității industriilor de prelucrare din sectorul agrar, inclusiv cele care se ocupă cu procesarea cerealelor în alcool, rămâne nesigură pentru mediu [7,8]. Între timp, ciclurile de producție închise și sigure din punct de vedere ecologic va contribui la rezolvarea problemelor fundamentale precum utilizarea rațională a resurselor naturale brute, protecția mediului și îmbunătățirea calității produsului final [9-11]. Industria alcoolului afectează în primul rând resursele de apă, apoi aerul și solul.

Indicatorul eficienței tehnologiei este un factor important, deoarece el determină gradul de transformare a materiei prime inițiale. Cantitatea de substrat care poate fi transformată în etanol prin sinteză microbiologică, depinde în primul rând de tipul de materie primă și de tehnologia de producție aleasă [12]. Practic, de la 5 la 60% din substrat, în medie 32-36%, în funcție de tipul și metoda de producere a etanolului, sunt transformate în deșeuri de producție [13]. Astfel, gradul de conversie al glucozei în etanol face 95-100%, fructoza – 95-100%, xiloza – 60-90%, zaharoza – 94-100%, hemiceluloza – 40-81%, celuloza – 90-100%. Deșeurile generate de producția alcoolului includ drojdii, vinassa, dioxid de carbon, fracțiune ester-formaldehidă, păcură (0,94 kg/t cereale). Reziduul de cereale distilat este principalul deșeu solid care conține carbohidrați, proteine, lipide și unii metaboliți microbieni, și este utilizat ca hrană pentru anumale în zootehnie, îngrășământ sau substrat de cultură pentru ciupercile comestibile [14]. Dintre aceste reziduuri, cea mai principală este vinașa alcoolică (sau vinasa post-distilare), care reprezintă biomasa separată în procesul de distilare, fiind un lichid cu particule în suspensie, pH acid și conținut ridicat în materie organică.

În medie, producția de vinasă face aproximativ 10-15 L vinașă/L etanol [15]. Deșeurile lichide din industriile alimentare conțin cantități mari de materie organică și, în consecință, un conținut destul de mare de consumul chimic de oxigen (CCO), consumul biochimic de oxigen (CBO) și particule solide în suspensie (SS): deșeurile din producția de alcool din cereale au în medie 130-160 g O_2/l CBO, 200-220 g O_2/l CCO, 340-360 g/l SS și pH= 6,5-8,8, în timp ce deșeurile lichide din industria zahărului (sfeclă de zahăr) au în jur de 2370 g O_2/l CBO, 7540 g O_2/l CCO, 21320 g/l SS și pH=8,0 [16].

În unele cazuri, vinasa poate fi evacuată în sistemul de canalizare, ajungând la stația de epurare a apelor uzate, afectând astfel semnificativ funcționarea acesteia. De regulă, vinasă se deversa in mediul inconjurator, cee ace creiază problemele grave de mediu. Ca alternativă, vinasă ar putea fi utilizată ca aditiv alimentar lichid pentru bovine sau păsări

[17-19], producția de biogaz [20-28] și biohidrogen [29-32] sau pentru fertilizarea câmpurilor agricole [33-35]. Totuși, acțiunea directă a vinasei pentru hrana animalelor nu este întotdeauna sigură sau rațională.

Au fost dezvoltate unele metode standardizate pentru a evalua generarea de produse secundare și reziduuri în ciclul de producție a alcoolului, pentru a minimiza impactul negativ a acestora [36-38]. Conținutul ridicat de apă în deșeurile organice, precum și conținutul ridicat de zahăr fermentabil în biomasă umedă implică tratarea sau recuperarea obligatorie a acestora, care este totuși destul de costisitoare [38]. Prin urmare, dezvoltarea valorificării a acestor deșeuri pentru obținerea produselor utile cu valoare adăugată este o abordare mai perspectivă.

Pentru descompunerea biomasei reziduale în zaharuri care ulterior pot fi transformate în biocombustibili gazosi, lichizi sau în alte produse utile, este adesea folosită conversia biochimică de către microorganisme și enzime [39-41], deși au fost de asemenea propuse și alte abordări precum coagularea și oxidarea [42]. Digestia anaerobă și fermentația sunt cele mai populare procese, având ca rezultat producerea de biogaz care conține în principal biometan, dioxid de carbon și, în cantități mai mici, biohidrogen, hidrogen sulfurat [43]. În funcție de condițiile biochimice de digestie, poate fi produs biogazul cu conținut ridicat de metan [44-46], hidrogen [47, 48] în condiții anoxice, sau sub presiune ridicată [49-50] sau folosind alte abordări, cum ar fi adăugarea de compuși bioactive care accelerează digestia biochimică și fac posibilă obținerea de cantități mult mai mari de biometan de biohidrogen pe timp mai scurt [51-58]. Biogazul poate fi ars pentru a produce căldură, ori poate fi convertit în energie și căldură, folosind dispozitivele de cogenerare [59-61].

Producția de băuturi alcoolice și nealcoolice generează deșeuri și subproduse care pot fi valorificate, cee ce ar permite nu numai reducerea costurilor de eliminare a acestora și minimizarea poluării mediului, dar și dezvoltarea noilor produse utile, pe lângă utilizările tradiționale ale acestora, precum pentru hrana animalelor sau îngrășămintele pentru sol. Deversarea în mediu a unor astfel de reziduuri poate provoca probleme precum putrezirea, aciditatea mai mare a solului, fitotoxicitatea, producerea de gaz metan etc. [62]. Producția de vin și sucuri provoacă formarea cantităților importante de deșeuri în agricultură [63]. Tescovina de struguri este generată în procesarea strugurilor în cantități destul de mari în Moldova [64].

Întrucât biomasa reziduală din sectorul agroindustrial poate servi ca materie primă nu numai pentru producerea de energie, ci și pentru producția de alimente și hrană pentru animale, ca sursă de substanțe bioactive și alte substanțe cu proprietăți utile pentru industrie, eficiența sa de conversie trebuie să fie îmbunătățită. Din acest motiv, cercetările actuale se concentrează pe creșterea randamentelor produsului, îmbunătățirea tehnologiilor de conversie biochimică cu creșterea gradului de conversie a biomasei.

Digestia biochimică a biomasei reziduale cu ajutorul microorganismelor are un avantaj important că nu sunt necesare temperaturi ridicate. În plus, biomasa umedă a deșeurilor

organice are un conținut ridicat de apă, ceea ce face necesară aplicarea epurării ulterioare a efluentului.

Studiile noastre sunt axate pe investigarea unei abordări originale în creșterea ratei de conversie și a gradului de conversie a biomasei deșeurilor organice, folosind cantități mici de substanțe biologic active introduse în amestecul fermentat, pentru a accelera viteza procesului și a obține produse valoroase și, la în același timp, pentru a preveni deversările de amestecuri nocive în mediu. A fost de un interes deosebit studierea efectului diverșilor aditivi de origine vegetală naturală, introduși în amestecul digestat.

Deasemenea, cercetările noastre sunt strîns legate cu domeniul formării calității apelor naturale în prezența poluanților de diferite tipuri [65,66], procesele redox în medile apoase naturale [67,68], procesele și mecanismele de autopurificare a apelor, precum și procesele fizico-chimice de tratare a apelor poluate [69] și elaborarea componenților reactoarelor pentru tratarea sistemelor apoase [70-72]. Aceste domenii au fost prezentate și discutate pe scara largă la cea de a VII-a Conferința Internațională ”Chimia Ecologică și a Mediului Ambiant” (EEC-2022), http://eec-2022.mrda.md/ [73-76].

2. MATERIALE ȘI METODE

Scopul general al lucrării a fost elaborarea proceselor de tratare a deșeurilor lichide din sectorul agroalimentar, cu obținerea produselor cu valoare adăugată și evitarea deversărilor în mediu a substanțelor toxice care pot provoca efecte nefavorabile asupra solului, apei, aerului și organismelor vii.

Pentru cercetare au fost utilizate următoarele instrumente și echipamente: termostat PURA, pH-metru digital pH-3CU, refractometru Brix, echipament de titrare, reactor biochimic la scară de banc. Studiile efectului substanțelor biologic active (BAS) asupra procesului de digestie au fost efectuate folosind vinasa rezultată din distilarea boabelor la firma „Garma Grup” (Hâncești, Republica Moldova). De asemenea, celelalte tipuri de biomasă de deșeuri au fost luate pentru cercetare, cum ar fi biomasa de deșeuri din distilarea porumbului.

Experimentele tehnologice la scară de bancă au fost efectuate utilizând configurația de laborator în care au fost introduse amestecul nutritiv și diferite tipuri de aditivi bioactivi. Amestecul nutritiv a fost preparat folosind 30 ml suc proaspăt de struguri cu 10 % drojdie de fermentație/ 1010 CFUG), 20 ml zahăr inversat (42 %), 150 ml vinassa și 2 ml BAS (3 g/L). Biomasa amestecată cu amestecul nutritiv a fost lăsată la fermentarea alcoolică în condiții mezofile (20-32oC). Procesul de digestie a fost urmat de volumul de gaz emis (CO_2) care a înlocuit NaOH, determinat prin metoda standard (titrare cu fenolftaleină). Compoziția și caracteristicile vinasei inițiale utilizate pentru studiul procesului de fermentație în prezența aditivilor bioactivi sunt prezentate în Tabelul 1 și 2.

Tabelul 1

*Compoziţia vinasei iniţiale** [77,78]

	Component	Vinasă de porumb	Vinasă de cereale	Vinasă de orz	Vinasă de secară
1	Materia uscată, %	8.5	4.2	26.0	8.0
2	Proteine (% din materia uscată)	25.5	34.8	31.3	42.4
3	Lipide (% din materia uscată)	11.7	2.2	10.2	3.5
4	Fibre (% din materia uscată)	10.6	3.4	13.7	5.9
5	Cenuşă (% din materia uscată)	4.7	8.6	2.1	3.5

* P≥0,95

Tabelul 2

Indicatori fizico-chimici ai mediilor de studiu

	Indicator	Vinasă	Suc de poamă
1	Conținutul de zahăr, g/L	26.27 ± 0,91	124, 4 ± 1,6
2	pH	3.91 ± 0,07	3.77± 0,12
3	Aciditatea titrabilă, g/L acid sulfuric	3.417± 0,241	2.74± 0,322
4	Conținutul azotului aminic, mg/L	492.2± 0,63	140.8± 1,2

3. REZULTATE ŞI DISCUŢII

3.1. Elaborarea preparatelor bioactive pentru tratarea deşeurilor de la tratarea apelor uzate minicipale

Preparat de deodorizare a deşeurilor

A fost elaborat preparatului nou pentru deodorizare a deşeurilor (digestatului) formate la Staţia de epurare a apelor reziduale municipale S.A. Apa Canal Chişinău [79,80]. În special, am justificat componenţa preparatului Ala Canal Chişinău cu evidenţierea rolului componenţilor acestora şi am participat la testarea activităţii preparatului la diferite condiţii tehnologice.

Apariţia mirosului urât a deşeurilor organice fermentate în geotuburi la staţia de epurare a apelor uzate este asociată cu formarea mercaptanilor – unor substanţe cu formula generală RSH. Cele mai mirositoare urât din mercaptanele gazoase sunt metilmercaptan CH_3SH şi etilmercaptan C_2H_5SH. Altele tipuri de mercaptani în forma negazoasă, insolubili în apă,

fac parte din componenţa deşeurilor organici. Acestea sunt formate în biomasă fermentată datorită interacţiunii hidrogenului sulfurat cu fragmente moleculelor organice care apar în urma degradării microbiologice a substanţelor organici din biomasă fermentată.

Hidrogenul sulfurat practic întotdeaună este prezent înforma gazoasă în deşeurile organice menţionate în cantităţi până la 1-2%, precum şi în formele dizolvate: H_2S_{apos}, HS^- şi S^{2-}. În procese de deodorizare, interacţionând cu hidroxizii fierului (II) şi (III), ei formează sulfurile de fier greu solubile FeS_2 şi Fe_2S_3.

Compoziția preparatului elaborat include, g/m^3:

Dinitrofenol $(NO_2)_2C_6H_3)OH$	50 – 100,
Sulfat de fier $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	70-150,
Peroxid de hidrogen, 35% sol. H_2O_2, ml/m^3,	580-1200,
Decoctul fitoinhibitorilor naturali de fermentare, ml/m^3,	100-120,
Deşeuri lichide cu conţinut de substanţe aromatice, ml/m^3,	10-50.

Eliminarea mirosului în deşeuri organice, inclusiv nămol (digestat) din staţiile de epurare, se atinge prin folosirea compoziţiei de preparati ce include 2,4-dinitrofenol în calitate de inhibitor al fermentării, sulfat de fier (Fe^{2+}) în calitate de catalizatorul oxidării, peroxidul de hidrogen pentru asigurarea oxidării catalitice profunde a substanţelor mirositoare urât, iar pentru a preveni reapariţia mirosului urât în componenţa compoziţiei se introduce decoctul fitoinhibitorilor naturale de fermentare şi deşeuri lichide cu conţinut de substanţe aromatice. Combinaţia componentelor propuse asigură acţiunea multifuncţională în procesele de deodorizare a deşeurilor organice fermentate cu miros urât.

Rolul dinitrofenolului $(NO_2)_2C_6H_3OH$ în preparatul propus în calitate de inhibitirul fermentării a deşeurilor organice este asociată cu acţiune decontaminantă şi dezactivare a proceselor biochimice cu suprimarea dezvoltării bacteriilor care se elimină sulful, care şi ele sunt sursele de miros urât. Dinitrofenol se referă la pesticide ce posedă proprietăţile insecticide şi biogene. Solubilitatea lui în apă este de 0,56 g în 100 ml de apă, deaceea la excesul substanţei solide (cristaline) în mediul apos odată cu consumul lui pentru procese de inhibiţie a fermentării, sorbţie, etc., cantitatea acestui substanţe în forma dizolvată este reumplută (autoreglată) datorită dizolvării porţiunilor noi de substanţa solidă.

La sfârşitul ciclului de tratare a deşeurilor organice, dinitrofenolul de descompune uşor la stadiul de tratare cu peroxidul de hidrogen în prezenţa ionilor de fier Fe^{2+}, Fe^{3+} şi a radicalilor liberi formaţi în componenţa preparatului propus.

Procesul de disociere şi hidroliză a sulfatului de fier (II) în mediul apos se desfăşoară cu formarea ionilor de fiier (Fe^{2+}) şi a hidroxo-formelor a acestora $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$ în forma coloidală, precum şi a particulelor $[Fe(OH)_2SO_4 \cdot H_2SO_4]$, contribuind la modificarea acidităţii soluției spre domeniul acid. Această afectează favorabil capacitatea catalitică a

peroxidului de hidrogen şi ridicarea eficacităţii proceselor de eliminare a mirosului urât, datorită distrugerii oxidative a moleculelor mercaptanilor.

Aşadar, rolul compuşilor de fier în combinaţia cu peroxidul de hidrogen se manifestă în nu numai în acţiunea ca preparat în procesele de transformare a hidrogenului sulfurat şi mercaptanilor în compuşii greu solubili cu conţinut de sulf (FeS_2 şi Fe_2S_3), dar şi ca catalizator, ce contribuie la distrugerea catalitică a moleculelor mercaptanilor şi hidrogenuliui sulfurat, cu eliminarea mirosului urât. Hidroxi-hidroxidul de fier (II) se află în stare microcolidală, ceea ce permite tratarea deodorizantă la temperaturi scăzute.

Rolul peroxidului de hidrogen în componenţa preparatului propus pentru deodorizare a deşeurilor organice cu miros urât este asociată cu proprietăţile puternuce oxidative a acestuia. El este un preparat ecologic pur şi confortabil la utilizare. Proprietăţile sale de oxido-reducere cresc semnificativ odată cu prezenţa ionilor de fier Fe^{2+} şi Fe^{3+} datorită desfăşurării procesului de oxidare catalitică şi distrugerii moleculelor compuşilor organici prezenţi în deşeuri.

Datorită prezenţei peroxidului de hidrogen în componenţa preparatului propus, în urma descompunerii acestuia, sunt create condiţiile de saturare a deşeurilor organice tratate cu oxigen într-un mediu umed, cu formarea sistemelor oxidative Fe^{2+}-H_2O_2-O_2 şi Fe^{3+}-H_2O_2-O_2. În aceste sisteme, în urma activării moleculelor peroxidului de oxigen, are loc fomarea moleculelor de ozon (O_3) şi unui şir de radicalii liberi ($OH^{\bullet}$, $O^{\bullet-}$, $HO^{\bullet}_2$) cu potenţialul redox înalt, ceea ce asigură oxidare catalitică efectivă a compuşilor organici. Respectiv, se asigură distrugerea efectivă a mercaptanilor şi alte molecule organice, care în condiţiile de mediu puternic oxidativ şi sub acţiunea radicalilor liberi se supun distrugerii moleculare şi pierd proprietăţile de miros urât.

Rolul peroxidului de hidrogen în componenţa preparatului propus, la rând cu rolul dinitrofenolului, mai constă şi în dizinfectare mai completă a deşeurilor organice. Mediul puternic oxidativ, creat datorită introducerii acestor substanţe, contribuie nu numai la deodorizare a deşeurilor organice, dar şi la realizarea procesului secundar de nimicire a helminţilor în ele.

Pentru suprimarea recidivului eventual de fermentare microbiologică repetată a deşeurilor organice, în componenţa preparatului propus se introduc adăugător insecticidele cu acţiune puternică – quercetină din clasa flavonoidelor, şi nicotină din clasa alcaloidelor, extrase la decocţie chipsurilor (prafului) de tutun şi cojei de ceapă, precum şi deşeurile lichide cu conţinut de substanţe aromatice – formate ca produsele secundare în industria uleiurilor esenţiale naturale.

Testările experimentale a procedeului propus de deodorizare a deşeurilor organice de la tratare a apelor reziduale au fost efectuate în condiţii de laborator, care simulează geotuburi reale, cu utilizare a patru reactoare din masă plastică (polipropilenă), cu volumul de 5 dm^3 fiecare, umplute cu deşeurile organice obţinute de la Staţia de tratare a apelor reziduale mun. Chişinău cu umiditate de 94,5%.

Unul din reactoarele a fost reactorul control, testat fără introducerea preparatului pentru deodorizare, iar în alte trei reactoare au fost introdus preparatul cu compoziţia propusă, ce include 2,4-dinitrofenol (DNF), sulfat de fier (Fe^{2+}) şi peroxidul de hidrogen, amestecate cu deşeul în diferite proporţii. În partea superioară a fiecărui reactoar a fost instalat un furtun de evacuare conectat la un rezervor tampon cu un obturator de apă.

Rezervorul tampon a fost umplut cu apă pentru a colecta gazele de fermentare eliberate. Toate 4 reactoare au fost plasate într-un termostat pentru menţinerea condiţiilor mezofile de fermentare (32±2^{o}C). După finalizarea trării, în componenţa amestecului tratat s-a mai introdus decoctul de chipsurile (praf) de tutun şi coaja de ceapă, , coaja şi frunzele de nuci, precum şi produs secundar de producerea uleiului natural esenţial de salvia cu conţinut de sclareol. Eficacitatea de deodorizare a fost estimată prin analiza gazelor, colectate în rezervoarele tampon cu obturator de apă, deasupra stratului de spă. Rezultatele testărilor procedeului propus de deodorizare a deşeurilor organice sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3

Rezultatele experimentale de testare a amestecurilor de dezodorare propuse

Reactor 1, Control	Componenți de deodorare	Deşeul fără componenţii de deodorare	Miros puternic urât
Reactor 2	DNF, /dm^3	0.05	Amestecul fără miros
	Fe $(SO_4)_2$, g/dm^3	0.15	
	H_2O_2, ml/ dm^3	0.6	
	Decoct, ml/ dm^3	0.1	
Reactor 3	DNF, /dm^3	0.1	Amestecul fără miros
	Fe $(SO_4)_2$, g/dm^3	0.07	
	H_2O_2, ml/ dm^3	1.2	
	Decoct, ml/ dm^3	0.12	
Reactor 4	DNF, /dm^3	0.1	Amestec cu un miros subtil
	Fe $(SO_4)_2$, g/dm^3	0.07	
	H_2O_2, ml/ dm^3	0.4	
	Decoct, ml/ dm^3	0.1	

Datele obţinute în urma testărilor de eliminare a mirosurilor urâte în deşeurile organice fermentate, au arătat eficacitatea procedeului propus. În acelaşi timp, în reactorul nr. 1, în absenţa componentelor pentru deodorizarea deşeurilor organice din instalaţiile de tratare a apelor reziduale, a fost simţit un miros neplăcut. În acelaşi timp, în reactorul nr. 4, în care cantitatea dozată de peroxid de hidrogen a fost insuficientă în raport cu cantitatea declarată din compoziţia preparatului, a fost fixat un miros subtil neplăcut.

În general, compoziţia revendicată a componentelor şi concentraţiile acestora sunt optime pentru a asigura deodorizarea a deşeurilor organice de la instalaţiile de tratare a apelor uzate municipale.

Preparatul poate fi utilizat în sistemele de epurare a apelor uzate municipale şi se recomandă pentru deodorizarea deşeurilor agricole şi animaliere şi altor deşeuri, precum şi pentru tratarea deşeurilor organice (digestatului) provenite din fermentarea anaerobă a apelor uzate, procedeu unde se acumulează o cantitate importantă de deşeuri mirositoare urât sub formă de lichide şi gaze, care intoxică atmosfera în jur la mulţi kilometri de la locul formării lor şi conduc la îmbolnăvirea oamenilor, la înrăutăţirea situaţiei ecologice şi este direcţionată spre prevenirea mirosului urât.

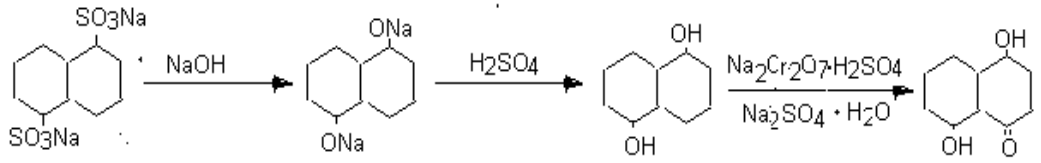
3.1.1. Procedeu de deparazitare a nămoluriloe de epurare stabilizate a apelor uzate.

În prezent nămolul de epurare care conține într-un $1m^3$ sute și mii de ouă de helminți în mare parte nu este supus dezinfectării. A fost elaborat un procedeu nou de deparazitare a nămolului stabilizat cu umiditatea de 94 – 95,5% din stațiile de epurare a apelor uzate [81-83].

Procesul constă în tratarea acestuia cu un preparat ovicid pentru dezinfectarea de ouă de helminți, în timp ce nămolul stabilizat în bazinul de stabilizare este folosit ca mediu de stabilizare. În calitate de ovicid a fost utilizată juglonă sintetică (5-oxi-1,4-naftachinonă într-o soluție apoasă de alcooli alifatici de uleiuri de fuzel. Procesul de deparazitare a nămolului de epurare se efectuează cu o doză de consum care conține juglonă de 0,1 – 0,3 g/m^3 de nămol, calculată la substanța pură – (juglonă), cu un timp de expunere a stabilizării anaerobe cu preparat ovicid pentru ouăle de helminți pe un termen de 6 – 8 ore.

Utilizată în procesul propus ca parte a unei soluții ovicide, juglona (5-oxi-1,4-naftachinonă) cu o formulă chimică structurală ($C_{10}O_3H_6$) are proprietăți antiseptice și bactericide împotriva majorității tipurilor de microorganisme, este un antibiotic natural de acțiune pesticidă cu o serie de alte proprietăți pozitive. În acest sens, juglona contribuie la o acțiune eficientă privind distrugerea helminților în timpul stabilizării nămolului de epurare.

În calitate de juglonă sintetică, poate fi utilizată o juglonă produs industrial conform GOST 9154-014-05784466-204, sau [GOST 929196], fiind un produs relativ ieftin. Juglona produsă industrial poate fi produsă utilizând o tehnologie simplă [84] prin oxidarea derivaților naftalinei – sare disodică 1,5 – acid naftalindisulfoic. Reacțiile se desfășoară conform schemei:



Produsul final de 95 – 98% se obține prin fotoiradierea cu lumină vizibilă a derivaților de naftalenoxi în prezența oxigenului folosind un solvent polar alifatic în prezența unui derivat

de aporfină. Astfel, se realizează simplificarea tehnologiei de producere a juglonei sintetice, reducerea consumului de catalizator și a debitului de solvent.

Uleiurile de fuzel utilizate în componența preparatului propus prezintă mai multe tone de deșeuri din procesele de distilare a alcoolului, fermentarea porumbului, grâului și a altor cereale. Acestea includ alcool alilic, butilic, etilic și alți alcooli saturați și nesaturați, precum și o anumită cantitate de aldehide, care sunt solvenți de juglonă pentru extracția sa ca materie primă din nuci. Împreună cu proprietățile pozitive indicate ale juglonei, în compoziția soluției, aceasta are în plus proprietăți antiseptice, contribuind la eficacitatea impactului asupra nimicirii helminților și a putregaiului fungic în tratarea nămolurilor.

Jiglona moleculară dizolvată în alcooli de uleiuri fuzel este capabilă să pătrundă prin învelișul exterior al ouălor de helminți în zona lor interioară, ceea ce contribuie la descompunerea și nimicirea lor iar în consecință la creșterea eficienței dezinfectării apelor uzate și nămolurilor.

În condiții de laboratorau fost pregătite mostre cu soluție de ape uzate cu volumul de 1 dm^3 fiecare, în care a fost injectat la agitare nămol de epurare, stabilizat în procesul de digestie anaerobă a biomasei în cantitate de 5% din volum. Apoi, în fiecare mostră au fost introduse 100 de exemplare de cultură vie de ouă de ascaride la 1 dm^3 de apă uzată. În același timp, în mostra cu soluție de juglonă nu a fost introdusă această cultură și a servit ca test de control.

În același timp, în colbe conice au fost preparate soluții de ovicid: prima – cu juglonă naturală sub formă de extract de 10% din coajă de nuci verde într-o soluție de 3-5% uleiuri de fuzel, al doua – soluție apoasă-alcoolizată de 10% de juglonă sintetică produsă industrial în ulei de fuzel. Mai mult, în soluțiile model a fost introdus preparatul ovicid de trei tipuri la o doză de 0.025, 0.1 și, respectiv, 0.5 g/dm^3. Probele studiate au fost menținute în regim de stabilizare anaerobă la o temperatură de 25-27^{0}C.

Probele de nămol au fost prelevate în timpul amestecării, după 2, 4, 6 și 8 ore pentru numărarea cantității de ascaride vii. Eficacitatea dezinfectării de ascaride a fost calculată ca raportul dintre numărul de ascaride moarte și numărul lor inițial, înmulțit cu 100%. Rezultatele experimentelor au fost obținute în trei repetări (Tabelul 4).

După cum reiese din rezultatele experimentale, expunerea simultană a ouălor de helminți la condiții de stabilizare anaerobă și la un preparat care conține juglonă de origine sintetică în doze de 0,1-0,5 g/dm^3 indică o eficiență suficient de mare a procesului de dezinfectare, care este de 97-99% după 8 ore de procesare. În proba de control, după 8 ore de stabilizare anaerobă fără administrarea unui preparat ovicid, 86-87 de ascaride vii au rezistat, ceea ce a corespuns cu 13-14% eficiență a procesului.

În același timp, concentrația preparatului mai mică de 0,025 g/dm^3 este insuficientă pentru eficiența necesară a procesului, deoarece se realizează decesul ascaridelor de 32% în decurs de 8 ore.

Tabelul 4

Rezultatele testărilor ale procesului de deparazitare a nămolului de epurare cu utilizarea juglonului sintetic

Perioada de timp a stabilizării anaerobe cu efectul simultan al preparatului propus, număr de ore	Conținutul de juglonă din extractul de preparat, g/dm^3		
	0,025	0,1	0,5
	Numărul de ascaride în nămol, indivizi / eficiența dezinfectării ascaridelor, în %		
0-2	85 / 15	44 / 56	39 / 61
2-4	76 / 24	26 / 74	21 / 79
4-6	71 / 29	11 / 89	9/ 91
6-8	68 / 32	3 / 97	1 / 99

Preparatul a demonstrat o eficiență ridicată a ovicidului în procesele de tratare a nămolului și epurarea apelor uzate. Cu efectul combinat al stabilizării anaerobe și preparatului propus asupra ouălor de ascaride în nămolurile de epurare nedeshidratate, efectul de dezinfecție a fost observat la o expunere de 8 ore sau mai puțin.

4. Cercetarea experimentală a influenței diferitor tipuri de substanțe biologic active de origine vegetală asupra fermentării biomasei din sectorul agroalimentar

4.1. Studiul efectului compoziției biomasei asupra proceselor de oxidoreducere și dezvoltării microorgamismelor în sisteme biochimice în prezența antioxidanților

Lucrările au fost efectuate cu scoăul de a elabora procesele efective de tratare a deșeurilor lichide din sectorul agroalimentar, cu obținerea produselor cu valoare adăugată și evitarea deversărilor în mediu a substanțelor toxice care pot provoca efecte nefavorabile asupra solului, apei, aerului și organismelor vii. Experimentele tehnologice de laborator au fost efectuate la UTM, Facultatea Tehnologia Alimentelor, folosind instalație experimentală de laborator (Fig.1), cu adăugarea amestecului nutritiv și utilizarea diferitor tipuri de substanțe biologic active.

Amestecul biomasei a fost supus fermentării alcoolice în condiții mezofile (20-32^{o}C). S-a analizat volumul gazului degajat (CO_2) care dizlocuiește baza NaOH, determinat prin metodă standard (titrare cu fenolftaleină). Studiile efectului substanțelor biologic active (BAS) asupra procesului de digestie au fost efectuate folosind vinasa rezultată din distilarea boabelor la firma „Garma Grup” (Hâncești, Republica Moldova), precum și celelalte tipuri de biomasă, cum ar fi biomasa de deșeuri din distilarea porumbului. Procesul de digestie a fost studiat cu introducerea de substanțe biologic active de origine naturală în biomasa fermentată, care a inclus biomasa reziduală și amestecul nutritiv. Amestecul nutritiv a fost

preparat folosind 30 ml suc proaspăt de struguri cu 10 % drojdie de fermentație/ 1010 CFUG, 20 ml zahăr inversat (42 %), 150 ml vinassa și 2 ml BAS (3 g/L). Biomasa amestecată cu amestecul nutritiv a fost lăsată la fermentarea alcoolică în condiții mezofile (20-32^{o}C). Procesul de digestie a fost urmat de volumul de gaz emis (CO_2) care a înlocuit NaOH, determinat prin metoda standard (titrare cu fenolftaleină).

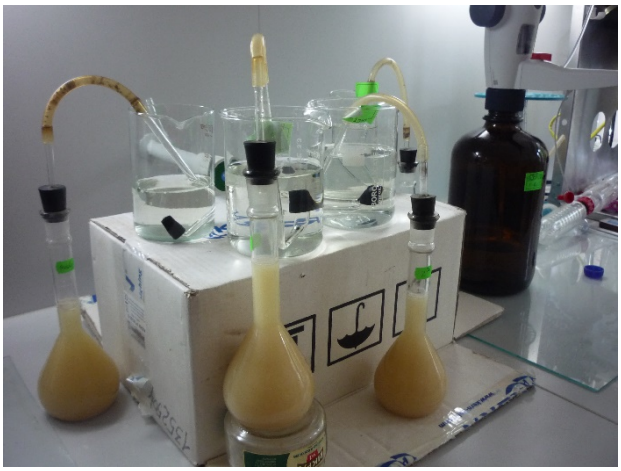


Fig. 1. *Instalația experimentală de laborator pentru cercetarea proceselor biochimice de fermentare*

În cazul folosirii tomatinei a fost depistată cantitatea înaltă a gazului degajat (Fig.2). După cum se poate observa din Fig.2, aditivii de aeciu și betulină suprimă emisia de CO2, în timp ce utilizarea tomatinei asigură o cantitate mai mare de gaz degajat sau un proces de fermentație mai intens, în comparație cu testul martor [85].

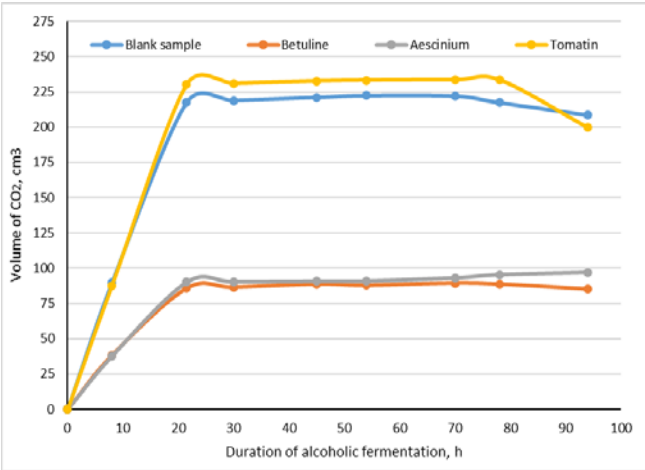


Fig. 2. *Cinetica procesului de degajare a bioxidului de carbon în procesul de fermentare alcoolică a borhotului în prezența adaosurilor (0,006 g.L): betulinol, aescinum, tomatin*

Experiențele practice au arătat că introducerea sclareolului accelerează digestia biomasei, în timp ce adăugarea de aescinum suprimă acest proces (Fig.3). Spre deosebire de aceste două substanțe bioactive, sclareolul în primele etape ale digestiei suprimă semnificativ emisia de CO2, iar după 30 de ore de fermentație, face acest proces ceva mai intens în comparație cu testul martor.

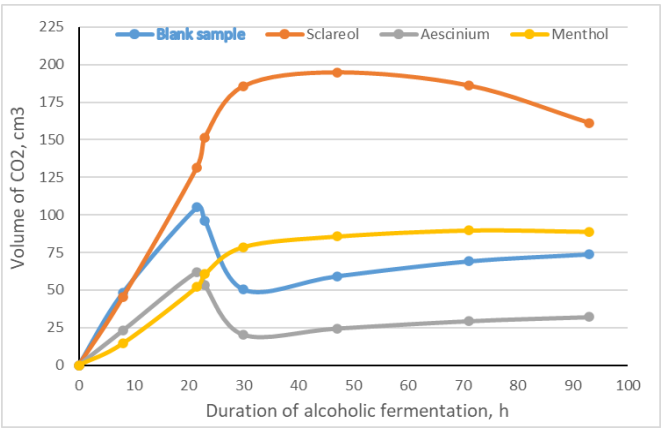


Fig. 3. *Cinetica fermentării vinasei în prezența adaosurilor de aescinum, mentol and sclareol, 0,006 g /L biomasă.*

Totodată, introducerea în fermentația alcoolică a sclareolului și mentolului în cantități diferite (0,003-0,012 g/L biomasă) au arătat că cantitatea de aditiv introdusă nu are un efect semnificativ asupra vitezei de fermentație, deși cantitățile mai mari (0,012 g). /L) a ambilor aditivi nu a demonstrat eficiență mai mare; dimpotrivă, viteza de fermentație a fost mai mică în comparație cu primele 3 adaosuri (Fig.4). În comparație cu mentolul, sclareolul provoacă o fermentație mai intensă la o concentrație mult mai mică.

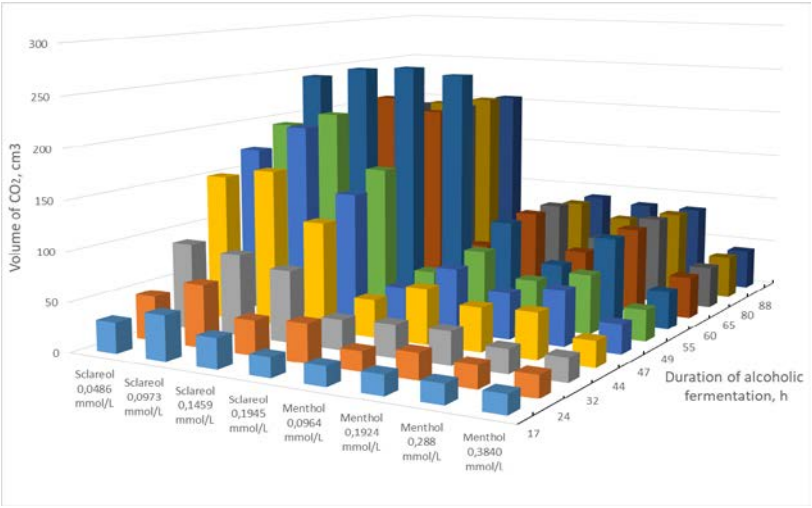


Fig. 4. *Cinetica fermentației vinasei în prezența adaosurilor de sclareol și mentol.*

În prezența acidului dihidroxifumaric, fermentația vinasei se desfășoară ceva mai ușor față de testul martor, fiind aproximativ similară în cazul introducerii de aditiv în diferite concentrații (0,1013 ÷ 0,4052·10^{-6} mol/L), deși cu o cantitate mai mică de adiție 0,1013·10^{-6} mol/L fermentația a fost accelerată semnificativ (Fig.5).

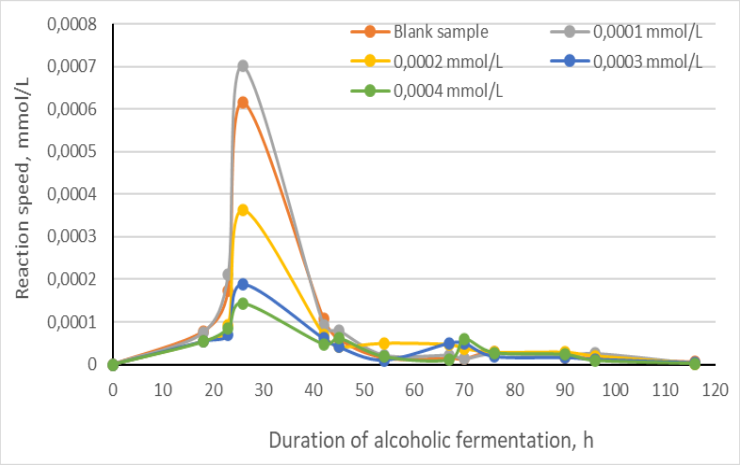


Fig. 5. *Dinamica vitezei de reacție a fermentației alcoolice a vinasei în prezența dependenței de acid dihidroxifumaric.*

În cazul introducerii vanillinei în amestecul fermentat, de asemenea, procesul de fermentație a fost suprimat cu introducerea unei cantități mai mari de aditiv (0,19 ÷ 0,39 ·10-3 mol/L), în timp ce accelerarea nesemnificativă a emisiei de dioxid de carbon, comparativ cu testul martor, sa observat în cazul utilizării unei cantități de 0,098 mmol/L de adiție de vanilină (Fig. 6).

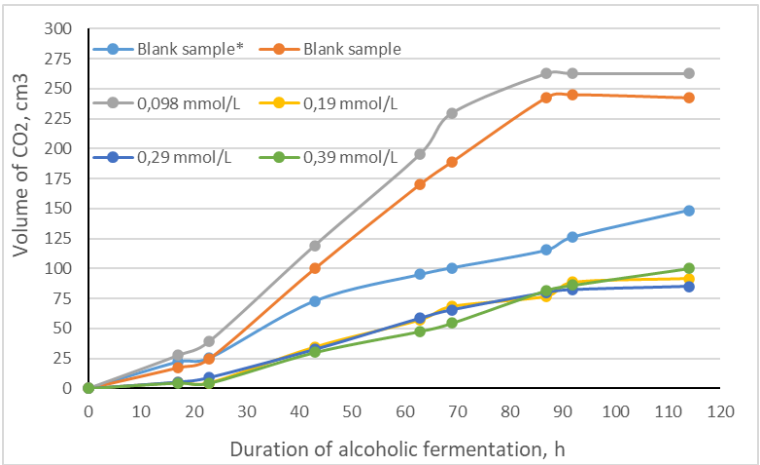


Fig. 6. *Cinetica fermentației vinasei în prezența aditivului de vanilină.*

Cantități diferite de catechină introduse în biomasă au arătat o diferență în emisia de dioxid de carbon gazos: cantități mai mici de aditiv au provocat o eficiență mai mare a

fermentației, iar concentrația mai mare a făcut procesul mai puțin intens în comparație cu testul martor (Fig. 7).

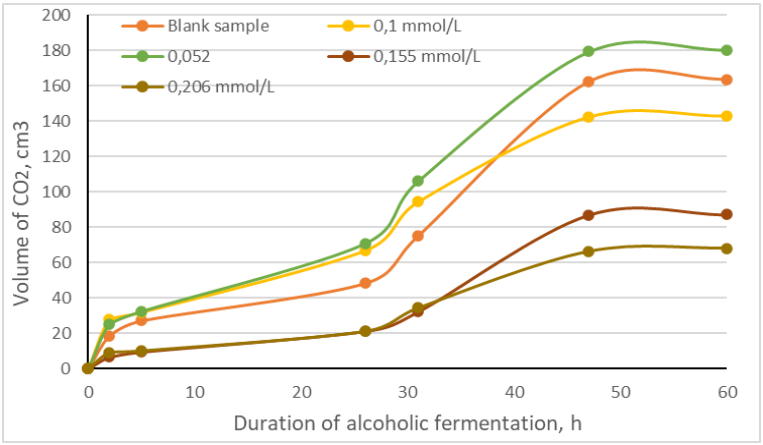


Fig. 7. *Cinetica fermentației vinasei în prezența aditivului de catechine.*

Rezultatele obtinute demonstreaza ca substantele de origine naturala cu proprietati bioactive/antioxidante prezinta efecte pronuntate asupra fermentatiei alcoolice a vinasei in conditii mezofile. Cele mai eficiente concentrații de aditivi studiați sunt rezumate în Tabelul 5 și Fig.8.

Tabelul 5.

Eficiența comparativă a diferitelor tipuri de aditivi de substanțe bioactive în procesul de fermentare a vinasei la concentrație de 0,003 g/L biomasă.

Nr.	Substanță bioactive utilizată ca adaos la biomasa în process de fermentare	Volumul total a CO_2 emis, cm^3	Timpul fermentării, ore	Cantitatea medie de CO_2 emis pe ora, cm^3/ora
1.	Acid dihidroxifumaric	266.00	76	3.50
2.	Aescinum	251.01	55	4.56
3.	Tomatin	233.46	78	2.99
4.	Sclareol	232.50	55	4.23
5.	Vanillin	229.00	69	3.32
6.	Catechin	180.00	61	2.95
7.	Betuline	250.00	80	3.13
8.	Menthol	200.00	70	2.86

Cea mai mare cantitate medie de dioxid de carbon emis pe oră a fost atinsă în cazul introducerii escinei și scareolului în cantitate de 0,003 g/L biomasă, urmat de acid dihidroxifumaric, vanilină și alți aditivi studiați (Fig.8).

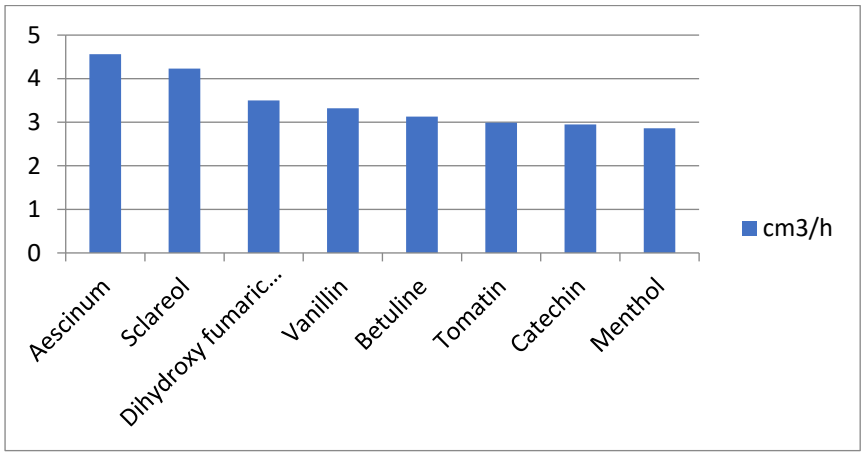


Fig.8. *Cantitatea medie de CO_2 emis pe oră, cm^3/ora în funcție de tipul de aditiv bioactiv introdus în biomasa digerată în cantitate de 0,003 g/L biomasă.*

Rezultatele demonstrează, de asemenea, că introducerea aditivilor în cantități mai mari în biomasa fermentată nu este rațională, deoarece, în general, aceasta nu accelerează procesul de fermentație. Se poate sugera că capacitatea aditivilor studiați de a accelera fermentarea deșeurilor lichide din sectorul agroindustrial este legată de structura lor moleculară și proprietățile antioxidante, antihipoxante, antimutagene etc. [55, 57, 58].

5. Studierea procesului de obținere biochimică a vitaminei B_{12} din deșeurile sectorului agro-alimentar.

5.1. Determinarea condițiilor optime de formare a cobalaminei (vitamin B12) în componența fazei solide fermentate

Scopul cercetărilor a fost studiul transformării deșeurilor în produse utile, alături de tratarea apelor uzate și producția de apă purificată. Formarea nămolului vitaminizat ca rezultatul digestiei biochimice a vinasei de distilerie a devenit posibilă datorită introducerii compușilor complecși Co(III) în amestecul fermentat [86]. Nămolul vitaminizat poate fi folosit ca aditiv pentru furajele pentru bovine.

Au fost obținute 2 complecși de cobalt, în special, complexul Co(III) citrat-amoniacal cu formula generală $[2C_6H_5O_7Co(III) \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ și complexul Co(III) tartrat-amoniacal cu formula generală $[2C_4H_3O_6Co(III) \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, care au fost utilizate cu scopul pentru accelerarea proceselor de fermentare primară a vinasei, care conțin compuși greu degradabili/refractari, cum ar fi antociani, tanine și polifenoli. Conținutul de ciancobalamină (vitamina B_{12}) a fost determinat prin metoda spectrofotometrică sub lungimea de undă 548 nm.

Studiul regimurilor de fermentare în bioreactor cu condiții anaerobe a arătat că acumularea de vitamin B_{12} începe după 2 zile de fermentare și continua până la 5-6 zile in testele cu adaosuri de complecși Co(III) în cantitate de 0,025 g/l, si pana la 10 zile fara adaosuri. Biomasa vinasei inițiale a conținut CCO_{Cr} = 29470 mgO_2/L și CBO_5 - 19250 mgO_2/L. Probele au fost supuse digestiei anaerobe în condiții termofile la 55°C. Prin urmare, compușii complecși Co(III) adăugați la amestecul de fermentare, au manifestat acțiune accelerativă asupra procesului biochimic, urmând mecanismul catalitic. În același timp, structura complecșilor de Co(III) nu s-a provocat o diferență esențială în efect asupra procesului biochimic.

În rezultatul tratării, valorile CCO_{Cr} și CBO_5 s-au redus cu 96,6-97,8%. După cum rezultă din datele obținute, conținutul de vitamina B_{12} în sedimentul format a fost majorat cu 12%, fața de testele fără adaosuri complecșilor de Co(III).

CONCLUZII

- A fost elaborat preparatul pentru înlăturarea mirosului neplăcut a nămolurilor semi-solide rezultate din epurarea apelor uzate municipale, prin inhibiție a dezvoltării substanțelor tiolice formate în rezultatul acțiunii vitale a microorganismelor din digestatul format. Compoziția preparatului elaborat include, g/m^3: dinitrofenol $(NO_2)_2C_6H_3)OH$ - 50 – 100; sulfat de fier $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ - 70-150; peroxid de hidrogen, 35% sol. H_2O_2, ml/m^3 - 580-1200, precum și decoctul fitoinhibitorilor naturali de fermentare, ml/m^3 - 100-120, și deşeuri lichide cu conţinut de substanţe aromatice, ml/m^3 - 10-50.

- Deasemenea, a fost elaborat procedeul nou de deparazitare a nămolurilor de epurare stabilizate a apelor uzate cu folosirea juglonului. S-a arătat că expunerea simultană a ouălor de helminți la condiții de stabilizare anaerobă la un preparat care conține juglonă în doze de 0,1-0,5 g/dm^3 indică o eficiență a procesului de dezinfectare, care este de 97-99% după 8 ore de procesare. Viteza și eficiența deparazitării vor contribui la rezolvarea problemei utilizării nămolului, în special, ca îngrășământ pentru culturile tehnice.

- Deșeurile din sectorul agroindustrial, datorită efectelor toxice asupra plantelor și organismelor vii, nu pot fi aruncate în sol, dar pot servi drept sursă regenerabilă de produse cu valoare adăugată. Prezenta cercetare s-a axat pe studiul procesului de fermentare a vinasei în prezența substanțelor bioactive, introduse în biomasa digestată. Rezultatele obţinute mărturisesc că substanţele de origine naturală utilizate ca aditivi demonstrează efectele pronunţate asupra fermentaţiei alcoolice a vinasei în condiţii mezofile. S-a constatat că în cazul aplicării tomatinei s-au observat cantităţi mai mari de gaze emise, în timp ce în cazul mentolului, acidului dihidroxifumaric, sclareolului, vanilinei rata emisiei de gaz a fost mai mică. În același timp, a devenit evident că introducerea unor cantități de 2-4 ori mai mari de aditivi în multe cazuri nu are sens, deoarece nu provoacă o accelerare suplimentară a procesului de fermentație alcoolică.

- Evaluarea comparativă a acțiunii aditivilor a demonstrat că acidul dihidroxifumaric a determinat emisia de 266 cm^3 CO_2 în 76 ore, aescinum – 251 cm^3 în 55 ore, tomatin – 233 cm^3 în 78 ore, sclareol – 232 cm^3 în 55 ore, vanilină – 229 cm^3 timp de 69 de ore, în timp ce catechina – 180 cm^3 pe parcursul a 61 de ore de fermentație, până la finalizarea procesului de fermentație. Astfel, studiul efectelor substanțelor bioactive cu posibile proprietăți antioxidante asupra biomasei din sectorul vitivinicol cu identificarea mecanismelor acestor procese poate fi o direcție de perspectivă, sugerând noile modalități de valorificare a deșeurilor.

- Produsele de fermentație alcoolică pot avea valoare adăugată în agricultură și câmpurile adiacente. Astfel, dioxidul de carbon emis în timpul digestiei biomasei poate fi folosit, de exemplu, în bazinele de cultivare a microalgelor, care la rândul lor, ar putea servi drept hrană valoroasă pentru păsări/bovine din sectorul zootehnic, în timp ce apa separată din fracția solidă poate fi utilizate pentru domenii tehnice la industrii (curățarea mașinilor și aparatelor, curățarea și spălarea halelor de producție și a teritoriului etc.), sau udarea plantelor din parcurile orașului, paturi de flori etc. Fracția solidă după fermentare, cu starea compoziției sale controlate, poate fi folosit ca îngrășământ pentru culturile tehnice.

- Studierea proceselor biochimice de formare a vitaminei B12 din biomasa deșeurilor din sectorul agro-alimentar este importanta din punct de vedere atât ecologic, prevenind aruncarea deșeurilor în mediul ambiant, cât și economic. Introducerea suplimentară a vitaminei B12 obținut din deșeurile studiate în furajul bovinelor va contribui la asigurarea creșterii animalelor mai eficientă.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О.; БОБЕЙКЭ, В.; РОМАНЧУК, Л. Роль локальных систем водоочистки в предотвращении сбросов загрязнений от промышленных и коммунальных предприятий в реку Днестр. В: EU Integration and Management of the Dniester River Basin. Proceedings of the Intl Conf. Chisinau, October 8-9, 2020, 137-141.
2. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О.; БОБЕЙКЭ, В. Безреагентное обезвреживание органических токсикантов и патогенных бактерий в водной среде. В: EU Integration and Management of the Dniester River Basin. Proceedings of the Intl Conf. Chisinau, October 8-9, 2020, 142-145.

3. VASEASHTA, A.; DUCA, Gh.; COVALIOVA, O.; ROMANCIUC, L. Water Safety, Security, and Sustainability - Emerging Trends and Future Pathways. In: Handbook of Research on Water Sciences and Society. IGI Global, SUA, 2022, 1-36. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch001. ISBN13: 9781799873563.
4. BUŠIĆ, A.; MARĐETKO, N.; KUNDAS, S.; MORZAK, G.; BELSKAYA, H., et al. Bioethanol Production from Renewable Raw Materials and Its Separation and Purification: A Review. *Food Technol Biotechnol*. 2018, 56(3), 289–311.
5. MORENO-ARRIBAS, M.V.; POLO, M.C. Winemaking biochemistry and microbiology: current knowledge and future trends. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2005, 45, 265–286.
6. BINDER, J.; RAINES, R.T. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA (PNAS)*, 2010, 107(10), 4516-4521.
7. CHRISTOFOLETTI, C.A.; ESCHER, J.P.; CORREIA, J.E.; MARINHO, J.F.U.; FONTANETTI, C.S. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste Manag.* 2013, 33, 2752–2761.
8. GROSSI-BOTELHO, R..; TORNISIELO, V.L.; ALVES DE OLINDA, R.; MARANHO, L.A.; MACHADO-NETO, L. Acute toxicity of sugarcane vinasse to aquatic organisms before and after pH adjustment. *Toxicol Environ Chem.* 2012, 94, 2035–2045.
9. HIDALGO, D.; MARTIN-MARROQUIN, J.M.; CORONA, F. A multi-waste management concept as a basis towards a circular economy model. Renewable and *Sustainable Energy Reviews*. 2019, 111, 481-489.
10. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; ROMANCIUC, L. Ecological Chemistry of Natural Waters. In: *"Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry*", IGI Global, SUA, 2022, 197-211.
11. DUCA, Gh. Fundamental Aspects of Ecological and Environmental Chemistry. In: *Abstract Book of the 7th International Conference of Ecological and Environmental Chemistry*, 3-4 March, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 1, 28. DOI: 10.19261/eec.2022.v1.
12. MATKOVSKY, P.E.; YARULLIN, R.S.; STARTSEVA, G.P.; SEDOV, I. Bioethanol: technologies of its production from renewable raw materials and application areas. *Alternative Power Engineering and Ecology.* 2010, 6(86), 95-105.
13. PILARSKI, K.; PILARSKA, A.A.; BONIECKI, P.; NIEDBAŁA, G.; WITASZEK, K.; PIEKUTOWSKA, M.; IDZIOR-HAUFA, M.; WAWRZYNIAK, A. Degree of Biomass Conversion in the Integrated Production of Bioethanol and Biogas. *Energies.* 2021, 14, 7763.

14. WANG, T.; WANG, S.; ZHONG, X., S.; Zh.-Y., HUANG, Y.-L.; TAN, L.; TANG, Y.-Q.; KIDA, K. Converting digested residue eluted from dry anaerobic digestion of distilled grain waste into value-added fertilizer by aerobic composting. *Journal of Cleaner Production.* 2017, 166, 530-536.

15. FERRARESI-DE ARRAUJO, J.G.; NINO-CASTILLO, I.N. Vinasse: current concept, challenges and opportunities for the sustainability. *ECORFAN-Journal-Republic of Nicaragua*. 2021, 7(13), 1-9.

16. ARAUJO, G.; OLIVEIRA, S. Energy and environmental analysis of vinasse processing using internal circulation biodigesters and concentrators for different production ranges of ethanol and its potential impact on Brazil. *Environment, Development and Sustainability: A Multidisciplinary Approach to the Theory and Practice of Sustainable Development*. 2021, 23(3), 3130-3163.

17. LÓPEZ-CAMPOS, O.; BODAS, R.; PRIETO, N.; FRUTOS, P.; ANDRÉS, S.; GIRÁLDEZ, F. Vinasse added to the concentrate for fattening lambs: Intake, animal performance, and carcass and meat characteristics. *Journal of Animal Science.* 2010, 89, 1153-1162.

18. STEMME, K.; GERDES, B.; HARMS, A.; KAMPHUES, J. Beet-vinasse (condensed molasses solubles) as an ingredient in diets for cattle and pigs - Nutritive value and limitations. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*. 2005, 89, 179-183.

19. De OLIVEIRA, M.C.; da SILVA, D.M., de ALMEIDA FALEIROS, C.; et al. Effect of including liquid vinasse in the diet of rabbits on growth performance. *Revista Braziliera de Zootecnia.* 2013, 42(4), 259-263.

20. VAN LIER, J.B.; TILCHE, A.; AHRING, B.K.; MACARIA, H.; MOLETTA, R.; DOHANYOS, M.; HULSTOFF POL L.W.; LENS, P.; VERSAETE, W. New perspectives in Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*, 2001, 43(1), 1-18.

21. CRUZ-SALOMÓN, A.; RÍOS-VALDOVINOS, E.; POLA, F.; MEZA GORDILLO, R.; LAGUNAS RIVERA, S.; RUÍZ-VALDIVIEZO, V. Anaerobic treatment of agro-industrial wastewaters for COD removal in expanded granular sludge bed bioreactor. *Biofuel Research Journal.* 2017, 16, 715-720.

22. PARSAEE, M.; KIANI, M.K.D.; KARIMI, K. A review of biogas production from sugarcane vinasse. *Biomass Bioenergy*. 2019, 122, 117–125.

23. DUCA, Gh.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Intensive Biochemical Processes of Wastewater Treatment With High Caloricity Biogas Production. In; Handbook of Research ”Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry”. IGI Global, SUA., 2020, 291-306, DOI: 10.4018/978-1-7998-1241-8.ch013.

24. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О.; НЕННО, В. Повышение энергетических характеристик биогаза: Часть 2. Технологические аспекты управления процессом метаногенеза. *Intellectus.* 2020, (1-2), 177-187. ISSN 1857-0496.

25. COVALIOV, V.; POLESCHUK, GH.; UNGUREANU, D.; COVALIOVA, O. Inert floatable package for microflora immobilization in bioreactor. In: *Volume The 24th International Exhibition of Inventions, INVENTICA 2020,* Iasi-Romania, Ed. A.-M.Bocanet, 2020, p. 388. ISSN 1844-7880.

26. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; POLESCHUK, GH. Combined method and reactor for methane production from solid and liquid organic wastes. In: *Volume The 24th International Exhibition of Inventions, INVENTICA 2020,* Iasi-Romania, Ed. A.-M.Bocanet, 2020, p. 389. ISSN 1844-7880.

27. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; UNGUREANU, D. Instalaţie de obţinere a biogazului. Brevet MD Nr. 4744. 2021-09-30. http://www.db.agepi.md/inventions/.

28. COVALIOV, V.; COVALIOVA O.; NENNO V.; DUCA Gh. Procedeu de obţinere a biogazului. Brevet MD Nr. 4767. 2021-09-30. http://www.db.agepi.md/inventions/.

29. КОВАЛЕВА, О.; КОВАЛЕВ, В. Повышение эффективности анаэробного получения водорода из биомассы. *Vestnik Vologda State University. Science Journal, Vologda, RF*, 2020, 2(8), 62-66. ISSN 2658-3399.

30. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Electrochemical generator of hydrogen water. In: *Volume The 24th International Exhibition of Inventions, INVENTICA 2020,* Iasi-Romania, Ed. A.-M.Bocanet, 2020, p.390. ISSN 1844-7880.

31. DUCA, Gh.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Novel Materials and Reactors for the Efficient Electrochemical Production of Hydrogen. *Environmental Engineering and Management Journal,* 2022, 21(6), 1037-1046. http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro.

32. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; DROVOSEKOV, A.; DUCA, Gh.; ROMANCIUC, L. Modified 3D-electrodes for the efficient hydrogen production. In: Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022", Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 1, p. 33. DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

33. ARSANOGLU, H.; TUMEN, F. Potassium struvite (slow release fertilizer) and activated carbon production: Resource recovery from vinasse and grape marc organic waste using thermal processing. *Process Safety and Environmental Protection.* 2021, 147, 1077-1087.

34. TEJADA, M.; GONZALEZ, J.L. Effects of two beet vinasse forms on soil physical properties and soil loss. *Chain.* 2006, 68, 41–50.

35. MORAN-SALAZAR, R.G.; SANCHEZ-LIZARRAGA, A.L.; RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; DAVILA-VAZQUEZ, G.; MARINO-MARMOLEJO, E.N.;

DENDOOVEN, L., et al. Utilization of vinasses as soil amendment: consequences and perspectives. *Springerplus*, 2016, 5, 1007.

36. ESPAÑA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRI, L. Vinasse: characterization and treatments. *Waste Manag Res*. 2011, 9, 1235–1250.
37. CHOEISAI, P.; JITKAM, N.; SILAPANORASET, K.; YUBOLSAI, C.; YOOCHATCHAVA, W.; YAMAGUCHI, T.; ONODERA, T.; SYUTSUBO, K. Sugarcane molasses-based bio-ethanol wastewater treatment by two-phase multi-staged up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) combination with up-flow UASB and down-flow hanging sponge. *Water Sci Technol*. 2014, 69, 1174–1180.
38. FERREIRA, L.F.; AGUIAR, M.; POMPEU, G.; MESSIAS, T.; MONTEIRO, R.T. Selection of vinasse degrading microorganisms. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2010, 26, 1613-1621.
39. ORDAZ-DIAZ, L.A.; BAILON-SALAS, A.M. Molecular identification of microbial communities in the methane production from vinasse: A review. *BioResources.* 2020, 15(2), 4528-4552.
40. GUERREIRO, L.F., RODRIGUES, C.S., DUDA, R.M., DE OLIVEIRA R.A., BOAVENTURA, R.A., MADEIRA, L.M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. J Environ Manage. 2016, 181, pp. 237–248.
41. MORAES, B.S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETTI, O.; MANTELATTO, P.E.; BONOMI, A. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: profit or expense? *App Energy.* 2014, 113, 825–835.
42. ADEKUNLE, K.; OKOLIE, J. A. Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 2015, 6, 205-212.
43. DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from Waste and renewable Resources: An Introduction. *Wiley-VCH, Weinheim*, 2008, 89-290.
44. ASAM, Z.U.Z.; POULSEN, T.G.; NZAMI, A-S.; RAXIQUE, R.; KIELY, G. and MURPHY, J.D. How Can We Improve Biomethane Production Per Unit of Feedstock in Biogas Plant. *Applied Energy*, 2011, 88, 2013-2018.
45. NEVERS, L.; RIBEIRO, R.; OLIVEIRA, R. and ALVES, M.M. Enhancement of Methane Production from Barley Waste. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30, 599-560.
46. GUNASEELAN, V.N. Anaerobic Digestion of Biomass for Methane Production: A Review. *Biomass and Bioenergy*, 1997, 13, 83-144.

47. KAMARAJ, M.; RAMACHANDRAN, K.K.; ARAVIND, J. Biohydrogen production from waste materials: benefits and challenges. *International J. Environ. Sci. Technol*. 2020, 17, 559–576.

48. KARAPINAR K.I.; KARGI, F. Bio-hydrogen Production from Waste Materials. *Enzyme and Microbial Technology*. 2006, 38, 569-582.

49. SICILIANO, A.; LIMONTI, C.; CURCIO, C.M. Performance Evaluation of Pressurized Anaerobic Digestion (PDA) of Raw Compost Leachate. *Fermentation*, 2022, 8(1), 15.

50. LINDEBOOM, R.E.F.; FERMOSO, F.G.; WEIJMA, J.; ZAQT, K.; van LIER, J.B. Autogenerative high pressure digestion: anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system. *Water Sci Technol*. 2011, 64(3), 647-653.

51. COVALIOV Victor. Improving the Biogas Production Systems. Academos, 2015, 4 (39), 38-44.

52. DUCA, Gh.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Intensive biochemical processes of wastewater treatment with high caloricity biogas production. In: Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry. Chapter 13. IGI Global Publ.House, USA, 2020, 291-306.

53. COVALIOV V.; SENICOVSCAIA I.; NENNO V.; BOBEICA V.; COVALIOVA O. Effects of Amaranths' Seeds on Dehydrogenase Activity and Gases Emission in Methanogenic Bioreactors. Studia Universitatis Moldaviae. *Real and Natural Sciences Ser.* 2015, 1(81), 230-235.

54. TASCA, C.; COVACI, E.; COVALIOVA, O. The influence of phyto-catalysts on biomass fermentation processes. In: *Abstract Book of International Conference "Intelligent Valorization of Agro-Food Industrial Wastes*". Chisinau, Moldova, 7-8 October, 2021, 72. ISBN 978-9975-3464-2-9. https://intelwastes.utm.md/wp-content/uploads/2021/10/Book-of-Abstracts_Intelwastes-oct-2021.pdf.

55. DUCA, Gh.; COVALIOVA, O.; COVACI, E.; ROMANCIUC, L.; TAȘCA, C. Effect of bioactive additives on biomass fermentation from agro-industrial sector. *Journal of Engineering Science*, 2022, 29(3), 176-188. DOI: 10.52326/jes.utm.2022.29(3).15.

56. COVALIOVA, O.; STURZA, R.; COVACI, E.; ROMANCIUC, L.; TASCA, C. New additives of bioactive substances in the biochemical digestion processes. In: *Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022"*, Chisinau, Republic of Moldova, CEP USM, 2022, p. 150; DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

57. DUCA, Gh.; STURZA, R.; COVALIOVA, O.; COVACI, E.; TAȘCA, C. The influence of Bioactive Additives on the Process of Alcoholic Fermentation of Waste Biomass., *In: Proceedings of International Conference „Modern Technologies in the Food Industry - MTFI-22*", Chisinau, Moldova, 2022, p.100, IBSN 978-9975-87.

58. DUCA, Gh.; STURZA, R.; COVALIOVA, O.; COVACI, E.; ROMANCIUC, L.; TAȘCA, C. Modification of Waste Biomass Digestion in the Presence of Additives of Bioactive Substances. In.: *Redox Processes within Environmental and Technological Contexts. U.S.A. IGI Global*, 2023, Vol.2, Chapter 9, 149-166.

59. DALPAZ, R.; KONRAD, O.; da SILVA CYRNE, C.C.; BARZOTTO, H.P.; HASAN, C.; FILHO, M.G. Using biogas for energy cogeneration: An analysis of electric and thermal energy generation from agro-industrial waste. *Sustainable Energy Technologies and Assessments.* 2020, 40, 100774.

60. LOBATO, L.C.S.; CHERNICHARO, C.A.L.; PUJATTI, F.J.P.; MARTINS, O.M.; MELO, G.C.B.; RECIO, A.A.R. Use of biogas for cogeneration of heat and electricity for local application: performance evaluation of an engine power generator and a sludge thermal dryer. *Water Sci. Technol*. 2013, 67(1), 159-167.

61. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; NENNO, V.; UNGUREANU, D.; CIOBANU, N. Dispozitiv pentru arderea fără fum a combustibilului gazos cu conţinut redus de metan. Brevet MD Nr. 4766. 2021-08-31. http://www.db.agepi.md/inventions/.

62. VELÁSQUEZ-RIAÑO, M.; MENESES-SÁNCHEZ, J.S.; CARVAJAL ARIAS, C.E. Evaluation of acute toxicity of vinasse by means of Daphnia magna and Aliivibrio fischeri: a comparative study. *Interdiscip Toxicol*. 2019, 2(3), 143-148.

63. DEVESA-REY, R.X.; VECINO, J.L.; VARELA LENDE, M.T.; BARRAL, J.M.; CRUZ, A.B., et al. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. *Waste Management*, 2011, 31 (11), 2327-2335.

64. MUSTEATA, G.; BALANUTA, A.; RESTICA, A.; FILIMON, R.V.; BAETU, M.M.; PATRAS, A. Capitalization of secondary wine products – an opportunity for the wine sector of Republic of Moldova and Romania. *Journal of Social Sciences*, 2021, IV(2), 117-127.

65. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V.; ROMANCIUC, L. Hydrochemistry of Polluted Surface Water: Case Study of Moldova. In: *Handbook of Research on Water Sciences and Society.* U.S.A. IGI Global, 2022, 1, 501-529. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch022. ISBN13: 9781799873563.

66. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V.; ROMANCIUC, L. Chimia ecologică a apelor naturale și procese de autopurificare a sistemelor acvatice. Istoria și dezvoltarea la Universitatea de Stat din Moldova. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări.* Chișinău: CEP USM, 2022, 37-85. ISBN 978-9975-159-05-0.

67. DUCA, Gh.; COVALIOVA, O.; COVALIOV, V.; ROMANCIUC, L.; VASEASHTA, A. Combined Ferrite Treatment of Multi-Component Wastewaters. In.: *Redox Processes within Environmental and Technological Contexts.* U.S.A. IGI Global, 2023, 2, Chapter 13, 238-252.

68. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V.; ROMANCIUC, L. Redox Processes in Natural Waters. In.: *Redox Processes within Environmental and Technological Contexts*. U.S.A. IGI Global, 2023, 2, Chapter 2, 20-42.

69. COVALIOV, V.; UNGUREANU, D.; DUCA, Gh.; COVALIOVA, O.; ROMANCIUC, L. A New Concept Regarding the Selection of Sewerage Systems and Natural Treatment of Municipal Wastewaters: Case Study of Moldova. *Journal of Engineering Science*, 2023, XXX(1), 129-138.

70. DUCA, Gh.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Production, Structure and Photocatalytic Properties of Nanotubular TiO2. *Environmental Engineering and Management Journal.* 2020, 19(1), 1-10. – ISSN: 582-9596.

71. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О. Прикладные аспекты в развитии теоретических основ химико-каталитического восстановления полиметаллических покрытий. In: Сборн. трудов II конф. «*Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов»* пам. чл.-корр. Ю.М.Полукарова, 15-16 окт. 2020, Москва. РФ, с. 9, ISBN 978-5-6040217-0-5.

72. COVALIOVA, O.; MONAICO, E.; VICOL, C,; ROMANCIUC, L. Application of metal oxide nanoparticles for photo-catalytic treatment of water environment, In: *Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022"*, Chisinau, Republic of Moldova, CEP USM, 2022, 36; DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

73. GLADCHI V.; GONTA M.; ROMANCIUC L.; BUNDUCHI E.; BLONSCHI V. History of the ecological chemistry development. In: *Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022*", Chisinau, Republic of Moldova, CEP USM, 2022, Vol.2, 9-10. ISBN 978-9975-159-08-1.

74. ROMANCIUC, L. Overview of the Ecological and Environmental Chemistry International Conferences in the Republic of Moldova within the 1985-2022. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări. Chișinău:* CEP USM, 2022, 284-302. ISBN 978-9975-159-05-0.

75. DUCA, Gh. Abstract Book of the 7th International Conference: Ecological and Environmental Chemistry. Chisinau: CEP USM, 2022, 1, 230 p. ISBN 978-9975-159-07-4, DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

76. DUCA, Gh. Abstract Book of the 7th International Conference: Ecological and Environmental Chemistry. Chisinau: CEP USM, 2022, 2, 35 p. ISBN 978-9975-159-07-4, DOI: 10.19261/eec.2022.v2.

77. SCULL, I.; SAVÓN, L.; GUTIÉRREZ, O.; VALIÑO, E.; ORTA, I.; MORA, P.O.; ORTA, H.; RAMOS, Y.; MOLINEDA, A.; COTO, G.; NODA, A. Physico-chemical

composition of concentrated vinasse for their assessment in animal diets. *Cuban Journal of Agricultural Science*. 2012, 46(4), 385.

78. de GODOI, L.A.G.; CAMILOTI, P.R.; BERNARDES, A.N. et al. Seasonal variation of the organic and inorganic composition of sugarcane vinasse: main implications for its environmental uses. *Environ Sci Pollut Res*. 2019, 26, 29267–29282.
79. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О. Биохимическая трансформация сероводорода и пути дезодорирования сточных вод. *Studia Universitatis Moldaviae. Ser. "Şt. reale şi ale naturii".* 2020, 6 (136), 177-185, DOI: 10.5281/zenodo.4431823.
80. COVALIOV, V.; SACHEVICI, V.; COVALIOVA, O.; RUSNAC, A.; POLESCHUK, Gh. Procedeu de deodorizare a deşeurilor organice. Brevet MD nr. 4750, 2021-10-31. http://www.db.agepi.md/inventions/.
81. КОВАЛЕВА, О.; КОВАЛЕВ, В. Фотокаталитическое обеззараживание патогенных бактериальных систем в водной среде. Intellectus. 2021, Nr.3-4, pp. 87-94, ISSN 1810-7079. http://www.agepi.md/ro/intellectus.
82. COVALIOVA, O.; COVALIOV, V.; UNGUREANU, D.; COPTIUG, E. Instalaţie de decontaminare a toxinelor organice şi bacteriilor din mediul acvatic. Brevet MD Nr. 4738. http://www.db.agepi.md/inventions/.
83. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; UNGUREANU, D.; CIOBANU, N.; DUCA, Gh. Procedeu de deparazitare a nămolului de epurare a apelor uzate. Brevet MD Nr.4775, 2022.
84. ЖУНГИЕТУ, Г.И.; ВЛАД, Л. А. *Юглон и родственные 1,4-нафтохиноны,* Изд. «Штиинца», Кишинев, 1978, 95 p.
85. TASCA, C.; DUCA, Gh.; COVACI, E. The impact of tomatin bac on the process of alcoholic fermentation of cereal biomas. In: *Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022*", Chisinau, Republic of Moldova, CEP USM, 2022, 186-187.
86. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; TASCA, C. Biochemical production of vitamin B12 from the agro-industrial wastes. (P1.8). In: Book of Abstracts of the International Conference "*Intelligent Valorization of Agro-Food Industrial Wastes*". Chisinau, Moldova, 7-8 October, 2021, 23. ISBN 978-9975-3464-2-9.

CZU: 574.5:542.943
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_12

12. MECANISME DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A APELOR NATURALE, CU UTILIZAREA TEORIEI PROCESELOR REDOX

[1]Elena BUNDUCHII, [2]Gheorghe DUCA,
[1]Univerdsitatea de Stat din Moldova
[2]Institutul de chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În lucrare sunt descrise mecanismele proceselor redox catalitice ce au loc în apele naturale, esențiale pentru procesele de autopurificare chimică. Se examinează tipurile de mecanisme redox care implică atât compuși cu transfer parțial de sarcină, radicali liberi, cât și reducători, toate întâlnite în apele naturale. Accentul este pus pe procesele redox, catalizate de ionii sau compușii complecși ai metalelor de tranziție, inclusiv cuprul, fierul și manganul. Aceste procese implică principalii agenți oxidativi din apele naturale: oxigenul (O_2), peroxidul de hidrogen (H_2O_2) și radicalii hidroxilici (•OH).

Cuvinte-cheie: autopurificare, oxigen, peroxid de hidrogen, catalizator, redox

MECHANISMS AND KINETICS OF CHEMICAL SELF-PURIFICATION OF NATURAL WATERS, USING THE THEORY OF REDOX PROCESSES

***Summary**. The paper describes the mechanisms of catalytic redox processes that take place in natural waters, essential for chemical self-purification processes. The types of redox mechanisms involving both partial charge transfer compounds, free radicals, and reductants, all found in natural waters, are examined. The focus is on redox processes, catalyzed by ions or complex compounds of transition metals, including copper, iron and manganese. These processes involve the main oxidative agents in natural waters: oxygen (O_2), hydrogen peroxide (H_2O_2) and hydroxyl radicals (•OH).*

***Keywords**: self-purification, oxygen, hydrogen peroxide, catalyst, redox*

1. INTRODUCERE

Apa, un element esenţial al mediului, este vitală atât pentru organismele acvatice, cât şi ca resursă naturală în economie. Apele reziduale industriale, agricole şi casnice, îmbogăţite cu substanţe străine, reprezintă o provocare majoră. Tratarea acestor ape pentru eliminarea poluanţilor este costisitoare şi adesea ineficientă în faţa volumelor mari şi a compoziţiei chimice complexe. După tratare, deversarea în cursurile de apă afectează calitatea acestora, conducând la poluare şi la scăderea valorii biologice a habitatelor acvatice. În mod natural,

apele se auto-purifică printr-un proces complex, implicând reacţii fizice, chimice şi biologice, care reduce poluanţii la niveluri inofensive pentru ecosisteme. Un rol crucial în acest proces îl au reacţiile chimice redox.

2. ECHIVALENȚI REDOX ȘI CATALIZATORI ÎN APELE NATURALE

Apele naturale sunt caracterizate printr-o compoziție chimică variată, care include specii ce pot dona electroni, având astfel proprietăți de reducători, și specii capabile să preia acești electroni, adică oxidanții. Un component esențial al acestor echivalenți oxidativi în apele naturale este oxigenul molecular, un produs secundar vital al procesului de fotosinteză realizat de organisme fotosintetizatoare:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} O_2 + \{CH_2O\} \qquad (1)$$

Deoarece procesul de fotosinteză se află în echilibru cu cel de consum, oxigenul se reduce, ca urmare a adiționării consecutive a 4 electroni, până la apă, în procesul de distrucţie oxidativă a substanţelor organice, eliberând energia solară conservată:

$$\{CH_2O\} + O_2 \xrightarrow{T} CO_2 + H_2O \qquad (2)$$

Procesele redox multielectronice se desfăşoară pe etape, prin transferul la fiecare etapă a câte un electron. Transferul simultan a mai multor electroni, se poate realiza doar în sisteme cataltice cu un grad înalt de sincronizare, la cooperarea a cel puţin doi ioni de metal. Dacă ne referim la procesul de fotosinteză, atunci, în natură, cedarea sau primirea simultană a 4 electroni se realizează doar în anumite sisteme biologice specifice, mai des se întâlnesc procesele de transfer a 1 sau 2 electroni, ca rezultat sunt generate produsele intermediare de reducere ale O_2 [1].

Astfel în rezultatul reducerii mono-electronice a oxigenului până la apă rezultă produşii intermediari: *radicalii superoxid ($HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$), radicalii hidroxil ($^{\bullet}OH$)* şi *molecula stabilă H_2O_2*:

$$O_2 \xrightarrow{+e,H+} HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-} \xrightarrow{+e,H+} H_2O_2 \longrightarrow 2\,{}^{\bullet}OH \xrightarrow{+2e,2H+} 2\,H_2O$$

$$O_2 \xrightarrow{+4e,4H+} 2\,H_2O$$

Fig. 1. *Reducerea oxigenului până la apă [1]*

Deci, în apele naturale, pe lângă oxigen, coexistă și alte specii cu proprietăți oxidante, produsele de reducere ale acestuia. Prin măsurări cantitative, concentraţiile acestor particule au fost evaluate în următoarele intervale: $[^1O_2] = 10^{-14}$-10^{-12} M, $[HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet}] = 10^{-8}$ - 10^{-9} M, $[^{\bullet}OH] = 10^{-17}$-$10^{-15}$ M, $[H_2O_2] = 10^{-6}$-10^{-5} M [2-5].

Speciile chimice capabile să cedeze electroni și să se implice în procesele redox din apele naturale le constituie diferite substanțe organice, cantitatea cărora în apele naturale este estimată la valoarea $\leq 0{,}1$ mg/L.

Echivalenții reducători pot fi grupați în două categorii [1]:

- ***substanţele autohtone,*** produsele metabolismului şi descompunerii hidrobionţilor (*aminoacizi, alcooli, hidraţi de carbon, acizi organici, tioli* etc);

- ***substanţele alohtone,*** substanţe ce pătrund în mediul acvatic natural cu apele de şiroire/pluviale, precipitaţiile atmosferice sau cu apele uzate, sunt reprezentate, în special, de către substanţele străine hidrobionţilor, compuși care nu pot fi antrenați în ciclul metabolic (*pesticide, produse petroliere, detergenți, tioli* etc.).

E de menționat și faptul că procesele redox nu întotdeauna se realizează doar prin parteneriatul dintre oxidant şi reducător. Multe dintre acestea, pentru a avea loc, au nevoie de un intermediar, *catalizatorul*. Dintre metalele de tranziţie prezente în apele naturale, calitatea de catalizator o pot manifesta ionii și compușii a *3 metale: fier, cupru și mangan.* Doar aceste metale ating, în apele naturale, conținuturi de ordinul concentrațiilor catalitice, de exemplu $[Fe]_{tot} = 10^{-6}$-10^{-5} M; $[Cu]_{tot} = 10^{-8}$-10^{-7} M; $[Mn]_{tot} = 10^{-9}$-10^{-8} M [1].

Activarea echivalenților oxidativi din apele naturale

Rezerva totală de echivalenți oxidativi în apele naturale este însumată de concentraţia oxigenului dizolvat, deoarece fluxul de echivalenţi oxidativi şi reducători în biosferera este echilibrat în procesul de fotosinteză şi consum al oxigenului. Oxigenul, fiind o ezervă oxidantă o poate elibera doar în anumite condiții: în prezența catalizatorilor (ionii metalelor de tranziţie cu gradul de oxidare minim, M^{+}), a particulelor excitate electronic (sensibilizatori) și a compușilor cu valență nesaturată (radicali liberi) [1, 2]. Comportamentul dat este determinat de particularităţile structurii electronice a oxigenului, în condiţii obișnuite structura electronică a O_2 este de tip triplet.

Cu particulele excitate S^* oxigenul molecular interacționează generând forme chimic active, așa ca oxigenul singlet ($^1O_2$) și radicalul superoxid ($O_2^{\bullet-}$) [1]:

$$S^* + O_2 \rightarrow S + {}^1O_2 \qquad (3)$$

$$S^* + O_2 \rightarrow S + O_2^{\bullet-} \qquad (4)$$

Oxigenul molecular poate interacționa cu radicali organici, formând specii active chimic de tipul peroxoradicali [1]:

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \qquad (5)$$

În cazul ionilor de metale, O_2 poate reacționa doar cu ionii cu grade de oxidare minime. Această interacțiune generează două tipuri de complecși: cu transferul parțial de sarcină a unui electron și cu transferul parțial de sarcină a doi electroni. În primul caz produsul de interacțiune este *de tip superoxidic* $(MeO_2^{+})_I$, în cel de al doilea *de tip peroxidic* $(MeO_2^{+})_{II}$.

Ca rezultat în procesele de oxidare catalitică oxigenul se reduce cu formarea de H_2O_2, o formă moleculară a echivalenților oxidativi în apele naturale [1, 2]:

$$Me^{+} + O_2 \leftrightarrow (MeO_2^{+})_I \leftrightarrow (MeO_2^{+})_{II} \quad (6)$$

$$(MeO_2^{+})_{II} + DH_2 \rightarrow Me^{+} + D + H_2O_2 \quad (7)$$

Ecuația sumară a procesului de oxidare:

$$O_2 + DH_2 \xrightarrow{M2+/Me+} D + H_2O_2 \quad (8)$$

Spre deosebire de oxigenul molecular, molecula de peroxid de hidrogen, datorită orbitalului de antilegătură vacant, poate accepta electroni (1 sau 2), în asemenea situație H_2O_2 se comportă ca *oxidant* și se reduce cu formarea de radicali $^{\bullet}OH$ [1, 2]:

$$Me^{+} + H_2O_2 \leftrightarrow (MeH_2O_2)^{+} \rightarrow Me^{2+}(OH^{-}) + {}^{\bullet}OH \quad (9)$$

Totodată, având și proprietăți de ligand, H_2O_2 poate interacționa cu metalele și ca *reducător*. Produsul de oxidare care se formează în acest caz este radicalul superoxid, $O_2^{\bullet-}$ [1, 2]:

$$Me^{2+} + H_2O_2 \leftrightarrow (MeH_2O_2)^{2+} \rightarrow Me^{+} + O_2^{\bullet-} + 2H^{+} \quad (10)$$

3. MECANISME TIPICE ALE PROCESE REDOX CU PARTICIPAREA OXIGENULUI ŞI A PEROXIDULUI DE HIDROGEN ÎN SISTEMELE ACVATICE NATURALE

O etapă importantă în procesele catalitice de oxidare ale diferitelor substanțe cu oxigenul molecular și peroxidul de hidrogen este reducerea ionilor metalelor cu valență variabilă, pentru ca aceștia, ulterior, să poată fi antrenați în procesele de activare ale O_2 și H_2O_2. Reducerea formei oxidare a metalului poate fi realizată de donori de electroni cu și fără proprietăți de ligand.

Atunci când reducătorii dețin proprietăți de ligand, interacțiunea cu metalul în forma oxidată se produce cu formarea complecșilor cu transfer parțial de sarcină, care generează forma redusă a ionului de metal fie ca urmare a descompunerii complexului, fie ca rezultat al interacțiunii cu o altă particulă oxidantă cum este, de exemplu, ionul de metal cu gradul de oxidare maximal [1, 2]:

$$Me^{2+} + DH^{-} \rightarrow MeDH^{+} \quad (11)$$

$$MeDH^{+} \rightarrow Me^{+} + D^{\bullet-} + H^{+} \quad (12)$$

$$MeDH^{+} + Me^{2+} \rightarrow 2Me^{+} + D \quad (13)$$

În lipsa proprietăilor de ligand ale donorului de electroni, procesul de reducere va decurge conform următoarei reacții [1, 2]:

$$Me^{2+} + DH_2 \rightarrow Me^{+} + D^{\bullet -} + 2H^{+} \quad (14)$$

În general, cercetările cu referire la mecanismele proceselor redox-catalitice cu participarea ionilor cu valență variabilă, a oxigenului și a peroxidului de hidrogen au demonstrat că acestea pot fi *de tip ciclic, de tip activat* și *radical-înlănțuit*. Investigațiile realizate cu referire la procesele redox din apele naturale au relevat că în sistemele acvatice naturale echivalenții redox și catalizatorii sunt antrenați mai des în procesele de tip activat și radical-înlănțuite [1, 2].

Mecanismul activat

În mecanismul activat speciile cu proprietăți oxidante sunt complecşii metal-oxigenaţi şi metal-peroxidici, totodată, în aceste procese redox nu sunt generați specii active, așa ca radicalii liberi.

Compuşii sulfului, tiolii, sunt cunoscuți ca substanţe cu proprietăţi de reducători şi de liganzi în compoziția apelor naturale. Pentru mai multe substanțe din acest grup (*glutationul, tioureea, cisteina, acidul tioglicolic*) a fost stabilit că în condițiile apelor naturale, aceștia se vor oxida după mecanismul activat [4, 6, 7], cu implicarea următoarelor etape:

- *reducerea formei oxidate a metalului de către tiol:*

$$2Cu^{2+} + 2RSH \rightarrow 2Cu^{+} + GSSG + 2H^{+} \quad (15)$$

- *formarea compușilor complecși cu ionul de metal în forma redusă:*

$$Cu^{+} + RSH \rightarrow [Cu^{+}RSH] \quad (16)$$

$$Cu^{+} + 2RSH \rightarrow [Cu^{+}(RSH)_2] \quad (17)$$

- *formarea complecșilor metal-oxigenați și metal-peroxidici:*

$$[Cu^{+}(RSH)_2] + O_2 \rightarrow [Cu^{+}O_2(RSH)_2] \quad (18)$$

$$[Cu^{+}RSH] + H_2O_2 \rightarrow [Cu^{+}H_2O_2(RSH)] \quad (19)$$

- *oxidarea tiolilor:*

$$[Cu^{+}O_2(RSH)_2] + [Cu^{+}(RSH)_2] + \rightarrow 2Cu^{+} + 2RSSR + 2H_2O \quad (20)$$

$$[Cu^{+}H_2O_2(RSH)] + RSH \rightarrow Cu^{+} + RSSR + 2H_2O \quad (21)$$

Din mecanismul prezentat mai sus se poate deduce că procesul de oxidare al tiolilor cu oxigenul molecular implică participarea cooperantă a doi ioni de metal, iar oxidantul se reduce până la apă fără a forma ca produs intermediar H_2O_2. În procesul cu implicarea peroxidului de hidrogen este antrenat doar un ion de metal și sunt oxidați complecșii care nu pot fi oxidați de către oxigen, cei cu raportul molar 1:1.

Mecanismul radicalic în lanț

Procesele redox în care sunt generați radicali liberi, în special hidroxil, se desfășoară după mecanism de tip radicalic în lanț.

În aceste procese radicalii $^{\bullet}OH$ sunt generați pe 2 căi:

a) dacă substanţa reducătoare are proprietăţi de ligand (*acidul tartric, dihidroxifumaric, ascorbic etc.*), atunci la interacţiunea cu metalul în stare oxidată se va forma un compus cu transfer parţial de sarcină *($MeDH^+$)*, în compoziţia căruia proprietăţile de reducător ale ionilor cu grad de oxidare maxim se intensifică, astfel că aceștia pot realiza reducerea H_2O_2 până la radicalii $^{\bullet}OH$, menținându-și gradul de oxidare maximal [1-3].

b) dacă reducătoriii nu au proprietăţi de ligand (*hidrochinona, acidul glioxilic*), radicalii hidroxil vor fi generați din reacția de oxidare a moleculelor de apă cu particula CuO^+ [1, 5].

Mecanismul radicalic în lanț

a) *pentru reducătorul cu proprietăți de ligand*

iniţiere

$DH_2 \leftrightarrow DH^- + H^+$

$CuOH^+ + DH^- \leftrightarrow CuDH^+ + OH^-$

propagarea lanțului

$CuDH^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + D^{\bullet -} + {}^{\bullet}\mathbf{OH} + H_2O$

$DH^- + {}^{\bullet}\mathbf{OH} \rightarrow D + H_2O$

$CuDH^+ + CuOH^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + D + H_2O$

întreruperea lanţului

$CuO^+ + Cu^+ \xrightarrow{+H^+} 2Cu^{2+} + OH^-$

$CuO_2^+ + Cu^+ \xrightarrow{+2H^+} 2Cu^{2+} + HO_2^-$

b) *pentru reducătorul fără proprietăți de ligand*

iniţiere

$DH_2 \leftrightarrow DH^- + H^+$

$CuOH^+ + DH^- \leftrightarrow Cu^+ + D^{\bullet -} + H_2O$

propagarea lanțului

$Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow CuO^+ + H_2O$

$CuO^+ + H_2O \rightarrow (CuOH)^+ + {}^{\bullet}\mathbf{OH}$

$DH^- + {}^{\bullet}\mathbf{OH} \rightarrow D + H_2O$

$CuO^+ + DH^- \rightarrow Cu^+ + D + OH^-$

întreruperea lanţului

$CuO^+ + Cu^+ \xrightarrow{+H^+} 2Cu^{2+} + OH^-$

$CuO_2^+ + Cu^+ \xrightarrow{+2H^+} 2Cu^{2+} + HO_2^-$

Deci, în cazul reducătorilor fără proprietăţi de ligand, procesul de reducere catalitică a H_2O_2 poate avea loc în mod diferit:

- la concentraţii mici reducătorii nu vor interfera esenţial procesul de iniţiere a radicalilor $^{\bullet}OH$ deoarece particula CuO^+ va oxida mai intens moleculele de apă şi mai puţin se va consuma la oxidarea DH_2;

- la concentraţii mari, reducătorii vor acţiona ca inhibitori, captând particula CuO^+, precursorul radicalilor $^{\bullet}OH$.

Spre deosebire de ionii de cupru, cei de fier participă în reacţiile cu transferul doar a 2 electroni, respectiv atât descompunerea peroxidului de hidrogen, cât şi oxidarea reducătorilor, nu este însoţită de formarea radicalilor liberi [1]:

$$– Fe(II) \cdots Fe(II) – + O_2\,(H_2O_2) \xrightarrow{+H_2O} – Fe(III) – O – Fe(III) – + H_2O_2\,(H_2O) \quad (22)$$

$$– Fe(III) – O – Fe(III) + DH_2 \longrightarrow – Fe(II) \cdots Fe(II) – + D + H_2O \quad (23)$$

Comparând activitatea catalitică a metalelor de tranziţie, s-a constatat că la valorile pH-ului caracteristic apelor naturale, ionii de fier prezintă activitate catalitică mai joasă decât ionii de cupru.

Circuitul H_2O_2 în bazinele acvatice este strâns legat de circuitul radicalilor $^{\bullet}OH$, cele mai reactive particule din ciclul biogeochimic al oxigenului şi cu impact important în procesul de autopurificare. Astfel, în apele naturale, pe lângă procesele de oxidare cu participarea O_2 şi H_2O_2, decurg şi procese de oxidare susţinute de radicalii $^{\bullet}OH$.

Radicalii secundari rezultaţi de la interacţiunea particulelor $^{\bullet}OH$ cu reducătorii, fie menţin, fie distrug lanţurile de oxidare cu radicalii $^{\bullet}OH$. Susţinerea proceselor cu participarea radicalilor $^{\bullet}OH$ se datorează regenerării speciilor reactive [1, 2]:

iniţiere

$$RH + {}^{\bullet}OH \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (24)$$

propagarea lanţului

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO^{\bullet}_2 \quad (25)$$

$$RO^{\bullet}_2 + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet} \quad (26)$$

$$ROOH \longrightarrow {}^{\bullet}OH + RO^{\bullet} \quad (27)$$

întreruperea lanţului

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R – R \quad (28)$$

Cercetările din domeniu au relevat că legităţile obţinute pentru procesele redox cu participarea O_2 şi H_2O_2 pot fi extrapolate şi pentru descrierea proceselor redox cu participarea altor oxidanţi care pot rezulta din procesele chimico-biologice din interiorul sistemului acvatic sau se pot conţine în deversările antropogene [1].

Însumând cele prezentate mai sus rezultă că compoziţia chimică a componentei abiotice a apelor naturale ca sistem de reacţie redox poate fi prezentată astfel:

$$O_{2,aq} – H_2O_2 – \{R_x\} – DH_2 – Me^{n+}/Me^{(n-1)+} – L \quad (29)$$

unde: $O_{2,aq}$ – oxigen molecular; H_2O_2 – peroxid de hidrogen; R_x – radicali liberi; DH_2 – substraturi; $Me^{n+}/Me^{(n-1)+}$ – ioni ai metalelor de tranziţie în stare oxidată şi redusă; L – liganzi.

Oxigenul, peroxidul de hidrogen, ionii şi complecşii metalelor de tranziţie, substanţele reducătoare de natură autohtonă şi alohtonă, radiaţia solară contribuie la desfăşurarea, în apele naturale, a proceselor redox catalitice de autopurificare și la formarea şi menţinerea componenţei chimice adecvate valorii biologice de habitare pentru comunitatea biotică a apelor naturale.

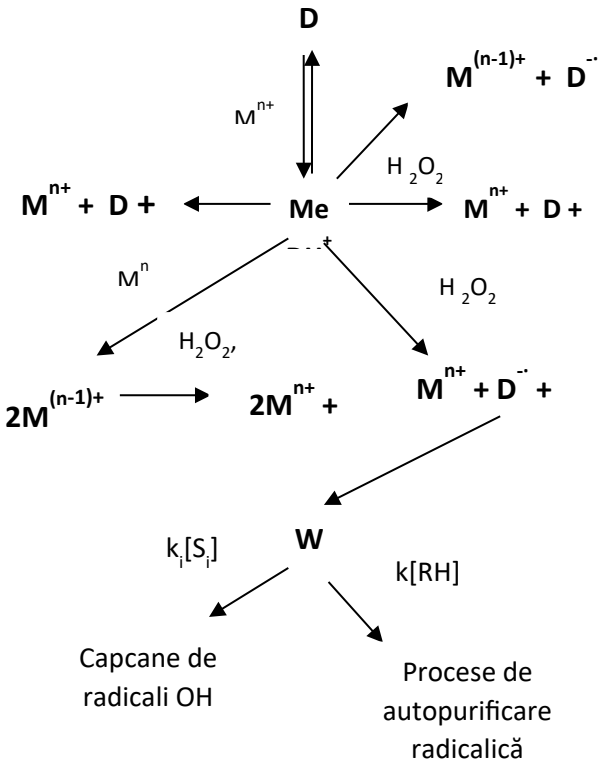


Fig. 2. *Schema proceselor de autopurificare chimică a apelor naturale prin procese redox [1].*

Indicatori de evaluare a proceselor redox a apelor

Legitățile proceselor redox demonstrează că pentru evaluarea acestor procese din apele naturale nu este suficientă doar măsurarea concentraţiei O_2, dar este important de a evalua şi concentraţia produselor de activare ale oxigenului, H_2O_2 şi ˙OH [1, 2]. Aceste concentraţii furnizează date despre capacitatea de autopurificare a apelor naturale prin procese redox.

După tipul de oxidant ce participă în procesele redox din sistemele acvatice naturale, se deosebesc:

- procese redox cu participarea O_2 dizolvat, evoluţia cărora se măsoară cu parametrii Eh şi rH_2;

- procese redox cu participarea H_2O_2, procese cuantificate în baza concentraţiei H_2O_2;

- procese redox cu participarea radicalilor $^{\bullet}OH$, măsurate cu indicatorul capacitatea de inhibiţie, $\Sigma k_i S_i$.

Procese redox cu participarea O_2 dizolvat conduc la formarea și menținerea *stării redox termodinamice* cuantificată de parametrul *Eh*. Pentru apele de suprafaţă, ce conţin O_2 dizolvat, mărimea Eh, de regulă este în limitele +100 – + 500 mV.

Aceleași procese pot fi monitorizate și cu un alt parametru termodinamic, *rH_2-u*l. Acesta este o corecţie a potenţialului redox prin principalul său factor de influenţă pH-ul:

$$rH_2 = \frac{Eh}{0{,}029} + 2\,pH \qquad (30)$$

Echilibrul dintre fluxul de echivalenți reducători peroxidazici și peroxidul de hidrogen formează *starea redox cinetică*. Astfel, starea cinetică oxidantă a apelor naturale se stabilește atunci când în ape prevalează cantitativ peroxidul de hidrogen, principalul purtător molecular de echivalenţi de oxidare a oxigenului în apele naturale, iar starea cinetică reducătoare - când domină fluxul substanţelor, care uşor pot fi oxidate cu H_2O_2.

Astfel, pentru un regim normal al oxigenului, în funcţie de concentraţia în apă a H_2O_2, a reducătorilor peroxidazici şi a substanţelor cu proprietăţi oxidante puternice, în mediul natural acvatic se pot stabili stările redox dinamice [1, 2]:

- *oxidantă,* este prezent H_2O_2**,** în concentraţii de circa *100 μg/L*;

- *cvasi-reducătoare (Red_{ef})*, lipseşte H_2O_2, dar sunt prezente substanţe cu proprietăţi reducătoare pronunţate care sunt „titrate" cu H_2O_2 (fenoli, dienoli, tioli etc.);

- *superoxidantă* (Ox_{ef}) – sunt detectate produse şi semiproduse ale ciclurilor tehnologice (Cr(VI), $KMnO_4$, Cl_2 etc.).

Cantitatea de substanţe organice, care la interacţiunea cu radicalii $^{\bullet}OH$ formează radicali cu reactivitate mică se evaluează cu parametrul *capacitatea de inhibiţie* ($\Sigma ki[Si]$, *constanta efectivă de ordinul pseudo-unu* de întrerupere a lanţului proceselor de oxidare prin radicali din apele naturale

Folosind criteriul *capacitatea de inhibiţie a apelor privind procesul de autoepurare cu radicali*, apele se împart în trei tipuri [1, 2]:

– *ape pure,* $\Sigma k_i[S_i] < 3 \cdot 10^4\ s^{-1}$;

– *ape moderat poluate,* $\Sigma k_i[S_i] = 3 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5\ s^{-1}$;

– *ape poluate*, $\Sigma k_i[S_i] > 3 \cdot 10^5\ s^{-1}$.

CONCLUZIE

În apele naturale, pe lângă sistemul redox global (procesul de fotosinteză şi respiraţie), funcţionează şi un subsistem redox cvasistaţionar, format de peroxidul de hidrogen şi substanţele cu proprietăţi reducătoare oxidate de către acesta (echivalenţi reducători peroxidazici).

Multitudinea de date practice obţinute până în prezent confirmă că din punct de vedere chimic apa naturală este un sistem de oxido-reducere catalitic de tip deschis, iar în modelul-redox al apelor naturale principalii echivalenţi oxidativi sunt peroxidul de hidrogen şi radicalii hidroxil. De aici şi rezultă rolul important al acestor componenţi în stabilirea compoziţiei chimice şi a caracterului redox a apelor naturale.

