

IMPACTUL PROCESELOR REDOX DE TRANSFORMARE A NICOTINAMIDEI ÎN AUTOPURIFICAREA APELOR NATURALE

*Elena BUNDUCHI, Viorica GLADCHI, Gheorghe DUCA,
Nelli GOREACEVA, Veronica VERDEȘ*

Universitatea de Stat din Moldova

Prezenta lucrare este consacrată studiului proceselor de transformare a *nicotinamidei* în apa naturală ca sistem redox-catalitic, fiind evaluată contribuția acestor procese la autopurificarea apelor naturale.

Rezultatele au relevat că nicotinamida este un substrat de tip peroxidazic. Oxidarea catalitică se realizează efectiv la prezența concomitentă a oxigenului molecular și a peroxidului de hidrogen după mecanismul ion-molecular. Procesul de oxidare catalitic este inhibat la concentrații ale nicotinamidei de ordinul 10^{-2} M, ca rezultat al legării ionilor de Cu(II) în complecși catalitic inactivi.

Degradarea fotochimică a nicotinamidei, în condițiile mediului ambiant, se produce doar prin fotoliză indirectă, fie mediată de fotosensibilizatori sau radicalii $\dot{O}H$. Procesele de autopurificare radicalice sunt încetinite la concentrații ale substanței $\geq 10^{-4}$ M.

Cuvinte-cheie: *nicotinamidă, autopurificare, procese redox, procese fotolitice.*

THE IMPACT OF REDOX TRANSFORMATION PROCESSES OF THE NICOTINAMIDE IN THE SELF-PURIFICATION OF THE NATURAL WATERS

This paper is devoted to the study of *nicotinamide* transformation processes in the natural waters as redox-catalytic system with the contribution evaluation of these processes in self-purification of the natural waters.

The results showed that nicotinamide is a peroxides substrate type. Catalytic oxidation is achieved effective to the concomitant presence of molecular oxygen and the hydrogen peroxide by ion-molecular mechanism. The catalytic oxidation process is inhibited at the nicotinamide concentrations of the order of 10^{-2} M, as a result of the binding of Cu(II) ions in the catalytic inactive complexes.

Photochemical degradation of the nicotinamide in the environment conditions, is produced only by indirect photolysis, or mediated by photo-sensitizers or by $\dot{O}H$ radicals. The processes of the radicalic self-purification are slowed down to concentrations of the substance of the order of $\geq 10^{-4}$ M.

Keywords: *nicotinamide, self-purification, redox process, photolytic process.*

Introducere

Din punct de vedere chimic, apa naturală este definită ca un sistem de oxidoreducere catalitic și fotochimic de tip deschis. Procesele de oxidoreducere cu participarea oxigenului și a produselor sale de activare (H_2O_2 , $\dot{O}H$), a metalelor de tranziție (Cu, Fe), a radiației solare, a reducătorilor contribuie la formarea componenței chimice adecvate valorii biologice de habitare pentru comunitatea biotică a apelor naturale [1,2,7].

Legitățile stabilite ca rezultat al investigațiilor de laborator permit a prognoza impactul substanței la diferite încărcături ale acesteia asupra capacității de autopurificare a bazinului acvatic și a evalua cantitatea de substanță care poate fi deversată fără a perturba procesele de autopurificare.

Nicotinamida aparține grupului de vitamine B, se găsește în mod natural în produsele de origine animalieră, în cereale integrale și în leguminoase. Ea este aprobată pentru utilizare de către FDA (Food and Drug Administration) ca aditiv alimentar. Nicotinamoda este sintetizată direct în organism din aminoacidul triptofan sau obținută industrial utilizând ca materie primă acidul nicotinic. Este ușor biodegradabilă. În mediul acvatic manifestă o toxicitate acută redusă pentru hidrobionți. Nicotinamida face parte din compoziția unor pesticide, având rolul de agent sinergic, este component al produselor de uz casnic, al solventilor de curățare și al produselor cosmetice [4].

Așadar, nicotinamida face parte din compoziția chimică a apelor naturale, atât cu statut de substanță autohtonă, cât și alohtonă; respectiv, are impact asupra proceselor de autopurificare a apelor naturale.

