

. C. II.

V 2984

CRISTINA MANDRAVEL

C. D. ALBU

A. S. BANCIU

G. HUBCĂ

M. IOVU

H. IOVU

I. ROȘCA

**MOMENTE SEMNIFICATIVE
DIN
ISTORIA MODERNA
A
CHIMIEI APLICATE**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

1997

A. S. BANCIU

C. D. ALBU

M. IOVU

GH. HUBCĂ

H. IOVU

I. ROȘCA

CRISTINA MANDRAVEL

MOMENTE SEMNIFICATIVE
DIN
ISTORIA MODERNĂ
A CHIMIEI APLICATE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

Referenți științifici : Acad. prof. VICTOR S. SAHINI
Prof. dr. ELENA CONSTANTINESCU

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

BUCUREȘTI

COTA

~~4297989~~

562/92

B.C.U. București



C 04522 97

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN 973 - 575 - 112 - 7

CUPRINS

| | |
|---|-----|
| <i>Prefață</i> - ALEXANDRU T. BALABAN | 5 |
| Cuvânt înainte - CRISTINA MANDRAVEL | 7 |
| 1. - Sulfur și acidul sulfuric - A. S. BANCIU | 9 |
| 2. - Soda, soda caustică și clorul - A. S. BANCIU | 29 |
| 3. - Azotul, amoniacul și acidul azotic - A. S. BANCIU | 47 |
| 4. - Din istoricul descoperirii coloranților sintetici - C. D. ALBU | 63 |
| 5. - Momente importante în chimioterapie - M. IOVU | 109 |
| 6. - Aspecte istorice privind dezvoltarea chimiei și tehnologiei compușilor macromoleculari - GH. HUBCĂ, H. IOVU, I. ROȘCA | 165 |
| 7. - Diversificarea metodelor de epurare a apelor - CRISTINA MANDRAVEL | 199 |
| <i>Bibliografie</i> | 217 |

PREFAȚĂ

O carte închinată aspectelor mai importante din istoria chimiei tehnologice, cu capitole scrise de chimiști implicați în învățământul universitar și/sau cercetarea de specialitate, va fi bine venită în peisajul tipăriturilor actuale, destul de vitregite de publicații științifice sau tehnice.

Spre istoria chimiei și îndeosebi istoria descoperirilor utile omenirii, adică acele descoperiri care constituie o bună parte din ceea ce numim „civilizația actuală”, regretatul Axente Sever Banciu s-a aplecat în repetate rânduri, publicând mai multe cărți bine apreciate de public. Unele din manuscrisele sale n-au apucat însă, din păcate, să vadă lumina tiparului. Este de aceea o mare bucurie pentru semnatarul acestor rânduri să vadă că cele trei capitole scrise de A. S. Banciu și cuprinse în această carte, vor putea fi citite de cei care se interesează de știință și tehnică.

Chimia și tehnologia chimică permit în prezent ca, pe baza a câtorva materii prime (petrolul, cărbunele, gazele naturale, sarea, sulful, aerul și apa), omenirea să poată produce hrana, îmbrăcămintea, medicamentele și energia ce au lungit cu circa 30% durata de viață a oamenilor față de secolul trecut. Coloranții, cosmeticele, elastometrii, masele plastice și multe altele sunt produse datorate chimiei. Dacă adaugăm și aportul chimiei la materialele de construcții, la tehnicile metalurgice sau la produsele microelectronicii, înțelegem de ce astăzi în lume chimia este considerată ca „știința centrală” ce face legătura între domeniile riguroase ale matematicii, fizicii și tehnicii pe de-o parte și, pe de altă parte, domeniile mai empirice ale științelor vieții. În plus, înțelegem de ce țările avansate

din punct de vedere industrial, cum sunt Statele Unite ale Americii, Germania și Japonia, obțin circa o treime din produsul lor național pe baza chimiei.

*Alături de marile ei merite, chimia are și unele laturi mai sumbre. Dacă momentul Cernobâl reprezintă cea mai mare catastrofă datorită energiei nucleare, accidentul de la Bhopal (India) ce a costat mii de vieți este datorat unei instalații chimice. Tot chimia este vinovată de poluarea râurilor și oceanelor cu detergenți (care mai de mult nu erau biodegradabili); de o parte a bolilor produse de poluarea aerului cu emanații ale fabricilor de produse chimice (dar mai puține decât cele datorate fumatului!); și de împuținarea stratului de ozon la latitudini mari. Din fericire, în prezent, se iau măsuri de protecție ale mediului înconjurător din ce în ce mai severe, la scară națională sau internațională, cum este **Protocolul de la Montreal** pentru protecția păturii de ozon. Capitolul scris de coordonarea acestei cărți se referă la unele aspecte privind epurarea apelor.*

Privind în trecut, vom putea înțelege mai bine prezentul și vom putea pregăti mai înțelept viitorul. De aceea consider bine venită această culegere de contribuții vizând cele mai relevante aspecte ale istoriei tehnologiei chimice.