Abordarea cinetică pentru descrierea compoziţiei şi a proprietăţilor apelor naturale urmăreşte identificarea substanţelor care influenţează procesele din interiorul bazinelor acvatice. Dacă din totalitatea de oxidanţi prezenţi în apele naturale, au fost identificaţi acei care influenţează determinant procesele în sistemele acvatice, peroxidul de hidrogen şi radicalii hidroxil, atunci pentru reducători lista rămâne deschisă, deoarece acest grup de substanţe are o prezenţă mult mai diferită, ca clasă chimică şi proprietăţi, în sistemele acvatice.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. DUCA, Gh.; SKURLATOV, Yu.; SYCHEV, A. *Redox Catalysis and Ecological Chemistry*. Chisinau: CEP USM, 2002, 316 p, ISBN 978-9975-70-170-1

2. ДУКА, Г.Г. Механизмы экохимических процессов в водной среде: автореф. диссерт. на соискание учёной степени д-ра хим. наук. Одесса, 1988, 46 с.

3. РОМАНЧУК, Л.С. Окислительно-восстановительный катализ и фотолиз некоторых оксо- и оксикислот: автореф. диссерт. на соискание учёной степени канд. хим. наук. Кишинёв, 1990, 25 с.

4. DUCA, Gh.; GLADCHI, V.; ROMANCIUC, L. *Procese de poluare şi autoepurare a apelor naturale.* Chişinău: CE USM, 2002, 106-111

5. BUNDUCHI, E. *Transformările redox-catalitice* ale hidrochinonei şi ale acidului glioxalic în mediul acvatic: autoref. tz. doct. Chișinău, 2010, 32 p.

6. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. *Participarea substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p. ISBN 978-9975-159-45

7. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA Gh. *Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice*. Chișinău: CEP USM, 2022. 194 p. ISBN 978-9975-159-85-2

PARTEA II

ASPECTE APLICATIVE A PROCESELOR REDOX

În acestă parte a monografiei, se vor explora aspecte aplicative ale proceselor redox și tehnologice în contextul sistemelor naturale și tehnologice, evidențiind importanța lor în domenii precum tehnologie alimentară, analiza fizico-chimică și protecția mediului ambiant.

În ansamblu, înțelegerea și aplicarea adecvată a proceselor redox sunt esențiale pentru a îmbunătăți diverse aspecte ale vieții noastre cotidiene și pentru a contribui la dezvoltarea durabilă a societății moderne.

APPLICABLE ASPECTS OF REDOX PROCESSES

In this part of the monograph, applicative aspects of redox and technological processes in the context of natural and technological systems will be explored, highlighting their importance in areas such as food technology, physico-chemical analysis and environmental protection.

Overall, the proper understanding and application of redox processes are essential to improve various aspects of our daily lives and to contribute to the sustainable development of modern society.

CZU: 544.4:556.532:442.943:556
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_13

13. MONITORIZAREA PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A SISTEMELOR ACVATICE ÎN BAZA INDICATORILOR CINETICI

Elena BUNDUCHI, Gheorghe DUCA, Viorica GLADCHI
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În lucrarea de față sunt aduse date privind conținutul și dinamica temporală a peroxidului de hidrogen [H_2O_2], a reducătorilor peroxidazici [Red], a stării redox cinetice (ox./inst./red.) și a constantei efective de întrerupere a lanțului radicalic în procesele de oxidare cu participarea radicalilor $^{\bullet}OH$, pentru unele ape naturale. Perioada de monitorizare a cuprins anii 2020-2022. Supravegherea a scos în evidenţă prezența unor cantităţi scăzute de H_2O_2 (< 10 μg/L), dar mai des lipsa acestui oxidant în toate apele investigate, fapt ce arată că din totalul de substanţe reducătoare prezente în ape prevalează constant substanţele care sunt oxidate preferenţial de către H_2O_2. Obiectele acvatice se confruntă constant cu deficit de peroxid de hidrogen. Ca rezultat starea redox cinetică a apelor a fost frecvent fie instabilă, fie reducătoare. Se menționează că apele monitorizate au fost poluate cu captori de radicali $^{\bullet}OH$. Gradul de poluare variază de la poluată ușor ($\approx 2.0 \cdot 10^5$ s^{-1}) până la poluată înalt ($> 10.0 \cdot 10^5$ s^{-1}). Râul Ichel și lacul Dănceni sunt obiectele acavatce în care procesele de autopurificare radicalică sunt încetinite. Datele nu relevă că apele afluenților măresc poluarea apelor nistrene.

Cuvinte-cheie: autopurificare, fluviul Nistru, r. Răut, r. Ichel, lac. Ghidighici, lac. Dănceni, stare redox, capacitate de inhibiție

MONITORING OF CHEMICAL SELF-PURIFICATION PROCESSES IN WATER SYSTEMS BASED ON KINETIC INDICATORS

Summary. *In the present paper, data are presented on the content and temporal dynamics of hydrogen peroxide [H_2O_2], peroxidase reducers [Red], kinetic redox state (ox./inst./red.) and the effective radical chain termination constant in oxidation processes with the participation of •OH radicals, for some natural waters. The monitoring period covered the years 2020-2022. The monitoring highlighted the presence of low amounts of H_2O_2 (< 10 g/L), but more often the absence of this oxidant in all the investigated waters, which shows that out of the total reducing substances present in the waters, the substances that are preferentially oxidized by to H_2O_2. Aquatic objects constantly face a shortage of hydrogen peroxide. As a result the redox kinetic state of the waters was frequently either unstable or reducing. It is mentioned that the monitored waters were polluted with •OH radical scavengers. The degree of pollution varies from slightly polluted ($\approx 2.0 \cdot 10^5$ s^{-1}) to highly polluted ($> 10.0 \cdot 10^5$ s^{-}*

[1]). The Ichel river and the Danceni lake are the aquatic objects in which the processes of radical self-purification are slowed down. The data do not reveal that the waters of the tributaries increase the pollution of the Dniester waters.

***Keywords**: self-purification, Dniester river, Raut river, Ichel river, lake Ghidighici, lake Danceni,, redox state, inhibition capacity*

1. INTRODUCERE

Concentraţiile produselor de activare ale oxigenului (peroxidul de hidrogen și radicalii hidroxil), sunt considerate instrumente foarte eficace de evaluare a potenţialului chimico-biologic de autopurificare a apelor naturale și de predicție a deprecierii calității sistemului acvatic natural ca mediu de viață pentru hidrbionți [1, 2]. Participând, atât în procesele biotice (schimbul de echivalenţi redox între celulă și mediul acvatic exterior), cât și în cele abiotice din mediul acvatic natural, produsele de activare ale oxigenului dețin un rol important în procesul de dezvoltare timpurie a hidrobionților, în realizarea proceselor de autopurificare și în formarea compoziției chimice adecvate valorii biologice de habitare [2].

Pentru evaluarea proceselor de poluare şi autopurificare a apelor în baza conţinutului şi a dinamicii produselor intermediare din ciclul biogeochimic al oxigenului (H_2O_2, $^{\bullet}OH$) sunt utilizați parametrii cinetici starea redox și capacitatea de inhibiție.

Avantajul acestor parametri este că, pe lângă poluare, ei semnalează şi despre dezvoltarea unor condiţii nefavorabile pentru comunitatea acvatică, aşa ca: deficitul de peroxid de hidrogen, dezvoltarea algelor albastru-verzui, lipsa formelor biologic accesibile de cupru, intensificarea proceselor radicalice, perturbarea ciclului biogeochimic al manganului.

Datele expuse în lucrare completează măsurările multianuale pentru apele fluviului Nistru, a afluenților săi, Răut și Ichel și a lacurilor din bazinul fluviului, Ghidighici și Dănceni. Ultimele date de acest fel au fost obținute în perioada anilor 2015-2019 [1]. Sinteza rezultatelor supravegherii capacităţii de autopurificare a apelor naturale prin procese chimice redox mediate de H_2O_2 şi radicalii $^{\bullet}OH$, pentru această perioadă, a relevat următoarele.

Atât valorile individuale, cât şi mediile anuale ale conţinutului de peroxid de hidrogen indică la cantităţi scăzute (cca 10 μg/L) sau lipsa acestuia în toate apele investigate, fapt ce arată că din totalul de substanţe reducătoare prezente în ape prevalează constant substanţele care sunt oxidate preferenţial de către H_2O_2. Astfel că concentraţiile de H_2O_2 stabilite constituie cantităţi insuficiente pentru desfăşurarea efectivă a proceselor de autopurificare redox. Totodată s-a constatat că poluarea apelor nistrene cu substanţe ce întrerup lanţul de autopurificare cu radicalii $^{\bullet}OH$ este mai mic în comparaţie cu celelalte obiecte acvatice.

Cele mai mari grade de poluare cu substanţe cu proprietăţi de captori de radicali ˙OH au fost identificate pentru apele râului Ichel şi ale lacului Dănceni.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Dinamica indicatorilor cinetici – anul 2020

Este de menționat că în luna iunie 2020 exista pericolul de ieșire din albie a apelor fluviului.

Măsurările privind concentraţia de H_2O_2 (Tab. 1) au constatat că cantitatea oxidantului era practic la acelaşi nivel cu cel al reducătorilor, adică era situația când niciunul dintre fluxurile de substanțe, fie de oxidant, fie de reducători nu prevalau cantitativ (0.0 / 0.0). Situaţia dată poate fi explicată de faptul că, în perioada măsurărilor, fluviul înregistra un nivel ridicat al apelor, acestea au umplut albiile afluenţilor la gura de vărsare, substituindu-le pe cele ale afluenților. Astfel că în punctele de captare ale afluenților apele aveau, practic, compoziţii similare cu cele ale apelor nistrene.

Tabelul 1

Conţinutul de H_2O_2 (μg/L) şi al reducătorilor peroxidazici (μg/L) (2020)

Punct de captare	*Perioada captării*					
	29.06.2020		25.09.2020		06.11.2020	
	[H_2O_2] / [Red]	*starea redox*	*[H_2O_2] / [Red]*	*starea redox*	*[H_2O_2] / [Red]*	*starea redox*
fl. Nistru (avalRăut, baraj Dubăsari)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.5	red.
r. Răut (gura de vărsare)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 1.2	red.	0.0 / 0.9	red.
fl. Nistru (amonte or. Criuleni)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 1.1	red.
r. Ichel (gura de vărsare)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 3.5	red.	0.0 / 1.9	red.
fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.4	red.
lac. Ghidighici	0.0 / 0.3	red.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 1.1	red.
lac. Dănceni	0.0 / 2.0	red.	0.0 / 2.5	red.	0.0 / 1.7	red.

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

Dominanţa fluxului de substanţe peroxidazice peste cel al fluxului de H_2O_2 a fost constatată în apele lacurilor. Conţinutul reducătorilor în apele lac. Ghidighici era de 0.3 μg/L, iar în cele ale lac. Dănceni cu cca un ordin mai mare – 2.0 μg/L. Lipsa H_2O_2 în apele nistrene și

ale afluenților și ca rezultat prevalarea fluxului de reducători în apele lacurilor demonstrau despre stabilirea compoziției chimice nefavorabile pentru hidrobionți.

În debutul calendaristic al anotimpului de toamnă (luna septembrie), situația este similară celei atestate vara, și anume, egalitatea fluxurilor de oxidant și de reducători și starea redox cinetică instabilă a apelor fluviului (Tab. 1). În apele afluenților a fost consemnată creșterea fluxului de reducători peroxidazici peste cel al H_2O_2, aceștia constituind 1.2 μg/L pentru Răut și, respectiv de 3.5 μg/L pentru Ichel. În apele lac. Dănceni cantitatea de reducători peroxidazici este ușor mai mare decât cea din luna iunie și constituie 2.5 μg/L. Spre sfârșitul calendaristic al toamnei, în luna noiembrie, în toate obiectele acvatice se instalează prevalența fluxurilor de reducători, la oxidarea cărora se consumă H_2O_2. Astfel că starea redox cinetică a apelor capătă caracter reducător.

Situația cu pătrunderea apelor nistrene în albiile râurilor, ca urmare a creșterii nivelului fluviului, a condus la aceea că conţinutul captorilor de radicali $^{\bullet}OH$, atât în apele nistrene, cât şi în cele ale afluenţilor, în perioada de vară, a fost practic de acelaşi ordin (Tab. 2).

Tabelul 2

Dinamica indicatorului capacitatea de înhibiţie (2020)

Punct de captare	*Perioada captării*					
	29.06.2020		25.09.2020		06.11.2020	
	$\Sigma k_i S \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	*grad de poluare*	*$\Sigma k_i S \cdot 10^{-5}$, s^{-1}*	*grad de poluare*	*$\Sigma k_i S \cdot 10^{-5}$, s^{-1}*	*grad de poluare*
fl. Nistru (aval Răut, baraj Dubăsari)	2.2	poluată uşor	0.6	poluată uşor	0.5	poluată uşor
r. Răut (gura de vărsare)	2.0	poluată uşor	3.3	poluată uşor	3.9	poluată uşor
fl. Nistru (amonte or.Criuleni)	1.8	poluată uşor	0.8	poluată uşor	0.5	poluată uşor
r. Ichel (gura de vărsare)	2.0	poluată uşor	7.3	poluată	3.0	poluată uşor
fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă)	2.7	poluată uşor	0.8	poluată uşor	5.0	poluată
lacul Ghidighici	27.5	extrem de poluată	2.5	poluată uşor	2.5	poluată uşor
lacul Dănceni	8.3	poluată	4.8	poluată	3.9	poluată uşor

Valorile indicatorului de monitorizare pentru apele fluviului au fost cuprinse în limitele $(1.8\text{-}2.7)\cdot 10^5$ s^{-1}, iar valoarea parametrului pentru apele afluenţilor a fost egală cu $2.0\cdot 10^5$ s^{-1}. O situaţie diferită privind gradul de poluare cu substanţe cu proprietăţi de captori de radicali $^{\bullet}OH$ a fost înregistrată pentru apele lac. Ghidighici. Valoarea capacităţii de inhibiţie

stabilită pentru acest obiect acvatic era de cca 4 ori mai mare ($27.5 \cdot 10^5$ s^{-1}) comparativ cu valoarea înregistrată pentru apele lac. Dănceni ($8.3 \cdot 10^5$ s^{-1}) şi practic cu un ordin depăşea valorile pentru restul apelor.

După datele pentru acest indicator, se poate deduce că toamna gradul de poluare a tututor apelor cu captori de radicali $^{\bullet}OH$ era practic la acelaşi nivel ca şi vara, cu excepţia lac. Ghidighici, unde poluarea cu substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare radicalică a descrescut aproape cu un ordin.

Dinamica indicatorilor cinetici – anul 2021

Urmărind datele pentru fluxul de H_2O_2 și cel al reducătorlor peroxidazici în apele fluviului Nistru se constată că stare redox cinetică instabilă a apelor (situaţia când în ape nu este atestată prevalența nici a H_2O_2, nici a reducătorilor peroxidazici) a durat pe perioada de primăvară-vară. După care, în sezonul de toamnă, creșterea fluxului de reducători a condus la instaurarea stării redox cinetică reducătoare (Tab. 3). Aceeaşi tendinţă privind fluxul de H_2O_2 și de Red și starea redox a fost atestată şi pentru apele lac. Ghidighici. Măsurările demonstrează că în apele afluenților și ale lac. Dănceni fluxul de reducători peroxidazici prevala asupra fluxului de oxidant pe întreaga perioadă a măsurărilor, respectiv starea redox cinetică a apelor s-a menținut reducătoare pe perioada supravegherii.

Tabelul 3

Conţinutul de H_2O_2 (µg/L) şi al reducătorilor peroxidazici (µg/L) (2021)

Punct de captare	*Perioada captării*					
	31.03.2021		29.06.2021		20.10.2021	
	[H_2O_2] / [Red]	*starea redox*	*[H_2O_2] / [Red]*	*starea redox*	*[H_2O_2] / [Red]*	*starea redox*
fl. Nistru (aval Răut, baraj Dubăsari)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.0	inst.
r. Răut (gura de vărsare)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 3.1	red.	0.0 / 1.6	red.
fl. Nistru (amonte or. Criuleni)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.0	inst.	0,0 / 0.9	red.
r. Ichel (gura de vărsare)	0.0 / 2.7	red.	0.0 / 2.9	red.	0.0 / 2.0	red.
fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă)	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.5	red.
lacul Ghidighici	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.0	inst.	0.0 / 0.6	red.
lacul Dănceni	0.0 / 2.4	red.	0.0 / 1.8	red.	0.0 / 1.2	red.

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

Datele obținute mai demonstrează că în apele monitorizate, chiar și în perioada cu actvitate fotosintetică înaltă, așa cum este sezonul de vară, fluxul de substanțe cu proprietăți reducătoare a depășit fluxul de peroxid de hidrogen. Astfel că nu au fost identificate valori înalte ale oxidantului în această perioadă, chiar mai mult, s-a constatat lipsa acestuia.

Rezultale supravegherii mai arată că procesele de autopurificare cu radicali în apele nistrene au decurs, aproximativ, cu aceeaşi intensitate pe întreg tronsonul monitorizat. Atât în sezonul de primăvară, cât și în cel de toamnă, gradul de poluare al apelor fluviului cu captori de radicali ˙OH se menține la nivelul de poluare uşoară și moderată (Tab. 4).

Tabelul 4

Dinamica indicatorului capacitatea de înhibiţie (2021). Grad de poluare – (GP)

Punct de captare	*Perioada captării*					
	31.03.2021		29.06.2021		20.10.2021	
	$\Sigma k_i S_i \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	*GP*	$\Sigma k_i S_i \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	*GP*	$\Sigma k_i S_i \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	*GP*
fl. Nistru (aval Răut, baraj Dubăsari)	1.3	poluată uşor	5.4	poluată	1.5	poluată uşor
r. Răut (gura de vărsare)	4.1	poluată moderat	7.8	poluată	5.3	poluată
fl. Nistru (amonte or. Criuleni)	1.8	poluată uşor	3.8	poluată moderat	3.6	poluată moderat
r. Ichel (gura de vărsare)	4.2	poluată moderat	12.5	poluată înalt	6.7	poluată
fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă)	2.0	poluată uşor	3.6	poluată moderat	3.6	poluată moderat
lacul Ghidighici	1.7	poluată uşor	5.9	poluată	3.5	poluată moderat
lacul Dănceni	3.9	poluată moderat	7.9	poluată	9.8	poluată

În sezoanele de primăvară și toamnă, a fost înregistrată aceeași situaţie privind gradul de poluare cu substanţe ce întrerup lanțul de autopurificare și pentru apele lac. Ghidighici. Poluarea înaltă cu componenţi cu proprietăţi de captori de radicali ˙OH $(3.6\text{-}12.5)\cdot 10^5$ s^{-1} a fost caracteristică tuturor apelor în anotimpul de vară, iar pentru afluenți și lac. Dănceni și în cel de toamnă. Comparând datele din amonte şi aval de gura de vărsare, nu se remarcă impactul apelor afluenților asupra fluxului de captori de radicali ˙OH în apele nistrene.

Confruntând limitele de valori ale indicatorului $\Sigma k_i S_i$ pentru apele r. Răut $(4.1\text{-}7.8)\cdot 10^5$ s^{-1} și r. Ichel $(4.2\text{-}12.5)\cdot 10^5$ s^{-1}, se poate deduce că urmare a prezenței unei cantități mai înalte

de captori de radicali ˙OH procese radicalice sunt mai încetenite în r. Ichel. Supravegherea lacurilor a scos în evidenţă poluarea mai înaltă a apelor lac. Dănceni comparativ cu cele ale lac. Ghidighici. Astfel, cantitatea de substanţe ce întrerup lanţul de autopurificare în apele lac. Dănceni $(3.9\text{-}9.8)\cdot10^5$ s^{-1} este de aproape de 2 ori mai mare decât în lac. Ghidighici $(1.7\text{-}5.9)\cdot10^5$ s^{-1}.

Dinamica indicatorilor cinetici – anul 2022

Rezultatele măsurărilor privind conţinutul de H_2O_2 și al reducătorilor peroxidazici denotă despre manifestarea aceloraşi legități pentru fluxurile de oxidant și reducători pentru sezonul de primăvară, ca și cele din sezonul de primăvară 2021. Și anume, egalitatea ca mărime a fluxurilor partenerilor procesului redox (0.0 / 0.0). În perioada de vară reducătorii câștigă întâietatea față de H_2O_2, astfel că în toate apele investigate se atestă prevalența reducătorilor peroxidazici, dar aceste cantități nu sunt mari și constituie 0.8-2.0 µg/L (Tab. 5).

Tabelul 5

Conţinutul de H_2O_2 (µg/L) şi al reducătorilor peroxidazici (µg/L) (2022)

Punct de captare	*Perioada captării*							
	17.03.2022		09.06.2022		21.09.2022		30.11.2022	
	$[H_2O_2]$ / [Red]	*starea redox*	*$[H_2O_2]$/ [Red]*	*starea redox*	*$[H_2O_2]$/ [Red]*	*stare a redox*	*$[H_2O_2]$/ [Red]*	*starea redox*
fl. Nistru (aval Răut, baraj Dubăsari)	0.0 /0.0	inst.	0.0 /0.94	red.	0.0/0.0	inst.	0.2/0.0	ox.
r. Răut (gura de vărsare)	0.0 /0.0	inst.	0.0 /0.96	red.	61.7/0.0	ox.	2.7/0.0	ox.
fl. Nistru (amonte or. Criuleni)	0.0 /0.0	inst.	0.0 /1.15	red.	0.0 /0.0	inst.	3.2/0.0	ox.
r. Ichel (gura de vărsare)	0.0 /0.0	inst.	0.0 /2.0	red.	0.0 /0.0	inst.	1.3 /0.0	ox.
fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă)	0.0 /0.0	inst.	0.0 /0.81	red.	0.0 /0.0	inst.	-	-
lacul Ghidighici	0.0 /0.0	inst.	0.0 /0.98	red.	24.4/0.0	ox.	6.9 /0.0	ox.

lacul Dănceni	0.0 /0.0	inst.	0.0 /1.8	red.	0.0 / 0.1	red.	9.4 /0.0	ox.

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

În debutul toamnei (luna septembrie), în apele nistrene și în cele ale r. Ichel conținutul de reducători (0.0) practic este egal cu cel al oxidantului (0.0). În apele r. lac. Ghidighici și cele ale r. Râut se înregsitrează cantități relativ mari (24.4 µg/L) și destul de înalte de oxidant (61.7 µg/L). Valori de asemenea ordin au fost obținute extrem de rar pe parcursul monitorizării de cca 10 ani a acestor ape naturale [1].

Situația cu privire conținutul de oxidant se îmbunătățește spre sfârșitul de toamnă calendaristică (luna noiembrie). În apele tuturor obiectelor acvatice este prezent H_2O_2. Concentrațiile cele mai înalte ale oxidantului au fost stabilite în apele afluenților (1.3-2.7 µg/L) și ale lacurilor (6.9-9.4 µg/L). În apele fluviului conținutul de H_2O_2 a fost în limitele 0.2-3.2 µg/L.

Primăvara devreme valorile indicatorului capacitatea de inhibiţie caracterizează apele nistrene (1.2-1.5)·10^5 s^{-1} ca fiind poluate uşor cu captorii de particule $^{\bullet}OH$ şi arată la o poluare mai mare a apelor afluenţilor (4.1-4.4)·10^5 s^{-1} şi a lacurilor (4.5-4.9)·10^5 s^{-1}. Conţinutul inhibitorilor proceselor cu participarea radicalilor $^{\bullet}OH$ este, în medie, de cca 3 ori mai mic în apele nistrene comparativ cu restul apelor investigate (Tab. 6).

Tabelul 6

Dinamica indicatorului capacitatea de înhibiţie (2022).

Punct de captare	*Perioada captării*							
	17.03.2022		*09.06.2022*		*21.09.2022*		*30.11.2022*	
	$\Sigma k_i S_i \cdot 10^{-5}$, 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*	$\Sigma k_i S_i \cdot 10^{-5}$, s^{-1}	*grad de poluare*
fl. Nistru (aval Răut, baraj Dubăsari)	1.2	poluată uşor	0.8	poluată uşor	3.2	poluată moderat	1.5	poluată uşor
r. Răut (gura de vărsare)	4.4	poluată moderat	11.4	poluată înalt	6.7	poluată	5.9	poluată
fl. Nistru (amonte or. Criuleni)	1.5	poluată uşor	0.5	poluată uşor	2.0	poluată uşor	2.0	poluată uşor
r. Ichel (gura de vărsare)	4.1	poluată moderat	7.9	poluată	15.9	poluată înalt	7.4	poluată
fl. Nistru (or. Vadul lui Vodă)	1.5	poluată uşor	0.4	poluată uşor	2.0	poluată uşor	-	-
lacul Ghidighici	4.5	poluată moderat	2.5	poluată uşor	4.8	poluată moderat	3.4	poluată moderat

Lacul Dănceni	4.9	poluată moderat	5.7	poluată	7.4	poluată	10.4	poluată înalt

În anotimpul de vară (luna iunie) poluarea apelor nistrene cu captori de radicali ˙OH (0.4-0.8)·10^5 s^{-1} este de la 1.5 până la 3.0 mai mică decât în sezonul de primăvară. Dacă în apele fluviului gradul de poluare cu substanțe ce întrerup procesul de autopurificare radicalică a descrescut, practic cu un ordin, atunci pentru celelalte obiecte acvatice, exceptând apele lac. Ghidighici, acesta este în creștere. Cea mai mare majorare a fost constatată în apele r. Răut, de cca 2.5 ori, 4.4·10^5 s^{-1} în luna martie, față de 11.4·10^5 s^{-1} în luna iunie.

Pe parcursul sezonului de toamnă, comparând datele obținute în luna septembrie și pe cele din luna noiembrie, nu se atestă variații semnificative ale parametrului de monitorizare. Odată cu avansarea sezonului vedem o îmbunătățire a procesului de autopurificare prin radicali, capacitatea de inhbiție a apelor naturale este în descreștere. Deși apele afluenților au fost mai poluate cu captori de radicali ˙OH, această poluare nu s-a reflectat asupra apelor fluviului.

CONCLUZII

Monitorizarea a relevat următoarele: în apele investigate a existat un consum înalt de echivalenţi oxidativi (H_2O_2, ˙OH) ce susţin capacitatea de autopurificare prin procese redox; lipsa frecventă sau la limita de 0.0 µg/L a peroxidului de hidrogen sugerează că sistemele acvatice naturale constant sunt supuse unui aflux de substanţe reducătoare care se oxidează preferențial cu H_2O_2, în detrimentul oxidării cu oxigenul molecular; apele afluenţilor şi ale lacului Dănceni au o poluare mai mare cu substanţe cu proprietăţi de captori de radicali ˙OH, comparativ cu apele nistrene și cele ale lacului Ghidighici; apele afluenților nu influențează poluarea apelor fluviului Nistru cu substanțe peroxidazie și captori de radicali ˙OH; cele mai vulnerabile la poluarea antropogenă sunt obiectele acvatice mici.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BUNDUCHI, E.; GLADCHI, V. Evaluarea, în baza produselor de activare ale oxigenului, a poluării şi a autopurificării prin procese redox a unor ape naturale. În: Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii), 2020, 1(131), pp. 48-52

2. BUNDUCHI, E.; DUCA, Gh.; GLADCHI, V. New Kinetic Parameters for Natural Water Quality Assessment. În: ”Handbook of Water Sciences and Society”. Red. Duca Gh., Vaseashta A. Ed.: IGI Global, SUA, 2022, pp. 257-270

3. BUNDUCHI, E.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. Stabilirea calității unor ape naturale în baza formelor active ale oxigenului. În: Mat. conf. naţ. cu particip. internaţ. "Integrare prin cercetare şi inovare. Ştiinţe ale naturii și exacte", 10-11 noiembrie 2022, Chișinău. Chişinău: CEP USM, 2022, pp.165-168

CZU: 574.5:544.52:547.367
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_14

14. MODELAREA PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE A APELOR ÎN PREZENȚA COMPUȘILOR TIOLICI

Angela LIS, Gheorghe DUCA, Viorica GLADCHI, Elena BUNDUCHI, Vladislav BLONSCHI,

Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Substanțele tiolice prezente în sistemele acvatice naturale se împart în două categorii: substanțe autohtone precum cisteina (Cys) și glutationul (GSH) și substanțe alohtone precum tioureea (TU) și acidul tioglicolic (ATG). În lucrarea dată sunt prezentate rezultatele studiului influenței Cys, GSH, TU și ATG asupra proceselor de transformare fotochimică în diverse sisteme model cu scopul estimării rolului lor în procesele de autopurificare chimică a sistemelor acvatice. Rezultatele obținute denotă faptul că Cys, GSH și TU se supun fotolizei directe, iar ATG - nu. După valorile randamentelor cuantice, s-a stabilit că probabilitatea desfășurării fotolizei directe a Cys și GSH este minimă, deoarece acestea sunt mult subunitare, la iradierea cu SS, Filtrul AM1.5 D, care simulează radiațiile solare. Ca rezultat s-a demonstrat că TU, Cys, GSH și ATG, în condițiile sistemelor acvatice naturale se vor supune predominant fotolizei induse cu H_2O_2. După parametrul timpul de înjumătățire al tiolilor, persistența acestora în apă va crește în șirul TU-Cys-GSH-ATG, cel mai ușor fotodegradabil fiind TU, iar cel mai persistent – ATG. Rezultatele practice confirmă faptul că tiolii studiați interacționează cu ionii de Cu(II) și Fe(III) și formează complecși, care sunt mult mai reactivi la interacțiune cu radicalii OH în comparație cu tiolii esențiali. Ca rezultat a cercetărilor s-a demonstrat că substanțele tiolice, după comportamentul său în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice, se împart în două grupe: TU și GSH, care sunt acceptori efectivi de radicali OH, respectiv, conduc la diminuarea intensității proceselor de autopurificare chimică ale sistemelor acvatice și Cys și ATG, care participă la regenerarea radicalilor OH, respectiv intensifică procesele de autopurificare chimică ale sistemelor acvatice.

Cuvinte-cheie: autopurificare, tioli, cisteină, glutation, tiouree, acid tioglicolic, fotoliză, PNDMA.

MODELING OF WATER SELF-PURIFICATION PROCESSES IN THE PRESENCE OF THIOLIC COMPOUNDS

Summary. *Thiol substances present in natural aquatic systems fall into two categories: native substances such as cysteine (Cys) and glutathione (GSH) and non-native substances such as thiourea (TU) and thioglycolic acid (ATG). In this paper, the results of the study of the influence of Cys, GSH, TU and ATG on the photochemical transformation processes in various model systems are presented with the aim of*

estimating their role in the chemical self-purification processes of aquatic systems. The obtained results show that Cys, GSH and TU undergo direct photolysis, and ATG - does not. According to the quantum yield values, it was determined that the probability of direct photolysis of Cys and GSH is minimal, since they are many subunits, upon irradiation with SS, Filter AM1.5 D, which simulates solar radiation. As a result it was demonstrated that TU, Cys, GSH and ATG, under the conditions of natural aquatic systems will predominantly undergo H_2O_2-induced photolysis. According to the half-life parameter of thiols, their persistence in water will increase in the TU-Cys-GSH-ATG series, the most easily photodegradable being TU, and the most persistent – ATG. Practical results confirm that the studied thiols interact with Cu(II) and Fe(III) ions and form complexes, which are much more reactive when interacting with OH radicals compared to essential thiols. As a result of the research, it was demonstrated that thiol substances, according to their behavior in the self-purification processes of aquatic systems, are divided into two groups: TU and GSH, which are effective acceptors of OH radicals, respectively, lead to a decrease in the intensity of the chemical self-purification processes of of aquatic systems and Cys and ATG, which participate in the regeneration of OH radicals, respectively intensify the chemical self-purification processes of aquatic systems.

***Keywords**: self-purification, thiols, cysteine, glutathione, thiourea, thioglycolic acid, photolysis, PNDMA.*

1. INTRODUCERE

În compoziția chimică a apelor naturale intră un număr mare de substanțe de origine naturală și antropogenă, deoarece aceasta reprezintă un sistem deschis ce se află în permanentă interacțiune cu mediul ambiant. Substanțele de origine naturală în mare parte sunt biodegradabile și mai puțin afectează calitatea acestora. Iar cele de origine antropogenă, care pătrund în bazinele acvatice cu apele de șiroire, reziduale, meteorice etc., cele mai multe sunt nebiodagradabile și toxice pentru hidrobionți, astfel conduc la dezechilibrul ecosistemelor acvatice. Totodată, compoziția chimică și calitatea apelor naturale este influențată de prezența componenților oxidativi, reducători, catalizatori, lumina solară etc.

Creșterea gradului de civilizație și dezvoltarea impetuoasă a industriei a condus la sporirea gradului de poluare a sistemelor acvatice cu numeroși poluanți de origine antropogenă. Situația dată a condus la cercetări și controlul asupra calității apelor și la încercări de rezolvare a problemelor de epurare ale acestora. Pătrunderea unor poluanți în apele naturale poate perturba grav echilibrele ecologice. În bazinele acvatice unele grupe de poluanți, cum ar fi îngrășămintele, pesticidele, detergenții, produsele petroliere etc., pot afecta abundența sau chiar pot conduce la dispariția unor specii de hidrobionți.

Un grup de substanțe, care afectează echilibrul ecologic al sistemelor acvatice este prezentat de substanțele tiolice, având în vedere faptul că acestea au proprietăți reducătoare pronunțate. Substanțele tiolice, prezente în apele naturale, pot fi convențional divizate, după proveniența lor, în două grupe principale. Primul grup include substanțele tiolice care participă la metabolismul hidrobionților, de exemplu – cisteina (Cys) și glutationul (GSH).

Cel de-al doilea grup este reprezentat de substanțe care ajung în apele naturale ca rezultat al impactului antropogen asupra mediului. În calitate de astfel de substanțe se enumeră tioureea (TU), ce se utilizează la sinteza diferitelor substanțe, în industria fertilizanților și insecticidelor, vopselelor, coloranților și maselor plastice, precum și acidul tioglicolic (ATG) care pătrunde în mediul acvatic din industria prelucrării pielii, industria cosmetică, industria petrolieră, fabricarea coloranților etc. Reieșind din aplicația foarte vastă în industrie este evidentă prezența substanțelor tiolice în apele de suprafață. Cu toate că substanțele tiolice au o importanță enormă în metabolismul hidrobionților și captează speciile reactive, prezența lor în obiectele acvatice – peste anumite limite este nedorită, deoarece ele conduc la inhibarea proceselor de autopurificare chimică a sistemelor acvatice, prin consumul componenților oxidativi [1-6].

Cercetările din domeniu au demonstrat că substanțele tiolice sunt greu oxidate de oxigenul dizolvat, dar ușor de H_2O_2. Micșorând sau înlăturând conținutul peroxidului de hidrogen, care joacă un rol important în reglarea stării redox a apelor naturale, acestea contribuie la formarea stării cvasi-reducătoare a apelor, care este toxică pentru hidrobionți. Totodată, tiolii la interacțiune cu ionii metalelor de tranziție, formează compuși stabili, a căror activitate catalitică este scăzută. Este cunoscut și faptul că, de exemplu, tioureea inhibă activitatea microorganismelor, la tratarea biologică a apelor reziduale.

Pornind de la faptul că în procesele de autopurificare chimică ale apelor naturale, cu implicarea peroxidului de hidrogen, un rol important îl au radiațiile UV, care conduc la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen, cu generarea radicalilor OH, devin importante studiile cu referire la transformările fotochimice. Cu toate că cercetări referitoare la transformările redox și în sistemele biologice a substanțelor tiolice sunt destul de multe, studii despre transformările fotochimice sunt limitate.

Scopul lucrării constă în cercetarea transformărilor fotochimice ale unor substanțe tiolice, aportul acestora în procesul de autopurificare chimică precum și impactul tiolilor asupra calității sistemelor acvatice.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru determinarea legităților de transformare fotochimică a tiolilor în sistemele acvatice s-a folosit sistemele model, cu care s-a lucrat după principiul de la simplu la compus, pentru a modela sisteme cu o compoziție cât mai apropiată de compoziția sistemelor acvatice naturale. În acest scop s-au modelat următoarele sisteme: *Tiol–H_2O–hυ; Tiol –H_2O–H_2O_2–hυ; Tiol –H_2O–H_2O_2–Cu(II) –hυ; Tiol –H_2O–H_2O_2–Fe(III) –hυ; Tiol –H_2O–SsH–hυ*

Pentru a determina influența compușilor tiolici asupra procesului de autopurificare a sistemelor acvatice au fost modelate câteva sisteme cu utilizarea capcanei PNDMA, care permite determinarea capacității de inhibiție și concentrația radicalilor OH în sistemele modelate. În acest scop au fost modelate următoarele sisteme: *Tiol-H_2O_2-PNDMA-hυ; Tiol-H_2O_2-PNDMA-Cu(II)-hυ; Tiol-H_2O_2-PNDMA-Fe(III)-hυ.* Toate sistemele model au fost supuse iradierii la lampa policromatică, UV-VIZ, DRT-400, care are un spectru larg de emisie (220-600 nm) și este destul de rigidă, pentru a accelera procesele de degradare fotochimică a tiolilor selectați. Precum și SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care emite radiații apropiate de radiațiile emise de Soare, pentru a simula condițiile apropiate de cele naturale. Caracteristicile surselor de iradiere precum și modul de calcul a parametrilor cinetici sunt descrise în lucrările anterioare [7-10].

Impactul cisteinei asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor

Inițial, pentru a determina impactul cisteinei (Cys) asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor, au fost studiate procesele de fotoliză directă, indusă și sensibilizată ale acesteia. Din rezultatele practice au fost calculate constantele efective ale vitezelor de reacție și timpul de înjumătățire (Tab. 1) pentru fiecare sistem, după iradierea succesivă la ambele surse de iradiere.

Din rezultatele practice s-a constatat că Cys se supune fotolizei directă, indusă și sensibilizată cu substanțe humice (SsH) în condițiile modelate. Randamentul cuantic (Φ), al Cys, care caracterizează probabilitate desfășurării procesului fotochimic, depinde direct proporțional de concentrația substratului și este mult subunitar (de ordinul 10^{-3}-10^{-4}).

Aceasta poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată (10^{-6}-10^{-5} M) și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului [11] pe de o parte, iar, pe de altă parte, spectrele de emisie ale surselor de iradiere, precum și al Soarelui, foarte puțin se suprapun cu spectrul de absorbție ale Cys [11,12]. În prezența peroxidului de hidrogen, după parametrul timpul de înjumătățire, Cys se supune transformărilor fotochimice de până la 3.1 ori mai rapid comparativ cu fotoliza directă. Aceasta confirmă ipoteza că substanțele tiolice se descompun fotolitic, reacționând cu radicalii OH, proveniți din fotodisocierea peroxidului de hidrogen din sistemele acvatice și prin aceasta pot influența starea redox a apelor.

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele model cu conținut de tioli și peroxid de hidrogen în absența ionilor de Cu(II)/Fe(III) și în prezența acestora (Tab. 1) constatăm că constantele de viteză sunt mai mici de 1.3-2.0 ori, pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400, iar pentru sistemele model iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1.5D, acestea au crescut de 1.3-1.8 ori.

Tabelul 1

Parametrii cinetici ai fotolizei directă, indusă și sensibilizată ai Cys; $[Cys]_0=(0.33\text{-}3.33)\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=(0.33\text{-}10.00)\cdot10^{-4}$ M, $[SsH]_0=(0.33\text{-}5.00)$ mg/L, $[Cu(II)]_0=[Fe(III)]_0=(0.33\text{-}10.00)\cdot10^{-6}$ M, pH=6.80, t=25.00 °C [7,9,11,12]

Sursa de iradiere	*DRT-400*		*SS, AM1.5 D*	
Parametrii cinetici / *Sistemul*	$k\cdot10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k\cdot10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
Cys–H_2O–hυ	2.59	44 min 37s	0.55	3 h 30 min 4 s
Cys–H_2O–H_2O_2–hυ	8.21	12 min 58 s	1.69	1 h 8 min 20 s
Cys–H_2O–H_2O_2–Cu(II) –hυ	4.38	26 min 24 s	2.24	51 min 34 s
Cys–H_2O–H_2O_2–Fe(III) –hυ	3.58	46 min 33 s	1.58	1 h 13 min 7 s
Cys–H_2O–SsH–hυ	5.55	20 min 48 s	2.95	39 min

De aici reiese că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), la concentrații mici de ioni de metale, Cys coordinează cu ionii metalelor astfel dezactivându-i. La fel s-a constatat că concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale Cys și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acesteia în sistem. Dacă se compară constantele efective ale fotolizei directe cu cele ale fotolizei sensibilizată cu SsH se constată că în prezența SsH constantele de viteză ale Cys sunt de 2 ori mai mari pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400 și de 6 ori mai mari pentru sistemele iradiate cu SS în prezența filtrului AM1.5 D, care are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui. Respectiv rezultatele obținute pentru acest filtru sunt cele mai apropiate de cele ce caracterizează condițiile reale.

Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de Cys în sistem sunt prezentate în Fig. 1. Din rezultatele prezentate se constată că creșterea concentrației de Cys conduce la micșorarea capacității de inhibiției și creșterea concentrațiilor staționare de radicali OH în sistem, la ambele surse de iradiere. Acest fapt demonstrează că Cys conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH în sistem, ceea ce este un factor favorabil pentru sitemele acvatice și sunt în concordanță cu datele prezentate în literatură, conform ec. (1) [7,11,12]:

$$SH-CH_2-(NH_2)CH-COOH \xrightarrow{h\upsilon} SH-CH_2-(NH_2)CH-CO^{\bullet}+{}^{\bullet}OH \qquad (1)$$

Totodată s-a determinat că în prezența Cys valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^5 s^{-1} pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul 10^6 s^{-1} pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM 1.5D, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Deci, se concluzionează că Cys, având proprietăți puternic reducătoare, conduce la consumul unei cantități însemnate de radicali OH pe de o parte, ceea ce demonstrează

valorile mari ale capacității de inhibiție și valorile mici de radicali OH în sistem (Fig. 1). Iar pe de altă parte conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH, ceea ce conduce la intensificarea proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice.

Tot din Fig. 1 s-a constatat că valorile capacității de inhibiție depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că 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 pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 ($(7.1\text{-}2.9)\cdot10^5$ s^{-1}), ceea ce se explică prin faptul că această lampă emite cea mai mare cantitate de radiații cu lungimi de undă mai mici și într-un domeniu de valori destul de larg (220-600 nm). Deci, spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrele de absorbție ale peroxidului de hidrogen și Cys. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemele iradiate cu SS, AM1.5 D, care au luat valori cuprinse între $0.9\text{-}5.6\cdot10^6$ s^{-1} și sunt de 3-8 ori mai mari decât valorile obținute pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrul folosit permite trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci spectrul de emisie al SS, AM1.5 D se suprapune mai puțin cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen, respectiv se generează o cantitate mai mică de radicali OH [7].

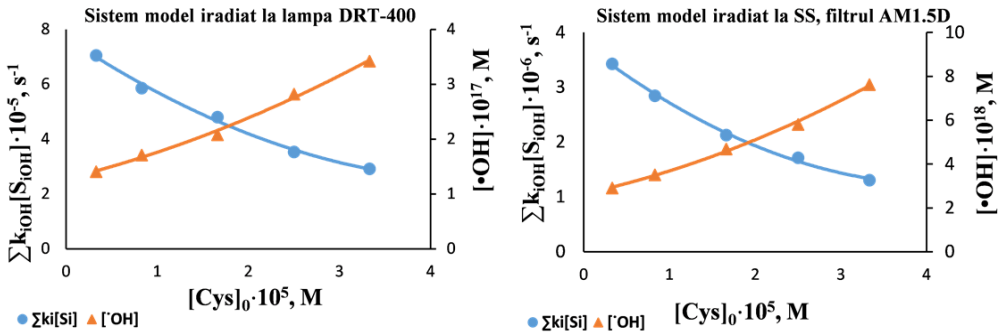


***Fig. 1**. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația Cys, $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, pH=6.8, t=20 °C [7]*

Un alt parametru foarte important folosit la determinarea capacității de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice este concentrația staționară a radicalilor OH. Ca rezultat a cercetărilor efectuate s-a constatat că odată cu creșterea concentrațiilor de Cys în sistem, concentrațiile radicalilor OH cresc, și sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 și de ordinul 10^{-19} M pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D. S-a constatat că concentrația radicalilor OH depinde de sursa de iradiere, ceea ce demonstrează valorile diferite obținute pentru sursele de iradiere folosite.

Ca rezultat s-a stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH la iradiere cu lampa policromatică DRT-400 se încadrează în limitele - $(1.4\text{-}3.4)\cdot10^{-17}$ M, iar la iradiere cu SS, filtrul AM1.5 D - $(2.9\text{-}7.6)\cdot10^{-18}$ M. Din rezultatele obținute s-a concluzionat că la concentrații de Cys de ordinul 10^{-5} M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor poluate și foarte poluate [7,13].

Ulterior pentru a determina influența Cys asupra proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) s-au determinat valorile capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ în prezența acestora, rezultatele sunt prezentate în Fig. 2, iar concentrațiile radicalilor OH în Tab. 2.

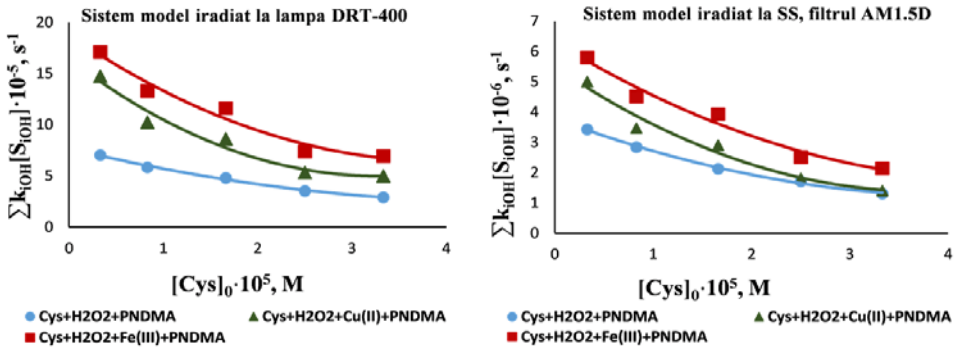


Fig. 2. *Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația Cys; $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, pH=6.8, t=20 ℃ [7]*

Din rezultatele practice s-a determinat că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a celor de Fe(III) se înrăutățește brusc situația. Valorile capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1.2-2.1 ori și depind de concentrația Cys adăugată în sistem precum și de sursa de iradiere folosită.

În prezența ionilor de Fe(III) în sistem valorile capacității de inhibiție cresc de 1.5-2.5 ori și la fel depind atât de concentrația Cys cât și de sursa de iradiere folosită. Deci s-a presupus că aceasta se datorează faptului că Cys leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, conform mecanismelor descrise în ec. (2-5) [7,9]:

$$2Cys + 2Cu^{2+} \leftrightarrow CySS + 2Cu^{+} + 2H^{+} \quad (2)$$

$$2Cys + Cu^{+} \rightarrow (Cys)_2Cu^{+} \quad (3)$$

$$2Cys + 2Fe^{3+} \leftrightarrow CySS + 2Fe^{2+} + 2H^{+} \quad (4)$$

$$2Cys + Fe^{2+} \rightarrow (Cys)_2Fe^{2+} \quad (5)$$

unde: *Cys*- cisteina, *CySS*- cistina

Compușii $(Cys)_2Cu^+$ și $(Cys)_2Fe^{2+}$ formați posedă o reactivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu Cys și conduc la consumul mai evident al acestora (ec. (6, 7)) [7,9]:

$$(Cys)_2Cu^+ + {}^{\bullet}OH \rightarrow CySS + Cu^+ + H_2O \quad (6)$$

$$(Cys)_2Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow CySS + Fe^{2+} + H_2O \quad (7)$$

Deci se concluzionează că Cys, în condiții reale ale sistemelor acvatice, are o influență dublă asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă radicalii OH din sistemele acvatice, la oxidarea sa. Iar pe de altă parte conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH. La fel s-a dovedit că Cys leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, astfel neutralizează capacitatea lor de catalizatori în procesele de generare a radicalilor OH.

Astfel, în sistemele în care sunt prezenți ionii de Cu(II) și Fe(III) preponderent are loc interacțiunea Cys cu aceștia, ca rezultat formându-se complecșii care au o influența negativă asupra capacității de autopurificare a sistemelor acvatice. S-a determinat că valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de Cys în sistem, dar totuși sunt de ordinul 10^6 s^{-1}, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ s-au atestat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 -$1.5\cdot10^6$-$5.0\cdot10^5$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și $1.7\cdot10^6$-$6.9\cdot10^5$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Ceea ce se datorează faptului că această lampă are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al H_2O_2.

S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de Cys, ceea ce încă o dată demonstrează că Cys conduce la regenerarea unei cantități suplimentară de radicali OH în sistem, dar totuși sunt de ordinul 10^6 s^{-1}, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Totodată s-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție depind foarte mult de calitatea radiațiilor emise și dacă extrapolăm rezultatele obținute pentru sistemele model la sistemele acvatice naturale, se constată că Cys încetinește procesele de autopurificare chiar și la concentrații de $(0.33\text{-}3.33)\cdot10^{-5}$ M [7].

Totodată au fost calculate și concentrațiile staționare ale radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), rezultatele sunt prezentate în Tab. 2.

Pe lângă capacitatea de inhibiție, pentru estimarea capacității de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice este important să se determine și concentrațiile staționare a radicalilor OH.

Concentrația staționară a radicalilor OH este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție, și s-a determinat că crește odată cu creșterea concentrației de Cys în sistem. În prezența ionilor de Cu(II) s-a constatat că concentrația radicalilor OH este de ordinul 10^{-18}

M pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5D, iar pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, valorile sunt de ordinul 10^{-18}-10^{-17} M, valori caracteristice sistemelor acvatice naturale.

Tabelul 2

Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de Cys, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III); $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$M, $[Cu(II)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, pH=6.8, t=20.0°C [7]

$[^{\cdot}OH]_0\cdot10^{18}$, M				
Sursa de iradiere / $[Cys]_0\cdot10^5$, M	Cys-H_2O_2-PNDMA-Cu(II)-hυ		Cys-H_2O_2-PNDMA-Fe(III)-hυ	
	DRT-400	AM1.5 D	DRT-400	AM1.5 D
0.33	6.67	1.99	5.84	1.12
0.83	9.75	2.88	7.50	1.43
1.66	11.61	3.43	8.60	1.64
2.50	18.72	5.52	13.49	2.57
3.33	19.92	7.09	14.39	2.87

Dacă analizăm rezultatele obținute, se constată că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat și sunt de 1.2-2.1 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă odată confirmă faptul că complecșii Cys cu ionii de Cu(II) au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH [7,9,11,13]. Totodată, s-a constatat că pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile legități similare celor în prezența ionilor de Cu(II), dar concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1.2-1.5 ori mai mici. Deci, s-a concluzionat că complecșii ionilor de Cu(II) și Fe(III) formați la interacțiune cu Cys, au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH, respectiv consumă o cantitate mai mare de radicali OH, comparativ cu Cys esențială.

Concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III), la iradiere cu lampa DRT-400 se încadrează în limitele - $5.8\cdot10^{-18}$-$1.4\cdot10^{-17}$ M. Pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D concentrațiile radicalilor OH se încadrează în limitele - $(1.7\text{-}4.6)\cdot10^{-18}$ M.

Impactul glutationului asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor

Ca și în cazul Cys, pentru a determina impactul glutationului (GSH) asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor, au fost studiate procesele de fotoliză directă, indusă și sensibilizată ale acestuia, modelându-se sisteme după principiul de la simplu la compus. Din rezultatele practice au fost calculate constantele efective ale vitezelor de reacție și timpul de înjumătățire (Tab. 3).

Tabelul 3

Parametrii cinetici ai fotolizei directă, indusă și sensibilizată ai GSH; $[GSH]_0=(0.33\text{-}3.33)\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=(0.33\text{-}10.00)\cdot10^{-4}$ M, $[SsH]_0=(0.33\text{-}5.00)$ mg/L, $[Cu(II)]_0=[Fe(III)]_0=(0.33\text{-}10.00)\cdot10^{-6}$ M, pH=6.80, t=25.00 ˚C [7,14-18]

Sursa de iradiere	*DRT-400*		*SS, AM1.5 D*	
Parametrii cinetici / *Sistemul*	$k\cdot10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k\cdot10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
GSH–H_2O–hυ	1.06	1 h 49 min	0.51	3 h 47 min
GSH –H_2O–H_2O_2–hυ	8.21	12 min 58 s	1.69	1 h 8 min 20 s
GSH–H_2O–H_2O_2–Cu(II)–hυ	4.38	26 min 24 s	2.24	51 min 34s
GSH–H_2O–H_2O_2–Fe(III)–hυ	3.58	46 min 33 s	1.58	1 h 13 min 7 s
GSH–H_2O–SsH–hυ	5.55	20 min 48 s	2.95	39 min
GSH–H_2O–Fe(III)–hν	3.36	34 min 23 s	-	-
GSH–H_2O–Cu(II)–hν	3.90	29 min 37 s	-	-
GSH–H_2O–HCO_3^-–hν	11.4	10 min 8 s	-	-

Din rezultatele obținute s-a determinat că GSH se supune fotolizei directă, iar randamentul cuantic analog Cys este mult subunitar, ceea ce poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului. Cu toate că randamentul cuantic al GSH este mult subunitar, totuși comparativ cu cel al Cys este cu 2 ordine mai mare, datorită faptului că GSH are un spectru de absorbție mult mai larg (190-380 nm) și respectiv spectrul de acțiune al surselor de iradiere este mai mare. După valorile randamentului cuantic, se poate de constatat că în condiții reale, fotoliza directă a GSH analog Cys poate fi neglijată, deoarece probabilitatea desfășurării fotolizei directe a acestuia este foarte mică. La adăugarea în sistem a peroxidului de hidrogen s-a determinat că constantele de viteză ale GSH cresc semnificativ, de 4-8 ori. Dacă comparăm fotoliza indusă a Cys și GSH, ambii tioli de origine autohtonă, care au fost studiați în aceleași condiții, se constată că acestea se vor supune fotolizei induse după legități similare. S-a stabilit că pentru GSH cel mai eficient procesul de fotooxidare se desfășoară în cazul iradierii la lampa policromatică DRT-400, care are un spectru larg și respectiv, se suprapune cel mai bine cu spectrele de absorbție ale GSH și H_2O_2. Dacă analizăm rezultatele obținute pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D, care emite radiații cele mai apropiate de radiațiile solare constatăm că totuși Cys se va supune mai efectiv degradării decât GSH, ceea ce se datorează structurii chimice mai complexe a GSH, comparativ cu cea a Cys.

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele cu conținut de GSH și peroxid de hidrogen în absența și în prezența ionilor de Cu(II) s-a constatat că constantele de viteză, în prezența ionilor de Cu(II), au crescut de 1.3-2.3 ori, pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, iar pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, au crescut de 3.4-9.0 ori. Iar pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III), constatăm că constantele de viteză sunt de 5 ori mai mici, pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, iar pentru sistemele model iradiate la SS, filtrul AM1.5 D sunt de 1.5-2.0 ori mai mici, deci GSH leagă foarte activ ionii de Fe(III) în complecși.

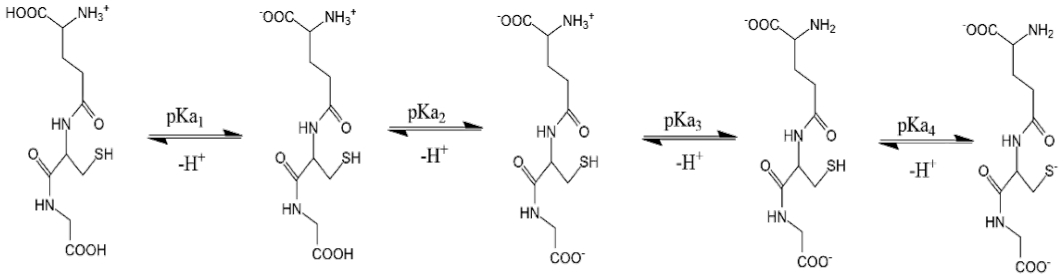
Acest fapt conduce la dezactivarea acestora, pe de o parte și formarea complecșilor mai stabili care degradează mai greu, pe de altă parte. Creșterea concentrației de complecși ai Fe(III) în sistem conduce la creșterea probabilității de absorbție a fotonilor de către aceștia, care conduce la degradarea lor cu generarea de radicali OH. Din cele menționate putem concluziona că GSH are un efect negativ asupra proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice, fapt ce se manifestă prin excluderea ionilor de Cu(II) și Fe(III) din sistem, care au rolul de catalizatori în sistemele acvatice precum și consumul radicalilor OH, care sunt cele mai active particule în procesele de autopurificare chimică ale sistemelor acvatice. La adăugarea în sistem a SsH s-a stabilit că GSH se supune fotolizei sensibilizate. Din rezultatele practice s-a constatat că concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale GSH și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem.

Din rezultatele experimentale a fost stabilit că constantele de viteză, ale fotolizei sensibilizate ale GSH sunt de ordinul 10^{-3} s^{-1} pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400. Cele mai mari constante de viteză sunt pentru sistemele iradiate la această lampă, datorită faptului că SsH absorb activ radiații în domeniul 220-400 nm, respectiv, spectrul de emisie al acestei lămpi se suprapune cel mai bine cu spectrul de absorbție al SsH și cu spectrul de absorbție al GSH. Dacă comparăm constantele efective ale fotolizei directe [7] cu cele ale fotolizei sensibilizată cu SsH se constată că în prezența SsH constantele de viteză sunt de 20,0 de ori mai mari pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400 și de 2,0-11,9 ori mai mari pentru sistemele iradiate la SS, filtrul AM1.5 D.

Pentru a determina eficiența catalitică a ionilor de Cu(II) și Fe(III) s-au modelat sisteme cu conținut de GSH și ioni de Cu(II) sau Fe(III), care s-au supus iradierii la lampa DRT-400. Cinetica procesului de fotoliză a fost urmărită după doi parametri: constanta efectivă de viteză și timpul de înjumătățire (Tab. 3). Conform valorilor constantelor de viteză s-a determinat că ionii de Fe(III) catalizează mai puțin eficient intensitatea fotolizei, posibil din cauza valorilor neutre ale pH-lui sistemelor modelate, la care ionii de Fe(III) trec în stare suspendată. O creștere a vitezei fotolizei s-a înregistrat la adăugarea ionilor de Cu(II) în sistem. Modificarea mineralizării sistemelor modelate a avut un impact considerabil asupra intensității fotolizei, astfel că valoarea constantei de viteză este cu un ordin mai

mare (Tab. 3). O astfel de creștere a intensității fotolizei GSH ar putea fi explicată de disocierea grupei tiolice grație creșterii valorii pH-lui în sistem (Fig. 3).

Formarea ionului tiolat a fost demonstrată de deplasarea batocromă a maximului de absorbție a soluției de GSH (Fig. 4).



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

Fig. 3. *Mecanismul de disociere al moleculei de GSH [17,18]*

Totodată, s-a observat că odată cu deplasarea batocromă a maximului de absorbție are loc extinderea benzii de absorbție. Lărgirea benzii de absorbție în transformările fotochimice duce la creșterea intensității acestor procese.

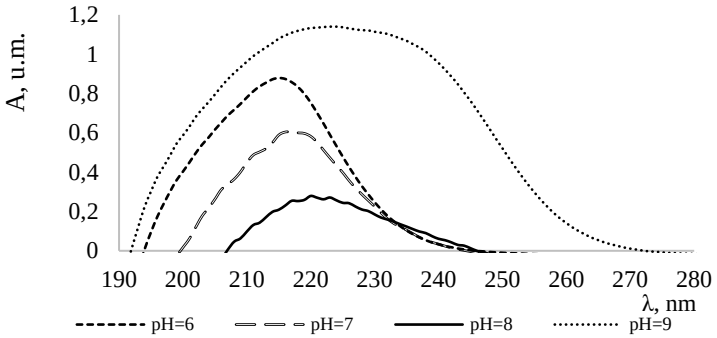


Fig. 4. *Spectrul de absorbție în domeniul UV al soluției de GSH; [GSH]=1·10^{-3}M, t=21 ^{0}C [17,18]*

Astfel, pentru a determina dacă creșterea intensității fotolizei are loc doar datorită creșterii valorii pH-lui, a fost modelată fotoliza directă a GSH la diferite valori ale pH-lui (Fig. 5). Valorile constantelor de viteză demonstrează că ionul tiolat posedă o reactivitate mai înaltă. Totuși, valorile constantelor obținute (Fig. 5) sunt mai mici comparativ cu cea pentru sistemul *GSH–HCO_3^-–hv*. Astfel, se presupune că mineralizarea contribuie la sporirea intensității transformărilor fotochimice ale GSH.

Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de GSH în sistem sunt prezentate în Fig. 6. S-a determinat că GSH, deși este un tiol autohton ca și Cys, are un comportament diferit.

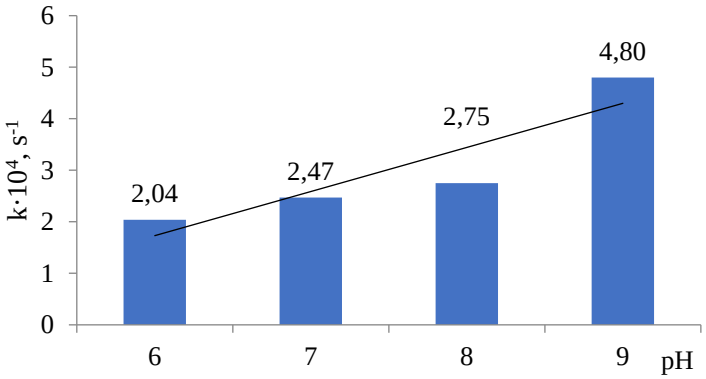


Fig. 5. *Valorile constantelor de viteză ale fotolizei GSH în funcție de valoarea pH-lui [17,18]*

Din Fig. 6 este evident că creșterea concentrației de GSH în sistem conduce la creșterea capacității de inhibiției, pentru sistemele iradiate la ambele surse. S-a determinat că valorile capacității de inhibiție în prezența GSH, care s-a adăugat în concentrații $(0.33\text{-}3.33)\cdot10^5$ M, sunt de ordinul 10^6 s^{-1}. După parametrul capacitatea de inhibiție, pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D se clasifică ca ape foarte poluate, iar pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, valorile sunt de ordinul 10^5 s^{-1} și se clasifică ca ape poluate [6,7]. Deci, rezultă că GSH are o influență negativă asupra sistemelor acvatice și respectiv conduce la micșorarea capacității de autopurificare a acestora.

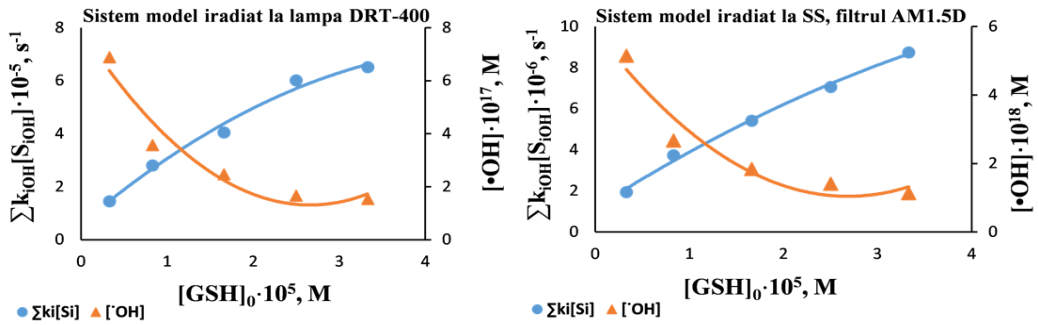


Fig. 6. *Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația GSH; $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}M$, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}M$, pH=6.8, t=20.0℃ [7,14]*

Conținutul de GSH în sistem conduce la consumul radicalilor OH, conform ec. (8, 9), ceea ce este în concordanță cu studiile anterioare [7,14]:

$$G - SH + {}^{\bullet}OH \rightarrow G - S^{\bullet} + H_2O \quad (8)$$

$$2G - S^{\bullet} \rightarrow G - S - S - G \quad (9)$$

Din rezultatele practice s-a constatat că valorile capacității de inhibiție depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen [9] și viteza de generare a acestora depinde de suprapunerea spectrului de emisie al lămpii cu spectrul de absorbție al H_2O_2. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție s-au determinat pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 ($(1.4\text{-}6.5)\cdot10^5$ s^{-1}) și după acest parametru se clasifică ca ape poluate. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție s-au determinat pentru sistemele iradiate la SS, filtrul AM1.5 D ($9.7\cdot10^5$ -$1.1\cdot10^7$ s^{-1}) și sunt practic cu un ordin mai mari comparativ cu sistemele iradiate la lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrul folosit permite trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci, spectrul de emisie al SS, înzestrat cu filtrul AM1.5 D mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen.

Analog Cys au fost determinate concentrațiile staționare ale radicalilor OH. S-a stabilit că odată cu creșterea concentrațiilor de GSH în sistem, concentrațiile radicalilor OH scad și sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru SS, filtrul AM1.5 D, iar pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400, valorile sunt de ordinul 10^{-17} M, valori caracteristice sistemelor acvatice naturale. Deci, s-a concluzionat că la concentrații de GSH de ordinul 10^{-5} M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH, sistemele acvatice se clasifică ca ape poluate și foarte poluate. S-a stabilit că în prezența GSH, în sistemele acvatice, intensitatea proceselor de autopurificare scade considerabil și depinde de concentrația GSH precum și de spectrul de emisie și intensitatea razelor solare [7-14].

Influența GSH asupra valorilor capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Fig. 7, iar concentrațiile radicalilor OH în Tab. 4. Din Fig. 7 se constată că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește brusc capacitatea de autopurificare a sistemelor acvatice, care se manifestă prin mărirea valorilor capacității de inhibiție. Valorile capacității de inhibiției în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1.3-3.5 ori și depind de concentrația GSH, precum și de sursa de iradiere. În prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 1.5-5.3 ori și la fel depind atât de concentrația GSH cât și de sursa de iradiere.

Deci, rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele din literatură, GSH leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși conform mecanismelor descrise în ec. (10-13) [7,14]:

$$2G - SH + 2Cu^{2+} \rightarrow G - S - S - G + 2Cu^{+} + 2H^{+} \quad (10)$$

$$2G - SH + Cu^{+} \rightarrow (G - SH)_2Cu^{+} \quad (11)$$

$$2G - SH + 2Fe^{3+} \rightarrow G - S - S - G + 2Fe^{2+} + 2H^{+} \quad (12)$$

$$2G - SH + Fe^{2+} \rightarrow (G - SH)_2 Fe^{2+} \quad (13)$$

Din rezultatele experimentale se constată că complecșii $(GSH)_2Cu^+$ și $(GSH)_2Fe^{2+}$, posedă o reactictivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu sistemele în care este prezent GSH esențial și conduc la consumul acestora conform ec. (14, 15), fapt demonstrat prin mărirea valorilor capacității de inhibiție [7,14]:

$$(G - SH)_2 Cu^+ + {}^{\bullet}OH \rightarrow G - S - S - G + Cu^+ + H_2O + H^+ \quad (14)$$

$$(G - SH)_2 Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow G - S - S - G + Fe^{2+} + H_2O + H^+ \quad (15)$$

S-a stabilit că GSH, în condiții reale ale sistemelor acvatice, are o influență negativă asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă agenții oxidativi din sistemele acvatice, pe de altă parte, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, care consumă mai intens radicalii OH. Valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației de GSH în sistem și sunt de ordinul 10^6 s^{-1}, pentru sistemele iradiate la SS, filtrul AM1.5 D, iar pentru sitemele iradiate la lampa policromatică DRT-400, valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^5 s^{-1}. După acest parametru sistemele sunt clasificate ca ape poluate și foarte poluate. S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție depind de calitatea radiațiilor emise și GSH inhibă procesele de autopurificare a apelor naturale, iar la concentrații de ordinul 10^{-5} M, consumul H_2O_2 de către acesta poate să creeze o situație de "*redox-toxicitate*" [7,14].

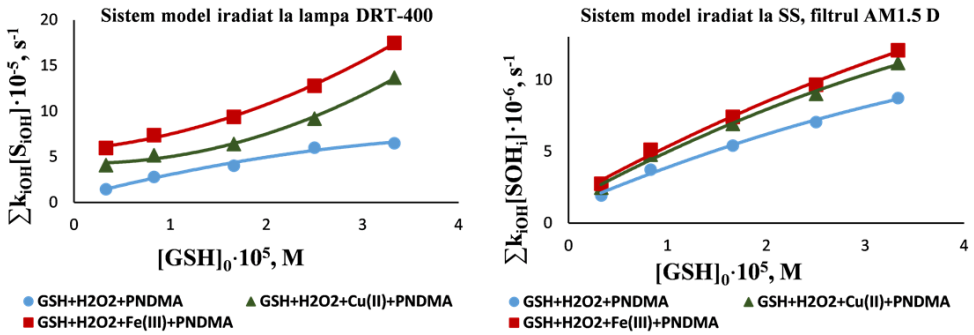


Fig. 7. *Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația GSH; $[PNDMA]_0$ = 1.1·10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$ = 1.0·10^{-2} M, $[Cu(II)]_0$ = 5.0·10^{-6} M, $[Fe(III)]_0$ = 5.0·10^{-6} M, pH = 6.8, t = 20.0 ℃ [7]*

Concentrațiile staționare ale radicalilor OH scad odată cu creșterea concentrației de GSH în sistem (Tab. 4). În prezența ionilor de Cu(II) concentrațiile radicalilor OH sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D, iar pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 valorile sunt de ordinul 10^{-17}-10^{-18} M. Analiza rezultatelor prezentate în Tab. 4 denotă că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat brusc și sunt de 2-4 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce confirmă ipoteza că complecșii GSH cu ionii de Cu(II) au o reactivitatea mai înaltă în raport cu radicalii OH [7].

Tabelul 4

Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de GSH, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III); $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, pH=6.8, t=20.0 °C [7]

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{18}$, M				
Sursa de iradiere / $[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	$GSH-H_2O_2-PNDMA-Cu(II)-h\upsilon$		$GSH-H_2O_2-PNDMA-Fe(III)-h\upsilon$	
	DRT-400	AM1.5 D	DRT-400	AM1.5 D
0.33	24.40	4.03	16.70	3.62
0.83	19.30	2.09	13.50	1.95
1.66	15.60	1.44	10.60	1.34
2.50	10.90	1.11	7.80	1.03
3.33	7.30	0.89	5.70	0.83

În mod similar s-a studiat influența GSH asupra concentrațiilor staționare de radicali OH, în prezența ionilor de Fe(III), rezultatele sunt prezentate în Tab. 4. Din rezultatele prezentate, pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III), sunt valabile legități similare ca în cazul ionilor de Cu(II). Totodată, s-a stabilit că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1.2-1.8 ori mai mici în comparație cu cele în prezența ionilor de Cu(II).

Impactul tioureei asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor

Din rezultatele practice s-a constatat că TU, deși este un tiol de origine alohtonă, la fel ca și Cys și GSH se supune fotolizei directă, indusă și sensibilizată cu substanțe humice (SsH) în condițiile modelate. Spre deosebire de Cys și GSH, valorile randamentului cuantic pentru TU sunt mai mari ca unitate la iradiere cu lampa DRT-400 și puțin subunitare la iradiere cu SS, în prezența filtrului AM1.5 D. Aceasta se explică prin faptul că concentrațiile de TU sunt cu unu-două ordine mai mari decât cele ale Cys și GSH și totodată spectrul de absorbție al acesteia se suprapune mai bine cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere, precum și cu cel al Soarelui. Rezultatele obținute pentru fotoliza directă a TU indică asupra faptului că aceasta nu afectează ecosistemele acvatice, deoarece se supune rapid transformărilor fotochimice, ceea ce este demonstrat și prin valorile constantelor de viteză ($k=(4{,}74\text{-}3{,}23)\cdot10^{-4}$ s^{-1}) și timpul de înjumătățire la diverse surse de iradiere ($\tau_{1/2}$=24 min 37 s – 35 min 46 s) (Tab. 5).

În prezența peroxidului de hidrogen, după parametrul timpul de înjumătățire, TU se supune transformărilor fotochimice mai rapid de 1.6-4.0 ori comparativ cu fotoliza directă.

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele model cu conținut de TU și peroxid de hidrogen în absența ionilor de Cu(II)/Fe(III) și în prezența acestora (Tab. 5) constatăm că constantele de viteză sunt mai mari de 1.7-2.6 ori. Ceea ce confirmă faptul că ionii de Cu(II) și Fe(III) catalizează procesul de descompunere fotolitică a peroxidului de hidrogen în radicali OH. Radicalii generați conduc la intensificarea procesului de degradare a TU.

Tabelul 5

Parametrii cinetici ai fotolizei directă, indusă și sensibilizată ai TU; $[TU]_0=(2.0\text{-}5.2)\cdot10^{-3}$ M, $[H_2O_2]_0=(0.5\text{-}12.0)\cdot10^{-2}$ M, $[SsH]_0=(0.3\text{-}5.0)$ mg/L, $[Cu(II)]_0=[Fe(III)]_0=(0.5\text{-}12.0)\cdot10^{-5}$ M, pH=6.8, t=25.0 ˚C [7,9,19-21]

Sursa de iradiere	*DRT-400*		*SS, AM1.5 D*	
Parametrii cinetici / *Sistemul*	$k\cdot10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k\cdot10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
$TU–H_2O–h\upsilon$	2.90	24 min 37s	1.27	1 h 30 min 57 s
$TU–H_2O–H_2O_2–h\upsilon$	18.80	6 min 8 s	5.30	21 min 47 s
$TU–H_2O–H_2O_2–Cu(II)–h\upsilon$	48.30	2 min 24 s	9.00	12 min 50 s
$TU–H_2O–H_2O_2–Fe(III)–h\upsilon$	42.80	2 min 42 s	3.10	37 min 30 s
$TU–H_2O–SsH–h\upsilon$	13.38	8 min 37 s	2.20	52 min 30 s

La fel s-a constatat că concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale TU, care depind foarte mult și de spectrul de emisie al sursei de iradiere. Din rezultatele practice s-a stabilit că la iradierea sistemelor cu lampa DRT-400, vitezele de degradare ale TU cresc de 2-3 în comparație cu valorile obținute pentru fotoliza directă. Dacă se compară constantele efective ale fotolizei directe cu cele ale fotolizei sensibilizată cu SsH, la iradierea cu SS, filtrul AM1.5 D, se constată că în prezența SsH constantele de viteză ale TU sunt de 1.5 ori mai mari. Ceea ce indică asupra faptului că la iradierea SsH cu această sursă de iradiere se formează o cantitate mai mică de particule oxidative, care contribuie la fotodegradarea TU. Dar, reieșind din faptul că această sursă de iradiere are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui, rezultatele obținute pentru el sunt valabile și pentru sistemele reale [7,9,19-21].

Pentru determinarea influenței TU asupra capacității de autopurificare a sistemelor acvatice s-a variat concentrația inițială a TU, iar concentrațiile celorlalți componenți au fost menținute constante. Rezultatele practice au fost folosite la determinarea capacității de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH. Din rezultatele prezentate în Fig. 8 este evident că creșterea concentrației de TU în sistem conduce la creșterea capacității de inhibiției, la ambele surse de iradiere folosite în studiu.

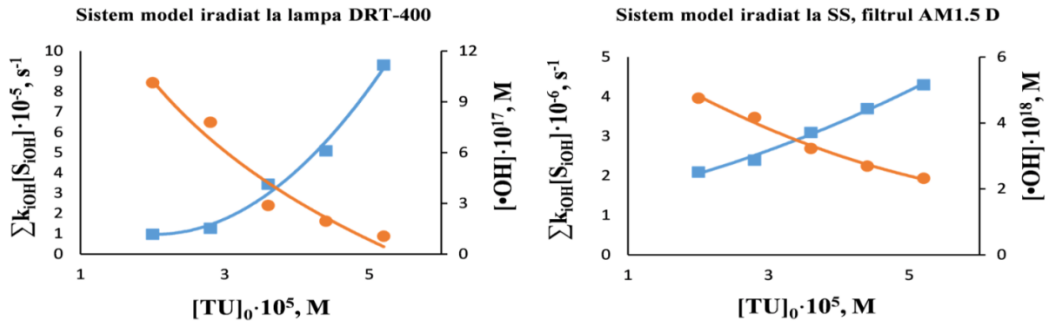


Fig. 8. *Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația TU; $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, pH=6.8, t=20.0 ℃ [7,9,19-21]*

Valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^6 s^{-1} și după acest parametru se clasifică ca ape foarte poluate pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu, cu excepția sistemului iradiat cu lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile au fost de ordinul 10^5 s^{-1} și s-au clasificat ca ape poluate.

Deci TU, analog GSH, are o influență negativă asupra sistemelor acvatice și respectiv conduce la micșorarea capacității de autopurificare a acestora, deoarece consumă o cantitate de radicali OH pentru oxidarea sa, conform ec. (16, 17), ceea ce este în concordanță cu studiile anterioare [*7,9,19-21*]:

$$NH_2(NH)C-SH + {}^{\bullet}OH \rightarrow NH_2(NH)CS^{\bullet} + H_2O \quad (16)$$

$$NH_2(NH)CS^{\bullet} + NH_2(NH)CS^{\bullet} \rightarrow NH_2(NH)CS-SC(NH)NH_2 \quad (17)$$

Deși peroxidul de hidrogen are un spectru destul de larg de absorbție (190-400 nm), viteza de descompunere a acestuia, cu generarea radicalilor OH este mai mare la lungimi de undă mai mici [*7,9,19-21*]. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 ($(0.9\text{-}9.3)\cdot10^5$ s^{-1}), ceea ce se explică prin faptul că această lampă emite cea mai mare cantitate de radiații cu lungimi de undă mai mici și într-un domeniu destul de larg (240-600 nm), deci spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost înregistrate pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care au luat valori între ($(1.3\text{-}8.5)\cdot10^6$ s^{-1}) și sunt practic cu un ordin mai mari comparativ cu sistemul iradiat la lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv, filtrul folosit permite trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci, spectrul de emisie al acestei surse se suprapune puțin cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen și respectiv la iradiere se vor genera cantități mici de radicali OH [*7,9,19-21*].

Un alt parametru foarte important folosit la determinarea capacității de autopurificare chimică a sistemelor acvatice este concentrația staționară a radicalilor OH, care este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție. Ca rezultat al cercetărilor efectuate s-a constatat că odată cu creșterea concentrației de TU, concentrațiile radicalilor OH scad și se încadrează în limitele $(4.8\text{-}2.3)\cdot10^{-18}$ M, pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D și practic cu un ordin mai mari pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, care se încadrează în limitele $(10.1\text{-}1.1)\cdot10^{-17}$ M. Deci, din rezultatele obținute s-a concluzionat că la concentrațiile TU de ordinul 10^{-5} M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor poluate și foarte poluate [22].

Pornind de la faptul că ionii de Fe(III) și Cu(II) joacă un rol foarte important în generarea radicalilor OH și respectiv în procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice [*7,9,19-21*], s-a studiat influența TU în prezența acestora asupra proceselor de autopurificarea chimică a apelor. Valorile capacității de inhibiție *($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$)* în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Fig. 9, iar concentrațiile radicalilor OH în Tab. 6. Din Fig. 9 s-a stabilit că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește brusc capacitatea de autopurificare a sistemelor acvatice, prin mărirea valorilor capacității de inhibiție, care în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1.6-5.7 ori, iar în prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 1.9-7.3 ori.

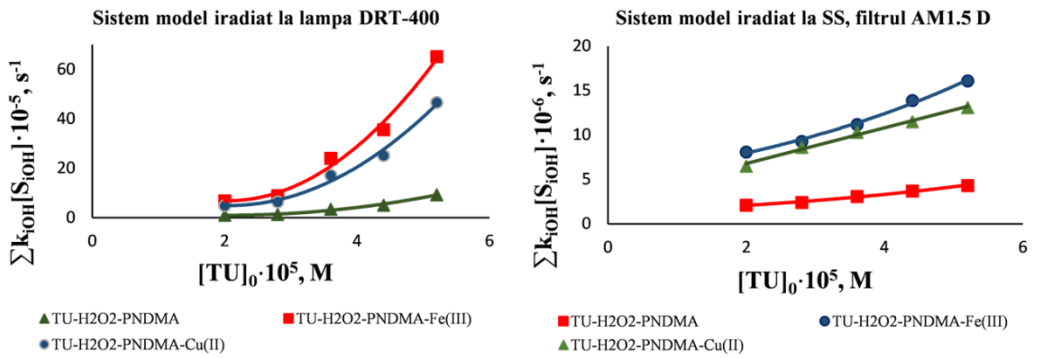


Fig. 9. *Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația TU; $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, pH=6.8, t=20.0 ℃ [7,9,19-21]*

Deci se confirmă faptul că TU, analog celorlalți tioli studiați, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, cei mai probali fiind $(TU)_2Cu^+$ și $(TU)_2Fe^{2+}$, conform mecanismelor descrise în ec. (18-21) [7]:

$$2NH_2(NH)C-SH + 2Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^+ + NH_2(NH)CS-SC(NH)NH_2 + 2H^+ \quad (18)$$

$$Cu^+ + 2NH_2(NH)C-SH \rightarrow (NH_2(NH)C-SH)_2Cu^+ \quad (19)$$

$$2NH_2(NH)C-SH + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + NH_2(NH)CS-SC(NH)NH_2 + 2H^+ \quad (20)$$

$$Fe^{2+} + 2NH_2(NH)C - SH \rightarrow (NH_2(NH)C - SH)_2Fe^{2+} \quad (21)$$

Compușii $(TU)_2Cu^+$ și $(TU)_2Fe^{2+}$ formați, posedă o reactictivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu TU și conduc la consumul acestora conform ec. (20, 21) [7]:

$$(NH_2(NH)C - SH)_2Cu^+ + 2^{\bullet}OH \rightarrow Cu^+ + NH_2(NH)CS - SC(NH)NH_2 + 2H_2O \quad (22)$$

$$(NH_2(NH)C - SH)_2Fe^{2+} + 2^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{2+} + NH_2(NH)CS - SC(NH)NH_2 + 2H_2O \quad (23)$$

Deci, s-a concluzionat că TU, similar GSH, în condiții reale ale sistemelor acvatice, are o influență negativă asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă agenții oxidativi din sistemele acvatice, pe de altă parte, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, astfel neutralizează capacitatea lor de catalizatori în procesele de generare a radicalilor OH [7,23-26]. La analiza valorilor capacității de inhibiție obținute ca urmare a iradierii la ambele surse, se atestă legități similare, dar valorile capacității de inhibiție diferă mult. S-a stabilit că valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației de TU în sistem și sunt de ordinul 10^6 s^{-1}, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ au fost stabilite pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400, care s-au încadrat în limitele $6.9 \cdot 10^5$-$6.5 \cdot 10^6$ s^{-1} – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III) și $4.9 \cdot 10^5$-$4.7 \cdot 10^6$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II). Aceasta se datorează faptului că lampa dată are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al H_2O_2. Respectiv, la iradierea cu această lampă se formează cea mai mare cantitatea de radicali OH și totodată spectrul de emisie se suprapune și cu spectrul de absorbție al TU, care este predominant în forma sa tiolică (deoarece această lampă emite radiații cu lungimi de undă mai mari de 300 nm) [7].

Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ au fost determinate pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care au luat valori cuprinse între $6.9 \cdot 10^5$-$6.5 \cdot 10^6$ s^{-1} – sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III) și $4.9 \cdot 10^5$ - $4.7 \cdot 10^6$ s^{-1} - sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II). Aceasta se poate explica prin faptul că acest filtru practic nu permite trecerea radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, respectiv spectrul de emisie al acestui filtru mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H_2O_2 și la iradierea sistemelor cu acesta, se va forma o cantitate mai mică de radicali OH care se vor consuma pentru oxidarea substratului. Totodată, spectrul de emisie al filtrului AM1.5 D este cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui, deci procesele ce decurg la iradierea cu acest filtru caracterizează cel mai bine procesele ce decurg în sistemele acvatice reale.

S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației substratului în sistem și sunt de ordinul 10^6 s^{-1}, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Totodată s-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție depind și de calitatea radiațiilor emise și dacă extrapolăm rezultatele obținute pe sistemele model la sistemele acvatice naturale, se constată că TU încetinește evident procesele de autopurificare și la concentrațiile $(2.0\text{-}5.2)\cdot10^{-5}$ M, va conduce la consumul total de H_2O_2, creând premise pentru o situație de ”redox-toxicitate”.

Concentrațiile staționare ale radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), la iradierea TU sunt prezentate în Tab. 6.

Tabelul 6

Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de TU, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III); $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=1.0\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=1.0\cdot10^{-6}$ M, pH=6.8, t=20.0 °C [7,9,19-21]

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{18}$, M				
Sursa de iradiere / $[TU]_0 \cdot 10^5$, M	*TU-H_2O_2-PNDMA-Cu(II)-hυ*		*TU-H_2O_2-PNDMA-Fe(III)-hυ*	
	DRT-400	*AM1.5 D*	*DRT-400*	*AM1.5 D*
2.00	20.40	1.54	14.49	1.23
2.80	15.60	1.16	11.23	1.08
3.60	5.81	0.97	4.14	0.89
4.40	3.98	0.87	2.80	0.72
5.20	2.14	0.76	1.53	0.62

Concentrația staționară a radicalilor OH este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție și s-a determinat că scade odată cu creșterea concentrației de TU în sistem. În prezența ionilor de Cu(II), concentrațiile radicalilor OH sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, iar pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, valorile sunt de ordinul 10^{-18}-10^{-17} M.

La analiza rezultatelor prezentate în Tab. 6 și în Fig. 9, s-a constatat că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat brusc și sunt de 2-6 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă o dată confirmă faptul că complecșii de TU cu ionii de Cu(II) au o reactivitate mult mai înaltă în raport cu radicalii OH, consumând o cantitate mai mare. A fost stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH generați în sistemele analizate depinde și de sursa de iradiere. Cele mai mari concentrații de radicali OH se formează la iradierea sistemului cu lampa DRT-400, iar cele mai mici concentrații se generează în sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D.

Din rezultatele prezentate în Tab. 6 s-a constatat că pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile legități similare ionilor de Cu(II). Totuși, concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1.3-1.5 ori mai mici în comparație cu cele în prezența ionilor de Cu(II). Analog complecșilor de Cu(II), complecșii de Fe(III) cu TU au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH, respectiv consumă o cantitate mai mare decât tiolul esențial.

Impactul acidului tioglicolic asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor

Analog TU, acidul tioglicolic (ATG) are proveniență antropogenă și totodată are o influență negativă directă asupra organismelor vii [7,10]. Spre deosebire de ceilalți tioli s-a stabilit că în timpul iradierii la sursele de lumină selectate, concentrația ATG nu se modifică. Acest fapt confirmă că ATG nu se supune fotolizei directe și pentru transformările acestuia în sistemele acvatice e nevoie de condiții mai rigide. La adăugarea peroxidului de hidrogen în sistemul cu conținut de ATG s-a determinat că acesta se supune fotolizei induse în prezența peroxidului de hidrogen, iar vitezele de fotoliză depind de concentrațiile tuturor componenților din sistem precum și de sursa de iradiere. Parametrii cinetici ai procesului sunt prezentați în Tab. 7.

Tabelul 7

Parametrii cinetici ai fotolizei indusă și sensibilizată ai ATG; $[ATG]_0=(1.66\text{-}4.16)\cdot10^{-4}$ M, $[H_2O_2]_0=(0.33\text{-}2.50)\cdot10^{-3}$ M, $[Cu(II)]_0=[Fe(III)]_0=(0.33\text{-}10.00)\cdot10^{-5}$ M, $[SsH]_0=(0.16\text{-}3.33)$ mg/L, pH=6.80, t=25.00 ˚C [7,8,10,23-26]

Sursa de iradiere	*DRT-400*		*SS, AM1.5 D*	
Parametrii cinetici / *Sistemul*	$k\cdot10^5$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k\cdot10^5$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
ATG–H_2O–H_2O_2–hυ	19.30	59 min 50 s	0.90	21 h 23 min 20 s
ATG–H_2O–H_2O_2–Cu(II) –hυ	26.30	43 min 48 s	2.50	7 h 33 min 2s
ATG–H_2O–H_2O_2–Fe(III) –hυ	22.20	52 min 2 s	2.00	9 h 37 min 37 s
ATG–H_2O–SsH–hυ	0.12	6 zile 19 h 10 min 12 s	0.01	57 zile 7h 17min 31s

Constantele efective de viteză sunt de ordinul 10^{-7}-10^{-4} s^{-1} și cele mai mari valori au fost înregistrate pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 ceea ce denotă faptul că spectrul de emisie al acestei lămpi, cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen. Pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, valorile constantelor de viteză sunt de 5-20 ori mai mici decât la iradiere cu lampa DRT-400, ceea ce se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestuia este limitat, razele cu lungimi de

undă mai mici de 290 nm, fiind foarte puține, respectiv spectrul de emisie al acestei surse cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H_2O_2.

Dar, totodată, spectrul de emisie al acestei surse cel mai bine se suprapune cu spectrul de emisie al Soarelui, respectiv rezultatele obținute pentru acesta, cel mai bine caracterizează procesele ce decurg în sistemele acvatice reale. În procesele fotochimice ce decurg cu participarea H_2O_2 și a radicalilor OH, un rol important îl au ionii metalelor cu valență variabilă, cum ar fi Cu, Fe, Mn ș.a., în special, ionii de Cu(II) și Fe(III) [7,8]. De aceea, au fost studiate legitățile cinetice ale procesului de oxidare fotochimică a ATG în prezența H_2O_2 și a ionilor de Cu(II) și Fe(III). Rezultatele obținute sunt prezentate în Tab. 7.

La adăugarea ionilor de Fe(III) și mai evident a ionilor de Cu(II) în sistem s-a determinat că constantele de viteză, în procesul de fotodegradare al ATG, cresc considerabil și sunt de 1.2-2.8 ori mai mari. Aceasta confirmă importanța ionilor de metale cu valență variabilă în procesul de fotodisociere al peroxidului de hidrogen și generarea radicalilor OH. Cele mai mici valori ale constantelor au fost determinate pentru sistemul în care s-a adăugat doar ATG și SsH, dar totuși s-a constatat că fotoliza sensibilizată a ATG în prezența SsH decurge. Ceea ce indică asupra faptului că la iradiere, SsH trec în stare excitată, iar ulterior, în condiții aerobe, are loc transmiterea energiei de activare oxigenului dizolvat din soluție. Astfel, are loc generarea particulelor active, care conduc la degradarea ATG.

Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de ATG în sistem sunt prezentate în Fig. 10. Din rezultatele prezentate s-a constatat că sistemele în care a fost adăugat ATG similar Cys, odată cu creșterea concentrației acestuia se micșorează valorile capacității de inhibiției și cresc valorile concentrațiilor staționare de radicali OH în sistem. Acest fapt demonstrează că ATG ca și Cys, la iradiere, conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH în sistem, conform ec. (24), ceea ce este în concordanța cu datele din literatură [7,8,23-26]:

$$SH - CH_2 - COOH + H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} SH - CH_2 - CO^{\bullet} + 3^{\bullet}OH \qquad (24)$$

Deci, din Fig. 10 se constată că, în prezența ATG, valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^4 s^{-1} pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 (valori caracteristice apelor curate) și de ordinul 10^5-10^6 s^{-1} pentru sistemul iradiat cu SS, în prezența filtrului AM1.5 D (valori caracteristice apelor poluate). Tot din Fig. 10 se constată că valorile capacității de inhibiție, depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că 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, pentru concentrațiile ATG în domeniul $(1.7\text{-}6.7)\cdot10^{-4}$ M, au fost determinate pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 ($(5.4\text{-}3.0)\cdot10^4$ s^{-1}), ceea ce se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen [7,8,10,23-26].

Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D și au luat valori în limitele $(7.3\text{-}0.3)\cdot10^6$ s^{-1} care sunt cu două ordine mai mari decât valorile sistemului iradiat la lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrul folosit permit trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci, spectrul de emisie al SS, în prezența filtrului AM1.5 D foarte puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen. Concentrațiile staționare ale radicalilor OH la fel sunt prezentate în Fig. 10. Ca rezultat s-a stabilit că odată cu creșterea concentrațiilor de ATG în sistem, concentrațiile radicalilor OH cresc, și sunt de ordinul 10^{-16} M, pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 și de ordinul 10^{-17}-10^{-18} M pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D. Totodată, s-a constatat că concentrația radicalilor OH la fel depinde și de sursa de iradiere, ceea ce se demonstrează prin valorile acestora.

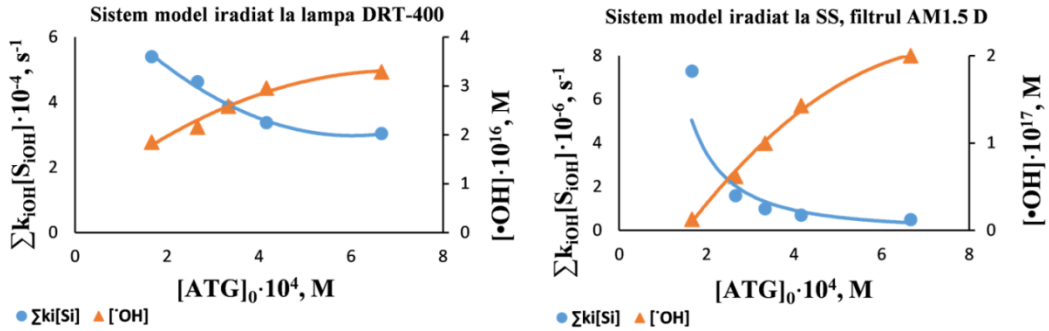


Fig. 10. *Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația ATG, $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, pH=6.8, t=20.0 ˚C [7,8,10,23-26]*

La concentrații de ordinul 10^{-4} M ale ATG, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor pure și poluate. S-a stabilit că în prezența ATG, în sistemele acvatice, intensitatea proceselor de autopurificare crește, deoarece ATG regenerează o cantitate suplimentară de radicali OH. Capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH depinde de concentrația ATG precum și de spectrul de emisie și intensitatea radiațiilor.

Valorile capacității de inhibiție *($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$),* la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Fig. 11, iar concentrațiile staționare ale radicalilor OH în Tab. 8. Din Fig. 11 se constată că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) valorile capacității de inhibiție scad, ceea ce indică asupra faptului că la mărirea concentrației de ATG în sistem procesele de autopurificare a sistemelor acvatice se intensifică. Aceasta se explică prin faptul că ATG în prezența H_2O_2 are capacitatea de a reduce ionii de Cu(II) la Cu(I) și ionii de Fe(III) la Fe(II) chiar și la un pH neutru (pH=6.5-

7.0), care este caracteristic pentru apele naturale. Respectiv la iradiere se generează particule active, ca radicalii OH, conform ec. (25-30) [7,8,10,23-26]:

$$SH - CH_2 - COOH + Cu^{2+} \leftrightarrow [Cu(HOOC - CH_2 - S)]^+ + H^+ \quad (25)$$

$$2[Cu(HOOC - CH_2 - S)]^+ \rightarrow HOOC - CH_2 - S - S - CH_2 - COOH + 2Cu^+ \quad (26)$$

$$Cu^+ + H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} CuOH^+ + {}^{\bullet}OH \quad (27)$$

$$SH - CH_2 - COOH + Fe^{3+} \leftrightarrow [Fe(HOOC - CH_2 - S)]^{2+} + H^+ \quad (28)$$

$$2[Fe(HOOC - CH_2 - S)]^{2+} \rightarrow HOOC - CH_2 - S - S - CH_2 - COOH + 2Fe^{2+} \quad (29)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} FeOH^{2+} + {}^{\bullet}OH \quad (30)$$

Dar, totodată, la fel din Fig. 11, se constată că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește situația, comparativ cu absența acestora.

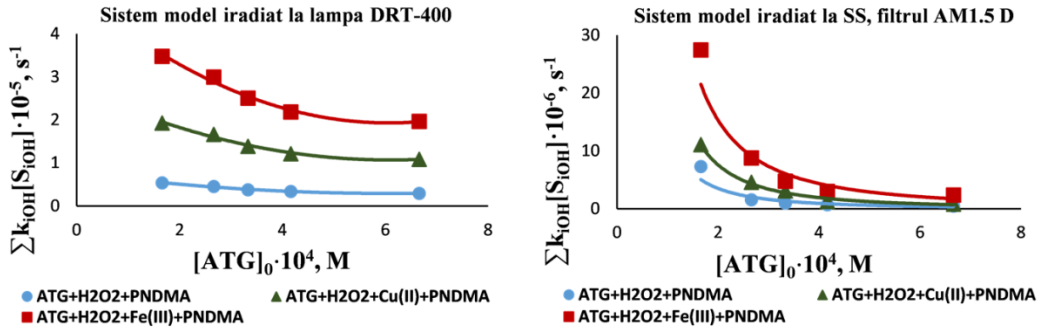


Fig. 11. *Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația ATG; $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, pH=6.8, t=20.0 ℃ [7]*

Valorile capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1.5-3.6 ori și depind de concentrația ATG, adăugat în sistem precum și de sursa de iradiere folosită. În prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 2.7-6.5 ori și la fel depind atât de concentrația ATG cât și de sursa de iradiere folosită. Deci se confirmă faptul că complecșii ATG cu ionii de Cu(II) și Fe(III) posedă o reactictivitate mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu ATG esențial (ec. (31, 32) [7,8,10,23-26]:

$$2SH - CH_2 - COOH + Cu^+ \rightarrow (SH - CH_2 - COOH)_2Cu^+ \quad (31)$$

$$2SH - CH_2 - COOH + Fe^{2+} \rightarrow (SH - CH_2 - COOH)_2Fe^{2+} \quad (32)$$

Mărirea valorilor capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) demonstrează faptul că preponderent are loc reacțiile de interacțiune ale ATG cu ionii de Cu(I) și Fe(II), iar compușii $(ATG)_2Cu^+$ și $(ATG)_2Fe^{2+}$ formați posedă o reactictivitate mai înaltă față de radicalii OH conform mecanismelor descrise în ec. (33, 34):

$$(SH - CH_2 - COOH)_2Cu^+ + 2^{\bullet}OH \rightarrow HOOC - CH_2 - S - S - CH_2 - COOH + Cu^+ + 2H_2O \quad (33)$$

$$(SH - CH_2 - COOH)_2Fe^{2+} + 2^{\bullet}OH \rightarrow HOOC - CH_2 - S - S - CH_2 - COOH + Fe^{2+} + 2H_2O \quad (34)$$

După valorile capacității de inhibiție, din Fig. 11, se constată aceeași legitate pentru ambele surse de iradiere, dar valorile diferă. Valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de ATG în sistem și sunt de ordinul 10^5-10^6 s^{-1}, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție *($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$)* s-au atestat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, valori cuprinse între $(1.9\text{-}1.1)\cdot10^5$ s^{-1} – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și $(3.5\text{-}1.9)\cdot10^5$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Ceea ce se datorează faptului că această lampă are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al H_2O_2. Respectiv, lampa DRT-400 are cel mai mare spectru de acțiune și la iradierea cu această lampă se formează cea mai mare cantitatea de radicali OH.

Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție *($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$)* au fost atestate pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D și sunt cuprinse între $1.1\cdot10^7$-$7.0\cdot10^5$ s^{-1} – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și $2.7\cdot10^7$-$2.4\cdot10^6$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Aceasta se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestui filtru mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H_2O_2, respectiv, la iradierea sistemelor cu acesta se va forma o cantitate mai mică de radicali OH, care se vor consuma pentru oxidarea substratului.

Concentrația staționară a radicalilor OH crește odată cu creșterea concentrației de ATG în sistem (Tab. 8).