Material și metode

Pentru elucidarea proceselor redox din apele naturale au fost modelate sisteme în a căror compoziție au fost prezenți: nicotinamidă, oxidanți (O_2 , H_2O_2), $\dot{O}H$ și catalizatori (ioni de $Cu(II)$). Studiarea proceselor de oxidare a nicotinamidei a fost efectuată la pH-ul ~7, valoare medie caracteristică apelor naturale. Procesul de oxidare catalitic a fost urmărit spectrofotometric (T80 UV/VIS Spectrometer), după consumul de nicotinamidă, la lungimea de undă $\lambda=296$ nm ($\epsilon=1,0 \cdot 10^2$ l/mol·cm) (Fig.1). Legitățile cinetice au fost stabilite după metoda vitezelor inițiale [3].

Desfășurarea proceselor de autopurificare cu radicali a fost evaluată utilizând metoda acceptorilor de concurenți [6]. În calitate de captor al radicalilor $\dot{O}H$ a servit 4-nitrozo-N,N-dimetilanilina (PNDMA, $\epsilon=3,4 \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$, $k_{(PNDMA+OH)}=1,25 \cdot 10^{10}$ $M^{-1} \cdot s^{-1}$), sursă de radicali – peroxidul de hidrogen (H_2O_2 , $\phi_{H_2O_2,253,7nm}^{OH}=1$, $\phi_{H_2O_2,300-313nm}^{OH}=0,87$, $\phi_{H_2O_2,365nm}^{OH}=0,8$), spectrul radiațiilor ultraviolete (UV) a fost asigurat de lampa DPT-400 (Fig.2) [1] și de simulatorul de soare Oriel 9119X, cu utilizarea filtrelor AM0 (permite trecerea întregului spectru de radiații solare) și AM1.5 (blochează radiațiile UV-B (280-315 nm) și UV-C (100-280 nm) ale spectrului solar).

1. Procese de oxidare a nicotinamidei cu participarea O_2 , H_2O_2 și a ionilor de $Cu(II)$

Modelul redox al apelor naturale studiat a inclus oxidanții: oxigenul molecular (O_2), peroxidul de hidrogen (H_2O_2), catalizatorul – ionii de $Cu(II)$, echivalentul reducător – nicotinamida (NA). Aceasta substanță este prezentă în sistemele acvatice, fiind, pe de o parte un produs intermediar al transformărilor chimico-biologice, iar, pe de altă parte, ea se conține în deversările de ape reziduale.

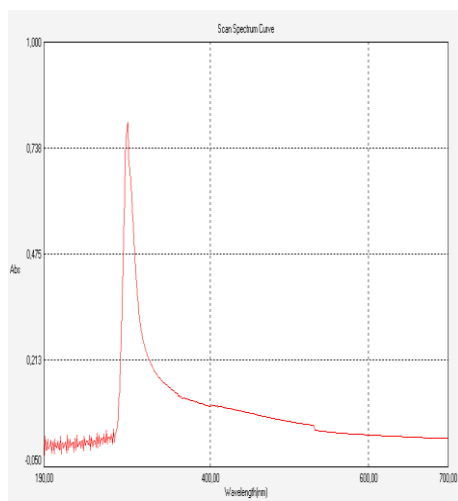


Fig.1. Spectrul de absorbție al nicotinamidei.
[NA]= $2 \cdot 10^{-2}$ M, l=1 cm.

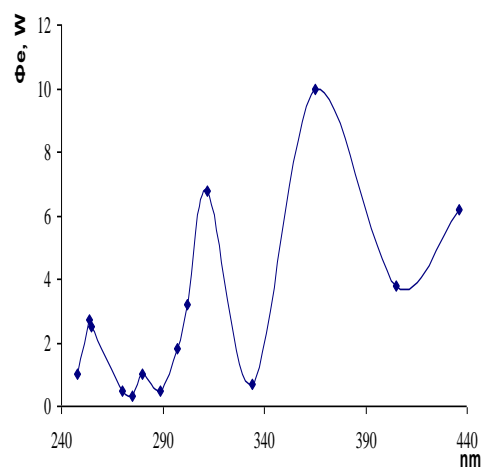


Fig.2. Spectrul de emisie al lămpii DPT-400 [1].