6 aprilie 1996

Acad. ALEXANDRU T. BALABAN

CUVÂNT ÎNAINTE

Ideea de a scrie o carte care să surprindă un protocronism al ideilor novatoare în obținerea și perfecționarea calitativă a diverselor produse chimice, atât de frecventE în viața omului modern, a aparținut regretatului dr. ing. A. S. Banciu. Un om foarte pasionat de această problemă, dublat de un analist fin al evoluției ideilor și semnificației evenimentelor în domeniu, dânsul mi-a încredințat în Martie 1989 un proiect de cuprins și primele trei capitole: 1) Sulfur și acidul sulfuric, 2) Soda, soda caustică și clorul, 3) Azotul, amoniacul și acidul azotic - propunându-mi colaborarea și calitatea de coordonator al lucrării.

La sfârșit de 1989, societatea românească a trecut cu prinos de vieți tinere dintr-o perioadă de stagnare forțată pe fâgașul transformărilor rapide ale tranziției...

În 1993, când solicitând unor renumiți profesori, specialiști în domenii-cheie ale obținerii produselor chimice cu mare impact în cotidian: coloranți, medicamente, mase plastice etc., am reușit cu sprijinul Editurii Universității din București, să realizez materializarea demersurilor fără succes în 1989, inițiatorul proiectului plecase pentru totdeauna dintre noi.

Dar cea mai deosebită prețuire adresată memoriei unei personalități este continuarea "zbaterei" pentru traducerea în viață a ideilor ce i-au fost crez...

În acest sens, în volumul de față intitulat "Momente semnificative din istoria modernă a chimiei aplicate" își aduc contribuția:

Prof. dr. Constantin Albu - Catedra de Chimie Organică din Universitatea București: "Din istoricul descoperirii coloranților sintetici";

Prof. dr. doc. Mircea Iovu - Catedra de Chimie a Universității de Medicină și Farmacie "Carol Davila" București: "Momente importante în chimioterapie";

Prof. dr. ing. Gheorghe Hubcă, șef lucr. ing. Horia Iovu, asist. ing. Iosif Roșca - Catedra de Chimia și Tehnologia compușilor Macromoleculari - Universitatea Politehnică București: "Aspecte istorice privind dezvoltarea chimiei și tehnologiei compușilor macromoleculari".

Pentru a sublinia legătura indisolubilă între dezvoltarea chimiei și dezvoltarea metodelor de protecție a calității apei, acest factor de mediu care este pe drept considerat "Muma vieții pe Terra", subsemnata, am conceput capitolul "Diversificarea metodelor de epurare a apelor".

Sperăm un impact pozitiv al acestei cărți asupra celor direct interesați de evoluția ideilor în diversele domenii ale cunoașterii umane, cât și a publicului larg, motiv pentru care, în argumentare, s-a redus drastic numărul de formule și scheme de proces complicate, dorind să subliniem progresul în chimie.

În particular, domeniul chimiei, "această știință care-și creează propriul obiect de studiu" (M. Berthelot), atât de mult penetrantă în cotidian, oferă exemple deosebite ilustrând faptul că cea mai prețioasă însușire umană este capacitatea de perfecționare a propriilor concepte și reprezentări preluând creator pe cele ale altor semeni prin intermediul comunicării. Și natura suportului material al comunicării, de la hârtia de carte, până la fibra optică și cristalul lichid al ecranului de computer, sunt tot produse ale chimiei.

Având deci în vedere faptul că puține științe au o dinamică atât de rapid crescătoare ca și chimia, este firesc că în acest volum atenția noastră s-a concentrat asupra unor produse chimice considerate cele mai importante.

De aceea, credem că acest volum poate fi primul dintr-o serie, contrazicând aserțiunea "în prezent cartea de cultură devine un «bun de lux» sufocând editurile, descurajând pe autori".

Prof. dr. CRISTINA MANDRAVEL

1. SULFUL ȘI ACIDUL SULFURIC

1.1. Sulful

“Dacă sulful nu ar fi existat, nivelul de trai al omenirii nu ar fi superior celui al popoarelor ce au trăit în evul mediu”

(Science et Vie III.1954)

Sulful a fost cunoscut din antichitate, în primul rând datorită faptului că se găsește și sub formă nativă. Proprietatea sa de a arde fără a lăsa cenușă și însușirile deosebite ale combinațiilor sale și, în special, ale **dioxidului de sulf**, au atras din cele mai vechi timpuri atenție omului. Grecii și romanii cunoșteau zăcămintele de sulf din Sicilia și din alte regiuni ale Mării Mediterane.

Astfel, *Homer*, cu 850 de ani înaintea erei noastre, menționa în “*Odiseea*” arderea sulfului pentru fumigări la dezinsecții. Dar dioxidul de sulf era folosit și la înălbirea țesăturilor, iar mai târziu - odată cu dezvoltarea alchimiei - la fabricarea celui mai important produs al industriei chimice: **acidul sulfuric**.