În prezența ionilor de Cu(II) concentrațiile radicalilor OH sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D, iar pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 sunt de ordinul 10^{-18}-10^{-17} M. S-a stabilit că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat și sunt de 1.5-3.6 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă o dată confirmă faptul că complecșii acestora au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH. Totodată, a fost stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH generați în sistemele analizate depinde și de sursa de iradiere.

Din rezultatele prezentate în Tab. 8 se constată că pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile legități similare ionilor de Cu(II), dar concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1.7-2.2 ori mai mici în comparație cu cele în prezența ionilor de Cu(II). Deci se confirmă faptul că ionii de Cu(II) au o activitate catalitică mai pronunțată în comparație cu ionii de Fe(III). Dar reieșind din faptul că ionii

de Fe(III) sunt abundenți în sistemele acvatice naturale, sunt forte importante și proprietățile lor, în special pentru procesele de autopurificare radicalică.

Tabelul 8

Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III); $[PNDMA]_0=1.1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1.0\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5.0\cdot10^{-6}$ M, pH=6.8, t=20.0 °C [7]

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{17}$, M				
Sursa de iradiere / $[ATG]_0 \cdot 10^4$, M	$ATG-H_2O_2-PNDMA-Cu(II)-h\upsilon$		$ATG-H_2O_2-PNDMA-Fe(III)-h\upsilon$	
	DRT-400	AM1.5 D	DRT-400	AM1.5 D
1.66	5.17	0.09	2.87	0.04
2.66	6.00	0.21	3.33	0.11
3.33	7.19	0.32	3.99	0.21
4.16	8.22	0.77	4.57	0.33
6.66	9.14	1.25	5.08	0.42

CONCLUZII

Lucrarea dată reflectă studiul complex al transformărilor fotochimice ale Cys, GSH, TU și ATG, care aparțin grupelor de substanțe autohtone și alohtone în apele de suprafață. Ca rezultat al cercetărilor s-a stabilit eficiența fotodegradării necatalitice și catalitice ale acestora la iradiere cu lampa policromatică DRT-400 și SS, filtrul AM1.5 D. S-a stabilit aportul substanțelor tiolice în procesele de autopurificare chimică, precum și influența asupra stării ecochimice a apelor pe sisteme model.

Au fost studiate legitățile fotolizei directe, induse necatalitice și catalitice, precum și sensibilizate ale celor patru substanțe tiolice alese și estimate consecințele realizării proceselor pentru starea redox a mediului acvatic. S-a demonstrat că Cys, GSH și TU se supun fotolizei directe și vitezele procesului depind de concentrația substratului în sistem, de fluxul de fotoni și de spectrul de emisie al surselor de iradiere. Probabilitatea desfășurării proceselor de fotoliză directă ale acestor tioli în apele naturale este foarte mică, fapt demonstrat și de randamentele cuantice, mult subunitare ($5{,}0\cdot10^{-5}$-$8{,}3\cdot10^{-4}$), la iradierea cu SS, Filtrul AM1.5 D, care simulează radiațiile cele mai apropiate de radiațiile solare.

S-a demonstrat că TU, Cys, GSH și ATG, în condițiile sistemelor acvatice naturale se vor supune predominant fotolizei induse cu H_2O_2, iar vitezele de fotoliză indusă depind direct proporțional de concentrația substratului și mai mult de cea a H_2O_2, precum și de fluxul de

fotoni și spectrul de emisie al surselor de iradiere. Reieșind din timpul de înjumătățire al tiolilor, persistența acestora în apă va crește în șirul TU-Cys-GSH-ATG, cel mai ușor fotodegradabil fiind TU ($\tau_{1/2}$=21 min 47 s), iar cel mai persistent – ATG ($\tau_{1/2}$=21 h 23 min 20 s).

A fost confirmat că tiolii studiați interacționează cu ionii de Cu(II) și Fe(III) cu formarea de complecși, iar compușii formați sunt mult mai reactivi în raport cu radicalii OH în comparație cu tiolii esențiali, ceea ce poate conduce la consumul total al peroxidului de hidrogen și respectiv stabilirea stării de *"redox-toxicitate"* a apelor naturale.

A fost stabilit că substanțele humice, prezente pe larg în sistemele acvatice naturale, la iradiere cu razele solare vor contribui la accelerarea proceselor de degradare ale TU, Cys, GSH și ATG. Astfel de procese au un efect pozitiv în procesele de autopurificare fotochimică a apelor și contribuie la restabilirea proprietăților chimice ale mediului acvatic, adecvat valorii biologice de abitare, ceea ce constituie un principiu de bază al chimiei ecologice a apelor. În apele naturale tiolii studiați se vor supune transformărilor după mecanisme radicalice, foarte complexe, în care reacțiile fotochimice vor domina doar la etapa inițială, urmate de reacții chimice.

Ca rezultat al cercetărilor a fost evaluată persistența tiolilor studiați în procese de fotoliză sensibilizată. După parametrul timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$), tiolii studiați se vor supune transformărilor fotochimice sensibilizate în apele naturale în ordinea creșterii valorilor: TU (25-50 min) < Cys (40 min - 1 h 5 min) < GSH (40 min - 2 h 40 min) < ATG (10-14 zile). Timpul de înjumătățire v-a depinde și de condițiile fizice ale mediului (temperatură, nebulozitate, timpul diurn, anotimpul).

A fost demonstrat că substanțele tiolice, după comportamentul său în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice, se împart în două grupe: TU și GSH, care sunt acceptori efectivi de radicali OH, respectiv, conduc la diminuarea intensității proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice și Cys și ATG, care participă la regenerarea radicalilor OH, respectiv intensifică procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu".

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E. Monitoringul conținutului substanțelor tiolice în unele ape de suprafață. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere*. Ch.: 2022, 141-159.

ISBN 978-9975-159-05-0.

2. BLONSCHI, V. Estimation of the redox state of the Dniester river waters by monitoring thiol compounds. In: *Ecological and environmental chemistry, 2022*. Ed. 7, Vol.1, 3-4 martie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 99-100. ISBN 978-9975-159-07-4.

3. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V. Aprecierea stării redox a lacurilor Ghidighici și Dănceni prin prezența tiolilor în perioada anilor 2015-2021. In: *Integrare prin cercetare și inovare.: Ştiinţe ale naturii şi exacte*, 10-11 noiembrie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022, 194-196. ISBN 978-9975-62-469-5.

4. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V. Monitoring the content of thiols in the river Raut (period of the years 2019-2021). In: *Ecological chemistry ensures a healthy environment*, 16 septembrie 2022, Chisinau. Ch.: Institute of Chemistry, 2022, 22. DOI: 10.19261/enece.2022.ab13.

5. CISTEACOV, M.; BLONSCHI, V.; GLADCHI, V. Monitoringul conţinutului substanţelor tiolice în apele râurilor Răut şi Ichel în perioada anilor 2015-2020. In: *Integrare prin cercetare și inovare: Ştiinţe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2021, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2021, 152-154. ISBN 978-9975-158-60-2.

6. BLONSCHI, V.; CISTEACOV, M.; GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E. Evaluarea impactului compuşilor tiolici asupra stării redox a apelor fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2019. In: *Integrare prin cercetare și inovare: Ştiinţe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2021, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2021, 166-169. ISBN 978-9975-158-60-2.

7. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA Gh. Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice. Ch.: CEP USM, 2022. 194 p. ISBN 978-9975-159-85-2.

8. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V. Redox Self-Purification Mechanism of Natural Waters with the Involvement of Thioglycolic Acid and Thiourea. In: G. Duca & A. Vaseashta (Eds.), Environmental and Technological Aspects of Redox Processes. 2023, 43-67. IGI Global. DOI: 10.4018/979-8-3693-0512-6.ch003.

9. DUKA, Gh.; LIS, A.; GLADCHI, V.; TRAVIN, S. Indirect photolysis of cysteine and thiourea in the aquatic environment. *Inorganica Chimica Acta* (IF 2.8), 2023, 557. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2023.121682.

10. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh.; TRAVIN, S. Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment. In: *Chemistry Journal of Moldova, General, Industrial and Ecological Chemistry.* 2021, 16(1), 46-59. DOI: 10.19261/cjm.2021.796.

11. LIS, A.; GLADCHI, V.; TRAVIN, S. Fotoliza directă a unor substanțe tiolice în mediul acvatic și rolul lor în procesele ecochimice din apele naturale. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Acad. Gh. Duca, 70 ani de la naștere: Monografie*. Ch.: CEP USM, 2022, 200-219. ISBN 978-9975-159-05-0.

12. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. Influența substanțelor humice asupra fotolizei cisteinei și glutationului în sisteme acvatice. In: *Integrare prin cercetare și inovare, "științe ale naturii și exacte", 10-11 noiembrie 2021, Chișinău*. Ch.: CEP USM, 2021, 143-145. ISBN 978-9975-152-48-8.

13. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, G.; BUNDUCHI, E.; LIS, A. Influence of Thiol Compounds on Redox State of Natural Waters in the Republic of Moldova. In: G. Duca & A. Vaseashta (Eds.), Environmental and Technological Aspects of Redox Processes. 2023, 68-89. IGI Global. DOI: 10.4018/979-8-3693-0512-6.ch004.

14. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh.; BUNDUCHI, E. The influence of glutathione on the self-purification capacity of aquatic systems. In: *Ecological chemistry ensures a healthy environment*. 16 septembrie 2022, Chisinau. Ch.: Institute of Chemistry, 2022, p. 15.

15. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A. Study on the impact of some local thiols on the water self-purification capacity of Danceni lake. In: *Ecological and environmental chemistry, 2022*. Ed. 7, Vol.1, 3-4 martie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022, p. 79. ISBN 978-9975-159-06-7.

16. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A. Dinamica capacităţii de autopurificare a apelor lacului Dănceni în prezenţa glutationului. In*: Integrare prin cercetare și inovare, "științe ale naturii și exacte", 10-11 noiembrie 2021, Chișinău*. Ch.: CEP USM, 2021, 140-142. ISBN 978-9975-152-48-8.

17. БЛОНСКИ, В.; ГЛАДКИЙ, В.; ЧИСТЯКОВ, М. Влияние химического состава поверхностных вод на интенсивность фотолиза глутатиона. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*, 2022, 6(156), 182-189. ISSN 1814-3237.

18. БЛОНСКИ, В.; ЧИСТЯКОВ, М.; ДЕШАН, К. Влияние автохтонных тиолов на радикальные процессы самоочищения водных систем. In: *Scientific Collection "InterConf"*, 6-8 februarie 2021, Tokyo. Japan: Otsuki Press, 2021, 41, 951-957. ISBN 978-4-272-00922-0.

19. ЛИС, А.; ГЛАДКИ, В. Влияние гуминовых веществ на процесс сенсибилизированного фотолиза тиомочевины. In: *Scientific Collection "InterConf - Scientific horizon in the context of social crises"*. 16-18 septembrie 2022, Tokyo, Japan: Otsuki Press, 2022, 124, 155-165. ISBN 978-4-272-00922-0.

20. ЛИС, А.; ГЛАДКИ, В.; ДУКА, Г. Влияние тиогликолевой кислоты и

тиомочевины на процессы самоочищения водных систем. In: *Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Ломоносов-2021, 12-23 апреля, "Секция Химия"*. Москва: 2021, 936. ISBN 978-5-00189-092-8

21. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, G. Influence of H_2O_2 on thiourea photochemical transformations in the presence of Cu(II) and Fe(III) ions in aquatic systems. In: *Ecological and environmental chemistry, 2022*. Ed. 7, Vol.1, 3-4 martie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022, 95. ISBN 978-9975-159-06-7.
22. ШВЫДКИЙ, В.; ТРАВИН, С.; ШТАММ, Е.; СЕМЕНЯК, Л.; ЛИС, А. Экологические аспекты окислительно-восстановительных (редокс) состояния природных вод. В: *Экологическая химия: история и достижения: Ак. Г. Дука, 70 лет со дня рождения: Монография*. Кишинев: ПИЦ ГУМ, 2022, 362-373. ISBN 978-9975-159-05-0.
23. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. Fotoliza indirectă a acidului tioglicolic în sistemele acvatice. In: *Integrare prin cercetare și inovare. Ştiinţe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022.
24. LIS, A.; Gladchi, V.; Duca, Gh. Participarea substanțelor humice la fotoliza acidului tioglicolic în mediul acvatic. In: *Integrare Prin Cercetare Și Inovare, "ştiinţe ale naturii şi exacte", 10-11 noiembrie 2020, Chişinău.* Ch.: CEP USM, 2020, 225-228. ISBN 978-9975-152-50-1.
25. LIS, A. Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice*:* tz. de doct. Chișinău: 2022. 220 p.
26. LIS, A. Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice*:* rezum. la tz. de doct. Chișinău: 2022. 35 p.

CZU: 574.5:544.52:577.164.1
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_15

15. MODELAREA PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE A APELOR ÎN PREZENȚA VITAMINELOR GRUPULUI ”B”

Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI , Angela LIS, Maria CULEA
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În lucrare sunt prezentate datele experimentale privind modelarea proceselor chimice de autopurificare a apelor în prezența vitaminelor grupului B: B_6, B_9 și B_{12}. Rezultatele studiului cinetic al proceselor redox-catalitice și fotochimice cu participarea vitaminei B_6 indică despre o oxidare a acesteia mai rapidă cu oxigenul dizolvat. Vitamina B_9 nu se oxidează prin procese redox, însă în urma fotolizei, vitamina generează peroxid de hidrogen, ceea ce influențează pozitiv procesele radicalice de autopurificare.

Cuvinte-cheie: vitamine, procese de autopurificare, procese redox, procese fotochimice, starea redox.

MODELING OF WATER SELF-PURIFICATION PROCESSES IN THE PRESENCE OF GROUP "B" VITAMINS

Summary. *The paper presents the experimental data regarding the modeling of the chemical processes of water self-purification in the presence of vitamins of the B group: B6, B9 and B12. The results of the kinetic study of redox-catalytic and photochemical processes with the participation of vitamin B6 indicate its faster oxidation with dissolved oxygen. Vitamin B9 does not oxidize through redox processes, but following photolysis, the vitamin generates hydrogen peroxide, which positively influences radical self-purification processes.*

Keywords*: vitamins, self-purification processes, redox processes, photochemical processes, redox state.*

1. INTRODUCERE

Conservarea componentelor mediului ambiant este una din principalele sarcini ale secolului XXI, urmare a poluării intensive. Cea mai afectată componentă a mediului ambiant sunt apele naturale. Din cauza proprietății de solubilizare a unei game mari de compuși chimici, compoziția apelor naturale este complexă și dinamică.

Sistemele acvatice, de rând cu celelalte componente ale mediului posedă proprietatea de autopurificare [1], prin care își restabilesc parțial sau integral compoziția chimică firească. Totuși, un flux continuu de poluanți deplasează echilibrul dinamic dintre componentele apelor, ceea ce duce la micșorarea intensității proceselor fizice, chimice și biologice de autopurificare.

Este demonstrat că starea biologică valoroasă a apelor naturale o asigură prezența unei forme active a oxigenului dizolvat (principalul oxidant în mediul ambiant) – peroxidul de hidrogen. Totodată, echilibrul dintre totalitatea echivalenților oxidativi, generați de oxigenul dizolvat și echivalenții reducători formează starea redox a apelor [2].

Echivalenții oxidativi au fost studiați și deduse mecanismele lor de formare [3], pe când grupul echivalenților reducători sunt puțin studiați. Până în prezent nu se cunoaște cu exactitate numărul claselor de compuși chimici care formează acest grup și contribuie la formarea stării redox. Cert este că aceștia la fel sunt o componentă obligatorie a compoziției chimice a apelor naturale.

O clasă de compuși, care se presupune că are cel mai mare aport la formarea stării redox sunt tiolii [4]. Totuși, reieșind din numeroasele procese chimice, biochimice și fizice (de transport) care decurg în apele naturale este evident că și alte clase de compuși au rol similar în formarea stării redox a apei.

Similar presupunerii despre rolul compușilor tiolici în procesele chimice de autopurificare, unele cercetări sugerează că vitaminele ar fi o componentă obligatorie (firească) a apelor naturale [5-9]. Din cele peste 20 vitamine, în literatura de specialitate sunt prezentate studii doar despre câteva. Evident, obiectul de studiu îl constituie vitaminele hidrosolubile, reprezentate în cea mai mare parte de vitaminele grupului B.

Prezența vitaminelor în compoziția apelor naturale este datorată proceselor metabolice ale hidrobionților, în special a microorganismelor și plantelor. Vitaminele reprezintă metaboliții secundari în metabolismul acestor organisme, sintetizați *in vivo* în faza de maturitate (în cele mai dese cazuri).

Se cunoaște că cianobacteriile elimină vitamina B_9 (acidul folic, AF) în mediul extern [6]. Aceleași cercetări demonstrează prezența în cantități foarte mici (10^{-8}-10^{-10} M) a vitaminelor B_9 și B_{12} în apele cu mineralizare mică (lacuri) și cu mineralizare mare (apele mărilor) [5-9].

Prezența acestor vitamine sugerează că acestea pot și trebuie studiate pentru stabilirea impactului lor asupra echilibrului redox. Ținând cont de complexitatea proceselor de autopurificare, rolul vitaminelor se va stabili pentru fiecare proces în parte. Mai mult decât atât, importanța studiului este accentuată de faptul că în apele naturale pot ajunge unele forme farmaceutice vitaminice rebutate. Poluarea cu substanțe biologic active prezintă un risc sporit pentru hidrobionți, care asigură cea mai importantă autopurificare – cea biologică.

Astfel, scopul prezentei cercetări constă în aprecierea rolului unor vitamine din grupul B în procesele chimice de autopurificare a apelor pe sisteme model.

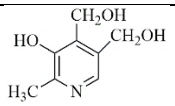
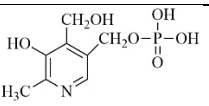
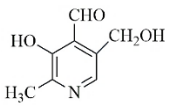
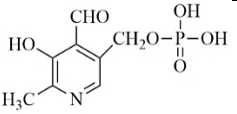
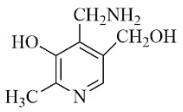
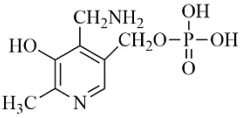
2. REZULTATE ȘI DISCUȚII:

Autopurificarea chimică a mediului acvatic în prezența vitaminei B_6

Din grupul vitaminei B_6 fac parte următorii compuși chimici: piridoxina, piridoxalul și piridoxamina și formele fosforilate ale acestora (Tab. 1).

Tabelul 1

Formele biologic active ale vitaminei B_6

Denumirea	*Formula de structură*	*Formele fosforilate*
piridoxină		
piridoxal		
piridoxamină		

În soluții apoase cea mai stabilă formă este piridoxina stabilizată cu acid clorhidric, care este și forma farmaceutică comercializată (pH 3,2).

Studiul transformărilor chimice ale piridoxinei a fost divizat în:

- procese redox necatalitice și în prezența ionilor de Cu(II) (cel mai abundent catalizator în apele naturale),
- fotoliza directă și indusă în lipsa și prezența ionilor de Cu(II).

Pentru studiul cinetic al proceselor redox au fost modelate următoarele sisteme acvatice în mediul aerob:

- B_6–O_2;
- B_6–O_2–Cu(II);
- B_6–H_2O_2;
- B_6–H_2O_2–Cu(II).

Legitățile cinetice au fost urmărită după modificarea concentrației piridoxinei în sisteme, utilizând metoda spectrofotometrică directă cu soluție tampon fosfatică cu pH 7 [10].

Rezultatele au demonstrat că în prezența oxigenului dizolvat, piridoxina se oxidează foarte lent ($W_{300}\cdot10^{-10}$ M/s), rezultate ce confirmă stabilitatea acestei forme active în soluții. Prezența ionilor de Cu(II) accelerează procesul de oxidare a piridoxinei de către oxigenul dizolvat (Tab. 2).

Tabelul 2

Parametrii cinetici ai proceselor de oxidare a piridoxinei pe sisteme model. $[B_6]\cdot10^{-4}$ M, $[H_2O_2]\cdot10^{-5}$ M, $[Cu(II)]\cdot10^{-6}$ M

Sistemul modelat	*$k\cdot10^5$, s^{-1}*	*$\tau_{1/2}$*	*Ecuația cinetică*
B_6–O_2–Cu(II)	5,31	3 ore 37 minute 33 s	$W = [B_6]^{0,4} \cdot [Cu(II)]^{0,3}$
B_6– H_2O_2	3,55	5 ore 25 minute 25 s	$W = [B_6]^{0,7} \cdot [H_2O_2]^{0,5}$
B_6–H_2O_2–Cu(II)	4,22	4 ore 33 minute 45 s	$W = [B_6]^{1,6} \cdot [H_2O_2]^{0,7} \cdot [Cu(II)]^{0,3}$

Constantele efective ale vitezei pentru sistemele cu adăugarea peroxidului de hidrogen pe post de oxidant sunt mai mici comparativ cu sistemul catalitic în care oxigenul dizolvat joacă un rol de oxidant (Tab. 2). În baza rezultatelor cinetice obținute, se poate concluziona despre faptul că piridoxina nu este substrat de tip peroxidazic, iar în condițiile apelor naturale se va oxida de către oxigenul dizolvat.

Un alt grup de procese chimice de autopurificare sunt prezentate de procesele fotochimice. Piridoxina se supune fotolizei în mediile neutru și bazic și cu intensitate mică în mediul acid. Piridoxalul are o stabilitate medie în mediul acid, iar piridoxamina se oxidează în orice mediu [11]. Spectrul de absorbție al piridoxinei în domeniul UV prezintă 3 maxime de absorbție, însă acestea sunt influențate de pH (Tab. 3).

Tabelul 3

Maximele de absorbție ale soluției de piridoxină la diferite valori ale pH-ului

pH	*Maximul de absorbție (λ, nm)*		
	I	*II*	*III*
4,0	-	292,5 (cel mai intens)	327,5
5,1	256	292,5	327,5 (cel mai intens)
6,8	256	-	327,5 (cel mai intens)
7,0	253	-	325,0 (cel mai intens)
>7,0	245	-	308,0 (cel mai intens)

Cinetica proceselor fotochimice a fost urmărită după concentrația piridoxinei. Rezultatele Fotoliza piridoxinei a fost efectuată cu utilizarea simulatorului solar model Oriel 1991X, dotat cu filtrul AM0 ce permite trecerea radiației cu lungimile undă 250- 2800 nm, cu intensitatea maximă în domeniul Vis. Atât fotoliza directă, cât și cea indusă de peroxidul de hidrogen și ionii de Cu(II) au fost modelate în mediul aerob:

- B_6– $h\nu$ *(1);*
- B_6–H_2O_2– $h\nu$ *(2);*
- B_6–H_2O_2–Cu(II) – $h\nu$ *(3).*

Datele obținute indică oxidarea fotochimică a piridoxinei cu intensitate mai mare, comparativ cu procesele redox-catalitice, reieșind din valorile constantelor efective ale vitezei (Tab. 4).

Tabelul 4

Parametrii cinetici ale fotolizei piridoxinei

Sistemul modelat	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	*Ecuația cinetică*
(1) B_6– $h\nu$	5,38	21 minute 28 s	$W = [B_6]^{0,5}$
(2) B_6–H_2O_2– $h\nu$	3,69	31 minute 18 s	$W = [B_6]^{0,3} \cdot [H_2O_2]^{0,7}$
(3) B_6–H_2O_2–Cu(II)– $h\nu$	3,91	29 minute 32 s	$W = [B_6]^{0.1} \cdot [H_2O_2]^{0,2} \cdot [Cu(II)]^{0,3}$

Prin compararea valorilor constantelor efective ale fotolizei putem deduce că fotoliza directă ($k=5{,}38 \cdot 10^4$, s^{-1}) decurge cu cea mai mare intensitate. Cea mai mică viteză se atestă la fotoliza indusă de peroxidul de hidrogen ($k=3{,}69 \cdot 10^4$, s^{-1}).

Ținând cont că piridoxina nu este un substrat de natură peroxidazică, aportul proceselor redox în timpul fotolizei este minim, adică vitamina se oxidează pe contul radicalilor $\dot{O}H$ generați în proporție de circa 50% la fotoliza peroxidului de hidrogen. Valorile puțin mai mari ale constantei de fotoliză ($k=3{,}91 \cdot 10^4$, s^{-1}) în sistemul B_6–H_2O_2–Cu(II) – $h\nu$ se datorează activității catalitice ale ionilor de Cu(II) de a descompune peroxidul de hidrogen în radicali liberi, adițional la cantitatea obținută prin fotoliza inițiatorului.

Grație celor două maxime de absorbție ale piridoxinei în mediile neutru și bazic, fotoliza directă decurge cu viteze mari. Piridoxina în etapa primară a procesului fotochimic trece în forma de piridinon-metide [12], compuși cu stabilitate mică, care ulterior, în lipsa iradierii se descompun în produși cu masa moleculară mai mică. Conform acestui mecanism, predominant se formează forma *orto* și în cantități mult mai mici, forma *meta* (Fig. 1).

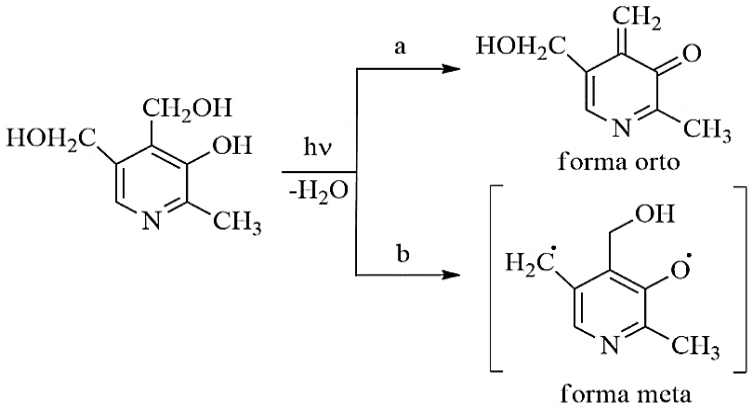


Fig. 1. *Mecanismul fotolizei directe a piridoxinei în soluții apoase la iradierea cu raze UV*

În prezența radicalilor $\dot{O}H$ piridoxina formează 4 compuși (Fig. 2). Radicalii $\dot{O}H$ manifestă tendința de adiție la inelul piridinic prin substituția atomului de hidrogen în pozițiile *orto*. Prin urmare, în cea mai mare cantitate se va forma 6-hidroxipiridoxina (Fig. 2 (E)), iar cu cea mai mică probabilitate va avea loc substituția atomului de hidrogen de la gupa metil, cu formarea 2,4,5- trihidroximetilpiridin-3-olului (Fig. 2 (B)) [13].

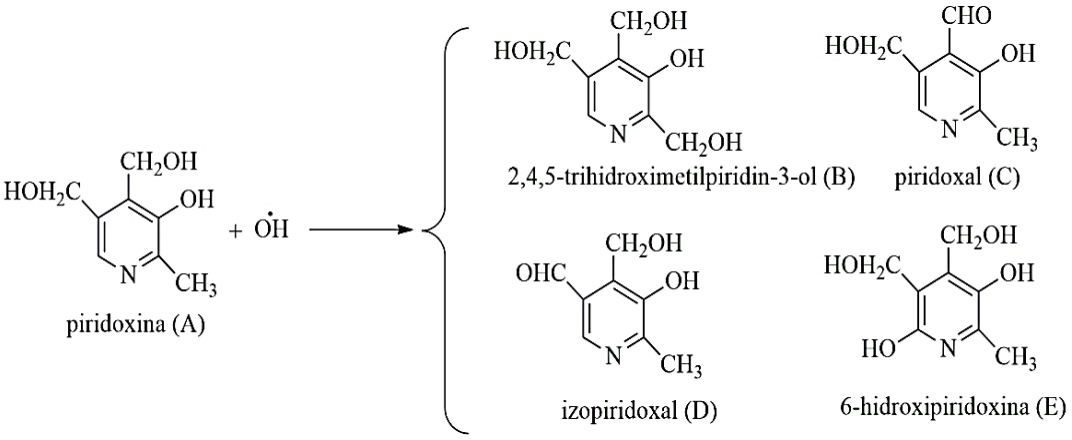


Fig. 2 *Mecanismul interacțiunii piridoxinei cu radicalii $\dot{O}H$*

Mecanismul interacțiunii piridoxinei cu radicalii $\dot{O}H$ explică intensitatea relativ joasă a oxidării vitaminei cu radicalii liberi, comparativ cu procesele redox-catalitice de oxidare și fotoliza directă. Oxidarea ulterioară a compușilor B-E formați (Fig. 2) necesită cantități suplimentare de radicali $\dot{O}H$, formarea cărora necesită timp, iar probabilitatea interacțiunii radicalilor cu produșii piridoxinei, la concentrații mici, este micșorată pe contul efectului Frank-Rabinovici (dezactivarea radicalilor de moleculele solventului). Timpul respectiv este reflectat prin timpul de înjumătățire mai mare în sistemele *(2)* și *(3)* (Tab. 4).

Transformările redox și fotochimice ale vitaminei B_9 (acidului folic, AF)

Cea de-a doua vitamină studiată este vitamina B_9 sau acidul folic (AF). Prezența AF în sistemele acvatice naturale a fost demonstrată de numeroși cercetători și s-a dovedit că concentrațiile acestuia variază în limitele 10^{-10}-10^{-8} M. Unul din factorii ce limitează concentrațiile AF în sistemele acvatice naturale este solubilitatea scăzută a acestuia în apă (1,6 $mg \cdot L^{-1}$). Reieșind din importanța vitală a acestui compus, transformările AF în sistemele biologice au fost studiate pe larg în ultima perioadă. Totodată, în ultima perioadă tot mai multe cercetări se realizează cu lărgirea spectrului de aplicare al AF în industria cosmetică, identificarea ionilor de cupru (și alte metale grele) în soluții, stabilizarea nanoparticulelor ce conțin ioni de cupru, etc.

De aceea devine important studiul transformărilor AF în sisteme acvatice și determinarea rolului lui în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice naturale.

Pentru aprecierea impactului vitaminei asupra proceselor redox-catalitice au fost modelate sistemele acvatice aerobe B_9–O_2; B_9–H_2O_2; B_9–H_2O_2–Cu(II), însă nu a fost depistată schimbarea concentrației acesteia în timp. Prin urmare, se constată că vitamina B_9 nu participă sau participă foarte slab în procese redox-catalitice cu oxigenul dizolvat și nici cu peroxidul de hidrogen, legitată, care poate fi extrapolată și pentru apele naturale [14].

Ulterior au fost modelate procesele de fotoliză ale acidului folic, utilizând două surse de iradiere: lampa policromatică DRT-400, pentru determinarea legităților fotochimice în condiții rigide și simulatorul solar model Oriel 1991X, ce imite radiația solară din mediul ambiant. Spectrul electronic de absorbție a demonstrat că variația pH-ului nu influențează asupra maximului de absorbție a soluției substratului (λ_{max}=281 nm). Totodată, lungimea de undă 281 nm este caracteristică spectrului solar de la suprafața Terrei, ceea ce înseamnă că, cel mai probabil, vitamina B_9 se va supune fotolizei în condițiile apelor naturale.

Studiul cinetic al proceselor de fotoliză directă și indusă de peroxidul de hidrogen la iradierea cu cele două surse de radiație a confirmat că vitamina B_9 se supune ambelor tipuri de fotoliză. Astfel, în condiții rigide (sursa de iradiere – lampa DRT-400), timpul de înjumătățire constituie 11 ore 57 minute 33 secunde, în cazul fotolizei directe și 1 oră 24 minute 19 secunde, la fotoliza indusă (Tab. 5).

Tabelul 5

Unii parametri cinetici ai fotolizei vitaminei B_9 la iradierea sistemelor modelate cu lampa DRT-400. $[B_9]\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]\cdot10^{-4}$ M

Sistemul modelat	*k, s^{-1}*	*$\tau_{1/2}$*
B_9 –hν	$1{,}65\cdot10^{-5}$	11 ore 57 minute 33 s
B_9–H_2O_2–hν	$8{,}59\cdot10^{-4}$	1 oră 24 minute 19 s

Diferența esențială între timpul de înjumătățire al ambelor tipuri de fotoliză, cel mai probabil, este datorată cantităților mari de radicali liberi $\dot{O}H$ generați la iradierea cu razele rigide.

Pentru a verifica dacă în condițiile apelor naturale este valabilă legitatea fotolizei induse, sistemele model au fost iradiate cu simulatorul solar, rezultatele cinetice însă nu au fost confirmate (Tab. 6).

Tabelul 6

Unii parametri cinetici ai fotolizei vitaminei B_9 la iradierea sistemelor modelate cu simulatorul solar model Oriel 1991X. $[B_9]\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]\cdot10^{-4}$ M [14-16]

Sistemul modelat	$k\cdot10^{-5}$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
B_9 –hν	1,12	17 ore 16 minute 3 s
B_9–H_2O_2–hν	1,27	15 ore 10 minute 59 s

Valorile constantelor de viteză, care sunt practic egale (Tab. 6) sugerează că radicalii $\dot{O}H$ generați la fotoliza peroxidului de hidrogen (în cantități mult mai mici) nu contribuie la accelerarea oxidării vitaminei B_9, respectiv aceasta se oxidează preponderent prin fotoliza directă.

Lipsa interacțiunii vitaminei cu radicalii $\dot{O}H$ nu este tipică pentru un compus reducător, și de aceea a fost modelat încă un sistem, prin utilizarea unei metode indirecte de stabilire a generării radicalilor liberi în sistem – determinarea capacității de inhibiție, cu utilizarea colorantului PNDMA [17]. Rezultatele au demonstrat că vitamina B_9 de fapt contribuie la mărirea conținutului de radicali liberi în sistem la fotoliză (Fig. 2.2.3).

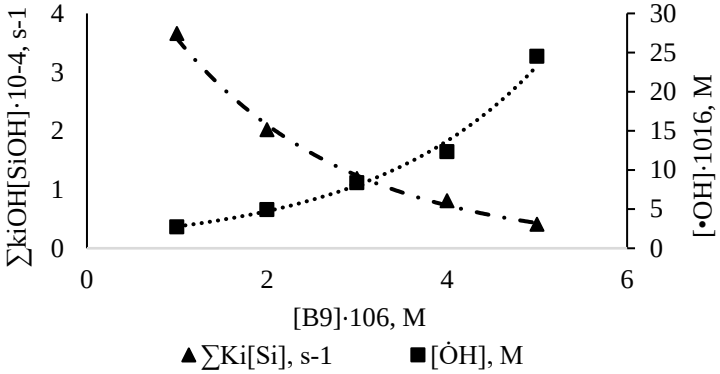


Fig. 3. *Dependența capacității de inhibiție și a concentrației radicalilor OH de concentrației vitaminei B_9 în sistem. $[PNDMA]=2\cdot10^{-5}$, M; $[H_2O_2]=1\cdot10^{-2}$ M; pH=8,7; $t=19^0C$*

Conform rezultatelor parametrului *capacitatea de inhibiție*, apele poluate cu vitamina B_9 în concentrațiile utilizate vor corespunde apelor pure, adică prezența vitaminei B_9 va spori intensitatea proceselor radicalice de autopurificare.

Legitățile deduse în procesele de fotoliză ale vitaminei B_9 pe sistemele model sunt confirmate de mecanismul specific al fotolizei acestei vitamine în mediul aerob (Fig. 4).

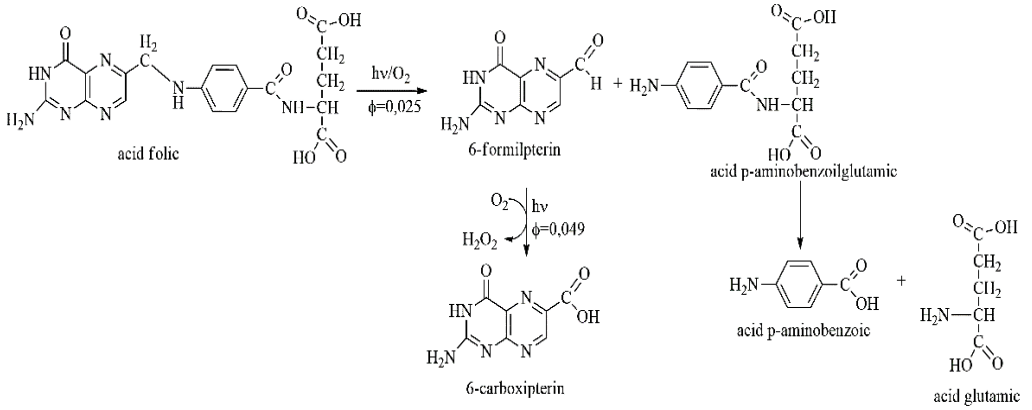


Fig. 4. *Mecanismul fotolizei vitaminei B_9 în soluții apoase în prezența oxigenului*

În mediul anaerob, vitamina nu se supune fotolizei [18]. În prezența oxigenului dizolvat fotoliza vitaminei B_9 decurge după un mecanism auto-foto-catalitic [18-20].

Astfel, rezultă că oxidarea 6-formilpterinei – produs format la fotoliza vitaminei B_9, generează în raport molar de 1:1 peroxid de hidrogen, care nu este produsul intermediar în proces, dar reprezintă un produs final. Formarea peroxidului de hidrogen a fost demonstrată și dedus mecanismul exact de formare al acestuia. Astfel, fotoliza vitaminei B_9 nu este directă, dar una sensibilizată, în care sensibilizatorul (S) inițial este însăși molecula de vitamină, ulterior 6-formilpterina (ec. 1-8).

$$S \overset{h\nu}{\rightarrow} {}^1S^* \overset{h\nu}{\rightarrow} {}^3S^* \quad (1)$$

$${}^3S^* + O_2 \rightarrow S + {}^1O_2 \quad (2)$$

$${}^3S^* + B_9 \rightarrow S^{\dot{-}} + B_9^{\dot{+}} \quad (3)$$

$$S^{\dot{-}} + B_9^{\dot{+}} \rightarrow S + B_9 \quad (4)$$

$$S^{\dot{-}} + O_2 \rightarrow S + O_2^{\dot{-}} \quad (5)$$

$$2H^+ + 2O_2^{\dot{-}} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

$$B_9^{\dot{+}} + O_2^{\dot{-}} \rightarrow B_9 + O_2 \quad (7)$$

$$B_9^{\dot{+}} + O_2 \rightarrow B_9(oxidată) \quad (8)$$

Pe parcursul realizării procesului se formează particole radicalice de oxigenul singlet, dar acesta nu oxidează vitamina sau produșii primari ai fotolizei. În condițiile apelor naturale aceștia, probabil, ele vor spori procesele radicalice de autopurificare. Intensitatea fotolizei sensibilizate a vitaminei B_9 este determinată de reacția (3), iar ecuațiile reacțiilor (4) și (7)

sunt căile posibile de dezactivare a particulelor active formate. Ecuația reacției (6) arată calea de formare a peroxidului de hidrogen în timpul fotolizei și, respectiv, aportul fotolizei vitaminei în procesele radicalice de autopurificare.

Așadar, vitamina B_9 va avea un impact pozitiv în procesele radicalice de autopurificare după fotoliza acesteea. Vitamina poate fi o sursă de peroxid de hidrogen în straturile superioare ale apelor naturale, unde fotoliza este dominantă din toate procesele chimice de autopurificare. Cu toate acestea, prin celelalte procese chimice, vitamina nu poate fi înlăturată din compoziția apelor naturale.

CONCLUZII

1. A fost estimat aportul vitaminelor hidrosolubile din grupul B (B_6, B_9) în procesele chimice de autopurificare a apelor naturale prin modelarea proceselor redox și fotochimice. Rezultatele obținute, care sunt în concordanță cu literatura de specialitate, indică despre faptul că vitamina B_6 (piridoxina) se oxidează mai eficient cu oxigenul dizolvat în prezența ionilor metalelor de tranziție ($k = 5{,}31 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$), decât în procesele în care oxidantul este peroxidul de hidrogen ($k= 3{,}55 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$), ceea ce exclude această vitamină din grupul substanțelor de tip peroxidazic. Rezultatele cinetice ale fotolizei indică aceeași legitate, vitamina B_6 se oxidează predominant prin fotoliza directă, în mediul aerob ($k=5{,}38 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$), iar în prezența radicalilor OH, inițial, are loc o reacție de adiție a acestora la inelul piridinic, dar nu de oxidare. Prin urmare, vitamina B_6 nu va participa la formarea stării redox a apelor naturale ca echivalent reducător.
2. Procesele radicalice de autopurificare a apelor în prezența vitaminei B_9 vor decurge cu o intensitate sporită din contul formării peroxidului de hidrogen la fotoliza vitaminei. Mecanismul fotolizei vitaminei este unul specific de tip auto-foto-catalitic, care necesită prezența în sistem doar a oxigenului dizolvat. Totuși, acidul folic nu va fi înlăturat din compoziția apelor prin procese redox catalitice. Prin urmare, vitamina B_9 va participa la formarea stării redox a apelor naturale ca sursă de echivalenți oxidativi doar în straturile superioare ale apei unde domină procesele fotochimice de autpurificare.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. DUCA, Gh.; MIHĂILĂ, Gh.; GOREACEVA, N.; CHETRUȘ, P. *Chimia apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 1995. 288 p.

2. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant*. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.

3. DUCA, Gh.; TRAVIN, S. Reactions' mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry*, 2020, 9(2), 36-44. DOI: 10.11648/j.ajpc.20200902.13.

4. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, G. *Participarea substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale: Monografie.* Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p. ISBN 978-9975-159-45-6.

5. ANNE-CHRISTINE LE GALL; CONSTANT M., G. Determination of folic acid in sea water using adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1993, 282, 459-470.

6. PLAVŠIĆ, M.; TERZIC, S.; AHEL, M., and BERG, C. M. G. Folic acid in coastal waters of the Adriatic Sea. *Marine and Freshwater Research,* 2002, 53(8), 1245-1252. DOI: 10.1071/MF02044.

7. HEAL, K.R.; CARLSON L.T.; DEVOL, A.H.; ARMBRUST, E.V.; MOFFETT, J.W.; STAHL, D.A.; INGALLS, A.E. Determination of four forms of vitamin B_{12} and other B vitamins in seawater by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom,* 2014, 28, 2398–2404.

8. OKBAMICHAEL, M.; SAÑUDO-WILHELMY, S.A. A new method for the determination of Vitamin B_{12} in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 517, 33–38.

9. ZHU, Q.; ALLER, R. C.; KAUSHIK, A. Analysis of vitamin B_{12} in seawater and marine sediment porewater using ELISA. *Limnol. Oceanogr.: Methods,* 2011, 9, 515–523.

10. SHAN, R.C.; RAMAN, P.V.; MEHTA, M.M. Spectrophotometric determination of pyridoxine hydrochloride (Vitamin B_6) in multivitamin preparations. *Journal of Pharmaceutical Sciences,* 1965, 3(54), 432-436.

11. ABOUL-ENEIN, H.Y.; LOUFTY, M.A. Pyridoxine Hydrochloride. *Analytical Profiles of Drug Substances,* 13, 1984, 447–486. DOI:10.1016/s0099-5428(08)60199-9

12. WU, M.; XU, Q.; STRID, Å.; MARTELL, J. M.; ERIKSSON, L. A. Theoretical Study of Pyridoxine (Vitamin B_6) Photolysis. *The Journal of Physical Chemistry A,* 2011, 115(46), 13556–13563. DOI: 10.1021/jp205724k

13. ALBARRAN, G.; RAMIREZ-CAHERO, F.; ALIEV, R. Radiolysis of pyridoxine (vitamin B_6) in aqueous solution under different conditions. *Radiation Physics and Chemistry,* 2008, 77(5), 605–611. DOI:10.1016/j.radphyschem.2007.09.013

14. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA Gh. The role of folic acid in aquatic systems' chemical self-purification processes. In: *International Symposium "The Environment and the Industry", SIMI 2023. Bucuresti: 2023, 28-29 september 2023, pp. 27-28*. DOI: 10.21698/simi.2023.ab07.

15. LIS, A.; GLADCHI, V.; SPIRIDONOVA, T. Influence of copper(II) ions on the photolysis of folic acid in aquatic systems. În: *Natural sciences in the dialogue of generations. Environment protection and natural resources management*, September 14-15, 2023, Chisinau. Ch.: 2023, p. 164. ISBN 978-9975-3430-9-1.

16. GLADCHI, V.; LIS, A. Fototransformarea acidului folic în soluții apoase. In: *Integrare prin cercetare și inovare. Ştiinţe ale naturii și exacte*. 10-11 noiembrie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022, 154-157. ISBN 978-9975-62-469-5.

17. DUCA, Gh.; GLADCHI, V.; GOREACEVA N. *Lucrări practice la Chimia apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2007, 108 p. ISBN 978-9975-70-140-2.

18. DANTOLA, M. L.; DENOFRIO, M. P.; ZURBANO, B.; GIMENEZ, C. S.; OGILBY, P. R.; LORENTE, C.; THOMAS, A. H. Mechanism of photooxidation of folic acid sensitized by unconjugated pterins. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2010, 9, 1604-1612.

19. GAZZALI, A.M.; LOBRY, M.; COLOMBEAU, L.; ACHERAR, S.; AZAIS, H.; MORDON, S.; ARNOUX, P.H.; BAROS, F.; VANDERESSE, R.; FROCHOT, C. Stability of folic acid under several parameters. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, 93, 419-430.

20. OFF, M.K.; STEINDAL, A.E.; POROJNICU, A.C.; JUZENIENE, A.; VOROBEY, A.; JOHNSSON, A.; MOAN, J. Ultraviolet photodegradation of folic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2005, 80, 47-55.

21. AHMAD, I.; HAFEEZ, A.; AKHTER, N.; VAID, F.H.M.; QADEER, K. Effect of Riboflavin on the photolysis of cyanocobalamin in aqueous solution. *The Open Analytical Chemistry Journal*, 2012, 6, 22-27.

CZU: [54+574.5/.6]:547.367:577.16(478)
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_16

16. EVALUAREA CAPACITĂȚII SISTEMULUI REDOX DE AUTOPURIFICARE A APELOR LACULUI DĂNCENI LA POLUAREA CU TIOLI ȘI VITAMINE

Elena BUNDUCHI, Ruslan BORODAEV, Viorica GLADCHI, Angela LIS,
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Pe exemplul apelor lacului Dănceni și ale unor substanțe din grupul tiolilor (cisteina, glutationul) și a formelor farmaceutice ale vitaminelor din complexul B (B_6, B_9, B_{12}), în concentrații care modelează situația de poluare în apele naturale, s-au efectuat cercetări pentru a stabili încărcătura de poluant care poate fi acceptată de apele naturale, astfel încât acestea să elimine poluarea și să-și mențină capacitatea de autopurificare. Procesele de autopurificare au fost monitorizate după parametri ca: pH-ul, gradul de saturație în oxigen, oxidabilitatea permanganatometrică, capacitatea de inhibiție.

Cercetările au demonstrat că potențialul de autopurificare al sistemului acvatic natural devine vulnerabil la concentrațiile de tioli de ordinul $\geq 0.8 \cdot 10^{-4}$ M, iar în cazul vitaminelor aceste concentrații constituie factori declanşatori ai situaţiei de „redox-toxicitate” ireversibile în sistemele acvatice naturale.

Cuvinte-cheie: autopurificare, microcosm, tiol, cisteină, glutation, vitaminele complexului B, vitamina B_6, vitamina B_9, vitamina B_{12}.

ASSESSMENT OF THE REDOX SELF-PURIFICATION SYSTEM CAPACITY IN THE DÁNCENI LAKE WATERS POLLUTED WITH THIOLS AND VITAMINS

Summary. *On the example of the waters of Lake Danceni and of some substances from the thiol group (cysteine, glutathione) and pharmaceutical forms of vitamins from the B complex (B_6, B_9, B_{12}), in concentrations that model the pollution situation in natural waters, research was carried out to establish the pollutant load that can be accepted by natural waters so that they remove pollution and maintain their self-purification capacity. The self-purification processes were monitored by parameters such as: pH, degree of oxygen saturation, permanganateometric oxidizability, inhibition capacity.*

Research has shown that the self-purification potential of the natural aquatic system becomes vulnerable to concentrations of thiols of the order of $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, and in the case of vitamins, these concentrations are triggering factors of the irreversible "redox-toxicity" situation in natural aquatic systems.

Keywords*: self-purification, microcosm, thiol, cysteine, glutathione, vitamins of the B complex, vitamin B_6, vitamin B_9, vitamin B_{12}.*

1. INTRODUCERE

Există un interes continuu pentru înţelegerea şi explicarea capacităţii de autopurificare a sistemelor acvatice naturale. Extinderea cunoştinţelor ce ţin de procesele de autopurificare chimică a apelor naturale oferă instrumente pentru a prognoza comportamentul substanţelor, diferite sub aspect calitativ și cantitativ, și a evita degradarea calității apelor, respectiv, a preveni scăderea valorii biologice de habitare.

Abordarea cinetică pentru stabilirea compoziţiei chimice adecvate valorii biologice de habitare urmăreşte identificarea acelor substanţe care pot avea impact major asupra proceselor chimico-biologice din interiorul bazinelor acvatice. Dacă, dintre oxidanţii prezenţi în apele naturale, au fost identificaţi componenții care influenţează determinant procesele chimico-bilogice din sistemele acvatice, acestea fiind produsele de activare ale oxigenului (peroxidul de hidrogen şi radicalii hidroxil), atunci pentru reducători lista rămâne deschisă. În apele naturale acest clasă de substanţe are o prezenţă diversă, atât ca clasă chimică, cât și ca conținut.

Un grup de substanțe care afectează echilibrul ecologic al sistemelor acvatice sunt substanțele tiolice, care se caracterizează prin proprietăți reducătoare pronunțate. Tiolii ajung în apele naturale nu doar ca urmare a deversărilor de ape reziduale, dar și din procesele metabolice ale hidrobionților. Cisteina (Cys) și glutationul (GSH) fac parte dintre produsele metabolismului hidrobionților. Cercetările consacrate din domeniu și cele obținute recent [1] au demonstrat că substanțele tiolice sunt greu oxidate de către oxigenul dizolvat, în condițiile de pH ale mediului cu valoarea mai mică decât 9 unități, dar ușor de către peroxidul de hidrogen. Reduc oxigenul până la apă fără a forma ca produs intermediar H_2O_2 și interacţionează cu H_2O_2 fără a genera radicalii $^{\bullet}OH$. Consumând intens H_2O_2, conduc la formarea stării redox cinetice cvasi-reducătoare, care este toxică pentru hidrobionți. A fost demonstrat și faptul că tiolii interacționează cu ionii metalelor de tranziție (Cu(II) și Fe(III)), componenți ai apelor naturale, formând complecși care sunt consumatori mai mari de agenți oxidativi în comparație cu substanțele inițiale. Cercetările cu privire la desfășurarea proceselor de autopurificare cu participarea radicalilor $^{\bullet}OH$ au scos în evidenţă comportamentul diferit al acestor doi tioli [2]. Cisteina participă la regenerarea radicalilor $^{\bullet}OH$ și astfel contribuie la realizarea proceselor de oxidare conjugată a altor substanţe poluante. Glutationul captează radicalii $^{\bullet}OH$, ca rezultat intensitatea proceselor de autopurificare radicalică scade.

Ca urmare a producerii și utilizării largi, un alt grup de substanțe, și anume vitaminele, inevitabil, ajung cu apele reziduale și menajere în apele naurale, unde sunt antrenate în diversitatea de procese biologice, fizice și chimice din interiorul bazinului acvatic. Dintre acestea sunt de menționat vitaminele grupului B, care sunt produse și utilizate datorită aportului la funcționarea corectă a celulelor umane. Totodată, vitaminele sunt cunoscute și ca produse ale metabolismului hidrobionților.

Rezultatele cercetărilor obținute pe sisteme model [3] relevă că vitamina B_9 (acidul folic) nu este susceptibilă la oxidarea cu oxigenul molecular și nici cu peroxidul de hidrogen,

chiar și în prezența catalizatorilor, dar acidul folic este oxidat de către radicalii ˙OH. Totodată, vitamina participă în procesul de regenerare a particulelor ˙OH, contribuind astfel la propagarea lanțului de oxidare radicalică. Rata de fotooxidare directă a acidului folic este foarte mica, practic neglijabilă, dar acesta degradează prin fotoliză indusă. Vitamina B_6 se transfomă chimic eficient reacționând cu oxigenul dizolvat în prezența catalizatorilor, ioni de cupru [3]. Aceste date, precum și faptul că procesul de oxidare nu se accelerează în prezența peroxidului de hidrogen, sugerează că substratul poate fi atrubuit grupului de substanțe care contrbuie la generarea H_2O_2 în mediul acvatic natural. Procesele fotochimice sunt o cale importantă de transformare a vitaminei B_6 și, în special, fotoliza directă. În modelările de laborator a fost constatat că vitamina B_{12} influențează parametrul capacitatea de inhibiție în sensul creșterii acestuia. Acest comportament clasifică vitamina B_{12} la clasa de reducători, capcane de radicali ˙OH, care în condițiile apelor naturale vor influența negativ procesele de autopurificare radicalică, le vor încetini.

Scopul prezentului studiu a fost de a stabili încărcătura individuală de substanţă poluantă care nu va pune în dificultate realizarea proceselor de autopurificare, care formează capacitatea de autopurificare a sistemului acvatic natural.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pe exemplul *apelor lacului Dănceni* și ale unor substanțe din grupul *tiolilor* (*cisteina, glutationul*) și ale *formelor farmaceutice* ale *vitaminelor din complexul B (B_6, B_9, B_{12})* au fost realizate cercetări pe sisteme de tip microcosm, modele simplificate ale ecosistemelor de ape naturale menținute în ambianță de laborator. Pentru obținerea sistemelor de tip microcosm apă naturală a fost captată și trecută în acvarii din sticlă. Volumul de apă naturală a variat, în unele serii de experimente a fost de 5 L, în altele de 6 L.

Pornind de la faptul că concentrațiile tiolilor, stabilite în apele naturale ale obiectelor acvatice din republică au fost, mai frecvent, de ordinul 10^{-6}-10^{-5}M [1], concentrațiile substanțelor de interes au fost selectate în așa fel ca să modeleze situația de poluare în apele naturale şi au fost de ordinul $(0.8\text{-}2.0)\cdot10^{-4}$M. Pentru a compara impactul celor 2 clase de substanțe, au fost utilizate aceleași concentrații de simulare a poluării și pentru cercetările cu implicarea vitaminelor. Despre acestea se cunoaște că sunt prezente în sistemele acvatice în concentrații de ordinal nano și mai puțin.

Răspunsul la poluarea indusă a fost evaluat în baza unor indicatori de calitate utilizați în procesul de monitorizare a apelor naturale: pH-ul, gradul de saturație cu oxigen dizolvat ($GS(O_2)$), oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}), capacitatea de inhibiție ($\Sigma k_i[S_i]$). Valorile obținute au fost comparate cu cele ale referinței – apă de lac fără poluare indusă.

Se cunoaște că valoarea pH-lui influențează intensitatea proceselor chimice și biologice care se desfășoară în ecosistemele acvatice, stabilitatea și capacitatea de migrație a

elementelor în apă, acumularea formelor patogene etc. Pentru apele de suprafață, care, de regulă, conțin cantități neînsemnate de CO_2, sunt caracteristice valori bazice ale pH-lui. Așa cum au arătat măsurările preliminare adăugării substraturilor poluante, apele sistemului acvatic natural, în perioada modelărilor, au avut valorile pH-lui de circa 9 unități. Dinamica pH-lui a relevat că accederea substraturilor, fie tioli, fie vitamine, în sistemul de apă naturală nu au condus la modificarea valorii de pH caracteristice acestor ape. Având în vedere că aceste substraturi sunt substanțe cu proprietăți acido-bazice slabe, sistemul tampon a apelor lacului a putut ușor să neutralizeze acțiunea acestora.

Determinarea oxigenului dizolvat în apă este inclusă în programele de supraveghere a calității apelor în scopul aprecierii condițiilor vitale ale hidrobionților și evaluării proceselor de autopurificare care contribuie direct la asigurarea acestor condiții. Concentrația minima de oxigen dizolvat necesară pentru dezvoltarea normală a peștilor este de 4 mg/L. Diminuarea conținutului până la 2 mg/L poate provoca pieirea peștilor. De aceea procesele din ecosistemul cu poluare provocată au fost monitorizate și după gradul de saturație cu oxigenul dizolvat.

Este cunoscut că reactivitatea oxigenului, în apele naturale, este de fapt determinată nu atât de forma lui moleculară, cât de produsele intermediare ale ciclului său biogeochimic, peroxidul de hidrogen (H_2O_2) și radicalii hidroxil ($^{\bullet}OH$). Dintre aceste produse se evidențiază prin impact radicalii hidroxil, deoarece sunt cele mai reactive particule din ciclul biogeochimic al oxigenului, cu proprietăți non-selective şi puternic electrofile. Procesele de autopurificare cu participarea radicalilor este evaluat cu parametrul capacitatea de inhibiție, respectiv au fost realizate asemenea măsurări și pentru sistemele poluate intenționat cu tioli și vitamine.

Încărcătura de substanțe organice în sistemele modelate a fost evaluată cu indicatorul oxidabilitatea permanganatometrică. Acest parametru scoate în evidență prezența substanțelor ușor oxidabile.

Evaluarea răspunsului sistemului de autopurificare a apelor naturale la poluarea cu compuși din clasa tiolilor

Rezultatele privind dinamica conținutului de oxigen în sistemele cu *cisteină* (Fig. 1) denotă că în primele 2 de ore de la pătrunderea poluantului în sistemul acvatic, s-a produs o diminuare, cu cca 20% a gradului de saturație cu oxigen dizolvat (GS), comparativ cu sistemul de referință, în sistemele, care în debutul experimentului, conțineau concentrațiile de *cisteină* cele mai înalte, $1.5 \cdot 10^{-4}$ M şi $2.0 \cdot 10^{-4}$ M. În microcosmurile cu conținutul mai mic al poluantului descreșterea oxidantului n-a fost atestată. Micșorarea cantității de O_2 denotă despre consumul acestui oxidant în procesele microbiologice de transformare a *cisteinei*. Totodată, având în vedere că pe sisteme model [1] a fost constatat că la pH-ul > 9 crește susceptibilitatea *tiolului* la oxidarea cu oxigen, o parte din consumul de O_2 poate fi atribuit și proceselor chimice de autopurificare. În următoarele zile saturația cu oxigen a crescut constant în toate sistemele şi a atins conținutul, aproape egal, cu cel al referinței sau chiar ușor mai mare. Restabilirea concentrației de oxigen se poate datora faptului că

sistemele conţineau ape de vară (luna iunie), iar în această perioadă sunt active algele fotosintetizatoare.

Evoluția caracterului redox termodinamic al mediului a fost urmărită după parametrul integrativ rH_2. Până la adăugarea *tiolului* în microcosmuri (Fig. 2), valorile inițiale ale indicelui rH_2 erau egale cu 28.3, mărime ce este aproape de valoarea de neutralitate (28.0), atunci când procesele de oxidare şi reducere în ape sunt echilibrate. După 2 de ore de la adăugarea *cisteinei*, se constată micșorarea valorii parametrului până la 22.7-25.0 unități, descreşterea corelând cu majorarea concentrației *cisteinei*. Deoarece indicatorul rH_2 caracterizează procesele cu participarea oxigenului molecular, adică subsistemul în care echilibrul proceselor redox se stabilește lent, avem confirmare și din partea acestui parametru că în perioada celor 24 h oxigenul molecular a fost implicat în procese de biochimice și chimice de oxidare. În următoarele zile indicatorul creştere, dar nu atinge valoarea de neutralitate nici pentru un sistem.

Un alt fapt constatat este că în sistemele cu concentraţiile iniţiale ale poluanrtului de $0.8\cdot10^{-4}$M și $1.0\cdot10^{-4}$M valoarea parametrului s-a majorat, dar a rămas uşor mai mică decât cea a referinţei (27.4), fiind de 25.4 şi, respectiv de 26.4 unități. Pentru sistemele cu concentraţiile iniţiale mai mari, $1.5\cdot10^{-4}$M şi $2.0\cdot10^{-4}$M, indicatorul era egal sau uşor mai mare decât al referinţei și a constituit 27.2 și, respectiv 28.1 unități.

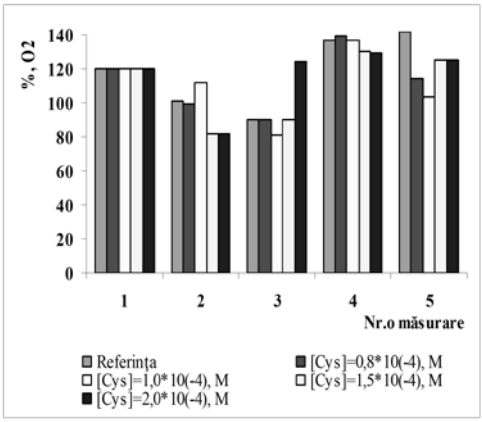


Fig. 1. *Dinamica gradului de saturaţie cu oxigen:* ***1*** *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *– 96 h;* ***5*** *– 168 h.*

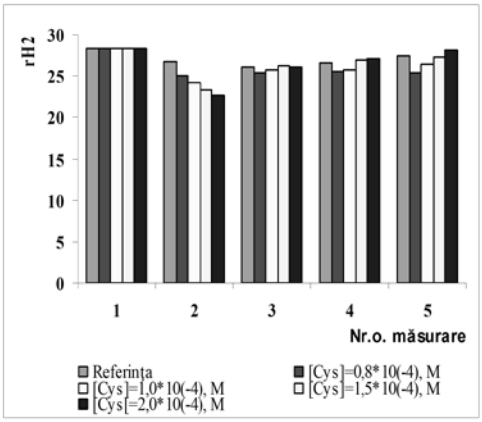


Fig. 2*. Dinamica parametrului* rH_2*:* ***1*** *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *– 96 h;* ***5*** *– 168 h.*

Măsurările, până la adăugarea *cisteinei*, au indicat la o capacitate de autopurificare scăzută ($\approx 7\cdot10^5$ s^{-1}) a apelor lacului Dănceni susţinută de radicalii $^{\bullet}OH$ (Fig.3).

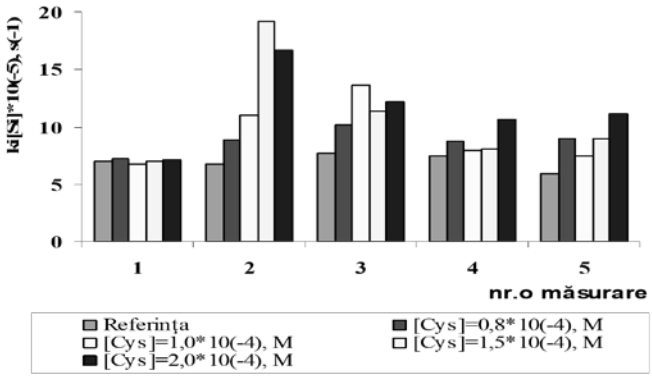


Fig. 3. *Dinamica parametrului capacității de inhibiție.*
1 *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *– 96 h;* ***5*** *– 168 h.*

Situație care, deobicei, se produce atunici când în apele naturale se conțin cantități semnificative de substanţe cu proprietăţi de captori de radicali ˙OH. Valorile indicatorului cinetic ($\Sigma k_i \cdot S_i$) măsurat peste 2 ore de la începerea experimentului au semnalat despre realizarea unui efect de „redox-toxicitate” mai accentuat în ecosistemul natural. Parametrul capacitatea de inhibiție indică despre creşterea conţinutului de substanţe captori de radicali ˙OH. În raport cu referinţa, valorile acestui indicator s-au mărit în microcosmuri de cca 1,5-4,0 ori și erau cuprinse de limitele $(11\text{-}29)\cdot10^5$ s^{-1}. Pe durata experimentului valorile capacităţii de inhibiţie în sistemele cu poluare indusă chiar dacă se micșorează ($(9\text{-}11)\cdot10^5$ s^{-1}), totuși, se menţin la valori mai mari faţă de cele stabilite pentru sistemul de referinţă ($\approx 6\cdot10^5$ s^{-1}).

Pornind de la faptul că substanle tiolice sunt cunoscute ca agenți de complexare puternici, a fost evaluată distrubuția formelor de migrare ale metalelor. Astfel prin metoda de absorbție atomică au fost obținute date care arată că în micocosmuri a crescut ponderea formei coloidal-solubile în comparație cu microcosmul de referință. Pentru forma colidal solubilă a cuprului a fost atestată o creștere de la 60 până la 80%, iar pentru fier de la 13.6 până la 20.0% [4].

Un alt fenomen înregistrat în microcosmurile studiate a fost apariția opalescenței. Astfel, în microcosmurile cu $C=1.5\cdot10^{-4}$ M și $C=2.0\cdot10^{-4}$ M, la sfârșitul perioadei de monitorizare, a fost observată o opalescență, ce corespundea cu 9.64 mg/l SiO_2 turbiditate pentru microcosmul cu $C=1.5\cdot10^{-4}$ M și cu 18.37 mg/l SiO_2 turbiditate pentru microcosmul cu $C=2.0\cdot10^{-4}$ M. Din turbiditatea constatată, 42.9% și, respectiv 33.3% revenea coloraţiei apelor. Sistemele cu concentrațiile de $0.8\cdot10^{-4}$ M și $1.0\cdot10^{-4}$ M erau transparente. Rezultatele obținute ne sugerează că cisteina în concentrații de $1.5\text{-}2.0\cdot10^{-4}$ M pot conduce la dezvoltarea fenomenului de “înflorire” a sistemelor chimico-biologice, așa cum sunt apele naturale.

Aşadar, cercetările au demonstrat că potențialul de autopurificare a sistemului acvatic natural devine vulnerabil la concentrațiile *cisteinei* de ordinul ≥ $0.8 \cdot 10^{-4}$ M; la aceste concentrații este afectată capacitatea de autopurificare a sistemului acvatic natural, deoarece sunt consumați oxigenul și formele active ale oxigenului din ape, radicalii ˙OH; fenomenul de „redox-toxicitate" cauzat de pătrunderea *cisteinei* are un caracter reversibil, doarece sistemul de autopurificare chimico-biologic al lacului Dănceni l-a neutralizat în mai puțin de 48 ore [4-6].

Din datele prezentate în *Fig. 4* se poate constata că la adăugarea *glutationului* în microcosmele cu ape din lacul Dănceni, sistemul de autopurificare a reacţionat prin punerea în funcţiune a procesului biochimic și chimic de autopurificare. Oxidarea cu implicarea oxigenului dizolvat începe imediat și intens după adăugarea tiolului și continuă și în următoarele 24 de ore. În comparație cu *Cys*, gradul de saturație (GS) descrește practic dublu și constituie ≈30-50%, iar diminuarea se produce în toare sistemele, indiferent de concentrația lui inițială. În următoarele zile restabilirea saturaţiei cu oxigen în microcosme nu are loc. Situația dată poate fi explicată prin faptul că sistemele conțineau ape de primăvară devreme (luna martie), respectiv în ape nu existau condiţii suficiente pentru realizarea procesului de fotosinteză, cale importantă de asigurare cu oxigen a sistemelor acvatice naturale. Resorbția gazului din atmosferă fiind un proces fizic lent, nu putea suplini rapid deficitul de oxigen stabilit ca urmare a consumului acestuia în procesele biochimice.

Măsurarea parametrului oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}) a arătat că apele lacului Dănceni conțineau o încărcătură organică destul de mare, de cca 16.3 mgO/L (Fig. 5).

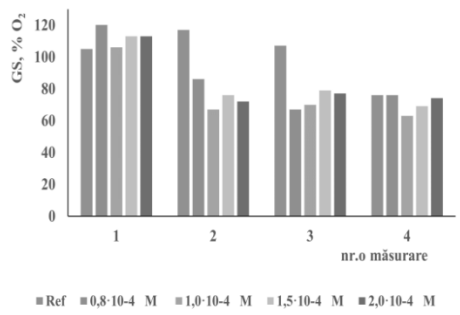


Fig. 4. *Dinamica gradului de saturaţie cu oxigen:* ***1*** *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *– 96 h.*

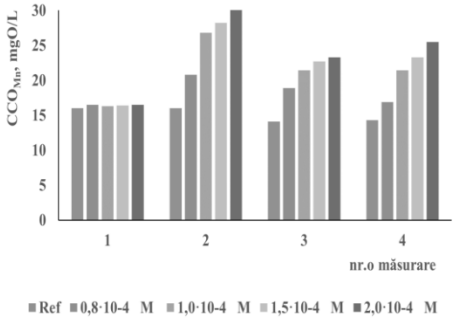


Fig. 5. *Dinamica oxidabilităţii permanganatometrice:* ***1*** *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *– 96 h.*

Această încărcătură a crescut odată cu accederea *glutationmului*. Se atestă o majorare a parametrului de la 1.3 (20.8 mgO/L) până la 1.8 ori (30.2 mgO/L), creștere care este

corelată cu majorarea concentrațiilor de poluant în sisteme. Fenomenul de poluare cu substanțe organice este atenuat de sistemul de autopurificare al obiectului acvatic în primele 24 de ore. Astfel, valoarea CCO_{Mn} a poluării s-a diminuat de la 1.1 ori până la 1.3 ori față de valoarea stabilită la accederea *glutationului*. După 24 h, limitele de variație ale parametrului sunt 18.9-23.5 mgO/L și acestea ulterior nu se modifică esențial ceea ce arată că transformarea componenții de natură organică practic nu mai are loc.

Măsurările preliminare au relevat că procesele de oxidare cu participarea radicalilor $^{\bullet}OH$ decurg la un nivel moderat. Valoarea cantitativă a indicatorului de monitorizare, capacitatea de inhibiție ($\Sigma k_i \cdot S_i$), are o medie de $4 \cdot 10^5$ s^{-1} (Fig.6). După 2 ore de la adăugarea *tiolului,* valorile capacității de inhibiţie au semnalat despre producerea unei poluări mai accentuate ($(6.7\text{-}14.2) \cdot 10^5$ s^{-1}) a sistemului natural.

În raport cu referința, în microcosmuri s-a înregistrat o creştere a conţinutului de substanţe captori de radicali $^{\bullet}OH$ de la 1.5 până la 3.6 ori mai mare. La atingerea timpului de 24 ore de la începerea experimentului cantităţile de substanţe captori de radicali au descrescut, exceptând sistemul cu concentrația inițială a *glutationului* de $0.8 \cdot 10^{-4}$ M. În următoarea perioadă a monitorizării nu au fost observate fluctuații importante ale indicatorului, decât la referință și la sistemul cu concentrația inițială a *glutationului* $2.0 \cdot 10^{-4}$ M, și anume creșterea valorii parametrului ceea ce înseamnă că în sisteme a avut loc o poluare secundară.

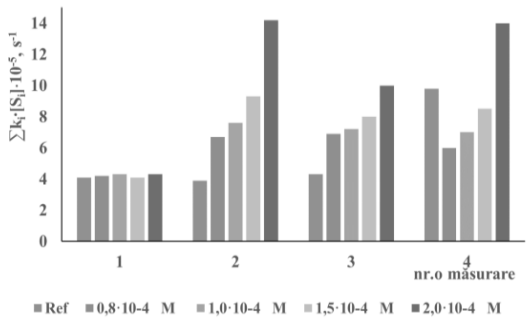


Fig. 6. *Dinamica capacităţii de inhibiţie în microscome:*
1 *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *–96 h.*

Cu referire la răspunsul sistemului de autopurificare a apelor lacului Dănceni la poluarea cu *glutationul* se pot deduce următoarele concluzii: tiolul afectează capacitatea de autopurificare a sistemului acvatic natural, micşorând-o, deoarece consumă atât oxigenul dizolvat, cât şi formele active ale oxigenului din ape, aşa ca radicalii $^{\bullet}OH$; pătrunderea în apele naturale a *glutationului* este atenuată de sistemul natural, atât prin procese biochimice, cât şi chimice, oxidarea cu radicalii $^{\bullet}OH$ timp de 24 h; situaţia de „redox-toxicitate" în apele naturale poate să se dezvolte atunci când fluxul de *glutation* în obiectele acvatice atinge concentraţii de peste $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, dar aceasta are un caracter reversibil [6-7].

Evaluarea răspunsului sistemului de autopurifcare a apelor naturale la poluarea cu derivați din complexul vitaminelor B

Datele obținute pe sisteme model cu privire la procesele de autopurifcare chimice au scos în evidență faptul că, la valorile tipice ale pH-ului apelor natural, *vitamina B_6* se oxidează cu oxigenul dizolvat, iar *vitamina B_9* este stabilă, nu este susceptibilă la acțiunea oxidantului nici chiar în prezența catalizatorului [3]. Evoluția datelor cu privire la gradul de saturație cu oxigen (GS) demonstrează că la pătrunderea *vitaminei B_6* în apele de lac, sistemul de autopurificare a acestuia a reacționat intens, antrenând în eliminarea poluării procesul biochimic și chimic de autopurificare (Fig. 7a). Gradul de saturație în microcosmele cu *vitamina B_9* a descrescut cu până la 10% în primele 2 h, după care a rămas practic constant pe durata supravegherii ((Fig. 7b).

Oxidarea cu implicarea oxigenului dizolvat în microcosmurile cu *vitamina B_6* nu începe imediat după accederea poluantului, dar decurge intens în primele 24 de ore. Pe această durată de timp, se înregistrează o diminuare de cca 30% a GS în raport cu sistemul de referință, indiferent de concentrația *vitaminei B_6* (Fig. 7a). În perioada ulterioară de monitorizare conținutul oxigenului nu se modifică în sensul creșterii, menținând-se la același nivel de saturație atins după 24 h. Situația dată a fost observată și în studiile cu implicarea glutationului.

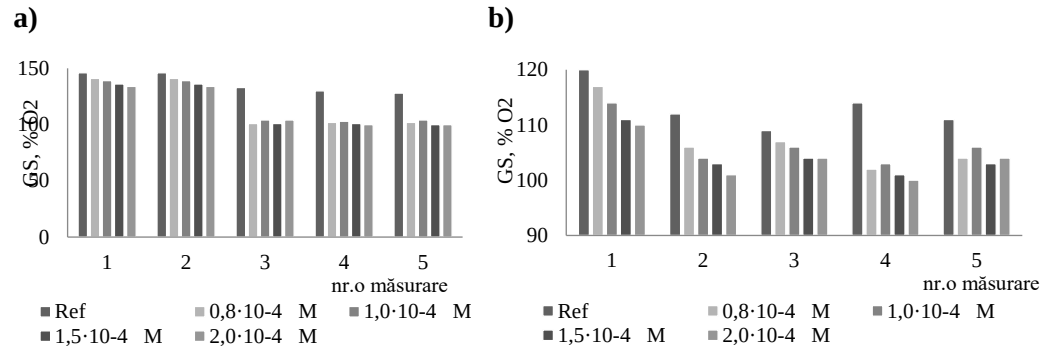


Fig. 7. *Dinamica gradului de saturație cu oxigen în microscome:*
a) *– cu vitamina B_6;* **b)** *– cu vitamina B_9. 1 – 0 h; 2 – 2 h; 3 – 24 h; 4 – 48 h; 5 – 96 h.*

Microcosmele cu vitaminele conțineau ape de primăvară (din luna aprilie), similar ca și cele cu glutation (ape din luna martie). La această perioadă în ape nu existau încă condiţii suficiente pentru realizarea procesului de fotosinteză, iar suplinirea, pe cale fizică, din atmosferă, este un proces lent.

Evaluarea poluării cu parametrul oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}) demonstrează despre realizarea poluării înalte în cazul *vitaminei B_6* (36.0-60.4 mgO/L) (Fig. 8a) și extrem de înalte pentru *vitamina B_9* (38.4-113.8 mgO/L) (Fig. 8b). Poluarea cu

vitamina B_6 a condus la o creștere de 2-3 ori a parametrului față de referință, iar *vitamina B_9* a amplificat poluarea sistemului natural de 5-14 ori mai mult.

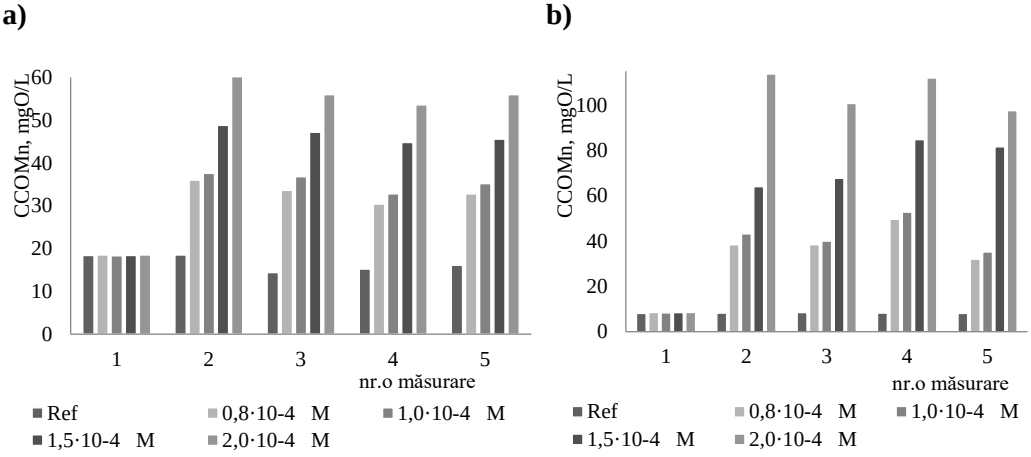


***Fig. 8**. Dinamica oxidabilităţii permanganatometrice în microscome:*
a) *– cu vitamina B_6;* **b)** *– cu vitamina B_9.* ***1** – 0 h; **2** – 2 h; **3** – 24 h; **4** – 48 h; **5** – 96 h.*

Pe durata monitorizării valorile indicatorului CCO_{Mn} nu suferă schimbări importante, rămânând practic la același nivelul al poluării produs odată cu pătrunderea vitaminelor în apa naturală, atât în sistemele cu *vitamina B_6*, cât și în cele cu *vitamina B_9*. Chiar dacă gradul de saturație cu oxigen arată că cel puțin, în primele 24 de ore, au avut loc procese cu participarea acestuia, CCO_{Mn} sugerează că procesele de oxidare cu O_2 nu au condus la mineralizarea substratului, ci doar la transformarea lui într-o altă formă organică. Astfel că fenomenul de poluare nu a fost eliminat.

Parametrul *capacitatea de inhibiție* ($\Sigma k_i \cdot S_i$) arată că apele de lac utilizate pentru formarea sistemelor de tip microcosm erau destul de poluate cu substanțe captori de radicali $^{\bullet}OH$ (Fig. 9).

Valorile înregistrate ale capacității de inhibiție ($>10\cdot10^5$ s^{-1}) le depășeau pe cele caracteristice acestui indicator pentru apele naturale în stare normală ($< 3\cdot10^5$ s^{-1}). După accederea în apa naturală a *vitaminelor*, valorile capacităţii de inhibiţie au arătat la realizarea unei poluări mari pentru *vitamina B_6* ($(15.1\text{-}24.2)\cdot10^5$ s^{-1}) şi despre producerea unei poluări extrem de înalte de către *vitamina B_9* ($(39\text{-}224)\cdot10^5$ s^{-1}). După 24 h, și chiar în următoarele zile ale experimentului, sistemele în care a fost adăugată *vitamina B_6* rămân poluate cu captori de radicali $^{\bullet}OH$ și înregistrează valori mai înalte chiar decât cele din momentul adăugării imediate a vitaminei. În seria cu *vitamina B_9*, peste 24 ore de la pătrunderea substanţei, se atestă o descreştere semnificativă a parametrului monitorizat, practic cu un ordin ($(39.6\text{-}53.6)\cdot10^5$ s^{-1}).

Totuşi, după cum arată evoluția valorilor indicatorului, procesul de autopurificare cu participarea radicalilor $^{\bullet}OH$ este aproape inhibat după 24 h. Probabil că particulele active

care existau în sistemul natural au fost consumate și, ulterior, dat fiind faptul că nu existau posibilități de regenerare acestora, lanțul de autopurificare radicalică practic s-a întrerupt.

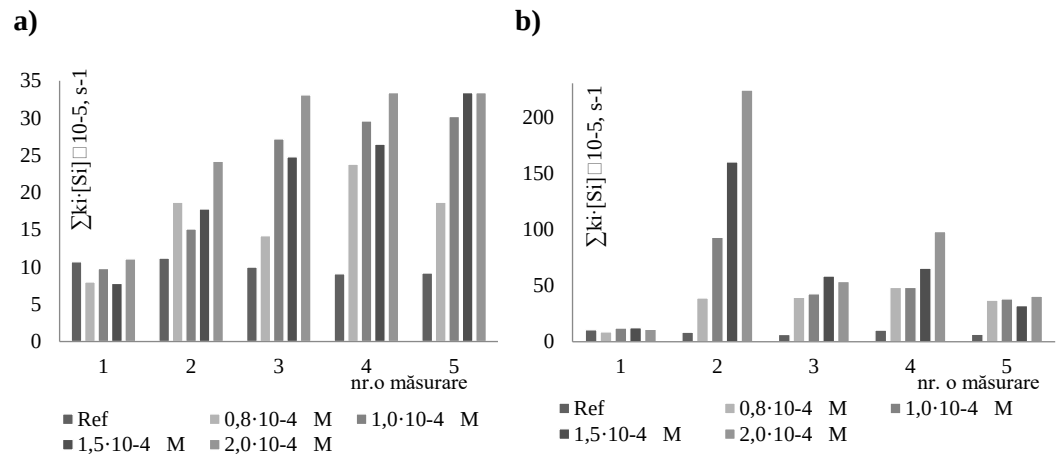


Fig. 9. *Dinamica capacităţii de inhibiţie în microscome:* **a)** *– cu vitamina B_6;* **b)** *– cu vitamina B_9.* ***1*** *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *– 48 h;* ***5*** *– 96 h.*

Cercetările au demonstrat că la poluarea cu *vitaminele complexului B,* în concentraţii de peste $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, este depăşită capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Impactul se datorează consumului, în cantități importante, de echivalenți oxidativi de către vitamine. Ca urmare a masei moleculare mari pe care o deține, *vitamina B_9* generează cantități înalte de echivalenți reducători susceptibili de a interacționa cu echivalenții oxidanți din sistemul natural, respectiv produce și un impact mai mare compartiv cu *vitamina B_6*.

Din datele prezentate în Fig. 10 se poate constata că sistemul de autopurificare a reacţionat pentru a elimina poluarea provocată de *vitamina B_{12}*.

Urmărind dinamica gradului de saturație cu oxigen (GS) se poate deduce că în primele 2 de ore consumul de oxidant în procesele de oxidare nu are loc. Implicarea nesemnificativă a acestuia poate fi observată în următoarele 24, când gradul de saturație cu oxigen descrește cu mai puțin de < 10%. După 24 h conţinutul de oxigen în apele uşor creşte şi se menţine la acelaşi nivel de saturaţie în toate microcsomurile.

Așa cum arată măsurările pentru indicatorul oxidabilitatea permanganatometrică (CCO_{Mn}), accederea vitaminei *B_{12}* în microcosmuri a condus la o creștere ușoară a poluării, de până la 15% (Fig. 11). O valoare care nu pare a fi reală, comparând-o cu poluarea produsă de celelalte 2 vitamine și având în vedere că vitamina este o substanță cu masă moleculară de ordinul miilor.

Pentru a înțelege și a explica rezultatele constatte au fost efectuate măsurări ale valorilor parametrului CCO_{Mn} pentru soluțiile de vitamină cu limitele de concentrații $(0.8\text{-}2.0) \cdot 10^{-4}$

M. Ca rezultat au fost obținute valori, aproximativ egale, pentru toate sistemele (1.12 mgO/L; 1.12 mgO/L; 1.28 mgO/L; 1.68 mgO/L) și care le depășeau pe cele pentru apa distilată (0,9 mgO/L) de doar cca 2 ori.

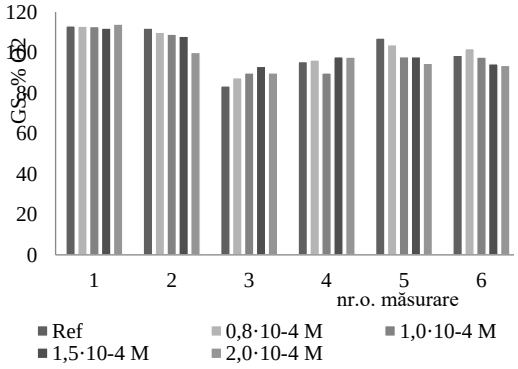


Fig. 10. *Dinamica gradului de saturaţie cu oxigen:*
1 *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *– 96 h.*

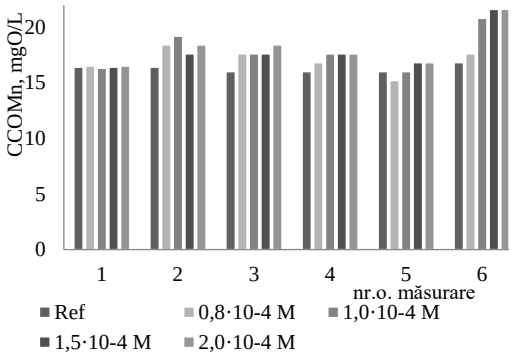


Fig. 11. *Dinamica oxidabilităţii permanganatometrice:*
1 *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;****4*** *– 96 h.*

Rezultatele sugerează că $KMnO_4$ este un oxidant slab pentru vitamină și nu poate fi folosit pentru a stabili încărcătura organică (echivalenții reducători) generați de aceasta. În următoarele ore are loc o diminuare nesemnificativă a CCO_{Mn} în comparație cu poluarea inițială constatată, dar sistemele, în raport cu referința rămân a fi ușor mai poluate.

Valorile capacităţii de inhibiţie ($\Sigma k_i \cdot S_i$) măsurate după pătrundereaa în apa naturală a vitaminei, nu au arătat că s-ar fi produs o poluare mai accentuată cu substanțe ce întrerup lanțul de autopurificare cu radicali liberi (Fig. 12).

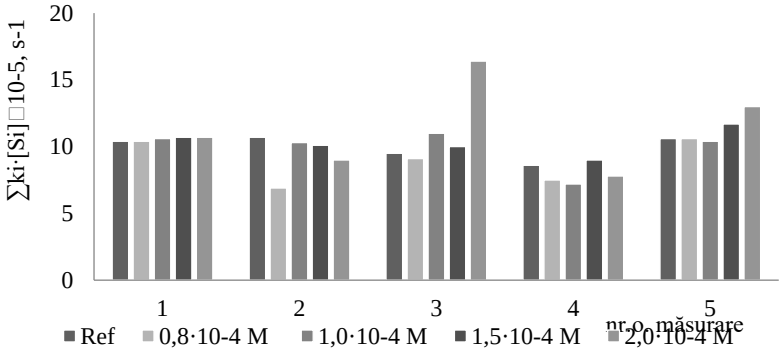


Fig. 12*. Dinamica capacităţii de inhibiţie în microscome cu vitamina* B_{12}*.*
1 *– 0 h;* ***2*** *– 2 h;* ***3*** *– 24 h;* ***4*** *– 48 h;* ***5*** *– 96 h.*

Datele obținute pe sisteme model, în care concentrația vitaminei a fost în diapazonul de (0.5-4.5) 10^{-5} M, au indicat că la creșterea concentrației de vitamină capacitatea de inhibiție la fel crește. Monitorizarea apelor, în microcosmuri, unde concentrația vitaminei este cu

circa un ordin mai mare demonstrează că intensitatea procesului de autopurificare cu participarea radicalilor OH rămâne practic nemodificată, este înhibat.

Poluarea apelor lacului Dănceni *cu vitamina* B_{12}, în concentraţii de ordinul (0.8-2.0) $\cdot 10^{-4}$ M, conduce la depăşirea capacităţii de autopurificare a sistemului acvatic natural. Concentraţiile de ordinul (0.8-2.0)$\cdot 10^{-4}$ M ale *vitaminei* B_{12} constituie factori declanşatori ai situaţiei de „redox-toxicitate" în sistemele acvatice naturale.

CONCLUZII

Aşadar, cercetările au demonstrat că potențialul de autopurificare al sistemului acvatic natural devine vulnerabil la concentrațiile *tiolilor* de ordinul $\geq 0.8 \cdot 10^{-4}$ M; la aceste concentrații este afectată capacitatea de autopurificare a obiectului acvatic natural, deoarece sunt consumați atât oxigenul dizolvat, cât şi formele active ale oxigenului din ape, radicalii $^{\bullet}OH$; poluarea provocată de *tioli* este atenuată de sistemul natural, dar nu este eliminată complet; fenomenul de „redox-toxicitate" cauzat de pătrunderea *tiolilor* are un caracter reversibil, doarece sistemul de autopurificare chimico-biologic al lacului Dănceni neutralizează impactul în mai puțin de 48 ore.

Cercetările au demonstrat că la poluarea cu *vitaminele complexului B,* în concentraţii de peste $0.8 \cdot 10^{-4}$ M, este depăşită capacitatea de autopurificare a apelor naturale. Impactul se datorează consumului, în cantități importante, de echivalenți oxidativi de către vitamine. După încărcătura reducatoare generată impactul cel mai mare este produs de către *vitamina* B_{12}, urmată de *vitamina* B_9 și după care de *vitamina* B_6. Concentraţiile de ordinul de ordinul $\geq 0.8 \cdot 10^{-4}$ M constituie factori declanşatori ai situaţiei de „redox-toxicitate" în sistemele acvatice naturale.

Situațiile constatate mai sus se pot schimba în condiițiile native. În aceste studii nu a fost evaluat aportul proceselor fotochimice, care sunt parte a potențialului de autopurificare chimică a oricărui sistem acvatic natural. Microcosmurile au fost menținute în ambianță de laborator, respectiv nu au fost supuse acțiunii directe a razelor solare. Iar studiile pe sisteme model au demonstrat un rol important al acestor procese în degradarea tiolilor [1, 3] și a vitaminelor [date expuse în articole din această culegere]. Procesele fotochimice sunt o cale importantă de transformare a vitaminei B_6 și, în special, fotoliza directă. Tiolii și vitamina B_9 înregistrează rate de fotooxidare bune prin fotoliza indusă. Pentru tioli, nu trebuie neglijată nici fotoliza directă chiar dacă viteza de transformare pe această cale este inferioară celei prin fotoliză indusă.

Un alt aspect care trebuie de avut în vedere la interpretarea rezultatelor studiului sunt concentrațiile de substanțe care au fost implicate în studiu. Dacă confruntăm aceste concentrații cu cele reale din mediul natural acvatic, atunci înțelegem că pătrunderea unor

asemenea concentrații în obiectele acavatice poate avea loc doar în cazul unei deversări de tip catastrofă tehnogenă.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Echipa de cercetare aduce mulțumiri doctorandei Carolina Grigoraș, care a contribuit la obținerea rezultatelor finale prin realizarea partei practice în ceea ce privește modelarea sistemelor studiate și determinarea parametrilor analizați.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. *Participarea substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p. ISBN 978-9975-159-45
2. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA Gh. *Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice*. Chișinău: CEP USM, 2022, 194 p. ISBN 978-9975-159-85-2
3. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; LIS, A., BUNDUCHI, E. Impactul unor forme farmaceutice cu principiul activ vitaminic asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor. În: *Patrimoniul cultural de ieri – implicaţii în dezvoltarea societăţii durabile de mâine:* materialele conf. şt. intern., Ed. 7, 9-10 februarie 2023, 182-183. ISSN 2558-894X.
4. БОРОДАЕВ, Р.; БУНДУКИ, Е. Оценка процессов самоочищения воды Данченского водохранилища методом «Правила Нернста» в условиях модельных систем. *В сборник науч. статей ”Academician Leo Berg-145: Collection of Scientific Article”*. Бендер: Eco-Tiras, 2021, 298-300. ISBN 978-9975-3404-9-6.
5. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R. Evaluarea capacităţii de autopurificare a apelor lacului Dănceni în condiţiile de creştere a concentraţiei de cisteină. În: *Integrare prin cercetare şi inovare. Conf. ştiinţ. naţ. cu participare internaţ. Ştiinţe ale naturii şi exacte: Rezumate ale comunicărilor,* Chișinău: CEP USM, 10-11 noiembrie, 2020. 251-254.
6. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A. Study on the impact of some local thiols on the water self-purification capacity of Danceni lake. In: *Ecological and environmental chemistry - 2022*. Ediția 7, 3-4 martie 2022, Chisinău. Chișinău: CEP USM, Vol.1, 2022, p. 79. ISBN 978-9975-159-06-7.

7. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A. Dinamica capacităţii de autopurificare a apelor lacului Dănceni în prezenţa glutationului. In*: Integrare prin cercetare şi inovare, ”ştiinţe ale naturii şi exacte”. 10-11 noiembrie 2021, Chişinău*. Chişinău: CEP USM, 2021, 140-142. ISBN 978-9975-152-48-8.

8. BORODAEV, R.; BUNDUCHI, E.; GLADCHI, V.; BLONSCHI Vl. About the pollution and self-purification processes of the water of the Danceni reservoir. *In: Abstr. The 12th International Conference on Environmental Engineering an Management: Circular Economy and Sustainability, Iasi, Romania, 13-16 September 2023*. Iasi: Ecozone Publishing House, 2023, 241-242. ISSN 2457-7049, ISSN-L 2457-7049.

CZU: 543.31:504.453:556.532(478)"2020/2022"
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_17

17. COMPOZIȚIA CHIMICĂ, PROCESE DE POLUARE ȘI AUTOPURIFICARE A FLUVIULUI NISTRU ÎN PORȚIUNEA BARAJUL DUBĂSARI (AMONTE R. RĂUT) – OR. VADUL LUI VODĂ (AMONTE R. ICHEL). PERIOADA ANILOR 2020 – 2022

Viorica GLADCHI, Vladislav BLONSCHI, Elena BUNDUCHI, Angela LIS
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Articolul include rezultatele monitoringului apelor fluviului Nistru în porțiunea barajul de la Dubăsari, amonte vărsare a r. Răut – or. Vadul lui Vodă, aval de vărsare a r. Ichel pe parcursul anilor 2020-2022. Sunt analizate parametrii hidrochiici tradiționali, care reprezintă dinamica macroelementelor, mineralizării și indexul hidrochimic al apelor fluviului. La fel, a fost analizat regimul de oxigen al apelor, variația diferitor forme minerale ale elementelor biogene, precum și gradul de poluare a apelor cu substanțe organice de diferit tip. Rezultatele obținute indică influența apelor afluentului Răut asupra parametrilor hidrochimici al Nistrului în porțiunea monitorizată și un grad avansat de poluare a apelor fluviului cu substanțe organice greu degradabile, care sunt în mare parte de origine antropogenă.

Cuvinte-cheie: monitoring, ionii principali, mineralizarea apelor, indexul hidrochimic, elemente biogene, regimul de oxigen, substanțe organice dizolvate.

CHEMICAL COMPOSITION, POLLUTION AND SELF-PURIFICATION PROCESSES OF THE DNISTRE RIVER IN THE DUBĂSARI DAM PORTION (UPSTREAM RĂUT RIVER) - VADUL LUI VODĂ CITY (UPSTREAM ICHEL RIVER). YEARS 2020 – 2022

Summary. *The article includes the results of the monitoring of the waters of the Dniester river in the portion of the Dubasari dam, upstream of the Raut river - town Vadul lui Vodă, downstream of the Ichel river during the years 2020-2022. The traditional hydrochemical parameters are analyzed, which represent the dynamics of macroelements, mineralization and the hydrochemical index of the river waters. In the same way, the oxygen regime of the waters, the variation of different mineral forms of the biogenic elements, as well as the degree of water pollution with organic substances of different types were analyzed. The obtained results indicate the influence of the waters of the Raut tributary on the hydrochemical parameters of the Dniester in the monitored portion and an advanced degree of pollution of the river waters with hard-to-degradable organic substances, which are mostly of anthropogenic origin.*

Keywords*: monitoring, main ions, water mineralization, hydrochemical index, biogenic elements, oxygen regime, dissolved organic substances.*

1. INTRODUCERE

Fluviul Nistru este un râu principal al Republicii Moldova și bazinul hidrografic ale acestuia ocupă o parte considerabilă a țării noastre. Apele Nistrului sunt utilizate pentru asigurare cu apă potabilă a mai multor localități, inclusive și a capitalei țării, mun. Chișinău. La fel Nistru reprezintă o valoare ecologică și de recreere, de aceea este important de monitorizat compoziția chimică și gradul de poluare a apelor fluviului.

Pentru a evalua compoziția chimică, gradul de poluare și capacitatea de autopurificare a apelor din bazinul fluviului Nistru, pe parcursul anilor 2020-2022 a fost monitorizată porțiunea fluviului de la amonte de vărsare în el a r. Răut (priza de captare – aval barajului de la Dubăsari) – aval de vărsare în Nistru a r. Ichel (or. Vadul lui Vodă). Pentru a evalua influența afluenților asupra compoziției chimice a apelor din fluviul Nistru, au fost prelevate probe din secțiunile de vărsare a r. Răut și Ichiel în fluviu. În total, pe parcursul realizării proiectului, au fost alese 5 prize de captare:

- 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;

Pe parcursul realizării monitoringului anual au fost organizate, de regulă, a câte 4 expediții sezoniere cu prelevarea probelor din prize nominalizate, efectuarea determinărilor hidrochimice clasice în câmp, conservarea probelor şi apoi analiza acestora în laborator. În condiţiile pe teren au fost determinate dinamica diurnă a valorilor temperaturii, pH-ului, Eh-ului, schimbării conţinutului de oxigen dizolvat. În toate probe de apă prelevate au fost determinaţi parametrii hidrochimici tradiţionali şi parametrii ce indică poluarea apelor cu sobstanțe organice dizolvate.

2. METODE DE ANALIZĂ A PROBELOR

Pentru analiza chimică a apelor în porțiunea nominalizată probele au fi colectate în vase din plastic alimentar. Au fost măsuraţi următorii parametri: temperatura apei, pH-ul, potenţialul Eh, duritatea totală, concentrația ionilor principali, a oxigenului dizolvat și gradul de saturație a apelor cu oxigen, compuşi 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 concentraţia formelor anorganice ale azotului (NH_4^+, NO_2^- NO_3^-), fosfaţilor (PO_4^{3-}). Echipamentul mai conţine: un pH-metru portabil (dotat cu electrod din sticlă) şi un electrod de Pt în cuplu cu electrodul de referinţă Ag/AgCl pentru măsurarea potenţialului Eh.

Echipamentul laboratorului de Chimie Ecologică este echipat cu instrumente tipice pentru laboratoarele de analiză a calităţii apei, pH-metrul, fotocolorimetrul şi altele.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Cercetările au fost realizate în porțiunea Nistrului, cuprinsă între avalul barajului Dubăsari – or. Vadul lui Vodă, în aval și amonte de vărsare în fluviu a afluenților săi - râurilor Răut și Ichel. Drept scop al cercetărilor a constatat monitorizarea compoziției chimice a apelor fluviului, estimarea nivelului de poluare, capacității de autopurificare a apelor, precum și estimarea influenței afluenților asupra apelor Nistrului. Pentru analiză și generalizare datele multianuale obținute au fost supuse prelucrării statistice.

a. Conținutul ionilor principali și regimul hidrochimic

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

Conținutul ionilor principali a apelor a fost determinat de masele de apă ce pătrundeau din rezervorul de acumulare de la Dubăsari (Tab. 1).