Rezultate și discuții

La prima etapă a fost studiat procesul de oxidare necatalitică a nicotinamidei cu oxigenul molecular și în prezența concomitentă a O_2 și a peroxidului de hidrogen. S-a constatat că în aceste sisteme practic nu se realizează oxidarea echivalentului reducător. Aceste rezultate vin să confirme încă odată că, în starea sa fundamentală, din cauza interdicției de spin ($^3O_2 \uparrow\uparrow$), interacțiunea oxigenului cu substanțele organice nu se produce. Impedimentul de spin poate fi eliminat prin antrenarea în procesul de oxidare a catalizatorilor [2,7]. În acest scop, în sistemul NA- O_2 s-au adăugat ionii de $Cu(II)$. Ca rezultat al oxidării substratului, în sistem sunt generați ionii de $Cu(I)$, care participă la activarea oxidanților:



Datele experimentale obținute denotă că și în prezența ionilor de Cu(II) efectul oxidării este practic neatestat. Decurgerea anevoioasă a procesului de oxidare, în acest caz, este determinată de faptul că constanta de reacție a particulei CuO_2^+ cu substanțele organice este joasă (10^6 - $10^7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) [7]. Astfel, chiar în condițiile în care concentrația catalizatorului este suficient de mare ($\approx 10^{-4} \text{ M}$) efectul oxidării este nesemnificativ. Adăugarea H_2O_2 în sistemele studiate a condus la accelerarea vitezei de degradare a nicotinamidei. Spre deosebire de particula CuO_2^+ , constanta de reacție a particulei CuO^+ cu substraturile este cu circa 2-3 ordine mai mare ($10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), de aceea efectul oxidării a fost atestat (Fig.3).

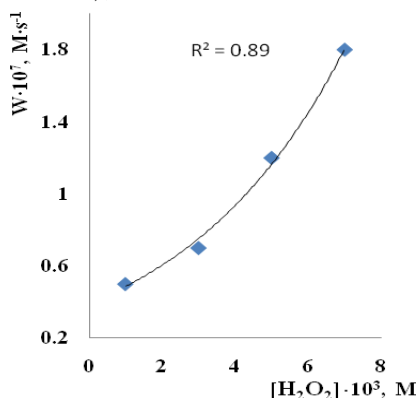


Fig. 3. Viteza inițială a procesului de oxidare catalitică a nicotinamidei la variația concentrației H_2O_2 :
 $[\text{Cu(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NA}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$,
 $[\text{O}_2] \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 7,0$, $t = 25^\circ\text{C}$.

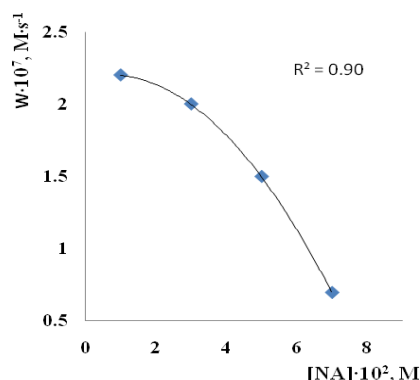


Fig. 4. Viteza inițială a procesului de oxidare catalitică a nicotinamidei la variația concentrației substratului:
 $[\text{Cu(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 $[\text{O}_2] \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 7,0$, $t = 25^\circ\text{C}$.

O altă concluzie care a rezultat din investigațiile cinetice este că viteza procesului de oxidare a nicotinamidei scade odată cu creșterea concentrației acesteia (Fig.4). Astfel, la concentrațiile NA de ordinul 10^{-2} M procesul catalitic de autopurificare practic este inhibat. Activitatea catalitică a metalului poate fi încetenită în cazul legării lui în complecși de tip chelatic [2,7]. Cu scopul elucidării situației a fost studiată, prin metoda seriilor izomolare [5], capacitatea nicotinamidei de a forma compuși complecși cu ionii de Cu(II). Rezultatele experimentelor realizate au indicat că nicotinamida complexează cu ionii de Cu(II) în raport de 4 : 1 ($[\text{Cu(NA)}_4]$). Probabil, acest complex este catalitic inactiv.

Studiul cinetic al sistemului $\text{NA}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}_2-\text{Cu(II)}$ a demonstrat că viteza reacției de oxidare a nicotinamidei cu peroxidul de hidrogen în condiții aerobe, catalizată de ionii de Cu(II), este invers proporțională cu concentrația substratului (Fig.3) și direct proporțională cu concentrația oxidantului și a catalizatorului (Fig.4 și Fig.5).