Tabelul 1

Duritatea totală a apelor și conținutul ionilor principali în apele Nistrului în amonte de vărsare a r. Răut în perioada anilor 2020-2022

Data	D_{tot}, *mmol/dm³*	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	SO_4^{2-}	Cl^-	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	$\sum I$, *mg/dm³*	*Index*
		mg/dm³							
iunie 2020	3,7	56,1	10,9	30,6	68,0	25,1	164,6	355	C^{Ca}_{II}
septembrie 2020	3,4	48,1	12,2	13,3	44,0	4,1	173,8	295	C^{Ca}_{II}
noiembrie 2020	3,5	48,1	12,8	11,4	43,3	9,0	164,7	289	C^{Ca}_{II}
martie 2021	4,0	64,1	9,2	29,0	57,3	14,1	213,8	388	C^{Ca}_{II}
iunie 2021	4,1	63,5	10,9	20,8	68,4	12,2	190,9	367	C^{Ca}_{II}
octombrie 2021	3,9	63,3	9,4	12,1	52,2	12,7	181,2	331	C^{Ca}_{II}
noiembrie 2021	3,9	56,1	13,4	9,4	46,9	11,6	181,2	319	C^{Ca}_{II}
martie 2022	4,2	61,5	13,4	24,8	55,3	21,6	207,4	384	C^{Ca}_{II}
iunie 2022	4,1	58,7	14,6	35,3	30,3	20,5	264,1	424	C^{Ca}_{I}
septembrie 2022	3,9	56,7	12,6	21,6	47,9	12,9	193,4	351	C^{Ca}_{II}
noiembrie 2022	3,6	54,1	10,9	51,4	56,7	16,8	223,1	413	C^{Ca}_{II}
Media	*3,8*	*57,3*	*11,8*	*23,6*	*51,9*	*14,6*	*196,7*	*356*	C^{Ca}_{II}
Minimum	*3,4*	*48,1*	*9,2*	*9,4*	*30,3*	*4,1*	*164,6*	*289*	
Maximum	*4,2*	*64,1*	*14,6*	*51,4*	*68,4*	*25,1*	*264,1*	*424*	

În apele Nistrului în această priză de captare a fost observat un conținut ionic relativ stabil, care se manifestă prin diapazonul de variație a mineralizării apelor de la 289 mg/dm^3 în

noiembrie 2020 până la 424 mg/dm^3 în luna iunie 2022, mineralizarea medie fiind de 356 mg/dm^3. Schimbarea tipurilor de cationi și anioni dominanți și instabilitatea indexului hidrochimic al apelor nu a fost depistat, apele fiind din clasa hidrogenocarbonată, grupa calciului de tipul II.

Această situație se deosebește esențial de rezultatele monitoringului în această priză pe parcursul anilor 2015-2019, perioada în care se evidenția fenomenul când din cantitatea totală de 25 de probe prelevate, în 16% de cazuri apele se caracterizau ca fiind apele clorice, grupa sodiului și potasiului; în 12% din probe investigate grupa apelor se clasifica în cea din grupa sodiului și potasiului. Mineralizarea și duritatea totală a apelor în perioada anilor 2020-2022 au un trend spre creștere, spre deosebire de perioada precedentă (anii 2015-2019), când se atesta trendul de micșorare ale acestor parametri pe parcursul anilor respectivi de investigare (fig. 1).

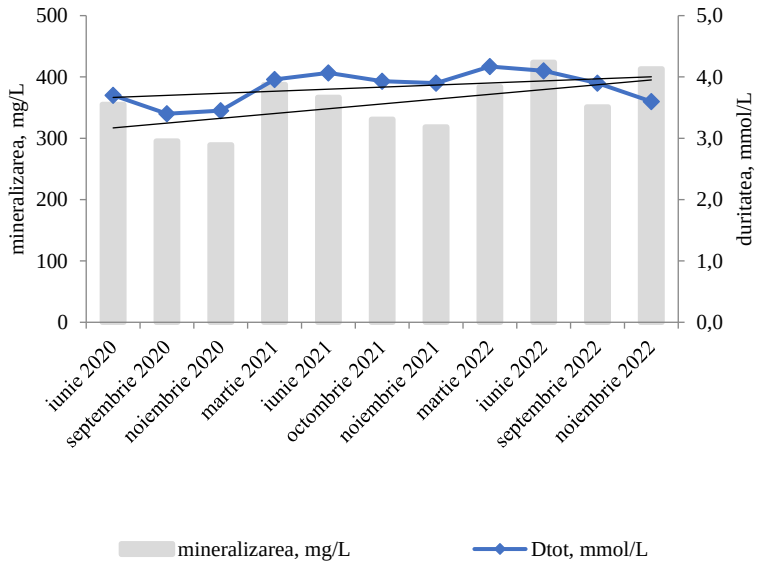


Fig.1. *Dinamica durității totale și a mineralizării apelor Nistrului în priza de captare Dubăsari pe parcursul anilor 2020-2022*

În perioada de studiu a fost depistată legitatea sezonieră de formare a conținutului compoziției chimice a apelor. În general, valorile maximale ale mineralizării și durității se înregistrează primăvara și vara, iar minimale – toamna (fig. 2).

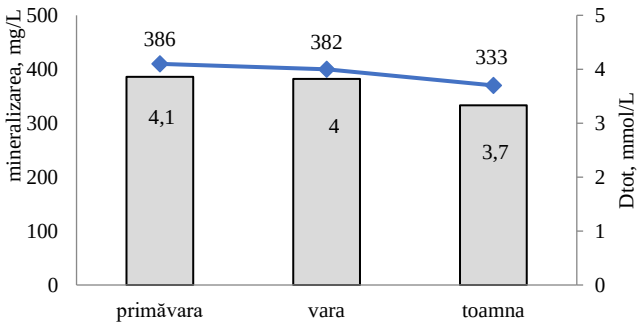
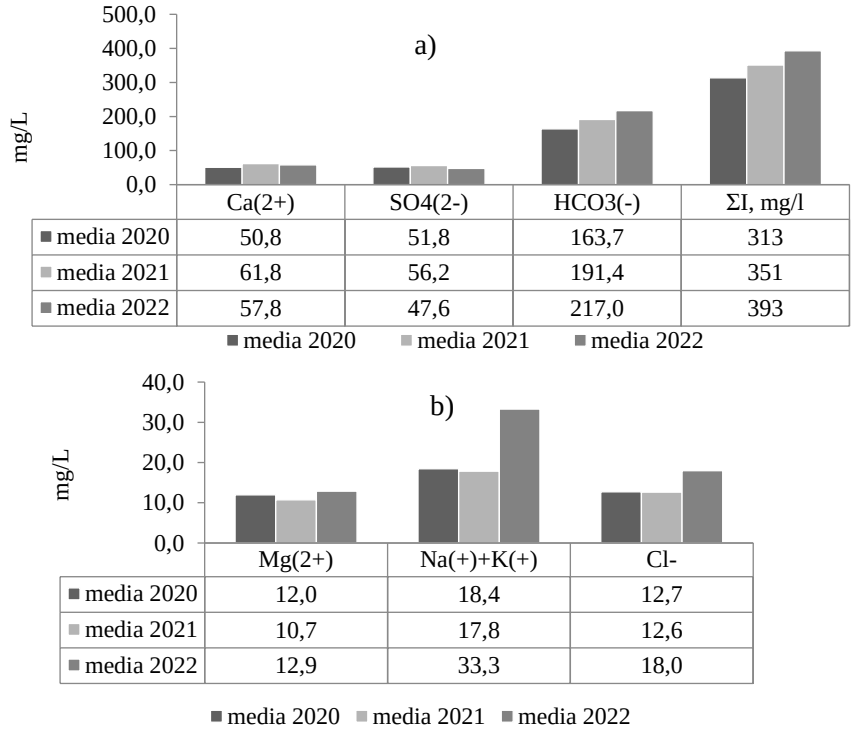


Fig.2. *Dinamica sezonieră a mineralizării apelor și a durității totale a apelor din Nistru, priza Dubăsari (valorile medii pe parcursul anilor 2020-2022)*

Analiza dinamicii valorilor medii anuale în perioada investigate denotă creșterea conținutului tuturor ionilor principali, precum și creșterea mineralizării (fig.3 a, b). Cea mai mare creștere se atestă la conținutul ionilor de Na^++K^+ (cu cca 80%), Cl^- (cca 40%)HCO_3^- (cca 30%) și a mineralizării (cca 25%).



	Ca(2+)	SO4(2-)	HCO3(-)	ΣI, mg/l
media 2020	50,8	51,8	163,7	313
media 2021	61,8	56,2	191,4	351
media 2022	57,8	47,6	217,0	393

	Mg(2+)	Na(+)+K(+)	Cl-
media 2020	12,0	18,4	12,7
media 2021	10,7	17,8	12,6
media 2022	12,9	33,3	18,0

Fig. 3. *Dinamica conținutului mediu a ionilor principali în apă. Perioada anilor 2020-2022. a) Continutul mediu a ionilor de Ca^{2+}, SO_4^{2-}, HCO_3^- si mineralizarii; b) Continutul mediu a ionilor de Mg^{2+}, Na^++K^+, Cl^-.*

La fel, au fost depistate corelații dintre componenții principali al apelor (tab. 2).

Tabelul 2

Coeficintul de corelație liniară dintre diferiți parametric al apelor Nistrului în amonte de vărsare în el a r. Răut. Perioada anilor 2020-2022

Parametrii	*Coeficient de corelație liniară, r*	*Interpretarea valorii r*
Ca^{2+} - duritatea totală	0,88	Corelație foarte înaltă
$Na^{+}+K^{+}$ - mineralizarea	0,86	Corelație foarte înaltă
HCO_3^{-} - mineralizarea	0,81	Corelație foarte înaltă
Cl^{-} - mineralizarea	0,69	Corelație înaltă
HCO_3^{-} - duritatea totală	0,62	Corelație înaltă

Cel mai avansat grad de corelație se atestă între conținutul ionilor de calciu și duritatea totală, conținutul cationilor monovalenți și mineralizarea apelor, precum și între conținutul hidrogenocarbonaților și mineralizare.

Priza de captare: Nistru, aval r. Răut

În aval de vărsare a apelor afluentului Răut, compoziția chimică a apelor Nistrului poate fi caracterizată ca una relativ stabilă, cu diapazonul de valori ai parametrilor hidrochimici următori (tab. 3).

Tabelul 3

Duritatea totală a apelor și conținutul ionilor principali în apele Nistrului în aval de vărsare a r. Răut în perioada anilor 2020-2022

Data	D_{tot}, *mmol/dm³*	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	SO_4^{2-}	Cl^{-}	$HCO_3^{-}+CO_3^{2-}$	$\sum I$, *mg/dm³*	*Index*
		mg/dm³							
iunie 2020	3,8	58,1	10,9	25,0	65,0	22,9	164,6	347	C^{Ca}_{II}
septembrie 2020	3,6	48,1	14,0	15,6	55,0	4,5	173,8	311	C^{Ca}_{II}
noiembrie 2020	3,8	51,1	15,2	27,6	73,3	9,8	186,0	363	C^{Ca}_{II}
martie 2021	4,7	64,1	18,6	31,2	104,9	14,6	206,2	440	C^{Ca}_{II}
iunie 2021	4,6	63,1	17,1	38,7	124,0	11,5	195,2	450	C^{Ca}_{II}
octombrie 2021	4,2	58,7	15,8	22,4	76,0	13,2	193,4	379	C^{Ca}_{II}
noiembrie 2021	4,8	58,1	23,1	21,9	84,9	13,4	215,3	417	C^{Ca}_{II}
martie 2022	4,8	64,7	19,1	46,5	99,7	30,3	227,5	488	C^{Ca}_{II}
iunie 2022	4,2	56,7	16,3	44,3	73,6	22,7	230	444	C^{Ca}_{II}
septembrie 2022	4,2	56,7	17	25,5	66,7	17,3	205,6	389	C^{Ca}_{II}
noiembrie 2022	4,4	57,5	19,0	49,2	105,0	19,2	223,9	474	C^{Ca}_{II}

Media	*4,3*	*57,9*	*16,9*	*31,6*	*84,4*	*16,3*	*202,0*	*409*	C^{Ca}_{II}
Minimum	*3,6*	*48,1*	*10,9*	*15,6*	*55,0*	*4,5*	*158,6*	*311*	
Maximum	*4,8*	*64,7*	*23,1*	*49,2*	*124,0*	*30,3*	*236,0*	*488*	

Datele obținute denotă faptul că valorile mineralizării și durității totale a apelor Nistrului sunt în creștere după vărsare în el a Răutului. Valorile medii ale mineralizării apelor în Nistru în aval Răut se schimbau pe parcursul anilor 2020-2022 în intervalul 340-421-449 mg/dm^3, valorile durității totale – respectiv, în intervalul 3,7-4,6-4,4 mmol/dm^3, ceea ce depășește valorile corespunzătoare în priza de captare Nistru amonte Răut (fig. 5 a, b.).

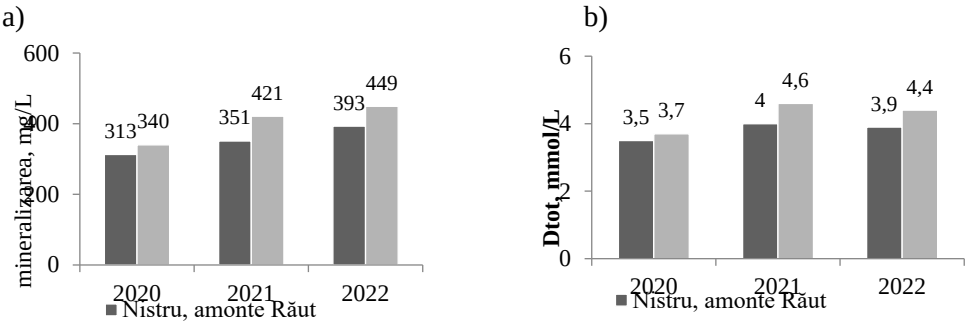


Fig. 5. *Mineralizarea (a) și duritatea totală medie (b) pe parcursul anilor în apa fluviului Nistru*

Pentru această priză de captare au fost depistate mai multe corelații înalte și foarte înalte între parametrii determinați (tab. 4).

Tabelul 4

Coeficientul de corelație liniară dintre diferiți parametric al apelor Nistrului în aval de vărsare în el a r. Răut. Perioada anilor 2020-2022

Parametrii	*Coeficient de corelație liniară, r*	*Interpretarea valorii r*
Na^++K^+ - mineralizarea	0,88	Corelație foarte înaltă
HCO_3^- - mineralizarea	0,86	Corelație foarte înaltă
Duritatea totală-mineralizarea	0,85	Corelație foarte înaltă
Ca^{2+} - duritatea totală	0,84	Corelație foarte înaltă
Mg^{2+} - duritatea totală	0,84	Corelație foarte înaltă
HCO_3^- - duritatea totală	0,74	Corelație înaltă
Cl^- - mineralizarea	0,69	Corelație înaltă

Cel mai avansat grad de corelație se atestă între conținutul cationilor monovalenți și mineralizarea apelor, conținutul hidrogenocarbonaților și mineralizare, duritatea totală și mineralizarea, conținutul ionilor de calciu/magneziu și duritatea totală.

Apele Răutului au contribuit și la schimbarea raporturilor dintre conținutul ionilor principali în apa Nistrului în aval de vărsare a afluentului (tab.5).

Tabelul 5

Ponderea ionilor principali (forma echivalentă) în apele Nistrului în amonte și aval de Răut. (Anii 2020-2022)

	Ca^{2+},%	Mg^{2+},%	$Na^{+}+K^{+}$,%	SO_4^{2-},%	Cl^{-},%	$CO_3^{2-}+HCO_3^{-}$,%
Nistru, amonte Răut	31	11	10	12	4	32
Nistru, aval Răut	26	13	12	16	4	29

Rezultatele obținute denotă faptul că în apele Nistrului în aval de vărsare a Răutului crește ponderea ionilor de Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} și SO_4^{2-}, pe contul diminuării ponderii ionilor de Ca^{2+}, CO_3^{2-} și HCO_3^{-}.

Dinamica sezonieră a compoziției chimice a apelor nistrene în aval de vărsare a r. Răut demonstrează că ambele se micșorează spre toamna (fig. 6).

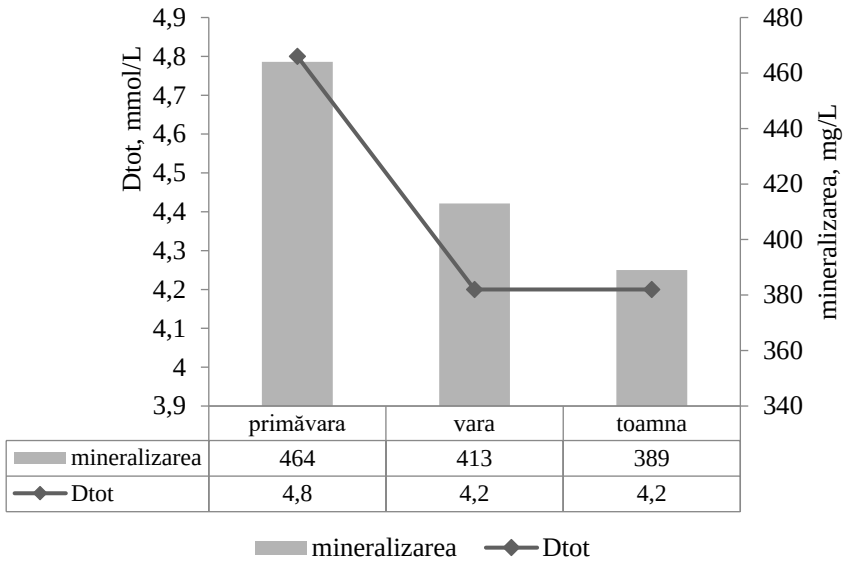


Fig. 6. *Dinamica sezonieră a durității și mineralizării apelor Nistrului în aval de vărsare a r. Răut. Valorile medii în perioada anilor 2020-2022*

Priza de căptare: Vadul lui Vodă

Această priză de căptare se află în naval de vărsare în Nistru a afluentului Ichel. În perioada inestigată în apa fluviului au fost înregistrate cantități diferite de ioni principali (tab. 6.). Ca și în alte prize de căptare, în acest punct a fost observată o varietate largă în conținutul ionilor principali și a indexulul apelor.

Tabelul 6

Duritatea totală, conținutul ionilor principali și indexul apelor Nistrului în priză de căptare Vadul lui Vodă (perioada anilor 2020-2022)

Data	D_{to},*mmol/dm*^{3}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	SO_4^{2-}	Cl^-	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	$\sum I$, *mg/dm*^{3}	*Index*
		mg/dm^3							
iunie 2020	3,8	56,1	12,2	21,9	65,8	21,5	161,6	339	C^{Ca}_{II}
septembrie 2020	3,3	48,1	10,9	16,0	48,8	4,4	167,7	296	C^{Ca}_{II}
noiembrie 2020	3,5	49,1	12,2	19,3	51,1	9,1	173,8	314	C^{Ca}_{II}
martie 2021	4,2	61,7	13,1	23,8	65,7	12,8	206,2	383	C^{Ca}_{II}
iunie 2021	4,1	62,1	12,5	12,0	72,8	13,6	165,3	338	C^{Ca}_{II}
octombrie 2021	3,9	56,7	13,4	15,4	61,6	11,8	178,7	338	C^{Ca}_{II}
noiembrie 2021	4,7	57,1	22,1	1,2	60,6	11,5	190,9	343	C^{Ca}_{II}
martie 2022	4,4	60,7	17,0	15,8	62,9	19,6	195,2	371	C^{Ca}_{II}
iunie 2022	4,2	60,7	14,2	37,3	61,9	18,9	236,1	429	C^{Ca}_{II}
septembrie 2022	3,8	64,7	6,6	22,4	50,5	15,8	190,3	350	C^{Ca}_{II}
Media	*4,0*	*57,7*	*13,4*	*18,5*	*60,2*	*13,9*	*186,6*	*350*	C^{Ca}_{II}
Minimum	*3,3*	*48,1*	*6,6*	*1,2*	*48,8*	*4,4*	*161,6*	*296*	
Maximum	*4,7*	*64,7*	*22,1*	*37,3*	*72,8*	*21,5*	*236,1*	*429*	

Pe parcursul anilor 2020-2022 dinamica spațială a mineralizării și a durității totale a fost similară cu alte prize de căptare pe Nistru (fig 7 a,b).

Se observă respectarea trendului general, care constă în creșterea lentă a mineralizării și durității totale a apelor pe parcursul perioadei de cercetare. Mineralizarea medie a apelor în această priză constituie 350 mg/dm^3, cu variațiile dintre 296 mg/dm^3 și 429 mg/dm^3. Duritatea generală a apelor variază între 3,3 mmol/L și 4,7 mmol/L, media fiind de 4,0 mmol/L.

a) b)

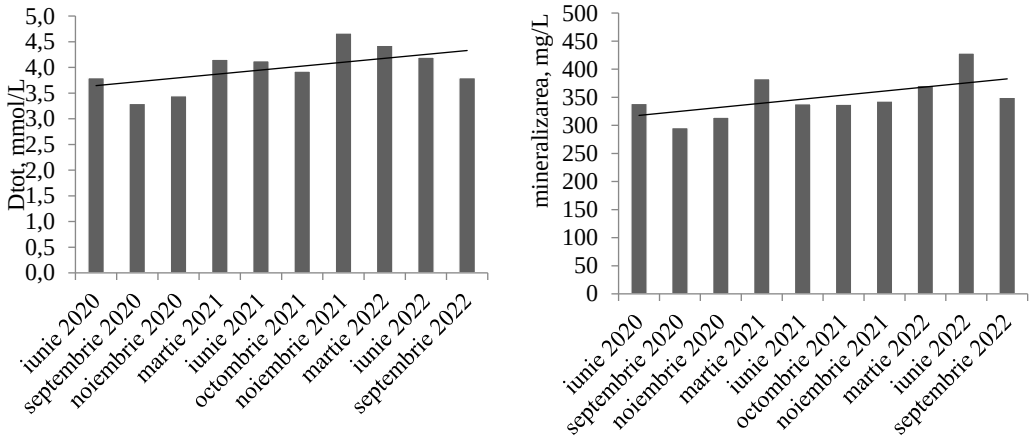


Fig. 7. *Dinamica durității totale (a) și a mineralizării (b) în fl. Nistru, aval de vărsare r. Ichel. Perioada anilor 2020-2022*

În perioada de cercetare se atestă creșterea mineralizării apelor cu 25% în anul 2022 comparativ cu media anului 2020. Acest fenomen este determinat de majorarea considerabilă a ponderii conținutului echivalent de cloruri (creșterea cu 40%) și ioni monovalenți (creșterea cu 10%) pe contul micșorării conținutului de ceilalți ioni principali (tab. 7).

Tabelul 7

Ponderea ionilor principali (forma echivalentă) în apele Nistrului în aval de Ichel

	Ca^{2+},%	Mg^{2+},%	$Na^{+}+K^{+}$,%	SO_4^{2-},%	Cl^{-},%	$CO_3^{2-}+HCO_3^{-}$,%	∑I, mg/dm^3
Anul 2020	30	12	9	14	3,5	33	165
Anul 2022	31	10	9,8	12	4,9	3	206

Analiza ponderii ionilor în conținutul mineralizării denotă că pe parcursul observațiilor apele au fost preponderent din clasa apelor hidrogenocarbonate, din grupa calciului, de tipul II, ceea ce este caracteristic pentru acest tip de râuri.

În aceasta priză de căptare a fost depistată o corelare foarte înaltă dintre mineralizare și conținutul hidrogenocarbonaților (*r=0,91*), o corelare înaltă dintre mineralizare și conținutul ionilor de calciu (r=0,67), ionii monovalenți (r=0,61), cloruri (r=0,65), precum și dintre duritatea totală și conținutul ionilor de magneziu (r=0,75) și calciu (r=0,63).

Rezultatele obținute demonstrează că pentru variația sezonieră a apelor în această priză de căptare este caracteristică creșterea mineralizării în perioada de primăvara și apoi diminuarea acesteea vara și toamna (fig. 8).

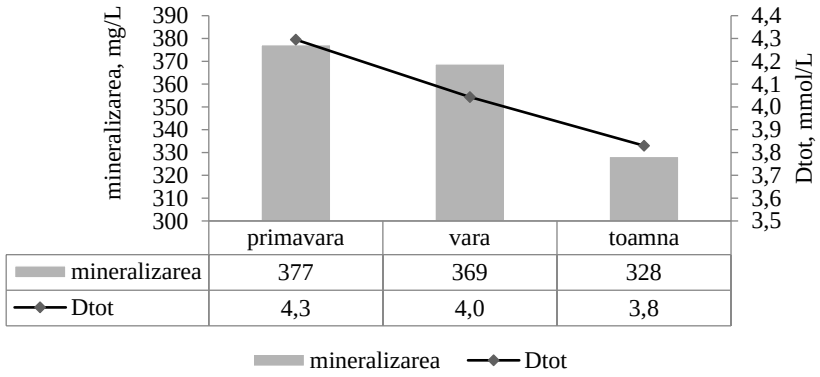


Fig. 8. *Dinamica valorilor medii de mineralizare și duritate totală a apelor din Nistru aval Ichel. (Perioada anilor 2020-2022)*

În general, rezultatele monitoringului fluviului Nistru în porțiunea preconizată în perioada anilor 2020-2022, denotă următoarele. Pe porțiunea fluviului, cuprinsă între barajul de la Dubăsari, în amonte de vărsare a r. Răut – or. Vadul lui Vodă, în aval de vărsare a r. Ichel, nu se înregistrează schimbări esențiale în compoziția chimică a macrocomponentelor (tab.8).

Tabelul 8

Conținutul mediu a ionilor principali în apele Nistrului pe porțiunea barajul de la Dubăsari – vadul lui Vodă. Perioada anilor 2020-2022

Locația	D_{tot}, *mmol/dm³*	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	SO_4^{2-}	Cl^-	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	$\sum I$, *mg/dm³*	*Index*
		mg/dm³							
Barajul de la Dubăsari, amonte de vărsare a r. Răut	3,8	57,3	11,8	23,6	51,9	14,6	196,7	356	C^{Ca}_{II}
Aval de vărsare a r. Răut	4,3	57,9	16,9	31,6	84,4	16,3	202,0	409	C^{Ca}_{II}
Vadul lui Vodă, aval de vărsare a r. Ichel	4,0	57,7	13,4	18,5	60,2	13,9	186,6	350	C^{Ca}_{II}
Media	*4,0*	*57,6*	*14,0*	*24,6*	*65,5*	*14,9*	*195,1*	*372*	C^{Ca}_{II}

Cu toate acestea, rezultatele obținute demonstrează influența vădită a Răutului asupra conținutului ionilor principali și mineralizării apelor din Nistru. Valorile medii pe toată perioada de investigare denotă creșterea durității apelor Nistrului în aval de vărsare a Răutului cu cca 15% în comparație cu situația depistată în Nistru în amonte de vărsare a

afluentului. La fel, se observă și creșterea mineralizării apelor nistrene cu 15% în aval de vărsare a Răutului (fig. 9).

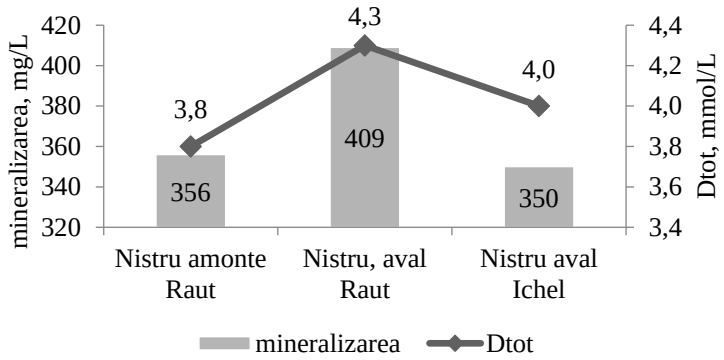


Fig. 9. *Valorile medii ale mineralizării şi durităţii totale a apelor din Nistru în perioada anilor 2020-2022*

Fenomenul similar este caracteristic și pentru conținutul tuturor ionilor principali (tab. 8). Pe parcursul curgerii apelor din albia Nistrului, acestea se supun diluției, amestecării și, ca rezultat, în priza de la Vadul lui Vodă parametrii hidrochimici practic se restabilesc la nivelul punctului inițial de monitoring. Cu alte cuvinte, se înregistrează realizarea procesului de autopurificare chimică a apelor nistrene, ceea ce constituie un factor pozitiv pentru ecosistemul fluviului.

b) Parametrii de calitate a apelor: regimul de oxigen, conţinutul elementelor biogene şi poluarea cu substanţele organice

Parametrii de calitate a apelor nistrene: conţinutul oxigenului dizolvat şi gradul de saturaţie a apelor cu el, conţinutul diferitor forme ale elementelor biogene şi a substanţelor organice, în perioada anilor 2020-2022 au fost în dinamica sezonieră şi multianuală (tab.9 a, b, c).

Tabelul 9

Parametrii de calitate a apelor în Nistru în perioada anilor 2020-2022

a) Nistru barajul Dubăsari, amonte Răut

Data	*OD, mgO_2/dm^3*	*GS, %*	*CBO_5, mgO_2/dm^3*	*CCO Cr, mgO/dm^3*	*CCO Mn mgO/dm^3*
iunie 2020	8,9	96	4,8	4,5	13
septembrie 2020	4,5	49	0,6	4,8	14
noiembrie 2020	8,7	80	2,6	5,6	15
martie 2021	9,9	77	0,6	7,1	17
iunie 2021	6,9	78	2,6	6,3	16

octombrie 2021	9,4	81	4,6	8,1	19
noiembrie 2021	10,6	88,8	7,4	8,9	20,0
martie 2022	13,6	98	3,8	4,5	13
iunie 2022	7,4	79	3,6	7,7	18
septembrie 2022	7,8	78	1,5	8,7	20
noiembrie 2022	10,2	85	2,5	10,7	23
Media	*8,9*	*81*	*3,1*	*7,0*	*17*
Minimum	*4,5*	*49*	*0,6*	*4,5*	*13*
Maximum	*13,6*	*98*	*7,4*	*10,7*	*23*

b) Nistru aval Răut

Data	*OD, mgO_2/dm^3*	*GS, %*	*CBO_5, mgO_2/ dm^3*	*CCO Cr, mgO/dm^3*	*CCO Mn mgO/dm^3*
iunie 2020	8,9	96	4,8	4,5	13
septembrie 2020	4,2	45	0,5	4,1	18
noiembrie 2020	11,0	97	0,5	5,2	21
martie 2021	12,2	95	1,6	6,3	23
iunie 2021	5,9	68	2,2	6,3	23
octombrie 2021	9,3	82	2,4	8,4	27
noiembrie 2021	10,9	87,2	4,3	5,0	20,0
martie 2022	13,9	101	3,7	5,0	20
iunie 2022	8,0	87	4,1	6,2	23
septembrie 2022	8,1	79	1,9	7,0	24
noiembrie 2022	9,8	80	2,8	6,1	22
Media	*9,3*	*83*	*2,6*	*5,8*	*21*
Minimum	*4,2*	*45*	*0,5*	*4,1*	*13*
Maximum	*13,9*	*101*	*4,8*	*8,4*	*27*

c) Nistru, Vadul-lui-Vodă, aval Ichel

Data	*OD, mgO_2/dm^3*	*GS, %*	*CBO_5, mgO_2/ dm^3*	*CCO Cr, mgO/dm^3*	*CCO Mn mgO/dm^3*
iunie 2020	9,2	100	4,4	3,6	14
septembrie 2020	4,4	48	1,2	4,1	16
noiembrie 2020	9,2	85	0,9	4,6	17

martie 2021	11,4	89	1,9	5,8	19
iunie 2021	5,6	65	1,4	5,7	19
octombrie 2021	10,1	89	2,6	4,6	16
noiembrie 2021	10,7	85,9	4,3	5,7	19,0
martie 2022	13,0	91	2,4	4,3	16
iunie 2022	5,6	19	7,5	81,0	3
septembrie 2022	10,2	103	2,7	5,9	19
Media	*8,9*	*77*	*2,9*	*12,5*	*16*
Minimum	*4,4*	*19*	*0,9*	*3,6*	*3*
Maximum	*13,0*	*103*	*7,5*	*81,0*	*19*

Regimul de oxigen

Pentru perioada de cercetare conţinutul oxigenului dizolvat în mediu a fost încadrat în cantităţile normale: în priza de căptare Nistru, amonte Răut - media gradului de saturaţie a constituit 81%, cu variaţia de la 49% până la 98%; Nistru aval Răut – media gradului de saturaţie – 83% cu variaţia de la 40% până la 101%; Nistru aval Ichel – media gradului de saturaţie – 77% cu variaţia de la 19% până la 103%. În general, după gradul de saturaţie mediu pe parcursul cercetărilor apele nistrene sunt de categoria II-III – *ape pure sau moderat poluate* (tab. 10).

Tabelul 10

Gradul de saturaţie a apelor nistrene cu oxigen (în %) în perioada anilor 2020-2022

Priza de căptare	*Mediile anuale* *Diapazonul variaţiilor*			*Pentru toată perioada*	*Clasa medie de calitate*
	anul 2020	*anul 2021*	*anul 2022*		
Nistru, amonte Răut	75 49-96	81 77-89	85 78-98	81,0 49-98	II
Nistru aval Răut	80 45-97	80 68-95	87 79-101	83 45-101	II
Nistru aval Ichel	78 48-100	82 65-89	71 19-103	77 19-103	III

Analiza schimbărilor sezoniere în ceea ce priveşte conţinutul oxigenului dizolvat în apele nistrene denotă că gradul de saturaţie maximal se înregistrează primăvara, iar cel minimal – toamna (fig. 10). Vara se observă scăderea gradului de saturație a apelor nistrene de la Dubăsari până la Vadul lui Vodă, ceea ce poate fi explicat prin activitatea proceselor biochiice în acest timp.

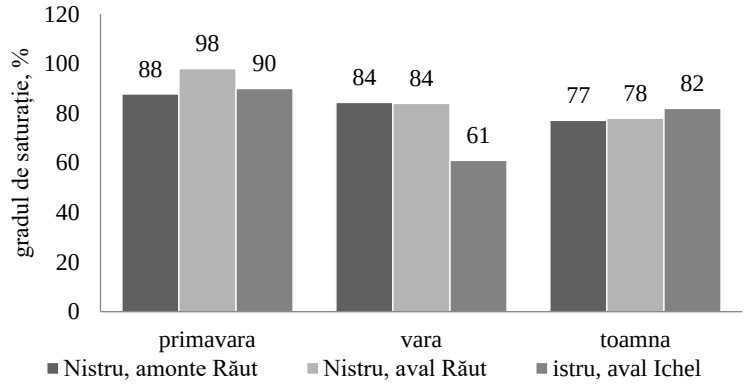


Fig. 10. *Dinamica sezonieră medie a gradului de saturaţie a apelor Nistrului cu oxigen în perioada anilor 2020-2022*

Substanţe organice

Conţinutul substanţelor organice (SO), particularităţile şi dinamica distribuţiei pe parcursul anilor a fost studiat prin intermediul parametrilor CCO_{Mn}, $CCO_{Cr,}$ CBO_5. În perioada de cercetare cantităţile substanţelor organice variau în diapazonul larg – de la conţinutul minimal ale acestora, până la depăşirea limitelor admisibile pentru ecosistemele acvatice.

La priza de căptare *Nistru, barajul de la Dubăsari*, pătrundeau masele de apă cu CCO_{Cr} mediu de 17 mgO/dm^3, ceea ce corespunde apelor din clasa de calitate a III-a – ape poluate moderat (cod galben). Circa 35% din substanţe organice greu degradabile au fost reprezentate de substanţele humice (CCO_{Mn} mediu fiind 7 mgO/dm^3). Conţinutul substanţelor organice biodegradabile corespundea clasei II de calitate a apelor – apele de calitate bună (CBO_5 mediu 3,1 mgO_2/dm^3). Ponderea acestor substanţe constituie cca 12% din totalul SO (tab. 11).

Tabelul 11

Conţinutul mediu (în numărător) şi variaţia (în numitor) substanţelor organice în apele Nistrului în perioada anilor 2020-2022

Priza de captare	*CBO_5, mgO_2/dm^3*	*CCO_{Cr}, mgO/dm^3*	*CCO_{Mn}*	*$\frac{CBO_5}{CCO_{Cr}}$ %*	*$\frac{CCO_{Mn}}{CCO_{Cr}}$ %*
Nistru baraj	3,1 0,6-7,4	17 13 – 23	7 4,5-10,7	35	41
Nistru aval Răut	2,6 0,5 – 4,8	21 13-27	5,8 4,1-8,4	12	28
Nistru, aval Ichel	2,9 0,9-7,5	16 3-19	4,9 3,6-5,9	18	31

Afluenţii Răut şi Ichel au contribuit la poluarea suplimentară a apelor fluviului cu substanţele organice. În aval de vărsare ale acestora în fluviu, conţinutul mediu ale

substanţelor organice persistente creşte, influenţând negativ calitatea apelor din fluviu (tab. 11).

Conținutul mediu a diferitor tipuri de substanțe organice este prezentat în fig. 11. Datele monitoringului indică faptul că afluentul Răut cel mai mult contribuie în poluarea apelor nistrene cu substanţe organice greu degradabile, conținutul cărora crește cu cca 25% în aval de vărsare ale acestui afluent în fluviu (fig. 12).

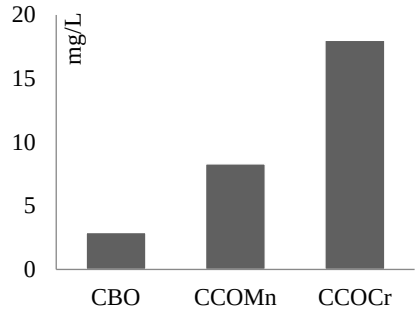


Fig.11. *Conținutul mediu a diferitor tipuri de substanțe organice*

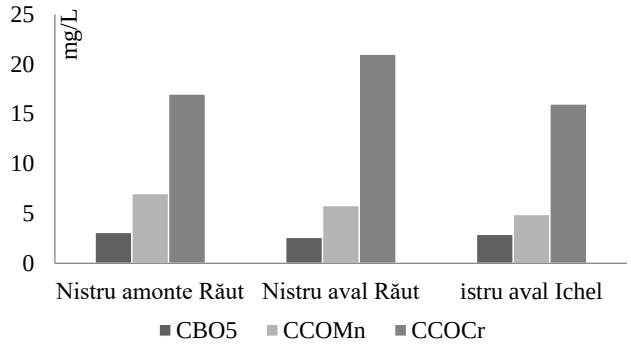


Fig.12. *Conținutul substanţelor organice în fluviul Nistru*

Aşadar, rezultatele obţinute demonstrează influenţa pronunţată a Răutului asupra conţinutului substanţelor organice greu degradabile în apele nistrene şi influenţa Ichelului în ceea ce priveşte conţinutului substanţelor organice biodegradabile în fluviu.

Analiza datelor monitoringului a scos în evidență existent corelațiilor semnificative dintre parametrii analizați în diferite prize de căptare (tab. 12).

Tabelul 12

Coeficintul de corelație liniară dintre diferiți parametrii al apelor Nistrului în în porțiunea barajul de la Dubăsari – or. Vadul lui Vodă. Perioada anilor 2020-2022

Parametrii, priză de captare	*Coeficient de corelație liniară, r*	*Interpretarea valorii r*
G.S. – CBO_5, Nistru, Vadul lui Vodă, aval Ichel	-0,44	Corelație inversă rezonabilă
CBO_5 – CCO_{Cr}, Nistru, Vadul lui Vodă, aval Ichel	-0,78	Corelație inversă înaltă
CCO_{Mn} – CCO_{Cr}, Nistru, barajul Dubăsari, amonte Răut	0,99	Corelație directă foarte înaltă

CCO_{Mn} – $CCO_{Cr,}$ Nistru, aval Răut	0,89	Corelație directă foarte înaltă
CCO_{Mn} – $CCO_{Cr,}$ Nistru, aval Ichel	0,99	Corelație directă foarte înaltă

Cele mai înalte corelații se observă între parametrii CCO_{Mn} și $CCO_{Cr,}$ ceea ce încă odată denotă poluarea apelor Nistrului cu sobstanțe organice greu degradabile și încărcătura apelor cu substanțe xenobiotice, proveniote din activitatea antropogenă.

Conţinutul diferitor forme ale elementelor biogene

În prizele de captare au fost determinate conţinuturile formelor minerale ale azotului şi ale fosforului - $N\text{-}NO_3^-$, $N\text{-}NO_2^-$, $N\text{-}NH_4^-$, PO_4^{3-}, conţinutul sumar ale azotului şi fosforului mineral ($N_{min,}$ P_{min}), raportul dintre conţinut de azot şi fosfor mineral (N_{min}/P_{min}). La fel, a fost estimată dinamia multianuală, sezonieră şi spaţială pentru perioada de cercetare (tab. 13).

Tabelul 13

Conţinutul mediu (în numărător) şi variaţia (în numitor) formelor minerale ale azotului şi fosforului în apele Nistrului în perioada anilor 2020-2022 (mg/dm^3)

Priză de căptare	*$N\text{-}NO_3^-$*	*$N\text{-}NO_2^-$*	*$N\text{-}NH_4^+$*	*$\sum N_{min}$*	*P_{min}*	*N_{min}/P_{min}*
Nistru, amonte Raut	1,27 0-4,50	0,002 0-0,006	0,18 0,01-0,74	1,45	0,21	6,90
Nistru,aval Raut	1,20 0-3,30	0,002 0-0,006	0,10 0-0,35	1,30	0,08	16,25
Nistru, aval Ichel	0,76 0-2,50	0,001 0-0,005	0,14 0-0,66	0,90	0,19	4,74

Conform datelor obținute în apele nistrene practic permanent au fost prezente formele minerale ale azotului și fosforului, conținutul cărora varia pe segmentul studiat. Conținutul acestora varia de la valorile tipice pentru apele în stare normală până la valorile ce caracterizează apele moderat poluate.

Valorile medii ce caracterizează conținutul $N\text{-}NO_3^-$ în apele nistrene demonstrează că pe segmentul studiat concentrația acestori ioni nu se deosebește esențial și se găsește în cantiități nu mai mari de 4,50 mg/dm^3. La fel, nu a fost depistată schimbarea esențială în conținutul mediu al nitriților pe parcursul anilor. În schimb, a fost depistată creșterea ponderii ale azotului de amoniu pe tronsonul cercetat ale Nistrului de la 12,4% la prize de căptare de la barajul Dubăsari până la 15,6% la Vadul lui Vodă: Aceasta încă odată denotă contribuția afluenților în poluarea apelor fluviului cu apele reziduale netratate, deșeurile menajere și animaliere (tab. 12).

Conținutul total a azotului mineral total scade de la priza de căptare de la Dubăsari până la priza în aval de vărsare a r. Ichel de la 1,45 mg/dm^3 până la 0,90 mg/dm^3, fenomen, care necesită un studiu aparte.

Conținutul mediu al fosforului mineral în Nistru pe segmentul studiat constituia în priza de captare la barajul de la Dubăsari 0,21 mg/dm^3; în aval de vărsare a r. Răut - 0,08 mg/dm^3 și în aval de vărsare a r. Ichel – 0,19 mg/dm^3. Aceste valori sunt mult mai mari decât cele maximale recomandate pentru sisteme lotice și contribuie la desfășurarea proceselor de eutrofizare a apelor, ceea ce are un efect negativ asupra stării ecologice a fluviului Nistru.

CONCLUZII

Rezultatele monitoringului fluviului Nistru în porțiunea preconizată în perioada anilor 2020-2022 denotă următoarele. Datorită proceselor ce decurg în rezervorul de la Dubăsari, apele Nistrului în aval de acesta se caracterizează prin compoziția schimbată, comparativ cu porțiunea Nistrului de sus. Această compoziția chimică a apelor este modificată suplimentar din cauza pătrunderii apelor din afluenții din dreapta, principalul effect având râul Răut.

A fost demonstrată influența pronunțată a Răutului asupra conținutului ionilor principali și mineralizării apelor din Nistru. Acest afluent contribuie la creșterea durității totale și mineralizării apelor fluviului. La fel, în aval de vărsare în Nistru a r. Răut se observă micșorarea ponderii ionilor de calciu și hidrogenocarbonat și creșterea ponderii ionilor de magneziu, sodium, potasiu și sulfați.

Regimul de oxygen a fluviului în perioada vizată a fost, în general, în normă. Conform acestui parametru apele pot fi caracterizate ca fiind pure sau moderat poluate. Substanțe organice dizolvate greu degradabile au fost depistate în cantități care caracterizează apele din clasa a III-a de calitate – ape moderat poluate. Poluarea cu astfel de substanțe se realizează preponderant pe calea antropogenă, ceea ce indică presiunea activității umane asupra stării ecochimice a fluviului.

Prezența formelor minerale ale elementelor biogene denotă înregistrarea concentraților mărite de ioni fosfați, ceea ce crează premise pentru decurgerea proceselor de eutrofizare a apelor, ceea ce reprezintă un factor negativ pentru ecosistemul cercetat.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

Echipa de cercetare aduce sincere mulțumiri dlui Cisteacov Maxim, doctorand, pentru contribuția la obținerea rezultatelor, care s-a manifestat prin participarea la prelevarea probelor de apă și determinarea conținutului ionilor principali în ele.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V. and L. ROMANCIUC. Hydrochemistry of Polluted Surface Water: Case Study of Moldova. In: *Handbook of Research on Water Sciences and Society,* 2022, 501-529. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch022.

2. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; ROMANCIUC, L. Ecological Chemistry of the natural water. În:"*Handbook of Research on Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry"*. Ed.: IGI Global, SUA, 2020, 196-211. ISSN: 23626-9162, eISSN: 2326-9170, DOI: 10.4018/978-1-7998-1241-8.ch09. DOI: 10.4018/978-1-7998-1241-8.

3. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V.; ROMANCIUC, L. Chimia ecologică a apelor naturale și procese de autopurificare a sistemelor acvatice. Istoria și dezvoltarea la Universitatea de Stat din Moldova. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere.* Chișinău, CEP USM, 2022, 37-85. ISBN 978-9975-159-05-0. https://ichem.md/sites/default/files/2022-05/Monografia-Duca.pdf.

4. DUCA, Gh.; NEDEALCOV, M.; GLADCHI, V.; TRAVIN, S. Climatic changes and surface water quality on Republic of Moldovas territory. In: IFMBE Proceedings. Ediția a 4-a, 18-21 septembrie 2019, Chişinău. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020, 2, 325-334. DOI: 10.1007/978-3-030-21255-1_25 .

5. DUCA, Gh.; NEDEALCOV, M.; TRAVIN, S.; GLADCHI, V. Regional Climate Change and Surface Waters. *Present Environment and Sustainable Development (PESD),* 2019, 1(13), 45-55. DOI:10.2478/pesd-2019-0004.

6. GLADCHI, V. Compoziția chimică a apelor râului Răut și influența acestuia asupra hidrochimiei fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2018. *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Ştiinţe reale şi ale naturii,* 2019, 1(121), 128-140, ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X.

7. GLADCHI, V.; GOREACEVA, N.; BUNDUCHI, E. Substanţele organice în apele Nistrului Mijlociu. *Studia Universitatis Moldaviae, Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii.* 2016, 6 (96), 121-125. ISSN1814-3237.

8. GLADCHI, V.; GOREACEVA, N.; DUCA, Gh.; BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; ŞURÎGHINA, O.; LIS, A. Chemical Compozition of Right Bank tributaries of Nistru River and Their General Impact. In: *The Management of Water Quality in*

Moldova, Edited by Springer. 2014, 81-96. ISSN 0921-092X, ISBN 978-3-319-02707-4.

9. ГЛАДКИЙ, В.И. Химический состав и загрязнение вод среднего Днестра в период 2015-2019 годов. *InterConf*, (41), с. 838-842, (Scientific Collection «INTERCONF» №41 February, 2021. *Proceedings of the 7th International Scientific and Practical Conference Scientific Horizon in the Context of Social Crises*, Tokyo, Japan, 6-8.02.2021, Tokyo-2021, 851-859. ISBN 978-4-272-00922-0.
10. GLADCHI, V. The Influence Of The Răut River On The Mineralization Of The Nistru River Waters (Period Of Years 2015-2020). In: In *Abstract Book The VII Intern. conf. Ecological and Environmental Chemistry-2022"*, March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 1, 81. DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

CZU: 556.5:547.367(478)
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_18

18. DINAMICA CONȚINUTULUI COMPUȘILOR TIOLICI ÎN APELE LOTICE ȘI LENTICE DIN REPUBLICA MOLDOVA

Vladislav BLONSCHI, Viorica GLADCHI
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În acest studiu sunt prezentate rezultatele monitoringului conținutului compușilor tiolici în apele fluviului Nistru, afluenților acestuia, râurile Răut și Ichel, lacurile Ghidighici și Dănceni. Este analizată influența lor asupra încărcăturii cu compuși tiolici în apele fluviului. Variația sezonieră a tiolilor, determinată în apele nistrene în amonte și aval de râul Răut, în apele râurilor Ichel și Răut, indică despre proveniența preponderent naturală a acestor compuși, iar lipsa dinamicii sezoniere a conținutului de tioli în apele Nistrului după vărsarea celor doi afluenți indică despre o capacitate scăzută de autopurificare a apelor și totodată o influență negativă a afluenților nistreni asupra fluviului ca mediu de viață pentru hidrobionți. A fost stabilit că compușii tiolici în cele două lacuri studiate sunt de proveniență naturală, respectiv sunt compuși firești ai apelor de suprafață.

Cuvinte-cheie: monitoring, compuși tiolici, ape lotice, ape lentice, afluenți, capacitate de autopurificare.

DYNAMICS OF THE THIOLIC COMPOUNDS CONTENTS IN LOTIC AND LENTIC WATERS IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

***Summary**. This study presents the results of monitoring the content of thiol compounds in the waters of the Dniester River, its tributaries, the Raut and Ichel rivers, the Ghidighici and Danceni lakes. Their influence on the load of thiol compounds in the river waters is analyzed. The seasonal variation of thiols, determined in the Dniester waters upstream and downstream of the Răut river, in the waters of the Ichel and Raut rivers, indicates the predominantly natural origin of these compounds, and the lack of seasonal dynamics of thiol content in the Dniester waters after the discharge of the two tributaries indicates about a low water self-purification capacity and at the same time a negative influence of the Dniester tributaries on the river as a living environment for hydrobionts. It was established that the thiol compounds in the two studied lakes are of natural origin, respectively they are natural compounds of the surface waters.*

***Keywords**: monitoring, thiol compounds, lotic waters, lentic waters, tributaries, self-purification capacity.*

1. INTRODUCERE

Rețeaua hidrografică a Republicii Moldova include două râuri mari, Nistru și Prut, cu lungimea peste 600 km, ambele fiind transfrontaliere. Economia țării este asigurată în proporție de 54% cu necesarul de apă din fluviul Nistru, ceea ce determină importanța conservării fluviului ca mediu de viață [1]. Protecția apelor de suprafață presupune monitorizarea stării ecologice nu doar a obiectului țintă, dar și a afluenților acestuia, care pot avea influență majoră asupra proceselor ecochimice din apele fluviului. Principalii afluenți ai fluviului Nistru, pe teritoriul țării, sunt râurile Răut și Ichel.

Pe teritoriul Republicii Moldova sunt situate 126 lacuri cu volumul mai mare de 1 mil. m^3, dintre care doar 6 lacuri naturale [2, 3]. În prezent lacurile de acumulare construite pe cursurile râurilor mici sunt utilizate pentru irigare, piscicultură, recreere sau suplinirea necesității în apă tehnică. În zona centrală a țării, în apropiere de municipiul Chișinău, pe cursul a două râuri au fost construite două lacuri mari de acumulare. Lacul Ghidighici, cu volumul de 40 mil. m^3, a fost construit pe cursul râului Bîc, un afluent al fluviului Nistru – principala arteră de apă a țării. Lacul Dănceni, cu volumul de 4 mil. m^3, a fost construit pe cursul râului Işnovăț, un afluent al râului Bîc.

Pe parcursul ultimilor 30 ani, pe teritoriul țării, nu a fost construit nici un lac de acumulare [2], ceea ce impune utilizarea rațională a acestor resurse și conservarea lor ca medii de viață. Bunăstarea ecologică a acestor lacuri presupune monitorizarea unui spectru amplu de metode de analiză, care ar permite aprecierea corectă a stării ecologice. Totodată, trebuie ținut cont de faptul că regimul acvatic este unul încetinit, respectiv procesele ce au loc cu viteze mari în sistemele lotice, în acest caz se vor desfășura mult mai lent. Valoarea biologică a apelor lacului la fel se apreciază prin determinarea conținutului de peroxid de hidrogen și evaluarea *stării redox*. Indirect, similar sistemelor lotice, starea redox a apelor lacurilor, poate fi apreciată prin determinarea conținutului unor reducători de natură peroxidazică, cum sunt compușii tiolici [4].

Pentru aprecierea stării ecologice a apelor naturale este necesară utilizarea unui spectru amplu de metode de cercetare, cum ar fi cele chimice, fizice, biochimice, ca urmare a compoziției chimice complexe ale acestora și mai mult din cauza caracterului dinamic al apelor. Totodată este necesar de ținut cont de tipul apelor naturale, lotice sau lentice. Astfel că, apele lotice se deosebesc de cele lentice printr-un șir de particularități [5]:

- schimbul energic de substanțe dintre apă și solul sau rocile cu care vine în contact,
- interacțiunea apei cu atmosfera,
- legătura reciprocă dintre regimul acvatic și cel hidrochimic,
- dependența dintre regimul acvatic și condițiile climaterice.

Monitoringul compoziției chimice a apelor de suprafață nu oferă informația deplină despre bunăstarea ecologică a apelor, din acest motiv este necesar de determinat unii parametri specifici ce caracterizează procesele ce decurg în interiorul bazinului acvatic. Acești

parametri specifici permit aprecierea *capacității de autopurificare a apei*, și anume a fluxului de compuși oxidanți și reducători, care formează un echilibru dinamic, caracterizat prin *starea redox a apelor* [6]. Starea redox se determină prin conținutul de peroxid de hidrogen, care este forma activă a oxigenului dizolvat în apă și este responsabil de formarea stării biologice valoroase a apelor naturale de suprafață. Un alt parametru ce permite caracterizarea stării ecologice este conținutul de compuși tiolici – compuși de natură peroxidazică care, împreună cu echivalenții oxidativi formează starea redox a apei.

Astfel, scopul cercetării constă în studiul dinamicii conținutului compușilor tiolici în apele lotice și lentice care furnizează informații, la nivel calitativ, despre intensitatea proceselor biochimice, natura fluxului de compuși reducători ce pătrund în aceste ape și indirect despre starea redox.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Apele lotice

În perioada anilor 2020-2022 a fost determinat conținutul reducătorilor peroxidazici (compușii tiolici) în sistemele lotice, cu intensitatea de 4-5 ori pe an, în 5 prize de captare, selectate astfel încât să fie posibilă stabilirea impactului afluenților asupra fluviului Nistru (Tab. 1).

Tabelul 1

Mediile anuale ale conținutului compușilor tiolici în apele lotice monitorizate în perioada anilor 2020-2022

Priza de captare	*[R-SH]·10^6, M*							
	2020		*2021*		*2022*		*Media*	
	probe nefiltrate	*probe filtrate*	*probe nefiltrate*	*probe filtrate*	*probe nefiltrate*	*probe filtrate*	*probe nefiltrate*	*probe filtrate*
fluviul Nistru amonte de râul Răut	3,05	2,58	1,82	1,27	1,01	0,31	1,96	1,39
râul Răut	8,47	5,42	1,77	1,75	2,03	1,44	4,09	2,87
fluviul Nistru aval de râul Răut și amonte de râul Ichel	3,35	2,38	1,62	1,52	1,74	1,08	2,24	1,66
râul Ichel	7,56	7,32	3,46	1,79	2,11	1,39	4,38	3,50
fluviul Nistru aval de râul Ichel	4,26	1,73	1,37	1,19	1,68	1,63	2,44	1,52

Conținutul compușilor tiolici, a fost determinat cu ajutorul metodei Ellman modificate, în probele de apă nefiltrate și trecute prin filtrul cu diametrul 0,45 μm pentru înlăturarea

compușilor (acizi humici) ce provoacă interferențe în metoda utilizată [2, 4]. Concentrația tiolilor, în ambele probe s-a încadrat în limita ordinului 10^{-6} M în toate corpurile de apă, cele mai mari concentrații au fost determinate în apele râurilor Ichel și Răut (Tab. 1).

Filtrarea probelor de apă a determinat scăderea de circa 1,4 ori a concentrației grupelor -SH prin metoda utilizată, ceea ce indică despre prezența acizilor humici în apele râurilor.

Cele mai mari concentrații au fost determinate pe parcursul anului 2020, urmate de o scădere semnificativă, dar în limita aceluiași ordin, începând cu anul 2021, probabil urmare a diminuării activității social-economice provocate de pandemia COVID-19.

Pentru a stabili proveniența tiolilor în apele râurilor, rezultatele experimentale au fost interpretate sezonier, pornind de la faptul că intensitatea proceselor biologice este maximă vara și mai mică primăvara și toamna. Stabilirea acestei variații sezoniere firești denotă că tiolii sunt de proveniență naturală, adică produse ale proceselor metabolice ale hidrobionților.

Pe cursul fluviului Nistru a fost determinată variația sezonieră firească în primele două prize de captare, iar în a treia priză concentrația maximă este primăvara ($1{,}72 \cdot 10^{-6}$ M) și minimă vara – $1{,}08 \cdot 10^{-6}$ M (Fig. 1). Astfel, se poate concluziona despre faptul că intensitatea proceselor de autopurificare chimică a apelor nistrene scade pe cursul acestuia, după deversarea apelor afluenților lui.

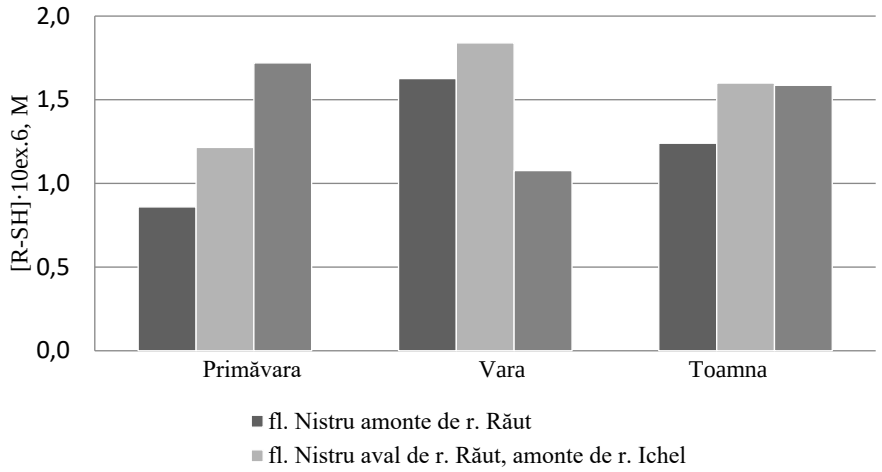


Fig. 1. *Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în apele fluviului Nistru, pe parcursul anilor 2020-2022.*

Variația sezonieră firească a conținutului compușilor tiolici a fost determinată și pentru apele râurilor Răut și Ichel (Fig. 2). Concentrațiile tiolilor în apele afluenților sunt mai ridicate, ceea ce duce la o "încărcare" a apelor nistrene cu compuși de natură reducătoare, care la rândul său conduce la micșorarea capacității de autopurificare a acestor ape.

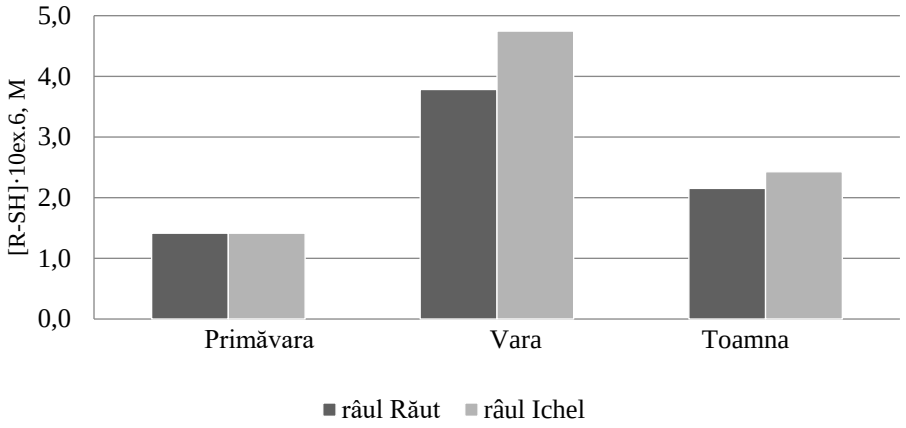


Fig.2. *Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în apele râurilor Răut și Ichel, pe parcursul anilor 2020-2022.*

Proveniența naturală a compușilor tiolici poate fi confirmată și prin prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale a conținutului de tioli și a consumului biochimic de oxigen (CBO) și determinarea corelației liniare dintre acești parametri.

Datele sezoniere ale acestor parametri indică corelații liniare de la puternice la apropiate de perfecte. Dacă compușii tiolici sunt produșii proceselor metabolice, atunci corelația între concentrația acestora și consumul biochimic de oxigen va fi pozitivă și respectiv corelația negativă sau inversă, dacă tiolii au pătruns în compoziția apei din surse externe.

Pe cursul fluviului Nistru, în primele două prize de captare, corelațiile sunt pozitive și puternice, respectiv tiolii sunt produși ai metabolismului hidrobionților. În a treia priză de captare, corelația liniară este puternic negativă (Tab. 2). Ținând cont că în apele afluenților a fost stabilită variația sezonieră firească a compușilor tiolici, apele acestora nu pot fi sursa de poluare a fluviului cu tioli alohtoni [1].

Explicația unei corelații negative pentru apele nistrene în a treia priză de captare ar putea fi:

- tiolii se oxidează prin alte procese de autopurificare, decât cele biologice, urmare a încărcăturii organice din apele râului Ichel,
- tiolii sunt absorbiți de compuși cu masă moleculară mare nebiodegradabili, cum ar fi acizii humici (procese fizice de autopurificare) și eliberați (desorbție) în timp, ceea ce ar explica concentrațiile ridicate primăvara și toamna.

Așadar, dinamica conținutului compușilor tiolici în apele lotice monitorizate este una firească, iar tiolii sunt produși ai proceselor metabolice ale hidrobionților. Totuși, afluenții Nistrului au impact negativ asupra proceselor de autopurificare a apelor fluviului prin aportul suplimentar de compuși reducători care modifică intensitatea decurgerii acestora.

Tabelul 2

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și consumul biochimic de oxigen, monitorizați pe parcursul anilor 2020-2022

Priza de captare	*Parametrul*	*Media multianuală*			*Coeficientul de corelație liniară Pearson, R*	*Tipul corelației*
		Primăvara	*Vara*	*Toamna*		
fl. Nistru amonte de r. Răut	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	0,86	1,63	1,24	0,81	puternică
	CBO_5, mgO_2/L	2,24	3,65	3,81		
r. Răut	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	1,42	3,78	2,15	0,89	puternică
	CBO_5, mgO_2/L	3,60	5,02	4,63		
fl. Nistru aval de r. Răut, amonte de r. Ichel	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	1,22	1,84	1,60	0,76	puternică
	CBO_5, mgO_2/L	2,64	4,38	2,54		
r. Ichel	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	1,42	4,75	2,43	0,92	apropiată de perfectă
	CBO_5, mgO_2/L	6,96	8,23	6,81		
fl. Nistru aval de r. Ichel	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	1,72	1,08	1,59	-0,87	puternică (inversă)
	CBO_5, mgO_2/L	2,16	2,95	2,69		

Apele lentice

În perioada anilor 2020-2022 concentrația tiolilor, în toate probele s-a încadrat în limita ordinului 10^{-6} M, cele mai mari concentrații au fost determinate în apele lacului Ghidighici (Tab. 3).

Filtrarea probelor de apă a determinat scăderea de circa 1,2 ori a concentrației grupelor -SH în compoziția apei din lacul Ghidighici și de 2 ori în cazul apei din lacul Dănceni, ceea ce indică despre prezența acizilor humici în compoziția acestor ape în cantități mai mari comparativ cu sistemele lotice.

Similar, rezultatelor obținute pentru apele râurilor, cele mai mari concentrații au fost determinate pe parcursul anului 2020, urmate de o scădere semnificativă începând cu anul 2021, probabil urmare a diminuării activității social-economice provocate de pandemia COVID-19.

Tabelul 3

Mediile anuale ale conținutului compușilor tiolici în apele lentice monitorizate în perioada anilor 2020-2022

Priza de captare	*[R-SH]·10^6, M*							
	2020		*2021*		*2022*		*Media*	
	probe nefiltrate	*probe filtrate*	*probe nefiltrate*	*Probe filtrate*	*probe nefiltrate*	*probe filtrate*	*probe nefiltrate*	*probe filtrate*
lacul Ghidighici	8,49	7,49	1,59	1,11	1,60	1,41	3,89	3,34
lacul Dănceni	10,51	4,95	2,15	0,91	1,77	1,31	4,81	2,39

Pentru a stabili proveniența tiolilor în apele lacurilor, rezultatele experimentale au fost interpretate sezonier, pornind de la faptul că intensitatea proceselor biologice este maximă vara și mai mică primăvara și toamna.

Ca consecință a diminuării conținutului compușilor tiolici după anul 2020, variația sezonieră este una bine delimitată (Fig. 3), comparativ cu rezultatele din anii precedenți [5], concentrațiile maxime fiind pe perioada de vară în apele ambelor lacuri.

Proveniența naturală a compușilor tiolici a fost confirmată și prin prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale a conținutului de tioli și a consumului biochimic de oxigen (CBO) și determinarea corelației liniare dintre acești parametri.

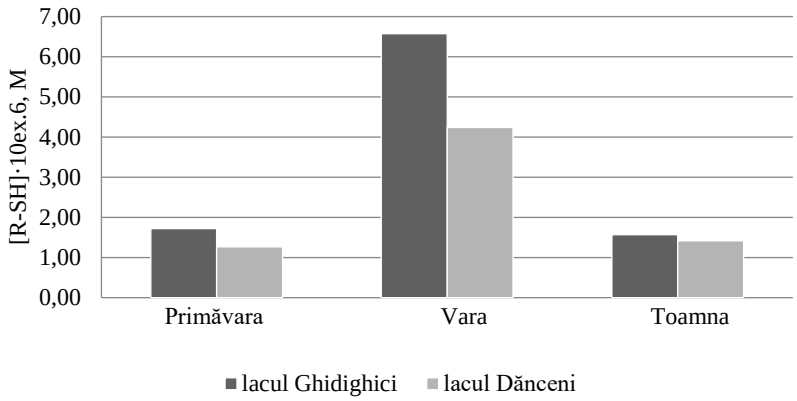


Fig. 3. *Variația sezonieră multianuală a concentrației substanțelor tiolice în apele lacurilor Ghidighici și Dănceni, pe parcursul anilor 2020-2022*

Datele sezoniere ale acestor parametri indică corelații liniare de la puternice, în cazul apelor lacului Dănceni, la apropiate de perfecte, în cazul apelor lacului Ghidighici (Tab. 4).

Tabelul 4

Corelațiile dintre concentrația compușilor tiolici și consumul biochimic de oxigen, monitorizați pe parcursul anilor 2020-2022

Priza de captare	*Parametrul*	*Media multianuală*			*Coeficientul de corelație liniară Pearson, R*	*Tipul corelației*
		Primăvara	*Vara*	*Toamna*		
lacul Ghidighici	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	1,72	6,57	1,57	0,97	apropiată de perfectă
	CBO_5, mgO_2/L	5,36	7,37	5,83		
lacul Dănceni	$[R\text{-}SH]\cdot10^6$, M	1,27	4,24	1,42	0,86	puternică
	CBO_5, mgO_2/L	3,84	7,97	6,09		

La evaluarea stării redox a apelor lacurilor trebuie ținut cont de valorile experimentale ale consumului biochimic de oxigen, care indică despre o cantitate sporită de compuși biodegradabili [7].

De aici reiese că compușii tiolici nu sunt determinanți în consumul echivalenților oxidativi, deoarece aceștia sunt transformați prin procese biologice.

CONCLUZII

1. În perioada anilor 2020-2022 a fost determinat conținutul compușilor tiolici în sistemele lotice și lentice monitorizate, care s-a încadrat în ordinul 10^{-6} M.
2. A fost stabilit că compușii tiolici în cele trei râuri și două lacuri studiate sunt de proveniență naturală, respectiv sunt compuși firești ai apelor de suprafață.
3. În baza corelațiilor statistice calculate a fost demonstrat că tiolii sunt oxidați pe cale biologică, totuși odată cu mărirea conținutului de compuși organici în compoziția apelor, intensitatea proceselor biologice scade semnificativ.
4. Afluenții Răut și Ichel au impact negativ asupra intensității proceselor de autopurificare a apelor fluviului Nistru.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, G.; BUNDUCHI, E., LIS, A. Influence of thiol compounds on redox state of natural waters in the Republic of Moldova. In: *Environmental and Technological Aspects of Redox Processes.* IGI Global 2023, 68-89. ISBN 9798369305140.
2. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, G. *Participarea substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale: Monografie.* Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p. ISBN 978-9975-159-45-6.
3. GLADCHI, V. *Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant: Monografie*. Chișinău: CEP USM, 2018, 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.
4. ELLMAN, G. Tissue sulfhydryl groups. *Arch. Biochem. Biophys*., 1959, 82, 70-77. DOI:10.1016/0003-9861(59)90090-6.
5. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E. *Monitoringul conținutului substanțelor tiolice în unele ape de suprafață.* In: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere*, Chişinău: CEP USM, 2022, 141-159. ISBN 978-9975-159-05-0.
6. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V. Aprecierea stării redox a lacurilor Ghidighici și Dănceni prin prezența tiolilor în perioada anilor 2015-2021. In: *Integrare prin cercetare și inovare: Ştiinţe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2022, Chisinau, Republica Moldova: CEP USM, 2022, SNE, 194-196. ISBN 978-9975-62-469-5.
7. GLADCHI, V.; BLONSCHI, V. Estimation of water quality in Ghidighici and Dănceni lakes in order to use them for irrigation. In: *Ecological and environmental chemistry : - 2022*, Ed. 7, 3-4 martie 2022, Chișinău. Chisinau: CEP USM, Ediția 7, 2022, 1, 77-78. ISBN 978-9975-159-07-4.. 10.19261/eec.2022.v1.

CZU: 546.56:546.72:556.53(478)"2015/2022"
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_19

19. CONTINUTUL ŞI LEGITĂŢILE MIGRĂRII DIVERSELOR FORME EXISTENŢIONALE ALE CUPRULUI ŞI FIERULUI ÎN APELE BAZINULUI NISTRULUI DE JOS PE PARCURSUL ANILOR 2015-2022

Ruslan BORODAEV
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În capitol a fost studiată migrația de fier(III) și cupru(II) în apa secțiunii a fluviului Nistrului de Jos și a bazinului lui. Rezultatele studiului anilor 2015-2022 sunt prezentate în forma distribuției metalelor dintre formele de migrare în fluviu Nistru, Răut, Ichel, precum și în lacurile de acumulare Ghidighici și Danceni. Pentru fiecare obiect de apă naturală sunt prezentate, de asemenea, rezultatele modelării statistice unde sunt legate concentrațiile diferitelor forme de migrare a metalelor cu indicatori ai calității apei naturale. S-a stabilit că cuprul migrează prioritar sub forme coloidal-dizolvate și fier sub forme suspendate. Procesele radicalice de autopurificare a apei naturale sunt posibile în apa Nistrului cu participarea formelor coloidal-dizolvate a cuprului și în apa lacurilor de acumulare cu participarea formelor coloidal-dizolvate a fierului. Procesele de autopurificare chimică a apei afluentelor Nistrului (Răut, Ichel), probabil, au loc numai prin mecanismului ion-molecular.

Cuvinte-cheie: formele de migrare a fierului și a cuprului, forme coexistente suspendate și coloidal-dizolvate, modelarea statistică, procese radicalice de autopurificare a apei naturale, forme de migrare a metalelor de natura minerală, mineralo-organică şi organică

CONTENTS AND MIGRATION REGULARITIES OF VARIOUS EXISTENTIAL FORMS OF COPPER AND IRON IN THE LOWER DNIESTER RIVER BASIN DURING 2015-2022

***Summary**. The chapter studied the migration of iron(III) and copper(II) in the water of the Lower Dniester river section and its basin. The results of the study for the years 2015-2022 are presented in the form of the distribution of metals among the forms of migration in the Dniester, Raut, Ichel rivers, as well as in the Ghidighici and Danceni reservoirs. For each natural water object, the results of the statistical modeling are also presented, where the concentrations of different forms of metal migration are related to natural water quality indicators. It was established that copper migrates preferentially in colloidal-dissolved forms and iron in suspended forms. Radical processes of self-purification of natural water are possible in the water of the Dniester*

with the participation of colloidal-dissolved forms of copper and in the water of reservoirs with the participation of colloidal-dissolved forms of iron. The processes of chemical self-purification of the water of the Dniester tributaries (Raut, Ichel) probably take place only through the ion-molecular mechanism.

***Keywords**: migration forms of iron and copper, coexisting suspended and colloidal-dissolved forms, statistical modeling, radical self-purification processes of natural water, migration forms of mineral, mineral-organic and organic metals*

1. INTRODUCERE

Probele de apă au fost aduse din şapte puncte de prelucrare a probelor de apă. Punctele de prelucrare au fost plasate pe Nistru de Jos (Dubăsari, Criuleni, Vadul-lui-Vodă), râuri mici (Râut, Ichel) şi lacuri de acumulare (Danceni, Ghidighici).

Din probele de apă după determinarea diferitelor indicatori hidrochimici (temperatura apei-T, pH, turbiditate, oxigen dizolvat, oxidabilitatea permanganatometrică - CCO_{Mn}) şi ecochimici (Eh, rH_2) au fost separate prin metoda de filtrare membranară formele de migrare coloidal-dizolvate (FCD $\leq$ 0.45μm) şi suspendate (FS >0.45μm) a metalelor. În bilanţul formelor coloidal-dizolvate a metaleor cercetatorii identific forme de natura minerală, mineralo-organică şi organică. Concentraţia cuprului şi fierului, legate cu diferite forme de migraţie, a fost determinată în faza lichidă prin metoda spectroscopiei atomice de absorbţie la aparatul IL-551.

Pentru a determina legitățile migrării fierului și cuprului în apele de suprafaţă au fost studiate interlegături dintre formele de migrare ale metalelor şi diferitori indicatori hidrochimici şi ecochimici a apei prin metoda analizei statistice de corelare şi regresie liniară cu estimarea veridicităţii dependenţelor puternice. Cu alte cuvinte au fost efectuată aşa numită modelarea statistică. Parametrul care descrie gradul de asociere liniară a două variabile se numește *coeficientul de corelare – r.* Corelațiile determinate au fost supuse testării prin ipoteza nulă, pentru a exclude dependențele corelative puternice, aparente. Indicatorul folosit pentru această verificare este *coeficientul Student*, care presupune că dacă valoarea obținută pentru coeficientul Student (t_r) este mai mare ca cel tabelar (t_{05}) și intervalele de încredere pentru r și b nu includ valoarea nulă, atunci corelația și regresia sunt reale.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

2.1. Distribuirea cuprului (II) şi fierului (III) dintre formele de migrare ale metalelor în apele fluviului Nistru de Jos [1, 2, 3, 4, 5]

Punctul de captare a probelor de apă Dubăsari, hidrocentrală aval, fluviul Nistru

În Tab.1 sunt aduse concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) în punctul de captare a probelor de apă Dubăsari

Tabelul 1

Concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) (Dubăsari)

Anii prelevării probelor	*Metal, concentraţia totală medie, µg/l*	*Formele de migrare a metalului*	*Concentraţia metalului, µg/l*		*Procent de la concentraţia totală , %*	
			Medie	*Diapazon*	*Medie*	*Diapazon*
2015	Cupru, 2.38 µg/l	FS	0.13	0.00 ÷ 0.50	3.57	0.00 ÷ 14.29
		FCD	2.25	2.00 ÷ 3.00	96.42	85.71 ÷ 100.00
	Fier, 28.69 µg/l	FS	28.19	4.00 ÷ 52.50	91.67	66.67 ÷ 100.00
		FCD	0.50	0.00 ÷ 2.00	8.33	0.00 ÷ 33.33
2016	Cupru, 3.08 µg/l	FS	0.08	0.00 ÷ 0.50	5.56	0.00 ÷ 33.33
		FCD	3.00	1.00 ÷ 4.00	94.45	66.67 ÷ 100.00
	Fier, 26.83 µg/l	FS	26.33	3.00 ÷ 91.75	99.14	96.99 ÷ 100.00
		FCD	0.50	0.00 ÷ 2.00	0.86	0.00 ÷ 3.01
2017	Cupru, 3.40 µg/l	FS	0.40	0.00 ÷ 1.00	13.52	0.00 ÷ 33.33
		FCD	3.00	2.00 ÷ 5.00	86.48	66.67 ÷ 100.00
	Fier, 22.95 µg/l	FS	22.15	0.00 ÷ 57.25	78.28	0.00 ÷ 100.00
		FCD	0.80	0.00 ÷ 2.00	21.72	0.00 ÷ 100.00
2018	Cupru, 4.35 µg/l	FS	1.55	0.00 ÷ 4.25	18.54	0.00 ÷ 51.52
		FCD	2.80	0.00 ÷ 5.00	61.46	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 33.15 µg/l	FS	33.15	11.50 ÷ 77.00	100.00	100.00 ÷ 100.00
		FCD	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
2019	Cupru, 2.70 µg/l	FS	0.70	0.00 ÷ 1.50	19.91	0.00 ÷ 42.86
		FCD	2.00	1.00 ÷ 3.00	80.09	57.14 ÷ 100.00
	Fier, 13.05 µg/l	FS	12.25	1.00 ÷ 26.75	87.98	50.00 ÷ 100.00
		FCD	0.80	0.00 ÷ 3.00	12.02	0.00 ÷ 50.00
2020	Cupru, 1.92 µg/l	FS	0.25	0.00 ÷ 0.75	9.09	0.00 ÷ 27.27
		FCD	1.67	1.00 ÷ 2.00	90.91	72.73 ÷ 100.00
	Fier, 75.16 µg/l	FS	74.83	14.00 ÷ 184.75	97.78	93.33 ÷ 100.00
		FCD	0.33	0.00 ÷ 1.00	2.22	0.00 ÷ 6.67
2021	Cupru,	FS	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00

	1.50µg/l	FCD	1.50	1.00 ÷ 2.00	100.00	100.00 ÷ 100.00
	Fier, 16 µg/l	FS	16	0.00 ÷ 64.00	25.00	0.00 ÷ 100.00
		FCD	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
2022	Cupru, 1.75 µg/l	FS	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
		FCD	1.75	1.00 ÷ 2.00	100.00	100.00 ÷ 100.00
	Fier, 2.06 µg/l	FS	0.81	0.00 ÷ 3.25	25.00	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.25	0.00 ÷ 3.00	50.00	0.00 ÷ 100.00
Mediile multianuale (anii 2015 ÷ 2022)	*Cupru, 2.6±0.8*	*FS*	*0.4*	*0.0 ÷ 1.06*	*8.8*	*0.0 ÷ 25.3*
		FCD	*2.2±0.5*	*1.1 ÷ 3.3*	*88.7±10.9*	*68.6 ÷ 100.0*
	Fier, 27.2±18.2	*FS*	*26.7±18.4*	*4.2 ÷ 69.7*	*75.6±26.8*	*50.9 ÷ 100.0*
		FCD	*0.5*	*0.0 ÷ 1.6*	*11.9*	*0.0 ÷ 36.6*

Analizând mediile multianuale din Tab. 1 se poate constata că:

1) fierul a migrat în cea mai mare parte sub forma suspendată, forme coloidal-dizolvate a metalului nu a depăşit 36.6 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă;

2) cupru a migrat în cea mai mare parte sub forma coloidal-dizolvată, forme suspendate nu a depăşit 25.3 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă.

În rezultatul modelării statistice au fost obținute 6 dependenţe puternice şi veridice, acestea fiind prezentate în Tab. 2.

Tabelul 2

Indicatori statistici (Dubăsari, aval de hidrocentrală)

Corelarea	*Ecuaţia*	*b*	*r*	t_r	t_{05}
Cu_{FCD}= f (Fe_{FS})	y=1,83+0,02x	b=0,020±0,019	0,8±0,7	2,70	2,57
Cu_{FCD}= f (pH)	y=18,15-1,9x	b=1,90±0,96	0,9±0,4	4,68	2,37
Cu_{FCD}= f (T)	y=0,22+0,15x	b=0,15±0,09	0,8±0,5	3,93	2,37
Fe_{FS}=f (Turbiditate)	y=5,35+0,059x	b=0,059±0,033	0,9±0,5	4,62	2,57
Fe_{FS}=f (T)	y=-30,83+4,51x	b=4,51±3,53	0,8±0,6	3,33	2,57
pH=f (T)	y=9,34-0,069x	b=0,069±0,037	0,9±0,5	4,45	2,37

Dependența formelor coloidal dizolvate ale cuprului de formele suspendate de fier confirmă proprietatea fierului în forme suspendate de a absoarbe formele de cupru. Dependenţa Cu_{FCD}= f (pH) denotă despre prevalarea în bilanţul formelor existenţionale a

metalului formelor minerale şi mineralo-organice de migrare a cuprului. Corelări Cu_{FCD}= f (T), Fe_{FS}=f (T) se oglindă caracter sezonier în migrarea metalelor.

Punctul de captare a probelor de apă Criuleni, fluviul Nistru

În Tab. 3 sunt aduse concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) în punctul de captare a probelor de apă Criuleni.

Tabelul 3

Concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) (Criuleni, aval Răut)

Anii prelevării probelor	*Metal, concentraţia totală medie, µg/l*	*Formele de migrare a metalului*	*Concentraţia metalului, µg/l*		*Procent de la concentraţia totală , %*	
			Medie	*Diapazon*	*Medie*	*Diapazon*
2015	Cupru, 1.94 µg/l	FS	0.44	0.00 ÷ 0.75	23.48	0.00 ÷ 33.33
		FCD	1.50	1.00 ÷ 2.00	76.52	66.67 ÷ 100.00
	Fier, 15.50 µg/l	FS	15.00	12.25 ÷ 20.00	96.60	92.45 ÷ 100.00
		FCD	0.50	0.00 ÷ 1.00	3.40	0.00 ÷ 7.55
2016	Cupru, 2.17 µg/l	FS	0.50	0.00 ÷ 1.75	16.82	0.00 ÷ 36.84
		FCD	1.67	0.00 ÷ 3.00	83.18	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 43.58 µg/l	FS	43.42	1.00 ÷ 171.50	98.89	93.33 ÷ 100.00
		FCD	0.16	0.00 ÷ 1.00	1.11	0.00 ÷ 6.67
2017	Cupru, 4.25 µg/l	FS	1.25	0.00 ÷ 2.50	28.26	0.00 ÷ 60.00
		FCD	3.00	1.00 ÷ 4.00	71.74	40.00 ÷ 100.00
	Fier, 47.90 µg/l	FS	47.30	0.00 ÷ 124.75	80.00	0.00 ÷ 100.00
		FCD	0.60	0.00 ÷ 3.00	20.00	0.00 ÷ 100.00
2018	Cupru, 3.00 µg/l	FS	0.75	0.00 ÷ 1.75	32.61	0.00 ÷ 100.00
		FCD	2.25	0.00 ÷ 4.00	67.39	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 55.81 µg/l	FS	55.31	0.00 ÷ 113.75	75.00	0.00 ÷ 100.00
		FCD	0.50	0.00 ÷ 2.00	25.00	0.00 ÷ 100.00
2019	Cupru, 1.60 µg/l	FS	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
		FCD	1.60	0.00 ÷ 3.00	80.00	0.00 ÷ 100.00

	Fier, 11.40 µg/l	FS	11.20	2.50 ÷ 20.50	98.14	90.70 ÷ 100.00
		FCD	0.20	0.00 ÷ 1.00	1.86	0.00 ÷ 9.30
2020	Cupru, 2.33 µg/l	FS	1.00	0.00 ÷ 2.00	33.33	0.00 ÷ 66.67
		FCD	1.33	1.00 ÷ 2.00	66.67	33.33 ÷ 100.00
	Fier, 110.92 µg/l	FS	110.92	10.50 ÷ 176.75	100.00	100.00 ÷ 100.00
		FCD	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
2021	Cupru, 1.13 µg/l	FS	0.13	0.00 ÷ 0.50	8.33	0.00 ÷ 33.33
		FCD	1.00	0.00 ÷ 2.00	66.67	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 4.69 µg/l	FS	4.44	0.00 ÷ 17.75	25.00	0.00 ÷ 100.00
		FCD	0.25	0.00 ÷ 1.00	25.00	0.00 ÷ 100.00
2022	Cupru, 1.63 µg/l	FS	0.13	0.00 ÷ 0.50	5.00	0.00 ÷ 20.00
		FCD	1.50	1.00 ÷ 2.00	95.00	80.00 ÷ 100.00
	Fier, 12.63 µg/l	FS	11.63	0.00 ÷ 32.75	48.31	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.00	0.00 ÷ 2.00	51.69	0.00 ÷ 100.00
Mediile multi-anuale (anii 2015 ÷ 2022)	*Cupru, 2.3±0.8*	*FS*	*0.5±0.4*	*0.0 ÷ 1.2*	*18.5±10.8*	*0.0 ÷ 43.8*
		FCD	*1.7±0.5*	*0.5 ÷ 2.8*	*75.9±8.3*	*27.5 ÷ 100.0*
	Fier, 37.8±29.6	*FS*	*37.4±29.7*	*3.3 ÷ 84.7*	*77.7±23.2*	*47.1 ÷ 100.0*
		FCD	*0.4±0.3*	*0.0 ÷ 1.4*	*16.0±15.1*	*0.0 ÷ 52.9*

Analizând mediile multianuale din Tab. 3 se poate constata că:

1) fierul a migrat în cea mai mare parte sub forma suspendată, forme coloidal-dizolvate a metalului nu a depăşit 52.9 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă;

2) cupru a migrat în cea mai mare parte sub forma coloidal-dizolvată, forme suspendate rar a ajuns 43.8 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă.

În rezultatul modelării statistice au fost obținute 6 dependenţe puternice şi veridice, acestea fiind prezentate în Tab.4. După cum urmează din Tab. 4 (Cu_{FCD}= f(pH)) formele minerale şi mineralo-organice de migrare a cuprului prevalau în bilanţul formelor existenţionale a metalului tot aşa ca şi în punctul de prelevare a probelor de apă Dubăsari.

Tabelul 4

Indicatori statistici (Criuleni, aval Răut)

Corelarea	*Ecuaţia*	*b*	*r*	t_r	t_{05}
Cu_{FCD}= f(Cu_{FS})	y=1,21+0,915x	b=0,915±0,903	0,71±0,70	2,47	2,45
Cu_{FCD}= f(pH)	y=1,26-8,63x	b=1,26±1,09	0,9±0,8	3,57	3,18
Cu_{FCD}= f(Turbiditate)	y=0,88+0,00735x	b=0,00735±0,00722	0,71±0,70	2,47	2,45
Cu_{FS}= f(Turbiditate)	y=0,093+0,0056x	b=0,0056±0,0029	0,9±0,5	4,78	2,45
Fe_{FS}= f(Turbiditate)	y=0,083+0,24x	b=0,24±0,13	0,9±0,5	4,46	2,37
pH= f(T)	y=9,35-0,0630x	b=0,0630±0,0617	0,71±0,70	2,47	2,45

Turbiditatea probelor de apă în punctul de prelevare Criuleni se determine nu numai prin prezenţa formelor suspendate a fierului (Fe_{FS}=f(Turbiditate)), dar şi prin prezenţa formelor suspendate(Cu_{FS}=f(Turbiditate)) şi coloidal-dizolvate(Cu_{FCD}=f(Turbiditate)) a cuprului.

Despre existenţa echilibrului dintre formele suspendate şi coloidal-dizolvate a cuprului indică dependenţa puternică Cu_{FCD}= f(Cu_{FS}).

Toate aceste fapte ne informează despre intensitatea înaltă a proceselor de sorbţie (sorbţia-desorbţia) care posibil are loc în apele fluviului Nistru cu implicarea metalelor studiate.

Punctul de captare a probelor de apă Vadul-lui-Vodă, fluviul Nistru

În Tab. 5 sunt aduse concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) în punctul de captare a probelor de apă Vadul-lui-Vodă.

Analizând mediile multianuale din Tab.5 se poate constata că:

1) fierul a migrat în cea mai mare parte sub forma suspendată, forme coloidal-dizolvate a metalului nu a depăşit 43.4 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă;

2) cupru a migrat în cea mai mare parte sub forma coloidal-dizolvată, forme suspendate nu a depăşit 38.3% de la conţinutului total al metalului în proba de apă.

Tabelul 5

Concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) (Vadul-lui-Vodă, aval Ichel)

Anii prelevării probelor	*Metal, concentraţia totală medie, µg/l*	*Formele de migrare a metalului*	*Concentraţia metalului, µg/l*		*Procent de la concentraţia totală , %*	
			Medie	*Diapazon*	*Medie*	*Diapazon*
2015	Cupru, 2.75 µg/l	FS	1.25	1.00 ÷ 1.50	46.55	33.33 ÷ 60.00
		FCD	1.50	1.00 ÷ 2.00	53.45	40.00 ÷ 66.67
	Fier, 24.94 µg/l	FS	24.94	8.25 ÷ 39.00	100.00	100.00 ÷ 100.00
		FCD	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
2016	Cupru, 4.38 µg/l	FS	0.88	0.00 ÷ 2.25	19.30	0.00 ÷ 52.94
		FCD	3.50	2.00 ÷ 8.00	80.70	47.06 ÷ 100.00
	Fier, 40.04 µg/l	FS	39.71	1.75 ÷ 87.75	99.63	97.77÷ 100.00
		FCD	0.33	0.00÷ 2.00	0.37	0.00÷ 2.23
2017	Cupru, 4.25 µg/l	FS	1.25	0.00 ÷ 4.00	23.42	0.00 ÷ 66.67
		FCD	3.00	2.00 ÷ 4.00	76.58	33.33 ÷ 100.00
	Fier, 28.15 µg/l	FS	26.95	0.00 ÷ 111.75	75.86	0.00÷ 100.00
		FCD	1.20	0.00÷ 3.00	24.14	0.00÷ 100.00
2018	Cupru, 2.00 µg/l	FS	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
		FCD	2.00	0.00 ÷ 4.00	75.00	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 58.88 µg/l	FS	58.38	0.00 ÷ 102.75	75.00	0.00÷ 100.00
		FCD	0.50	0.00÷ 2.00	25.00	0.00÷ 100.00
2019	Cupru, 2.10 µg/l	FS	0.30	0.00 ÷ 1.00	10.67	0.00 ÷ 33.33
		FCD	1.80	1.00 ÷ 3.00	77.33	66.67 ÷ 100.00
	Fier, 18.75 µg/l	FS	18.15	0.00 ÷ 37.75	76.08	0.00÷ 100.00
		FCD	0.60	0.00÷ 2.00	3.92	0.00÷ 17.02
2020	Cupru,	FS	0.17	0.00 ÷ 0.50	11.11	0.00 ÷ 33.33

	1.50 µg/l	FCD	1.33	1.00÷2.00	88.89	66.67÷ 100.00
	Fier, 36.75 µg/l	FS	35.75	30.75÷40.50	97.20	94.74÷ 100.00
		FCD	1.00	0.00÷ 2.00	2.80	0.00÷5.26
2021	Cupru, 1.50 µg/l	FS	0.00	0.00÷0.00	0.00	0.00÷0.00
		FCD	1.50	1.00÷2.00	100.00	100.00÷ 100.00
	Fier, 4.63 µg/l	FS	3.88	0.00÷6.75	65.84	0.00÷100.00
		FCD	0.75	0.00÷2.00	9.16	0.00÷22.86
2022	Cupru, 1.17 µg/l	FS	0.50	0.00÷1.50	20.00	0.00÷60.00
		FCD	0.67	0.00÷1.00	46.67	0.00÷100.00
	Fier, 5.66 µg/l	FS	4.33	0.00÷13.00	30.95	0.00÷92.86
		FCD	1.33	0.00÷2.00	69.05	7.14÷100.00
Mediile multi-anuale (anii 2015÷ 2022)	*Cupru, 2.5±1.0*	*FS*	*0.5±0.4*	*0.1 ÷ 1.3*	*16.4±12.6*	*4.2 ÷38.3*
		FCD	*1.9±0.8*	*1.0 ÷ 3.3*	*74.8±14.6*	*44.2 ÷95.8*
	Fier, 27.2±15.2	*FS*	*26.5±15.4*	*5.1÷ 54.9*	*77.6±19.3*	*36.6÷99.1*
		FCD	*0.7±0.4*	*0.0÷ 1.9*	*16.8*	*0.9÷43.4*

În rezultatul modelării statistice au fost obţinute 5 dependenţe puternice şi veridice, acestea fiind prezentate în Tab. 6.

Tabelul 6

Indicatori statistici (Vadul-lui-Vodă, Ichel aval)

Corelarea	*Ecuaţia*	*b*	*r*	t_r	t_{05}
Cu_{FCD}= f(CCO_{Mn})	y=-1,43+0,87x	b=0,87±0,72	0,7±0,6	2,83	2,37
Cu_{FCD}= f(Eh)	y=4,54-0,0080x	b=0,0080±0,0059	0,8±0,6	3,27	2,45
Cu_{FCD}=f(rH_2)	y=9,79-0,28x	b=0,28±0,15	0,9±0,5	4,78	2,45
pH=f(T)	y=8,95-0,0242x	b=0,0242±0,0236	0,76±0,75	2,61	2,57
Turbiditate=f(T)	y=-50,76+10,82x	b=10,82±8,56	0,9±0,7	3,52	2,78

După cum urmează din Tab.6 (Cu_{FCD}= f(CCO_{Mn})) în bilanţul formelor existenţionale a cuprului formele organice de migrare a metalului prevalau. Dependenţele Cu_{FCD}= f(Eh), Cu_{FCD}=f(rH_2) dau posibilitate de a presupunem, că în punctul de prelevare a probelor de apă Vadul-lui-Vodă se realizează un canal de autopurificare radicalică a apei naturale cu implicare puternică în acest proces formelor coloidal-dizolvate a cuprului.

Concluzii

- În apele fluviului Nistrului de Jos fierul migrează preponderent în forme susendate. În cazul cuprului au prevalat formele coloidal-dizolvate;
- În cursul râului se schimbă natura formelor de migrare a fierului şi cuprului;
- Formele coloidal-dizolvate a cuprului sunt mai activi în procese radicalice de autopurificale a apei naturale comparativ cu formele coloidal-dizolvate a fierului.

2.2. Distribuirea cuprului (II) şi fierului (III) dintre formele de migrare ale metalelor în apele râurilor mici Răut şi Ichel [3,4]

Râul Răut – afluentul de dreaptă a fluviului Nistru

În Tab.7 sunt aduse concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) în punctul de captare a probelor de apă Răut.

Tabelul 7

Concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) (Răut)

Anii prelevării Probelor	*Metal, concentraţia totală medie, µg/l*	*Formele de migrare a metalului*	*Concentraţia metalului, µg/l*		*Procent de la concentraţia totală , %*	
			Medie	*Diapazon*	*Medie*	*Diapazon*
2015	Cupru, 9.64 µg/l	FS	6.64	0.50 ÷ 20.83	48.62	14.29 ÷ 87.41
		FCD	3.00	3.00 ÷ 3.00	51.38	12.59 ÷ 85.71
	Fier, 374.08 µg/l	FS	372.58	159.50 ÷ 672.00	99.41	98.89 ÷ 100.00
		FCD	1.50	0.00 ÷ 3.00	0.59	0.00 ÷ 1.11
2016	Cupru, 3.17 µg/l	FS	1.00	0.00 ÷ 2.25	35.95	0.00 ÷ 100.00
		FCD	2.17	0.00 ÷ 4.00	64.05	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 207.21 µg/l	FS	205.54	10.75 ÷ 336.50	99.35	97.96 ÷ 100.00

		FCD	1.67	0.00 ÷ 7.00	0.65	0.00 ÷ 2.04
2017	Cupru, 4.65 µg/l	FS	1.85	0.99 ÷ 4.00	39.32	20.00 ÷ 80.00
		FCD	2.80	1.00 ÷ 4.00	60.68	20.00 ÷ 80.00
	Fier, 215.33 µg/l	FS	213.53	119.50 ÷ 302.75	99.02	97.55 ÷ 100.00
		FCD	1.80	0.00 ÷ 3.00	0.98	0.00 ÷ 2.45
2018	Cupru, 4.75 µg/l	FS	2.00	0.00 ÷ 4.00	43.46	0.00 ÷ 100.00
		FCD	2.75	0.00 ÷ 5.00	56.54	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 322.13 µg/l	FS	319.88	33.50 ÷ 597.00	98.18	94.37 ÷ 99.61
		FCD	2.25	1.00 ÷ 3.00	1.82	0.39 ÷ 5.63
2019	Cupru, 2.55 µg/l	FS	0.35	0.00 ÷ 1.00	6.82	0.00 ÷ 33.33
		FCD	2.20	1.00 ÷ 4.00	87.88	66.67 ÷ 100.00
	Fier, 89.05 µg/l	FS	87.65	5.75 ÷ 154.50	98.87	97.02 ÷ 100.00
		FCD	1.40	0.00 ÷ 3.00	1.13	0.00 ÷ 2.98
2020	Cupru, 2.92 µg/l	FS	0.92	0.50 ÷ 1.25	33.52	20.00 ÷ 55.56
		FCD	2.00	1.00 ÷ 3.00	66.48	44.44 ÷ 80.00
	Fier, 108.66 µg/l	FS	107.33	23.00 ÷ 162.75	95.95	88.46 ÷ 100.00
		FCD	1.33	0.00 ÷ 3.00	4.05	0.00 ÷ 11.54
2021	Cupru, 1.69 µg/l	FS	0.19	0.00 ÷ 0.75	6.82	0.00 ÷ 27.27
		FCD	1.50	1.00 ÷ 2.00	93.18	72.73 ÷ 100.00
	Fier, 80.00 µg/l	FS	78.75	7.50 ÷ 125.75	98.82	98.14 ÷ 100.00
		FCD	1.25	0.00 ÷ 2.00	1.18	0.00 ÷ 1.86
2022	Cupru, 1.50 µg/l	FS	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
		FCD	1.50	1.00 ÷ 2.00	100.00	100.00 ÷ 100.00

	Fier, 22.50 µg/l	FS	21.00	0.00 ÷ 63.5	49.24	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.50	0.00 ÷ 2.00	50.76	0.00 ÷ 100.00
Mediile multi-anuale (anii 2015 ÷ 2022)	*Cupru, 3.3±2.5*	*FS*	*1.6*	*0.2 ÷ 4.3*	*26.8±16.0*	*6.8 ÷ 60.4*
		FCD	*2.2±0.5*	*1.0 ÷ 3.4*	*72.5±15.4*	*39.6 ÷ 93.2*
	Fier, 177.4±104.1	*FS*	*175.8±103.9*	*44.9 ÷ 301.8*	*92.4±14.6*	*84.0 ÷ 99.9*
		FCD	*1.6±0.3*	*0.1 ÷ 3.3*	*7.6*	*0.05 ÷ 15.6*

Analizând mediile multianuale din Tab.7 se poate constata că:

1) fierul a migrat în cea mai mare parte sub forma suspendată, forme coloidal-dizolvate a metalului nu a depăşit 15.6 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă;

2) cupru a migrat în cea mai mare parte sub forma coloidal-dizolvată, forme suspendate rar a ajuns 60.4% de la conţinutului total al metalului în proba de apă.

În rezultatul modelării statistice au fost obţinute 4 dependenţe puternice şi veridice, acestea fiind prezentate în Tab.8.

Tabelul 8

Indicatori statistici (Răut)

Corelarea	*Ecuaţia*	*b*	*r*	t_r	t_{05}
Cu_{FCD}= f (pH)	y=20,41-2,19x	b=2,19±1,87	- (0,85±0,73)	3,23	2,78
Cu_{FCD}= f (Turbiditate)	y=-5,37+0,011x	b=0,011±0,005	0,9±0,4	5,67	2,57
Fe_{FCD}= f (Turbiditate)	y=3,15-0,0038x	b=0,0038±0,0026	-(0,8±0,6)	3,50	2,45
pH=f (T)	y=9,31-0,06x	b=0,06±0,04	-(0,8±0,5)	3,78	2,45

După cum urmează din Tab.8 (Cu_{FCD}= f(pH)) în bilanţul formelor existenţionale a cuprului formele minerale şi mineralo-organice de migrare a metalului prevalau. Aceste formele de migrare a metalului sunt legate cu aşa indicatorul de calitate a apei ca turbiditate (Cu_{FCD}= f (Turbiditate)). Tot cu turbiditate sunt legate şi forme coloidal-dizolvate a fierului (Fe_{FCD}= f (Turbiditate)). Aici se poate de facut o presupunere, că formele coloidal-dizolvate a metalelor studiate provin din aceeaşi structură geologică.

Râul Ichel – afluentul de dreaptă a fluviului Nistru

În Tab. 9 sunt aduse concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) în punctul de captare a probelor de apă Ichel.

Tabelul 9

Concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) (Ichel)

Anii prelevării probelor	*Metal, concentraţia totală medie, µg/l*	*Formele de migrare a metalului*	*Concentraţia metalului, µg/l*		*Procent de la concentraţia totală , %*	
			Medie	*Diapazon*	*Medie*	*Diapazon*
2015	Cupru, 3.91 µg/l	FS	1.58	0.50 ÷ 2.75	39.35	14.29 ÷ 57.89
		FCD	2.33	2.00 ÷ 3.00	60.65	42.11 ÷ 85.71
	Fier, 189.16 µg/l	FS	187.83	156.25 ÷ 235.00	99.18	98.12 ÷ 100.00
		FCD	1.33	0.00 ÷ 3.00	0.82	0.00 ÷ 1.88
2016	Cupru, 4.37 µg/l	FS	1.54	0.00 ÷ 4.00	29.46	0.00 ÷ 50.00
		FCD	2.83	2.00 ÷ 4.00	70.54	50.00 ÷ 100.00
	Fier, 231.96 µg/l	FS	230.13	45.50 ÷ 361.00	99.03	97.85 ÷ 99.65
		FCD	1.83	1.00 ÷ 4.00	0.97	0.35 ÷ 2.15
2017	Cupru, 5.95 µg/l	FS	2.15	1.00 ÷ 3.75	35.85	20.00 ÷ 60.00
		FCD	3.80	2.00 ÷ 5.00	64.15	40.00 ÷ 80.00
	Fier, 198.75 µg/l	FS	196.55	35.25 ÷ 432.25	96.24	83.43 ÷ 100.00
		FCD	2.20	0.00 ÷ 7.00	3.76	0.00 ÷ 16.57
2018	Cupru, 4.44 µg/l	FS	1.44	0.00 ÷ 3.75	37.10	0.00 ÷ 100.00
		FCD	3.00	0.00 ÷ 5.00	62.90	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 243.13 µg/l	FS	241.13	43.00 ÷ 430.50	97.77	93.48 ÷ 100.00
		FCD	2.00	0.00 ÷ 3.00	2.24	0.00 ÷ 6.52
2019	Cupru, 3.25 µg/l	FS	1.05	0.00 ÷ 3.00	20.59	0.00 ÷ 52.94
		FCD	2.20	1.00 ÷ 3.00	79.41	47.06 ÷ 100.00
	Fier, 160.30 µg/l	FS	158.70	26.25 ÷ 351.75	96.94	92.92 ÷ 100.00
		FCD	1.60	0.00 ÷ 3.00	3.06	0.00 ÷ 7.08

2020	Cupru, 3.25 µg/l	FS	1.58	0.50 ÷ 2.75	44.69	33.33 ÷ 57.89
		FCD	1.67	1.00 ÷ 2.00	55.31	42.11 ÷ 66.67
	Fier, 119.33 µg/l	FS	118.00	0.00 ÷ 186.75	66.31	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.33	0.00 ÷ 2.00	33.69	0.00 ÷ 100.00
2021	Cupru, 1.69µg/l	FS	0.69	0.00 ÷ 1.75	32.58	0.00 ÷ 63.64
		FCD	1.00	1.00 ÷ 1.00	67.42	36.36 ÷ 100.00
	Fier, 96.06 µg/l	FS	95.06	11.00 ÷ 177.25	94.98	84.62 ÷ 100.00
		FCD	1.00	0.00 ÷ 2.00	5.02	0.00 ÷ 15.38
2022	Cupru, 1.63µg/l	FS	0.38	0.00 ÷ 1.00	20.83	0.00 ÷ 50.00
		FCD	1.25	1.00 ÷ 2.00	79.17	50.00 ÷ 100.00
	Fier, 30.44 µg/l	FS	28.94	0.00 ÷ 98.5	47.40	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.5	0.00 ÷ 3.00	52.60	0.00 ÷ 100.00
Mediile multi-anuale (anii 2015 ÷ 2022)	*Cupru, 3.6±1.2*	*FS*	*1.3±0.5*	*0.3 ÷ 2.8*	*32.6±7.2*	*8.5 ÷ 61.5*
		FCD	*2.3±0.8*	*1.3 ÷ 3.1*	*67.4±7.2*	*38.5 ÷ 91.5*
	Fier, 158.6±60.9	*FS*	*157.0±60.7*	*39.7 ÷ 284.1*	*87.2± 16.3*	*68.8 ÷ 99.9*
		FCD	*1.6±0.3*	*0.1 ÷ 3.4*	*12.8*	*0.04 ÷ 31.2*

Analizând mediile multianuale din Tab.9 se poate constata că:

1) fierul a migrat în cea mai mare parte sub forma suspendată, forme coloidal-dizolvate a metalului nu a depăşit 31.2 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă;

2) cupru a migrat în cea mai mare parte sub forma coloidal-dizolvată, forme suspendate rar a ajuns 61.5% de la conţinutului total al metalului în proba de apă.

În rezultatul modelării statistice au fost obţinute 8 dependenţe puternice şi veridice, acestea fiind prezentate în Tab.10.

Corelări Cu_{FCD}= f (T), Fe_{FS}=f (T), Cu_{FS}=f(T) se oglindă caracter sezonier în migrarea metalelor. Dependența formelor coloidal-dizolvate ale cuprului de formele suspendate de fier (Cu_{FCD}= f(Fe_{FS})) confirmă proprietatea fierului în forme suspendate de a absoarbe formele de cupru.

Tabelul 10

Indicatori statistici (Ichel)

Corelarea	*Ecuaţia*	*b*	*r*	t_r	t_{05}
Cu_{FCD}= f(Cu_{FS})	y=0,97+0,68x	b=0,68±0,58	0,85±0,73	3,23	2,78
Cu_{FCD}= f(Fe_{FS})	y=1,75+0,0056x	b=0,0056±0,0045	0,82±0,66	3,20	2,57
Cu_{FCD}=f(T)	y=1,78+0,086x	b=0,086±0,068	0,82±0,66	3,20	2,57
Cu_{FS}=f(T)	y=-0,59+0,16x	b=0,16±0,13	0,73±0,61	2,83	2,37
Fe_{FCD}=f(Cu_{FCD})	y=-1,67+1,25x	b=1,25±1,07	0,72±0,62	2,75	2,37
pH=f(T)	y=8,85-0,038x	b=0,038±0,035	-(0,78±0,72)	2,79	2,57
Turbiditate=f(T)	y=423,15+16,8x	b=16,8±14,9	0,79±0,70	2,88	2,57
Fe_{FS}= f(T)	y=49,12+11,0x	b=11,0±9,8	0,75±0,66	2,78	2,45

Despre existenţa echilibrului dintre formele suspendate şi coloidal-dizolvate a cuprului indică dependenţa puternică Cu_{FCD}= f(Cu_{FS}). Toate aceste fapte ne informează despre intensitatea înaltă a proceselor de sorbţie (sorbţia-desorbţia) care posibil au loc în apele râului Ichel cu implicarea metalelor studiate.

Concluzii:

- În apele râului Răut formele coloidal-dizolvate a fierulului şi cuprului preponderent sunt de natura mineralo-organică;
- În apele râului Ichel formele coloidal-dizolvate a fierulului şi cuprului preponderent sunt de natura organică;
- Procesele de oxidare în ambele afluente al Nistrului, probabil, au loc numai prin mecanizme ion-moleculare.

2.3. Influenţa Răutului şi Ichelului asupra legităţilor migrării cuprului şi fierului în Nistru [3,4]

Pe sectorul cercetat al Nisrului în râul se revărsa două afluente Răut şi Ichel. Debitul apei în Răut este aproape în 13 ori mai mare comparativ cu debitul apei în Ichel. Se difere afluente şi pe natura formelor de migrare a metalelor cercetate.

În Răut, în general, predomină forme de migrare a metalelor de natură mineralo-organică. Despre aceasta se indică corelări evaluate Cu_{FCD}=(pH); Cu_{FCD}=(Turbiditate);

Fe_{FCD}=(Turbiditate). Revărsarea aşa tipuri de apă, unde intensiv probabil au loc procese de sorbţie şi sedimenare, în Nistru trebue se aduce la micşorarea formelor coloidal-dizolvate de migrare a cuprului şi fierului, creşterea formelor de migrare suspendate ale metalelor studiate. Datele medii multianuale din tabelele 1(Dubăsari) şi 3(Criuleni) se confirme presupunerea expusă.

În apele afluentului Ichel predomină formele de migrare a metalelor de natură organică, despre aceasta se indică lipsa dependenţilor dintre concentraţia diferitelor forme de migrare a metalelor şi pH, concentraţia diferitelor forme de migrare a metalelor şi turbiditate. În aceeaşi timp sunt evaluate dependenţele care se indică despre caracter sezonier în migrarea fierului şi cuprului: Fe_{FS}=f(T); Cu_{FS}=f(T); Cu_{FCD}=f(T). Apărarea în apele de suprafaţă naturale aşa tip de dependenţe cercetatorii de obicei lamuresc prin influenţa puternică a periodei de vegetare a florei de apă asupra migrarea metalelor.

Anume datorită acestui fapt după revărsarea Ichelului în punctul de prelevare a probelor de apă Vadul-lui-Vodă (Nistru) a fost evaluată aşa dependenţa ca Cu_{FCD}=f(CCO_{Mn}), care clar demonstrează de natura organică a formelor de migrare a cuprului. Fierul, probabil, se acumulează în depunerii de fund, datorită faptului că cantitatea substanţei organice dizolvate în apele Nistrului nu este destul pentru concurarea cu procesele de sorbţie şi sedimentare unde activ se implic formele de migrare a fierului.

Dependenţele evaluate Cu_{FCD}= f(Eh) şi Cu_{FCD}=f(rH_2) dau posibilitate de a presupunem, că în punctul de prelevare a probelor de apă Vadul-lui-Vodă se realizează un canal chimic de autopurificare radicalică a apei naturale cu implicare puternică în acest proces formelor coloidal-dizolvate a cuprului în calitate de catalizatori. Procesul de autopurificare cu radicali liberi împreună cu procesul biologic de autopurificare a apei naturale asigură un nivel satisfacator a bunăstării ecologice a apei Nistrului în punctul de prelevare a probelor Vadul-lui-Vodă. Prezenţa formelor organice de migrare a cuprului în punctul de prelevare a probelor Vadul-lui-Vodă trebuie se asigură creşterea conţinului formelor coloidal-dizolvate a metalului comparativ cu punctul de prelevare a probelor Criuleni. Datele mediile multianuale din tabele 3 şi 5 se confirm presupunerea expusă.

În aşa mod se poate de a constata, că apele Răutului se acordă păstrarea migrării fierului şi cuprului în apele Nistrului în forma mineralo-organică. Apele Ichelului se asigură trecerea formelor de migrare a cuprului în apele Nistrului din forme mineralo-organice la forme organice.

2.4. Distribuirea cuprului (II) şi fierului (III) dintre formele de migrare ale metalelor în apele lacurilor de acumulare Ghidighici şi Danceni[3]

Lacul de acumulare Ghidighici

În Tab.11 sunt aduse concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) a probelor de apă din lacul de acumulare Ghidighici.

Tabelul 11

Concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) (lacul de acumulare Ghidighici)

Anii prelevării probelor	*Metal, concentraţia totală medie, µg/l*	*Formele de migrare a metalului*	*Concentraţia metalului, µg/l*		*Procent de la concentraţia totală , %*	
			Medie	*Diapazon*	*Medie*	*Diapazon*
2015	Cupru, 2.92 µg/l	FS	0.92	0.00 ÷ 2.00	25.76	0.00 ÷ 50.00
		FCD	2.00	2.00 ÷ 2.00	74.24	50.00 ÷ 100.00
	Fier, 113.25 µg/l	FS	112.25	73.00 ÷ 162.50	98.78	97.33 ÷ 100.00
		FCD	1.00	0.00 ÷ 2.00	1.22	0.00 ÷ 2.67
2016	Cupru, 4.13 µg/l	FS	0.96	0.00 ÷ 2.25	26.03	0.00 ÷ 60.00
		FCD	3.17	1.00 ÷ 6.00	73.97	40.00 ÷ 100.00
	Fier, 63.63 µg/l	FS	61.46	10.25 ÷ 229.00	88.59	77.36 ÷ 99.57
		FCD	2.17	1.00 ÷ 3.00	11.41	0.43 ÷ 22.64
2017	Cupru, 4.85 µg/l	FS	1.45	0.00 ÷ 3.00	23.77	0.00 ÷ 42.86
		FCD	3.40	3.00 ÷ 4.00	76.23	57.14 ÷ 100.00
	Fier, 29.40 µg/l	FS	26.80	0.00 ÷ 54.00	72.66	0.00 ÷ 95.74
		FCD	2.60	2.00 ÷ 4.00	27.34	3.57 ÷ 100.00
2018	Cupru, 3.35 µg/l	FS	0.35	0.00 ÷ 1.75	5.19	0.00 ÷ 25.93
		FCD	3.00	1.00 ÷ 5.00	94.81	74.07 ÷ 100.00
	Fier, 49.95 µg/l	FS	48.15	0.00 ÷ 119.25	76.95	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.80	0.00 ÷ 5.00	23.05	0.00 ÷ 100.00
2019	Cupru, 2.05 µg/l	FS	0.45	0.00 ÷ 2.25	8.57	0.00 ÷ 42.86
		FCD	1.60	1.00 ÷ 3.00	91.43	57.14 ÷ 100.00
	Fier, 28.05 µg/l	FS	26.45	0.00 ÷ 65.75	75.43	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.60	0.00 ÷ 3.00	24.57	0.00 ÷ 100.00

2020	Cupru, 1.83 µg/l	FS	0.50	0.00 ÷ 1.50	14.29	0.00 ÷ 42.86
		FCD	1.33	0.00 ÷ 2.00	52.38	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 100.58 µg/l	FS	98.25	26.00 ÷ 203.25	96.15	92.86 ÷ 98.55
		FCD	2.33	2.00 ÷ 3.00	3.85	1.45 ÷ 7.14
2021	Cupru, 1.75 µg/l	FS	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
		FCD	1.75	1.00 ÷ 3.00	100.00	100.00 ÷ 100.00
	Fier, 25.81 µg/l	FS	23.81	0.00 ÷ 49.50	72.12	0.00 ÷ 100.00
		FCD	2.00	0.00 ÷ 3.00	27.88	0.00 ÷ 100.00
2022	Cupru, 1.88 µg/l	FS	0.38	0.00 ÷ 1.50	15.00	0.00 ÷ 60.00
		FCD	1.50	1.00 ÷ 2.00	85.00	40.00 ÷ 100.00
	Fier, 42.13 µg/l	FS	40.63	0.00 ÷ 125.25	69.85	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.50	0.00 ÷ 3.00	30.15	0.00 ÷ 100.00
Mediile multianuale (anii 2015 ÷ 2022)	*Cupru, 2.8±1.0*	*FS*	*0.6±0.4*	*0.0 ÷ 1.8*	*14.8±8.2*	*0.0 ÷ 40.6*
		FCD	*2.2±0.7*	*1.3 ÷ 3.4*	*81.0±12.7*	*52.3 ÷ 100.0*
	Fier, 56.6±28.2	*FS*	*54.7±28.4*	*13.7 ÷ 126.1*	*81.3±9.6*	*33.4 ÷ 99.2*
		FCD	*1.9±0.4*	*0.6 ÷ 3.3*	*18.7±9.6*	*0.7 ÷ 66.6*

Analizând mediile multianuale din Tab.11 se poate constata că:

1) fierul a migrat în cea mai mare parte sub forma suspendată, forme coloidal-dizolvate a metalului rar a ajuns 66.6 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă;

2) cupru a migrat în cea mai mare parte sub forma coloidal-dizolvată, forme suspendate nu au depăşit 40.6 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă.

În rezultatul modelării statistice au fost obţinute 5 dependenţe puternice şi veridice, acestea fiind prezentate în Tab.12.

După cum urmează din Tab.12 corelarea Cu_{FS}= f(T) se oglindă caracter sezonier în migrarea formelor suspendate a cuprului. Turbiditatea probelor de apă în lacul de acumulare Ghidighici se determine nu numai prin prezenţa formelor suspendate a fierului (Fe_{FS}=f(Turbiditate)), dar şi prin prezenţa formelor coloidal-dizolvate a metalului (Fe_{FCD}=f(Turbiditate)).

Tabelul 12

Indicatori statistici (Lacul de acumulare Ghidighici)

Corelarea	*Ecuaţia*	*b*	*r*	t_r	t_{05}
Cu_{FS}= f(T)	y=-0,79+0,099x	b=0,099±0,073	0,8±0,6	3,39	2,45
Fe_{FCD}= f(Eh)	y=5,44-0,013x	b=0,013±0,011	0,8±0,6	3,06	2,45
Fe_{FCD}= f (Turbiditate)	y=2,61-0,0031x	b=0,0031±0,0030	0,72±0,70	2,54	2,45
Fe_{FS}=f(Turbiditate)	y=8,22+0,30x	b=0,30±0,15	0,90±0,44	5,06	2,45
pH=f(T)	y=8,49+0,047x	b=0,047±0,045	0,82±0,80	2,87	2,78

Dependenţa Fe_{FCD}= f(Eh) dă posibilitate de a presupunem, că în apele lacului de acumulare Ghidighici se realizează un canal de autopurificare radicalică a apei naturale cu implicare puternică în acest proces formelor coloidal-dizolvate a fierului.

Lacul de acumulare Danceni[6]

În Tab.13 sunt aduse concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) a probelor de apă din lacul de acumulare Danceni.

Tabelul 13

Concentraţii medii anuale şi multianuale ale diferitelor forme de migrare a Cu(II) şi Fe(III) (lacul de acumulare Danceni)

Anii prelevării Probelor	*Metal, concentraţia totală medie, µg/l*	*Formele de migrare a metalului*	*Concentraţia metalului, µg/l*		*Procent de la concentraţia totală , %*	
			Medie	*Diapazon*	*Medie*	*Diapazon*
2015	Cupru, 4.22 µg/l	FS	1.97	0.00 ÷ 5.13	34.80	0.00 ÷ 71.95
		FCD	2.25	2.00 ÷ 3.00	65.20	28.05 ÷ 100.00
	Fier, 133.34 µg/l	FS	131.59	65.00 ÷ 214.10	98.71	97.72 ÷ 100.00
		FCD	1.75	0.00 ÷ 3.00	1.29	0.00 ÷ 2.28
2016	Cupru, 2.96 µg/l	FS	0.63	0.00 ÷ 2.25	20.09	0.00 ÷ 52.94
		FCD	2.33	1.00 ÷ 4.00	79.91	47.06 ÷ 100.00

	Fier, 95.42 µg/l	FS	91.25	13.00 ÷ 268.50	90.33	56.52 ÷ 100.00
		FCD	4.17	0.00 ÷ 10.00	9.67	0.00 ÷ 43.48
2017	Cupru, 5.10 µg/l	FS	0.90	0.00 ÷ 3.00	12.95	0.00 ÷ 37.50
		FCD	4.20	3.00 ÷ 5.00	87.05	62.50 ÷ 100.00
	Fier, 47.30 µg/l	FS	44.10	19.75 ÷ 55.50	93.07	87.44 ÷ 100.00
		FCD	3.20	0.00 ÷ 7.00	6.93	0.00 ÷ 12.56
2018	Cupru, 3.00 µg/l	FS	0.00	0.00 ÷ 0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
		FCD	3.00	1.00 ÷ 6.00	100.00	100.00 ÷ 100.00
	Fier, 48.15 µg/l	FS	46.95	0.00 ÷ 95.25	78.74	0.00 ÷ 100.00
		FCD	1.20	0.00 ÷ 4.00	21.26	0.00 ÷ 100.00
2019	Cupru, 2.70 µg/l	FS	0.70	0.00 ÷ 2.50	19.76	0.00 ÷ 45.45
		FCD	2.00	1.00 ÷ 3.00	80.24	54.55 ÷ 100.00
	Fier, 59.80 µg/l	FS	59.00	27.50 ÷ 106.00	98.36	96.49 ÷ 100.00
		FCD	0.80	0.00 ÷ 2.00	1.64	0.00 ÷ 3.51
2020	Cupru, 2.25 µg/l	FS	0.92	0.00 ÷ 2.75	19.30	0.00 ÷ 57.89
		FCD	1.33	1.00 ÷ 2.00	80.70	42.11 ÷ 100.00
	Fier, 121.41 µg/l	FS	118.08	100.25 ÷ 146.00	97.31	95.58 ÷ 99.01
		FCD	3.33	1.00 ÷ 5.00	2.69	0.99 ÷ 4.42
2021	Cupru, 2.13 µg/l	FS	0.63	0.00 ÷ 1.75	22.38	0.00 ÷ 46.67
		FCD	1.50	0.00 ÷ 3.00	52.62	0.00 ÷ 100.00
	Fier, 24.00 µg/l	FS	21.00	7.75 ÷ 40.50	84.93	71.83 ÷ 100.00
		FCD	3.00	0.00 ÷ 6.00	15.07	0.00 ÷ 28.17
2022	Cupru, 1.88 µg/l	FS	0.38	0.00 ÷ 1.50	15.00	0.00 ÷ 60.00
		FCD	1.50	1.00 ÷ 3.00	85.00	40.00 ÷ 100.00
	Fier, 20.44 µg/l	FS	17.69	0.00 ÷ 37.75	68.71	0.00 ÷ 94.52
		FCD	2.75	1.00 ÷ 6.00	31.29	5.48 ÷ 100.00

Mediile multianuale (anii 2015 ÷ 2019)	*Cupru, 3.0±0.9*	*FS*	*0.8±0.5*	*0.0 ÷ 2.4*	*18.0±8.2*	*0.0 ÷ 46.6*
		FCD	*2.3±0.8*	*1.3 ÷ 3.6*	*78.8±12.0*	*46.8 ÷ 100.0*
	Fier, 68.7±36.0	*FS*	*66.2±36.0*	*29.2 ÷ 120.5*	*88.8±9.0*	*63.2 ÷ 99.2*
		FCD	*2.5±1.0*	*0.3 ÷ 5.4*	*11.2±9.0*	*0.8 ÷ 36.8*

Analizând mediile multianuale din Tab.13 se poate constata că:

1) fierul a migrat în cea mai mare parte sub forma suspendată, forme coloidal-dizolvate a metalului rar a ajuns 36.8 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă;

2) cupru a migrat în cea mai mare parte sub forma coloidal-dizolvată, forme suspendate rar a ajuns 46.6 % de la conţinutului total al metalului în proba de apă.

În rezultatul modelării statistice au fost obţinute 5 dependenţe puternice şi veridice, acestea fiind prezentate în Tab.14.

Tabelul 14

Indicatori statistici (Lacul de acumulare Danceni)

Corelarea	*Ecuaţia*	*b*	*r*	t_r	t_{05}
Cu_{FS}= f(T)	y=2,26-0,082x	b=0,082±0,076	0,74±0,70	2,68	2,45
Fe_{FCD}= f(rH_2)	y=38,90-1,22x	b=1,22±1,19	0,76±0,75	2,61	2,57
Fe_{FS}= f (Turbiditate)	y=-28,16 +0,45x	b=0,45±0,29	0,9±0,6	3,95	2,57
Cu_{FS}=f(Turbiditate)	y=-1,66+0,0101x	b=0,0101±0,0098	0,76±0,75	2,61	2,57
pH=f(T)	y=8,77+0,039x	b=0,039±0,030	0,9±0,7	3,71	2,78

După cum urmează din Tab.14 corelarea Cu_{FS}= f(T) se oglindă caracter sezonier în migrarea formelor suspendate a cuprului. Turbiditatea probelor de apă în lacul de acumulare Danceni se determine nu numai prin prezenţa formelor suspendate a fierului (Fe_{FS}=f(Turbiditate)), dar şi prin prezenţa formelor suspendate a cuprului (Cu_{FS}=f(Turbiditate)). Dependenţa Fe_{FCD}= f(rH_2) dă posibilitate de a presupunem, că în apele lacului de acumulare Danceni se realizează un canal de autopurificare radicalică a apei naturale cu implicare puternică în acest proces formelor coloidal-dizolvate a fierului.

Concluzii:

- În apele ambelor lacurilor de acumulare formele coloidal-dizolvate a fierului şi cuprului preponderent sunt de natura organică;
- Formele coloidal-dizolvate a fierului sunt mai activi în procese radicalice de autopurificale a apei naturale comparativ cu formele coloidal-dizolvate a cuprului.

CONCLUZII GENERALE

- În apele bazinului Nistrului de Jos fierul migrează, preponderent în forme susendate. În cazul cuprului au prevalat formele coloidal-dizolvate;
- În cursul fluviului Nistru pe segmentul cercetat se schimbă natura formelor de migrare a fierului și cuprului de la mineralo-organică la organică;
- În apele Nistrului formele coloidal-dizolvate a cuprului sunt mai activi în procese radicalice de autopurificale a apei naturale comparativ cu formele coloidal-dizolvate a fierului;
- În apele râului Răut formele coloidal-dizolvate a fierului şi cuprului preponderent sunt de natura mineralo-organică;
- În apele râului Ichel formele coloidal-dizolvate a fierului şi cuprului preponderent sunt de natura organică;
- În apele lacurilor de acumulare Danceni şi Ghidighici formele coloidal-dizolvate a fierului sunt mai activi în procese radicalice de autopurificale a apei naturale comparativ cu formele coloidal-dizolvate a cuprului;
- Concentrațiile de fier şi cupru determinate în apele bazinului Nistrului de Jos se încadrează în concentraţii limite admisibile igienice.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. БОРОДАЕВ, Р.; ГОРОДИШТЯНУ, Т. Приблизительная оценка накопления меди и железа на участке нижнего днестра. В: «*Евроинтеграция и управление бассейном Днестра»* - Материалы международной конференции, Кишинёв, 8-9 октября 2020г. Кишинёв: Eco-TIRAS, 2020, 30-33.
2. BORODAEV, R. Peculiarities of the accumulation of iron and copper in the dniester river. In: *The 7th International Conference: "Ecological and Environmental*

Chemistry-2022", March 3-4, 2022, Chisinau, Republic of Moldova EEC-2022 Abstract Book, 2022, 1, 113. DOI: 10.19261/eec.2022.v1

3. BORODAEV, R. On the mechanism of chemical self-purification of various water systems of the lower dniester basin. In: *The National Conference with international participation" Life sciences in the dialogue of generations: Connections between Universities, Academia and Business Community",* September 29-30, 2022: Abstract Book, p. 157. http://agarm.md/wp-content/uploads/2022/10/Culegerea_22.09.pdf
4. БОРОДАЕВ, Р. Химия металлов природных вод сквозь призму корреляционного и регрессионного анализа в: Международная конференция *«Управление трансграничным бассейном днестра и евроинтеграция – шаг за шагом»*, Кишинев, Молдова, 27-28 октября 2022 г. Материалы Международной конференции, Chișinău: Eco-TIRAS, 2022, 39-42. https://eco-tiras.org/docs/Nistru_Conferinta_2022_10%20oct.pdf
5. БОРОДАЕВ, Р. Динамика Аккумулирования Металлов Переменной Валентности На Участке Реки Днестр In: *Integrare prin cercetare şi inovare. Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională dedicată Zilei internaționale a Științei pentru Pace și Dezvoltare,*10-11 noiembrie 2022. Ştiinţe ale naturii şi exacte, Chişinău, CEP USM, 2022, 188-190. conf_I_2022.pdf (usm.md)
6. BORODAEV, R.; BUNDUCHI, E.; GLADCHI, V.; BLONSCHI, V. About the pollution and self-purification processes of the water of the danceni reservoir in: environmental engineering and management. *Conferinţă internaţională (12; 2023; Iasi, Romania) Proceedings of the 12 th International Conference on Environmental Engineering and Management: Circular Economy and Sustainability Conference* Abstracts Book : 13 - 16 of September 2023, Iasi, Romania, 241-242.

CZU: 542.97:546.82:577.18
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_20

20. OXIDAREA FOTOCATALITICĂ ETEROGENĂ CU DIOXID DE TITAN A ANTIBIOTICELOR ȘI ANTIINFLAMATOARELOR DIN SOLUȚII APOASE

Maria GONȚA, Larisa MOCANU, Vera MATVEEVICI
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În ultimii ani, problema poluării surselor de apă cu diferite preparate farmaceutice și metaboliții acestora a devenit actuală în întreaga lume. În prezent soluția la problema îndepărtării complete a reziduurilor de substanțe farmaceutice și a altor substanțe din apele reziduale este asociată cu utilizarea proceselor oxidative avansate (AOPs). În lucrarea dată au fost studiate modele cinetice de fotooxidare/mineralizare eterogenă a unor antibiotice și antinflamatoare și a amestecului de medicamente (amoxocilină (AMX), cefalexină (CLX), diclofenac de sodiu (DCF)) la iradierea cu raze UV în prezența dioxidului de titan. Procesul de oxidare a fost studiat prin metode spectrofotometrice după variația concentrației substanțelor medicamentoase (SM) individuale, cât și după concentrația totală a substanțelor organice prin determinarea valorilor CCO_{Cr}. A fost studiată degradarea SM în procesul oxidării fotocatalitice eterogene în diferite sisteme model ($SM/TiO_2/UV$, $SM/TiO_2/H_2O_2/UV$) și transformarea substraturilor în compuși mai simpli, în funcție de diferiți parametri și anume: concentrația peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, temperatură, timpul de reacție și valoarea pH-ului. Ca urmare a studiilor experimentale, condițiile de oxidare au fost optimizate în funcție de concentrația H_2O_2, TiO_2 și lungimea de undă a radiației UV pentru fotocataliza eterogenă. În procesul de fotooxidare/mineralizare eterogenă a SM au fost determinate concentrațiile optime de TiO_2, în prezența și absența peroxidului de hidrogen, stabilindu-se astfel, raporturile optime dintre oxidant și catalizatorilor. S-a constatat, ca viteza de fotooxidare eterogenă, constantele de viteză si gradul de degradare/mineralizare a AMX și DCF sunt mai înalte comparativ cu a CLX, ceia ce este determinat de structura lor chimică, în special, structura inelului benzenic. AMX și DCF conține în structura inelului benzenic substituenti de ordinul 1, care duc la marirea densitatii electronice si la marirea reactivitatii substratului, astfel ca rezultat se mareste viteza de oxidare si degradare a acestor poluanți.

Cuvinte cheie: amoxicilină, cefalexină, diclofenac, dioxid de titan, proces eterogen de fotocataliză, procese avansate de oxidare (AOPs), tratarea apelor reziduale farmaceutice.

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC OXIDATION WITH TITANIUM DIOXIDE OF ANTIBIOTICS AND ANTI-INFLAMMATORIES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Summary. *In recent years, the problem of pollution of water sources with various pharmaceutical preparations and their metabolites has become topical around the world. Currently the solution to the problem of complete removal of residues of pharmaceutical substances and other substances from wastewater is associated with the use of advanced oxidative processes (AOPs). In the given work, kinetic models of heterogeneous photooxidation/mineralization of some antibiotics and anti-inflammatory drugs and the mixture of drugs (amoxocillin (AMX), cephalexin (CLX), diclofenac sodium (DCF)) were studied under UV irradiation in the presence of carbon dioxide titanium. The oxidation process was studied by spectrophotometric methods after the variation of the concentration of individual medicinal substances (MS), as well as after the total concentration of organic substances by determining the CCO_{Cr} values. The degradation of SM in the process of heterogeneous photocatalytic oxidation in different model systems ($SM/TiO_2/UV$, $SM/TiO_2/H_2O_2/UV$) and the transformation of substrates into simpler compounds was studied, depending on different parameters, namely: hydrogen peroxide concentration and of catalysts, temperature, reaction time and pH value. As a result of the experimental studies, the oxidation conditions were optimized according to the concentration of H_2O_2, TiO_2 and the wavelength of UV radiation for heterogeneous photocatalysis. In the photooxidation/heterogeneous mineralization process of SM, the optimal concentrations of TiO_2 were determined, in the presence and absence of hydrogen peroxide, thus establishing the optimal ratios between the oxidant and the catalysts. It was found that the rate of heterogeneous photooxidation, the rate constants and the degree of degradation/mineralization of AMX and DCF are higher compared to CLX, which is determined by their chemical structure, in particular, the structure of the benzene ring. AMX and DCF contain 1st-order substituents in the structure of the benzene ring, which lead to an increase in electron density and an increase in substrate reactivity, thus increasing the rate of oxidation and degradation of these pollutants.*

Keywords: *amoxicillin, cephalexin, diclofenac, titanium dioxide, heterogeneous photocatalysis process, advanced oxidation processes (AOPs), pharmaceutical wastewater treatment.*

1. INTRODUCERE

De mult timp cercetătorii științifici și-au concentrat eforturile pe studiul poluării mediului ambiant cu substanțe chimice, care sunt reglementate in diferite legislatii. Acestea includ, în mare parte, hidrocarburile aromatice policiclice, policlorurate, bifenili sau dioxine. În ultimele decenii, progresele în metodele analitice au permis detectarea unor valori scăzute

de concentraţii (de ordinul ng/L) a diverşilor compuşi din ape. Astfel prin utilizarea unor metode de analiză mai sensibile a fost posibilă detectarea prezenței altor potențiali contaminanți periculoși, denumiți la nivel global ***„****poluanți emergenti”* (PE). Acești poluanți sunt necunoscuți sau nerecunoscuți, nereglementați de legislație și ale căror efecte asupra sănătății și mediului nu sunt încă suficient de studiate. Aici pot fi incluse produsele farmaceutice și de îngrijire personală, antiseptice, agenți tensioactivi, produse pentru dezinfecție, coloranți, conservanți etc. Aceste grupe de poluanți sunt cunoscute, dar apare îngrijorarea cu privire la posibilele sale consecințe, deoarece impactul lor asupra diferitor medii naturale și sănătății populației este necunoscut. Riscul asociat cu prezența acestor poluanți în mediu nu se datorează doar toxicității lor acute, ci și genotoxicității, capacității lor de a dezvolta rezistență la agenți patogeni și riscul de modificări endocrine datorită expunerii continue a organismelor acvatice la acești contaminanți.

Datorită utilizării pe scară largă și folosirii greșite în scopuri umane, veterinare și agricole, antibioticele au fost deversate continuu în mediul acvatic. Acești compuși tind să aibă o structură foarte complexă, care îi face destul de stabil și, în consecință, slab biodegradabili. Prin urmare, eliminarea medicamentelor (antibioticelor, antiinflamatoarelor și surfactanților) din mediul apos constituie una dintre cele mai semnificative provocări în domeniul epurării apelor reziduale.

Dintre antibiotice, aproximativ 50~70% sunt din clasa cefalosporinelor. Aceste produse concepute pentru a fi biologic active pot la fel afecta semnificativ peștii și plantele acvatice, chiar și la concentrații foarte mici. Degradarea mediului acvatic cauzată de acești poluanți (medicamente: antibiotice, antinflamatoare și surfactanți) trebuie prevenită.

Tratamentul convențional cu nămolul activ, utilizat pe scară largă în stațiile de epurare a apelor uzate urbane, nu este foarte eficient pentru tratamentul apelor uzate de poluanți persistenți sau celor emergenți, deoarece acești compuși prezintă o stabilitate chimică ridicată care împiedică degradarea lor completă. Prin urmare, este necesar să se utilizeze alte tehnologii pentru eliminarea acestor PE din apele reziduale.

O importanță mare în zilele noastre pentru reducerea poluanților din efluenți este aplicarea tehnologiilor durabile din punct de vedere ecologic în procesele industriale. În cadrul acestor tehnologii, procesele avansate de oxidare (AOPs) au un potențial mare de aplicare, determinat în principal din reactivitatea ridicată și selectivitatea scăzută a radicalilor hidroxil. AOPs-urile includ toate procesele catalitice și necatalitice, care se datorează capacității mari de oxidare a radicalului hidroxil (OH) și diferă unul de celălalt prin modul în care se generează acest radical [6.7] Aceste procese se bazează în principal pe generarea „*in situ*” a radicalului hidroxil, care reacţionează rapid cu majoritatea compuşilor organici, cu excepţia alcanilor clorurati.

2. MATERIALE ŞI METODE

Reactivi. Toți reactivii utilizați în lucrarea de față au fost chimic puri. Amoxicilina sub formă de pulbere, a fost furnizată de către SA „Acros”. A fost preparată o soluție stoc

apoasă de 2000 mg/L de AMX și prin metoda diluției au fost preparate soluții pentru curba de calibrare cu concentrațiile cuprinse între 5 și 500 mg/L. Dioxidul de titan sub formă de nanoparticule a fost procurat de la Sigma-Aldrich, Germania) și a fost utilizat în calitate de catalizator în procesele de oxidare catalitică eterogenă. În calitate de oxidant, pentru a spori reacția de fotooxidare și mineralizare a medicamentelor, a fost utilizat peroxidul de hidrogen de 30% (Sigma-Aldrich, Germania).

Metodologia cercetării și echipamentul. Pentru a determina concentrația reziduală și gradul de oxidare a unui amestec de poluanți emergenți, supuși oxidării într-un sistem eterogen cu TiO_2 folosit în calitate de catalizator, a fost utilizată metoda spectrofotometrică. Amestecul de medicamente a fost alcătuit din antibiotice și antiinflamatoare: amoxicilina (AMX), cefalexina (CLX) și diclofenacul de sodiu (DCF). Pentru a construi curbele de calibrare, s-au preparat 5 soluții cu concentrații de 5, 10, 20, 30, 50 mg/L pentru fiecare medicament, în timp ce pH-ul mediului nu a fost modificat. Pentru determinarea concentrației PE în sistemele model a fost analizată densitatea optică la lungimile de undă corespunzătoare: AMX λ_{max} = 228 nm, CLX λ_{max} = 260 nm, DCF λ_{max} = 276 nm. Densitatea optică pentru inelele aromatice dintr-un amestec de medicamente a fost determinată la λ_{max} = 280 nm. Folosind ecuațiile dreptelor din curbele de calibrare și valorile densității optice obținute, s-a calculat concentrația reziduală a medicamentelor și inelelor aromatice în sistemele model la momentul dat (C_t). Apoi, în conformitate cu relația (1), se calculează gradul de oxidare pentru fiecare medicament în parte [6]:

$$P(\%)=\frac{(C_0-C_t)}{C_0}\ 100\% \qquad (1)$$

unde C_0 este concentrația inițială de medicamente/inele aromatice (mg/L), iar C_t este concentrația în timpul t (mg/L). Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5 până la 400 mg/L.

Concentrația reziduală sumară a compușilor organici s-a determinat, la fel, prin metodă spectrofotometrică după determinarea valorii consumului chimic de oxigen (CCO_{Cr}) cu spectrofotometrul UV-Vis T 80+. Pentru a construi curba de calibrare pentru CCO_{Cr} s-au folosit soluții de dicromat de potasiu, iar densitatea optică a soluțiilor a fost determinată cu fotocalorimetru Metertech SP-830 la o lungimea de undă de 600 nm, iar în baza valorilor obținute s-a construit graficul de calibrare al dependenței A = f (CCO_{Cr}).

În studiul experimental s-a determinat CCO_{Cr} la diferite intervale de timp, iar în baza valorilor CCO_{Cr} obținute se calculează gradul de oxidare/mineralizare conform relației 2.

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

unde CCO_0 este valoarea CCO la momentul inițial și CCOt la momentul t (min.).

Procesele fotochimice s-au realizat într-un reactor de tip deschis cu o capacitate totală de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L, amplasat într-o cameră cu radiație UV,

dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz, cu puterea fiecărui tub de 15 W), care a fost poziționată orizontal deasupra reactorului.

Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei (20-22 ^{0}C). Sistemele model au avut un volum de 0,25 L și au inclus proba alicotă de medicamente (cu concentrația de 10 mg/L fiecare), apă distilată și apoi a fost ajustată valoarea pH-ului cu ajutorul pH-metrului de tip Consort C3030. Soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis în camera UV și s-au adăugat nanoparticulele de oxid de titan cu concentrația corespunzătoare, cântărite în prealabil la balanța analitică Kern 200. Agitarea soluției s-a realizat cu o viteză de 500 rpm cu ajutorul agitatorului magnetic de tip WissStir MSH-20D. Se fixează timpul de reacție și la anumite intervale de timp (1, 10, 30, 45, 60 min) se determină concentrația remanentă a medicamentelor și valoarea consumului chimic de oxigen.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.1. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu dioxid de titan și peroxid de hidrogen în sistemele: AMX/TiO_2/UV, AMX/TiO_2/UV/H_2O_2, AMX/TiO_2/ZrO_2/UV, AMX/TiO_2/ZrO_2/UV/H_2O_2

Se cunoaște faptul că reacțiile fotocatalitice se inițiază atunci când un fotocatalizator semiconductor este iradiat cu lumină infraroșie, vizibilă sau ultravioletă. Au fost studiați mai mulți fotocatalizatori, precum ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, CdS, SnO_2, ZnS, CeO_2 și WO și s-a concluzionat că oxidul de titan este cel mai eficient deoarece este netoxic, foto-reactiv cu o foto-sensibilitate ridicată, la fel, este inert chimic și biologic și desigur, cel mai mare avantaj este prețul scăzut. Mecanismele de reacție a compușilor organici cu oxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate [1,15]. Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în reacțiile de oxidare, însă asigură condițiile necesare pentru continuarea reacțiilor, conform ec. 3-8.

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + e_{cb}^- + TiO_2 + h^+_{vb} \quad (3)$$

$$TiO_2 + e_{cb}^- + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + OH^- + OH^* \quad (4)$$

$$TiO_2 + h^+_{vb} + OH^-_s \rightarrow TiO_2 + OH^* \quad (5)$$

$$TiO_2 + h^+_{vb} + H_2O \rightarrow TiO_2 + OH^* + H^+ \quad (6)$$

$$AMX + \bullet OH \rightarrow degradarea\ compusului \quad (7)$$

$$e^- + O_2^{\bullet -} \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- \quad (8)$$

Soluția de lucru s-a realizat în următorul mod: într-un balon cotat de 0,25 L s-a trecut o proba alicotă de AMX ce urmează a fi oxidată, s-a adăugat un volum de apă distilată și s-a ajustat valoarea pH-ului. După stabilirea pH-ului soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis din camera UV și s-a adăugat oxid de titan sub formă de pulbere cu concentrația corespunzătoare. La un anumit interval de timp se ia câte 5 mL de probă pentru

determinarea degradării AMX și consumului chimic de oxigen.

3.2. Influența valorii pH-ului de reacție

Pentru a studia efectul pH-ului inițial asupra fotodegradării AMX, s-au realizat o serie de studii experimentale în intervalul de pH de la 3,0 până la 9,0, la concentrația AMX de 200 mg/L, dioxid de titan – 100 mg/L și concentrația H_2O_2 de 34 mg/L. Valoarea pH-ului are un rol important în procesele fotocatalitice deoarece, în mediului de reacție are loc distribuția sarcinii pe suprafața catalizatorului (TiO_2), precum și capacitatea amoxicilinei de a adsorbi sau disocia.

Efectul pH-ului asupra degradării antibioticelor poate fi explicat luându-se în considerare proprietățile atât ale catalizatorului, cât și a amoxicilinei. Când suprafețele AMX și TiO_2 sunt ambele încărcate positiv sau negativ, nu există nici o atracție electrostatică între ele. Ca urmare, adsorbția nu poate contribuie la îndepărtarea AMX și are loc numai degradarea fotocatalitică. Când pH-ul soluției este acid, atât TiO_2, cât și AMX sunt încărcate pozitiv, astfel adsorbția AMX pe TiO_2 se reduce. Pe măsură ce pH-ul crește, sarcina totală de suprafață a TiO_2 se schimbă de la pozitiv (pKa1 = 2,6) la negativ (pKa2 = 9,0), punctul de încărcare zero fiind la pH de 6,4. La fel și pentru speciile ionice ale antibioticului în mediul puternic acid predomină forma cationică cu sarcini pozitive, iar în mediul alcalin AMX este încărcată negativ, predominînd forma anionică [1,3].

Ca rezultat al cercetărilor de laborator s-a constatat că amoxicilina se oxidează eficient în prezența peroxidului de hidrogen, catalizat de oxidul de titan la iradierea cu raze UV în intervalul de pH 3,5-4,0. Degradarea ajunge până la 50% timp de 600 s, iar cu mărirea timpului de reacție sau a valorii pH-ului, efectul de degradare sa micșorează.

Procentul de degradare pentru AMX după 300 sec de iradiere a fost 15, 18, 50, 26, 10 și 1% corespunzător la pH 3,0, 3,5, 4,0, 5,0, 7,0 și 9,0, iar gradul de oxidare/mineralizare a fost de 96-97% pentru tot intervalul de pH studiat. Degradarea AMX la pH = 4.0 a fost mai mare în comparație cu pH-ul neutru, fapt care poate fi atribuit hidrolizei amoxicilinei. La pH = 9.0 procentul degradării AMX este minimal (1%) deoarece atât TiO_2, cât și AMX au fost încărcate negativ și s-au creat forțe respingătoare între TiO_2 și AMX. Fiindcă procesul de oxidare a amoxicilinei depinde de activitatea adsorbantului (dioxidul de titan), în continuare, a fost studiat procesul de oxidare a AMX cu peroxid de hidrogen în prezenta dioxidului de titan în funcție concentrația lui inițială.

3.3. Influența concentrației fotocatalizatorului

Creșterea concentrației catalizatorului are ca rezultat o performanță fotocatalitică îmbunătățită, doar până la un anumit nivel, iar orice dozare a catalizatorului mai mare de valoarea optimă duce la o scădere a eficienței de îndepărtare (Fig. 1).

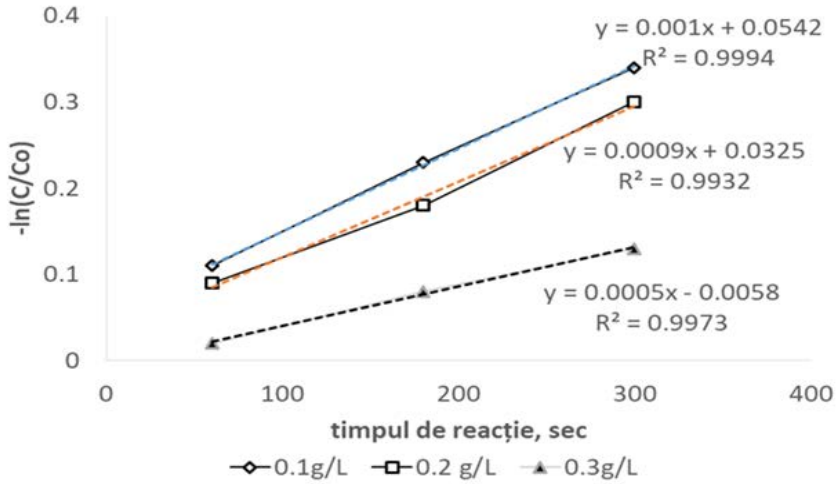


Fig. 1. *Cinetica procesului de fotodegradare a AMX în funcție de concentrația oxidului de titan (IV); $[AMX]_0$ = 0,2 g/L, pH=3,8, UV-C*

Cercetătorii explică acest fenomen după cum urmează: o creștere a concentrației fotocatalizatorului crește numărul de situsuri active disponibile pe suprafața catalizatorului, iar un număr mai mare de site-uri active absorb mai mulți fotoni și, ca urmare, un număr mai mare de specii reactive sunt produse (de exemplu, radicali hidroxil), care iau parte la mineralizarea antibioticelor. Ca rezultat, gradul de eliminare a antibioticelor și eficiența procesului pot fi mai mari.

Pentru a observa efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării AMX, concentrația TiO_2 a fost variată în intervalul 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 și 0.5 g/L la pH optim de 3,8, iar restul parametrilor s-au păstrat constanți.

Procentul de degradare a AMX în funcție de concentrația TiO_2 după 300 s de iradiere cu raze UV (254 nm) a fost de 29, 26, 16, 13 și 5% corespunzătore dozei de fotocatalizator de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 și 0.5 g/L, iar gradul de oxidare/mineralizare a fost, în medie, de 96-97% pentru tot intevalul de concentrații.

Creșterea suplimentară a concentrației de TiO_2 peste 0,3 g/L nu a produs o îmbunătățire semnificativă a procesului de degradare și oxidare/mineralizare a antibioticului (AMX). În aceste condiții dozele excesive de catalizator limitează utilizarea luminii din cauza agregării mai mari a fotocatalizatorului, turbidității crescute a soluției de reacție și sedimentării la o concentrație mai mare de catalizator.

Prima duce la o scădere a suprafeței active a catalizatorului în timp, iar cea din urmă, la pătrunderea redusă a luminii prin efectul de împrăștiere a luminii. Aceasta are ca rezultat generarea unui număr mai mic de specii reactive și, prin urmare, eficiența fotocatalitică scade. Prin urmare, optimizarea dozei de TiO_2 poate ajuta la reducerea cantității, precum și a costului TiO_2 implicat în degradarea fotocatalitică a AMX [5].

Deși, a fost observată o eficiență maximă de oxidare/mineralizare de aproximativ 96-97% pentru tot intervalul de concentrații ale catalizatorului, viteza de reacție a fost relativ mai mare pentru doza de TiO_2 de 0,1-0,2 g/L. Aceste concentrații au prezentat constante de viteză (0,001 s^{-1}), ceea ce poate fi util, în special, pentru epurarea unor volume relativ mai mari de apă uzată.

Aceasta se explica prin faptul că oxidul de titan catalizează descompunerea peroxidului de hidrogen cu formarea radicalilor OH, conform ecuațiilor 3-8. Concentrația radicalilor formați depinde direct de concentrația catalizatorului, însă până la un anumit nivel. Excesul de catalizator scade performanța de oxidare/mineralizare deoarece o parte din radicalii OH interacționează între ei și se formează peroxid de hidrogen.

3.4. Influența oxidantului asupra procesului de foto-oxidare

Adăugarea H_2O_2 la suspensiile de TiO_2 este o procedură binecunoscută, iar în multe cazuri duce la o creșterea vitezei fotocatalitice de oxidare a PE. Pentru a menține eficiența H_2O_2 adăugată, acesta este necesar să se aleagă concentrația optimă de H_2O_2 conform structurii și concentrației poluanților. Se consideră că H_2O_2 îndeplinește funcții binare în oxidarea fotocatalitică (Ec. 9). Acceptă un electron fotogenerat din banda de conducție a semiconductorului pentru a forma radical OH.

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH \quad (9)$$

În plus, formează OH radicali (Ec.10). Astfel prezența oxidantului H_2O_2 în timpul procesului de oxidare fototcatalitică contribuie la creșterea concetrației de radicali OH și, prin urmare, mărește rata de degradare și de oxidare/mineralizare.

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH + O_2 \quad (10)$$

Pentru a investiga influența adăugării de H_2O_2 la oxidarea AMX s-au efectuat o serie de studii experimentale prin modificarea concentrației inițiale de oxidant în intervalul 27-102 mg/L.

În Figura 6 sunt expuse curbele cinetice de degradare fotochimică a AMX de unde se poate observa că la concentrația maximă de 102 mg/L constanta de viteză este cea mai înaltă, 0,0019 s^{-1}, însă nu cu mult mai mare decât la concentrația de 68 mg/L (0,0014 s^{-1}). Liniaritatea graficelor (Fig. 2), ne indică că degradarea fotocatalitică a antibioticului AMX urmează o reacție de ordinul pseudo întâi [8].

Performanța de degradare a amoxicilinei în prezența peroxidului de hidrogen depinde atât de concentrația oxidantului, cât și de timpul de reacție. Pe măsură ce timpul de expunere la razele UV-C crește, are loc o îmbunătățire a performanței de degradare, care trece printr-un maximum – 55,8% la 300 s, atunci când concentrația oxidantului este de 34 mg/L, iar cu mărirea, în continuare, a concentrației peroxidului până la 102 mg/L, performanța degradării este de 58% doar în 60 s, conform graficului de mai jos (Fig. 3).

Aceasta se explică prin faptul că odată cu mărirea concentrației inițiale de oxidant, se mărește viteza de oxidare a amoxicilinei (Fig. 2), ceea ce duce la o performanța mai ridicată într-un timp relativ scurt.

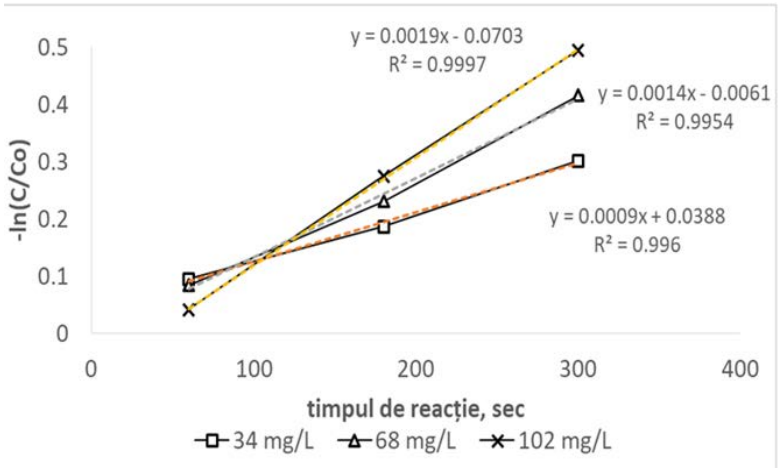


***Fig. 2**. Cinetica procesului de fotodegradare a AMX în funcție de concentrația oxidantului – H_2O_2; $[AMX]_0$ = 200 mg/L, $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, pH = 3,8,* UV-C.

Gradul de oxidare/mineralizare este, în medie 98%, pe tot intervalul de concentrații a oxidantului. Aceasta se explică prin faptul că în timpul procesului de oxidare a substratului are loc atât oxidarea cât și mineralizarea compușilor organici intermediari cu formarea de acid hidroxobenzoic, CO_2 si H_2O, oxidarea căruia decurge mai lent și se oxidează cu mult mai greu în asemenea condiții.

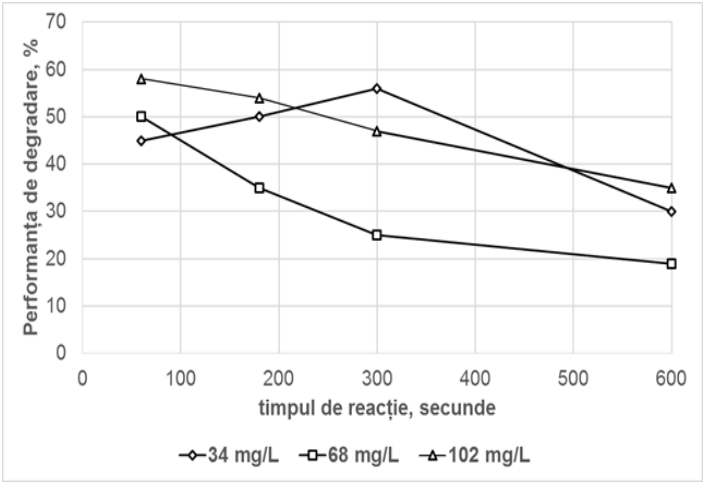


***Fig. 3.** Performanța degradării (%) AMX în funcție de timpul de reacție la diferite concentrații de oxidant; $[AMX]_0$=200 mg/L, $[TiO_2]_0$=200 mg/L, pH=3,8, UV-C.*

Ca rezultat, concentrația lui se micșorează nesemnificativ și, de aceea, valorile consumului chimic de oxigen, practic, nu se schimbă. Aceasta ne indică despre o concentrație permanentă de compuși organici neoxidați, nivelul cărora depășește concentrația maxima

admisibila de deversare (Fig. 4).

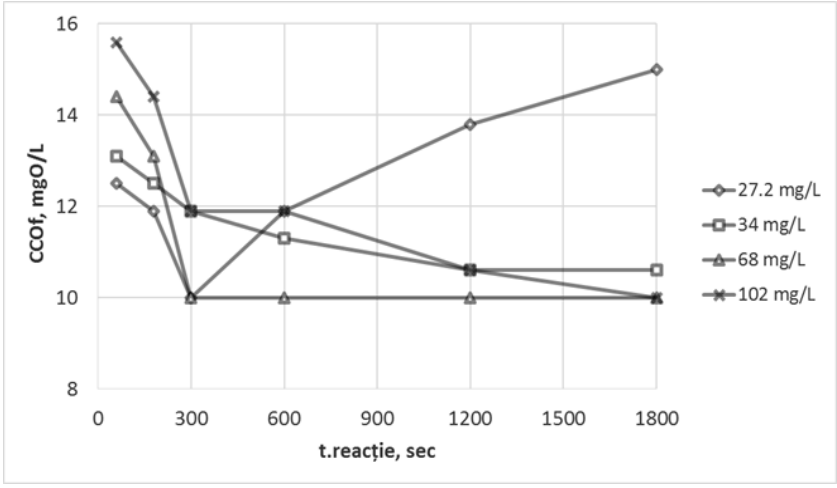


Fig. 4. *CCO remanent în funcție de timpul de oxidare la diferite concentrații de oxidant; $[AMX]_0$ = 200 mg/L, $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, pH = 3,8, UV-C, CCO_i = 470 mgO/L.*

Ca rezultat al procesului de oxidare fotocatalitică, valorile CCO după 60 s au fost de 12,5, 13,1, 14,4, 15,6 mgO/L, iar după 300 s au scăzut nesemnificativ până la 10-12 mgO/L. Conform digramei (Fig. 5) se observă că timpul de iradiere influențează performanța de degradare a antibioticului, la fel, este influențat și de energia razelor UV.

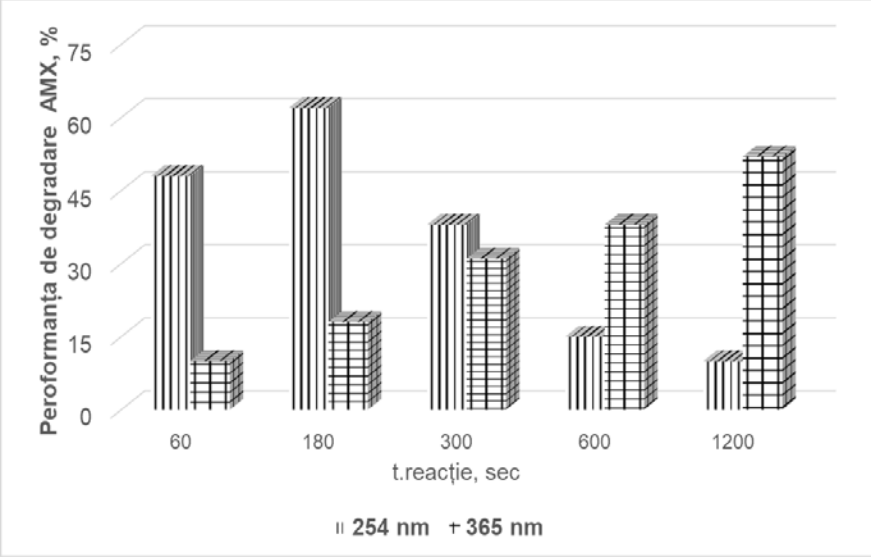


Fig. 5. *Degradarea AMX (%) în funcție de timpul de reacție; $[AMX]_0$ = 212 mg/L, pH = 3,8, $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 1,0 mM.*

Astfel, același sistem iradiat la 254 nm are o degradare de 60,9 % timp de 180 s, iar în timp gradul de degradare se micșorează treptat. La iradiere cu raze UV-A, din contra performanța procesului de oxidare crește treptat timp de 20 min, de la 10 până la 52 %.

Amoxicilină are o absorbanța maximă la 245 nm, astfel la iradiere cu UV-C poate avea loc fotocataliza directă, iar, în continuare, viteza acestui proces scade. La iradierea cu raze UV-A, probabil că, în timp se activează catalizatorul și are loc formarea speciilor active, care duc la creșterea performanței procesului de oxidare a AMX.

3.5. Influența concentrației amoxicilinei

Deși AMX în apele uzate municipale se găsește în concentrații mici (ng/L-mg/L), însă este destul de ridicată în efluentul apelor reziduale farmaceutice. Pentru elaborarea unor potențiale metode eficiente de înlăturare, concentrația amoxicilinei în soluțiile de lucru a fost variată de la 100 până la 300 mg/L. În intervale de concentrații mai mici de o 100 mg/L s-au realizat o serie de studii anterioare.

Concentrația inițială a substratului de amoxicilină joacă un rol semnificativ în procesul de oxidare fotocatalitică și, prin urmare, are un efect considerabil asupra vitezei de oxidare a antibioticului în faza apoasă. Influența concentrației inițiale de amoxicilină asupra eficienței eliminării a fost studiată prin variație concentrațiilor de amoxicilină de la 200 până la 300 mg/L, la un raport eficient între concentrația inițială (mol/L) de H_2O_2 și concentrația inițială de AMX (mol/L) de 3 la 1.

Conform Figurii 6, se poate observa că viteza de oxidare a antibioticului depinde esențial de concentrația inițială a peroxidului de hidrogen, în special, pentru concentrația amoxicilinei de 200 mg/L, însă, la fel, depinde și de concentrația inițială a substratului.

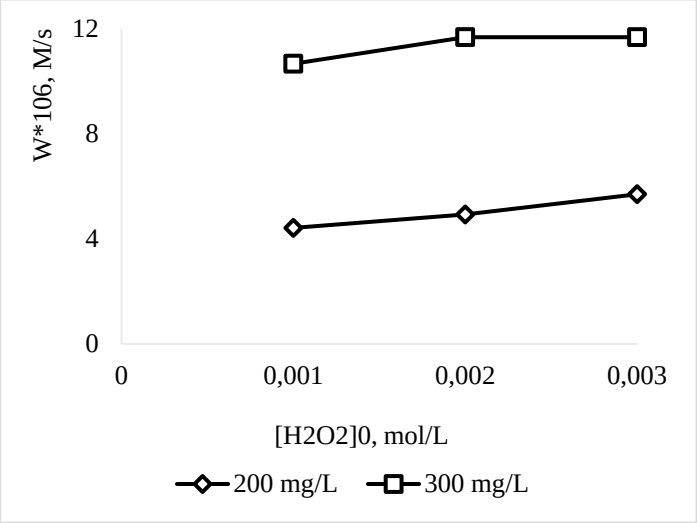
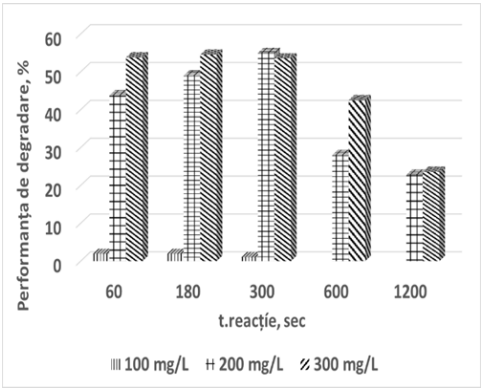


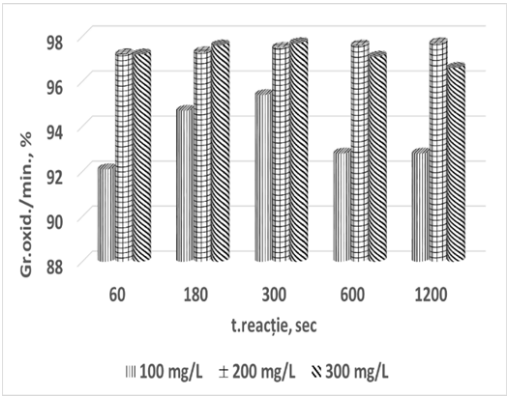
Fig. 6. *Dependenta vitezei de oxidare a AMX în funcție de concentrația oxidantului la diferite concentrații inițiale de substrat (200 și 300 mg/L de AMX); $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, pH = 3,8, UV-C, t = 60 s.*

La o concentrație mai mare de amoxicilină (300 mg/L), viteza de reacție se dublează și este de $11{,}68 \cdot 10^{-6}$ M/s^{-1} față de viteza de reacție pentru concentrația AMX de 200 mg/L ($5{,}7 \cdot 10^{-6}$ M/s^{-1}). Această creștere poate fi explicat prin faptul că la concentrații mai mici de AMX

siturile active de pe suprafața fotocatalizatorului sunt parțial ocupate de molecule adsorbite astfel, transferul de masă a substratului este limitat.



a – Performanța de degradare



b – Gradul de oxidare/mineralizare

Fig. 7. *Eficiența de epurare a antibioticului în funcție de timpul de foto-oxidare la diferite concentrații inițiale de substrat (100, 200 și 300 mg/L de AMX);*
$[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L, pH=3,8, UV-C.

Conform datelor rezultate după procesul de oxidare fotocatalitică, Figura 7, performanța de degradare a AMX este de 1-2% pentru concentrația substratului de 100 mg/L, iar pentru 200 și 300 mg/L, gradul de degradare este de 55% după 300 secunde și, respectiv, 65% după 180 secunde conform diagramei prezentate în Figura 7a.

Procesul de oxidare (Figurii 7b) este cu mult mai eficient față de procesul de degradare. În următoarele etape de oxidare a amoxicilinei, se oxidează și se mineralizează compușii organici intermediari, iar în rezultat eficiența este de peste 90%, iar în funcție de timpul de expunere crește până la 92-95% pentru 100 mg/L AMX și, în medie, 97-98% pentru restul concentrațiilor de antibiotic.

Gradul de oxidare/mineralizare se mărește nesemnificativ odată cu mărirea timpului de oxidare de la 60 secunde până la 1200 secunde. Epurarea are loc până la 97%, iar concentrația compușilor remanenți este de 11,9-12,5 mgO/L, conform rezultatelor prezentate în Figura 7, ceea ce ne indică despre prezența unor compuși organici stabili, care sunt greu oxidabili în condițiile de mai sus [18].

Ca rezultat al cercetărilor s-a determinat că atât viteza de oxidare (Tab. 1), cât si performanța de degradare depind de concentrația inițială a antibioticului. Însă, la fel, performanța de epurare depinde și de concentrația reactanților (Tab. 2).

Tabelul 1

Influența concentrației inițiale a amoxicilinei asupra vitezei de fotoxidare în faza apoasă; $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L, pH=3,8, t = 60 s

C_0AMX, mg/L	AMX/TiO_2/ H_2O_2/UV-C		AMX/TiO_2/ H_2O_2/UV-A	
	$W \cdot 10^6$, Ms^{-1}	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	$W \cdot 10^6$, Ms^{-1}	$k \cdot 10^2$, s^{-1}
106	0,09	3,13	0,09	0,38
212	4,20	6,80	4,83	1,20
304	7,40	8,40	9,90	1.83

Activitatea fotocatalitică a semiconductorilor depinde mult de procesul de formare a sarcinilor electrice fotodegradate (e/h) şi de rata de recombinare a lor, care depinde de structura şi de natura fotocatalizatorului. Deși, TiO_2 are activitate fotocatalitică mare, există două dezavantaje principale care limitează aplicarea sa practică largă. Aceste limitări includ dinamica nefavorabilă a purtătorilor de sarcină fotogenerați (recombinarea rapidă a electronilor și a găurilor) și absorbța slabă a luminii vizibile. Banda interzisă largă de TiO_2 (3,0–3,2 eV) limitează utilizarea TiO_2 doar la lumina UV (lungimi de undă mai scurte de 390 nm). Se știe că lumina UV reprezintă doar 3-5% din lumina solară, iar lumina vizibilă constituie 45% din spectrul solar. Utilizarea luminii solare este foarte importantă atunci când este implementată la scară industrială pentru a realiza un proces rentabil și durabil. Este evident că pentru utilizarea de succes a TiO_2 sub acțiunea luminii vizibile este necesar de modificat compoziția fotocatalizatorului pentru a extinde absorbția razelor din regiunea vizibilă a spectrului solar.

Tabelul 2

Dependența concentrației substratului de concentrația reactanților; $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L, pH = 3,8, UV-C, t = 60 s

C_0AMX, mg/L	$W \cdot 10^6$, Ms^{-1}	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	P, %	Oxid/min, %
	AMX/TiO_2/H_2O_2/UV			
106	0,91	0,38	20,0	95,2
212	4,83	1,18	50,9	96,8
304	9,90	1,18	66,7	96,6
	AMX/TiO_2/UV			
106	2,10	1,0	45,2	97.1
212	3,69	8,2	39,1	96,0

304	7,30	1,0	48,0	96,7
	AMX/UV			
106	2,69	1,4	57,5	97.6
212	4,01	9,2	42,4	96,7
304	9,12	1,6	61,2	97,4

Pentru mărirea activității fotocatalitice a dioxidului de titan se aplică metoda de dopare a lui cu diferite metale de tranziție sau se obține la amestecarea lui cu oxizi ai acestor metale de tranziție (obţinerea fotocatalizatorilor micşti). Adaosul de diferite metale de tranziție, ca Pt^{+}, Li^{+}, Zr^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, CO_3^{+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+} etc. duce la mărirea activității fotocatalitice a dioxidului de titan pe contul reducerii recombinării sarcinilor de pe banda de valență şi de conducere. Acesta favorizează formarea radicalilor OH fie prin modificarea proprietăților la suprafața catalizatorului, fie prin crearea unor site active, prezentate de defectele din structura catalizatorului, favorizând astfel reacțiile la suprafață prin adsorbția lor selectivă. Cuplarea TiO_2 cu un alt semiconductor (SnO_2, ZrO_2, ZnO, SiO_2, CdS) pentru a obține heterojoncțiuni contribuie, de asemenea, la o mai bună separare a purtătorilor de sarcină și îmbunătățește utilizarea luminii vizibile.

De aceea, în continuare, a fost studiat procesul de oxidare a amoxicilinei cu peroxidul de hidrogen in prezenta catalizatorului de dioxid de titan amestecat cu dioxid de zirconiu (Tab. 3).

Tabelul 3

Compararea performanțelor fotocatalizatorilor;
$[AMX]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L, pH = 3,8, UV-C, t = 60 s

Doza de TiO_2, mg/L	$W \cdot 10^6$, Ms^{-1}	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	P, %	Oxid/min, %
	AMX/TiO_2/H_2O_2/UV			
200,0	4,70	1,00	47,0	95,8
300,0	3,65	0,75	36,0	97,6
400,0	3,19	0,63	31,6	98,0
Doza de ZrO_2, mg/L	AMX/TiO_2/ ZrO_2/H_2O_2/UV			
25,0	4,01	0,85	40,0	97,1
50,0	4,70	1,00	47,0	96,4
100,0	6,48	1,77	65,6	97,1
200,0	6,98	2,00	70,8	96,9

Conform rezultatelor din Tabelul 9, se poate observa că viteza de oxidare a AMX se mărește cu mărirea dozei oxidului de zirconiu de la 25 până la 200 mg/L și este cu mult mai mare decât la oxidarea SM în lipsa lui, având aceiași concentrație a oxidului de titan în sistem. De exemplu, viteza de oxidare a antibioticului la folosirea amestecului de 200 mg/L de TiO_2 cu 100 mg/L de ZrO_2 este aproape de 2 ori mai mare față de viteza de oxidare la folosirea oxidului de titan cu concentrația de 300 mg/L. Natura razelor UV nu influențează semnificativ procesul de oxidare fotocatalitică și, respectiv, se observă aceleași legități.

Astfel constatăm că performanța procesului și viteza de oxidare a amoxicilinei cu peroxidul de hidrogen in prezenta dioxidului de titan la iradierea cu raze UV se mărește cu mărirea timpului de oxidare, concentrației peroxidului de hidrogen, a antibioticului si trece prin maximum la valoarea pH-3,5-4,0. Raportul optim dintre concentrația peroxidului de hidrogen și concentrația AMX este de 3: 1. S-a stabilit că viteza de oxidare depinde de lungimea de undă a razelor UV (254 și 365 nm), iar gradul de oxidare/mineralizare se micșorează în timp la iradierea cu raze UV-C și crește la iradiere cu raze UV-A.

3.6. Oxidarea fotocatalitică eterogenă a cefalexinei în sistemele: CLX/TiO_2/UV, CLX/TiO_2/UV/H_2O_2, CLX/TiO_2/ZrO_2/UV, CLX/TiO_2/ ZrO_2/UV/H_2O_2

Procesul de oxidare și degradare a CLX depinde de mulți parametri fizico-chimici, care afectează performanța, de exemplu, concentrația de poluanți organici, doza de fotocatalizator, intensitatea luminii, pH-ul soluției de reacție etc. Astfel, condițiile de realizare a procesului de oxidare ar trebui să fie proiectate corespunzător, parametrii trebuie să fie testați și optimizați, astfel încât performanța maximă de oxidare/mineralizare să poată fi realizată, menținând costurile la minimum.

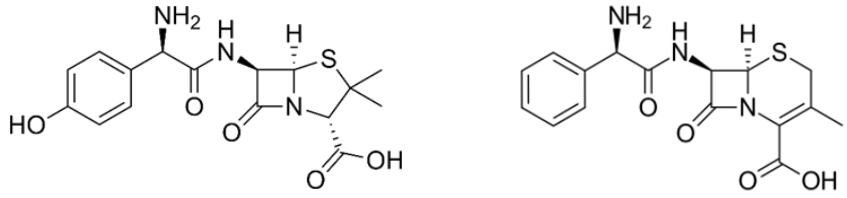
Degradarea cefalexinei prin oxidare eterogenă s-a realizat la pH de 3,8 (care a fost stabilit experimental ca pH optim), concentrația CLX de 50 mg/L și a H_2O_2 de 3,4 mg/L și iradiere cu raze UV-A, utilizând modelul cinetic de ordin pseudo întâi. Conform cercetărilor, s-a stabilit că procesele eterogene au eficiență ridicată la iradiere cu raze monocromatice de tip UV-A deoarece semiconductorul de dioxid de titan nu poate fi activat decât de razele cu lungimea de undă $\leq$ 390 nm.[2].

Pentru a determina efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării CLX, s-au testat 3 valori: 25, 50 și 100 mg/L pentru sistemul CLX/TiO_2/UV. S-a determinat că la concentrația de 50 mg/L CLX s-a degradat 65%, iat mineralizarea a atins 90% în prezența a 25 mg/L TiO_2. Creșterea suplimentară a concentrației de TiO_2 peste 25 mg/L nu a produs o îmbunătățire semnificativă a procesului de degradare și oxidare/mineralizare a antibioticului. Acest lucru poate fi atribuit reducerii pătrunderii luminii, creșterii dispersiei luminii, aglomerării și sedimentării la o concentrație mai mare de catalizator.

Prin urmare, optimizarea dozei de TiO_2 este importantă deoarece reduce costul TiO_2 utilizat în degradarea fotocatalitică a CLX [17]. Constantele de viteză (k) obținute în funcție de doza de catalizator (25, 50 și 100 mg/L și timpul de 30 min) au fost 0,0166, 0,0111 și 0,0055 s^{-1}, iar performanța de mineralizare de 65, 66 și 67% corespunzător.

Astfel constatăm că și constantele de viteză la fel se micșorează odată cu creșterea concentrației de TiO_2. Din rezultatele experimentale prezentate cu privire la performanța de mineralizare a AMX si a CLX constatăm că CLX se oxidează mai greu. În sistemele $CLX/TiO_2/UV/H_2O_2$ și $CLX/TiO_2/UV$ performanța de mineralizare este, în jur, de 76%, iar pentru AMX - 96%. Astfel, se poate constata, ca viteza si gradul de degradare/mineralizare a antibioticelor (AMX și CLX) depinde de structura inelului benzenic si de prezența substituentilor din inelul benzenic, care intră în compozitia antibioticului. Substituentii de ordinul 1 duc la marirea densitatii electronice si la marirea reactivitatii, astfel ca rezultat se mareste viteza de oxidare si degradare, iar prezenta substituentilor de gradul 2 duce la micsorarea vitezei de oxidare si degradare a antibioticelor.

Din structurile prezentate în Figura 8, se observă că AMX conține substituenti de ordinul 1 (OH-), iar CLX nu conține astfel de substituienți în inelul benzenic. Deoarece reactivitatea inelului benzenic se măreste datorită măririi densității electronoce din benzen prin prezența substituentilor de ordinul I, viteza de oxidare a AMX este mai înaltă fața de viteza de oxidare a CLX.



(a) **(b)**

Fig. 8. *Structura chimică a amoxocilinei (a) și cefalexinei (b)*

Prezența oxidantului (H_2O_2) a condus la scăderea eficienței de degradare/mineralizare de la 66 până la 61% pentru degradare și de la 82 la 76% pentru mineralizare. Cinetica procesului s-a realizat cu o viteză de reacție de 1,46.10-6 $molL^{-1}s^{-1}$, cu o contanta de vietza k de 0,0160 s^{-1} și timpul de înjumătățire de 43 s.

Ca rezultat al cercetărilor s-a constatat că atât viteza de oxidare, cât si performanța de degradare/mineralizare depind de concentrația inițială a CLX. Astfel, la oxidarea $CLX/TiO_2/UV$ cu concentrația CLX de 50, 100 și 200 mg/L rezultă o degradare de 66, 63 și 60% cu o viteza de reacție de 1.45, 2.95 și, respectiv 5,28 $\cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$, k de 0,0166, 0,0171 și 0,0249 s^{-1} și timpul de înjumătățire 41, 62 și 124 s.

Pentru mărirea activității fotocatalitice a TiO_2 se aplică metoda de dopare cu diferite metale de tranziție sau se utilizează amestecuri de TiO_2 cu dioxizi ai metalelor de tranziție (obținerea fotocatalizatorilor micști). Adaosul unor metale de tranziție cum ar fi: Pt^+, Li^+, Zr^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+ etc. duce la mărirea activității fotocatalitice a dioxidului de titan pe contul reducerii recombinării sarcinilor de pe banda de valență şi de conducere. Acesta favorizează formarea radicalilor OH fie prin modificarea proprietăților la suprafața catalizatorului, fie prin crearea unor site active, prezentate de defectele din structura

catalizatorului, favorizând astfel reacțiile la suprafață prin adsorbția lor selectivă [2,13].

Tabelul 4

Îndepărtarea CLX prin oxidare eterogenă; $[CLX]_0$= 50 mg/L, $[TiO_2]_0$ = 50 mg/L, $[ZrO_2]_0$ = 25 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 3,4 mg/L, pH= 3,8, UV-A, j=0,5 Am^2, t = 60 s

	$W \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	k, s^{-1}	$\tau_{1/2}$, s	P, %	Oxid/min, %
CLX/TiO_2/UV	0,75	0,006	115	31	76
CLX/TiO_2/UV /H_2O_2	0,75	0,006	115	31	76
CLX/TiO_2/ZrO_2/UV	0,76	0,007	99	32	82
CLX/TiO_2/ZrO_2/UV/H_2O_2	0,75	0,006	115	31	81
Energie electrică					
CLX/TiO_2/UV	0,80	0,007	99	33	82
CLX/TiO_2/UV/ H_2O_2	0,93	0,008	87	40	82
CLX/TiO_2/ZrO_2/UV	1,03	0,009	77	47	82

În continuare, a fost studiată degradarea CLX prin oxidarea cu dioxid de titan în amestec cu dioxid de ziconiu CLX/TiO_2/ZrO_2/UV, CLX/TiO_2/ZrO_2/UV/H_2O_2. Concentrația CLX a fost 50 mg/L, TiO_2-25 mg/L și s-au testat 2 concentrații de ZrO_2 (25 și 50 mg/L) la valoarea pH-ului 3,8. Ca rezultat al cercetărilor, s-a constatat că prezența metalului de tranziție nu schimbă performanța de degradare, rezultând o constantă de viteză de 0,0165 s^{-1}. Prezența peroxidului de hidrogen, la fel, nu a schimbat rata de înlăturare a CLX. Însă gradul de mineralizare a CLX se mărește cu 5% comparativ cu sistemele care conțin doar fotocatalizator CLX/TiO_2/UV, CLX/TiO_2/UV/H_2O_2 []10,11.

Rezultatele acestui studiu, precum și datele din literatura de specialitate indică o eficiență ridicată a metodelor fotocatalitice în degradarea oxidativă a poluanților organici în mediile acvatice [14,16,19]. Rezultatele experimentale relevă că procesul de îndepărtare a CLX ar putea fi descris prin reacție pseudocinetică de ordinul 1. Conform literaturii de specialitate, ca rezultat al degradării se reduce activitatea antibacteriană prin acțiunea radicalilor hidroxil asupra nucleul penicilinei, scade toxicitatea și se formează metaboliți, care nu posedă activitate antimicrobiană.

3.7. Legitățile cinetice de transformare a antiinflamatorului (diclofenac sodic) în procesele de oxidare/mineralizare fotocatalitică eterogenă

Diclofenacul sodic (2-[2-(2,6-dicloranilino)fenil]acetat de sodiu) este unul dintre cele mai utilizate medicamente antiinflamatoare nesteroidiene utilizat pe scară largă ca analgezic, antiartritic și antireumatic. Nivelul ridicat de consum al acestui medicament (1000 tone anual) duce la valori ridicate în apele municipale. Diclofenacul sodic, în calitate de medicament a fost inclus legal în lista de supraveghere a substanțelor poluante din cadrul Directivei 2013/39/UE în ceea ce privește substanțele prioritare din domeniul politicii ape. Standardele de calitate a mediului ambiant pentru diclofenacul sodic sunt 100 ng/L pentru

apele din râuri și lacuri și 10 ng/L pentru apele marine.

Diclofenacul sodic (DFC) se caracterizează prin biodegradabilitate scăzută și persistență ridicată în stațiile de epurare a apelor uzate, ceea ce duce la bioacumularea sa în apele de suprafață, sedimente și nămoluri. Având o compoziție complexă, este dificil de îndepărtat prin metode convenționale sau biologice, iar aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea lui din efluenții reziduali. Se cunoaște că viabilitatea acestor metode depinde de sursa de formare a radicalilor OH.

Rezultatele raportate cuprind studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a DCF prin oxidare catalitică eterogenă la iradiere cu raze UV-C și UV-A în sistemele DCF/UV, DCF/H_2O_2/UV, DCF/TiO_2/UV, DCF/TiO_2/H_2O_2/UV.

Degradarea diclofenacului sodic din soluțiile apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată (POA) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic (vitezele de reacție (W, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (kt, s^{-1}), timpului de înjumătățire ($\tau_{1/2}$, s) și a mecanismelor de oxidare. Procesul de degradare a fost monitorizat după variația concentrației de DCF și a valorilor CCO, în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (TiO_2), concentrația inițială a substratului (DCF), intensitatea razelor UV (254 nm și 365 nm).

În procesul eterogen de oxidare fotocatalitică cu TiO2, valoarea pH-ului poate afecta încărcătura de suprafață a catalizatorului, dimensiunea agregatelor, precum și pozițiile benzilor de valență și de conducție. Pentru a stabili valoarea optimă a pH-ului, s-a studiat degradarea/mineralizarea sistemelor model cu concentrația de 50 mg/L de DCF la 3 valori diferite de pH (4.0, 6.5 și 7.5), iar concentrația inițială a catalizatorului de 0,1 g/L. Ca rezultat, degradarea DCF în primele 60 s de reacție, se schimbă nesemnificativ pentru toate trei valori. Cu toate acestea, la un timp mai mare de reacție, se înregistrează o îmbunătățire evidentă în activitatea fotocatalitică la pH acid egal cu 4.0 (W de $0{,}71\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$) comparativ cu viteza de $0{,}5\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$ pentru pH 6,5 și $0{,}44\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$ pentru 7,5.

3.7.1. Influența intensității razelor UV asupra degradării diclofenacului sodic

Pentru a observa efectul fotolizei diclofenacului sodic la iradiere cu raze UV, experimentul a fost efectuat la o concentrație inițială de 50 mg/L soluție de DCF și pH 2,5. La fotoliza directă și indusă a DCF din soluție apoasă cu raze UV ($\lambda < 400$ nm), s-a constatat că în cazul iradierii cu raze UV-C, procesul de oxidare decurge mai intens, parametrii cinetici de degradare/mineralizare sunt mai mari: constanta vitezei de reacție (k) fiind de $4{,}8\cdot10^{-3}$ s^{-1} și viteza de reacție de $5{,}05\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$, comparativ cu constanta vitezei de reacție (k) de $2{,}6\cdot10^{-3}$ s^{-1} și viteza de reacție de $3{,}33\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$, obținute la iradierea sistemelor model cu raze UV-A. Aceasta diferență în viteza proceselor de oxidare între razele UV-C și UV-A se poate explica prin faptul că DCF are maximul de absorbție la $\lambda = 276$ nm, ceea ce se

încadrează în intervalul de absorbție a razelor UV-C. Lipsa în structură a grupărilor capabile să absoarbă în domeniul radiațiilor solare cu λ = 300÷400 nm, reduc susceptibilitatea substratului la fotoliza directă, astfel n-au fost remarcate schimbări ale concentrației inițiale a substratului, de unde s-a dedus că energia radiațiilor UV-A (λ = 315÷400 nm) nu este suficientă pentru a genera transformări aleDCF. În baza rezultatelor experimentale obținute, în continuare, soluția de diclofenac sodic se va iradia cu raze UV-C, în vederea obținerii unor performanțe înalte de degradare/mineralizare [4,12].

3.7.2. Influența naturii catalizatorului asupra degradării antiinflamatorului

Pentru a stabili influența naturii catalizatorului asupra cineticii de degradare/mineralizare, s-au studiat diferite tipuri de sisteme model (Tab. 5).

Tabelul 5

Înlăturarea DCF (50 mg/L) din soluții apoasă în funcție de natura catalizatorului; UV-C, $[H_2O_2]_0$ = 0,34 mg/L, $[TiO_2]_0$ = 0,1 g/L, t = 600 s, 25 ^{0}C

Sisteme model	P, %	Oxid/min, %	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$W \cdot 10^6$, $molL^{-1} s^{-1}$	$\tau_{1/2}$, s
DCF/UV	5,2	77,9	0,5	0,08	1386
DCF/H_2O_2/UV	58,3	77,1	1,14	1,50	608
DCF/TiO_2 /UV	32,7	92,9	0,54	0,71	1290
DCF/TiO_2/H_2O_2/UV	14,0	82,4	0,16	0,23	4359

Soluția de diclofenac sodic poate fi supusă procesului de transformare prin fotoliză directă la iradiere cu raze UV-C, datorită faptului că absoarbe în domeniul radiațiilor ultraviolete la λ = 276 nm. Însă parametrii cinetici de degradare prin fotoliză directă sunt mai scăzuți comparativ cu parametrii obținuți la foto-oxidarea în sistemul DCF/H_2O_2/UV timp de 10 min, deoarece procesul de oxidare are loc nu numai prin absorbția razelor UV-C de DFC, dar și oxidarea cu radicalii OH. Un potențial mecanism de oxidare a poluantului la fotoliza directă este redat de ecuația 11 și 12. Absorbția luminii poate promova o moleculă fotosensibilizată prezentă în sistem. Ca rezultat, la absorbția unei cuante de lumină, DCF poate fi transformat la starea sa de singlet sau la starea de triplet excitat (Ec. 11), iar o varietate de căi pot dezactiva astfel de tripleți. Una dintre ele duce la formare oxigenului molecular singlet atunci când energia se transferă la oxigen (Ec. 12). Oxigenul singlet este o formă excitată de oxigen, care poate reacționa rapid cu anumiți acceptori, formând adesea produse peroxidice. Astfel, ecuația 12 duce la stabilizarea moleculei de DCF și micșorarea parametrilor cinetici.

$$DCF + h\upsilon \rightarrow {}^1DCF^* + {}^3DCF^* \quad (11)$$

$${}^3DCF^* + O_2 \rightarrow DCF + {}^1O_2 \quad (12)$$

În prezența peroxidului de hidrogen, pentru sistemul DCF/H_2O_2/UV s-a obținut o

performanță de degradare/mineralizare mult mai mare (58%), iar cinetica de conversie a DCF are loc cu o viteză de reacție de trei ori mai mare ($1,5 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$) comparativ cu sistemul DCF/UV ($0,08 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$). Fotoliza UV-C a H_2O_2 este considerată a fi cea mai simplă și eficientă modalitate de generare in situ a radicalilor OH, particule cu potențial oxidativ înalt (E_0=2,8 V). Ca rezultat al fotolizei directe a H_2O_2, conform mecanismului redat de ecuația 13, are loc scindarea homolitică a moleculei de H_2O_2 cu formarea a doi radicali OH per moleculă, deși se consideră că doar unul este implicat în degradarea substanțelor organice, în timp ce celălalt suferă transformări după un mecanism radicalic în lanț. Datorită faptului că DCF are absorbanță maximă în regiunea UV-C (λ = 276 nm), se supune fotolizei directe, concurând cu oxidantul (H_2O_2) prezent în soluție pentru energia emisă. Prin urmare, cinetica de conversie sporită poate fi atribuită efectului combinat al ambelor mecanisme (Ec. 14).

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2\ HO\bullet \quad (13)$$

$$DCF + \cdot OH \rightarrow \text{produși de degradare} \quad (14)$$

Oxidarea eterogenă este o metodă eficientă de degradare și mineralizare a produselor farmaceutice. Mecanismele de interacțiune a compușilor organici cu dioxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate. Procesul de fotocataliză este determinat de iradierea catalizatorului cu raze UV-C, iar ca răspuns la absorbția acestor radiații se pot forma diferite particule oxidative (Ec. 3-8). Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în oxidarea și mineralizarea soluției de DCF, însă asigură condițiile necesare pentru formarea particulelor oxidantive.

O cinetică de conversie mult mai lentă a DCF observată în cazul sistemului DCF/UV/TiO_2 (W de $0,7 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$) în comparație cu sistemul DCF/UV/H_2O_2 (W de $1,5 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$), poate fi atribuită ratei de recombinare relativ ridicată a h^+ cu e^- și influenței scăzute a fotolizei directe. În sistemul aplicat DCF/UV/TiO_2, perechile electroni/găuri (e^-/h^+) sunt generate pe suprafața fotocatalizatorului (Ec. 3), cu formarea ulterioară a radicalilor OH (Ec. 4 și 6) sau OH^- cu găuri fotogenerate (Ec. 17). Astfel, în procesul fotocatalitic, DCF poate fi oxidat direct de găurile fotogenerate sau prin reacții conduse de radicalii OH. Însă, trebuie remarcat faptul că h^+ posedă un potențial de oxidare mai mic (E_0 = 2,53 V) decât potențialul radicalului OH (E_0 = 2,8 V) deși, timpul de înjumătățire a DCF din sistemul DCF/TiO_2/UV (1290 s) a fost de două ori mai mare decât a sistemului DCF/H_2O_2/UV. În prezența oxidantului DCF/ TiO_2/H_2O_2/UV, conversia DCF are loc cu o viteză de reacție mult mai mică ($0,23 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$) față de sistemul DCF/TiO2/UV ($0,71 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$), deoarece a crescut capacitatea de adsorbție a TiO_2 față de DCF în lipsa oxidantului.

3.8. Fotocataliza eterogenă la oxidarea amestecului de medicamente (antibiotice, antiinflamatoare) în prezența dioxidului de titan

3.8.1. Studiul influenței concentrației TiO_2 asupra procesului de oxidare foto-catalitică a unui amestec de medicamente

A fost studiată pe sisteme model influiența concentrației de dioxid de titan în prezența și absența peroxidului de hidrogen, la lungimea de undă de 254 nm și 365 nm în procesul oxidării unui amestec de medicamente. Parametrii pentru sistemele mixte studiate AMX : CLX : DFC au fost următorii: $[AMX : CLX : DFC]_0$ = 30 mg/L, pH = 4,5 (nemodificat), iradiere cu raze UV-C și UV-A, $[TiO_2]_0$ = 0,1, 0,05 și 0,025 g/L, $[H_2O_2]_0$ = 1 mM. Cercetările experimentale de oxidare catalitică eterogenă au fost realizate în aceleași condiții pentru diferite medicamente și a fost determinată variația concentrației lor în timp. În baza acestor rezultate a fost calculat gradul de oxidare al medicamentelor și inelelor aromatice într-un sistem fotocatalitic heterogen cu $[H_2O_2]$ = 1 mM și $[TiO_2]$ = 0,05 g/L (Fig. 9). Din Figura 1 se observă că cel mai înalt grad de oxidare este obținut pentru inelele aromatice, iar apoi pentru DCF. Gradul înalt de oxidare al inelelor aromatice din Figura 9 indică un nivel ridicat de conversie a intermediarilor de reacție în produși finali (H_2O, CO_2).

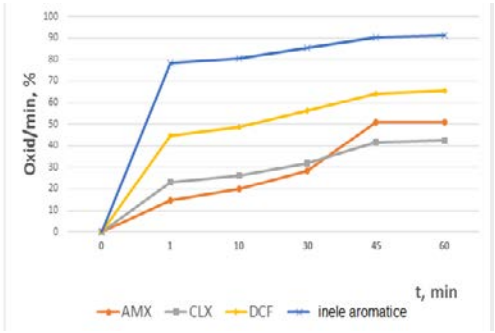


Fig. 9. *Variația în timp a gradului de oxidare a medicamentelor/ inelelor aromatice într-un sistem fotocatalitic heterogen cu TiO_2;*
[AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L, UV-A, pH = 4,5, $[TiO_2]_0$ = 0,05 g/L, $[H_2O_2]_0$ = 1 mM

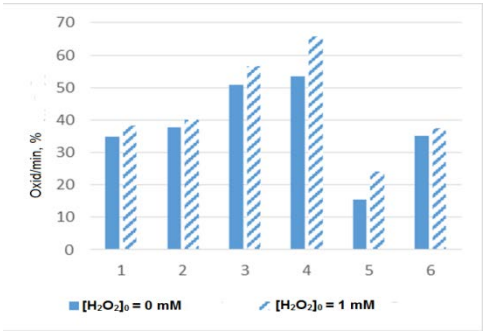


Fig. 10. *Oxidarea/mineralizarea în sistemul [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L în funcție de $[TiO_2]$:*
1 - 0,025 g/L, UV-C;
2 -0,025 g/L, UV-A;
3 - 0,05 g/L, UV-C; 4-0,05 g/L, UV-A; 5-0,1 g/L, UV-C; 6 - 0,1 g/L, UV-A

Prima etapă a procesului de fotocataliză este absorbția radiației UV de către catalizator cu formarea perechilor de electroni și golurilor (h+/e−) (Ec. 3). Cum a fost menționat procesul de oxidare al medicamentelor se realizează într-un reactor de tip deschis, ce se desfășoară în condiții aerobe, iar oxigenul poate să fie adsorbite pe suprafața catalizatorului. Prin urmare, electronii electrogenerați (Ec. 3), datorită puterii înalte de reducere, reduc oxigenul adsorbit pe suprafața TiO_2, dând astfel naștere generării ionului radical superoxid ($O2^{-}\cdot$) (Ec. 15). Invers, găurile pot să interacționeaze cu apa și anionii OH-, determinând oxidarea apei și/sau a speciilor adsorbite de HO^- în radicali OH (Ec. 16 și 17), care vor oxida ulterior compușii organici studiați.

$$TiO_2\,(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{-}\cdot \quad (15)$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + \cdot OH + H^+ \quad (16)$$

$$TiO_2(h^+) + HO^- \rightarrow TiO_2 + \cdot OH \quad (17)$$

În Figura 10, sunt prezentate rezultatele procesului de oxidare fotocatalitică eterogenă a DCF în prezența și în absența peroxidului de hidrogen. Cum a fost menționat mai sus, procesul de oxidare are loc și în absența H_2O_2, deoarece are loc activarea oxigenului și formarea radicalilor hidroxil (Ec. 3, 15-17), dar în concentrații mai mici. Se observă că odată cu creșterea [TiO_2] în intervalul (0,025-0,1) g/L gradul de oxidare crește până la [TiO_2] = 0,5 g/L, iar la o concentrație de TiO_2 = 0,1 g/L se poate observa o scădere a gradului de oxidare. Acest lucru se datorează concentrației mari de dioxid de titan (0,1 g/L), care a dus la creșterea turbidității în soluție și interferenței asupra pătrunderii radiațiilor UV în sistem. La fel, s-a studiat oxidarea DCF în funcție de **λ,** la iradierea cu raze de diferite lungimi de undă (254 și 365 nm) și s-a constatat că la 365 nm gradul de oxidare este mai înalt (Fig. 10). Acest lucru se datorează faptului că TiO_2 absoarbe radiația în intervalul de lungimi de undă 300–400 nm. Concluzia dată a fost obținută la fel și la determinarea gradul de oxidare/mineralizare, al amestecului de medicamente, care a fost calculat din concentrația reziduală a substanțelor organice (CCO_{Cr}). Datele prezentate în Tabelul 6, indică un grad de oxidare mai înalt la λ = 365 nm (86,6%) comparativ cu procesul de oxidare la λ = 254 nm (79,4 %) la 60 min.

Tabelul 6

Gradul de oxidare/mineralizare al unui amestec de medicamente determinat după CCO_{Cr} cu [TiO_2] = 0,1 g/L în prezența și absența H_2O_2; [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L

t, min	*AMX : CLX : DCF/ TiO_2/UV-C*		*AMX : CLX : DCF/ TiO_2/UV-A*	
	[H_2O_2]$_0$ = 0 mM	[H_2O_2] = 1 mM	[H_2O_2] = 0 mM	[H_2O_2] = 1 mM
1	74,1	73,1	82,1	83,9
10	75,0	75,9	82,1	84,9
30	75,0	77,7	83,0	84,9
45	75,9	78,6	83,0	85,7
60	75,9	79,4	83,9	86,6

După cum se poate observa din Figura 11 și Tabelul 6, procesul de oxidare al unui amestec de medicamente decurge mai eficient la iradierea sistemelor model cu raze UV-A. Cum a fost menționat acest lucru se datorează faptului că TiO_2 absoarbe radiația în intervalul de lungimi de undă 300–400 nm. De asemenea, trebuie remarcat faptul că eficiența procesului (Fig. 11) este influiențată și de prezența H_2O_2 în sistem, deoarece utilizarea acestuia duce la producerea suplimentară a radicalilor OH. O creștere suplimentară a concentrației de TiO_2 peste 0,05 g/L nu a condus la o îmbunătățire semnificativă a proceselor de degradare și oxidare a amestecului de medicamente. Acest lucru se poate datora penetrării reduse, împrăștierii crescute a luminii, aglomerării și sedimentării TiO_2 la concentrații mai mari.

Astfel, optimizarea concentrației de TiO_2 poate facilita reducerea cantității de catalizator, precum și a costului. Concentrația radicalilor rezultați depinde direct de concentrația catalizatorului, dar până la o concentrație optimă. Excesul de catalizator reduce eficiența oxidării, deoarece unii radicali OH reacționează pentru a forma peroxid de hidrogen. Astfel, concentrația optimă de dioxid de titan a fost de 0,05 g/L. Principalele avantaje ale AOPs sunt că ele pot fi realizate la presiune și temperatură normală, posibilitatea de a folosi lumina solară pentru iradierea catalizatorului, costul scăzut și reutilizarea catalizatorului. Cu toate acestea, există și dezavantaje semnificative, cum ar fi dificultățile de atingere a radiațiilor uniforme pe întreaga suprafață a catalizatorului la scară mai mare sau necesitatea unui tratament ulterior de separare pentru recuperarea catalizatorului din suspensie, ceea ce face procesul mai costisitor.