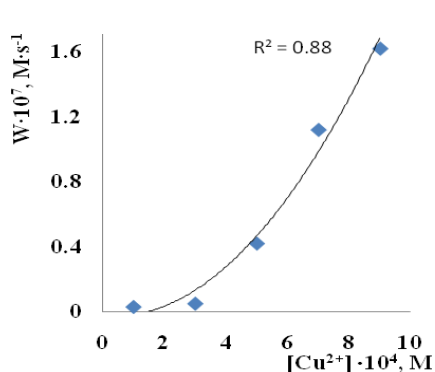


Fig. 5. Viteza inițială a procesului de oxidare catalitică a nicotinamidei la variația concentrației ionilor de Cu(II):
 $[\text{NA}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 $[\text{O}_2] \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 7,0$, $t = 25^\circ\text{C}$.

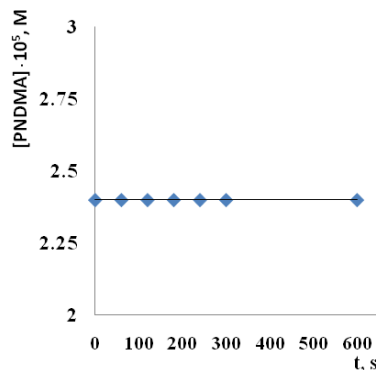


Fig. 6. Variația concentrației PNDMA la oxidarea catalitică a nicotinamidei în prezența H_2O_2 : $[\text{NA}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{PNDMA}] = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} \sim 7$, $t = 25^\circ\text{C}$.

În baza dependențelor vitezelor inițiale de oxidare a nicotinamidei (Fig.3-5) a fost determinată ecuația matematică a vitezei procesului de oxidare în sistemul cercetat $NA-O_2-H_2O_2-Cu(II)$:

$$W = \chi \frac{[Cu^{2+}]^{2,3} \cdot [H_2O_2]^{0,6}}{[NA]^{0,7}}, \quad (3)$$

în care χ este constanta efectivă a vitezei reacției (pH ~ 7; t = 25°C).

Procesul de oxidare a reducătorilor se poate realiza după câteva mecanisme: ciclic, activat și radical-înlănțuit sau indus. Primele două se desfășoară fără formarea radicalilor intermediari activi. Ultimul asigură formarea în mediul acvatic natural a radicalilor $\dot{O}H$, particule care, la rândul lor, sunt oxidanți valoroși în procesele de autopurificare a apelor naturale. Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor relevă că în sistemul studiat nu sunt generați radicalii $\dot{O}H$. La introducerea PNDMA în sistemul $NA-O_2-Cu(II)-H_2O_2$ nu s-a înregistrat consumul acestui reactant, viteza de decolorare a PNDMA rămâne constantă în timp, fapt ce demonstrează lipsa radicalilor respectivi în sistemul cercetat (Fig.6). Aceasta denotă că mecanismul reacției de oxidare este ion-molecular.

Viteza de oxidare a reducătorilor în condițiile apelor naturale poate fi influențată de compușii prezenți în aceste ape. Această influență se poate manifesta prin variația concentrației formelor metalelor de tranziție și a capacității lor catalitice. Ținând cont de faptul că în apele naturale cea mai mare parte din cantitatea substanțelor organice revine substanțelor humice (SH), pentru a completa cercetările noastre, la sistemele studiate au fost adăugate substanțe humice. Prezența lor în sistemele studiate nu au indicat la modificarea valorilor vitezei de reacție. Lipsa impactului acestor substanțe a fost atestată și în alte investigații [1,2,7], fapt ce se explică, probabil, prin aceea că în compoziția complexilor cu substanțele humice potențialul redox al perechii Cu(II)/Cu(I) nu se modifică sau se modifică nesemnificativ.

Rezultatele cercetărilor realizate privind procesul de oxidare a nicotinamidei au confirmat că această substanță face parte din șirul echivalențelor reducători care sunt mult mai vulnerabili față de peroxidul de hidrogen decât față de oxigen, adică este un substrat de tip peroxidazic. Mecanismul procesului ion-molecular denotă că în acest proces de oxidare peroxidul de hidrogen se consumă la oxidarea nicotinamidei fără formarea radicalilor $\dot{O}H$. Aceasta poate conduce la diminuarea capacității de autopurificare și, ca rezultat, la stabilirea stării cvasireducătoare a apelor. Un alt impact al nicotinamidei în apele naturale este că la concentrații înalte (~ 10⁻² M), care se pot atinge doar în cazul unor poluări majore, ea va conduce la diminuarea conținutului ionilor de Cu(II) ca rezultat al legării lor în complecși catalitic inactivi.