3.8.2. Studiul influenței concentrației H_2O_2 asupra procesului de oxidare al medicamentelor

A fost studiat efectul concentrației de H_2O_2 în fotocataliza heterogenă a SM cu dioxid de titan sub acțiunea radiațiilor UV. Sistemul model a avut următorii parametri: [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L, pH = 4,5, iradiere cu raze UV-C și UV-A, [TiO_2] = 0,05 g/L, [H_2O_2] = 0,5, 1,0 și 1,5 mM. Oxidarea SM în prezența H_2O_2 și a radiațiilor UV duce la fotodisociarea homolitică a moleculei de peroxid de hidrogen, dând astfel naștere la doi radicali hidroxil (Ec. 18).

$$H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^* \qquad (18)$$

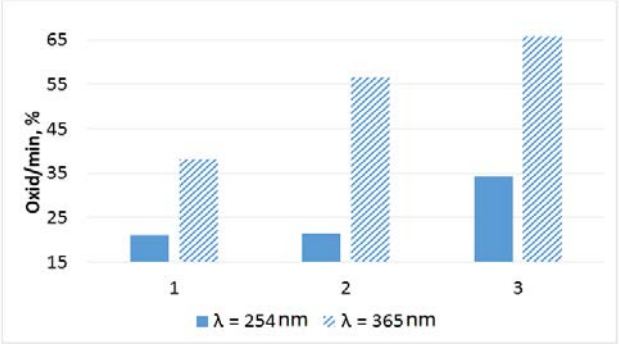


Fig. 11. *Gradul de oxidare al sistemului mixt [AMX : CLX : DCF]$_0$ = 30 mg/L la fotocataliza heterogenă cu TiO_2 în funcție de concentrația de H_2O_2; 1 – 0,5 mM, 2– 1 mM, 3 – 1,5 mM*

Din Figura 11, se observă că cu creșterea [H_2O_2] gradul de oxidare crește semnificativ. Acest efect se poate datora generării radicalilor hidroxil în concentrații mai mari, careduc la o creștere considerabilă a ratei de formare a radicalilor OH ca rezultat al interacțiunii H_2O_2 cu $TiO_2(e^-)$ generat, când dioxidul de titan este excitat la iradierea cu raze ce au o lungime de undă optimă (Ec. 4). Reacția dintre $TiO_2(e^-)$ și H_2O_2 generează radicali OH suplimentari, ușor accesibili pentru a contribuila creșterea vitezei în procesele de oxidare a SM.

În cecetările experimentale de oxidare fotocatalitică heterogenă cu TiO_2 a amestecului de SM s-au studiat sisteme model în prezența H_2O_2 și în absența acestui oxidant. În Tabelul 7 sunt prezentate rezultatele oxidării în absența H_2O_2, iar în Tabelul 8, în prezența oxidantului. Din Tabelul 7, se poate constata că cel mai înalt grad de oxidare la iradiere cu raze UV-A, în lipsa H_2O_2, îl are DCF (53,4 %), inelele aromatice la fel se oxidează comparativ bine (47,6%), iar AMX și CLX se oxidează mai greu. Aceste rezultate pot fi explicate reeșind din structura chimică a PE. Observăm că în lipsa H_2O_2 procesul de oxidare decurge, deoarece electronii fotogenerați (Ec. 3-6) pot fi, de asemenea, transferați direct pe O_2 dizolvat, apă, astfel, încât se formează radicali hidroxil, superoxid ($O_2^{-\cdot}$) (Ec. 15), care interacționează cu substraturile de oxidare.

Tabelul 7

Degradarea (%) unui amestec de SM în procesul fotocatalizei heterogene AMX : CLX : DFC/TiO_2/UV-C cu TiO_2 după determinarea concentrației SM

t, min	AMX : CLX : DFC/TiO_2/UV-C			
	AMX , $\lambda_{228\ nm}$	CLX , $\lambda_{260\ nm}$	DCF, $\lambda_{276\ nm}$	Inele aromatice, $\lambda_{280\ nm}$
1	33,3	28,1	46,5	40,5
10	41,1	34,1	53,8	46,9
30	51,2	42,5	64,1	56,7
45	27,5	29,3	54,7	47,6
60	28,6	27,4	53,4	45,7

La fel, au fost studiate procesele de oxidare ale acestor SM în prezența H_2O_2, într-un sistem heterogen cu TiO_2 la o concentrație de H_2O_2 = 1,5 mM, sub acțiunea radiațiilor UV-A, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 8. Onform datelor din tabel, constatăm că gradul de oxidare este aproximativ de două ori mai înalt decît în lipsa H_2O_2: inele aromatice au un grad de oxidare de 91,4%, DCF-65,7%, AMX-51,0%, CLX-42,3%. În prezența H_2O_2 (Tab. 8) are loc electogenerarea suplimentară a radicalilor OH după interacțiunea $TiO_2(e^-)$ cu H_2O_2 (Ec. 4), care produc o oxidare mai înaltă.

Tabelul 8

Degradarea (%) unui amestec de SM (10 mg/L fiecare) în procesul fotocatalizei heterogene TiO_2; [H_2O_2] = 1,5 mM, [TiO_2] = 0,05 g/L, UV-A

t, min	AMX : CLX : DFC/TiO_2/H_2O_2/UV-C			
	AMX , $\lambda_{228\ nm}$	CLX , $\lambda_{260\ nm}$	DCF, $\lambda_{276\ nm}$	Inele aromatice, $\lambda_{280\ nm}$
1	14,7	23,1	44,8	78,3

10	20,1	26,2	48,8	80,7
30	28,6	32,0	56,5	85,5
45	51,0	41,6	64,4	90,4
60	51,0	42,3	65,7	91,4

Cinetica procesului de oxidare/mineralizare fotocatalitică a amestecului de medicamente a fost studiată, la fel, după variația în sistemul model a CCO_{Cr}, utilizând în acest scop metoda spectrofotometrică. Concentrația SM a fost de 10 mg/L pentru fiecare SM. Procesul a fost studiat în funcție de concentrația H_2O_2 (0,5, 0,1 și 1,5 mM) și de lungimea de undă a razelor incidente (λ = 365 nm, λ = 254 nm). Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 9.

Tabelul 9

Gradul de oxidare/mineralizare (%) al unui amestec de medicamente determinat de CCOCr într-un sistem heterogen cu TiO_2 (0,05 g/L) în funcție de concentrația H_2O_2

t, min	$[H_2O_2]_0$ = 0,05 mM		$[H_2O_2]_0$ = 0,1 mM		$[H_2O_2]_0$ = 1,5 mM	
	λ = 254 nm	λ = 365 nm	λ = 254 nm	λ = 365 nm	λ = 254 nm	λ = 365 nm
1	78,6	81,3	83,0	84,9	84,9	86,6
10	79,4	83,0	83,0	85,7	84,9	87,4
30	80,3	84,9	83,0	85,7	85,7	88,4
45	80,3	84,9	83,0	85,7	85,7	89,3
60	80,3	84,9	83,0	85,7	86,6	89,3

În baza rezultatelor prezentate în Tabelul 9, constatăm că oxidarea unui amestec de medicamente decurge mai eficient la o concentrație de peroxid de hidrogen de 1,5 mM și o lungime de undă a radiației UV egală cu λ = 365 nm. Cel mai înalt grad de oxidare/mineralizare este de 89,3% pentru inelele aromatice și nu variază foarte mult în funcție de $[H_2O_2]$. Astfel, constatăm că pentru fotocataliza heterogenă cu TiO_2, oxidarea unui amestec de medicamente are loc mai eficient la o lungime a radiației UV de λ = 365 nm, concentrația H_2O_2 = 1,5 mM și concentrația TiO_2 = 0,05 g/L. Creșterea în continuare a concentrației de H_2O_2 nu duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare, dar din contra, micșorarea lui. Eficiența oxidării/mineralizării componentelor la o creștere suplimentară a concentrației de H_2O_2 (mai mult de 1,5 mM) începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces poate reacționa cu radicalii OH prezenți pentru a forma apă și oxigen conform reacțiilor 18 și 19:

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HOO\bullet + H_2O \quad (18)$$

$$HOO\bullet + OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad (19)$$

Astfel, un exces de H_2O_2 duce la o scădere a concentrației de radicali OH și, în consecință, la o scădere a ratei de degradare a componentelor. Prin urmare, este foarte important să se optimizeze doza de H_2O_2 adăugată pentru a maximiza viteza reacției de oxidare.

CONCLUZII

1. Performanța procesului si viteza de oxidare a amoxicilinei cu peroxidul de hidrogen in prezenta dioxidului de titan la iradierea cu raze UV se mărește cu mărirea timpului de oxidare, concentrația peroxidului de hidrogen, a antibioticului, depinde de lungimea de unda si de pH, trecând prin maximum la valoarea pH-3,5-4,0 pentru concentrația oxidului de titan de 200 mg/L.
2. S-a stabilit că performanța procesului si viteza de oxidare si degradare a amoxicilinei cu peroxidul de hidrogen in prezenta dioxidului de titan la iradierea cu raze UV, la lungimea de unda de 254 nm se mărește cu mărirea concentrației oxidantului și trece prin maximum la raportul dintre concentrația peroxidului și concentrația AMX de 3 :1, iar aceasta duce la mărirea vitezei de oxidare de 2,0-2,5 ori.
3. Viteza de oxidare se mărește odată cu mărirea lungimii de undă de la 254 la 365 nm, iar gradul de oxidare/mineralizare se micșorează si soluțiile se epurează numai la concentrații mari de dioxid de titan (300-400 mg/L) și concentrații mici de peroxid de hidrogen (0,8 mM).
4. În prezența oxidului de zirconiu, viteza de oxidare eterogenă a AMX crește pe măsură ce crește doza oxidului, însă se micșorează cu mărirea lungimii de undă de la 254 până la 365 nm.
5. S-a constatat, ca viteza de fotooxidare eterogenă, constantele de viteză si gradul de degradare/mineralizare a AMX sunt mai înalte comparativ cu a CLX, ceia ce este determinat de structura lor chimică, în special, structura inelului benzenic. AMX conține în structura inelului benzenic substituenti de ordinul 1 (grupe OH), care duc la marirea densitatii electronice si la marirea reactivității substratului, astfel ca rezultat se mareste viteza de oxidare si degradare a acestor poluanți.
6. Degradarea amestecului de SM în procesul oxidării fotocatalitice eterogene în sistemele SM/TiO_2/UV, SM/TiO_2/H_2O_2/UV cu scindarea inelelor benzenice și transformarea substraturilor în compuși mai simpli, depinde de mai mulți parametri și anume: concentrația peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, temperatură, timpul de reacție și valoarea pH-ului. Ca urmare a studiilor de laborator, condițiile de oxidare au fost optimizate în funcție de concentrația H_2O_2, TiO_2 și lungimea de undă a radiației UV pentru fotocataliză eterogenă. Condițiile optime stabilite sunt: [H_2O_2] = 1,5 mM, [TiO_2] = 0,05 g/L, λ = 365 nm.
7. S-a dovedit că influența concentrației H_2O_2 în timpul oxidării componenților sistemului influiențează în diferite moduri. Creșterea concentrației de H_2O_2 până la un anumit nivel duce la creșterea concentrației de radicali OH, care favorizează procesul de oxidare și cresc eficiența. Cu toate acestea, pe măsură ce concentrația de H_2O_2 crește în continuare, eficiența oxidării începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces poate reacționa cu radicalii

OH generați și forma apă și oxigen.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

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, 315-340. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch014

2. GONTA, M.; MOCANU, L.; DUCA, Gh. Redox technologies in wastewater treatment for removal of pharmaceutical (cephalexin) contaminants. In: Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes, IGI Global, USA, 2023, Chapter 18, 400-416.

3. GONȚA, M.; MOCANU, L.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Procese de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări. Academicanul Gheoghe Duca, 70 ani de la naștere*, 2022, 176-199. ISBN 978-9975-15905-0.

4. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea diclofenacului sodic din soluții apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată. *Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii),* 2022, 6(156), 172-181. DOI: 10.5281/zenodo.7445826

5. GONŢA, M.; MOCANU, L.; MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea antibioticelor în soluții apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată. *Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii)*, 2022, 1(151), 70-78. ISSN 1814-3237. DOI: 10.5281/zenodo.6695787

6. PORUBIN–SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii*, 2021, 1(343), 166-173. ISSN 1857-064X.

7. 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. *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*, 2020, 6(133), 167-176. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.

8. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN–SCHIMBĂTOR, V. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu oxid de titan (IV) și peroxid de hidrogen.

Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii). 2020, 6(133), 157-166. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.

9. MOCANU, L.; GONTA, M.; MATVEEVICI, V. Removal diclofenac sodium from aqueous solution by advanced oxidation process. In: *International Symposium "The Environment and The Industry", SIMI 2023, Book of Abstracts, section Sustainable Environmental Technologies*, 2023, 25-26. DOI: 10.21698/simi.2023.ab06.

10. GONTA, M.; MOCANU, L.; POPAZ, I. Removal mixture of drugs in aqueous solution by using titanium dioxide photocatalyst. In: *A bstract Book Scientific seminar Advanced Materials to Reduce the Impact oOf Toxic Chemicals on the Environment and Health, Chisinau*, 21 September, 2023, p. 45. DOI: 10.19261/admateh.2023.ab35

11. GONTA, M.; MOCANU, L.; POPAZ, I. Oxidation/mineralization of drugs in mixed systems by applying heterogeneous photocatalytic processes. In: *Abstract Book National Conference with international participation „Natural sciences in the dialogue of generations", September 14-15, 2023, Chisinau, Republic of Moldov*a, p. 156. ISBN 978-9975-3430-9-1.

12. MOCANU, L.; GONTA, M.; POPAZ, I. Degradarea diclofenacului de sodiu din soluții apoase prin utilizarea proceselor de oxidare avansată. În: *Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare Prin Cercetare Şi Inovare*", dedicată zilei internaționale a științei pentru pace și dezvoltare, Științe ale naturii și exacte, 2022, 197-200. ISBN 978-9975-62-469-5.

13. MOCANU, L.; GONTA, M.; PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Removal cephalexin from aqueous solution by photodegradation. In: *Abstract Book. The 7th International Conference Ecological and Environmental Chemistry-2022*, 2022, 1, 94-95. DOI: 10.19261/eec.2022.v1. ISBN 978-9975-159-07-4.

14. PORUBIN-SCHIMBATOR, V., GONTA, M., MOCANU, L. Photocatalytic oxidation of the anionic surfactant sodium 2-ethylhexyl sulfate in UV/TiO_2/H_2O2 and UV/Fe^{2+}/H_2O_2 systems. In: *Abstract Book. The 7th International Conference Ecological and Environmental Chemistry-2022*, 2022, 1, p. 98. DOI: 10.19261/eec.2022.v1. ISBN 978-9975-159-07-4.

15. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V. Catalytic and photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solution by Fenton reagent and titanium dioxide. In: *3rd International European Conference on Interdisciplinary Scientific Researches*, Comrat State University, Moldova, 2021, p. 289.

16. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Comparative oxidation of surfactants Cetyltrimethylammonium bromide and sodium 2-ethyl-hexyl Sulfate in aqueous solutions by using AOPs. In: 6th International Youth Congress "Sustainable development: Environmental protection. Energy saving. Sustainable environmental

management, Lvov, Ukraine, 2021, p. 127. ISBN 978-617-655-206-2. https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2021/jan/23053/youthcongressproceedings2021.pdf

17. MOCANU, L.; GONŢA, M.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Oxidarea cefalexinei prin fotoliză directă și indusă. În: *Conferință ştiințifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare şi Inovare" Stiințe ale naturii și exacte, dedicată aniversării a 75-a a Universității de Stat din Moldova,* 10-11 noiembrie 2021, 155-158. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.

18. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Degradarea fotocatalitică a amoxicilinei cu dioxid de titan și raze UV în soluții apoase. În: *Conferință ştiințifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare şi Inovare*" Stiințe ale naturii și exacte, *Chișinău,* 2020, 229-233. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.

19. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Foto-oxidarea catalitică a surfactantului cationic CTAB. În: *Conferință ştiințifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare şi Inovare" Științe ale naturii și exacte, Chișinău,* 2020, pp. 246-220. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.

CZU: 542.943`7:615.2
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_21

21. OXIDAREA CATALITICĂ OMOGENĂ A SUBSTANȚELOR MEDICAMENTOASE DIN SISTEME APOASE MODEL

Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Vera MATVEEVICI
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Aplicarea AOPs este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea poluanților emergenți din efluenți 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 poluanților emergenți (PE) prin aplicarea oxidării Fenton și Fenton/UV în funcție de diferiți parametri fizico-chimici în prezența surfactanților. Rezultatele științifice prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a sistemelor simple cu conținut de amoxicilină, cefalexină, diclofenac sodic, precum și a sistemelor mixte amoxicilină : cefalexină : diclofenac sodic, în prezența surfactanților, prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie PE/H_2O_2/Fe^{2+} și b) cu diferite surse de energie (radiații UV (λ = 254 și 365 nm) în sistemele PE/UVPE/H_2O_2/UV și PE/H_2O_2/Fe^{2+}/UV; radiație ultrasonică (50/60 kHZ) PE/H_2O_2/US. Procesele de degradare și oxidare/mineralizare a PE 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+}), intensitatea razelor UV, concentrația substratului, lipsa și prezența surfactanților. La oxidarea Fenton a PE din soluție apoasă simple și mixte, s-a constatat că atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare depinde de raportul molar dintre reactanți **[**$H_2O_2]_0$/$[Fe^{2+}]_0$ și substrat. În prezența razelor UV, viteza reacției de oxidare se mărește și aceasta duce la micșorarea timpul de oxidare de 4-5 ori. S-a stabilit că concentrația inițială a substratului din sistemele model simple influențează viteza de oxidare, iar dependența vitezei de oxidare de concentrația PE în coordonatelelnW = f (lnC) reprezintă o linie dreapta, ceea ce ne indică ca reacția de oxidare este de ordinul 1. În prezența surfactantului anionic SBS care conține inele benzenice, valorile CCOt a sistemul mixt de medicamente [AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$ s-au redus cu trei unități, 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 siduc, surfactanți, foroliză directă, oxidare catalitică omogenă, oxidare sonolitică, sisteme model simple și mixte, reagent Fenton, reagent Fenton/UV

HOMOGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF MEDICINAL DRUGS IN AQUEOUS MODEL SYSTEMS

Summary. *The application of AOPs is an effective alternative for the reduction or elimination of emerging pollutants from residual effluents of pharmaceutical origin. According to European health regulations, pharmaceutical preparations must be completely absent from drinking water and water bodies. As a result, the reduction of emerging pollutants (PE) by applying Fenton and Fenton/UV oxidation was studied according to different physicochemical parameters in the presence of surfactants.*

The scientific results present the study of the kinetic legitimacy of the advanced oxidation processes of simple systems containing amoxicillin, cephalexin, diclofenac sodium, as well as mixed systems amoxicillin : cephalexin : diclofenac sodium, in the presence of surfactants, through homogeneous catalytic oxidation: a) without sources of PE/H_2O_2/Fe^{2+} energy and b) with different energy sources (UV radiation at λ = 254 and 365 nm) in PE/UVPE/H_2O_2/UV and PE/H_2O_2/Fe^{2+}/UV systems; ultrasonic radiation (50/60 kHZ) PE/H_2O_2/US. The degradation and oxidation/mineralization processes of PE were studied according to different physico-chemical parameters, such as: reaction time, pH value, concentration of the oxidant (H_2O_2), of the catalyst (Fe^{2+} ions), the intensity of UV rays , substrate concentration, lack and presence of surfactants.

In the Fenton oxidation of PE from single and mixed aqueous solutions, both the degradation performance and the degree of oxidation/mineralization were found to depend on the molar ratio of reactants [H_2O_2]0/[Fe^{2+}]0 and substrate. In the presence of UV rays, the speed of the oxidation reaction increases and this leads to the reduction of the oxidation time by 4-5 times. It was established that the initial concentration of the substrate in simple model systems influences the oxidation rate, and the dependence of the oxidation rate on the PE concentration in the coordinateslnW = f (lnC) represents a straight line, which tells us that the oxidation reaction is of order 1. In presence of the anionic surfactant SBS containing benzene rings, the CCOt values of the mixed drug system [AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$ were reduced by three units during 30 min, and the oxidation/mineralization achieved, on average, 84 %, compared to the mixed system [AMX : CLX : DFC]$_0$. The presence of the cationic surfactant in the mixed systems [AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$ from whose structure the benzene ring is missing, increases the CCOt 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.

Keywords*: antibiotics, anti-inflammatories, diclofenac siduc, surfactants, direct phorolysis, homogeneous catalytic oxidation, sonolytic oxidation, simple and mixed model systems, Fenton reagent, Fenton/UV reagent*

1. INTRODUCERE

Dezvoltarea diferitelor domenii industriale și a altor sectoare importante ale economiei mondiale a crescut consumul de apă, ceea ce a dus la degradarea calității acesteia. Un rol esențial îl are contaminarea apei naturale cu deșeuri farmaceutice, parte a poluanților emergenți (PE) [1-26]. Această contaminare este cauzată de dezvoltarea economică, la nivel mondial, care a crescut semnificativ consumul de medicamente cu proprietăți antibiotice și antiinflamatoare, urmare a grijii oamenilor față de sănătatea lor și a animalelor [2,4,9,11,13]. Odată evacuate în apele menajere, produsele farmaceutice, sub acțiunea diferiților factori externi (lumină, temperatură, umiditate etc.), se degradează și are loc formarea de noi substanțe, inclusiv cu proprietăți mai toxice decât produsele inițiale [1-26]. După proprietatea de a se oxida sub influența factorilor naturali, produsele farmaceutice se pot clasifica în stabile, greu și ușor oxidabile, atât în stația de epurare, cât și în mediul natural [3]. Eliminarea produselor farmaceutice din mediul apos este una dintre cele mai semnificative priorități în domeniul epurării apelor uzate. Astfel, de actualitate sunt cercetările care au la bază reducerea impactului negativ al acestor poluanți 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 [5,9,11].

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 eliminare a poluanților emergenți din soluții apoase, majoritatea cercetărilor recente s-au concentrat pe aplicarea unor metode non-biologice, cum ar fi procesele oxidare avansate (AOPs). Aplicarea AOPs este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea PE din efluenți reziduali. Conform normelor sanitare Europene, produsele farmaceutice trebuie să lipsească complet din apele potabile și bazinele acvatice.

Se cunoaște că viabilitatea acestor metode, în mare parte, depinde de sursa de formare a radicalilor hidroxil (OH) și de raportul concentrațiilor dintre oxidant, catalizator și substrat. Ca urmare, s-a studiat reducerea produselor prin aplicarea oxidării Fenton și Fenton/UV din soluții model simple și sisteme model mixte [12].

Rezultatele științifice prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a sistemelor simple cu conținut de *amoxicilină, cefalexină, diclofenac sodic*, precum și a sistemelor mixte *amoxicilină : cefalexină : diclofenac sodic*, în prezența surfactanților, prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie PE/H_2O_2/Fe^{2+} și b) cu diferite surse de energie (radiații UV (λ = 254 și 365 nm) în sistemele PE/UVPE/H_2O_2/UV și PE/H_2O_2/Fe^{2+}/UV; radiație ultrasonică (50/60 kHZ) PE/H_2O_2/US. Procesele 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+}), intensitatea razelor UV, concentrația substratului, lipsa și prezența surfactanților.

Degradarea PE din sisteme model simple prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (POA) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic (vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (k_t, s^{-1}) și a mecanismelor de oxidare, procesul fiind monitorizat după variația concentrației de medicament (Ct) și după valorile CCOt.

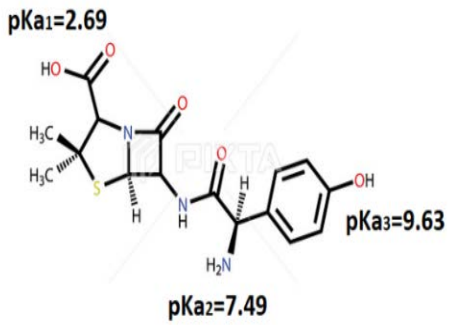
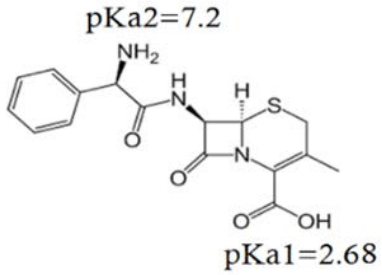
2. METODOLOGIA CERCETĂRII

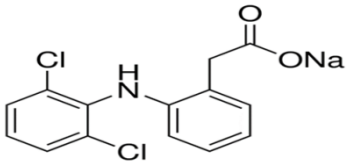
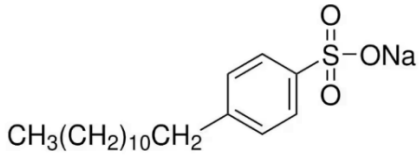
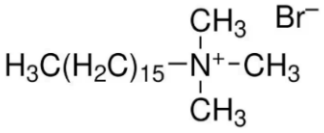
Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cercetări Științifice „*Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne”*, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

Toate antibioticele, antiinflamatoarele și surfactanții studiați (Amoxicilina, Cefalexina și Diclofenacul sodic, Sodiul dodecilbemzosulfonat și Cetriamoniu bromid) cu specificațiile prezentate în Tabelul 1 au fost de înaltă puritate (>98%) și furnizate de Sigma-Aldrich (Germania).

Tabelul 1

Structura chimică, formula moleculară și specificațiile medicamentelor și a surfactanților studiați

 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	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$

 Formula moleculară a Diclofenacului sodic	empirică	
	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 bromid	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

Soluții stoc au fost preparate în apă distilată și păstrate la 20 °C. Soluțiile de lucru cu o concentrație de 1 g/L din fiecare medicament au fost preparate zilnic. Concentrațiile de lucru atât pentru medicamente, cât și pentru surfactanți au fost mai mari decât valorile tipice de antibiotice și antiinflamatoare găsite în efluenții reziduali, în vederea obținerii cineticii mai lente și pentru a facilita urmărirea degradării compușilor țintă. Pentru a mări solubilitatea medicamenteor 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 soluție obținută din acidul sulfuric concentrat (H_2SO_4, 98%). Toate soluțiile de lucru au fost preparate pe bază de apă distilată.

Echipamentul și modelarea sistemelor pentru oxidarea omogenă

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 de medicament 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 *procesul sonolitic*, valoarea pH-ului a fost 5 (valoare neajustată). După agitare, reactorul de tip deschis a fost transferat în baia ultrasonică (50/60 kHZ), s-a adăugat cantitatea de oxidant și s-a fixat timpul de reacție zero.

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.

Procesele fotochimice s-au realizat într-un reactor discontinuu de tip deschis (confecționat din sticlă borosilicat cu următoarele dimensiuni: volumul de 0,5 L, diametrul de 15 cm și înălțimea de 10 cm) plasat pe un agitator magnetic în camera de foto-iradiere dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz) cu 2 tuburi UV, puterea fiecărui tub (Philips) fiind de 15 W, poziționată orizontal deasupra reactorului.

Soluțiile de lucru cu conținut de medicament, 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 cu concentrația inițială de 2,0 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 (1 N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 1 min cu ajutorul agitatorului magnetic de tip MSH-20 D și soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis din camera UV. 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, antiinflamatorelor (C_t) și consumul chimic de oxigen (CCO_t).

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-au aplicat pentru determinarea concentrației remanente a medicamentelor după maximul de absorbție (C_t) și concentrația compușilor organici (CCO_t) [2,9,13,18,]. Concentrația remanentă a *amoxicilinei* – C_t (mg/L) a fost determinată din curba de calibare, conform ecuației de regresie: y = 0,0009 x + 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
λ = 455 nm față de proba martor. Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație 5-400 mg/L.

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 = 0,0298 x + 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.

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 = 0,0252 x + 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.

Pentru determinarea ordinilor parțiale de reacție și a constantei de viteză s-a folosit metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale a unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți, conform ecuației de mai jos:

Log(W) = log (k) + n Log ([C_0]), unde:

W–viteza de reacție pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților;

[C_0]– concentrațiile inițiale ale reactanților;

k –constantele de viteză; n –ordinile parțiale de reacție. Din regresia lineară *Log(W)= f(Log[C_0])* se calculează k și n: Log(W) = f(Log[C_0]).

Performanța de degradare a fost calculată conform relației 1, unde
C_0 - concentrația inițială a medicamentelor (mg/L), iar C_t - concentrația remanentă a medicamentelor (mg/L).

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

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, unde CCO_0 este valorarea CCO_0 la timpul 0, iar CCO_t este valoarea CCO la timpul t (min).

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

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Degradarea și oxidarea/mineralizarea AMX în sisteme model omogene

Conform datelor obținute s-a stabilit că valoarea pH-ului afectează generarea radicalilor hidroxil și, în consecință, eficiența degradării/mineralizării. Astfel, au fost testate valori ale pH-ului în intervalul 2,9 până la 6,5. Alegerea acestui interval a fost realizată în conformitate cu valorile pKa a amoxicilinei [1,2]. La valori de pH mai mici de 2.5-3 colorația complexului interferează cu azo colorantul gălbui, iar în rezultat concentrația remanentă de AMX este mărită artificial. La pH < 2, există o inhibiție în formarea radicalilor hidroxil (Ec. 3), iar la valori mai mari de 4 are loc precipitarea hidroxizilor de fier, inhibând atât regenerarea speciei active de ioni Fe^{2+}, cât și formarea radicalilor

hidroxil. În mediul bazic are loc precipitarea ionilor de fier, iar la pH mai mare de 10 are loc descompunerea H_2O_2.

$$OH\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \quad (3)$$

Prin urmare, substratul din sistemul model cercetat se oxidează eficient la valoarea pH-ului cuprinsă între 2,2-2,5.

Pentru a determina timpul de reacție necesar unei eficiențe maxime de oxidare a amoxicilinei, rezultatele obținute în aceste studii experimentale au fost analizate cu atenție. După cum s-a stabilit, la utilizarea unor cantități mici de reactiv Fenton
(0,56 mg/L), timpul necesar pentru degradarea completă a AMX este înalt. Astfel că, concentrația compușilor organici remanenți (CCO_t) și concentrația remanentă (C_t) se micșorează cu aproape 90%, brusc, în primele 60 s, ceea ce indică că o parte din compușii organici formați se oxidează în continuare și, se degradează până la CO_2 și apă, iar o altă parte sunt stabili în timp. Aceeași legitate se respectă și pentru oxidarea Fenton în prezența razelor UV. Ceea ce poate fi explicat prin formarea de radicali OH activi, concentrația cărora depinde de raportul dintre concentrația peroxidului și a ionilor Fe^{2+} la o anumită lungime de undă, pe de o parte, iar pe de altă parte depinde de raportul dintre concentrația radicalilor formați și concentrația amoxicilinei în soluție [1-6].

Pentru a determina concentrația optimă a ionilor Fe^{2+}, experimentele au fost efectuate la concentrație constantă de H_2O_2 (102 mg/L) și substrat (AMX) de 215 mg/L și s-a variat concentrația ionilor Fe^{2+} în intervalul 0,56-16,8 mg/L la pH = 2,2, timp de 30 de min.

Conform datelor experimentale, concentrația catalizatorului are un rol important în procesul de oxidare Fenton al AMX. La concentrații mici (0,56 mg/L) de ioni Fe^{2+}, valorile CCO ajung la 40 mgO/L, iar degradarea s-a realizat, în medie, 80% cu o constantă de viteză k de 0,0007 s^{-1}. Prin creșterea concentrației ionilor Fe^{2+} până
la 5,6 mg/L, valorile CCO s-au redus până la 6,3 mgO/L, timp de 10 min, iar concentrația AMX s-a redus aproape 90%, cu o constantă a vitezei k de 0,12 s^{-1}. Cu toate acestea, odată cu mărirea concentrației de la 5,6 până la 16,8 mg/L, a existat o scădere nesemnificativă a valorilor CCO de 1,5 ori timp de 10 min [1-6].

S-a stabilit că viteza de oxidare cu reactivul Fenton este mare la începutul procesului, iar timp de 1800 s, atât procesul de mineralizare, cât și procesul de degradare sunt lente. Creșterea concentrației de ioni feroși îmbunătățește generarea de radicali hidroxil (HO•) într-o perioadă scurtă de timp (Ec. 4), cu toate acestea, ionii Fe^{2+} înșiși pot fi un consumator de radicali hidroxil, ceea ce reduce eficiența procesului (Ec. 5).

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2\bullet \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + \mathrm{HO}\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad (5)$$

Pentru mineralizarea completă a unui mg/L de AMX, teoretic, sunt necesare 4,38 mg/L de peroxid de hidrogen. Însă, este necesar un exces de oxidant pentru eliminarea completă a AMX din apele uzate. Cu toate acestea, concentrația de oxidant trebuie stabilită

experimental pentru fiecare sistem studiat. Astfel, s-a variat concentrația oxidantului în intervalul 10,2-170 mg/L, la concentrație constantă de AMX de 215 mg/L și 16,8 mg/L Fe^{2+} în funcție de timp.

Conform datelor experimentale, eficiența de îndepărtare a crescut prin creșterea timpului de reacție și a concentrației H_2O_2. Astfel, concentrația AMX pentru cele două concentrații (34 și 102 mg/L de peroxid de hidrogen) s-a redus cu 58,1 și 62% în primul minut. După 30 de min, eficiența de îndepărtare a AMX a crescut până la 70% și, respectiv, 82%, cu o constantă de viteză (k) de 0,0145 s^{-1}, iar valorile CCO s-au redus cu 93% și, respectiv, 96%. Conform reacției Fenton, odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 de la 10,2 până la 102 mg/L, se produc mai mulți radicali OH și tendința de îndepărtare a antibioticului crește până la un anumit timp (1800 s), când procesul este la echilibru. Valorile CCO_t mai mari comparativ cu valorile C_t indică că AMX a fost transformat în produse intermediare [1-6].

Astfel, se poate concluziona că reacția de oxidare a amoxicilinei la prima etapă se realizează conform reacției de ordinul 1 și mărirea concentrației peroxidului nu mărește semnificativ vitezei reacției de oxidare, dar la etapa a doua de oxidare, atunci când are loc oxidarea compușilor organici intermediari, formați la prima etapă de oxidare, este necesară o concentrație mai mare de radicali OH pentru oxidarea și mineralizarea lor. De aceea, mărirea concentrației peroxidului duce la mărirea concentrației radicalilor OH și, respectiv, la mărirea degradării/mineralizării.

Oxidarea/mineralizarea amoxicilinei în condițiile de operare optimizate

Concentrația inițială a substratului (AMX) joacă un rol semnificativ în procesul de oxidare catalitică și, prin urmare, are un efect considerabil asupra vitezei de oxidare în procesul Fenton. Pentru a evalua cinetica de fotodegradare a antibioticului, s-au calculat vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, $molL^{-1}s^{-1}$) și constantele de viteză ($\ln C_0/C_t = -kt$, s^{-1}) la diferite concentrații de amoxicilină (105, 215 și 305 mg/L). A fost studiată influența concentrației de antibiotic asupra degradării/mineralizării la diferite concentrații de amoxicilină (100, 200 și 300 mg/L). Astfel, conform rezultatelor din Figura 1, viteza de oxidare a amoxicilinei reprezintă o linie dreaptă conform coordonatelor $\ln W = f(\ln C)$, ceea ce corespunde vitezei de reacție de ordinul 1.

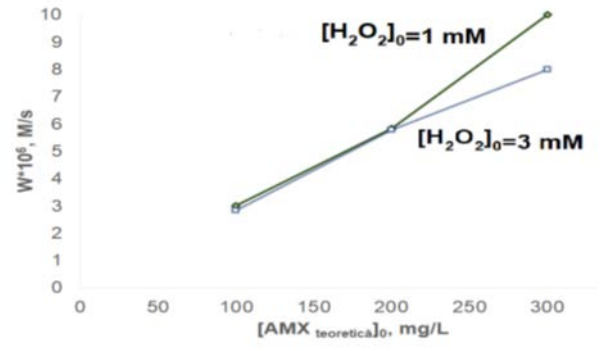


Fig. 1. *Dependența vitezei de oxidare a amoxicilinei în funcție de concentrația ei inițială; $[Fe^{2+}]_0$ = 16,8 mg/L, pH = 2,2,* 25 °C.

S-a constatat că viteza de reacție depinde direct de concentrația inițială al AMX și, respectiv, ea se mărește odată cu mărirea concentrației substratului în soluția apoasă. Pe măsură ce concentrația inițială de amoxicilină a crescut de la 105 la 305 mg/L, oxidării/mineralizării a crescut de la 83 până la 94%. Rezultatele obținute demonstrează că creșterea concentrației de amoxicilină duce la o îmbunătățire a eficienței de epurare prin procedeul Fenton. Valori maxime de oxidare/mineralizare a substratului de până la 96% s-au înregistrat la concentrația amoxicilinei de 200 și 300 mg/L, la un timp mai mare de 5 min [1-6].

Tabelul 2

Cinetica degradării catalitice a AMX în funcție concentrația inițială a antibioticului; $[Fe^{2+}]_0$ = 16,8 mg/L, pH = 2,2, t = 60 s, 25 °C.

C_0AMX, mg/L	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$, s
	$[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L		
105	2,89	1,50	47
215	5,82	1,47	48
305	10,0	2,54	28
	$[H_2O_2]_0$ = 102 mg/L		
105	2,83	1,41	49
215	5,77	1,43	48
305	8,00	1,44	48

Conform datelor prezentate în tabelul 2, viteza de reacție depinde direct de concentrația inițială de AMX și, respectiv, crește odată cu creșterea concentrației substratului în soluția apoasă. Prin urmare, la o concentrație de H_2O_2 de 34 mg/L, aceasta a fost de 2,81, 5,7 și 10,8 $\cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$la concentrația inițială a amoxicilinei de 105, 215 și, respectiv, 305 mg/L în primele 60 s. Când concentrația inițială de H_2O_2 a fost de 102 mg/L, viteza de reacție a fost 2,73, 5,7 și $8,06 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$. Viteza de reacție a scăzut la 300 mg/L de AMX de la 10,8 până la $8,06 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$, deoarece, excesul de H_2O_2 reacționează cu ionii Fe^{3+} și formează superoxidul de hidrogen (HO_2•), care are activitate scăzută a radicalilor OH. Constanta de viteză crește prin creșterea concentrației inițiale de antibiotic: $k_1 < k_2 < k_3$ la concentrația de 34 mg/L H_2O_2. Astfel, cinetica de îndepărtare a antibioticului AMX ar putea fi descrisă printr-o reacție de ordinul pseudo întâi [1-6].

Aceleași sisteme model cu concentrația substratului ce variază în intervalul 100-300 mg/L, s-au oxidat în prezența razelor UV și reagentul Fenton. Reieșind din datele obținute, s-a stabilit că odată cu mărirea concentrației oxidantului la iradiere cu raze UV-C, gradul de oxidare/mineralizare se mărește atunci când concentrația de AMX este de 200-300 mg/L și scade pentru sistemele cu concentrația substratului de 100 mg/L. La iradiere cu raze UV-A, performanța de degradare se mărește doar la concentrația substratului de 200 mg/L.

Viteza reacției de oxidare a amoxicilinei din sitemul AMX/Fe^{2+}/H_2O_2 se schimbă la iradierea cu razele UV (reagentul Foto-Fenton). În prezența razelor UV-A viteza reacției de oxidare se mărește și aceasta duce la micșorarea timpul de oxidare de 4-5 ori. S-a stabilit că dependența vitezei de oxidare în funcție de concentrația amoxicilinei în coordonatele lnW = f (lnC) reprezintă o linie dreapta, ceea ce ne indică ca reacția de oxidare este de ordinul 1 [1-6].

Tabelul 3

Cinetica degradării fotocatalitice a AMX în funcție concentrația inițială a antibioticului; $[Fe^{2+}]_0$=16,8 mg/L, pH= 2,2, UV-A, t=60 s, 25 °C.

C_0AMX, mg/L	Fenton		Fenton/UV-A	
	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	$k \cdot 10^2$, s^{-1}
	$[H_2O_2]_0$ =34 mg/L			
106	2,89	1,50	2,078	8,69
212	5,82	1,47	9,246	4,53
304	1,10	2,54	13,92	5,95
	$[H_2O_2]_0$ = 102 mg/L			
106	2,83	1,41	4,11	2,64
212	5,77	1,43	8,16	5,37
304	0,80	1,44	11,96	5,96

Deoarece procesul de oxidare a amoxicilinei din sistemele model are o cinetică mai mare la iradiere cu raze UV (Tab. 3), se propune un posibil mecanism de degradare (Fig. 2), în baza datelor din literatura de specialitate. Calea de degradare propusă conform produsele secundare identificate ale soluțiilor de amoxicilină iadiate cu raze UV sugerează că molecula de amoxicilina iradiată pierde un atom de oxigen și o grupă metil (demetilare). Inițial, are loc deschiderea inelului tiazol. Aceasta este urmată de procesul de decarboxilare (pierderea –COOH) și pierderea unui atom de sulf. Mai mult, are loc o rearanjare între elementele de carbon, hidrogen și oxigen. În sfârșit, mineralizarea soluțiilor are ca rezultat ruperea lanțului alifatic cu obținerea diferitor produse secundare.

Oxidarea catalitică și fotocatalitică a cefalexinei în sisteme omogene (CLX/H_2O_2/Fe^{2+}, CLX/UV, CLX/H_2O_2/UV, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV, CLX/H_2O_2/US

Valoarea pH-ulu optim s-a stabilit prin oxidarea soluției de cefalexină cu regentul Fenton și Fenton/UV. Valoarea pH-ului influențează asupra structurii poluantului (CLX), vitezei reacției de oxidare, precum și, asupra concentrației radicalilor OH. Procesul de degradare a CLX a fost studiat la pH-ul 2,0, 2,5, 4,0, 7,5 și 11,0, menținându-se constante concentrațiile inițiale a reactanților (5,6 mg/L ioni Fe^{2+} și 3,4 mg/L H_2O_2) și a substratului (50 mg/L CLX). Timpul de reacție a fost 60 min. S-a stabilit că valoarea optimă a pH-ului este de 2,5. La pH < 2,5 crește concentrația protonilor de hidrogen în mediu de reacție, iar

prin absorbția lor se modifică structura CLX ducând la eliminarea ei din soluție.

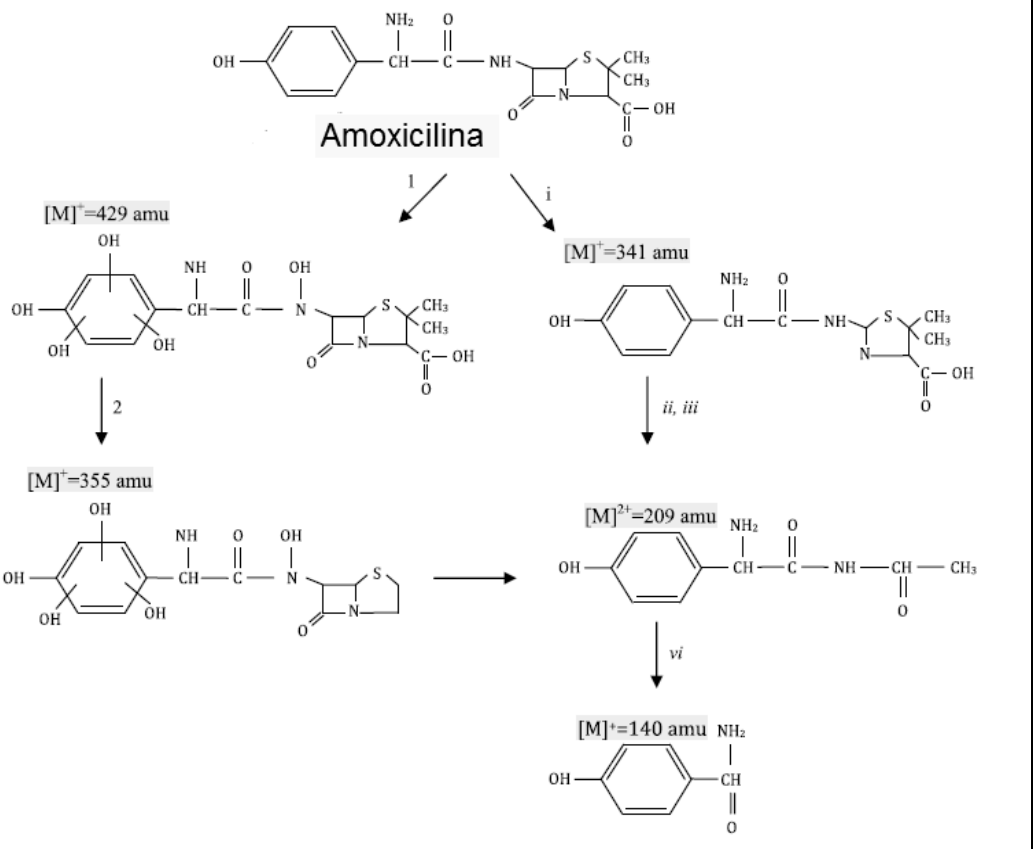


Fig. 2. *Posibil mecanism de degradare a amoxicilinei în condiții optimizate, unde:*
[M+] = 429 amu (C16H22N3O9S), Ioni fragmentați = 124 amu (C7H8O2);
[M+] = 341 amu (C15H22N3O4S), Ioni fragmentați = 156 amu (C7H6O3), 59 amu (C2H5NO);
[M+] = 355 amu (C13H15N3O7S), Ioni fragmentați = 341 amu (C15H22N3O4S), 249 amu (C8H12N2O6);
[M2+] = 209 amu (C10H13N2O3), Ioni fragmentați = 156 amu (C7H6O3), 94 amu (C6H5OH);
[M+] = 140 amu (C7H7O3), Ioni fragmentați = 110 amu (C6H7NO), 94 amu (C6H5OH).

Pentru degradarea catalitică și fotocatalitică la pH=2,5 a fost determinate constantele de viteză (k de 1,61 și 1,65 s^{-1}) și vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t = 1{\cdot}3$ și $1.42{\cdot}10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$) corespunzător. Comparativ cu k în mediul neutru (1,28 și 1,39 s^{-1}) se observă că la pH 2,5 eficiența de degradare catalitică și fotocatalitică a fost, în medie, 60% și, respectiv, 80%, iar mineralizarea a atins s-a realizat, în medie, 85% [7-11].

Cefalexina prezintă absorbanță maximă la λ=260 nm și poate absorbi lumina la λ < 300 nm. Prin urmare, era de așteptat o degradare nesemnificativă din cauza iradierii UV-A și, probabil, că degradarea s-a realizat datorită hidrolizei antibioticelor. Reacția de hidroliză are loc prin atacul nucleofilului H_2O la inelul *β*-lactamic urmat de deschiderea inelului. La

fotoliza directă a CLX cu raze UV $\lambda < 400$ nm are loc disocierea CLX în fragmente mici. Astfel, are loc degradarea abiotică prin hidroliză ceea ce duce la îndepărtarea CLX (40% pentru degradare și 75% pentru mineralizare) cu o viteză de reacție de $0{,}96 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$ cu obținerea de subproduse instabile din punct de vedere cinetic și mai toxice decât precursorul. Prezența peroxidul de hidrogen în sistemele *CLX/H_2O_2/Fe^{2+}, CLX/H_2O_2/UV, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV* și, respectiv, *CLX/H_2O_2/US* sporește generarea radicalilor OH proveniți prin scindarea homolitică a legăturii O-O în H_2O_2 astfel, contribuind la degradarea substanțelor poluante, precum și a produselor secundare potențial toxice [7-11].

Pentru stabilirea concentrației optime de H_2O_2 s-a menținut constantă concentrația ionilor de Fe^{2+} (0,56 mg/L) și s-a variat concentrația oxidantului: 0.34, 3.4, 17 și 34 mg/L la pH-ul 2,5 timp de 120 min. S-a observat că performanța proceselor AOPs depinde de concentrația inițială a oxidantului, fapt confirmat și de constantele de viteză, $k_1 < k_2 > k_3 > k_4$ și au valori după cum urmează: 1,1, 1,26, 1,2 și 1,12 s^{-1}. La concentrații mai mari de H_2O_2 (34 mg/L), viteza de oxidare se micșorează deoarece creșterea concentrației de H_2O_2 poate promova un efect inhibitor prin eliminarea radicalilor hidroxil și formarea unui alt radical ($HO_2^{\bullet}$), care are un potențial de oxidare considerabil mai mic decât radicalul OH. Deși dozele mari de H_2O_2 produc o cantitate mai mare de radicali OH, atunci când este în exces, peroxidul de hidrogen posedă o capacitate de absorbție radicalică transformându-se în hidroperoxil radical ($HO_2^{\bullet}$), astfel concentrația de $OH^{\bullet}$ se micșorează și scade eficiența de îndepărtare a CLX. Această legitate este valabilă pentru toate sistemele studiate [7-11].

Astfel, eficiența eliminării CLX (50 mg/L) în cele patru sisteme (*CLX/H_2O_2/Fe^{2+}, CLX/UV, CLX/H_2O_2/UV, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV*) a fost, în medie, de 60, 78, 85 și, respectiv, 81%. Degradarea s-a realizat cu o viteză de reacție de 1,3, 1,1, 1,42 și respectiv, $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$, iar performanțele de mineralizare au fost de 85, 78, 83 și, respectiv, 80%. Pe măsură ce concentrația CLX crește în sistemele analizate (50, 100 și 200 mg/L), viteza de oxidare, la fel, se mărește de 4 ori. Această legitate se respectă pentru toate tipurile de oxidare [7-11].

În calitate de catalizatori pentru oxidarea CLX s-a utilizat ioni Fe^{2+}, raze UV-C, UV-A și energia ultrasonică US (50/60 Hz). Conform rezultatelor obținute în tabelul 4, s-a stabilit că prezența ionilor Fe^{2+} sporește eficiența de înlăturare a CLX, iar iradierea cu raze UV-C accelerează regenerarea ionilor Fe^{2+}, ceea ce duce la creșterea cantității radicalilor OH disponibili pentru degradarea CLX, astfel rezultând performanțe de îndepărtare înalte [7-11].

Pentru a determina concentrația optimă de catalizator, s-a menținut constantă concentrația CLX (50 mg/L) și a H_2O_2 (3,4 mg/L) și s-a variat concentrația ionilor Fe^{2+} în intervalul 0-28 mg/L pentru sistemele *CLX/H_2O_2/UV, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV,* ținându-se cont că concentrația limită admisibilă (CLA) a ionilor Fe^{2+} în apele deversate este de 10 mg/L. În baza rezultatelor obținute (Tab. 4), se observă că în prezența ionilor Fe^{2+}, pe măsură ce concentrația ionilor Fe^{2+} crește, performanța de fotodegradare a CLX scade, în

medie de la 75% pentru concentrația de 0,56 mg/L până la 45% pentru 28 mg/L ioni Fe^{2+} după 60 min de reacție [7-11].

Această ineficiență este confirmată și de constantele de viteză timp de 30 min, unde $k_1 > k_2 > k_4 > k_3$ și au valori după cum urmează: 1,26, 1,00, 0,64 și 0,85 s^{-1} pentru 0,56, 2,8, 5,6 și 28 mg/L ioni Fe^{2+}. Prin urmare, performanța de fotodegradare a CLX a crescut odată cu creșterea concentrației de Fe^{2+} până la un nivel optim (0-0,56 mg/L) și apoi a început să scadă (2,8-28 mg/L). Astfel, se constantă că degradarea soluției de CLX este proporțională cu concentrația radicalilor OH. Dar pe măsură ce concentrația catalizatorului crește, excesul de ioni Fe^{2+} reacționează cu radicalii hidroxil și reduc concentrația lor, astfel, se reduce și eficiența procesului.

Tabelul 4

Cinetica de degradare//mineralizare a cefalexinei în condiții optimizate experimental

	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	$k \cdot 10^6$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$, s	P, %	Oxid/min, %
$CLX/H_2O_2/Fe^{2+}$	1,30	1,61	24	50	85
CLX/UV	0,96	2,00	35	40	75
$CLX/H_2O_2/UV$	1,10	2,00	35	50	78
$CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV$	1,42	2,00	35	55	82
$CLX/H_2O_2/US$	1,25	01,65	42	50	80
$CLX/H_2O_2/Fe^{2+}$/ energie electrică	1,22	01,50	46	52	81

În vederea optimizării concentrației inițiale de CLX, s-a investigat efectul de îndepărtare și gradul de oxidare/mineralizare în intervalul de concentrații de la 50, 100 și 200 mg/L pentru sistemul *$CLX/H_2O_2/Fe^{2+}$*/UV, care are cea mai mare rată de înlăturare în cel mai scurt timp de reacție (600 s*)*. Astfel, conform rezultatelor experimentale s-a calculat viteza și constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a CLX. S-a stabilit că pe măsură ce concentrația CLX se mărește de la 50 până la 200 mg/L, constantele de viteză a proceselor se micșorează: $k_1 > k_2 > k_3$ (1,65, 0,7 și 0,3 s^{-1}) astfel ducând la performanțe de degradare de la 50 până la 35%. Mineralizarea, însă, a crescut odată cu creșterea concentrației inițiale a CLX de la 80, până la 92%, dar valorile CCO nu se încadrează în concentrația limită admisibilă (CLA = 6-8 mgO/L). Astfel, compușii remanenți (Fig. 3) necesită un tratament suplimentar, de ex. adsorbția pe cărbune activ.

Conform literaturii de specialitate, molecula originală CEX (m/z=347,77) este atacată de compuși activi (H^+ sau •OH), ducând la formarea subprodușilor C1 (acid nesaturat) și C3 (compus heterociclic azo) prin fragmentare. Compusul C4 se obține prin ruperea inelului β-lactamic prin hidroxilare, ceea ce duce la formarea altor doi compuși (C5 și C6). Compusul C1 poate suferi o reducere de electroni prin atac împotriva legăturii C=C prin reacție de adiție, ducând la formarea produsului secundar C2.

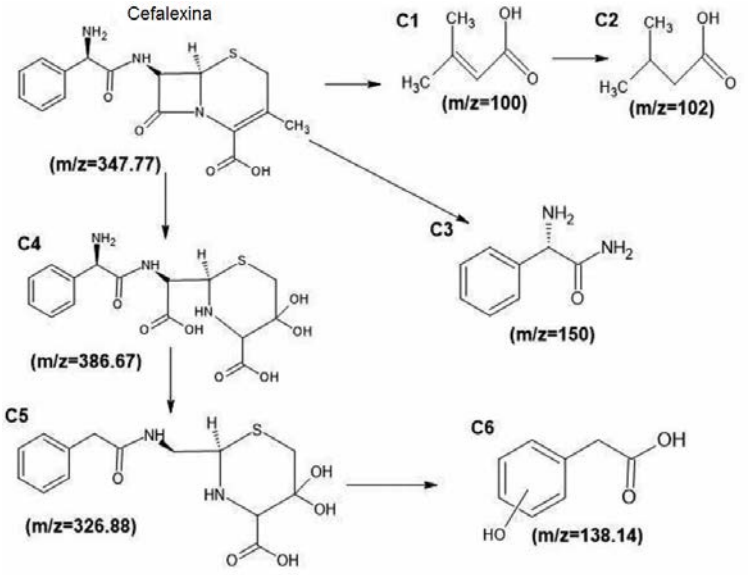


Fig. 3. *Posibil mecanism de degradare a cefalexinei în condiții optimizate*

Legități cinetice de transformare a diclofenacului sodic din sistemele omogene DFC/H_2O_2/Fe^{2+}, DFC/UV, DFC/H_2O_2/UV, DFC/H_2O_2/Fe^{2+}/UV, DFC/H_2O_2/US prin aplicarea proceselor de oxidare/mineralizare

Rezultatele științifice din perioada evaluării prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a DFC prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie *DFC/H_2O_2/Fe^{2+}* (reagentul Fenton) și b) cu diferite surse de energie (radiații UV-C și UV-A în sistemele *DFC/UV, DFC/H_2O_2/UV* și *DFC/H_2O_2/Fe^{2+}/UV*; radiație ultrasonică (50/60 kHZ) *DFC/H_2O_2/US*. Procesele 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+}), intensitatea razelor UV (λ = 254 nm și 365 nm) și concentrația substratului (DFC).

Degradarea diclofenacului din soluțiile apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (POA) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic (vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (k_t, s^{-1}) și a mecanismelor de oxidare, procesul fiind monitorizat după variația concentrației de DCF (Ct) și a CCO în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

Conform datelor prezentate în tabelul 4, s-a determinat că în primele 180 s de reacție, degradarea/mineralizarea are loc rapid și poate fi descrisă ca reacție cinetică de ordinul pseudo unu. Valoarea pH-ului influențează asupra structurii poluantului DFC, solubilității și vitezei reacției de oxidare. Efectul pH-lui asupra degradării/mineralizării DFC a fost studiat în intervalul de pH 2,5-5,0, menținându-se constante concentrațiile inițiale a reactanților (5,6 mg/L ioni Fe^{2+} și 0,34 mg/L H_2O_2) și a substratului (50 mg/L DFC) timp

de 30 min. Conform datelor tabelare (Tabelul 5), se observă că cinetica procesului de degradare/mineralizare scade pe măsură ce pH-lu se mărește.

Tabelul 5

Înlăturarea DCF (50 mg/L) din soluție apoasă la diferite valori ale pH-lui, t = 180 s, 25 ^0C

pH-ul	C_{DFC}, mg/L	P, %	Oxid/min, %	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^7$, $molL^{-1}s^{-1}$
2,5	12,5	75,5	83,6	7,74	6,55
3,0	14,3	72,0	59,4	6,94	6,22
3,5	20,9	59,1	57,8	4,81	5,05
4,3	29,1	42,9	55,1	2,98	3,61
5,0	32,8	35,7	50,0	2,32	0,30

La un pH mai acid degradarea diclofenacului crește, iar acest efect este maxim la pH = 2,5. Deoarece pKa-ul diclofenacului este de 4,15, diclofenacul prezintă, de obicei, fie o structură moleculară (pH < 4,15), fie o structură cristalină (pH > 4,15). Degradarea mai mare a diclofenacului la un pH acid s-ar putea datora solubilității înalte. Având în vedere rezultatele obținute la pH de 2,5 în sistemul Fenton și Fenton/UV, în continuare procesele de oxidare s-au realizat la acest pH [12-17].

La fotoliza directă și indusă a DFC din soluție apoasă cu raze UV ($\lambda < 400$ nm), s-a constatat ca în cazul iradierii cu raze UV-C parametrii cinetici de degradare/mineralizare sunt mai mari, procesul decurge mai intens, astfel constanta de reacție (k) fiind de $4,8 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} și viteza de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de $5,05 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$ sunt mai mari comparativ cu constanta de reacție (k) de $2,6 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} și viteza de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de $3,33 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$ obținute la iradierea sistemelor cu raze UV-A ($\lambda = 365$ nm). Aceasta se poate explica prin faptul că DCF are maximul de absorbție la $\lambda < 276$ nm, ceea ce se încadrează în intervalul de absorbția a razelor UV-C. Supunând colorantul fotolizei directe, nu au fost remarcate schimbări ale concentrației inițiale a substratului, de unde s-a dedus că energia radiațiilor UV-A ($\lambda = 315$-400 nm) nu este suficientă pentru a genera transformări ale substratului. Pentru a stabili influența naturii catalizatorului asupra cineticii de degradare/mineralizare, s-au studiat următoarele sisteme model (Tabelul 6) [12-17].

Tabelul 6

Înlăturarea DCF (50 mg/L) din soluție apoasă în funcție de natura catalizatorului; $[H_2O_2]_0$ = 3,4 mg/L, $[Fe^{2+}]_0$ = 5,6 mg/L, UV-C, US = 50/60 kHz, t = 600 s, 25 ^0C

Sisteme model	P, %	Oxid/min, %	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^7$, $molL^{-1}s^{-1}$	$\tau_{1/2}$, s
DCF/UV	5,2	77,9	0,5	0,08	1386
DCF/H_2O_2/UV	58,3	77,1	1,1	1,50	608

DCF/Fe^{2+}/H_2O_2	81,6	80,4	2,7	2,11	257
DCF/Fe^{2+}/H_2O_2/UV	76,2	84,0	2,3	1,98	301
DCF/H_2O_2/US	11,7	60,9	0,2	0,25	3466

Conform datelor prezentate în tabelul 6, se observă că la oxidarea a 50 mg/L DFC din soluție apoasă cu reagentul Fenton rezultă cea mai înaltă performanță de degradare/mineralizare, cu o constantă de viteză k de 2,7 $\cdot 10^{-3}$ s^{-1} și o viteză de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de 2,1 $\cdot$ 10^{-7} $molL^{-1}s^{-1}$. Diclofenacul sodic poate fi supus procesului de transformare prin fotoliză directă cu raze UV-C, datorită faptului că are un maximum de absorbție în regiunea UV-C (λ =276 nm), însă parametrii cinetici de degradare sunt mai scăzuți, deoarece se formează o concentrație insuficientă de radicali OH (după 600 s de reacție) și se mărește nesemnificativ timp de 60 min. Astfel, pentru o cinetică de conversie completă, este necesat de mărit semnificativ timpul de reacție până la 240 min. În prezența peroxidului de hidrogen, sistemul *DFC/H_2O_2/UV* are o cinetică de degradare/mineralizare mult mai mare deoarece în prezența oxidantului la iradiere cu raze UV se formează o concentrație mai mare de radicali OH, asfel cinetica de conversie a DCF are loc cu o viteză de reacție de trei ori mai mare (1,5 $\cdot 10^{-7}$$molL^{-1}s^{-1}$).

Aceste rezultate pot fi atribuite efectului combinat al ambelor mecanisme. Se poate concluziona că mecanismul de oxidare în prezența radicalilor OH contribuie în mod semnificativ la cinetica generală de degradare a DCF. Pentru accelerarea procesului de oxidare, în calitate de catalizator s-au folosit ionii de Fe^{2+}. Prezența ionilor Fe^{2+} ***(****DFC/H_2O_2 /Fe^{2+}* și *DFC/H_2O_2/Fe^{2+}/UV*) conduce la o conversie aproape completă în primele 3 min de reacție, astfel atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare este, în medie de 80% [12-17]. Aceste performanțe înalte sunt rezultatul formării ionilor aqua ferici în cantități mari, care la pH de 2,5 au o activitate catalitică puternică și interacționând cu peroxidul de hidrogen formează radicali OH, care oxidează poluantul până la compuși organici mai puțin toxici. La iradiere cu raza UV-C în cinetica de degradare/mineralizare se respectă aceleași legități ca în sistemul Fenton, deoarece ionii $Fe(OH)^{2+}$ ce se formează, absorb razele UV în intervalul de lungimi de undă de la 290 până la λ = 410 nm. În baza rezultatelor obținute, se poate concluziona că viteza de oxidare/mineralizare a diclofenacului prin aplicarea reagentului Fenton este mai înaltă comparativ cu sistemul foto-Fenton [12-17].

Mecanismul de oxidare are loc în două etape: în primele 600 s diclofenacul sodic prezent în sistemele model se oxidează până la compuși intermediari aromatici cum ar fi compușii quinonici, catechol, fenol, toluen etc.:

Diclofenac + reagent Fenton → [compuși intermediari aromatici] + CO_2, cu o constantă de viteză mult mai mare (k_1), comparativ cu k_2 de transformare a compușilor aromatici în compuși intermediari alifatici timp de 30 min.

[*compuşi intermediari aromatici] → [compuşi intermediari alifatici] + CO_2*

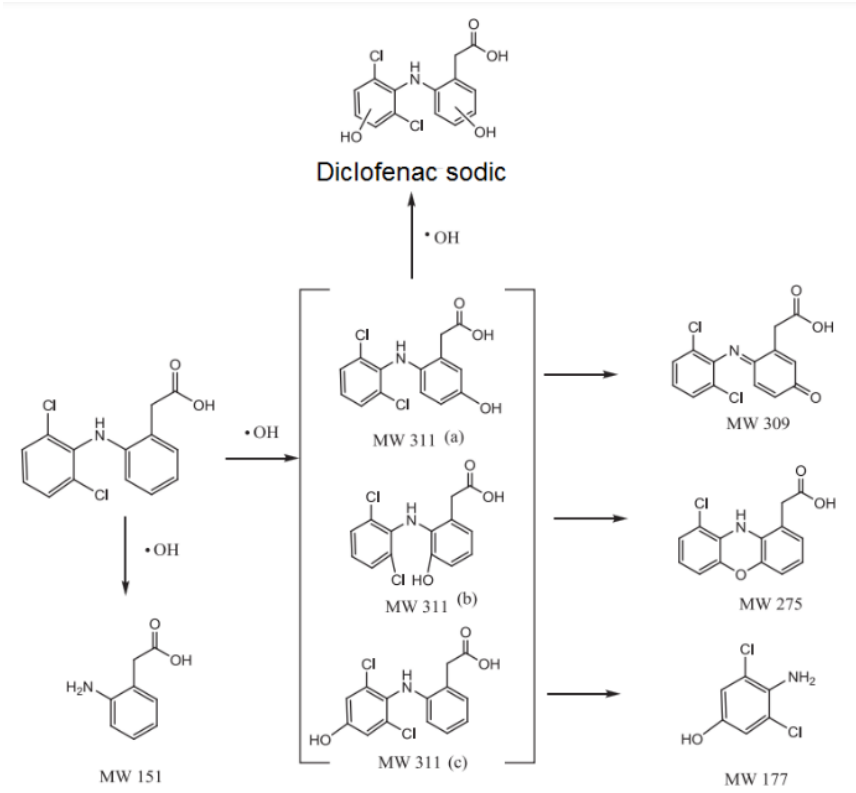


Fig. 4. *Posibil mecanism de degradare a dclofenacului sodic în condiţii optimizate*

Concentraţia iniţială a substratului poate influenţa pozitiv sau negativ înlăturarea poluantului din soluţii apoase (Tab. 7), astfel că în vederea optimizării concentraţiei iniţiale de DFC s-a investigat performanţa de degradare/mineralizare în intervalul de concentraţii de la 25 până la 100 mg/L pentru sistemul *DFC/H_2O_2/Fe^{2+}* care are cea mai mare rată de înlăturare în cel mai scurt timp de reacţie – 600 s [12-17].

Tabelul 7

Înlăturarea DCF din soluţie apoasă DFC/H_2O_2/Fe^{2+} în funcţie de concentraţia antiinflamatorului; $[H_2O_2]_0$ = 3,4 mg/L, $[Fe^{2+}]_0$ = 5,6 mg/L, t = 600 s, 25 ^0C

$[DCF]_0$,mg/L	P, %	Oxid/min, %	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^7$, $molL^{-1}s^{-1}$	$\tau_{1/2}$, s
25	65,0	55,9	1,6	0,8	430
50	81,6	80,4	2,7	2,1	251
75	88,5	87,1	3,6	3,5	191
100	93,1	90,5	4,4	4,9	156

Astfel, conform rezultatelor experimentale expuse în Tabelul 3, s-a calculat viteza şi

constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a DFC. S-a stabilit că pe măsură ce concentrația DFC se mărește de la 25 până la 100 mg/L, constantele de viteză a proceselor se măresc: $k_1 < k_2 < k_3 < k_4$ (0,0016, 0,0027, 0,0036, 0,0044 s^{-1}) astfel, performanțele de degradare cresc de la 65 până la 93%. Mineralizarea, la fel, a crescut odată cu creșterea concentrației inițiale a DFC de la 55 până la 90%, dar valorile CCO nu se încadrează în concentrația limită admisibilă (CLA = 6-8 mgO/L). Astfel, compușii remanenți (Fig. 4) necesită un tratament suplimentar, de ex. adsorbția pe cărbune activ [12-17].

Oxidarea Fenton și Fenton/UV asistemelor model mixt - amestec de amoxicilină, cefalexină și diclofenac sodic în raport de 1:1:1 în lipsa și prezența surfactanților

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 0.0056 mg/L. Cu mărirea concentrației ionilor Fe^{2+} de la 0,0056 până la 0,56 mg/L, atât degradarea cât și oxidarea/mineralizarea amestecului de medicamente se micșorează. Aceeași legitate se respectă și la mărirea concentrației peroxidului de hidrogen de la 0,0034 până la 0,34 mg/L, 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 sodic 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 (Tab. 8) 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.

Tabelul 8

Oxidarea/mineralizarea (%) poluanților emergenți în lipsa și prezența surfactanților; $[Fe^{2+}]_0$ = 1,12 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 0,64 mg/L, pH=2,5, 25 ^0C

t, min	*$[AMX : CLX : DFC]_0$*	*$[AMX : CLX : DFC: SBS]_0$*	*$[AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]_0$*
1	74,1	84,4	87,0
5	75,9	88,1	87,5
10	77,7	88,7	88,4
20	80,3	89,4	86,1
30	82,1	84,4	86,1

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 comparație, sunt prezentate în Tabelul 8. prezența substanțelor surfactante (surfactant anionic și cationic) în soluțiile ce conțin mix de medicamente, duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare. Astfel, în prezența surfactantului anionic SBS [20-26]. care conține inele benzenice, valorile CCOt a sistemul mixt de medicamente [AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$ s-au redus cu trei unități, timp de 30 min, iar oxidarea/mineralizarea s-a realizat, în medie, 84%, comparativ cu sistemul mixt [AMX : CLX : DFC]$_0$.

Prezența surfactantului cationic [18,19,21,24]. în sistemele mixte [AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$ din a cărei structură lipsește inelul benzenic, mărește valorile CCOt. 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.

Supunând fotolizei indirecte sistemele cu conținut de poluanți emergenți, nu au fost remarcate schimbări esențiale ale concentrațiilor inițiale a substratului, de unde s-a dedus

că energia radiațiilor UV-A nu este suficientă pentru a genera transformări ale substratului. La iradiere cu raze UV-C, concentrația compușilor degradați (după valoarea CCO) se micșorează până la concentrația maxima admisibilă de deversare. În prezența surfactantului anionic SBS, la iradiere cu raze UV, se reduce timpul de reacție de la 30 la 10 min.

CONCLUZII

1. Ca rezultat al cercetărilor de laborator s-a stabilit raportul dintre Fe^{2+}*:* H_2O_2 *: AMX* fiind de 1:10:2 în mediul acid (valoarea pH-ului = 2,2) timp de 30 min. În prezența razelor UV, viteza reacției se mărește și aceasta duce la micșorarea timpul de oxidare de 4-5 ori.
2. S-a stabilit că concentrația inițială a amoxicilinei influențează viteza de oxidare, iar dependența vitezei de oxidare de concentrația amoxicilinei în coordonatele lnW = f (lnC) reprezintă o linie dreapta, ceea ce indică ca reacția de oxidare este de ordinul 1.
3. S-a constatat că odată cu mărirea concentratei peroxidului de hidrogen se mărește viteza și eficiența de oxidare și se micșorează timpul de reacție de 2-3 ori.
4. S-a determinat că sistemele model simple ce conțin AMX, au o eficiență de degradare/mineralizare mai mare la oxidarea cu reagentul Fenton și iradiere cu raze UV-A.
5. S-a stabilit că pentru a oxida o soluție ce conține 50 mg/L de cefalexină sunt necesare 3,4 mg/L peroxid de hidrogen și 5,6 mg/L ioni Fe^{2+} în mediul acid (pH = 2,5). Iradierea cu raze UV-C contribuie la producerea suplimentară de radicali hidroxil. În aceste condiții, performanța de degradare este de aproximativ 88% și scade pe măsură ce concentrația de H_2O_2 o depășește pe cea optimă.
6. Rezultatele experimentale au arătat că performanța de degradare a CLX scade odată cu creșterea concentrației de CLX de la 50 la 200 mg/L. În condiții optime, eficiența eliminării după CCO a fost de 83 % și performanța de 88%. Prin urmare, procesul de îndepărtare a CLX ar putea fi descris printr-o reacție pseudocinetică de ordinul 1. Având în vedere rezultatele menționate mai sus, sistemul Fenton/UV poate fi considerat drept o metodă importantă pentru îndepărtarea CLX din apele uzate.
7. Degradarea diclofenacului din soluțiile apoase prin aplicarea AOPs a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic și fotocatalitic de egradare/mineralizare, fiind monitorizată concentrația DFC și valorile CCO în funcție de diferiți arametri fizico-chimici. Rezultatele obținute relevă că oxidarea catalitică depinde esențial de parametrii fizico-chimici ai mediul de desfășurare a reacției catalitice (pH = 2,5). La fel, s-au stabilit concentrațiile optime de reactanți: astfel, pentru a oxida o soluție de 50 mg/L de DFC este necesară o concentrație de 3,4 mg/L peroxid de hidrogen și 5,6

mg/L ioni Fe^{2+}. Prin urmare raportul optim (molar) dintre reactanți și substrat este de 1:10:15, iar oxidarea se realizează cu o viteză de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$.

8. Rezultatele experimentale au indicat că cinetica de conversie a diclofenacului se mărește pe măsură ce crește concentrația DFC în sistem de la 25 mg/L până la 100 mg/L. În condiții optime, eficiența eliminării după CCO este de 80,4% și performanța de degradare de 81,6%. Prin urmare, procesul de îndepărtare a DFC ar putea fi descris ca reacție pseudo cinetică de ordinul întâi în primele 600 s de reacție. Având în vedere rezultatele menționate mai sus, procedeul Fenton poate fi utilizat la depoluarea apelor uzate cu conținut de diclofenac sodic.
9. La oxidarea Fenton a mixtului de medicamente (amoxicilină, cefalexină și doclofenac sodic) 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 concentrațiilor molare dintre reactanți $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$.
10. Prezența substanțelor surfactante (surfactant anionic și cationic) în soluțiile ce conțin mix de medicamente, duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare de la 74 până la 84% în prezența sodiului docecilbenzosulfonat care conține inele benzenice și de la 84 până la 88% în prezența și a bromurei de cetrimoniu din a cărei structură lipsește inelul benzenic. Inelele benzenice sunt destul de stabile și se supun oxidării si mineralizării mai lent, chiar și în prezența radicalilor OH.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. MOCANU, L.; DUCA, Gh.: GONŢA, M.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a contaminanților emergenți farmaceutici (amoxicilina) în soluție apoasă. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei,* Cahul, 2020, 7(1), 325-331. ISBN 978-9975-88-040-4.
2. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a amoxicilinei în soluții apoase. *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii*), 2020, 1(131), 38-47. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X
3. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V. Catalytic and photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solution by Fenton reagent and titanium dioxide. In: *3rd International European Conference on Interdisciplinary Scientific*

Researches, Comrat State University, Moldova, 2021, 289.

4. GONŢA, M.; MOCANU, L.; MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea antibioticelor în soluții apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată. *Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii)*, 2022, 1(151), 70-78. ISSN 1814-3237. DOI: 10.5281/zenodo.6695787
5. 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, 315-340. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch014
6. MOCANU, L.; GONŢA, M.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Catalytic oxidation of amoxicillin and cephalexin in aqueous Solution using fenton process – a comparative study. In: *6th International Youth Congress "Sustainable development: Environmental protection. Energy saving. Sustainable environmental management*, Lvov, 2021, 126. ISBN 978-617-655-206-2.
7. MOCANU, L.; GONŢA, M.; PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Stabilirea parametrilor fizico-chimici de oxidare fotochimică a cefalexinei cu reagentul Fenton. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educației*, Cahul, 2021, 8(1), 310-318. ISSN 2587-3563.
8. MOCANU, L.; GONŢA, M.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Oxidarea cefalexinei prin fotoliză directă și indusă. În: *Conferință ştiinţifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare şi Inovare" Stiințe ale naturii și exacte, dedicată aniversării a 75-a a Universității de Stat din Moldova,* 10-11 noiembrie 2021, 155-158. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.
9. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V.; DUCA, Gh.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic Fenton. *Revista de Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos*". 2021, 2(61), 53-60. ISSN 1857-0461, DOI: 10.52673/18570461.21.2-61.03
10. MOCANU, L.; GONTA, M.; PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Removal cephalexin from aqueous solution by photodegradation. In: *Abstract Book. The 7th International Conference Ecological and Environmental Chemistry-202*2, 2022, 1, 94-95. DOI: 10.19261/eec.2022.v1. ISBN 978-9975-159-07-4.
11. GONTA, M.; MOCANU, L.; DUCA, Gh. Redox technologies in wastewater treatment for removal of pharmaceutical (cephalexin) contaminants. In: *Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes*, IGI Global, USA, 2023, Chapter 18, 400-416.
12. MOCANU, L.; GONTA, M.; POPAZ, I. Degradarea diclofenacului de sodiu din soluții apoase prin utilizarea proceselor de oxidare avansată. În: *Conferința ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare Prin Cercetare și Inovare*",

dedicată zilei internaționale a științei pentru pace și dezvoltare, Științe ale naturii și exacte, 2022, 197-200. ISBN 978-9975-62-469-5.

13. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea diclofenacului sodic din soluții apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată. *Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii*), 2022, 6(156), 172-181. DOI: 10.5281/zenodo.7445826

14. GONŢA, M.; MOCANU, L.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Procese de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări. Academicanul Gheoghe Duca, 70 ani de la naștere*. 2022, 176-199. ISBN 978-9975-15905-0.

15. POPAZ, I.; GONTA, M. Кинетические закономерности деградации диклофенака с использованием процессов каталитического и фотокаталитического окисления. In: *Sesiunea naţională cu participare internaţională de comunicări ştiinţifice studenţeşti, Ediţia a 27-a*, 15 februarie-15 martie 2023: Rezumatele comunicărilor, Editura USM, 2023, 1, 69-70. ISBN 978-9975-62-547-0.

16. MOCANU, L.; GONTA, M.; MATVEEVICI, V.; POPAZ, I. Fenton oxidation of sodium diclofenac. In: *Abstract Book National Conference with international participation „Natural sciences in the dialogue of generations", September 14-15, 2023, Chisinau, Republic of Moldov*a, 2023, 171. ISBN 978-9975-3430-9-1.

17. MOCANU, L.; GONTA, M.; MATVEEVICI, V. Removal diclofenac sodium from aqueous solution by advanced oxidation process. In: *International Symposium "The Environment and The Industry", SIMI 2023, Book of Abstracts, section* Sustainable Environmental Technologies, 2023, 25-26. DOI: 10.21698/simi.2023.ab06 .

18. PORUBIN–SCHIMBATOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Procesele avansate de oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului cationic cetil-trimetil-amoniu bromide. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei,* Cahul, 2020, 7(1), 332-337. ISBN 978-9975-88-040-4.

19. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Foto-oxidarea catalitică a surfactantului cationic CTAB. În: *Conferință științifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare şi Inovare" Științe ale naturii și exacte, Chișinău,* 2020, 246-220. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.

20. PORUBIN–SCHIMBATOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Procesele avansate de foto-oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de natriu. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei*, Cahul, 2021, 8(1), 319-326. ISSN 2587-3563.

21. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Comparative oxidation of surfactants Cetyltrimethylammonium bromide and sodium 2-ethyl-hexyl Sulfate in aqueous solutions by using AOPs. In: 6th International Youth Congress "Sustainable

development: Environmental protection. Energy saving. Sustainable environmental management, Lvov, Ukraine, 2021, 127. ISBN 978-617-655-206-2. https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2021/jan/23053/youthcongressproceedings2021.pdf

22. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Oxidarea catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. În: *Conferință științifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare" Științe ale naturii și exacte, dedicată aniversării a 75-a a Universității de Stat din Moldova*, Chișinău, 2021, 136-139. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.

23. PORUBIN–SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Științele vieții*, 2021, 1(343), 166-173. ISSN 1857-064X.

24. 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, 64-86. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch003.

25. GONTA, M.; MOCANU, L.; LEONTIEV, E. Oxidarea/mineralizarea surfactantului anionic dodecilbenzsulfonatului de sodiu cu reagentul Fenton. În: *Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare Prin Cercetare și Inovare*", dedicată zilei internaționale a științei pentru pace și dezvoltare, Științe ale naturii și exacte, 2022, 158-162. ISBN 978-9975-62-469-5.

26. GONTA, M.; LEONTIEV, E.; MOCANU, L. Oxidation/mineralization of anionic sodium dodecyl benzenesulfonate surfactant by Fenton reagent. In: B*ook of abstract. Scientific seminar Ecological Chemistry Ensures a Healthy Environment,* Chisinau, 2022, 12. DOI: 10.19261/enece.2022.ab03.

CZU: 544.43:665.33
https://doi.org/10.59295/PRTEP/2023_22

22. CINETICA OXIDĂRII FORŢATE A ULEIURILOR DE FLOAREA SOARELUI, SEMINŢE DE STRUGURI, NUC, PORUMB SUB ACŢIUNEA DIFERITOR FACTORI

Rodica STURZA, Raisa DRUŢĂ, Ecaterina COVACI, Iurie SUBOTIN
Universitatea Tehnică a Moldovei

Rezumat. În prezentul studiu s-a analizat influenţa factorului termic şi acţiunea unor antioxidanți în calitate de inhibitori ai oxidării uleiului din semințe de struguri, nuci și germeni de porumb. Oxidarea a fost studiată în regim forțat timp de 700 h, prin adăugare de peroxid de hidrogen și ioni de Cu^{2+}. Au fost stabilite condiţiile optime ale procesului de oxidare accelerată în sistemele analizate. Progresul oxidării lipidelor a fost evaluat prin măsurarea valorii peroxidului (PV) și a dienelor și trienelor conjugate (CD, CT). Au fost identificați o serie de produși secundari ai oxidării lipidelor: hexanal, octanal și hidroxi-nonadienal. A fost monitorizată intensitatea formării acestor compuși în timpul oxidării. De asemenea s-a studiat efectul stabilizator al extractelor lipofile din două tipuri de fructe de pădure, cătină și măceșe, asupra uleiului de floarea soarelui. Această cercetare a inclus analiza produselor și mecanismelor de oxidare a uleiului de floarea-soarelui, inclusiv determinarea modificărilor chimice care apar în procesul de oxidare a lipidelor prin LC-MS/MS folosind ionizarea electrospray în mod negativ și pozitiv.

Cuvintele cheie: oxidarea lipidelor, tratament termooxidativ, produşi secundari, antioxidanţi

FORCED OXIDATION KINETICS OF SUNFLOWER, GRAPE SEED, WALNUT, CORN OILS UNDER THE ACTION OF DIFFERENT FACTORS

***Summary**. In the present study, the influence of the thermal factor and the action of some antioxidants as inhibitors of oil oxidation from grape seeds, nuts and corn germs were analyzed. The oxidation was studied in forced mode for 700 h, by adding hydrogen peroxide and Cu^{2+} ions. The optimal conditions of the accelerated oxidation process in the analyzed systems were established. The progress of lipid oxidation was assessed by measuring peroxide value (PV) and conjugated dienes and trienes (CD, CT). A number of secondary products of lipid oxidation have been identified: hexanal, octanal and hydroxy-nonadienal. The intensity of the formation of these compounds during oxidation was monitored. The stabilizing effect of lipophilic extracts from two types of berries, sea buckthorn and rose hip, on sunflower oil was also studied. This research included the analysis of sunflower oil oxidation products and mechanisms, including the determination of chemical changes occurring in the lipid oxidation process by LC-MS/MS using electrospray ionization in negative and positive mode.*

***Keywords**: lipid oxidation, thermooxidative treatment, secondary products, antioxidants*

1. INTRODUCERE

Oxidarea lipidelor este una dintre cauzele majore ale scăderii valorii nutriționale a alimentelor, limitând durata lor de valabilitate. Acest fenomen duce la modificarea calității nutriționale și organoleptice ale uleiurilor. Consumul de metaboliți ai degradării oxidative a lipidelor este cauza stresului oxidativ al corpului uman și, respectiv, provoacă condiții morbide multiple pentru sănătatea umană [1].

Stabilitatea oxidativă a uleiurilor este rezistența la oxidare în timpul procesării și depozitării [2, 3]. Rezistența la oxidare poate fi exprimată ca perioada de timp necesară pentru a atinge punctul critic de oxidare, indiferent dacă este vorba de o schimbare senzorială sau de o accelerare bruscă a procesului oxidativ [4]. Stabilitatea oxidativă este un indicator important pentru a determina calitatea uleiului și durata de valabilitate deoarece compușii cu masă moleculară scăzută sunt produși în timpul oxidării.

Ratele de formare a radicalilor lipidic peroxidic și a hidroperoxidului depind doar de disponibilitatea oxigenului și temperatură [5]. La interacţiunea radicalilor se obţin specii non-radicale și reacția se stopează. Produsele primare de oxidare, hidroperoxizii lipidici, sunt relativ stabile la temperatura camerei și în absența metalelor. Cu toate acestea, în prezența metalelor sau la temperaturi ridicate, acestea sunt ușor descompuse în radicali alcoxi și apoi formează aldehide, cetone, acizi, esteri, alcooli și hidrocarburi cu lanț scurt [6].

În alimente oxidarea lipidelor reprezintă un proces, format dintr-un şir de etape, fiind influenţat de structura chimică a acizilor graşi nesaturaţi, starea fizică a lor (lichidă sau solidă), prezenţa sub o formă sau alta a unor prooxidanţi anorganici (ionii ai unor metale: Fe^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}) sau organici (hemoglobina, mioglobina), pre-existenţa unor radicali liberi, existenţa lipazelor, cantitatea şi calitatea substanţelor cu rol antioxidant din aliment, modul de procesare a alimentului, modul de ambalare şi condiţiile de depozitare a alimentului [7].

Stoparea sau inhibarea procesului de autooxidare a lipidelor are o importanţă practică pentru diferite aplicaţii industriale, în special pentru industria alimentară. Una din cele mai raţionale metode de inhibiţie a autooxidării lipidelor este folosirea unor antioxidanţi naturali accesibili, relativ ieftini, care nu afectează sănătatea potenţialilor consumatori.

În scopul studierii şi selectării unor antioxidanţi potenţial utili pentru inhibiţia procesului oxidativ a fost necesar de a studia şi de a înţelege mecanismul şi cinetica procesului de autooxidare a lipidelor, înfluienţa diferitor factori asupra cineticii procesului, atât în lipsa cât şi în prezenţa unor antioxidanţi.

Aferent prezentei lucrări, mecanismul procesului de oxidare a lipidelor a fost subiect al unor studii anterioare în cadrul Universității Tehnice din Moldova cât şi în alte laboratoare dotate în acest scop [1,7-12].

Schematic, procesul de oxidare presupune trei etape: inițierea, propagarea şi finalizarea oxidării [13].

Inițierea oxidării lipidelor. Oxidarea grăsimilor începe cu apariția radicalilor liberi, consecință a pierderii atomilor de hidrogen din structura acizilor graşi. De regulă, este eliminat atomul de hidrogen de la nivelul unui atom de carbon care participă la o legătură dublă, ceea ce explică sensibilitatea mai mare la oxidare a acizilor graşi nesaturați. Radicalii liberi, datorită faptului că au cel puțin un electron necuplat, se caracterizează print-o reactivitate ridicată. Radicalii liberi apar sub influența unor inițiatori ai oxidării (prooxidanţi) sau în prezența oxigenului activat [14].

Activarea oxigenului se poate realiza prin:

- trecerea oxigenului de la starea triplet la starea singlet;
- formarea de hidroxi-peroxizi, anioni superoxid sau hidroxi-radicali;
- formarea complecşilor feril oxigen-fier.

În plus, oxidarea acizilor graşi poate surveni sub acțiunea unor sisteme enzimatice (peroxidaze, lipo-oxigenaze, etc.) ce pot activa oxigenul.

$$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot \quad (1)$$

Propagarea. Odată formați, radicalii liberi de tip alchil produşi la etapa de inițiere, interacționează rapid cu oxigenul molecular, formând peroxi-radicali. Fiind instabili, aceştia captează rapid atomii de hidrogen de la acizii graşi nesaturați din vecinătate, formând hidroperoxizi şi noi radicali alchil liberi. Reacția se repetă multiplu.

$$R\cdot + {}^3O_2 \rightarrow ROO\cdot \quad (2)$$

$$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot \quad (3)$$

Finalizarea oxidării. Întreruperea reacțiilor de degradare în lanț a acizilor graşi se realizează prin inactivarea radicalilor liberi. Radicalii liberi pot interacţiona între ei, se dezactivează cu formarea de compuşi polimerici stabili:

$$ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR \quad (4)$$

$$R\cdot + R\cdot \rightarrow RR \quad (5)$$

(R: lipid alchil)

Hidroxiperoxizii formați în faza de propagare reprezintă produşii primari ai oxidării grăsimilor. Aceştia sunt instabili şi se descompun rapid formând produşii secundari ai oxidării, care sunt reprezentați, în majoritatea cazurilor, prin compuşii carbonilici (aldehide şi cetone) [14].

Peroxizii nu influențează substanțial proprietățile organoleptice ale grăsimilor, responsabili de modificările de aromă caracteristice grăsimilor râncede fiind compușii carbonilici.

Pentru modelarea cineticii oxidării lipidelor a fost utilizat un prooxidant (peroxidul de hidrogen) şi un catalizator (Cu^{2+}), care iniţiază procedura de formare a oxigenului singlet [15].

$$Cu^{2+} + RH \rightarrow Cu^{+} + R^{-} + H^{+} \quad (6)$$

$$Cu^{+} + {}^{3}O_2 \rightarrow Cu^{2+} + O_2^{-} \cdot \quad (7)$$

$$O_2^{-} + O_2^{-} \cdot + 2H^{+} \rightarrow {}^{1}O_2 + H_2O_2 \quad (8)$$

$$H_2O_2 + O_2^{-} \xrightarrow{\text{cataliza metalelor}} HO \cdot + OH^{-} + {}^{1}O_2 \quad (9)$$

$$Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + OH^{-} + HO \cdot \quad (10)$$

De asemenea, metalele accelerează autooxidarea uleiului prin descompunerea hidroperoxizilor [16]:

$$ROOH + Cu^{+} \rightarrow RO \cdot + Cu^{2+} + OH^{-} \quad (11)$$

$$ROOH + Cu^{2+} \rightarrow ROO \cdot + Cu^{+} + H^{+} \quad (12)$$

În calitate de substrat au fost utilizate uleiurile din seminţe de struguri, din nucă şi din germeni de porumb. S-a realizat un studiu privind procesul de oxidare forțată a uleiurilor din semințe de struguri, miez de nucă și germeni de porumb în prezența peroxidului de hidrogen și a ionilor Cu (II). S-a cercetat acțiunea unor antioxidanți asupra procesului de oxidare asupra uleiurilor cercetate.

2. REZULTATE ŞI DISCUŢII

2.1. Oxidarea uleiului la acţiunea factorului termic

Unul dintre obiectivele acestui studiu a fost studierea oxidării forțate a uleiului de floarea soarelui. Cu acest scop s-a analizat stabilitatea termică la 90°C pentru o serie de probe de ulei timp de 50 de ore și s-au determinat următorii parametri: indicele de peroxid: indicele de aciditate, aciditatea uleiului, indicele de iod, indicele de saponificare, indicele de refracție, densitatea și umiditatea (tab. 1).

Conform valorilor din tabelul 1, indicele de peroxid a crescut esenţial (de 27 de ori), fapt ce indică o oxidare forțată drastică a probelor de floarea soarelui studiate. În cazul tratamentelor termice oxigenul este principalul agent oxidant, indiferent de modul de inițiere a proceselor de oxidare. În stare normală, oxigenul este sub formă de triplet ca $^{3}O_2$, unde ultimii doi electroni sunt pe orbitalii π*2p (yz) și au spini paraleli (S cu valoarea 1 a momentului total de spin). Astfel, molecula de oxigen în starea fundamentală poate interacționa cu ușurință cu specii care posedă electroni necuplați (radicali). Dar energia de

activare a reacțiilor dintre oxigenul molecular și moleculele cu electroni cuplati este foarte mare: între 146 și 273 kJ·mol^{-1} [17]. Deci, fixarea directă a oxigenului triplet de către lanțurile de acizi grași este imposibilă. Printre alte configurații electronice ale oxigenului există două forme: 1Δ g și 1Σ g+ care corespund stărilor singlet $^1O_2$. Prima include cei doi electroni cu spin anti-paralel, localizați pe același orbital anti-aglomerare, iar a doua – pe ambii orbitali anti-aglomerare.

Tabelul 1

Valoarea indicilor fizico-chimici ai probelor de ulei studiate

Indicii fizico-chimici analizaţi	Ulei de floarea-soarelui	Ulei de floarea soarelui oxidat
Caracteristici organoleptice	Fluid, galben pai	Fluid, culoare închisă și miros rânced
Indicele de peroxid, *meq. O_2·kg $^{-1}$*	5.30 ± 0.70	144.5 ± 2.00
Indicele de aciditate, *mg KOH·g $^{-1}$*	0.18 ± 0.04	2.46 ± 0.10
Aciditatea, grade T	0.09 ± 0.02	1.25 ± 0.06
Indicele de iod, *g I_2· 100 g $^{-1}$*	1.23 ± 1.20	0.80 ± 1.40
Indicele de săpunificare, *mg KOH·g $^{-1}$*	192.60 ± 2.00	183.79 ± 1.30
Indicele de refracţie	1.463 ± 0.035	1.476 ± 0.025
Densitatea, 20 °C	0.912 ± 0.020	0.983 ± 0.020
Umiditatea, %	0.100 ± 0.02	2.00 ± 0.20

Prima formă este extrem de electrofilă și reacționează cu legătură dubla, iar a doua este instabilă și se transformă în prima care ulterior poate inița oxidarea



Fig. 1. *Mecanismul de adiţie a oxigenului singlet la legătura dublă [14]*

Compuşii intermediari instabili se transformă imediat în hidroperoxizi mai stabili. Adiţionarea oxigenului singlet la acidul linoleic decurge de 1000-1500 de ori mai rapid decât adiţionarea oxigenului triplet. Produsele primare au amestecuri de hidroperoxizi conjugați și neconjugați.

Un alt mecanism de inițiere a oxidării lipidelor implică descompunerea termică a hidroperoxizilor [18]. Această reacție endotermă este favorizată de temperaturile ridicate de procesare a alimentelor:

$$2\ ROOH \rightarrow RO + H_2O + ROO\bullet \quad (13)$$

Radicalii alchil produși în etapa de inițiere interacționează rapid cu oxigenul molecular, formând radicali peroxil •ROO. Acestea, fiind instabile, captează rapid atomii de hidrogen din acizii grași nesaturați din vecinătate, formând hidroperoxizi și generând noi radicali lipidici:

$$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet \quad (14)$$

$$ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet \quad (15)$$

În cazul acizilor polinesaturați, oxigenul este fixat la un capăt al dublei legături conjugate. Ruperea hidrogenului din carbonul 11 generează formarea unui radical pentadienil delocalizat în cazul acidului linoleic. Fixarea oxigenului la acest radical în pozițiile 9 sau 13 duce la formarea a doi radicali: 9 (Z), 11 (E) 13 peroxil – și 10 (E), 12 (Z) 9 peroxil-linoleic care conduc, după fixarea hidrogenului la formarea hidroperoxizilor respectivi. Ruperea legăturii C-O într-unul dintre hidroperoxizii intermediari (β – fragmentare) generează radicalul pentadienil inițial. Dacă această scindare este urmată de o rotație a legăturii dintre atomii de carbon 12 şi 13, atunci se formează un nou radical cu poziţionare geometrică trans preferenţială. Adăugarea de hidrogen la carbonul 9 va genera formarea hidroperoxidului linoleic 10 (E), 12 (E) 9 similar mecanismelor descrise în sursele bibliografice [19,20].

Finalizarea reacției are loc în momentul interacțiunii dintre două specii de radicali, cu formarea de compuși stabili. Întrucât numărul speciilor prezente și al combinațiilor posibile este foarte mare, pot interveni diverse mecanisme:

$$RO\bullet + R\bullet \rightarrow ROR \quad (16)$$

$$2\ R\bullet \rightarrow RR \quad (17)$$

Astfel, se formează compuși cu greutate moleculară mai mare (dimeri și oligomeri), în care legăturile se formează pe bază de grupări eterice sau peroxid. Ele pot avea un impact semnificativ asupra metabolismului uman. Reacțiile de polimerizare sunt favorizate în special de temperaturile ridicate (la uleiurile de prăjit, de exemplu).

Rezultatele obținute în studiu au arătat un impact esenţial al oxidării lipidelor asupra indicatorilor fizico-chimici ai uleiului (tab. 1). Indicele de aciditate al uleiului proaspăt de floarea soarelui a crescut de 13,7 ori, cu o valoare de 2,46 mg $KOH \cdot g^{-1}$ ulei pentru probele termooxidate comparativ cu valoarea inițială de 0,180 mg $KOH \cdot g^{-1}$ ulei. Acidificarea probelor de ulei s-a datorat reacției de hidroliză a gliceridelor, acest proces fiind favorizat de apa conținută în ulei chiar și sub formă de urme. Intensitatea reacției de hidroliză

depinde de diverși factori, inclusiv de temperatura aplicată uleiului, precum și de conținutul de apă al acestuia. Acești doi factori contribuie la hidroliza trigliceridelor pentru a produce mono- și digliceride (acizi grași liberi și eventual glicerină). Acizii grași liberi se acumulează în ulei, crescându-i astfel aciditatea de peste 10 ori.

Tratamentul termooxidativ duce la reducerea gradului total de nesaturare a uleiului de floarea soarelui. Această modificare a fost evaluată prin măsurarea indicelui de iod. Acest indice permite măsurarea gradului de nesaturare generală a uleiului. Rezultatele noastre arată o scădere semnificativă a valorii acestui indice după termooxidarea probelor de ulei de floarea soarelui. Indicele de iod măsurat în uleiul proaspăt de floarea-soarelui este estimat la 1,23 mg $I_2 \cdot g^{-1}$, în timp ce în uleiul de floarea soarelui termooxidat este de doar 0,80 mg $I_2 \cdot g^{-1}$, fapt care poate fi explicat prin oxidarea legăturilor duble și/sau implicarea lor în procese active de polimerizare.

Creșterea umidității uleiului de floarea soarelui termooxidat în timpul studiului, poate fi explicată prin formarea apei și a unor produse volatile în timpul reacțiilor de oxidare. De fapt, apa și CO_2 sunt unii dintre produșii finali ai descompunerii hidroperoxizilor de acizi grași nesaturați. Umiditatea uleiului crește și datorită alimentării cu vapori de apă din aerul furnizat prin sistem.

Termooxidarea uleiului proaspăt de floarea soarelui a determinat o scădere a valorii indicelui de saponificare. În uleiul termooxidat s-a înregistrat o valoare de 183,79 mg $KOH \cdot g^{-1}$ de ulei. Indicele de saponificare oferă informații despre greutatea moleculară medie a acizilor grași care fac parte din gliceridele uleiului. Scăderea indicelui de saponificare în uleiul de floarea soarelui termooxidat indică un grad mai mare de polimerizare a acidului. Creșterea densității uleiului se explică și prin polimerizarea termo-oxidativă. Formarea polimerilor poate determina creșterea vâscozității concomitent cu creșterea lungimii lanțului și scăderea odată cu creșterea gradului de nesaturare a uleiului [21].

În timpul oxidării alchenelor se pot forma epoxizi prin adăugarea de hidroperoxizi la dublele legături, ceea ce contribuie la creșterea gradului de saturație și viscozitate a probelor conform mecanismelor descrise schematic mai jos:

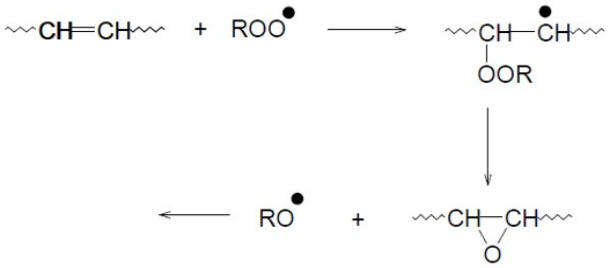


Fig. 2. *Formarea epoxicilor prin adăugarea de hidroperoxizi la legăturile duble*

Formarea epoxizilor în timpul termooxidării poate avea loc și în alte moduri descrise în figura 3. Aceste reacții chimice justifică, de asemenea, saturația lanțurilor de acizi grași și vâscozitatea uleiului în timpul termooxidării.