2. Procese fotolitice de transformare a nicotinamidei

În apele naturale concomitent cu procesele de oxidare peroxidazică decurg și procese de oxidare fotochimică. Acestea se desfășoară sub acțiunea radiației UV ($\lambda \leq 350$ nm) din spectrul solar. În apele de suprafață supuse iradierii solare se produc două tipuri de fototransformări: fotoliza directă și fotoliză indirectă (sensibilizată/indusă) [2,7].

Studiul fotolizei directe a constat în iradierea soluției apoase de nicotinamidă cu raze UV emise de simulatorul de soare *Oriel 9119X* cu utilizarea filtrelor *AM0 (I)* și *AM1.5 (II)* (Fig.7).

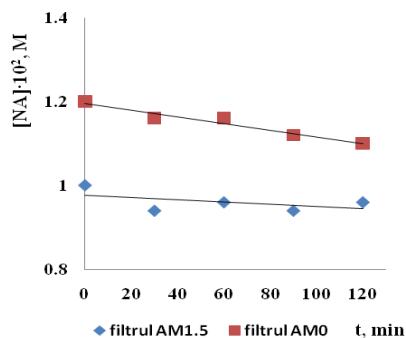


Fig.7. Variația concentrației NA la fotoliza directă. Simulatorul de soare Oriel 9119X (filtrele AM0 și AM1.5); pH~7.

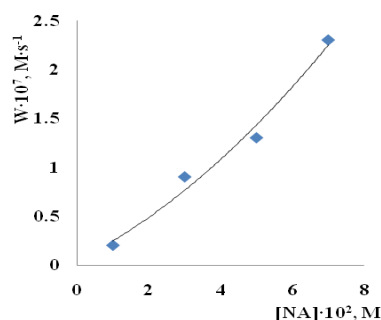


Fig.8. Dependența vitezei inițiale de oxidare a NA prin fotoliză sensibilizată de concentrația substratului. Simulatorul de soare Oriel 9119X (filtrul AM0); [PNDMA] = 1 · 10⁻⁵ M; [H₂O₂] = 10⁻³ M; [SH] = 1 mg/l, pH ~ 7.

Rezultatele au demonstrat schimbări în dinamica concentrației inițiale a nicotinamidei doar pentru situația I. Se știe că transformarea directă a substanței sub acțiunea radiației solare are loc doar atunci când regiunea spectrului radiației solare se suprapune cu cel de absorbție a substanței [2,7]. La aplicarea filtrului AM0, spectrul de radiații rămâne neschimbat, respectiv el conține și radiația cu lungimea de undă $\lambda=296$ nm, ce corespunde maximului de absorbție a nicotinamidei. La iradierea în prezența filtrului AM1.5 nu s-au atestat modificări ale concentrației inițiale a substratului. Lipsa impactului radiației solare în acest caz este determinată de faptul că acest filtru blochează radiațiile UV-B (280-315 nm), respectiv și pe cele cu $\lambda=296$ nm, care asigură degradarea fotochimică a nicotinamidei. Aceste rezultate demonstrează că în condițiile mediului ambiant nicotinamida se va transforma doar prin procese de fotoliză indirectă.

Cercetările fotochimice au cuprins și studii privind procesele de fotoliză indusă cu participarea în calitate de fotosensibilizatori a substanțelor humice (SH) (Fig.8). Rezultatele obținute la iradierea soluțiilor de NA (simulatorul de soare *Oriel 9119X* cu utilizarea filtrului AM0 (I) cu adaos de substanțe humice au relevat că aceste substanțe au contribuit la o creștere semnificativă a vitezei procesului de oxidare fotochimică. Dacă în lipsa acestor fotosensibilizatori viteza de degradare este de ordinul $3 \cdot 10^{-11}$ M/s, atunci în prezența lor ea crește cu câteva ordine, 10^{-7} M/s.

Autopurificarea apelor prin fotoliză indirectă este mediată fie de fotosensibilizatori, fie de radicalii liberi $\dot{O}H$ [2,7]. În cadrul cercetărilor noastre a fost modelat și studiat procesul de fotoliză indirectă asigurat de radicalii $\dot{O}H$. Pentru a estima influența nicotinamidei asupra desfășurării proceselor de autopurificare cu radicali au fost modelate sisteme cu compoziția *NA-PNDMA-H₂O₂*.

Cercetările au demonstrat că pentru concentrațiile de ordinul $(1-10) \cdot 10^{-4}$ M se atestă o diminuare a cantităților de radicali $\dot{O}H$ în sistem; ca rezultat, capacitatea de inhibiție crește de la $1,3 \cdot 10^5$ s⁻¹ până la $26,0 \cdot 10^5$ s⁻¹, obținându-se valori caracteristice apelor naturale poluate (Fig.9).

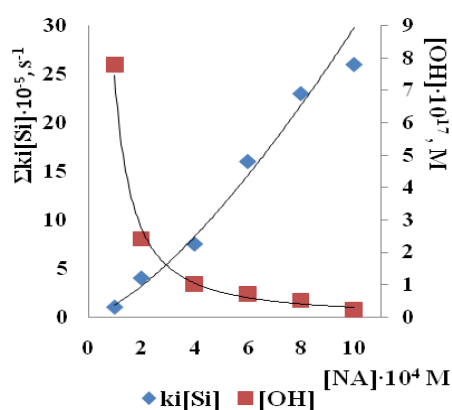


Fig.9. Capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH funcție de concentrația nicotinamidei:
 [PNDMA] = $1 \cdot 10^{-5}$ M;
 [H₂O₂] = $1 \cdot 10^{-3}$ M; pH~ 7.

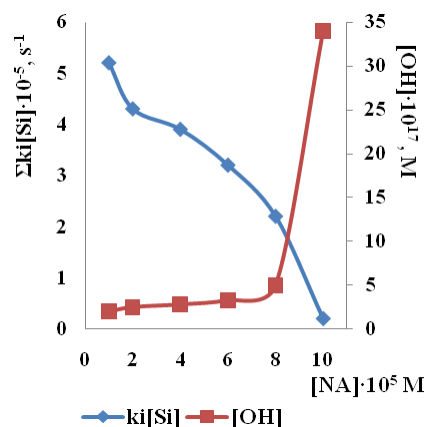


Fig.10. Capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor $\dot{O}H$ funcție de concentrația nicotinamidei.
 [PNDMA] = $1 \cdot 10^{-5}$ M; [Cu(II)] = $4 \cdot 10^{-5}$ M;
 [H₂O₂] = $1 \cdot 10^{-3}$ M; pH~ 7.

Diminuarea vitezei proceselor de autopurificare radicalică în prezența NA se datorează, probabil, reactivității scăzute a produselor de interacțiune a NA cu particulele $\dot{O}H$, acestea se recombina întru-pând lanțul de regenerare a radicalilor $\dot{O}H$:

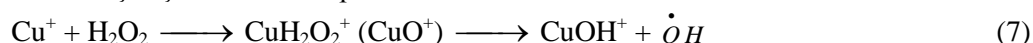


Pentru a demonstra activitatea catalitică a ionilor de Cu(II) în procesele de autopurificare radicalică a fost modelat sistemul *NA-PNDMA-H₂O₂-Cu(II)* (Fig.10). Rezultatele studiului influenței nicotinamidei asupra proceselor de autopurificare radicalică demonstrează că dinamica parametrilor cinetici în prezența ionilor de

Cu(II) este diferită de cea în lipsa lor. Comparând valorile parametrilor cinetici ai proceselor ce decurg în sistemele NA-PNDMA-H₂O₂ (I) și NA-PNDMA-H₂O₂-Cu(II) (II), deducem că valoarea indicatorului $\Sigma k_i/[S_i]$ în sistemul II scade odată cu majorarea conținutului de nicotinamidă, comparativ cu sistemul I în care se înregistrează o legitate inversă. O explicație a rezultatelor obținute ar fi că la concentrații mici ($\sim 10^{-5}$ M) (II) NA este un concurent mai slab pentru radicalii $\dot{O}H$ decât la concentrații mari ($\sim 10^{-4}$ M) (I), deoarece constanta vitezei de reacție a nicotinamidei cu radicalii $\dot{O}H$ este cu ~ 3 ordine mai mică (10^7 M⁻¹·s⁻¹) comparativ cu cea a PNDMA-lui (10^{10} M⁻¹·s⁻¹). Totodată, în prezența ionilor de Cu(II) are loc suplimentarea cantităților de radicali $\dot{O}H$ rezultați de la descompunerea fotolitică a H₂O₂:



cu cei obținuți de la descompunerea catalitică:



O altă concluzie pe care o putem deduce analizând datele experimentale este că capacitatea de inhibiție scade nesemnificativ în domeniul de concentrații ale NA $(1-8) \cdot 10^{-5}$ M, iar pentru valori mai mari descrește brusc aproape cu un ordin. Această descreștere semnificativă poate fi justificată prin formarea în sistem a unui compus cu activitate fotochimică pronunțată; în cazul dat, putem presupune că acesta este un compus complex al nicotinamidei cu ionii de Cu(II).