Analizând rezultatele, s-a constatat o creștere bruscă a valorii indicelui de peroxid concomitent cu scăderea indicelui de iod, ceea ce demonstrează existența unui proces oxidativ intens.

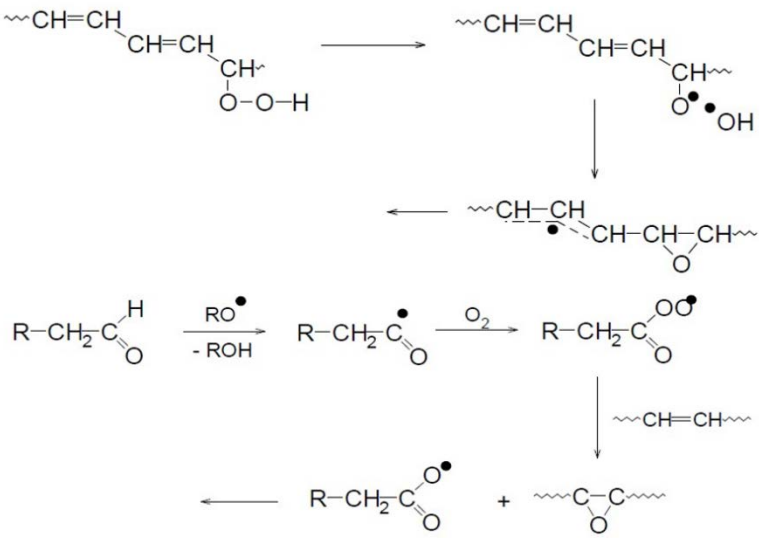


Fig. 3. *Căi posibile de formare a epoxicilor în timpul termooxidării*

Oxigenul prezent in uleiul proaspat de floarea soarelui si cel introdus experimental de aerul alimentat activeaza o serie de reactii, care genereaza radicali liberi si hidroperoxizi.

Indicele de peroxid este un indicator al prezenței hidroperoxizilor și hidroxiperoxizilor în ulei, numiți produși de degradare primară. Valoarea acestuia indică gradul de prospețime al unui ulei.

Indicele de peroxid variază între 5 și 20 pentru uleiurile native zdrobite și între 0 și 1 pentru uleiurile rafinate. Uleiul proaspăt de floarea soarelui folosit în studiu a avut un indice de peroxid de 5,30 meq.O_2·kg^{-1}, în timp ce în uleiul termooxidat acest indice crește și atinge nivelul de 144,5 meq.O_2·kg^{-1}. Această valoare indică o alterare profundă (râncezire) a uleiului încălzit. Atribuim această creștere esenţială a indicelui de peroxid efectelor combinate ale temperaturii ridicate și contactului cu aerul în timpul încălzirii prelungite a uleiului, ce induce formarea peroxizilor. Studiile similare asupra lipidelor termooxidate sugerează o creștere a temperaturii de oxidare duce la descompunerea hidroperoxizilor și deci la o scădere a indicelui de peroxid cu formarea de subproduși de oxidare precum aldehidele. Autorii [22] sugerează că energia de activare a reacției de descompunere a produselor de oxidare primară este semnificativ mai mare decât cea a formării lor. În

concluzie, având în vedere instabilitatea peroxizilor, sugerăm că indicele de peroxid nu poate servi ca un singur parametru al gradului de degradare oxidativă a uleiurilor. Prin urmare, sunt necesare alte analize complementare, precum spectrometria IR, care permite caracterizarea produșilor de descompunere termică a lipidelor. Pentru a evidenția impactul tratamentelor termice a fost efectuată analiza spectroscopiei IR a probelor de ulei proaspăt și ulei termooxidat (fig. 4 (a) și (b)).

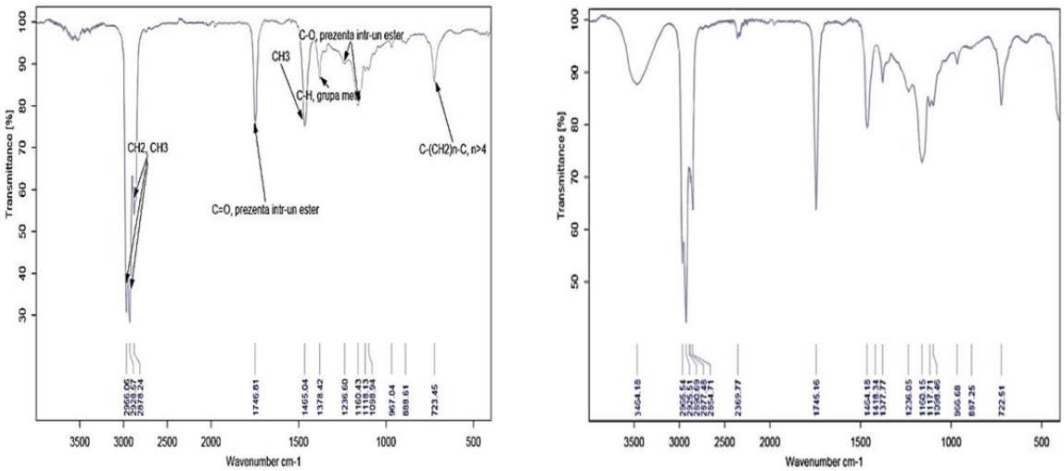


***Fig.4**. Spectrele IR ale probelor de ulei proaspăt (a) și termooxidat* (b)

Prospețimea uleiului de floarea soarelui utilizat în studiul nostru a fost confirmată de intensitățile joase ale benzilor de 3500 cm^{-1} și absența benzilor intense de absorbție în zona frecvențelor joase alocate (< 600 cm^{-1}), respectiv, ale primarului și respectiv. produse de oxidare secundară. Acest rezultat confirmă valoarea scăzută a hidroperoxizilor din uleiul proaspăt. Auto-oxidarea sau râncezirea oxidativă este principala cauză a pierderii calității uleiurilor native și rafinate în timpul depozitării [23].

Tratamentul termo-oxidativ aplicat uleiului a determinat apariția vibrațiilor moleculare și rotaționale în structura inițială a trigliceridelor și acizilor grași, ceea ce explică modificarea intensității sau apariția unor noi benzi de absorbție în regiunea de joasă frecvență (la valori mai mici decât 500 cm^{-1}) de spectru infraroșu al uleiului termooxidat de floarea soarelui [24]. În spectrul IR (fig. 4) al uleiului oxidat se constată o creștere marcată a intensității benzii largi de absorbție în intervalul 3600 ÷ 3200 cm^{-1} și maxim la 3465 cm^{-1}. Apariția sa se datorează vibrației de alungire a grupărilor OH din hidroperoxizi, apă sau trigliceride care conțin grupări hidroxil. Deoarece în condițiile oxidării termice accelerate procesul hidrolitic este favorizat, absorbția crescută la aceste lungimi de undă poate fi atribuită și acumulării de acizi grași liberi. Din analiza comparativă a spectrelor IR se poate observa că intensitățile vârfurilor la 2928 cm^{-1} și 2878 cm^{-1} din spectrul uleiului oxidat au scăzut, odată cu scurtarea lanțurilor hidrocarburice ale acizilor grași și scăderea totalului. numărul de duble legături trigliceride. Acest rezultat este confirmat de scăderea indicelui de iod și

susținut de creșterea absorbanței la 1745 cm^{-1}, atribuită creșterii concentrației de aldehide, care sunt compuși de oxidare secundară responsabili de efectul de râncezire.

Ținând cont de creșterea vâscozității uleiului de floarea soarelui termooxidat, se poate afirma că condițiile de termooxidare stabilite în studiul nostru au favorizat acumularea de produse cu greutate moleculară mare. Benzile de absorbție la 1464 cm^{-1} și 1377 cm^{-1} în spectrul IR al uleiului termooxidat sunt mai largi și au intensități puțin mai mari decât cele înregistrate la 1465 cm^{-1} și 1378 cm^{-1} în spectrul IR al uleiului proaspăt de floarea soarelui. Pe lângă aceste benzi, termooxidarea a indus apariția de noi benzi la 2369 cm^{-1} și 2335 cm^{-1} și corespunzătoare vibrației grupărilor – CH_2 și vibrației de alungire asimetrică a grupurilor de atomi – CH din triacilgliceride.

Formarea în timpul termo-oxidării a izomerilor trans ai acizilor polinesaturați a condus la apariția unei benzi de deformare a vibrației bandă =CH la 966 cm^{-1} în spectrul uleiului termooxidat, paralel cu o ușoară reducere a intensității a vibrației de deformare a benzii, grupa =CH la 1098 cm^{-1} din izomerul -cis. Acesta este un parametru care afectează calitatea uleiului. Ar fi necesar să se evalueze modalitatea practică de declanșare a hidrolizei trigliceridelor oxidate în mediul fiziologic [25].

2.2. Dinamica formării compuşilor carbonilici alifatici la oxidarea uleirilor

Majoritatea produșilor de descompunere a hidroperoxizilor au fost responsabili pentru aroma râncedă a uleiului comestibil oxidat. Compușii carbonilici alifatici au avut o influență mai mare asupra aromei uleiului oxidat datorită valorilor scăzute ale acestora. Au fost cuantificați următorii produși ai oxidării lipidelor din uleiurile vegetale: hexanal, octanal și hidroxi-nonadienal (tab. 2).

Tabelul 2

Caracteristicile produselor secundare ale oxidării lipidelor uleiurilor vegetale [26]

Aldehida	Masa molară, g/mol	Formula chimică	Calea de formare	RT
Hexanal	100	$C_6H_{12}O$	Trunchiere	2.89
Octenal	128	$C_8H_{16}O$	Trunchiere	4.65
Hidroxi-nonadienal (HNE)	154	$C_9H_{14}O_2$	Trunchiere, OH aduţionare	3.13

Oxidarea lipidelor, în special a uleiurilor ce conţin acizi graşi nesaturați, duce la formarea unei game largi de compuși aldehidici. Formarea acestor compuși a fost monitorizată în timpul procesului de oxidare forțată pentru o perioadă de 48 de ore (fig. 5). Analizând dinamica formării hexanalului în timpul oxidării uleiurilor, am observat că conţinutul de hexanal format în urma oxidării lipidelor din uleiul de struguri crește nesemnificativ în

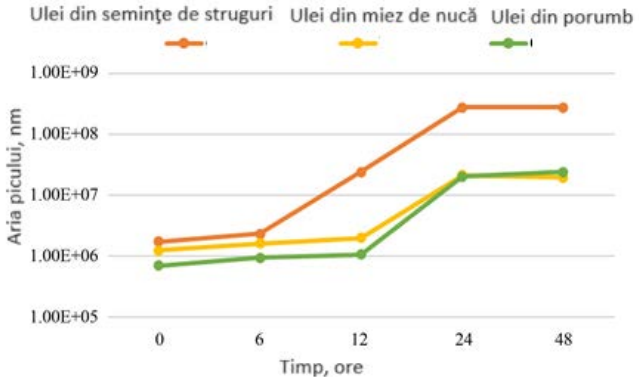
primele 6 ore, urmată de o creștere bruscă în următoarele 18 ore, finalizând cu o valoare constantă în ultimele 24 de ore.

Este necesar de menţionat că timp ce uleiurile de nucă și de porumb generează cantităţi identice de hexanal, în cazul uleiului de semințe de struguri valorile sunt mult mai mari, mai ales după 6 ore (figura 5 (a)).

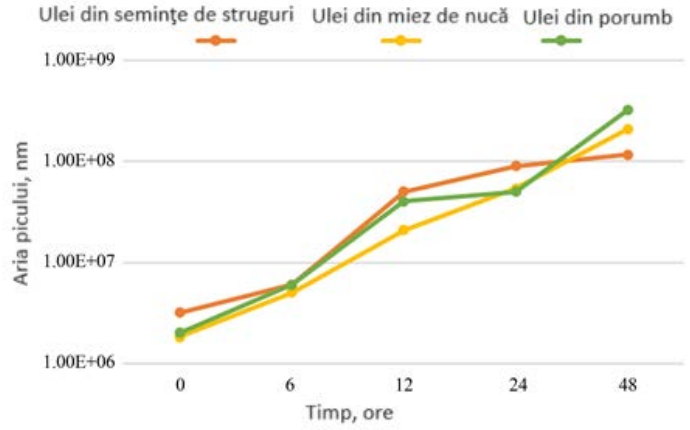
La etapa inițială, conținutul de octenal este puțin mai mare în uleiul din semințe de struguri în comparație cu celelalte mostre. După 24 de ore de oxidare, s-a depistat o creștere semnificativă a cantității de octenal în toate cele trei probe de ulei. Ulterior în ultimele 24 de ore pentru uleiul de struguri procesul de oxidare decurge relativ mai lent (figura 5 (b)).

Hidroxi-nonadienalul (HNE) este un compus mutagen și citotoxic și se formează în urma oxidării acidului linoleic. Creșterea conținutului de HNE în cazul lipidelor din uleiul din seminţe de struguri a prezentat o evoluție considerabilă în primele 12 ore de expunere. După 24 de ore de expunere, s-a depistat o scădere ușoară a conținutului de HNE, care poate fi explicată prin degradarea ulterioară a aldehidelor și formarea de noi compuși (fig. 5 (c)).

a)



b)



c)

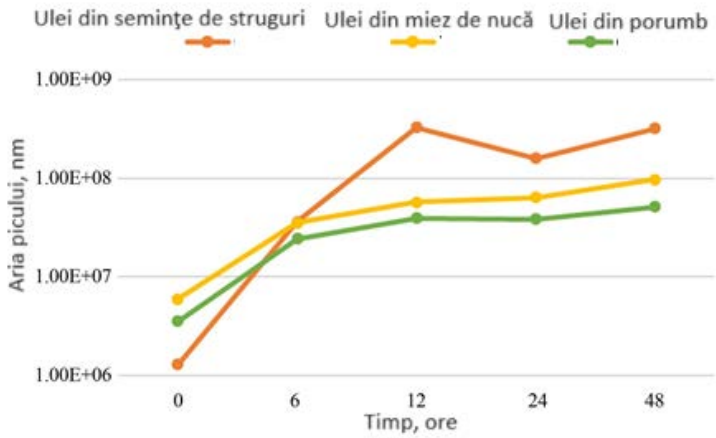


Fig.5. *Dinamica acumulării compușilor volatili în uleiurile din seminţe de struguri, germeni de porumb și nucă: (a) hexanal; (b) octenal; (c) hidroxi-nonadienal*

Procesul de oxidare a lipidelor din uleiul din seminţe de struguri a fost cercetat şi prin intermediul spectrelor UV (fig. 6).

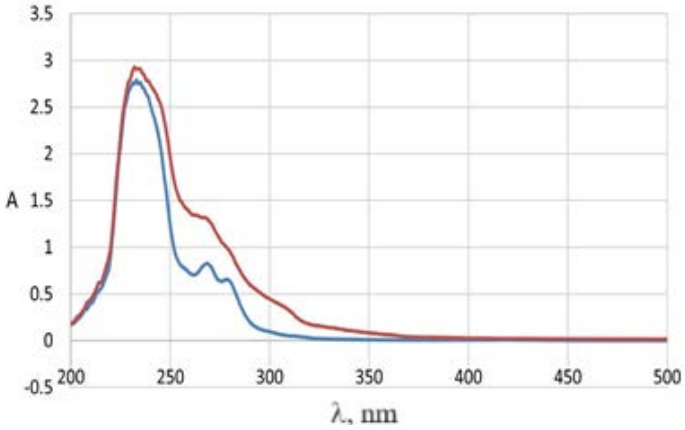


Fig. 6. *Spectrul UV al uleiului din seminţe de struguri oxidat/neoxidat (solvent - hexan)*

Creșterea valorilor absorbanței la lungimi de undă la 232/270 nm a demonstrat oxidarea accelerată a uleiului, care se exprimă prin acumularea cantității de diene (CD) și triene conjugate (CT) (tabelul 2). Astfel, în uleiul din seminţe de struguri conținutul de CD a crescut de 2,3 ori, iar pentru CT - 1,6 ori.

2.3. Oxidarea uleiurilor în prezența H_2O_2 şi ionilor de cupru Cu^{2+}

A fost analizată variația indicelui de peroxid (PV) pentru uleiurile neoxidate în funcție de timp (figura 6). S-a constatat că procesul de oxidare forțată a uleiurilor din semințe de

struguri, miez de nucă și germeni de porumb s-a finalizat în aproximativ 700 de ore. Pentru a stabili condițiile de oxidare rapidă a uleiurilor, a fost analizată influența concentrației de H_2O_2 și a ionilor de Cu^{2+} (concentrația selectată de H_2O_2 și Cu^{2+} a fost de 1 mmol/L.) (fig. 7).

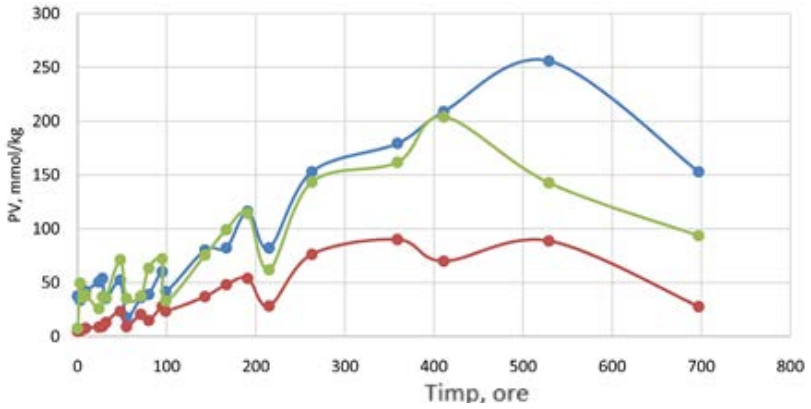


Fig. 7. *Variația PV în timpul experimentului: ulei din semințe de struguri + [H_2O_2] = 1 mmol/L, [Cu^{2+}] = 1 mmol/L; ulei din germeni de porumb + [H_2O_2] = 1 mmol/L, [Cu^{2+}] = 1 mmol/L; ulei de nucă + [H_2O_2] = 1 mmol/L, [Cu^{2+}] = 1 mmol/L*

Calea cea mai probabilă de descompunere a hidroperoxizilor constă în scindarea homolitică a legăturii oxigen-oxigen cu formarea radicalilor alcoxi și hidroxi. Radicalul alcoxi suferă apoi scindarea β -homolitică a legăturii carbon-carbon cu formarea oxo-compușilor și radicalilor alchil saturați sau nesaturați. Produșii de peroxidare a lipidelor au fost în fond aldehidele cu masă moleculară mică, cetonele, alcoolii și hidrocarburile cu lanț scurt.

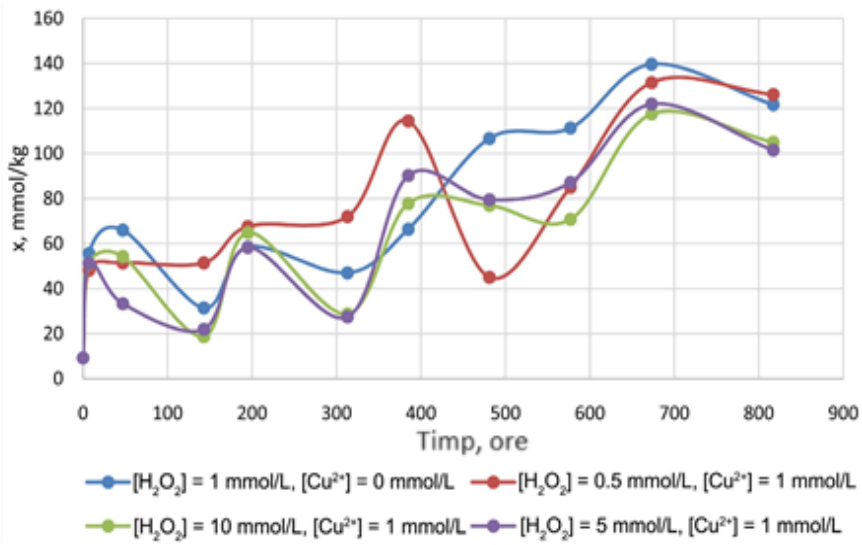


Fig. 8. *Oxidarea uleiului din semințe de struguri cu diferite concentratii de H_2O_2 in prezenta ionilor de cupru (Cu^{2+})*

2.4. Oxidarea uleiurilor în prezenţa antioxidanţilor

La studierea procesului de inhibare a oxidării uleiurilor s-a analizat acțiunea a-tocoferolului, n-octil galatului, 6-palmitatului de acid L-ascorbic și extractului de matcha (ceai verde). În urma analizei influenței antioxidanților asupra uleiurilor analizate, sa stabilit că cei mai eficienți inhibitori de oxidare sunt galatul de n-octil și 6-palmitatul de acid L-ascorbic. O acțiune mai puțin pronunțată a fost găsită în cazurile de a-tocoferol și extract de matcha (ceai verde) (fig. 9, 10).

Cantitatea maximală de monohidroperoxizi a fost determinată în primele 48 de ore de oxidare forțată. Ulterior, s-a înregistrat o scădere a PV (72 h), urmată de o evoluție mai lentă. Această modificare a procesului de oxidare corespunde inițierii procesului de scindare a monohidroperoxizilor, confirmată prin formarea de produși secundari de oxidare a lipidelor [26].

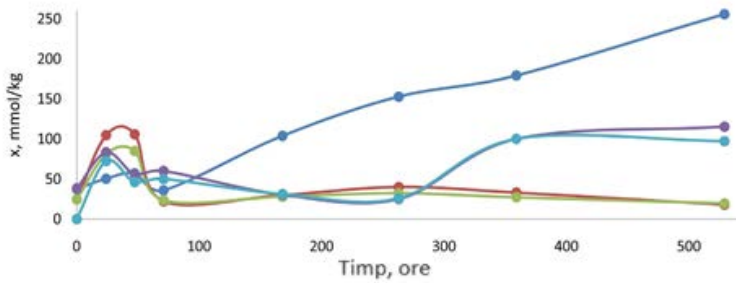


Fig. 9. *Oxidarea (PV) a uleiului de seminţe din seminţe de struguri în prezenta H_2O_2 si antioxidanti: 6-palmitat de acid L-ascorbic (0,1%); n-octil galat (0,1%); a -tocoferol (1%); extract de matcha (1%) (-•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/l; -•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/l + LAAP; -•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/l + Matcha; -•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/l + OcGA; -•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/l + a-tocoferol).*

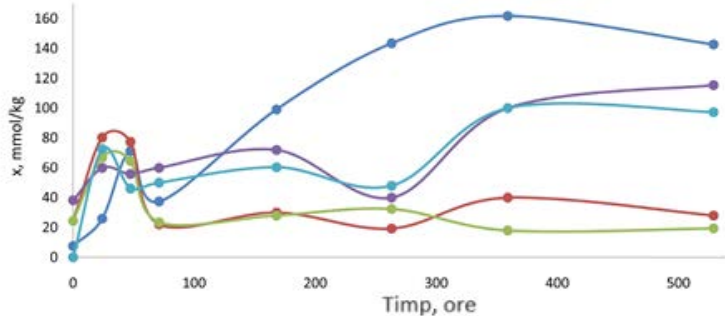


Fig. 10. *Oxidarea (PV) a uleiului din miez de nucă în prezența H_2O_2 și antioxidanților: 6-palmitat de acid L-ascorbic (0,1%); n-octil galat (0,1%); a -tocoferol (1%); extract de matcha (1%). (-•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/L; -•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/L + LAAP; -•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/L + Matcha; -•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/L + OcGA; -•- ulei + $[H_2O_2]$ = 1 mmol/L + a-tocoferol).*

S-a constatat că probele de ulei cu adaos de antioxidanți au prezentat valori PV considerabil mai mici comparativ cu proba de ulei oxidată, ceea ce s-a explicat prin micşorarea vitezei de formare a produselor de oxidare a lipidelor: peroxizi și hidroperoxizi.

2.5. Acţiunea stabilizatorie a compuşilor biologic activi extraşi din surse vegetale asupra oxidării uleiului de floarea soarelui

Sau analizat profilurile individuale ale carotenoidelor extrase din fructele de cătină și măcese şi acţiunii asupra procesului de oxidare. Au fost analizate concentrațiile de carotenoizi totali și individuali și activitatea antioxidantă a pulberii uscate de cătină (tab. 3).

Tabelul 3

Carotenoizii individuali și activitatea antioxidantă a fructelor de cătină

Indici	**Cantitatea**
Mutatoxantină, mg/100 g masa proaspătă (MP)	0.33 ± 0.06
Luteina, mg/100 g MP	0.38 ± 0.03
Zeaxantina, mg/100 g MP	2.54 ± 0.08
β-Criptoxantina, mg/100 g MP	0.25 ± 0.04
cis-β-Caroten, mg/100 g MP	0.14 ± 0.02
all-*trans*-β-Caroten, mg/100 g MP	0.45 ± 0.05
γ-Carotene, mg/100 g MP	0.12 ± 0.01
Licopene, mg/100 g MP	0.11 ± 0.01
DPPH activitatea antioxidantă, mmol trolox echivalenţi (TE)/100 g MP	144.2 ± 0.4

Rezultatele denotă că pulberea uscată de cătină conținea o concentrație mare de carotenoizi (66,93 mg/100 g MP). Pop și colab. [27] au determinat conținutul total de carotenoizi din extractele din șase soiuri de cătină congelată, constatând că acesta a variat între 53 și 97 mg/100 g MP. Mai mult, Criste et al. [28] au analizat conținutul total de carotenoizi în patru soiuri de cătină, demonstrând că valorile variază între 35,78 și 5,63 mg/100 g. S-a presupus că variațiile conținutului total de carotenoizi în cătină sunt dependente de compoziția sa genetică, originea, condițiile de creștere, stadiul de maturitate la recoltare, condițiile de depozitare și metodele cu care este analizat.

Identificarea și cuantificarea carotenoizilor din extractele saponificate din boabe de cătină au fost efectuate prin cromatografie lichidă de înaltă performanță în fază inversă (RP-HPLC). Cantități semnificative de zeaxantină (2,54 mg/100 g MP) și alltrans-β-caroten (0,45 mg/100 g MP) și cantități mici de cis-β-caroten (0,14 mg/100 g) MP, γ-caroten (0,12 mg /100 g MP) și licopen (0,11 mg/100 g MP) au fost determinate în extractele de cătină [29]. Esterii β-criptoxantinei, zeaxantinei și mutaxantinei nu au fost identificați în extractele saponificate deoarece au fost hidrolizați, formând cantități considerabile de

zeaxantină liberă, β-criptoxantină (0,25 mg/100 g MP) și mutatoxantină (0,33 mg/100 g) MP). Folosind cromatografia lichidă de înaltă performanță cu detectie tandem cu fotodiode (HPLC-PAD), Criste și colab. [28] a identificat cinci compuși carotenoizi, și anume, luteină, zeaxantina, β-criptoxantina, cis-β-caroten și β-caroten, în extractele saponificate din patru soiuri de fructe de cătină. Folosind metoda HPLC-PAD pentru analiză, Pop et al. [27] au raportat că douăzeci și șapte de compuși carotenoizi au fost identificați în extractele nesaponificate din șase soiuri de cătină, printre care luteina liberă, zeaxantina, β-criptoxantina, α-carotenul, γ-carotenul, β-carotenul și licopenul. Fracția esterului carotenoid a fost reprezentată în principal de esterii zeaxantinei, urmați de esterii luteinei și criptoxantinei.

În plus, activitatea antioxidantă DPPH a fost determinată într-un extract hidroetanolic obținut din fructe de cătină (care a fost egal cu 144,2 TE/100 g MP). Carotenoizii sunt cunoscuți a fi captatori excelente de oxigen singlet, care poate preveni formarea acestuia prin neutralizarea sensibilizatorilor excitați [30]. Deși captează insuficient radicalii liberi, carotenoizii pot interacționa cu și neutraliza diferite specii de radicali care pot fi generate în interiorul celulelor, cu excepția radicalului peroxil [31].

Analiza modificărilor proprietăților fizico-chimice ale probelor investigate în timpul păstrării timp de 9 luni la o temperatură de 4 ◦C și în absența luminii a arătat că în aceste condiții, carotenoizii din extractele de cătină și măceș au influențat pozitiv influența oxidativă, stabilitatea extractelor în raport cu uleiul de floarea soarelui [29].

În baza datelor obținute s-a stabilit că pe perioada decurgerii experimentului în extractele de cătină și măceș, conținutul de carotenoizi individuali a scăzut. Concentrația de β-caroten a scăzut de la 8,45 la 6,51 mg/100 g MP (SLE) și de la 21,56 la 16,26 mg/100 g MP (RLE); cea a licopenului a scăzut de la 9,40 la 6,41 mg/100 g MP (SLE) și de la 24,01 la 16,43 mg/100 g MP (RLE); cea a zeaxantinei a scăzut de la 9,55 la 7,35 mg/100 g MP (SLE) și 24,36 la 18,38 mg/100 g MP (RLE); cea a β-criptoxantinei a scăzut de la 8,87 la 6,26 mg/100 g MP (SLE) și 22,68 la 14,96 (RLE); iar cea a luteinei a scăzut de la 7,76 la 5,29 mg/100 g MP (LES).

Reducerea conținutului de carotenoizi al extractelor lipofile în timpul depozitării sa datorat cel mai probabil izomerizării și oxidării geometrice. Gradul de izomerizare este direct corelat cu intensitatea si durata tratamentului termic aplicat. Inițial, unele dintre toate-trans-carotenoidele sunt izomerizate în configurația cis, iar atât configurația cis, cât și configurația trans sunt supuse procesului de oxidare [31]. Oxidarea carotenoidelor începe cu epoxidarea și scindarea la apocarotenale. Detectarea epoxicarotenoidelor și apocarotenalelor cu grupări hidroxil indică faptul că este implicată și reacția de hidroxilare [44]. Fragmentările ulterioare generează compuși cu masă moleculară mică (asemănători cu cei formați în timpul oxidării acizilor grași). Clivajul, care poate avea loc în diferite poziții ale lanțului polienic, produce direct fragmente scurte, volatile. Compușii volatili

sunt reprezentați în principal de aldehide, cetone, alcooli și hidrocarburi, care contribuie la formarea mirosurilor neplăcute în alimente.

Activitatea antioxidantă a carotenoizilor este o consecință directă a lanțului lor lung de polienă, care este un sistem foarte reactiv, bogat în electroni de legături duble conjugate, care sunt susceptibile de a fi atacate de reactivii electrofili și formează radicali stabilizați. Această caracteristică structurală este responsabilă în principal de reactivitatea chimică a carotenoizilor față de agenții oxidanți și radicalii liberi [31].

CONCLUZII

În urma oxidării forțate a uleiurilor analizate, s-au identificat produșii reacției de oxidare: hexanal, octenal și hidroxinonadienal. Dinamica formării compușilor de oxidare a lipidelor a fost stabilită pe o perioadă de 48 de ore. S-a constatat că modificările esențiale au loc în primele 12 ore de expunere la condiții prooxidante.

Valoarea PV variază în timpul oxidării forțate, fiind atestată maxim peste 48 de ore, urmată de o scădere semnificativă (72 ore) și o evoluție ascendentă ulterioară mai lentă. Această atracție este cauzată de scindarea intensă a monohidroperoxizilor cu formarea de produși volatili ai oxidării lipidelor. Conținutul de CD în uleiurile oxidate a crescut de 2,3 - 5,5 ori, iar pentru CT - de 1,5 - 1,6 ori.

Au fost evaluați produșii volatili dominanti ai reacției de oxidare: hexanal, octenal și hidroxinonadienal. Pe parcursul a 48 de ore curbele de formare a hexanalului și hidroxi-nonadienalului au atins valoarea maximală. S-a depistat o creștere semnificativă a cantității de octenal pentru lipide din uleiurile de nucă și porumb și o valoare mai mică pentru uleiul din semințe de struguri.

A fost cercetată acțiunea inhibitorie a antioxidanților α-tocoferol, 6-palmitat de acid L-ascorbic, galat de n-octil și extract de matcha asupra probelor de ulei. Sa stabilit acțiunea eficientă a 6-palmitatului de acid L-ascorbic și a galatului de n-octil. Concentrațiile lor optime au fost de 0,1%. S-a stabilit că α-tocoferol și extractul de matcha au fost mai puțin eficiente, concentrațiile optime fiind de 1%.

Profilurile individuale ale carotenoizilor din cătină au fost determinate folosind RP-HPLC, care a identificat zeaxantina și all-trans-β-carotenul ca carotenoizi majori, în timp ce cantități mai mici de cis-β-caroten, γ-caroten și licopen au fost identificate. Activitatea antioxidantă DPPH observată a fost de 144,2 ± 0,4 mmol TE/100 g FW. Creșterea temperaturii de la 30 °C la 45 °C a avut un efect pozitiv asupra extracției carotenoidelor din fructe de pădure, creșterea ulterioară a temperaturii până la 65 °C a afectat negativ conținutul total și individual de carotenoizi.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. YIN, H.; XU, L.; PORTER, N. Free Radical Lipid Peroxidation: Mechanisms and Analysis. *Chemical Reviews,* 2011, 111, 5944-5972. DOI: 10.1021/cr200084z.
2. MASZEWSKA, M.; FLOROWSKA, A.; DŁUŻEWSKA, E.; WRONIAK, M.; MARCINIAK-LUKASIAK, K. and ŻBIKOWSKA, A. Oxidative Stability of Selected Edible Oils. *Molecules*, 2018, 23, 1746. DOI: 10.3390/molecules23071746.
3. STURZA, R.; DRUȚĂ, R.; COVACI, E.; DUCA, Gh. and SUBOTIN, I. Mechanisms of Sunflower Oil Transforming into Forced Thermal Oxidation Processes. *Journal of Engineering Science*, 2020, 27, 238-251.
4. GUILLEN, M. and CABO, N. Fourier Transform Infrared Spectra Data versus Anisidine Values to Determine Oxidative Stability of Edible Oil. *Food Chemistry*, 2002, 77, 503-510. DOI: 10.1016/S0308-8146(01)00371-5.
5. AYALA, A.; MUÑOZ, M.F. and ARGÜELLES, S. Lipid Peroxidation: Production, Metabolism, and Signaling Mechanisms of Malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2014, Article ID: 360438. DOI: 10.1155/2014/360438.
6. REPETTO, M.; SEMPRINE, J. and BOVERIS, A. Lipid Peroxidation: Chemical Mechanism, Biological Implications and Analytical Determination. In: *Catala, A.,* Ed., Lipid Peroxidation , IntechOpen, London, 2012, 4-30. DOI: 10.5772/45943.
7. AHMED, M.; PICKOVA, J.; AHMAD, T.; LIAQUAT, M.; FARID, A. and JAHANGIR, M. Oxidation of Lipids in Foods. *Sarhad Journal of Agriculture*, 2016, 32, 230-238. DOI: 10.17582/journal.sja/2016.32.3.230.238.
8. SHAHIDI, F. and ZHONG, Y. Lipid Oxidation and Improving the Oxidative Sta-bility. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39, 4067-4079. DOI: 10.1039/b922183m.
9. HAJEYAH, A.; GRIFFITHS, W.; WANG, Y.; FINCH, A. and O’DONNELL, V. The Bio-synthesis of Enzymatically Oxidized Lipids. *Frontiers in Endocrinology*, 2020, 11, Article ID: 591819. DOI: 10.3389/fendo.2020.591819.
10. SHANKAR, R.; SHIM, W.J.; AN, J.G. and YIM, U.H. A Practical Review on Photooxidation of Crude Oil: Laboratory Lamp Setup and Factors Affecting It. *Water Research,* 2015, 68, 304-315. DOI: 10.1016/j.watres.2014.10.012.
11. GHNIMI, S.; BUDILARTO, E. and KAMAL-ELDIN, A. The New Paradigm for Lipid Oxidation and Insights to Microencapsulation of Omega-3 Fatty Acids. *Compre-hensive*

Reviews in Food Science and Food Safety, 2017, 16, 1206-1218. DOI: 10.1111/1541-4337.12300.

12. POIANA, M.A. Enhancing Oxidative Stability of Sunflower Oil during Con ective and Microwave Heating Using Grape Seed Extract. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, 13, 9240-9259. DOI: 10.3390/ijms13079240.

13. FRANKEL, E.N. Hydroperoxide decomposition. *Lipid Oxidation*, 2012, 67-98, Elsevier. DOI: 10.1533/9780857097927.67.

14. FRANKEL, E.N. Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids. *Progress in Lipid Research*, 2004, 23, 197-221.

15. LUI, X. Progress in the Mechanism and Kinetics of Fenton reaction. *MOJ Ecology & Environmental Sciences*, 2018, 3, art. N. 00060. DOI: 10.15406/mojes.2018.03.00060.

16. BASTOS, L.C.S.; PEREIRA, P.A. Influence of heating time and metal ions on the amount of free fatty acids and formation rates of selected carbonyl compounds during the thermal oxidation of canola oil. *Journal of Agricultura and Food Chemistry*, 2010, 58, 12777-12783. DOI: 10.1021/jf1028575.

17. KARLRESKIND, P. *Manuel des corps gras.* Vol. I et II, Technique et documentation, Paris, Lavoisier, 1992.

18. CRAPISTE, G.; BREVEDAN, M. and CARELLI, A. Oxidation of sunflower oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1999, 76, 1437 – 1443.

19. ITO, J. et al. Direct separation of the diastereomers of phosphatidylcholine hydroperoxide bearing 13hydroperoxy – 9Z, 11 E-octadecadienoic acid using chiral stationary phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1386, pp. 53 – 61.

20. BELITZ, H.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. *Lipids.* Food chemistry. 3RD Edition, Berlin, 2004, 157 – 244.

21. BASTIDA S.; S NCHEZ-MUNIZ F. Thermal oxidation of olive oil, sunflower oil and a mix of both oils during forty discontinuous domestic fryings of different foods. *Food Science and Technology International*, 2001, 7(1), 15 – 21.

22. SM SR EN ISO 662:2012. *Animal and vegetable fats and* oils. Determination of water and volatile substances content. [In Romanian].

23. LI, J.; LIU, J.; SUN, X.; LIU, Y. The mathematical prediction model for the oxidative stability of vegetable oils by the main fatty acids composition and thermogravimetric analysis. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*, 2018, 96, 51 – 57.

24. MALVIS A.; SIMON P.; DUBAJ T. et al. Determination of the thermal oxidation stability and the kinetic parameters of commercial extra virgin olive oils from different

varieties of Hindawi. *Journal of Chemistry,* 2019. Article ID 45679. 8 pages. DOI: 10.1155/2019/4567973.

25. HARITONOV, S.; STURZA, R. In vitro bioavailability of sunflower oil fortified with iodine. *Journal of Engineering Science,* 2018, XXV(4), 94-99. DOI: 10.5281/zenodo.2576750.

26. SUBOTIN, I.; DRUTA, R.; POPOVICI, V.; COVACI, E.; STURZA, R. Kinetic of Forced Oxidation of Grape Seeds, Walnuts and Corn Germs Oils in the Presence of Antioxidants. *Food and Nutrition Sciences*, 2021, 12, 1326-1339. DOI: 10.4236/fns.2021.1212097.

27. POP, R.M.; WEESEPOEL, Y.; SOCACIU, C.; PINTEA, A.; VINCKEN, J.-P.; GRUPPEN, H. Carotenoid Composition of Berries and Leaves from Six Romanian Sea Buckthorn (Hippophae rhamnoides L.) Varieties. *Food Chem.* 2014, 147, 1–9.

28. CRISTE, A.; URCAN, A.C.; BUNEA, A.; PRIPON FURTUNA, F.R.; OLAH, N.K.; MADDEN, R.H.; CORCIONIVOSCHI, N. Phytochemical Composition and Biological Activity of Berries and Leaves from Four Romanian Sea Buckthorn (Hippophae rhamnoides L.) Varieties. *Molecules* 2020, 25, 1170.

29. GHENDOV-MOSANU, A.; POPOVICI, V.; CONSTANTINESCU (POP), C.G.; DESEATNICOVA, O.; SIMINIUC, R.; SUBOTIN, Iu.; DRUTA, R.; PINTEA, A.; SOCACIU, C.; STURZA, R. Stabilization of Sunflower Oil with Biologically Active Compounds from Berries. *Molecules,* 2023, 28, 3596. DOI: 10.3390/molecules28083596.

30. BEUTNER, S.; BLOEDORN, B.; FRIXEL, S.; HERNÁNDEZ BLANCO, I.; HOFFMANN, T.; MARTIN, H.-D.; MAYER, B.; NOACK, P.; RUCK, C.; SCHMIDT, M.; et al. Quantitative Assessment of Antioxidant Properties of Natural Colorants and Phytochemicals: Carotenoids, Flavonoids, Phenols and Indigoids. The Role of β-Carotene in Antioxidant Functions: Antioxidant Properties of Natural Colorants and Phytochemicals. *J. Sci. Food Agric*. 2001, 81, 559–568.

31. RODRIGUEZ-AMAYA, D. *Food Carotenoids: Chemistry, Biology and Technology*; IFT Press: Chichester, UK; Wiley Blackwell: Hoboken, NJ, USA, 2016; 327p.

CZU: 542.943`78:663.2
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_23

23. POLIFENOLII DIN VINURILE MOLDOVENEȘTI ȘI IMPLICAREA LOR ÎN PROCESE ANTIOXIDANTE ȘI ANTI-STRES

Rodica STURZA[1], Ecaterina COVACI[1], Iurie SUBOTIN[1], Raisa DRUȚĂ[1], Gheorghe DUCA[2]
[1]Universitatea Tehnică a Moldovei
[2]Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Prezentul studiu analizează proprietățile antioxidante și anti-stres corelate polifenolilor din struguri și vin, precum și impactul lor asupra proceselor oxidative din alimente, care afectează diferite clase de compuși: acizii grași, vitamine, aminoacizi. Sunt detaliate compoziția, activitatea antioxidantă și mecanismele posibile de reacție ale flavonoidelor, flavonolilor, flavonelor, antocianiadinelor. A fost cercetată compoziția polifenolilor individuali și activitatea antioxidantă a vinurilor moldovenești de soiuri autohtone. S-a constatat, că vinurile moldovenești autohtone: roșii - Rară Neagră, Fetească Neagră și albe - Feteasca Albă, Feteasca Regală, Viorica prezintă surse veritabile de compuși bioactivi, cu capacitate antioxidantă importantă. Dintre polifenolii importanți, compușii majoritari determinați în toate probele au fost acidul galic, resveratrolul, acidul cafeic, catehina, epicatehina și procianidinele.

Cuvintele cheie: polifenoli, activitate antioxidantă, vinuri moldovenești

POLYPHENOLS FROM MOLDOVA WINES AND THEIR INVOLVEMENT IN ANTIOXIDANT AND ANTI-STRESS PROCESSES

***Summary**. The present study analyzes the related antioxidant and anti-stress properties of grape and wine polyphenols, as well as their impact on oxidative processes in food, affecting different classes of compounds: fatty acids, vitamins, amino acids. The composition, antioxidant activity and possible reaction mechanisms of flavonoids, flavonols, flavones, anthocyanidins are detailed. The composition of individual polyphenols and the antioxidant activity of Moldovan wines of autochthonous varieties were investigated. It was found that the local Moldovan wines: red - Rara Neagra, Feteasca Neagra and white - Feteasca Alba, Feteasca Regala, Viorica present genuine sources of bioactive compounds, with important antioxidant capacity. Among the important polyphenols, the major compounds determined in all samples were gallic acid, resveratrol, caffeic acid, catechin, epicatechin and procyanidins.*

***Keywords**: polyphenols, antioxidant activity, Moldovan wines*

1. INTRODUCERE

În ultimul timp populația a devenit tot mai preocupată de o alimentație corectă și echilibrată. Pentru aceasta organismul uman are nevoie de proteine, grăsimi, glucide și substanțe biologic active. Substanțele biologic active sunt necesare organismului în cantități moderate pentru funcționarea sa optimă, şi deoarecet puține dintre ele sunt sintetizate în organism, este necesar un flux continuu de produse alimentare care să satisfacă aceste necesități [1]. O alimentație săracă în substanțe biologic active contribuie la amplificarea stresului și la apariția carențelor în sănătate [2].

Numeroase cercetări recente s-au concentrat pe studiul aşa-numitului „paradox francez”, fenomen ce se referă la faptul că în Franța incidența letală cauzată de boli cardiovasculare este foarte scăzută, chiar dacă factorii de risc, cum ar fi nivelul ridicat al colesterolului, hipertensiunea, fumatul, sunt aceiași ca şi în alte ţări înalt industrializate [3]. Analizele statistice ale diferitor factori au arătat că acest fenomen se datorează consumului regulat de vin.

Valoarea cardioprotectivă a vinului este datorată existenței substanțelor fenolice în compoziţia chimică a viței de vie (vin, struguri, seminţe, pieliţă), substanţe care participă şi în diverse procese degenerative şi mutagenice. Aceste substanțe posedă un efect antioxidant asupra organismului.

Astfel, au un rol foarte important în prevenirea îmbătrânirii. Mulți dintre medici recomandă ca persoanele ce suferă de scăderi de tensiune arterială, să consume un pahar de vin roșu înainte de masă în vederea reglării tensiunii. Totodată un pahar de vin roșu la o masă copioasă aduce un aport și asupra sistemului imunitar, ocrotind organismul de viroze sau răceli [4].

Pentru producerea vinurilor sunt consumate mai mult de 80% din producția globală de struguri [5]. La prelucrarea strugurilor este generată o cantitate semnificativă de reziduuri, în special tescovinei care constă în principal din coji, semințe și tulpini [6]. Aceste reziduuri sunt în general subestimate și utilizate în hrana animalelor (cu valoare nutritivă scăzută), transformată în îngrășământ și chiar aruncate în mediu cu toate problemele pe care le implică (creșterea acidității solului, fitotoxicitatea, formarea metanului, etc.).

Tescovină de struguri se caracterizează prin conținut ridicat de substanțe fenolice, fapt cauzat de extracția incompletă în procesul de producție [7]. Acești compuși fenolici sunt metaboliți secundari ai plantelor cu potențiale efecte benefice asupra sănătății umane datorită activității lor antioxidante și proprietăților antimicrobiene, antivirale și antiinflamatorii. Prin urmare, tescovina de struguri constituie o sursă ieftină pentru extracția de compuși fitochimici care pot fi utilizați în industriile farmaceutice, cosmetice și alimentare [8,9].

2. REZULTATE ŞI DISCUŢII

2.1. Proprietățile antioxidante și anti stres corelate polifenolilor din struguri și vin

Stresul a devenit un fenomen curent în viața omului contemporan. Astăzi, întreaga societate suferă schimbări esențiale în cele mai diverse domenii, toate aceste transformări fiind însoțite de un stres pe care individul îl suportă la nivel psihic, fizic dar și spiritual. Studiile arată o înregistrare a tendinței de reconfigurare a comportamentului uman, ca urmare a dorinței de ″supraviețuire″ în condiții de suprasolicitare fizică și psihică [10]. Din acest motiv, este necesar ca tehnicile anti stres să fie adoptate la noi standarde de performanță. O solicitare psihică moderată poate induce competențe în adaptarea la noi situații și, totodată, poate deveni factor motivațional.

Consecințele stresului sunt multiple, ele fiind capabile să afecteze atât sănătatea individului și comportamentul acestuia, dar și performanțele profesionale. Efectele pot fi grupate în cinci mari categorii, și anume [11,12]:

- efecte subiective: anxietate, agresiune, indiferență, oboseală, indispoziție, scăderea încrederii in sine, nervozitate, sentimental de singurătate;

- efecte comportamentale: comportament impulsiv, tulburări emoționale, predispoziție spre erori, abuz de alcool și cafea, tendința excesiv de a se alimenta și/sau fuma;

- efecte cognitive: diminuarea abilității de a adopta decizii raționale, deficit de concentrare, scăderea atenției, hipersensibilitatea la critică, blocaje mentale;

- efecte fiziologice: creșterea pulsului, a tensiunii arteriale, a glicerinei, uscăciunea gurii, transpirații reci;

- efecte organizaționale: randament scăzut, izolare, lipsa satisfacerii în muncă, absenteism, reducerea responsabilității, scăderea loialității față de organizație, etc.

Antioxidanții sunt compușii ce se supun oxidării sau inhibă reacțiile inițiale de oxigen sau peroxizi, mulți din ei (cum sunt tocoferolii) fiind utilizați drept conservanți în diferite produse (grăsimi, produse alimentare, săpunuri). În industria chimică, antioxidanții se referă de obicei la compuși ce frânează autooxidarea unui produs chimic [13]. Autooxidarea este cauzată în primul rând de reacțiile dintre oxigen și substrat. În general, produsele naturale pot servi ca surse de antioxidanți naturali.

Efectele ale antioxidanților naturali depind de absorbția hidrogenului fenolic în reacțiile radicalice, de stabilitatea radicalului antioxidant natural format în timpul reacțiilor radicalice și de substituenții prezenți în structură. Aceasta este probabil contribuția cea mai semnificativă a capacității antioxidanților naturali de a interveni în reacțiile radicalice [13]. Oxidarea reprezintă un proces redox şi constă în transferul de electroni de la o substanţă la un agent oxidant și formarea posibilă a radicalilor liberi, care provoacă reacţii

distructive în lanţ. Antioxidanţii sunt capabili să stopeze aceste procese prin oxidarea cu radicalii liberi şi blocând astfel acţiunea lor. Aceste proprietăţi sunt caracteristice mai multor familii de compuşi chimici: tioli, fenoli, carotenoizi etc.

Deşi reacţiile de oxidare sunt importante pentru activitatea vitală, radicalii liberi prezintă un grad crescut de reactivitate, reacţionează uşor şi rapid cu alţi compuşi. Radicalii liberi se formează în organismul uman în condiţii fiziologice obișnuite, funcția lor în organism este clar definită; pentru dezagregarea şi neutralizarea lor natura a creat un mecanism de securitate/protecţie multinivelar. Se formează radicali liberi şi în mediul extern, de exemplu prin preluarea de energie din oxigenul molecular, din alte molecule în urma radiaţiilor ultraviolete sau radioactive, etc. [14]. Unii compuși farmaceutici, substanţe chimice utilizate în agricultură, anestetice, solvenţi industriali şi fumul de tutun sunt de asemenea considerați surse de radicali liberi [15].

Radicalii liberi atacă iniţial moleculele acizilor graşi din componența grăsimilor, fapt cauzat de sensibilitatea legăturilor duble prezente. Procesele de iniţiere a peroxidării lipidelor sunt declanşate de un agent extern sau intern (lumină UV, enzime ce catalizează unele procese fiziologice, ioni metalelor de tranziţie.

Ca urmare se formează radicali liberi cu compoziţie relativ simplă, cu masă moleculară mică, de exemplu hidroxil sau superoxid [16]. A doua treaptă, propagarea, constă în interacțiunea radicalilor liberi generaţi în prima fază (superoxid, hidroxil) cu legăturile duble ale acizilor graşi nesaturaţi, și generarea noilor radicali liberi (lipidhidroperoxid). În final, procesul se încheie cu formarea compușilor non-radicalici (de ex. aldehide). Ca urmare, compuși formați (de exemplu cetonele) pot reacționa cu compuşii semnificativi, precum grăsimile, proteinele, ADN.

Radicalii liberi pot modifica şi structura moleculele prezente în alimente [17]. Cel mai cunoscut proces de modificare a produselor alimentare este râncezeala, exprimată prin modificarea mirosului, culorii şi gustului, paralel generându-se produși nocivi pentru organism. Astfel de produși sunt de exemplu aldehidele, cetonele, care cauzează și gustul neplăcut. Procesele oxidative nu numai modifică structura acizilor graşi, dar afectează şi alți compuși, de exemplu vitaminele, şi aminoacizii din componența proteinelor.

Un șir de reacţii ale radicalilor liberi ce decurg în organismele vii sunt importante pentru funcționarea organismului. De exemplu, unele celule produc radicali liberi în scopul de protecție – lupta cu agenţii patogeni din organism. Procesele cu participarea radicalilor liberi şi reacţia de peroxidare a lipidelor din organism duce la formarea compuşilor indispensabili, de exemplu substanţelor de reglare a coagulării sângelui şi a tensiunii, hormoni [18].

Dacă procesele de formare a radicalilor liberi este perturbat, de exemplu de un agent patogen, efort extern sporit (fumatul, administrarea medicamentelor, radiaţii puternice ultraviolete, alimentaţie incorectă/dezechilibrată) şi se produce o cantitate sporită de

radicali, sistemul de protecţie a organismului nu este suficient pentru evitarea efectelor adverse. Astfel, modificarea moleculelor cauzează tulburări în procesele biochimice ale organismului, modifică direcţia multor procese fiziologice, şi în final duce la apariţia bolilor. Cercetările medicale au confirmat influienţa acţiunii radicalilor liberi în apariţia unui şir de boli. Printre acestea pot fi menţionate în primul rând, bolile cardiovasculare, de exemplu ateroscleroza, bolile neoplazice, malformaţii la nivelul ochilor, ale articulaţiilor şi a sistemului nervos [19].

Rezistenţa efectului antioxidanţilor poate fi caracterizată prin aşa-numitul timp de inducţie. Cu cât este mai eficient antioxidantul, cu atât este mai mare perioada de inducţie şi cu atât mai târziu se reflectă oxidarea moleculei oxidate. Potrivit mecanismului de acţiune, antioxidanţii pot fi de ordin primar sau secundar [20]. Cei primari, numiţi şi antioxidanţi de rupere a lanţului sunt compuşi capabili să neutralizeze radicalii liberi, în primul rând, prin anihilarea radicalulu cu transfer de hidrogen în compuşi activi.

Aceşti compuşi relativ stabili nu mai pot participa la propagarea peroxidării lipidice, ajungându-se astfel la stoparea reacţia în lanţ. Antioxidanţii de ordin primar posedă un impact în perioada de inducţie şi în prezenţa lor oxidarea începe mai târziu. Antioxidanţii de ordin primar sunt formaţi, în fond, din molecule fenolice, tocoferoli, acid galic şi derivaţii lui, flavonoizi şi alţi compuşi.

Antioxidanţii secundar împiedică oxidarea lipidelor într-un mod diferit de cel al antioxidanţilor primari, inhibând spre iniţierea (primul pas al peroxidării lipidelor) prin faptul că ei înşişi se oxidează în locul moleculelor lipidice sau transformă produsele intermediare sau finale generate în procesul reacţiilor în forme non-toxice, de exemplu prin reducţie [21]. În categoria antioxidanţilor naturali sunt incluse fosfolipidele care sinergizează cu antioxidanţii de ordin primar sau acidul citric.

Antioxidanții pot fi clasificați în două grupe mari [22]. După natura lor, antioxidanții pot fi: antioxidanți naturali (tocoferolii, polifenolii) și antioxidanți de sinteză (sintetici) (BHA, BHT, etc). Unii din ei sunt polifuncţionali și sunt adesea prezentați ca antioxidanți cu funcțiune multiplă. Datorită mecanismelor de acțiune variate, antioxidanțiii sunt capabili să intervină în toate etapele a reacțiilor radicalice.

După caracterul mecanismului de acțiune deosebim [23]:

- Antioxidanți propriu-ziși sau primari;
- Substanțe care au acțiune antioxidantă, dar care prezintă și alte funcții;
- Substanțe sinergice sau de complexare a metalelor, acestea pot întări acțiunea antioxidanților primari.

În figura 1 este prezentată clasificarea antioxidanţilor după compoziția chimică.

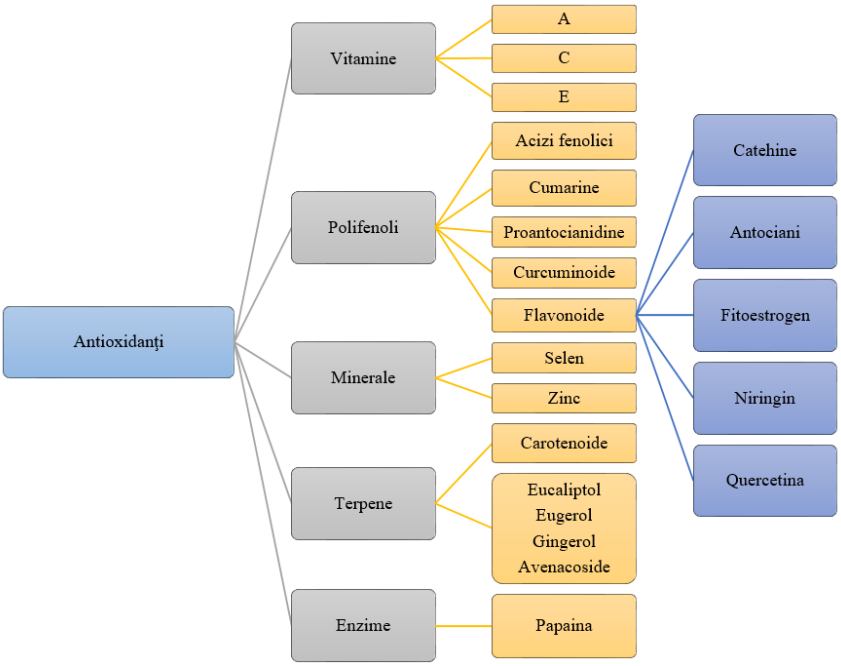


Fig. 1. *Clasificarea antioxidanţilor după natura lor*

Polifenolii reprezintă o clasă de compuşi cu structuri variate, ce manifestă efecte antioxidante multiple. Compuşii fenolici grupează un asamblu de compuşi cu caracter fenolic: acizi fenolici, fenoli volatili, flavone şi flavonoli, antociani şi proantocianidoli, taninuri catechinice şi microfenoli (stilbene, acidul shikimic). Se deosebesc două categorii mari de compuşi fenolici [24,25]:

- compuşi fenolici neflavonici incolori cu nucleu simplu C_6, care se formează în struguri la toate soiurile şi se regăsesc atât în soiurile albe cât şi cele roşii. Din această categorie fac parte acizii fenolici, taninurile, acidul shikimic şi stilbenele (resveratrolul);
- compuşii fenolici flavonici coloraţi cu nucleu C_6-C_3-C_6 (nucleu flavium), ce se formează preponderent în strugurii soiurilor destinate vinurilor roşii. Din această categorie fac parte flavonele şi flavanolii, antocianii şi antocianidinele.

2.2. Caracteristica compoziției și activității antioxidante a polifenolilor din struguri și vin

Compușii fenolici sunt în principal sintetizați din carbohidrați prin intermediul acidului shikimic. Acidul shikimique conduce după *trans*-aminare și desaminare la acizi cinamici și derivații acestora. Acetații conduc la policetesteri sau poliacetați (malonat). Structura compușilor fenolici derivă de la un singur nucleu aromatic cu masă moleculară mică până la taninuri complexe cu mase moleculare mari [26]. Compușii fenolici sunt capabili de

conjugare cu oze sau acizi organici. Compușii fenolici pot fi împărțit în două grupe mari: flavonoide și non-flavonoide.

Flavonoidele sunt compuși polifenolici ce cuprind 15 atomi de carbon formând o structură C_6-C_3-C_6, două inele aromatice legate printr-o punte din 3 atomi de carbon. Aceştea sunt cei mai numeroşi din toți compușii fenolici. Flavonoidele acţionează diferit în plante ca metaboliți secundar, fiind implicat în procesele de protecţie împotriva razelor UV, pigmentare, fixarea azotului și rezistența la boli [27]. Structura din C_6-C_3-C_6 este produsul celor două căi de sinteză ale compușilor fenolici (Fig. 2). Nucleul B și puntea de carbon constituie o unitate fenilpropanoidă sintetizată din fenilalanină pe calea acidului shikimic, în timp ce nucleul A provine din condensarea a 3 unități de acetat prin intermediul acidului malonic. Fuziunea acestor două părți implică condensarea unui fenilpronanoid, cel 4-cumaril, cu 3-malonil CoA fiecare acordând 2 atomi de carbon. Reacția este catalizată de calcona sintetizată, generând astfel tetrahidroxicalcona, care poate să genereze la rândul său, alte flavonoide.

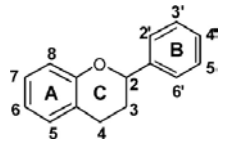


Fig. 2. *Structura flavonoidelor*

Exista mai multe grupe de flavonoide, cele mai însemnate fiind flavonele, flavonolii, flavan-3-oli, izoflavonele, flavanonele și antocianidinele. Izoflavonele nu se conţin în struguri. Structura de bază a flavonoidelor poate suferi multe substituții, grupările hidroxil, de obicei în pozițiile 4,5,7. Majoritatea flavonoidelor există ca glucoside, variind foarte mult în funcție de specie și de natura zaharurilor. Substituenţii modifică solubilitatea flavonoidelor, hidroxilarea și glicozidarea conduc la o hidrofilitate mai mare, în timp ce alți substituenți, cum ar fi metilici, măresc lipofilitatea [28].

Flavonolii sunt compuși extrem de răspândiți. Flavonoli, precum myricetina, qercetina, kaempferolul sunt în majoritatea cazurilor prezenți sub forma de O-glicozide [29]. Legatura este cel mai frecvent poziţionată la al 3 atom de carbon a nucleului aromatic, deși sunt posibile substituții şi în posițiile 5,7,4′,3′ și 5′. Numărul de agliconi este limitat, însă există un număr impunător de derivați. Astfel, doar caempferolul are peste 200 conjugate cu fragmente osidice diferite Există o variabilitate puternică a concentrației de flavonoli în funcție de anotimp și de soiul analizat. Structura lor este plată. Patru flavonoli sunt prezenți predominant în struguri: kaempferol, qercetină (5-10 mg/kg), miricetină și izorhamnetină. Derivații de quercetină mereu sunt predominanți. Conținutul mediu maxim de flavonoli din struguri este în jur de 50 mg/kg, dar poate varia între 10 și 285 mg/kg.

Flavanonele sunt primii produși în sinteza flavonoidelor. Ele se caracterizează prin absența legăturii duble dintre C_2 și C_3 și prin prezența unui centru de chiralitate C_2. La majoritatea flavanonelor depistate în natură inelul B este atașat de inelul aromatic C. Structura

flavanonelor este foarte reactivă și cauzează reacții de hidroxilare, O-metilare și glicozilare. Flavanonele sunt prezente în struguri la concentrații de câteva mg/kg.

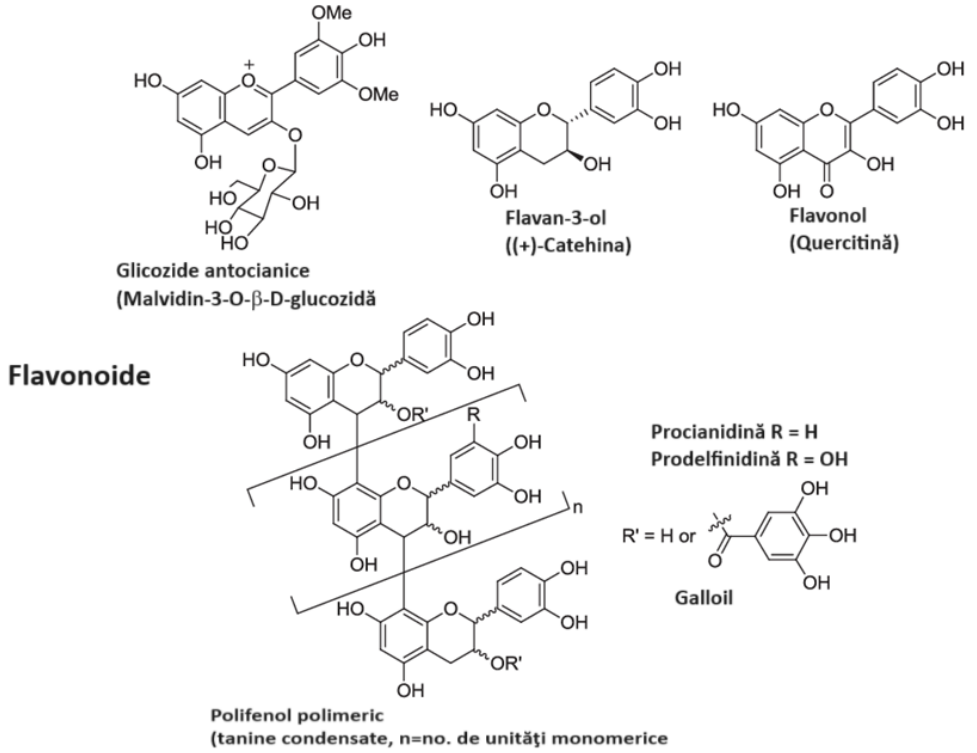


Fig. 3. *Principalele clase de flavonoide*

Flavan-3-olii sunt cea mai complexă grupă de flavonoide [30]. Acești compuși variază de la monomeri simpli (+) - catechină și izomerul său (-) - epicatechină, până la oligomeri și polimeri ai proantocianidinelor (Figura 3). Proantocianidinele sunt formate din catechină și epicatechină cu cuplari oxidative între pozițiile C_4 ale heterociclului și C_6 sau C_8 ale monomerului adiacent. Oligomerii procianidinelor sunt formați de la 2 până la 5 unități de catechine sau epicatechine, polimerii fiind formați din 6 sau mai multe unități. În plus, flavan-3-olii pot fi esterificați cu acid galic sau, alternativ, hidroxilați pentru a forma galocatechine şi galotaninuri. Flavan-3-olii din struguri se găsesc în principal sub formă de polimeri. Taninurile din semințe sunt alcătuite din procianidine (polimeri ai catechinei și epicatechinei), parțial galoilate, în timp ce cele din pielița strugurilor conțin și prodelfinidine (polimeri de galocatechină și epigalocatechină). Numărul mediu de unități monomerice, definit ca gradul mediu de polimerizare (DPm), poate ajunge până la 18 într-o fracțiune rezultată din semințe și se apropie de 30 de unități într-un extract din pielița strugurilor.

Flavonele sunt structural foarte apropiate de flavonoli, diferența fiind absența hidroxilului în poziția C_3. Există, de asemenea, multe substituții accesibile pentru flavone, cum ar fi

hidroxilarea, metilarea, O- și C-alchilarea și glicozilarea [31]. Flavonele sunt prezente în principal sub formă de glucozide. Strugurii conțin cantități foarte mici de flavone.

Antocianiadinele sunt prezente în regnul vegetal, în principal sub formă de glicozide, exclusiv în strugurii negri la nivelul pieliței (strugurilor albi le lipsesc) [32]. Sunt responsabili de culorile roșu, albastru și violet în funcție de pH-ul mediului. Acești compuși sunt implicați în protecția plantelor de la excesul de lumină solară [33]. Cele mai cunoscute antocianidine sunt pelargonidinaa, cianidin, delphinidina, peonidina și malvidina, însă acești compuși sunt prezenți doar în forma de conjugați glucozilați, antocianidine. Antocianidinele sunt capabile să formeze conjugate cu acizi hidroxicinamici și acizi organici (acid malic și acid acetic).

Spre deosebire de alte specii (hibride) care au cantități ridicate de antociane diglucozilate în pozițiile C-3′ și C-5′, specia *Vitis vinifera* conține doar urme de acești compuși. Acest lucru se datorează prezenței majoritare a antocianidinei 3-monoglucozidă, în special malvidină 3-O-glucozidă și derivații ei acil. Antocianidinele sunt prezente în struguri în cantităţi de la 500 până la 3.000 mg/kg, dar pot atinge și valori de până la 5.000 mg/kg.

Non-flavonoide. Principalele non-flavonoide de importanță alimentară sunt acizii fenolici, acizii hidroxicinamici și stilbenii (Figura 4) [34].

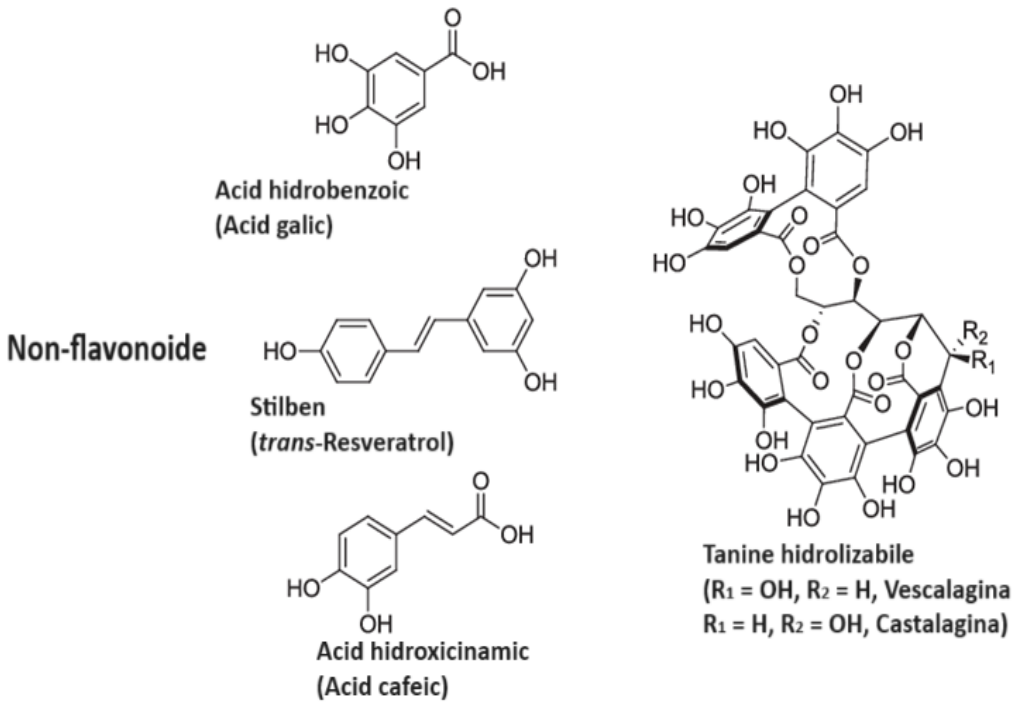


Fig.4. *Structura principalelor non-flavonoide*

Acizi fenolici

Acizii hidroxibenzoici posedă o structură C_6-C_1, compusă dintr-un inel benzenic de care este atașat un lanț alifatic [35]. Printre aceștia pot fi evidenţiaţi acidul vanilic, acidul siringic, acidul gentisic și acidul galic. Compusul principal este acidul galic, care se conține în struguri între 100 și 230 mg/kg.

Acizii hidroxicinamici. Acidul cinamic este un compus C_6-C_3 produs printr-o dezaminare a fenilalaninei catalizată de fenilalanină amoniacolază, acidul paracumaric (*p*-cumaric), fiind apoi produs prin hidroxilarea acidului cinamic [36]. Acidul cinamic și acizii hidroxicinamici sunt, de asemenea, denumiți fenilpropanoide. Structura lor de bază include un inel benzenic cu un lanț alifatic cu 3 atomi de carbon, cu una sau mai multe grupări hidroxil esterificate adesea într-un ester a alcoolului alifatic. Acizii hidroxicinamici cei mai răspândiți sunt acizii cafeic, p-cumaric, ferulic și sinapic. Sunt generați prin serii de hidroxilare și metilare și se acumulează frecvent sub formă de esteri ai acidului tartric: acizi coutaric, caftaric și fertaric, respectiv esterii acizilor *p*-cumaric, ferulic și sinapic. Acești constituenți sunt prezenți în fond în pulpa boabelor de struguri. Componenta majoră a acizilor hidroxicinamici din struguri este acidul caftaric (esterul cafeoil tartric) care poate fi depistat într-o cantitate de aproximativ 200 mg/kg [37].

Stilbenii sunt compuși polifenolici cu o structură C_6-C_2-C_6, două inele benzenice legate printr-o punte de metilen (Figura 4). Sunt produse în plante drept răspuns la atacurile fungice, bacteriene sau virale, fapt demonstrat pentru transresveratrol [38]. Resveratrolul este sintetizat prin condensarea 4-cumarilului cu 3 malonil CoA, fiecare oferind 2 atomi de carbon. Reacția este catalizată de stilben sintetaza, produșii implicați fiind aceiași ca și pentru sinteza flavonoidelor, singura diferență fiind enzima care catalizează reacția. Resveratrolul în formele *cis*- și *trans*- se găsește în țesuturile plantelor, în fond sub formă de *trans*-resveratrol-3-*O*-glucozide [37]. Au fost identificate în struguri și forme oligomerice ale stilbenilor, cum ar fi palidolul și viniferina, iar mai recent și un tetramer al resveratrolului - hopeafenolul [39].

Conținutul de *catechine și procianidine* (oligomeri ai catechinelor) variază în funcție de tipul de struguri. În strugurii de masă conținutul acestor compuși variază între 243 și 1,108 mg/kg, din care peste 89% sunt localizați în general în semințe [40]. O asemenea distribuție atestă faptul, că tescovina de struguri rezultată în procesul de vinificație prezintă o sursă extrem de concentrată de compuși bioactivi.

Proantocianidinele, cunoscute și sub numele de tanini condensați și sunt sintetizați ca metaboliți secundari polifenolici prin calea biosintetică flavonoidă. Descoperite în 1947 de către Jacques Masquelier, care a dezvoltat și brevetat tehnici pentru extragerea procianidinelor oligomerice din scoarța de pin și din semințele de struguri, procianidinele sunt importante datorită proprietăților lor biologice și fiziologice [41]. Proantocianidinele

sunt compuşi din fragmente de procianidină și prodelfinidină, legate între ele printr-o legătură C_4-C_8 (Figura 5).

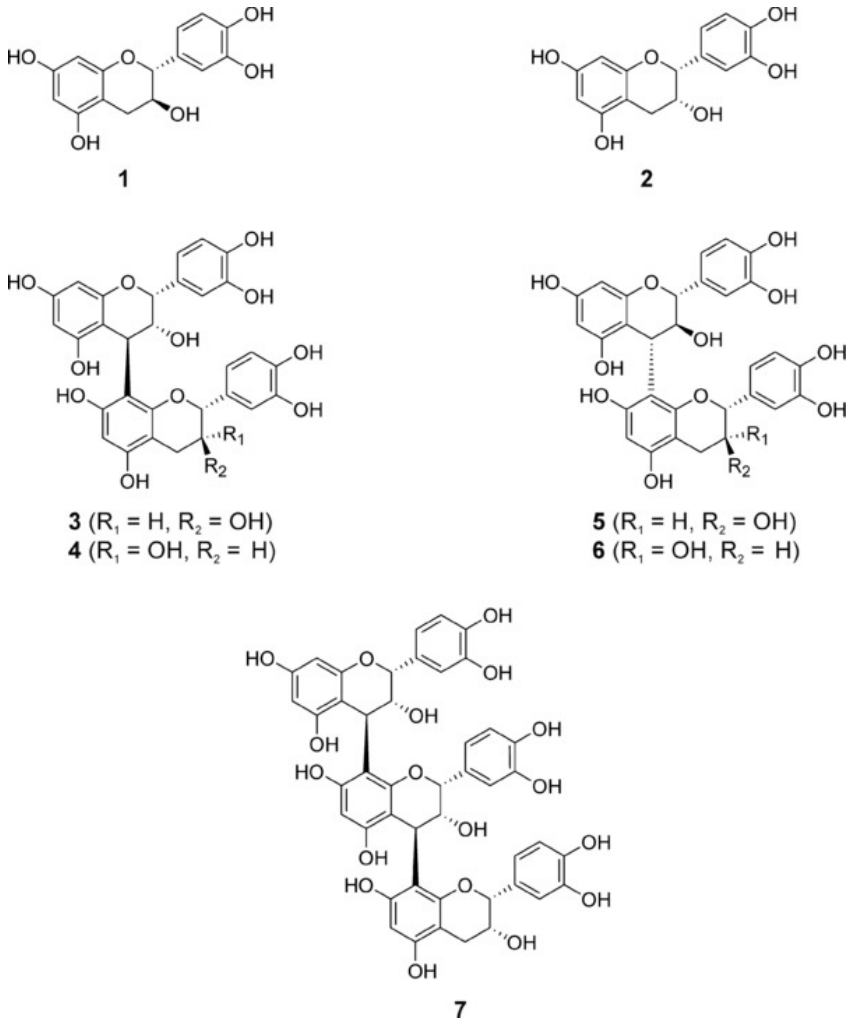


Fig. 5. *Structuri ale flavan-3-olilor și procianidinelor - constituenți principali ai extractului de semințe de struguri: (+) - catechina (1), (-) - epicatechina (2), procianidina B_1 (3), B_2 (4), B_3 (5), B_4 (6) și C_1 (7) [28]*

Taninurile din tescovină de struguri sunt compuse în fond din proantocianidine sau taninuri catehetice. Sunt compuși formați din unități monomerice sau polimerice de flavan-3-oli.

Compușii fenolici din struguri posedă incontestabile proprietăți terapeutice, în special pentru anumite patologii cronice precum ateroscleroza, diabetul, hipertensiunea arterială și anumite tipuri de cancer [42]. Dintre mecanismele de acţiune ale compuşilor fenolici, implicate în prevenirea patologiilor cronice putem menţiona:

– Efectul de captare directă a radicalilor liberi. Strugurii prezintă activitate antioxidantă maximală, estimată prin testele ABTS• și DPPH• de captare a H_2O_2, strâns corelate cu prezența flavan-3-olilor, acizilor fenolici și galatului de etil. Pielița de struguri posedă activitate antioxidantă celulară asupra celulelor adenocarcinomului (EC_{50} = 56,4 mg TPC/mL), puternic corelată cu prezența flavonolilor și antocianilor [43].

– Un efect benefic al antioxidanților endogeni (vitamina E, vitamina C, β-caroten etc.) [44].

– Un efect de „economisire" a enzimelor antioxidante (SOD - superoxid dismutază, catalază, SeGSHPx – glutation peroxidază) [45].

– Un efect important de micşorare a colesterolului și de reechilibrare a lipidelor din sânge (HDL/LDL) [46].

– Efectul de chelatare a cofactorilor de oxidare, acizilor grași și anumitor ioni metalici (Fe^{2+}, Cu^{2+}) [47].

– Un efect inhibitor asupra enzimelor oxidative, cum ar fi ciclooxigenaze şi lipooxigenaze [45].

– Efect asupra sintezei NO în endoteliu la celulele peretelui arterial, ceea ce conduce la vasorelaxare și hiperpolarizare a membranei prin eliberare de potasiu extracelular [48].

– Un efect inhibitor în geneza producerii de NAPH oxidaza în celulele peretelui vascular (aorta toracica şi inimii), rezultând o micşorare a cantităţii de radicali liberi formaţi [49].

Un efect important se datorează prezenței *trans*-resveratrolului. S-a demonstrat că *trans*-resveratrolul posedă efecte benefice asupra bolilor legate de procesele oxidante și/sau inflamatorii. Un studiu a estimat aportul alimentar de 4 stilbene asupra populației adulte spaniole a permis de a media aportului și proveniența acestora [50]. Cel mai răspândit dintre cele patru stilbene studiate a fost *trans*-piceid (53,6 %), urmat de *trans*-resveratrol (20,9 %), *cis*-piceid (19,3 %) și *cis*-resveratrol (6,2 %). Drept surse principale de investigaţii a acestor compuşi au servit vinurile (98,4 %), strugurii și sucurile de struguri (1,6 %), alunele, fisticul și fructele de pădure (0,01 %). Numeroase studii au demonstrat că resveratrolul posedă un potențial antioxidant evidenţiat. Resveratrolul prezintă, de asemenea, activitate antitumorală și este considerat un potențial candidat pentru prevenirea și tratamentul mai multor tipuri de cancer [51]. Proprietățile anticanceroase ale resveratrolului au fost confirmate de multe studii *in vitro* și *in vivo*, care arată că resveratrolul este capabil să inhibe toate etapele carcinogenezei (de exemplu, inițierea, promovarea și progresia). Mai mult, au fost raportate și alte efecte bioactive, și anume - antiinflamatoare, anticancerigene, cardioprotectoare, vasorelaxante, fitoestrogenice și neuroprotectoare. S-a raportat că resveratrolul inhibă agregarea de trombocite şi oxidarea

LDL, protejînd ficatul de peroxidarea lipidelor la şobolani, în afară de activităţile sale anticancerogene.

Oligomerii procianidinei din semințele de struguri manifestă efect antioxidant de 20, 50 de ori mai mare în comparaţie cu vitaminele C şi E [52]. Proantocianidinele monomere și polimerice din seminţele de struguri posedă o activitate de baleiaj a radicalilor de superoxid şi hydroxil. De asemenea, s-a reportat că anumiţi polifenoli, de exemplu, epicatechina-3-O-galat, procyanidins B2 și B2-3-O-galat, au posedat o activitate mai evidenţiată de capturare a radicalilor de superoxid la pH 9 decât la pH = 7,5 [52]. Un studiu *în vivo* privind efectele antioxidanţilor a confirmat, că proantocianidinele din seminţele de struguri au o acţiune protectoare mai intensă decît vitamina E, vitamina C, vitamina E si C si β-caroten împotriva peroxidării lipidelor și fragmentării ADN-ului la șoareci. Un alt studiu *in vitro* a arătat că procianidinele din seminţele de struguri ar putea reduce oxidarea acizilor grași polinesaturați din microzomii din ficatul şoarecelui [53].

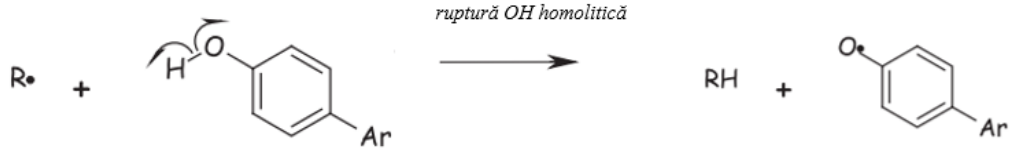
Pe lîngă alte capacităţi, procianidinele din semințe de struguri sunt de asemenea capabile de a inhiba unele enzime ce catalizează formarea unor compuşi care participă la vindecarea inflamaţiei, cum ar fi histamina, proteaza serică, prostaglandina şi leucotrenele [54]. Procianidina este capabilă să împiedice activitatea hialuronidazei, o enzimă protioglican violentă care „atacă" diferite ţesuturi în timpul inflamaţiei. Această activitate a fost asociată cu efectul antihistaminic sau cu capacitatea lor de a consolida membranele celulare de bazofile şi mastocite, care conţin alergeni, împiedicînd astfel hipersensibilitatea la polen şi alergeni alimentari [55].

2.3. Mecanisme de acțiune antioxidantă a polifenolilor din struguri și vin

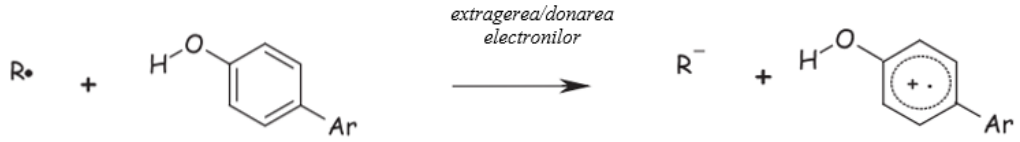
Efectele moleculare responsabile pentru proprietățile antioxidante ale polifenolilor sunt cunoscute prin trei mecanisme principale, care decurg din reacția directă cu radicalii liberi și chelatarea cu metalele libere, acestea din urmă implicate în reacții generând în final radicali liberi (Figura 6) [55].

În calitate de antioxidanți primari, polifenolii inactivează radicalii liberi prin transferul de atom de hidrogen (HAT) (1) şi prin mecanisme de transfer de electroni (SET) (2) [57]. În mecanismul 1, antioxidantul, ArOH, reacționează cu radicalul liber R● transferându-i un atom de hidrogen prin fragmentarea homolotică a legăturii O–H:

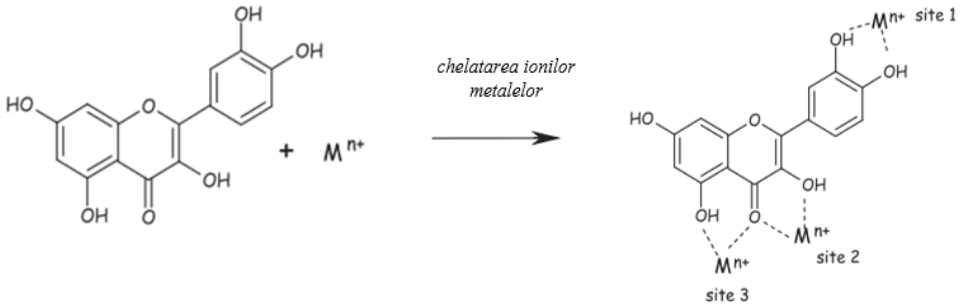
$$ArOH + R\bullet \rightarrow ArO\bullet + R \qquad (1)$$



(A) Transferul de atom de hidrogen (HAT) (1)



(B) Transfer de electroni (SET) (2)



(C) Chelatarea metalelor de tranziție

Fig. 6. *Mecanisme responsabile pentru proprietățile antioxidante ale polifenolilor [58]*

Produșii reacției sunt speciile inofensive RH și radicalul ArO• oxidat (Figura 6 A). Chiar dacă reacția duce la formarea unui alt radical, acesta este mai puțin reactiv față de R, fiind stabilizat de mai mulți factori. Entalpia de disociere a legăturilor (EDL) al legăturii fenolice O–H este un parametru important în evaluarea acțiunii antioxidante. Cu cât valoarea EDL este mai mică, cu atât mai ușor decurge disociația legăturii fenolice O–H și reacția cu radicalul liber.

Mecanismul SET (2) prevede donarea unui electron radicalului R•:

$$ArOH + R\bullet \rightarrow ArOH\bullet^{+} + R^{-} \qquad (2)$$

Anionul R^{-} este o specie energetic stabilă cu un numărul par de electroni, în timp ce radicalul cationic $ArOH\bullet^{+}$ prezintă specii radicalice mai puțin reactive, în special deoarece polifenolii sunt structuri aromatice în care electronul impar, provenit din reacțiile cu radicalii liberi, are posibilitatea de a fi distribuit în întreaga moleculă, rezultând o stabilizare radicalică (Figura 6 B) [59]. În mecanismul SET, potențialul de ionizare este cel mai semnificativ parametru pentru evaluarea activității de captare. Cu cât este mai mic potențialul de ionizare, cu atât este mai ușoară extragerea/donarea electronilor și reacția cu radicalii liberi.

Un alt mecanism antioxidant constă în chelatarea metalelor de tranziție, capabili de a genera radicali liberi. Ionii metalelor de tranziție pot fi chelatați de polifenoli, conducând la compuși compleși stabili (Figura 6 C) [60]. Unele metale în starea lor redusă de oxidare

(în principal, ionul Fe^{2+}) pot fi implicate în reacțiile Fenton, din care rezultă specii reactive de oxigen foarte periculoase (ROS) [61]:

$$H_2O_2 + M^{n+} \rightarrow HO^- + HO\bullet + M^{(n+1)+} \quad (3)$$

Radicalul HO• este în general acceptat ca fiind unul dintre cei mai reactivi radicali. Are un timp de înjumătățire foarte scurt (aproximativ 109 s) și o reactivitate foarte mare. Hidroperoxizii sunt metabolizați de superoxid dismutază, dar radicalii hidroxil nu pot fi eliminați prin reacții enzimatice şi vor reacționa cu orice tip de substrat [62].

Ionii metalelor de tranziție precum cuprul, manganul, cobaltul, în anumite condiţii, sunt capabili să catalizeze această reacție dacă nu sunt legați de proteine sau chelatori. Reacții similare pot provoca o acumulare specifică de radicali liberi, care inițiază procesele de deteriorare a biomoleculelor.

Reacțiile Fenton decurg în neuronii dopaminergici ai țesutului nervos, unde în mod normal catabolismul dopaminei produce anumite cantităţi de peroxid de hidrogen. Acumularea de radicali liberi în acești neuroni poate fi desemnată ca principalul agent etiologic al bolii Parkinson. Alte boli neurodegenerative, precum boala Alzheimer (AD) au ca semn distinctiv o creștere semnificativă a fierului în unele regiuni ale creierului [63].

Agenții de chelare a metalelor diminuează potențialele lor redox, inactivându-le. Mai mult, chelatorii naturali ai metalelor, cum ar fi flavonoidele, manifestă efecte benefice asupra organismului, în timp ce chelatorii sintetici pot prezenta unele probleme de toxicitate. Flavonoidele cu grupele lor hidroxil multiple și gruparea carbonil la poziția 4 pe inelul C pot oferi mai multe poziţii disponibile pentru complexarea metalelor.

Investigaţiile experimentale au indicat posibila existență a chelaților între două molecule de quercetină și Fe (II) [58]. Formarea chelaţilor din două molecule de quercetine deprotonate a demonstrat, că cele mai stabile complexe corespund stoichiometriei de 1:1, care implică atomii de oxigen legați de perechile de carbon 3-carbon 4 și carbon 4-carbon 5, precum și poziţiile „*cis*” și „*trans*” ale celor doi anioni de quercetină din jurul cationului. Geometria de coordonare este tetraedrică, implicând două grupări carbonil - O_{12} (2,035 și 2,032 Å) și două hidroxil - O_{13} (1,924 și 1,925 Å), iar sarcina ionului de fier este 1,41 eV, ceea ce sugerează un transfer de sarcină de la ligand la cation. Analiza orbitalilor de legătură a indicat prezența a două legături covalente între Fe^{2+} și atomul de oxigen a ambelor grupări 5-OH deprotonate. Suprapunerea implică cele două orbitale hibride *sp* (s-11,30%, p-88,7%) și *sd* (s-19,00%, d-81%) de oxigen și, respectiv, fier. De asemenea, calculele arată că poziția „-*cis*” a quercetinei este favorizată energetic în raport cu poziția „-*trans*”, datorită stabilităţii mai mari a coordonării tetraedrice [58].

Polifenolii sunt sisteme plane caracterizate printr-o conjugare extinsă și delocalizare a electronilor *p*, implicată de ciclurile aromatice și substituenți. Această delocalizare asigură îndepărtarea unui atom de hidrogen sau unui electron cu formarea de specii radicalice stabile. Electronul impar este delocalizat pe întreaga moleculă datorită geometriei plane a

moleculelor. Stabilitatea radicalilor este sporită de posibilitatea formării legături interne de hidrogen între atomul de oxigen radicalizat și hidroxilul vicinal.

Cele mai eficiente sisteme care pot funcționa prin mecanismul de transfer al atomului de hidrogen moleculele orto-dihidroxifuncționalitate. În aceste cazuri, valorile entalpiei de disociere a legăturilor sunt foarte mici față de compusul de referință – fenol, deoarece radicalizarea hidroxililor lor generează specii stabilizate de legături de hidrogen intramoleculare, altele decât prin efectele de rezonanță ale substituenților. Deci, hidroxitirosolul, acidul galic, acidul cafeic, epicatehina, quercetina sunt excelente captatoare de radicali liberi prin captare de atomi de hidrogen.

Transferul de electron este mai eficient pentru compușii cu conformație plană și delocalizare electronică extinsă, astfel încât valorile potențialelor de ionizare să fie mai mici în comparație cu fenolul de referință, astfel ca la tocoferol, reseveratrol, quercetină.

Majoritatea polifenolilor elimină radicalii liberi prin mecanismul de transfer al atomului de hidrogen, deoarece în procesul de transfer al unui singur electron sunt implicate energii înalte. Aceste concluzii ar putea avea o bază mai fermă prin calculele stărilor de tranziție și a intermediarilor pentru diferite etape ale reacție. Flavonolii prezintă efect antiradicalic mai puternici în comparație cu flavonele corespunzătoare datorită prezenței grupării 3-hidroxil. O grupare hidroxil suplimentară în inelul B (gruparea pirogalol) pare să „îmbunătățească" și mai mult capacitatea antioxidantă. Dimpotrivă, prezența unui singur hidroxil în inelul B diminuează capacitatea antioxidantă. Antocianidinele și glicozidele lor pot fi echipotente cu quercetina și galații de catehină, cu condiția ca în inel să fie prezentă o structură catecol.

Polifenolii sunt capabili să chelateze metalele de tranziție prin intermediul grupărilor OH multiple și fragmentului carbonil. Flavonolul quercetină, spre exemplu, poate forma complecși stabili cu cationii Fe^{2+} și Cu^{2+} atât în formă neutră, cât și în formă ionizată. Printre posibilele locuri de chelatare, pozițiile 3-OH/4-ceto și 5-OH/4-ceto sunt cele care prezintă o capacitate mai mare de complexare, în timp ce catecolul pare a fi un agent slab de chelatare.

2.4. Cercetări privind compoziția polifenolică și activitatea antioxidantă a vinurilor moldovenești de soiuri autohtone

În ultimele decenii Republica Moldova a realizat un salt enorm în dezvoltarea cultivării soiurilor de struguri autohtoni, iar vinurile produse sunt apreciate la un nivel înalt de specialiștii din întreaga lume. Potrivit datelor prezentate de Ministerul Agriculturii, 11 mii hectare sunt plantate cu soiuri de viță de vie moldovenească. Cele mai populare din acestea sunt: Fetească Albă, Feteasca Regală, Feteasca Neagră, Rară Neagră și Viorica [64]. Aceste soiuri sunt plantate si utilizate pe larg de vinăriile autohtone la producerea unor vinuri de calitate, deja apreciate pe piața internațională.

Un interes major îl prezintă elucidarea compoziției și a proprietăților antioxidante a substanțelor biologic active din vinuri roșii de soiurile Rară Neagră, Feteasca Neagră în comparație cu soiurile europene, precum şi soiurile de struguri albi Viorica, Feteasca Regală si Feteasca Albă.

Pentru cercetări au fost utilizate vinuri din struguri de soiuri de selecţie autohtonă (roada anului 2018-2020), produse în secția de microvinificație a Centrului de excelență în oenologie, UTM, precum și vin sec rosu Rara Neagră de Purcari, produse la Î.M. Vinăria Purcari S.R.L., r-nul Ștefan Vodă, s. Purcari, Republica Moldova. La prima etapă, au fost evaluate caracteristicile senzoriale ale vinurilor analizate. Analiza senzoriala a fost realizată de 10 sommelieri și degustatori de la UASM Cluj-Napoca și UTM. În Tabelul 1 sunt prezentaţi descriptorii aromatici ai vinurilor studiate, în conformitate cu libera exprimare a evaluatorilor.

Tabelul 1

Analiza organoleptica a vinurilor Rară Neagră, Feteasca Negră, Feteasca Regală, Feteasca Albă, Virica

Denumirea vinului	**Caracteristica organoleptica**			
	Limpeditate	Culoare	Aromă	Gustul
Rară Neagră	Limpede, fără sediment şi incluziuni străine	Roșie intensă, cu reflexii violacee, culoarea rodiei	Nuanţe de coacăză neagră și de fructe uscate, prune şi ciocolata	Nuanţe de mură, în general, echilibrat, consistent şi viguros
Feteasca Neagră	Limpede, fără sediment şi incluziuni străine	Roșie foarte intense	Caracteristică soiului cu nuanţe de coacăză neagră și de fructe uscate și în special prune uscate	Nuanţă de mură, este, în general, echilibrat, consistent şi viguros, gust de "copt"
Feteasca Regală	Limpede, fără sediment.	Alb-verzui cu nuanțe gălbui sau galben-verzui.	Originală, de tip floral, ușor de recunoscut.	Gustul plăcut, bine conturat, plin de finețe, este acrișor, asemănător cu a mărului românesc de vară.
Feteasca Albă	Limpede	Culoare galbena, cu reflexii verzui	Flori de câmp şi a fructelor bine coapte, precum aroma perelor	Vin catifelat şi corpolent, bine conturat de

				accentele fructelor citrice
Viorica	Limpede, fără sediment	Culoare galben pai cu reflexii verzui, transparent, auriu-deschis	Flori de salcam, iasomie, tei; citrice, busuioc, cimbru	Gust inedit, proaspăt de fructe, cu note de citrice puțin condimentate

Caracteristicile senzoriale ale vinurilor sunt într-o corespundere cu soiul analizat. Toate vinurile se caracterizează cu o limpeditate relativă, sunt lipsite de sediment şi incluziuni mecanice.

Aroma vinurilor obținute din soiul Fetească Neagră este placută, complexă și originală, contribuind la aceasta şi aroma strugurilor din care provin, cu nuanțe de coacază neagră sau aroma de prune uscate.

Gustul cu nuanţe de mură, este, în general, echilibrat, consistent şi viguros. Aciditatea potrivită, caracteristică soiului, intervine benefic, cu o amintire placuta si persistentă. În condiţiile Republicii Moldova soiurile tehnice acumulează o cantitae mare de compuşi fenolici, fapt ce se depistează în gustul vinului şi să exprimă cu o astringenţă înaltă, extractivitate şi persistenţă în gust îndelungată.

În Tabelul 2 sunt prezentate rezultatele cantitative ale evaluării vinurilor autohtone drept media aritmetica a notelor acordate de evaluatori.

Tabelul 2

Analiza senzoriala a vinurilor autohtone Fetească Albă, Fetească Regală, Viorica, Fetească Neagră, Rară Neagră

Denumire vin	Vizual			Olfactiv			Gustativ				Armonie/ Evaluare globală	Punctaj total	Evaluatori (n)
	Limpiditate	Aspect	Culoare	Tipicitate	Intensitate	Calitate	Tipicitate	Intensitate	Persistență	Calitate			
Fetească Albă	4,36	4,27	4,27	5,09	6,82	13,27	4,91	6,45	6,36	18,18	9,73	81,50	11
Fetească Regală	4,00	4,00	4,10	4,80	6,50	12,60	4,30	6,00	6,00	15,70	9,50	77,50	10
Viorica	3,80	3,80	3,80	4,80	6,50	13,20	4,70	6,50	6,70	17,50	9,80	81,10	10
Fetească Neagră	3,50	3,80	3,80	3,80	5,40	12,40	3,60	5,40	5,70	15,10	8,50	71,00	10
Rară Neagră 2018	2,80	2,90	3,20	3,80	5,00	11,20	3,80	5,30	5,60	14,50	8,50	66,60	10
Rară Neagră 2020	4,09	4,18	4,18	5,36	6,91	13,27	5,09	7,18	6,91	18,73	10,00	84,67	11
Punctaj maxim OIV	5	5	5	6	8	16	6	8	8	22	11	100	

Pentru vinurile roșii se atestă o diferență semnificativă la criteriul Gustativ, si anume Tipicitatea, Intensitatea si Calitatea cu diferențe a câte 2 unități. Pentru vinurile albe, o

diferență mai semnificativa se observa la fel pentru criteriul Gustativ şi anume Calitatea cu o diferență de 3 uniăți dintre Fetească Regală şi Fetească Albă. Pe primul loc dintre vinurile roșii se situează Rară Neagră, iar dintre vinurile albe - Fetească Albă.

Indicii fizico-chimici ai vinurilor examinate au corespuns categoriilor propuse. Toate vinurile au posedat un grad înalt de alcool (12-14% vol.), ceea ce asigură o stabilitate fizico-chimică a vinului. Aciditatea titrabilă a probelor analizate se află în limitele admisibile (min. 4,0 g/dm^3). Aciditatea volatilă prezintă valori medii (0,4-0,5 g/dm^3), ce nu depăşesc normele stabilite (1,2 g/dm^3). Conţinutul de acid sulfuros liber şi total în probele analizate reprezintă valori medii (60-80 g/dm^3).