Cercetările privind desfășurarea proceselor de autopurificare fotochimică au scos în evidență faptul că în condițiile mediului ambiant degradarea fotochimică a nicotinamidei se va produce prin fotoliză indirectă, fie mediată de fotosensibilizatori, fie de radicalii $\dot{O}H$. Funcție de concentrația NA, procesele de autopurificare radicalică pot fi încetinite ($\geq 10^{-4}$ M) sau neafectate ($\leq 10^{-5}$ M). Ionii de Cu(II) conduc la amplificarea proceselor de autopurificare radicalică.

Sinteza rezultatelor obținute

Rezultatele cercetărilor realizate privind procesul de oxidare a nicotinamidei confirmă că această substanță face parte din șirul substraturilor care sunt mult mai vulnerabile față de peroxidul de hidrogen decât față de oxigen. În condițiile mediului ambiant, transformarea nicotinamidei se realizează după mecanismul ion-molecular, consumând H₂O₂ fără a genera particulele $\dot{O}H$, inhibând astfel procesele de oxidare a altor substanțe organice prezente în apele naturale, ceea ce afectează capacitatea de autopurificare a apelor. Investigațiile au demonstrat că la concentrații de ordinul 10^{-2} M nicotinamida câștigă concurența cu ionii OH⁻ pentru ionii de Cu(II), formând cu ei complecși catalitic inactivi. Scoaterea din circuitul de autopurificare a ionilor de Cu(II), catalizator important din apele naturale, va diminua, la fel, potențialul de autopurificare.

Totodată, nicotinamida face parte din grupul de substanțe care consumă radicalii $\dot{O}H$ fără a-i regenera, astfel întrerupând lanțul radicalic de autopurificare. Ca rezultat, scade eficacitatea desfășurării proceselor de autopurificare prin oxidarea cu radicali a diverșilor poluanți din mediu. Cercetările proceselor de autopurificare radicalică în prezența nicotinamidei au scos în evidență comportamentul diferit al acestei substanțe funcție de concentrație, încetinirea acestor procese la concentrații de ordinul $\geq 10^{-4}$ M și lipsa impactului la concentrații mai mici, $\leq 10^{-5}$ M.

Datele experimentale obținute sunt dovezi incontestabile ale rolului pe care îl dețin oxigenul, produsele de activare a oxigenului, cuprul, nicotinamida, radiația solară în realizarea proceselor de autopurificare, care asigură componența chimică a apelor naturale, adecvată valorii biologice de habitare.

Bibliografie:

1. BUNDUCHI, E. *Transformările redox catalitice ale hidrochinonei și acidului glioxalic* / Autoreferat al tezei de doctor în chimie. Chișinău, 2010.
2. DUCA, Gh., SKURLATOV, Iu., MISITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂȚEANU, M. *Chimie ecologică*. Chișinău: CE USM, 2003, p.151-159.
3. ISAC, V., HURDUC, N. *Chimie fizică. CINETICĂ CHIMICĂ ȘI CATALIZĂ*. Chișinău: Știința, 1994, p.639. ISBN 5-376-01827-X
4. ROSENBLATT, D. *Inert Reassessment-Nicotinamide*. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2005.

5. БУЛАТОВ, М.И., КАЛИНКИН, И.П. *Практическое руководство по фотометрическим методам анализа*. Ленинград: Химия, 1986.
6. *Методические указания. Методика определения кинетических показателей качества поверхностных (пресных) вод*. Москва: Гидрометеоздат, 1990, 36 с. РД 52.18.24.83-89.
7. СЫЧЁВ, А.Я., ТРАВИН, С.О., ДУКА, Г.Г., СКУРЛАТОВ, Ю.И. *Каталитические реакции и охрана окружающей среды*. Кишинёв: Штиинца, 1983, с.271. УДК 541.128+502.7

Notă: *Rezultatele au fost obținute în cadrul Proiectului instituțional 11.817.08.46A „Studiul proceselor ecochimice și elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant”.*

Prezentat la 06.03.2013