Conținutul total de polifenoli (CTP) a fost determinată prin metoda Folin Ciocalteu. Conținutul total de polifenoli al vinurilor roșii a reprezentat valori de până la 10 ori mai mare în comparaţie cu cele rozé și albe. Aceste diferențe sunt rezultatul unei mai bune extracții a compușilor fenolici, timpului de contact mai mare cu pielița și semințele strugurilor, condițiilor de fermentare și temperaturii, pentru vinurile roșii, spre deosebire de cele albe. Valorile CTP pentru vinurile roșii nu a variat esenţial, conținutul fenolic al vinului Fetească Neagră fiind mai mare cu cateva unitati în comparaţie cu vinul Rară Neagră. Valoarea CTP a variat între diferitele probe de vin, în funcție de soiul de struguri, factorii de mediu în podgorie, tehnicile de procesare a vinului (Figura 7).

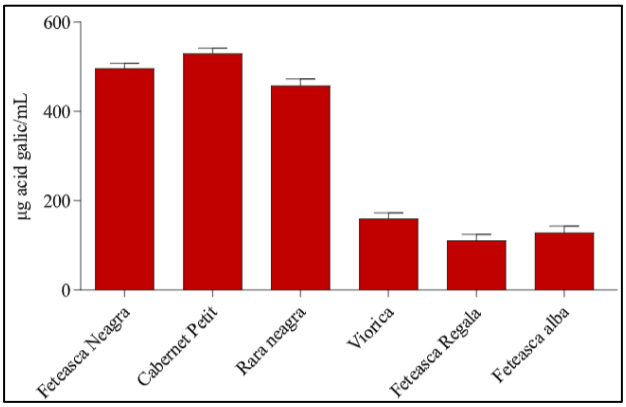


Fig.7. *Conținutul de polifenoli totali, exprimată în µg acid galic/mL probă*

Studiile anterioare ne sugerează că aproape 70% din polifenolii prezenţi rămân în deșeuri după procesare. Acești polifenoli pot fi utilizati în alte domenii şi anume farmaceutică, alimentară, deoarece prezintă o sursă de compuşi biologici activi. Pigmenții roşii din pielita strugurilor, de exemplu antocianii, degradează ușor, din acest motiv este necesar de luat în considerare operațiile tehnologice optime şi alte ingrediente din alimente ce pot influența capacitatea antioxidantă şi proprietățile senzoriale.

Conținutul de flavonoide totale în soiurile autohtone Fetească Neagră și Rară Neagră a fost relativ mai redus în comparaţie cu soiul Cabernet Petit (Figura 8).

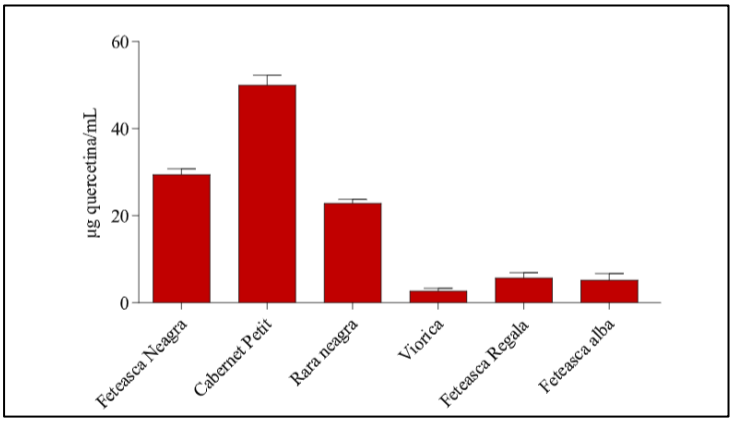


Fig.8. *Cantitantea de flavonoide totale exprimate în µg quercetină/mL probă*

În general, flavonoidele şi procianidinele sunt considerate a fi doua grupe principale de constituenți activi din struguri. Timpul şi temperatura sunt factori foarte importanţi ce acționează asupra conţinutului flavonoidelor în vinuri.

Studiul efectuat de Spigno și colab. [65] a arătat legătura între activitatea antioxidantă şi conţinutul de polifenoli în tescovină, iar procesul de liofilizare nu afectează compoziția și activitatea antioxidantă a extractelor din această materie primă. În procesul studiului a fost evaluată activitatea antioxidantă a vinurilor prin metoda DPPH [66]. Rezultatele obţinute sunt prezentate în figura 9.

S-a constatat, că capacitatea antioxidantă a vinurilor autohtone Feteasca Neagră și Rară Neagră, desi mai redusă decât a vinurilor din soiul Cabernet Petit, constituie cca 500- 620 µM Trolox echivalent, cee ce denotă un efect antioxidant marcant al acestor vinuri. Este necesar de constata, că capacitatea antioxidantă a vinurilor autohtone albe este considerabil mai redusă.

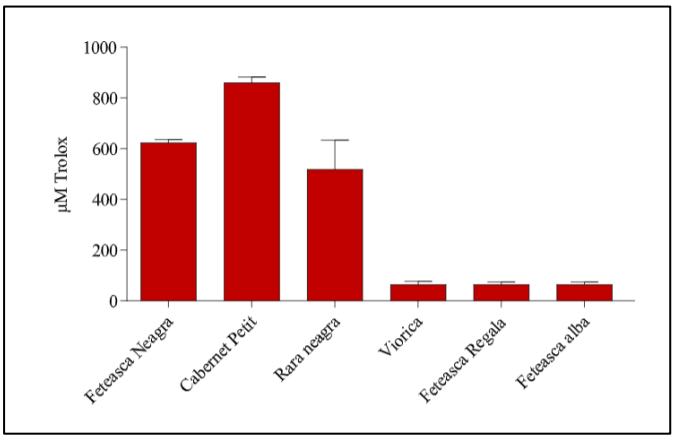


Fig. 9. *Capacitatea antoxidanta (metoda DPPH) exprimată în µM Trolox*

Un interes deosebit prezintă identificarea compușilor polifenolici individuali din vinurile moldovenești autohtone. În acest context, probele de vin au fost analizate prin metoda HPLC-DAD-ESI, evident, după o pregătire specială**.** Proba de vin s-a filtrat prin filtru Chromafil extra nylon 0.45 µm si 20 µl şi ulterior analizat. S-a utilizat cromatograful Agilent 1200 echipat cu pompa quaternară, degazor pentru solventi, autosempler, detector UV-Vis cu fotodioda (DAD) cuplat cu detector de masa (MS) single quadrupole Agilent model 6110 (Agilent Techologies, CA, USA).

Separarea compusilor s-a efectuat pe o coloana Kinetex XB C18, dimensiuni 4.6x 150 mm, cu particule de 5 µm (Phenomenex, USA), utilizand fazele mobile (A) apa + 0.1% acid acetic si (B) acetonitril + 0.1% acid acetic in gradientul de mai jos, timp de 30 minute, la o temperatura de 25 0 C, cu un debit de 0.5 ml/min. Gradient (exprimat in % B): 0 min, 5% B; 0-2 min, 5% B; 2-18 min, 5%-40% B; 18-20 min, 40%-90% B; 20-24 min, 90% B; 24-25 min, 90%-5% B; 25-30 min, 5% B.

Valorile spectrale s-au inregistrat pe domeniul 200-600 nm pentru toate peak-urile. Cromatogramele s-au înregistrat la lungimea de unda λ = 280, 340 si 520 nm. Lungimea de unda λ=280 nm este specifică pentru toate subclasele de compuşi fenolici (acizi hidroxibenzoici, acizi hidroxicinamici, flavanoli, flavonoli si antocianine), λ=340 nm este specifică acizilor hidroxicinamici şi flavonolilor, iar lungimea de unda λ=520 nm este specifică antocianelor.

Compuşii fenolici s-au identificat după timpul de retenţie, spectrele de absorbţie UV-Vis și spectrele de masă înregistrate pentru fiecare peak. Pentru MS s-a utilizat modul ESI pozitiv de ionizare full scan în urmatoarele condiţii de lucru: tensiune capilară 3000 V, temperatură 350 °C, debit azot 7 l/min şi m/z 120-1200. Achiziţia datelor şi interpretarea rezultatelor s-a realizat utilizand softul Agilent ChemStation.

Cuantificarea acizilor hidroxibenzoici şi flavanolilor s-a efectuat cu ajutorul curbei de calibrare pentru acid gallic (R^2 = 0.9978), acizii hidroxicinamici s-au cuantificat ca echivalent al acidului chlorogenic (R^2 = 0.9937), flavonolii - ca echivalent de rutină (R^2 = 0.9981), iar pentru antocianine s-a obţinut o curbă de calibrare cu cianidina (R^2 = 0.9951).

Identificarea și cuantificarea compușilor bioactivi s-a efectuat pentru următoarele subclase de polifenoli: acizii fenolici (hidroxicinamic, hidroxibenzoic) și derivații lor, stilbena, flavanoli, antocianine. Exemplul de cromatograme ale viniului roșii Rară Neagră este prezentat în figura 10. Vinul autohton Rara Neagră ne uimeste cu prezența unui număr impunător de compuşi fenolici (λ=280 nm), precum: acizii hidroxicinamici (cafeic, caftaric, cutaric, cumaric, ferulic) și compuşi flavanolici (catechina, epicatechina) (λ=340 nm), responsabili de activitatea antioxidantă a substanţelor biologic active. Rară Neagră este un soi deosebi de bogat și în antocianine (λ=520 nm). Conținutul total de compusi polifenolici în probele analizate constituie 1355 mg/dm^3.

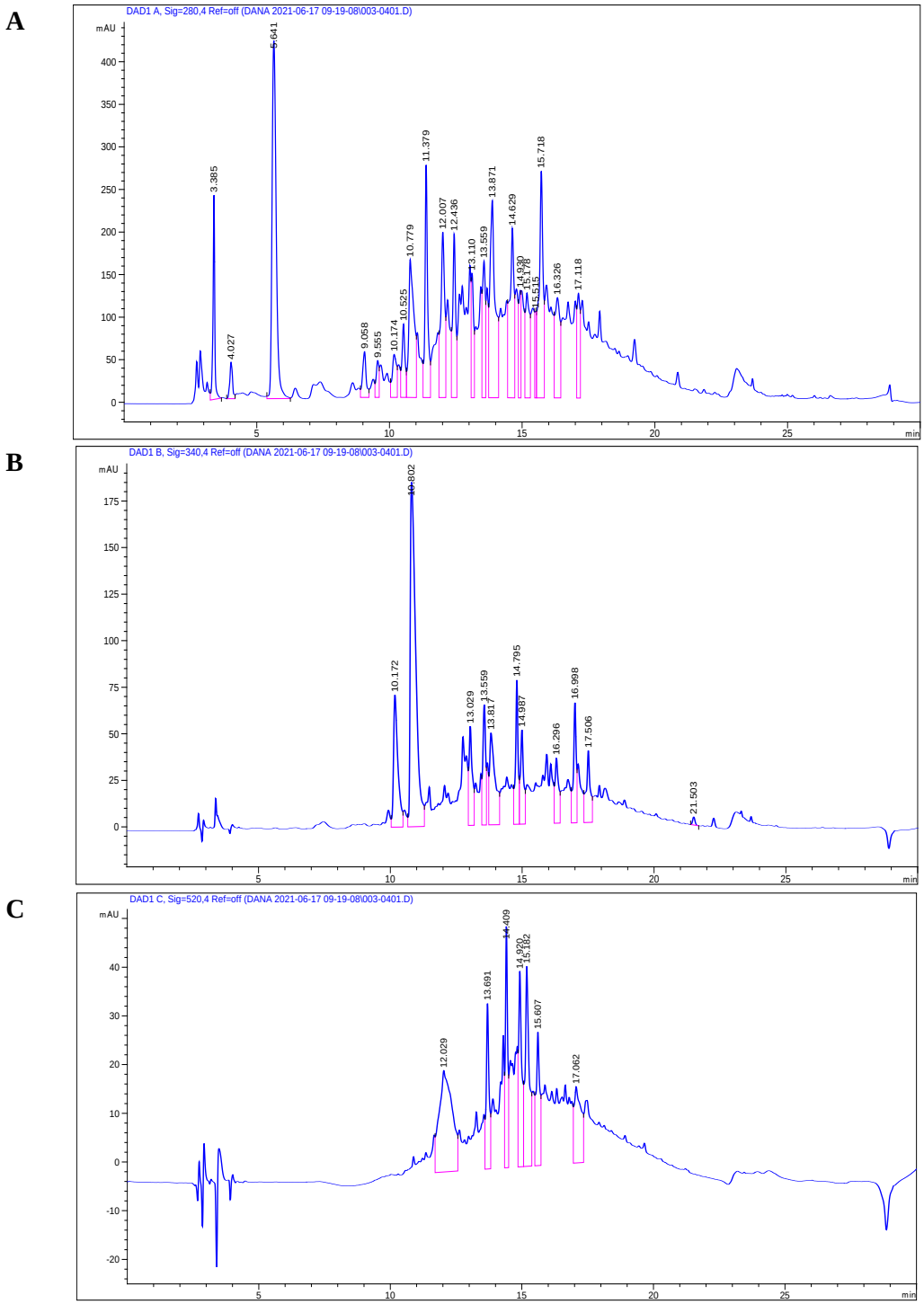


Fig.10. *Cromatograma probei de vin Rară Neagră, a.r. 2020: A (λ=280 nm), B (λ=340 nm), C (λ=520 nm)*

Cromatograma vinului alb (Feteasca Albă, a. r 2020) este prezentată în figura 11.

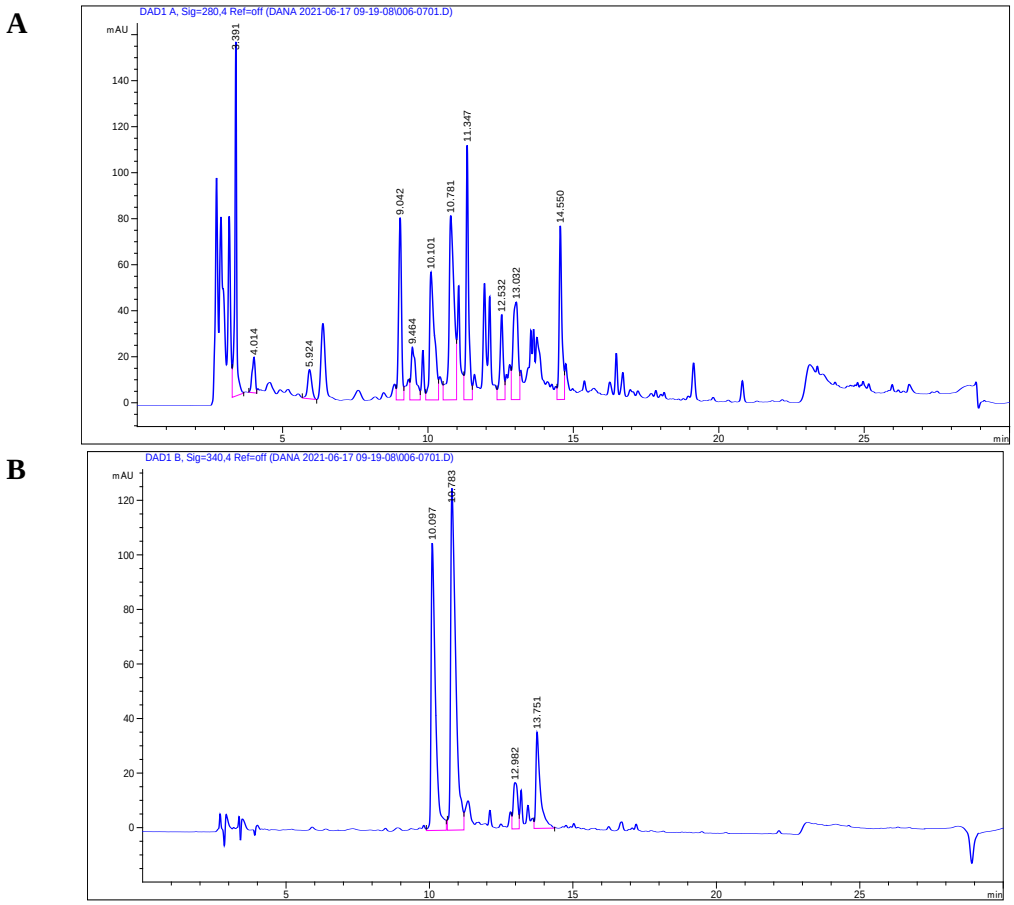


***Fig. 11**. Cromatograma probei de vin Feteasca Albă, a.r.2020: A (λ=280 nm), B (λ=340 nm)*

În vinurile roșii au fost cuantificați cca 25 de compuși polifenolici. Analiza datelor obținute demonstrează, că conţinutul polifenolilor (chiar şi în cazul aplicării aceleiași tehnologii) depinde de anul recoltării. Astfel, compararea probelor de vin Rară Neagră, anul recoltării 2018 și 2020, a constatat micşorarea esențială a conținutului total de polifenoli: de la 1355 mg/dm^3 (a. r. 2020) la 605 mg/dm^3 (a. r. 2018). În special se reduce conținutul de esteri ai acizilor hidroxicinamici (exemplu - etilgalat), dimerul procianidinei, epicatechina, quercetina, quercetin-arabinosidă, quercetin-glucoside, quercetin- glucuronide și unii acizi hidroxicinamici (exemplu – acidul siringic).

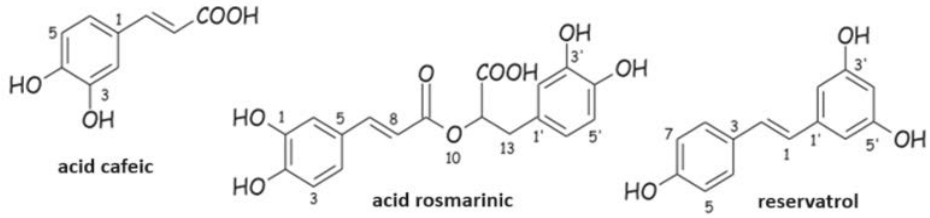
Compararea soiurilor autohtone cu vinul obținut din soiul Cabernet Petit atestă cantități apropiate de polifenoli totali (a.r.2020, vinul Rară Neagră – 1355 mg/dm^3 vis-a-vis de Cabernet Petit- 1249 mg/dm^3). În cazul soiului Feteasca Neagră conținutul total de polifenoli este mai redus - 792 mg/dm^3, însă acest vin se caracterizează printr-un conținut

important de resveratrol, care depășește de 4 ori conținutul de resveratrol în vinul din soiul Cabernet Petit și de 2 ori - vinurile din soiul Rară Neagră.

Prezența acelorași antocianine a fost atestată în toate vinurile roșii. Concentrațiile unor antocianine detectate în vinul Cabernet Petit au depășit valorile din vinurile autohtone, de exemplu - pelargonidin-glucoside, peonidin-acethyl-glucoside, peonidin-cumaroil-glucosida. Totuși conținutul de malvidin-acettil-glucosidă a fost mai ridicat în vinul de soi Rară Neagră.

Conținutul total de polifenoli a vinurilor albe autohtone variază în intervalul 250- 296 mg/dm^3, fiind atestați aceeași compuși, cu excepția, evident, a antocianinelor (figura 11). Fetească Albă se caracterizează prin cantități mai mari de acid *p*-hidroxibenzoic; Fetească Regală – prin cantităţi mai mari de acizi galic şi *trans*-caftaric; Viorica – prin prezența net superioară a acidului siringic. Prezența resveratrolului a fost atestată în cantități ce nu depășeai 1,5-1,8 mg/dm^3 în vinurile de soi Rară Neagră și Viorica. Rezultatele cercetăriror demonstrează, că vinurile moldovenești prezintă surse extrem de bogate în compuși bioactivi.

Resveratrolul posedă un puternic efect antiinflamator şi antibacterian, menţine elasticitatea şi fermitatea pielii şi împiedică îmbătrânirea ei prematură, este, de asemenea, un bun antialergic, recomandat şi persoanelor ce suferă de astm bronşic [67].

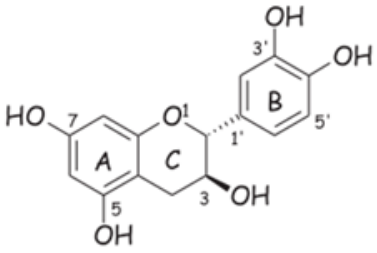


Datorită proprietăţilor sale amfifile, resveratrolul ofera o protecție antioxidanta mai puternică decât vitaminele E şi C. Structura sa este caracterizată de două inele fenolice, conectate printr-o legătură dublă, fiind caracterizată prin planaritate, conjugare și delocalizare electronică. Poziția reciprocă a grupelor hidroxile nu permite formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare. Însă radicalizarea grupărilor OH generează radicali extrem de stabili [68]).

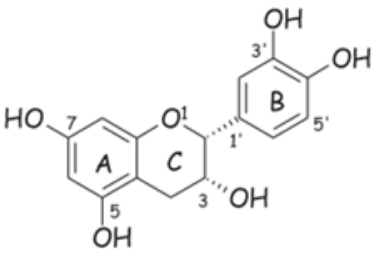
Radicalizarea acidului cafeic generează doi radicali - 3-OH și 4-OH. Efectul de delocalizare electronică al grupării –CH=CH–COOH este responsabil pentru stabilitatea energetică a radicalului format. Prezența punții -CH=CH- între benzen și gruparea carboxil din acidul cafeic favorizează rezonanța și efectele de conjugare. Grupurile OH sunt implicate în formarea legăturilor de hidrogen.

Pentru comparare, în acidul rosmarinic, extras din *Rose marinus officinalis L.* numai la prima specie formele de rezonanță arată electronul nepereche răspândit pe întregul moleculă [69].

Astfel, acidul cafeic și derivații lui prezintă proprietăți antioxidante marcante. Catehina și epicatehina acţionează drept antioxidant şi participă la neutralizarea radicalilor liberi, compusi chimici instabili care pot distruge membranele celulare şi ADN-ul, cauzând moartea celulelor [70]. Motivul constă în faptul că radicalizarea moleculelor de catechină și epicatechină conduce la formarea unor specii radicalice izoenergetice extrem de stabile. În absența conjugării cu inelul C, principalul factor de stabilizare este legătura internă de hidrogen la inelul B.

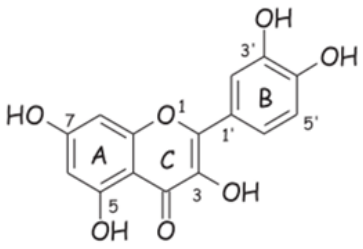


catehina



epicatehina

Mai multe studii clinice au evidentiat faptul, că acţiunea antioxidantă a quercitinei este mult mai evidenţiată în comparaţie cu ce a vitaminelor C si E, dar şi a betacarotenului. Calculele teoretice indică faptul că quercetina poate exista în doi stări de conformare, care se pot interconverti cu uşurinţă [71]. Zece radicali pot să se formeze rupând legăturile 3-, 3^1-, 4^1-, 5- și 7- O–H, toate caracterizate drept specii plane. Golurile energetice între radicalii formați la radicalizarea inelelor B și C se încadrează în 8 kcal/mol, în timp ce radicalizarea inelul A produce radicali cu energie înaltă (13–25 kcal/mol) [72].



quercitină

Acești din urmă radicali prezintă o distribuție de spin care lasă electronul impar pe locul de radicalizare.

CONCLUZII

Vinurile moldovenești autohtone: roșii - Rară Neagră, Fetească Neagră și albe - Fetească Albă, Fetească Regală, Viorica prezintă surse veritabile de compuși bioactivi, cu capacitate antioxidantă importantă. Conținutul total de polifenoli în vinurile roșii a fost de până la 10

ori mai mare în comparaţie cu cele albe. Aceste diferențe sunt rezultatul unei mai bune extracții a compușilor fenolici, timpului de contact mai mare cu pielița și semințele strugurilor, condițiilor de fermentare și temperaturii, pentru vinurile roșii, spre deosebire de cele albe. Dintre polifenolii importanti, compușii majoritari determinați în toate probele au fost acizii galic, resveratrol, acid cafeic, catehina, epicatehina și procianidina.

Polifenolii din struguri și vin prezintă sisteme plane caracterizate printr-o conjugare extinsă și delocalizare a electronilor *p*, care implicată de ciclurile aromatice și substituenți. Acestea generează specii radicalicee stabile la îndepărtarea unui atom de hidrogen sau un electron [73]. Electronul impar pare a fi delocalizat pe întreaga moleculă datorită conformației geometrice plane. Stabilitatea radicalilor formați este sporită de posibilitatea de a stabili legături interne de hidrogen între atomul de oxigen radicalizat și hidroxilul vicinal.

Cele mai eficiente sisteme care pot funcționa prin mecanismul de transfer al atomului de hidrogen sunt compușii *orto*-dihidroxifuncţionalitați. În aceste cazuri, valorile energiei de legătură sunt foarte mici faţă de compusul de referinţă (fenol), deoarece radicalizarea hidroxililor generează specii stabilizate prin legături de hidrogen intramoleculare, altele decât efectele de rezonanță ale substituenților.

Majoritatea polifenolilor par să capteze radicalii liberi prin mecanisme de transfer a atomului de hidrogen, deoarece în procesul de transfer a unui electron sunt implicate energii înalte. În cadrul mecanismului de transfer de electron, optimali sunt compuși care prezintă conformație plană și delocalizare electronică, astfel încât valorile poitențialelor de ionizare să fie mai mici decât pentru fenolul de referință, așa cum apare în tocoferol, reseveratrol, quercetină.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. LOCKE, A; SCHNEIDERHAN, J; ZICK, S.M. Diets for health: goals and guidelines. *Am. Fam. Physician,* Jun., 01, 2018, 97(11), 721-728.
2. CENA, H; CALDER, P.C. Defining a Healthy Diet: Evidence for the role of contemporary dietary patterns in health and disease. *Nutrients,* 2020, Jan. 27, 12(2).
3. DAVIES, J.M.S.; CILLARD, J.; FRIGUET, B. The oxygen paradox, the French paradox, and age-related diseases. *GeroScience*, 2017, 39, 499-550.

4. DROSTE, D.W.; ILIESCU, C.; VAILLANT, M.; GANTENBEIN, M.; DE BREMAEKER, N.; LIEUNARD, C.; VELEZ, T.; MEYER, M.; GUTH, T.; KUEMMERLE, A.; CHIOTI, A. A daily glass of red wine and lifestyle changes do not affect arterial blood pressure and heart rate in patients with carotid arteriosclerosis after 4 and 20 weeks. Cerebrovasc Dis Extra, 2013, 3(1), 121-9.
5. The state of Food Insecurity in the World, FAO, Report 2014.
6. PERRA, M.; BACCHETTA, G.; MUNTONI, A.; DE GIOANNIS, G.; CASTANGIA, I.; RAJHA, H., MANCA, M.L.; MANCONI, M. An outlook on modern and sustainable approaches to the management of grape pomace by integrating green processes, biotechnologies and advanced biomedical approaches. *Journal of Functional Foods*, 2022, 98,105276.
7. FONTANA, A.R.; ANTONIOLLI, A.; BOTTINI, R. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. *Agric. Food Chem.*, 2013, 61(38), 8987-9003.
8. CHIAVAROLI, A.; BALAHA, M.; ACQUAVIVA, A.; FERRANTE, C.; CATALDI, A.; MENGHINI, L.; RAPINO, M.; ORLANDO, G.; BRUNETTI, L.; LEONE, S.; RECINELLA, L.; di GIACOMO, V. Phenolic characterization and neuroprotective properties of grape pomace extracts. *Molecules*, 2021, 26(20), 6216.
9. CAPONIO, G.R.; NOVIELLO, M.; CALABRESE, F.M.; GAMBACORTA, G.; GIANNELLI, G.; de ANGELIS, M. Effects of grape pomace polyphenols and in vitro gastrointestinal digestion on antimicrobial activity: recovery of bioactive compounds. *Antioxidants (Basel)*, 2022, 11(3), 567.
10. BHUI, K.; DINOS, S.; GALANT-MIECZNIKOWSKA, M.; de JONGH, B.; STANSFELD, S. Perceptions of work stress causes and effective interventions in employees working in public, private and non-governmental organisations: a qualitative study. *BJ Psych Bull*., 2016, 40(6).
11. YARIBEYGI, H.; PANAHI, Y.; SAHRAEI, H.; JOHNSTON, T.P.; SAHEBKAR, A. The impact of stress on body function: a review. *EXCLI J*, 2017, 16, 1057-1072.
12. MEHTA, S. K.; GOWDER, S. J. T. Members of antioxidant machinery and their functions Basic Principles and Clinical Significance of Oxidative Stress. *In Tech*, 2015.
13. KOSTIC, K.; BRBORIC, J.; DELOGU, G.; SIMIC, M.R.; SAMARDZIC, S.; MAKSIMOVIC, Z.; DETTORI, M.A.; FABBRI, D.; KOTUR-STEVULJEVIC, J.; SASO, L. Antioxidant activity of natural phenols and derived hydroxylated biphenyls. *Molecules*, 2023, 28(6), 2646.
14. LOBO, V.; PATIL, A.; PHATAK, A.; CHANDRA, N. Free radicals, antioxidants and functional foods: impact on human health. *Pharmacogn Rev*., 2010, 4(8), 118-26.

15. DEVASAGAYAM, T.P.; TILAK, J.C.; BOLOOR, K.K.; SANE, K.S.; GHASKADBI, S.S.; LELE, R.D. Free radicals and antioxidants in human health: current status and future prospects. *J. Assoc. Physicians India*, 2004, 52, 794–803.

16. Di MEO, S.; VENDITTI, P. Evolution of the knowledge of free radicals and other oxidants. *Oxid. Med. Cell Longev*., 2020, 9829176.

17. MARTEMUCCI, G.; COSTAGLIOLA, C.; MARIANO, M.; D'ANDREA, L.; NAPOLITANO, P.; D'ALESSANDRO, A.G. Free radical properties, source and targets, antioxidant consumption and health. *Oxygen*, 2022, 2, 48-78.

18. PHANIENDRA, A.; JESTADI, D.B.; PERIYASAMY, L. Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases. *Indian J. Clin. Biochem*., 2015, 30(1), 11-26.

19. DOMEJ, W.; OETTL, K.; RENNER, W. Oxidative stress and free radicals in COPD--implications and relevance for treatment. *Int. J. Chron. Obstruct. Pulmon. Dis*., 2014, 9, 1207-24.

20. LOSADA-BARREIRO, S.; SEZGIN-BAYINDIR, Z.; PAIVA-MARTINS, F.; BRAVO-DÍAZ, C. Biochemistry of antioxidants: mechanisms and pharmaceutical applications. *Biomedicines.*, 2022, 10(12), 3051.

21. HUNYADI, A. The mechanism(s) of action of antioxidants: from scavenging reactive oxygen/nitrogen species to redox signaling and the generation of bioactive secondary metabolites. *Med. Res. Rev*., 2019, 39, 2505–2533.

22. MOUSSA, Z.; JUDEH, Z. M.A.; AHMED, S. A. Nonenzymatic exogenous and endogenous antioxidants, free radical medicine and biology. *Intech. Open*, 2020, 15.

23. LU, J.M.; LIN, P.H.; YAO, Q.; Chen, C. Chemical and molecular mechanisms of antioxidants: experimental approaches and model systems. *J. Cell. Mol. Med*., 2010, 14(4), 840-60.

24. TSAO, R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. *Nutrients*, 2010, 2(12), 1231-46.

25. Al MAMARI, H. H. Phenolic compounds: classification, chemistry, and updated techniques of analysis and synthesis. Phenolic compounds - chemistry, synthesis, diversity, non-conventional industrial, pharmaceutical and therapeutic applications. *Intech Open*, 2022, 23.

26. FRANCENIA SANTOS-SÁNCHEZ, N.; SALAS-CORONADO R.; HERNÁNDEZ-CARLOS, B.; VILLANUEVA-CAÑONGO, C. Shikimic Acid Pathway in Biosynthesis of Phenolic Compounds. Plant physiological aspects of phenolic compounds. *IntechOpen*, 2019, 04, 2.

27. KUMAR, S.; PANDEY, A.K. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview. *Scientific World Journal*, 2013, 162750.

28. DIAS, M.C.; PINTO, D.C.G.A.; SILVA, A.M.S. Plant flavonoids: chemical characteristics and biological activity. *Molecules*, 2021, 26(17), 5377.

29. GERVASI, T.; CALDERARO, A.; BARRECA, D.; TELLONE, E.; TROMBETTA, D.; FICARRA, S.; SMERIGLIO, A.; MANDALARI, G.; GATTUSO, G. Biotechnological applications and health-promoting properties of flavonols: an updated view. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23(3), 1710.

30. BIE. J.; SEPODES, B.; FERNANDES, P.C.B.; RIBEIRO, M.H.L. Polyphenols in health and disease: gut microbiota, bioaccessibility, and bioavailability. *Compounds*, 2023, 3(1), 40-72.

31. KRIZOVA, L.; DADAKOVA, K.; KASPAROVSKA, J.; KASPAROVSKY, T. Isoflavones. *Molecules*, 2019, 24, 1076.

32. KHOO, H.E.; AZLAN, A.; TANG, S.T.; LIM, S.M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutr. Res*., 2017, 61, 1361779.

33. MATTIOLI, R.; FRANCIOSO, A.; MOSCA, L.; SILVA, P. Anthocyanins: a comprehensive review of their chemical properties and health effects on cardiovascular and neurodegenerative diseases. *Molecules*, 2020, 25(17), 3809.

34. HORNEDO-ORTEGA, R.; REYES GONZÁLEZ-CENTENO, M.; CHIRA, K.; JOURDES, M.; TEISSEDRE, P.L. Phenolic compounds of grapes and wines: key compounds and implications in sensory perception, Chemistry and biochemistry of winemaking, wine stabilization and aging. *IntechOpen*, 2021.

35. KUMAR, N.; GOEL, N. Phenolic acids: vatural versatile molecules with promising therapeutic applications. *Biotechnol. Rep. (Amst).*, 2019, 24, e00370.

36. VANNELLI, T.; WEI, Q.W.; SWEIGARD, J.; GATENBY, A.A.; SARIASLANI, F.S. Production of p-hydroxycinnamic acid from glucose in Saccharomyces cerevisiae and Escherichia coli by expression of heterologous genes from plants and fungi. *Metab. Eng.*, 2007, 9(2), 142-51.

37. VENDRAMIN, V.; VIEL, A.; VINCENZI, S. Caftaric acid isolation from unripe grape: a “green” alternative for hydroxycinnamic acids recovery. *Molecules*, 2021, 26(4), 1148.36.

38. GABASTON, J.; FONAYET, J.V.; FRANC, C.; WAFFO-TEGUO, P.; REVEL, G. Characterization of stilbene composition in grape berries from wild *vitis* species in year-to-year harvest. *J. Agric. Food Chem*., 2020, 68(47), 13408–13417.

39. Al-KHAYRI, J.M.; MASCARENHAS, R.; HARISH, H.M.; GOWDA, Y.; LAKSHMAIAH, V.V.; NAGELLA, P. Stilbenes, a versatile class of natural metabolites for inflammation - an overview. *Molecules*, 2023, 28(9), 378

40. GABASTON, J.; TAILLIS, D.; CANTOS-VILLAR, E. Vitis wastes as a source of stilbenes: natural occurrence, factors affecting biosynthesis, and valorization in agri-food sector, In book: *Agricultural Waste: Environmental Impact, Useful Metabolites and Energy Production*, 2023, 279-330.

41. RODRÍGUEZ-PÉREZ, C.; GARCÍA-VILLANOVA, B.; GUERRA-HERNÁNDEZ, E.; VERARDO, V. Grape seeds proanthocyanidins: an overview of in vivo bioactivity in animal models. *Nutrients*, 2019.

42. XIA, E.Q.; DENG, G.F.; GUO, Y.J.; LI, H.B. Biological activities of polyphenols from grapes. *Int. J. Mol. Sci*., 2010, 11(2), 622-46.

43. ZHANG, A.; FANG, Y.; WANG, H.; LI, H.; ZHANG, Z. Free-radical scavenging properties and reducing power of grape cane extracts from 11 selected grape cultivars widely grown in China. *Molecules*, 2011, 16(12), 10104-22.

44. BAGCHI, D.; GARG. A.; KROHN, R.L.; BAGCHI, M.; BAGCHI, D.J.; BALMOORI, J.; STOHS, S.J. Protective effects of grape seed proanthocyanidins and selected antioxidants against TPA-induced hepatic and brain lipid peroxidation and DNA fragmentation, and peritoneal macrophage activation in mice. *Gen. Pharmacol*., 1998, 30(5), 771-6.

45. CHOI, S.K.; ZHANG, X.H.; SEO, J.S. Suppression of oxidative stress by grape seed supplementation in rats. *Nutr. Res. Pract*., 2012, 6(1), 3-8.

46. LUPOLI, R.; CICIOLA, P.; COSTABILE. G.; GIACCO, R.; MINNO, M.N.D.D.; CAPALDO, B. Impact of grape products on lipid profile: a meta-analysis of randomized controlled studies. *J. Clin. Med*., 2020, 9(2), 313.

47. GARAVAGLIA, J.; MARKOSKI, M.M.; OLIVEIRA, A.; MARCADENTI, A. Grape seed oil compounds: biological and chemical actions for health. *Nutr. Metab. Insights.*, 2016, 9, 59-64.

48. DOHADWALA, M.M.; VITA, J.A. Grapes and cardiovascular disease. *J. Nutr.*, 2009, 139(9), 1788S-93S.

49. CHEDEA, V.S.; TOMOIAGA, L.L.; MACOVEI, S.O.; MĂGUREANU, D.C.; ILIESCU, M.L. Antioxidant/pro-oxidant actions of polyphenols from grapevine and wine by-products-base for complementary therapy in ischemic heart diseases. *Front. Cardiovasc. Med.*, 2021, 8, 750508.

50. ZAMORA-ROS, R.; ANDRES-LACUEVA, C.; LAMUELA-RAVENTOS, R.M.; BERENGUER, T.; JAKSZYN, P.; MARTINEZ, C.; SANCHEZ, M.J.; NAVARRO,

C.; CHIRLAQUE, M.D. Concentrations of resveratrol and derivatives in foods and estimation of dietary intake in a spanish population: european prospective investigation into cancer and nutrition (EPIC)-Spain cohort. *Br. J. Nutr.*, 2008, 100(1), 188-96.

51. SALEHI, B.; MISHRA, A.P.; NIGAM, M.; SENER, B.; KILIC, M.; SHARIFI-RAD, M.; FOKOU, P.V.T.; MARTINS, N.; SHARIFI-RAD, J. Resveratrol: a double-edged sword in health benefits. *Biomedicines*, 2018, 6(3), 91.

52. UNUSAN, N. Proanthocyanidins in grape seeds: an updated review of their health benefits and potential uses in the food industry. *Journal of Functional Foods*, 2020, 67, 103861.

53. AROLA, M. Proanthocyanidins in health and disease. *Biofactors*, 2016, 42 (1), 5-12.

54. ABD-ALLAH, A.A.M.; EL-DEEN, N.A.M.N.; MOHAMED, W.A.M.; NAGUIB, F.M. Mast cells and pro-inflammatory cytokines roles in assessment of grape seeds extract anti-inflammatory activity in rat model of carrageenan-induced paw edema. *Iran J. Basic Med. Sci*., 2018, 21(1), 97-107.

55. TERRA, X.; PALOZZA, P.; FERNANDEZ-LARREA, J.; ARDEVOL, A.; BLADE, C. Procyanidin dimer B_1 and trimer C_1 impair inflammatory response signalling in human monocytes. *Free Radic. Res*., 2011, 45(5), 611-9.

56. COSTA, M.; SEZGIN-BAYINDIR, Z.; LOSADA-BARREIRO, S.; PAIVA-MARTINS, F.; SASO, L.; BRAVO-DÍAZ, C. Polyphenols as antioxidants for extending food shelf-life and in the prevention of health diseases: encapsulation and interfacial phenomena. *Biomedicines*, 2021, 9(12), 1909.

57. SANTOS-SANCHEZ, F.N.; SALAS-CORONADO, R.; VILLANUEVA-CANONGO, C.; HERNÁNDEZ-CARLOS, B. Antioxidant compounds and their antioxidant mechanism. *Antioxidants, IntechOpen*, 2019.

58. LEOPOLDINI, M.; RUSSO, N.; TOSCANO, M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 2011, 125(2), 288–306.

59. OLVERA-AGUIRRE, G.; PINEIRO-VÁZQUEZ, A.T.; SANGINES-GARCIA, J.R.; SANCHEZ ZÁRATE, A.; OCHOA-FLORES, A.A.; SEGURA-CAMPOS, M.R.; VARGAS-BELLO-PÉREZ, E.; CHAY-CANUL, A.J. Using plant-based compounds as preservatives for meat products: a review. *Heliyon*, 2023, 9(6), e17071.

60. FLORA, S.J. Structural, chemical and biological aspects of antioxidants for strategies against metal and metalloid exposure. *Oxid. Med. Cell Longev*., 2009, 2(4), 191-206.

61. OLUFUNMILAYO, E.O.; GERKE-DUNCAN, M.B.; HOLSINGER, R.M.D. Oxidative stress and antioxidants in neurodegenerative disorders. *Antioxidants (Basel)*, 2023, 12(2), 517.

62. ALI AL-MAMARY, M.; MOUSSA, Z. Antioxidant activity: the presence and impact of hydroxyl groups in small molecules of natural and synthetic origin, Antioxidants - benefits, sources, mechanisms of action. *IntechOpen*, 2021.

63. DIAS, V.; JUNN, E.; MOURADIAN, M.M. The role of oxidative stress in Parkinson's disease. *J. Parkinsons Dis*., 2013, 3(4), 461-91.

64. *Raport anual al ONVV din Republica Moldova*. https://wineofmoldova.com/wp-content/uploads/2021/02/Raport-Anual-2019.pdf.

65. SPIGNO, G.; TRAMELLI, L.; De FAVERI, D.M. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *J. Food Eng.*, 2007, 81(1), 200-208.

66. GHENDOV‐MOSANU, A.; COJOCARI, D.; BALAN, G.; PATRAS, A.; LUNG, I.; SORAN, M.‐L.; OPRIŞ, O.; CRISTEA, E.; STURZA, R. Chemometric Optimization of Biologically Active Compounds Extraction from Grape Marc: Composition and Antimicrobial Activity. *Molecules.* 2022, 27, 1610.

67. GUTIERREZ-ESCOBAR, R.; ALIANO-GONZALEZ, M.J.; CANTOS-VILLAR, E. Wine polyphenol content and its influence on wine quality and properties: a review. *Molecules*, 2021, 26(3), 718.

68. SALEHI, B.; MISHRA, A.P.; NIGAM, M.; SENER, B.; KILIC, M.; SHARIFI-RAD, M. Resveratrol: a double-edged sword in health benefits. *Biomedicines*, 2018, 6(3), 91.

69. ANDRADE, J.M.; FAUSTINO, C.; GARCIA, C.; LADEIRAS, D.; REIS, C.P..; RIJO, P. *Rosmarinus officinalis* L.: an update review of its phytochemistry and biological activity. *Future Sci. OA*, 2018, 4(4), FSO283.

70. BERNATONIENE, J.; KOPUSTINSKIENE.; D.M. The role of catechins in cellular responses to oxidative stress. *Molecules*, 2018, 23(4), 965.

71. CHEN, X.; DENG, Z.; ZHENG, L.; ZHANG, B.; LUO, T.; LI, H. Interaction between flavonoids and carotenoids on ameliorating oxidative stress and cellular uptake in different cells. *Foods*, 2021, 10(12), 3096.

72. LI, Z.; MOALIN, M.; ZHANG, M.; VERVOORT, L.; HURSEL, E.; MOMMERS, A.; HAENEN, G.R.M.M. The flow of the redox energy in quercetin during its antioxidant activity in water. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, 21(17), 6015.

73. STURZA, R.; SCUTARU, IU.; DUCA, G. Redox processes in grapes processing. In *Environmental and technological aspects of redox processes*; Duca, G., Vaseashta, A., Eds.; IGI Global - Engineering Science Reference: USA, 2023; 1, 276-306.

CZU: 543:539.125.5:504.064.3(478)
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_24

24. IMPACTUL ELEMENTELOR CHIMICE DETERMINATE PRIN ANALIZA DE ACTIVARE CU NEUTRONI ASUPRA CALITATII MEDIULUI AMBIANT IN REPUBLICA MOLDOVA

Inga ZINICOVSCAIA[1,2,3], Gheorghe DUCA[1]
[1]*Institutul de Chimie, Universitatea e Stat din Moldova*
[2]*Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară „Horia Hulubei”, Romania*
[3]*Institutul Unificat de Cercetări Nucleare, Dubna, Rusia*

Rezumat. Poluarea mediului a devenit una din cele mai importante probleme în multe țări ale lumii, inclusiv în Republica Moldova. Pentru prima data în Republica Moldova a fost folosită analiza prin activare cu neutroni pentru evaluarea conținutului de elemente chimice în mușchi, soluri, fructe, și plante medicinale. Determinarea simultană a unui număr considerabil de elemente chimice a permis evaluarea pe baza acestor date a stării mediului ambiant. Pelinga aceasta propusa stabilite condițiile fizico-chimice optime pentru îndepărtarea pământuri rare, care prezintă interes economic și ecologic, folosind sorbenți biologici. Determinarea compozitiei elementale a probelor de medium este extrem de importantă pentru estimarea calitatii lor și impactului asupra sănătății consumatorilor, precum și stabilirea proveninței lor. In timp ce rezultatele obținute pentru sorbenți pot fi folosiți pentru elaborarea metodelor de îndepărtare a metalelor cu scopul de a reduce concentrațiile lor la limitele maxim admisibile și recuperarea elementelor prețioase.

Cuvinte-cheie: poluarea, analiza prin activare cu neutroni, metale, sorbenția, calitatea mediului

IMPACT OF CHEMICAL ELEMENTS DETERMINED BY THE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS ON AMBIENT ENVIRONMENT QUALITY IN THE REPUBLIC OF MOLDOVA

Summary. *Environmental pollution has become one of the most important problems in many countries of the world, including the Republic of Moldova. For the first time in the Republic of Moldova, neutron activation analysis was used to evaluate the content of chemical elements in mosses, soils, fruits, and medicinal plants. The simultaneous determination of a considerable number of chemical elements allowed the assessment of the state of the environment based on these data. This proposal established the optimal physico-chemical conditions for the removal of rare earths, which are of economic and ecological interest, using biological sorbents. Determining the*

elemental composition of medium samples is extremely important for estimating their quality and impact on consumer health, as well as establishing their provenance. While the results obtained for sorbents can be used for the development of metal removal methods with the aim of reducing their concentrations to the maximum permissible limits and recovering precious elements.

***Keywords**: pollution, neutron activation analysis, metals, sorption, environmental quality*

1. INTRODUCERE

In prezent, poluarea mediului a devenit una din cele mai importante probleme în multe țări ale lumii. Tradițional, unii poluanții precum dioxidul de sulf și dioxidul de carbon sunt supuși controlului, în timp ce poluarea diferitelor componente ale mediului (aerului, solului și apei) cu metale grele, care duce la deteriorarea ecosistemelor și prezintă o amenințare gravă pentru securitatea alimentara și sănătatea umană, urmează să între în vizorul factorilor de decizie [1]. Pornind de la faptul, că mediul ambiant este habitatul tuturor organismelor vii, menținerea compoziției chimice adecvate valorii biologice a lui este foarte importantă. Acest lucru este posibil prin monitorizarea stării mediului și propunerea metodelor de reducere a nivelului de contaminare pentru a preveni poluarea mediului și a asigura o dezvoltare durabilă. Soluționarea acestei probleme este prerogativa excepțională a chimiei ecologice, care este focalizată pe solicitările urgente ale dezvoltării economice și aplicării abordărilor adecvate pentru satisfacerea acestora [2].

Poluarea mediului cu metale grele este asociată cu dezvoltarea rapidă a industriei și agriculturii, precum și cu perturbarea ecosistemelor naturale din cauza creșterii enorme a populației [3]. În același timp, cunoștințele privind emisiile de metalele grele sunt încă limitate și incomplete în ceea ce privește categoriile de surse de emisii și procesele care le generează [4].

În prezent, normele și reglementările în multe țări au drept scop minimizarea impactul negativ al poluării mediului, începând cu etapa de planificare, alegerea locației de amplasare și adoptarea celor mai performante tehnologii disponibile. Acest lucru, însă, nu este întotdeauna efectiv, mai ales atunci când tehnologiile vechi continuă să funcționeze în zonele populate sau cînd normele și standardele nu sunt respectate [5].

Poluarea aerului este una dintre cele mai grave probleme în Republica Moldova, și în special în Chișinău. Conform rapoartelor naționale, în probele de aer în general se determină concentrațiile de particule, dioxid de sulf, monoxid de carbon, dioxid de azot, fenoli și formaldehidă [6,7], în timp, informațiile privind determinarea metalelor grele sunt foarte limitate.

De rând cu aerul, solul este o altă componentă a mediului, semnificativ afectat de activitățile antropogene, și riguros investigat folosind abordările chimiei ecologice [8]. Solul acționează în același timp ca un absorbant de poluanți și ca o sursă de poluare, cu capacitatea de a transfera poluanții în apele subterane și ai transfera în lanțul trofic. Metalele grele de proveninţă antropogenă care ajung în sol pot fi uşor absorbite prin sistemul radicular al plantelor și transportate spre diferitele organe, inclusiv spre fructe, în care se acumulează. Legumele, fructele, plantele medicinale contaminate pot cauza probleme clinice și fiziologice pentru om mai ales atunci când sunt consumate în cantități mari. Conștientizarea acestei probleme duce la creșterea interesului analiza conținutului elemental a solului și a produselor agricole și evaluarea transferului de elemente din sol în produsele agricole [9].

Utilizarea metalelor în diferite procese industriale și tratarea necorespunzătoare a apelor uzate rezultă în creșterea semnificativă a conținutului lor în mediul ambiant comparativ cu valorile de bază. Prezența metalelor grele în apele reziduale prezintă pericol pentru sistemele acvatice și duce la apariția diferitor riscuri pentru sănătatea umană. Datorita faptului ca apele reziduale sunt folosite des pentru irigare, ele au un impact negativ asupra solurilor și produselor agricole. De aceea aste important de a reduce nivelul metalelor grele la valorile maxim admisibile înainte de deversarea lor în apele naturale.

Este evident ca poluarea unuia dinte compartimente mediului în consecință v-a rezulta în migrarea metalului dintr-un mediu în altul și v-a mări semnificativ impactul asupra mediului și a societății. De aceea este foarte important de a monitoriza nivelul de poluare a apelor, solurilor și a aerului cu metalele grele, de a identifica sursele de poluare și de a dezvolta procedee de reducere a concentrațiilor metalelor pînă la nivelul maxim admisibil.

Scopul lucrării constă în determinarea conținutului unor elemente chimice folosind analiza de activare cu neutroni în diferite compartimente ale mediului ambiant în Republica Moldova pentru a defini valoarea biologică a mediului, a evalua riscul asupra sănătății omului și a elabora tehnologii de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate folosind diferite tipuri de sorbenți biologici.

2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Evaluarea poluării aerului cu metale grele în Moldova folosind biomonitorizare pasivă

În 2015 pentru prima dată RM s-a alăturat studiilor în cadrul Programului de cooperare internațională privind efectele poluării aerului asupra vegetației naturale și culturilor cu metale grele din Europa (UNECE ICP Vegetation). 33 de probe de mușchi *Hypnum cupressiforme* au fost colectate în luna mai 2015 pe întreg teritoriul țării (Fig.1). Colectarea probelor de mușchi și pregătirea pentru analiza elementală s-au efectuat conform manualului CLRTAP [10]. Compoziția elementală a mușchilor a fost determinată folosind analiza de activare cu neutroni (AAN).

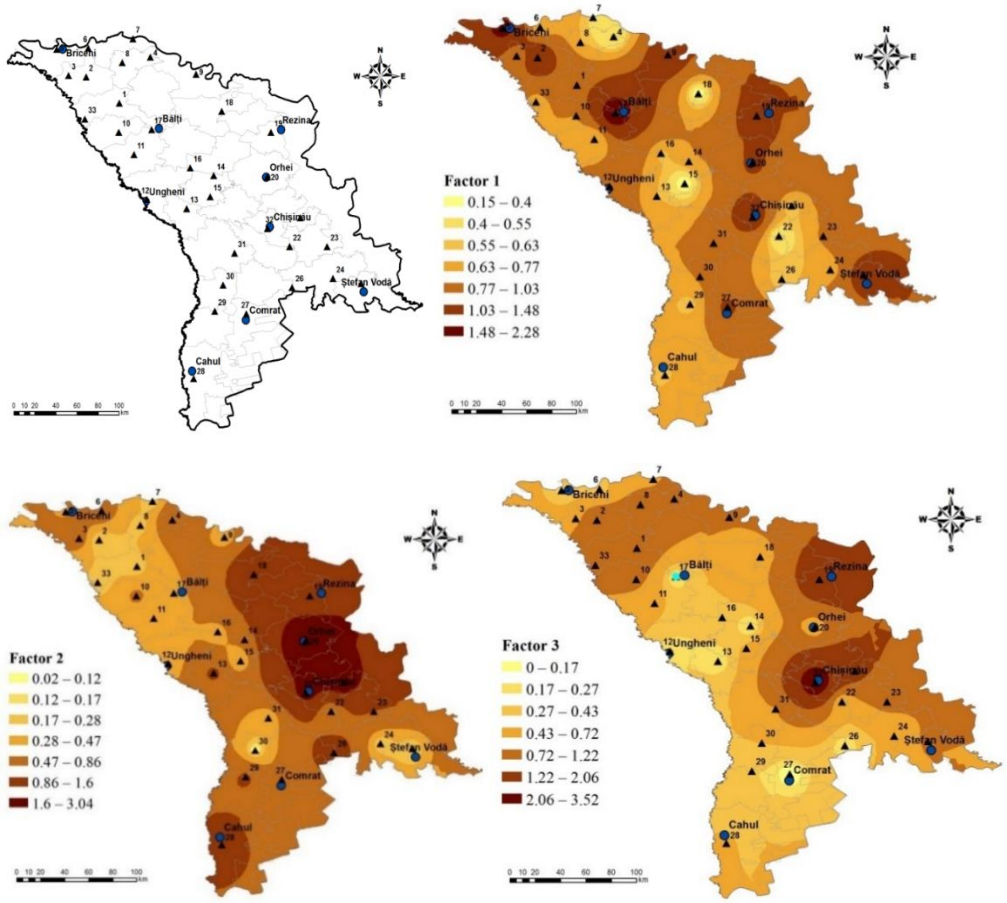


Fig. 1. *Localizarea punctelor de prelevare a probelor de mușchi în Moldova în timpul "moss survey" 2015/2016 și distribuția spațială a scorurilor componentelor Factorilor 1-3 [11]*

Datele obținute au fost supuse analizei factoriale. Factorul 1 (Fig. 1), reprezentând 53% din variabilitatea totală, include elementele Al, As, Fe, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cs, La, Th și U și poate fi considerat ca o asociere geogenă/antropică a elementelor. Al, Fe, Ti, Cs, La, Th, U sunt elemente tipice ale scoarței terestre, iar conținutul lor în mușchi poate fi asociat cu transferul particulelor de sol în atmosferă de către vânt, în principal în zone cu climă uscată și precipitații reduse. Concentrații mari ale unor elemente (Fe, Cr, As, V și U) în apropiere de Chișinău și Bălți indică posibila influență inclusiv a surselor antropogene. Orașele Chișinău și Bălți se caracterizează prin densitate mare a traficului și emisii de poluanți de către sectorul industrial. Conținutul înalt de As și U a fost determinat în apropiere de Chișinău, unde funcționează Centrale Electrice cu Termoficare Nr.1 și Nr.2. Nivelul ridicat de V și Ni, în apropiere de Bălți, poate fi asociat cu arderea păcurii grele pentru încălzire și producerea de energie electrică la Centrala Electrică de Termoficare - Nord. Emisiile de Fe și Cr în apropiere de Chișinău și Bălți pot fi asociate cu activitatea SA

„Moldagrotechnica" din Bălți, SA „Moldovahidromas" din Chișinău și cu alte întreprinderi industriale mici. Conținutul relativ ridicat de V, As și U aproape pe întreg teritoriul țării poate fi explicat prin utilizarea cărbunelui și a lemnului pentru încălzire în mediul rural.

Cel de-al doilea factor F2 (Fig. 1) reprezintă 10% din variabilitate și include elementele Cl, Se și Sr. Conținutul înalt al elementelor menționate mai sus se explică prin levigarea acestora de la plantele superioare sau pătrunderea lor din sol. În același timp, trebuie de menționat, că o sursă importantă de Se poate fi arderea cărbunelui. Din nou, zona Chișinăului este cea mai poluată datorită influenței semnificative a omului asupra mediului.

Factorul 3 este o componentă antropogenă cu valori ridicate pentru Pb, Sb și Zn cu 16% din variabilitatea totală. Conținutul mai mare de Pb a fost depistat în zonele dens populate și industrializate ale Moldovei (Chișinău, Rezina, Ungheni, Ștefan Vodă). Cele mai mari valori ale Pb au fost înregistrate în zona Căuşăni-Ştefan-Vodă. Antimoniul este un element toxic, concentrat în mod obișnuit în cărbune și combustibilul fosil. El este, de asemenea, utilizat în producția de aliaje, ceramică, sticlă, materiale plastice și țesături sintetice. Cele mai mari valori ale Sb au fost determinate la Chișinău și Bălți. Nivelurile cele mai ridicate ale Zn găsite în orașul Rezina se explică prin influența industriei metalurgice din Râbnița.

Pentru cuantificarea influenței antropogene asupra mediului, au fost calculate valorile factorului de contaminare (CF), indicelui de geo-acumulare (I_{geo}) și indicelui de încărcare a poluării (PLI) pentru întreaga țară, precum și pentru Chișinău și Bălți separat (Tabelul 1).

Tabelul 1

Valori medii ale C_F, I_{geo} și PLI pentru Republica Moldova, municipii Chișinău și Bălți [11]

Element	Moldova		Chișinău		Bălți		Element	Moldova		Chișinău		Bălți	
	C_F	I_{geo}	C_F	I_{geo}	C_F	I_{geo}		C_F	I_{geo}	C_F	I_{geo}	C_F	I_{geo}
Al	1,5	0.58	5,1	Zn	7,2	2,85	Zn	1,2	0,26	2	1.00	1.6	0.68
V	1,2	0.26	4,1	Sb	8,6	3,1	Sb	1	0,00	4,7	2.23	3.5	1.81
Cr	1,7	0.77	7,6	Pb	5,8	2,54	Pb	2	1,00	1,9	0.93	1.1	0.14
Fe	1,6	0.68	6,7	U	6,5	2,70	U	1,7	0,77	12,5	3.64	1.5	0.58
As	1,3	0.34	6,7				*PLI*	1,44		4,89		3,38	

Au fost luate în considerare zece elemente - poluanți ai mediului, care pot fi emise în rezultatul activităților industriale. Valorile CF pe țară obținute pentru toate elementele s-au situat între 1,0 și 2,0 indicând poluarea moderată a teritoriului. Valorile CF pentru Chișinău au variat de la 0,52 pentru Cd pîna la 9,1 pentru U, iar pentru Bălți de la 0,33 pentru Cd pîna la 8,6 pentru V.

Conținutul înalt a U în vecinătatea Chișinăului ar putea fi atribuit nu numai eliberării sale din sol, dar și emisiilor de la centrale electrice în procesul de ardere a cărbunelui. Cea mai

mare valoare CF la Bălți a fost obținută pentru V, a cărui sursă principală poate fi considerată arderea combustibilului. Valorile I_{geo} pentru întreaga țară au fost ≤ 1,0, cu excepția U, ceea ce indică un mediu nepoluat până la moderat poluat cu metalele analizate. Valoarea obținută pentru uraniu - 1,5 - indică o poluare moderată a țării și o poluare puternică a mediului în jurul Chișinăului cu valoarea I_{geo} de 3,6. Conform valorilor I_{geo} pentru Pb, Cd, U, Zn și Cu în Bălți nu există o contaminare semnificativă cu aceste elemente. Pentru alte elemente, poluarea poate fi clasificată ca moderată. Valorile PLI au indicat în mod similar o poluare moderată până la severă, în special în Chișinău, principala contribuție fiind cea a U [1].

Sarcina chimiei ecologice nu constă doar în determinarea compoziției chimice a mediului, ci și în estimarea riscului de poluare și impactului acestuia asupra sănătății omului. Pentru a evalua efectul negativ al elementelor considerate poluanți de mediu, care pot pătrunde în corpul uman prin ingestie, contact cutanat și inhalare, au fost calculate valorile dozei medii zilnice (ADD), care au arătat că ADD-ul ingerării pentru toate metalele a fost semnificativ mai mari decât cele de inhalare și absorbție dermică. Conform valorilor calculate pentru toate elementele, cu excepția V pentru copii, valorile coeficientului de pericol (HQ) și indicelui de pericol (HI) au fost mai mici de 1,0, indicând că nu există un risc semnificativ pentru sănătate asociat cu aceste elemente. Valorile HI a metalelor au scăzut în șirul V>As>Fe>Cr>Sb>Pb>Cd>Cu>U>Zn pentru copii și în șirul V>Cr>Pb>Zn>U>Fe>As>Cd>Cu >Sb pentru adulți. În cazul copiilor valorile HI pentru V au fost mai mari de 1,0, indicând pericolul potențial al acestuia pentru sănătatea lor.

Determinarea elementelor majore și minore în fructele din diferite zone ale Moldovei folosind AAN și evaluarea proveniență acestora

Pentru a evidenția corelațiile dintre diferite tipuri de fructe și locul în care ele au fost cultivate, fructele au fost culese în patru zone ale Republicii Moldova: Sud-Est (Purcari), Sud (Cahul), Centru (Ialoveni) și Codru (Criuleni). Au fost culese următoarele specii și soiuri de fructe: în Purcari - struguri Merlot (P_m), Feteasca Neagră (P_f) și Saperav (P_s); în Cahul – struguri ”Muscat de Hamburg” (C_{mh}), ”Moldova” (C_{md}), mere (C_a) și prune (C_p); în Ialoveni – struguri ”Alb de Suruceni” (I_{as}), mere ”Golden” (I_{ag}) și prune ”Vengherca” (I_p); la Criuleni - struguri „Moldova” (I_{as}), mere (C_{ra}) și prune (C_{rp}).

AAN a permis determinarea a 22 de elemente (Na, Mg, Cl, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Th și U) în probele de struguri, mere și prune analizate. Ca și țn cazul fructelor colectate în satul Dănceni, K a fost elementul cel mai abundent în toate fructele analizate cu un conținut mediu de 38770 ± 5590 mg/kg, un maxim de 46200 mg/kg în merele din Criuleni și un minim de 27270 mg/kg în strugurii „Feteasca Neagra" din Purcari. Conținutul K în fructe a scăzut in următoarea ordine prune>mere>struguri. Calciul, al doilea element major, cu un conținut mediu de 4370 ± 2800 mg/kg, are un comportament diferit atingând o valoare maximă de 8450 mg/kg în strugurii „Feteasca

Neagră" culeşi în podgoria Purcari şi o valoare minimă de 1110 mg/kg în merele din Cahul. Fructele din Criuleni au fost caracterizate printr-un conţinut ridicat de Mg, în timp ce concentraţia cea mai mica a acestui element a fost determinată în prunele din Cahul. Conţinutul de Mg a variat între 590 mg/kg şi 3000 mg/kg cu o valoare medie de 1360 ± 790 mg/kg. Concentraţiile de sodiu în fructele analizate au fost în intervalul 211-1820 µg/g şi valorile medii au crescut în următoarea ordine prune>struguri>mere. Clorul a fost determinat în toate fructele, cu excepţia strugurilor „Feteasca Neagră" din Purcari. Intervalul conţinutului Cl a variat între 120 şi 1720 mg/kg, cu o valoare medie de 630 ± 500 mg/kg, prunele prezentând cel mai mare conţinut, iar merele - cel mai mic.

Fierul a avut cea mai mare concentraţie dintre microelemente în toate fructele analizate, fiind urmat de Cu şi Zn. Cel mai mare conţinut Fe a fost determinat în struguri, urmaţi de mere şi prune. Nivelurile de cupru din probe au variat între 10 şi 41 µg/g, cu cea mai mare concentraţie în strugurii „Merlot" din Purcari. Concentraţia de zinc în probele analizate a variat între 3,3 µg/g (mere din Cahul) şi 43 µg/g (struguri „Feteasca Neagră" din Purcari). Conţinutul cel mai mic de Mn a fost determinat în merele din Criuleni (1,6 µg/g), iar cel mai mare - în strugurii „Muscat de Hamburg" din Cahul (8,6 µg/g). Conţinutul mediu al Br în toate tipurile de fructe analizate a fost la acelaşi nivel. Cel mai mare conţinut de Ni (2,03 µg/g) a fost determinat în prunele din Criuleni şi cel mai mic - în prunele in Cahul (0,6 µg/g). Conţinutul Co din fructele analizate a fost semnificativ mai mic în comparaţie cu alte elemente esenţiale şi s-a situat în intervalul 0,025-0,09 µg/g.

Dintre fructele selectate, cele mai mari concentraţii As au fost determinate în merele din Cahul (0,2 µg/g) şi cele mai mici - în struguri „Feteasca Neagră" din Purcari (0,036 µg/g). În strugurii „Merlot" din Purcari şi toate fructele colectate în Criuleni, valorile As au fost mai mici decât limita de detecţie a AAN.

În probele de sol au fost determinate opt elemente majore constitutive ale rocilor: Na, Mg, Al, Ca, Si, K, Mn şi Fe, precum şi 31 de microelemente: Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb, Hf, Ta, W, Th şi U. Valorile CF pentru Mn, Fe, Zn (Purcari), U (Ialoveni şi Criulieni) au fost mai mici de 1,0 (Tabelul 2), indicând faptul, că solurile sunt practic necontaminate de aceste elemente. Valorile pentru V, Cr, Zn, As, Cd, Sb şi U sunt cuprinse între 1,0 şi 3,0 şi indică o uşoară poluare a solului. Valorile obţinute pentru Br indică o poluare moderată cu acest element. Valorile PLI au fost foarte asemănătoare pentru zonele analizate şi indică un mediu nepoluat pînă la moderat poluat.

În toate fructele analizate cele mai mari valori ale TF au fost obţinute pentru K, care a variat de la 1,79 în strugurii „Feteasca Neagra" din Purcari pînă la 2,9 în prunele din Criuleni. În strugurii „Muscat de Hamburg" şi „Moldova" valorile TF calculate pentru Rb au fost mai mari sau aproape de 1,0. Au fost obţinute valori relativ înalte ale TF pentru Ca (0,63), Sr (0,7) şi Zn (0,76) în strugurii „Feteasca Neagră" din Purcari. Pentru alte elemente, inclusiv elemente considerate poluanţi ai mediul, valorile TF au fost mai mici de 1,0 [12].

Tabelul 2

Datele experimentale pentru EF, CF, și PLI [12]

	EF				*CF*			
Element	Purcari	Cahul	Ialoveni	Criuleni	Purcari	Cahul	Ialoveni	Criuleni
V	1,36	1,44	1,24	1,40	1,16	1,13	1,19	1,14
Cr	1,38	1,48	1,31	1,39	1,18	1,16	1,11	1,14
Mn	0,91	1,20	0,97	0,87	0,78	0,94	0,82	0,71
Fe	0,81	0,87	0,86	0,84	0,69	0,68	0,73	0,68
Co	0,86	0,84	0,84	0,84	0,73	0,66	0,71	0,69
Ni	1,06	1,13	1,18	1,15	0,90	0,89	1,00	0,94
Zn	1,07	1,62	1,50	1,50	0,92	1,27	1,27	1,22
As	2,45	2,50	2,30	2,48	2,10	1,96	1,95	2,03
Br	9,55	7,89	7,25	7,04	8,19	6,19	6,15	5,75
Cd	2,44	2,35	2,29	2,81	2,09	1,84	1,94	2,30
Sb	3,09	3,53	3,30	3,58	2,65	2,77	2,80	2,93
U	1,40	1,41	1,13	1,22	1,20	1,10	0,96	0,99
PLI	1,39	1,38	1,37	1,36				

Aportul zilnic de metal (DIM) și valorile HQ au fost calculate pentru șapte elemente (Co, Fe, Mn, Ni, Zn, As și Sb), considerate poluanți ai mediului. Acumularea Co din fructele analizate a fost foarte mică. Cea mai mică acumulare a Fe a fost din fructele colectate în regiunea Criuleni, urmată de cea din fructele din Ialoveni, Purcari și Cahul. Acumularea Mn s-a schimbat în următoarea ordine struguri>mere>prune, în timp ce a Zn - în ordinea struguri>prune>măr. Bioacumularea elementelor toxice, As și Sb din fructele analizate, a fost foarte mică. Valorile HQ pentru toate elementele, cu excepția Sb în fructele colectate în Criuleni și Cahul, au fost sub 1,0, sugerând că fructele analizate sunt sigure pentru consum.

Pentru a obține mai multe informații cu privire la similitudini precum și la diferențe dintre fructele investigate a fost aplicată AD (Fig. 2). Rădăcina 1 a arătat o separare netă între mere și prune pe de o parte și struguri pe de altă parte, în timp ce Rădăcina 2 a arătat o discriminare între mere și prune și o suprapunere parțială între struguri și mere. Din acest punct de vedere, Rădăcina 1 și Rădăcina 2 au arătat o diferență netă între prune, mere, și struguri.

În plus, în grupul de struguri, podgoria Purcari a prezentat cea mai bună omogenitate, în timp ce Cahul, Ialoveni și Purcari s-au dovedit a fi destul de diferite. Analizând structura Rădăcinii 1 și Rădăcinii 2, poate fi remarcat că în timp ce în cazul Rădăcinii 1, doar K, Ca și Cu au o contribuție relativ semnificativă, în cazul Rădăcinii 2, contribuția provine din mai multe elemente: CI, Ca, Fe, Cu, Zn, As și Rb.

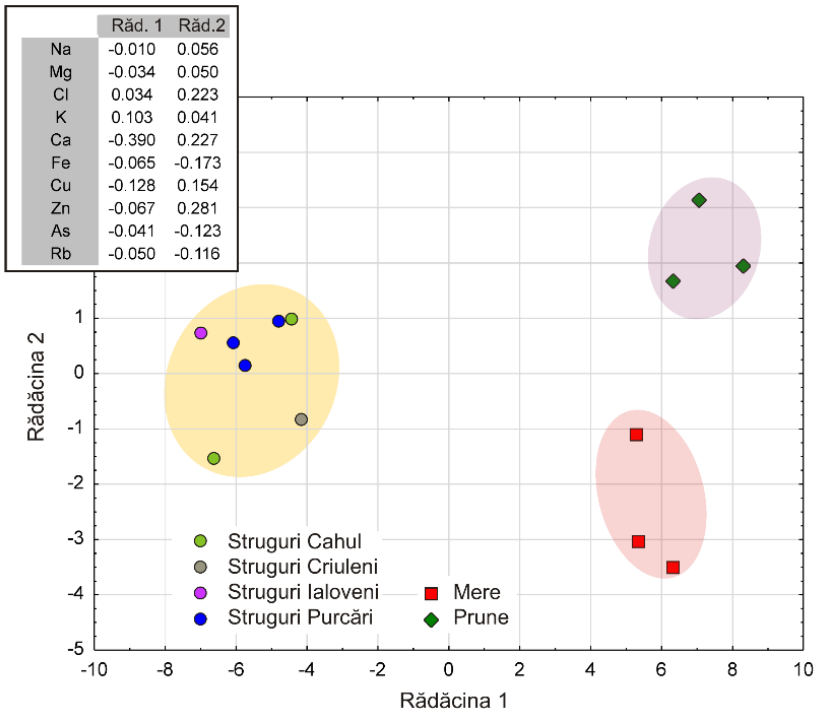


Fig. 2. *Rezultatul analizei discriminante care ilustrează existența a trei grupuri, fiecare dintre ele constând din fructe dintr-o specie [12]*

Determinarea compoziției elementale a plantelor medicinale din familia Lamiaceae folosind AAN

Conținutul elemental al plantelor medicinale este afectat de caracteristicile geochimice ale solului, utilizarea îngrășămintelor și pesticidelor, condițiile climatice, vecinătatea companiilor industriale, activitatea agricolă extinsă și de capacitatea speciilor de plante medicinale de a acumula elemente chimice [17,18].

Concentrațiile macro și oligoelementelor în 45 de specii de plante din familia *Lamiaceae* colectate în RM au fost determinate folosind AAN. Părțile aeriene ale plantelor au fost colectate în faza de înflorire în cursul anului 2017 în subdiviziunea experimentală a colecției de plante medicinale din Grădina Botanică Națională (Institut) “Al. Ciubotaru”, Moldova.

Folosind AAN a fost posibil de a determina 26 de elemente majore și oligoelemente în plantele analizate. Conținutul de elemente majore în plantele analizate s-a schimbat în următoarea ordine K>Ca>Mg>Cl>Na (Fig. 3) și a fost la nivelul mg/kg, cu excepția Na (µg/g) [13].

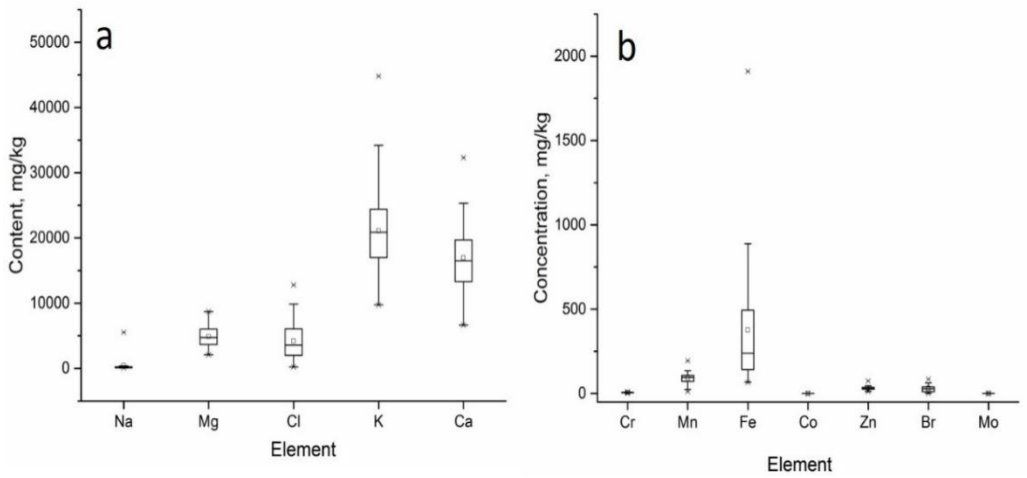


***Fig. 3**. Prezentarea grafică a conținutului de (a) macroelemente și (b) microelemente în plantele medicinale determinată prin AAN*

Concentrația K în plante a variat de la 10700 µg/g în *Melissa officinalis* pînă la 44800 µg/g în *Lamium album*. Conținutul de Ca în plantele analizate a variat de la 6650 µg/g în *Lavandula angustifolia* până la 32300 µg/g în *Nepeta parviflora*. Conținutul cel mai mic al Mg a fost determinat în *Mentha verticillata* (2100 µg/g) iar cel mai mare - în *Salvia tesquicola* (8710 µg/g). Conținutul Cl în plantele analizate a variat considerabil, de la 208 µg/g în *Salvia sclarea* pînă la 12800 µg/g în *Mentha x gracilis 'Variegata'*. Dintre elementele majore, cele mai mici concentrați în plante au fost cele ale Na: 44,5 µg/g (*Origanum virens*) - 5530 µg/g (*Mentha x piperita citrata*).

Concentrațiile microelementelor esențiale Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo și Br determinate în plantele analizate au variat semnificativ (Fig. 3b). Fierul a fost cel mai abundent microelement în plante, conținutul său variind foarte mult - de la 1910 µg/g în plante *Thymus citriodorus „Aureus"* până la 67 µg/g în *Nepeta parviflora*. Nivelul Zn în plantele analizate a variat de la 13 µg/g (*Scutellaria baicalensis*) pînă la 75 µg/g (*Agastache urticifolia*).

Concentrația minimă a Co a fost determinată în *Nepeta parviflora* (0,03 µg/g) și maximă - în *Thymus citriodorus 'Aureus'* (0,88 µg/g). Cromul a fost detectat numai în speciile *Ajuga genevensis*, *Origanum vulgare*, *Thymus commosus*, *Thymus vulgare* și *Mentha x gracilis „Variegata"*. Conținutul Mn în probe a variat de la 12,7 µg/g (*Lavandula angustifolia*) pînă la 194 µg/g, cu cea mai mare concentrație în *Salvia verticillate*. Conținutul Br în probe a variat între 2,0 µg/g (*Thymus calcareus*) și 85 µg/g în *Ocimum basilicum* și a fost mai mic decât limita maximă stabilită de USP pentru brom (< 125 µg/g).

În plantele medicinale din Grădina Botanică, conținutul de Sb a fost în intervalul 0,01-0,2 µg/g. Toriul a fost acumulat în plantele analizate în intervalul 0,008-0,75 µg/g și U - 0,005-0,16 µg/g.

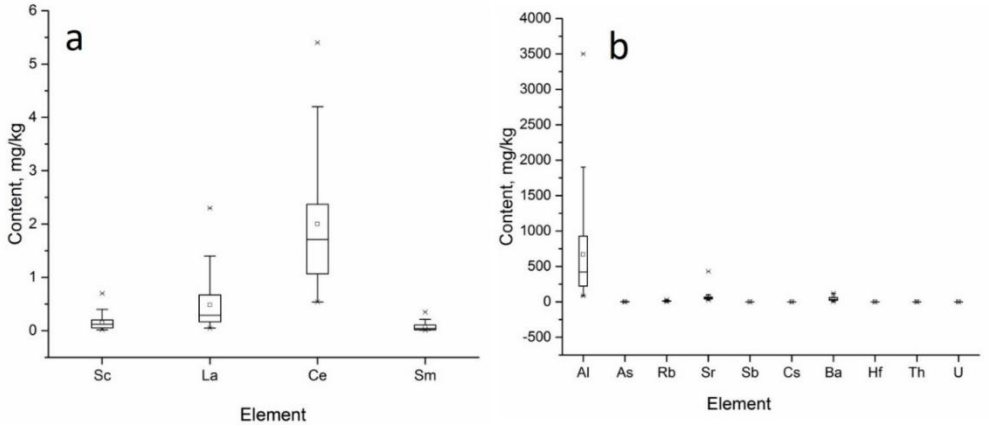


Fig. 4. *Prezentarea grafică a conținutului de (a) pământuri rare și (b) elemente neesențiale în plantele medicinale determinate prin AAN*

Deoarece plantele medicinale sunt folosite inclusiv pentru prepararea ceaiurilor, iar elementele chimice pot fi transferate din plante în infuzii de ceai și mai departe în corpul uman, este foarte important de a determina aportul zilnic tolerabil (TDI) pentru elemente potențial toxice (Tabelul 3).

Tabelul 3

Aportul zilnic tolerabil pentru elemente potențial toxice

	Element							
	As	Sb	Co	U	Br	Cr	Zn	Mn
	μg/zi/persoană				mg/zi/persoană			
TDI, adult cu 70 kg	6,7	0,3	2,5	0,4	0,3	0,05	0,3	0,9
TDI, adult cu 70 kg	5,3	0,26	2,0	0,36	0,24	0,04	0,25	0,7
TDI conform OMS	2,1	6	11	0,6	70	0,2	1	3

Valorile TDI calculate nu au depășit doza zilnică stabilită de OMS. Singurul element a căruia valori medii a TDI au depășit nivelul permis a fost As. Rezultatele obținute au arătat că plantele medicinale trebuie folosite cu atenție ținând cont de posibilul impact negativ asupra sănătății [13].

Îndepărtarea ionilor de gadoliniu si praseodimiu din sisteme model folosind Spirulina platensis

Biomasa *Spirulina platensis* (*S. platensis*) obținută de la Institutul de Microbiologie și Biotehnologie (Chișinău, RM) au fost aplicate pentru îndepărtarea ionilor de gadolinium și praseodium din efluenții sintetici. Experimentele de biosorbție au fost efectuate variind pH (1,0-6,0), concentrația inițială a metalului (5-100 mg/L), timpul de contact (3-120 min) și temperatură de reacție (20-50 ºC). Toate experimentele au fost efectuate în trei repetări, iar

în continuare s-a operat cu valorile medii ale datelor obținute experimental. Eficiența sorbției metalului a fost determinate folosind AAN și AAS.

pH-ul este unul dintre cei mai importanți parametri care influențează biosorbția ionilor de metal. Efectul acestuia asupra eficienței de îndepărtare a metalelor este prezentat în Figurile 5a și 6a. Îndepărtarea maximă a Gd(III) (63%) si Pr(III) (73%) din soluție a fost atinsă la pH 3,0.

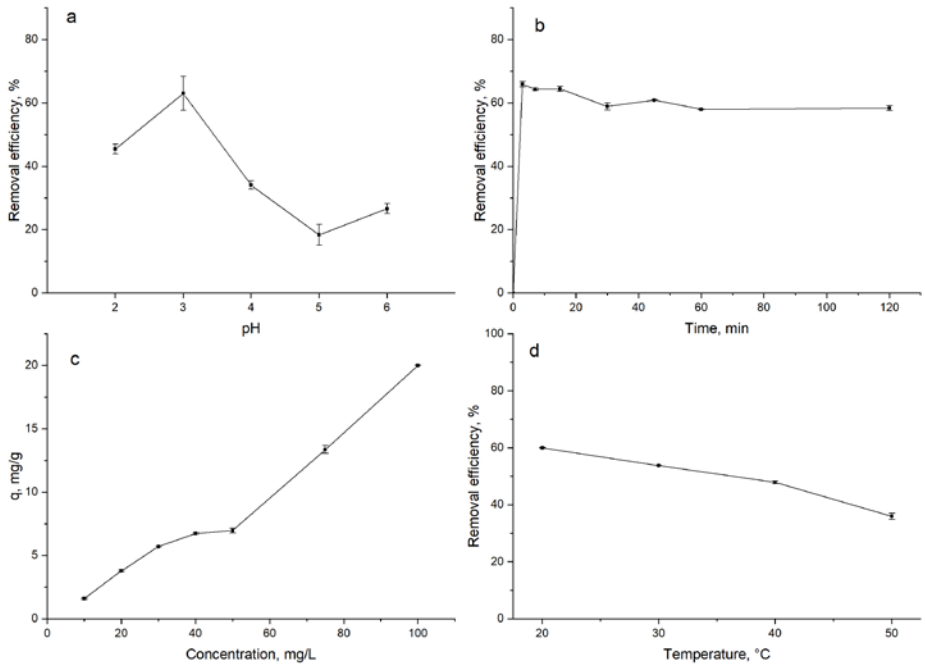


Fig. 5*. Eficiența de îndepărtare a ionilor de gadolinium în funcție de a) pH, b) timp de contact, c) concentrația metalului și d) temperatura*

Timpul de echilibru joacă un rol important în procesul de adsorbție. Îndepărtarea Gd(III) s-a dovedit a fi un proces foarte rapid, trei minute au fost suficiente pentru îndepărtarea maximă a metalului (66%) și apoi s-a atins echilibrul (Fig. 5b). Procesul de sorbție a gadoliniului a avut loc în două etape: sorbția rapidă în primele 3 minute de interacțiune a sorbatului cu sorbantul explicată printr-un număr mare de locuri de legare neocupate a fost înlocuită cu o etapă lentă și atingerea echilibrului.

Creșterea concentrației de Gd(III) în soluție a fost însoțită de creșterea capacității de biosorbție: de la 1,6 mg/g la concentrație de gadoliniu de 10 mg/L la 20 mg/g la concentrație de 100 mg/L (Figura 5c). S-a raportat că afinitatea ionilor metalici față de biomasă prezintă o tendință de creștere odată cu creșterea absorbției maxime a metalului.

Efectul temperaturii asupra procesului de biosorbție a fost studiat pentru a înțelege termodinamica procesului. Creșterea temperaturii soluțiilor de la 20 la 50 °C a fost asociată

cu scăderea capacității de sorbție a biomasei de la 60 la 36% (Fig. 5d), acest comportament a aprobat natura exotermă a biosorbției.

Figura 6b arată efectul timpului de contact asupra eficienței eliminării Pr(III). Procesul de îndepărtare a Pr(III) a fost foarte rapid, 74% din ioni au fost absorbiți din soluție în primele 3 minute de interacțiune și apoi a fost atins echilibrul.

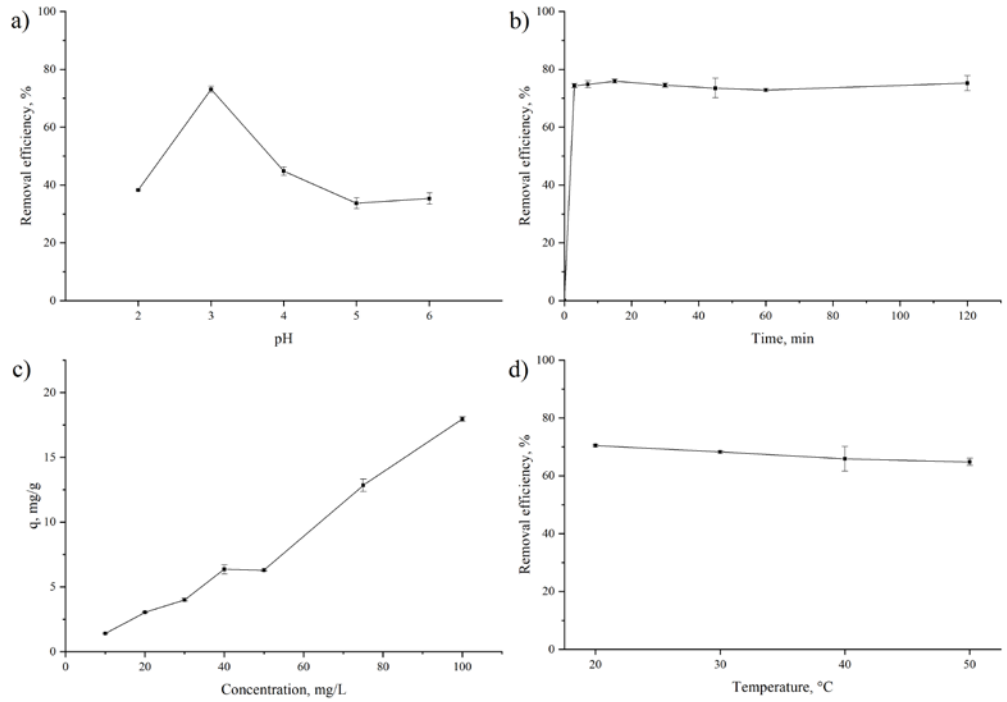


Fig. 6. *Eficiența de îndepărtare a ionilor de praseodimiu în funcție de a) pH, b) timp de contact, c) concentrația metalului și d) temperatura*

Influența concentrației Pr(III) asupra capacității de biosorbție a *S. platensis* a fost investigată în intervalul 10-100 mg/L (Fig. 6c). Eficiența de adsorbție a crescut pe măsură ce concentrația de Pr(III) în soluție crește și cea mai mare capacitate de adsorbție de 17,0 mg/g a fost atinsă la 100 mg/L. Concentrația inițială mare de Pr(III) contribuie la un număr mai mare de ioni de Pr(III) în soluția apoasă, ceea ce duce la un număr mai mare de interacțiuni între Pr(III) și situsurile de legare disponibile. În plus, o concentrație inițială mai mare de Pr(III) poate facilita adsorbția ionilor metalici prin îmbunătățirea coeficientului de transfer de masă, împreună cu furnizarea de forță motrice pentru a depăși rezistențele de transfer de masă între fazele solide și lichide. Trebuie menționat că *S. platensis* a menținut o eficiență ridicată de îndepărtare la toate concentrațiile de Pr(III) studiate. Efectul temperaturii asupra adsorbției Pr(III) de către *S. platensis* a fost examinat la temperaturi în intervalul 20–50ºC. S-a observat că sorbția Pr(III) a scăzut ușor odată cu creșterea temperaturii, de la 70% la 20ºC la 65% la 50ºC (Fig. 6d).

CONCLUZII

Analiza de activare cu neutroni s-a dovedit de a fi o tehnică eficientă și foarte sensibilă pentru determinarea simultană a unui număr considerabil de elemente chimice în probele de mediu colectate în Republica Moldova.

Tehnica de biomonitorizare pasivă folosind mușchii aplicată pentru prima dată în scopul evaluării calității aerului în Republica Moldova, au arătat că principalele surse de poluare a aerului în țară sunt centralele termoelectrice (V, U, Sb, As).), transportul (Pb, Zn, Sb, Cu), activitatea industrială (Fe, Cr, Zn, As, Sb, Br, Ni) și practica agricolă (Cu, As, Sb, Br). În baza nivelului de poluare aerul în Moldova poate fi clasificat ca mediu contaminat moderat până la sever, cele mai poluate locuri fiind municipiile Chișinău și Bălți.

Conform datelor analizei de activare cu neutroni solurile în Moldova pot fi clasificate ca fiind ușor până la moderat poluate cu metale grele. Principala contribuție la poluarea solului cu As, Br și Sb este asociată în primul rând cu activitatea umană, și anume utilizarea intensivă a îngrășămintelor și pesticidelor.

Potasiul, urmat de Ca și Mg a fost elementul dominant în probele de fructe și struguri analizate. Conform valorilor factoruli de transfer, culturile agricole acumulează în principal aceste elemente din sol. Valorile consumului zilnic au variat foarte mult în funcție de specia și soiul fructelor și de locul de proveniență, în timp ce valorile indicelui de pericol pentru Sb în aproape toate probele de fructe au fost mai mari de 1,0, indicând că consumul acestora poate prezenta un risc pentru sănătatea consumatorilor.

Pentru prima dată a fost determinată compoziția elementară a 45 de specii de plante din familia Lamiaceae collectate în Grădina Botanică a Republicii Moldova. Plantele analizate au fost deosebit de bogate în K, Cl, Mg și Ca. Dintre elementele esențiale, Fe a fost cel mai abundent, urmat de Mn, Zn, Br, Cr, Mo și Co. În general, concentrațiile metalelor în plante au fost în concordanță cu datele din literatură, cu excepția As, concentrațiile căruia în mai multe specii a depășit valoarea stabilită de OMS. Deoarece valorile aportului zilnic tolerabil pentru As au depășit valorile stabilite de OMS, acest element poate prezenta pericol pentru sănătatea omului.

Poluarea apelor naturale cu metale toxice în Moldova, precum și în alte țări poate fi redusă prin tratarea riguroasă a apelor reziduale de proveninţă industrială și menajeră. Sorbenții biologici pot fi consideraţi o alternativă excelentă tehnicilor convenționale de îndepărtare a metalelor din apele uzate datorită siguranței lor ecologice, prețului redus și eficienței ridicate de îndepărtare a metalelor.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. HU, H.; JIN, Q.; KAVAN, P. A study of heavy metal pollution in China: Current status, pollution-control policies and countermeasures. *Sustainability*. 2014, 6, 5820–5838. ISSN 2071-1050.
2. DUCA, G. Ecological and environmental chemistry. *Chemistry Journal of Moldova*. 2017, 12, 9–19. ISSN 1857-1727.
3. SARWAR, N.; IMRAN, M.; SHAHEEN, M.R.; ISHAQUE, W.; KAMRAN, M.A.; MATLOOB, A.; REHIM, A.; HUSSAIN, S. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. *Chemosphere*. 2017, 171, 710–721. ISSN 1879-1298.
4. PACYNA, E.G.; PACYNA, J.M.; FUDALA, J.; STRZELECKA-JASTRZAB, E.; HLAWICZKA, S.; PANASIUK, D.; NITTER, S.; PREGGER, T.; PFEIFFER, H.; FRIEDRICH, R. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*. 2007, 41, 8557–8566. ISSN 1352-2310.
5. MUDU, P.; TERRACIN, B.; MARTUZZI, M. Human Health in Areas with Industrial Contamination. Denmark:WHO Regional Office for Europe, 2014 [May 20, 2020]. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/144490/9789289050050-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
6. CRIVOI, A.; AVASĬLOAEl, I. Evaluarea calităţii aerului atmosferic din spaţiile verzi ale municipiului Chişinău. *Revistă ştiinţifică, de educaţie, spiritualitate şi cultură ecologică.* 2014, 10, 119-125. ISSN 1857-3517.
7. *State of The Environment Report 2004*. Chişinău: Ministry of Ecology and Natural Resources. National Institute of Ecology Republic of Moldova, 2005. ISBN 9975-9642-3-0.10.
8 GUPTA, N.; YADAV, K.K.; KUMAR, V.; KUMAR, S.; CHADD, R.P.; KUMAR, A. Trace elements in soil-vegetables interface: Translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration - A review. *Science of the Total Environment*. 2019, 651, 2927–2942. ISSN 0048-9697.
9. DING, Z.; LI, Y.; SUN, Q.; ZHANG, H. Trace elements in soils and selected agricultural plants in the tongling mining area of China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018, 15(2), 202. ISSN 1660-4601.
10. CLRTAP *Mapping of Effects on Materials, Chapter IV of Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends*; 2014.
11. ZINICOVSCAIA, I.; HRAMCO, C.; DULIU, O.G.; VERGEL, K.; CULICOV, O.A.; FRONTASYEVA M.V.; DUCA, Gh. Air pollution study in the Republic of Moldova

using moss biomonitoring technique. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2020, 98(2), 262-269. ISSN 1432-0800.

12. ZINICOVSCAIA, I.; STURZA, R.; DULIU, O. G.; GROZDOV, D.; GUNDORINA, S.; GHENDOV-MOSANU, A.; DUCA, Gh. Determination of major and minor elements in Moldavan fruits by neutron activation analysis and assessment of their provenance. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020, 17, 7112; ISSN 1660-4601.
13. ZINICOVSCAIA, I.; GUNDORINA, S.; VERGEL, K.; GROZDOV, D.; CIOCARLAN, A.; ARICU, A.; DRAGALIN, I.; CIOCARLAN, N. Elemental analysis of Lamiaceae medicinal and aromatic plants growing in the Republic of Moldova using neutron activation analysis. *Phytochemistry Letters*. 2020, 35, 19-127. ISSN 1874-3900.
14. YUSHIN, N.; ZINICOVSCAIA, I.; CEPOI, L.; CHIRIAC, T.; RUDI, L.; GROZDOV, D. Cyanobacteria *Arthospira platensis* as an Effective Tool for Gadolinium Removal from Wastewater. Clean Technology. 2023, 5, 638-651. DOI: 10.3390/cleantechnol5020032.
15. YUSHIN, N.; ZINICOVSCAIA, I.; CEPOI, L.; CHIRIAC, T.; RUDI, L.; GROZDOV, D. Praseodymium(III) Removal from Aqueous Solutions Using Living and Non-Living Arthrospira platensis Biomass. *Water.* 2023, 15, 2064. DOI: 10.3390/w15112064.

CUVÂNT DE ÎNCHEIERE

În calitate de redactor al acestei lucrări impresionante, îmi revine onoarea de a reflecta asupra semnificațiilor profunde și a impactului pe care "Procese Redox cu Transfer de Electroni și Protoni" le are asupra comunității științifice și, într-un sens mai larg, asupra societății.

Primul aspect care merită subliniat este modul în care această lucrare îmbină cu măiestrie rigorile științifice cu aplicabilitatea practică. Explorarea mecanismelor fizico-chimice ale transferului de electroni a fost, de-a lungul timpului, un domeniu de frontieră în știința modernă. Această monografie aduce în prim-plan nu doar complexitatea teoretică, dar și aplicabilitatea acestor procese într-o varietate de domenii: de la biologie la tehnologii emergente și până la problemele de mediu cu care se confruntă societatea noastră.

Un al doilea aspect de remarcat este contribuția semnificativă a lucrării la înțelegerea și soluționarea unor provocări globale. În fața schimbărilor climatice și a crizei de mediu, cunoașterea detaliată a proceselor de transfer de electroni ne oferă instrumente valoroase în dezvoltarea de noi tehnologii curate și eficiente, esențiale pentru un viitor sustenabil.

De asemenea, este demn de menționat efortul colaborativ care a stat la baza acestei lucrări. Prin adunarea expertizei de top din diverse domenii, monografia reprezintă un exemplu strălucit al modului în care cercetarea interdisciplinară poate avansa cunoașterea și inovația. Contribuțiile individuale s-au îmbinat armonios, creând o lucrare de referință care va influența multe generații de cercetători și practicieni.

Prin paginile acestei lucrări de excepție, ne-a fost oferită ocazia de a pătrunde într-o lume a descoperirilor și inovațiilor de vârf. Această monografie nu este doar un rezumat al cunoașterii acumulate, ci și un testament al colaborării strânse între diferite instituții academice de prestigiu.

Este cu deosebită mândrie și recunoștință să subliniez contribuția crucială a cercetătorilor de la Institutul de Chimie, Universitatea de Stat și Universitatea Tehnică. Această lucrare este rodul muncii lor neobosite, o sinteză a cercetărilor teoretice avansate din chimia cuantică și computațională realizate la Institutul de Chimie. Aici, întrebările fundamentale despre natura și comportamentul materiei au fost explorate cu o precizie și o profunzime remarcabile.

De asemenea, este esențial să recunoaștem contribuțiile Departamentului de Chimie Industrială și Ecologică "Academician Gheorghe Duca" de la Universitatea de Stat din Moldova. Eforturile lor în cercetarea fundamentală și de mediu au jucat un rol pivotant în înțelegerea impactului acestor procese la nivel ecologic, oferind o perspectivă crucială asupra interacțiunilor complexe dintre sistemele naturale și cele create de om.

Nu în ultimul rând, cercetările și inovațiile în domeniul produselor alimentare și oenologice de la Universitatea Tehnică din Moldova au adus o contribuție semnificativă. Această dimensiune a lucrării subliniază importanța transferului de electroni în procese vitale și tehnologice care afectează viața de zi cu zi, de la calitatea alimentelor la producția de vinuri.

Această monografie este, prin urmare, o celebrare a sinergiei între diferite domenii de cercetare și instituții. Ea demonstrează cum colaborarea interdisciplinară poate conduce la progrese semnificative în știință și tehnologie, contribuind în același timp la binele societății. Este un exemplu strălucit al modului în care unitatea de scop și diversitatea abordărilor pot duce la descoperiri inovatoare și soluții durabile.

Închid această monografie cu un sentiment profund de admirație și respect pentru toți cei implicați în acest proiect monumental. Sper ca această lucrare să servească drept sursă de inspirație și punct de plecare pentru noi cercetări, deschizând drumul spre noi orizonturi științifice și tehnologice.

În concluzie, această monografie nu este doar un rezumat al cunoștințelor actuale, ci și un apel la acțiune. Ea ne invită să privim dincolo de ceea ce știm, să ne întrebăm cum putem aplica aceste cunoștințe pentru binele mai mare și să ne angajăm într-un dialog continuu între știință, tehnologie și societate. Este un punct de plecare pentru noi cercetări, noi descoperiri și, în cele din urmă, pentru o lume mai bună.

Cu admirație și respect pentru toți cei implicați în acest proiect monumental,

Acad. Prof. Gheorghe DUCA

FOTO ALE ECHIPELOR



Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova



Universitatea de Stat din Moldova



Universitatea Tehnică a Moldovei

Bun de tipar 11.09.2023.
Formatul 64x84 1 / 16
Tirajul 50 ex.
Coli de tipar 8,9.
Comanda 151/23.
Editura USM
str. Al. Mateevici, 60, Chişinău, MD-2009
e-mail: cep1usm@mail.ru

Viteza cu care un electron se poate deplasa sau sări de la o specie chimică (donatorul de electroni) la alta (acceptorul de electroni) este esențială și depinde de mediul solventului.
Rudolph MARCUS

Tunelarea cuantică este un fenomen prin care o particulă trece printr-o barieră energetică pe care, conform mecanicii clasice, nu ar trebui să o poată depăși.
Isaac BERSUKER

Mecanismele de transfer de electroni și protoni deschid calea spre înțelegerea și cunoașterea reacțiilor redox, esențiale atât în procesele vitale, cât și în cele tehnologice și de mediu.
Gheorghe DUCA