Sulful este menționat în *Biblie*, iar istoricul roman *Pliniu cel Bătrân* (23-79) arată în a sa “*Historia Naturalis*” că, la întuneric, flacăra lividă a sulfului transmite pe fețele asistenților paloarea morții. *Pliniu* mai scria acum două milenii: “Sulful conține foc din abundență, pentru că acest corp dispare total prin ardere, în vreme ce alți combustibili, ca lemnul și cărbunele lasă reziduuri mai mult sau mai puțin voluminoase de cenușă, de natură pământoasă”. Medicul și

botanistul grec *Dioscorides* (sec. I c.n.) menționează sulful ca remediu împotriva bolilor de piele.

Denumirea sulfului arată și ea originea sa extrem de veche. Numele latinesc "*sulphurium*" (*sulfur*) provine - după cercetările specialiștilor - din cuvântul sanscrit "*sulvari*" care înseamnă "î n a m i c u l c u p r u l u i" fiindcă sulful încălzit cu acest metal galben-roșietic și lucios ca aurul îl transformă în sulfură de cupru neagră și-i distruge astfel caracterul de metal. Si hindușii, cu 2000-3000 ani î.Ch., știau că sulful poate "distruge cuprul". În limba engleză, mineralul de sulf nativ se numește "*brimstone*", de la germanul "*brennstein*" care înseamnă "*piatră combustibilă*". Denumirea germană modernă a sulfului este "*schwefel*", în vreme ce în limbile engleză, franceză, italiană și română denumirea provine de la latinescul *sulphur*.

Alchimiștii arabi numeau sulful "*kibrit*" și susțineau că metalele sunt compuse din *kibrit* și *zibar* (sulf și mercur). Această idee că metalele sunt formate din mercur și sulf a persistat sub formă ușor modificată în tot Evul Mediu, și a stat mai târziu la baza teoriei flogistice a lui *J. Becher* (1635-1682) și *G. E. Stahl* (1660-1734).

Alchimiștii europeni priveau și ei sulful și mercurul ca fiind constituenți ai metalelor, de unde și sentința: "Omnia metalla ex sulphure et argento vivo constituet".

Termenul general de sulf cuprindea de, fapt, o întreagă gamă de substanțe diferite, dar cu proprietăți asemănătoare. Toate corpurile minerale combustibile conțineau sulf și erau considerate ca o condensare a materiei focului, sulful fiind astfel un "principiu al focului". Poate din acest motiv, atât sulful cât și compusul său important - dioxidul de sulf - au fost mult cercetați și au rămas multe scrieri în legătură cu interesantele lor proprietăți. În secolul al XII-lea sunt menționate și întrebări ale sulfului în medicină. S-a extins apoi cunoașterea ***prafului de pușcă*** (compus din sulf, salpetru și cărbune), al cărui descoperitor este considerat călugărul englez *Roger Bacon* (1210-1292) și care l-a obținut probabil după unele scrieri arabe. *Roger Bacon*, unul dintre cei mai mari savanți ai Evului Mediu, numit "Doctor Mirabilis", a trăit la Paris zece ani (1240-1250) timp în

care studiase o serie de manuscrise provenite de la grecii antici și de la alchimiștii arabi.

Prin anul 1300 un alt călugăr și alchimist din Catalania (Spania), *Raymondus Lullus* (1235-1315), supranumit și el "Doctor illuminatissimus", menționează că unul din rezultatele cercetărilor sale, "apa regală", dizolvă totul, chiar și sulful.

În sec. al XV-lea un al treilea călugăr alchimist, de astă dată german, *Basilius Valentinius* (Basil Valentin) (1392-1450), care cunoștea și metoda de preparare a acidului sulfuric din sulfat feros, reușește să obțină, prin sublimare, sulf aproape pur și stabilește și proprietățile acestuia, între care și faptul că dizolvă terebentina.

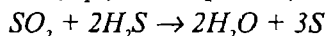
După cei trei călugări alchimiști urmează, în 1530, medicul și alchimistul elvețian *Paracelsus* (1453-1541). Acesta, în lucrarea sa "Opus paramirum", în care fundamentează iatrochimia, enunță cele trei principii (esențe pure): mercur-sulf-sare, unde sulful este principiul combustibilității, căci arde total, fără a lăsa cenușă.

Vor mai trece încă aproape 250 ani, până când, în 1777, *A. L. Lavoisier* (1743-1794) nota că sulful este un element chimic, după ce, încă înainte cu cinci ani, arătase la Academia de științe din Paris că "sulful, prin ardere, nu pierde, ci câștigă în greutate", deci exact invers de cum susțineau flogisticienii.

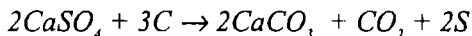
Un deceniu mai târziu (1788) apare la Viena studiul lui *Wasserberg* "Contribuții la studiul sulfurului", aceasta fiind prima lucrare completă publicată despre proprietățile sulfurului, cunoscute la acea epocă.

În această perioadă sulful devine materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric. Exploatarea zăcămintelor de sulf nativ, care se găseau în vecinătatea vulcanilor Vezuviu și Etna, se făcea din timpuri foarte vechi.

Cercetările recente au explicat și felul cum sulful s-a format în craterele vulcanilor. Gazele emanate de vulcani conțin și dioxid de sulf (SO_2) și hidrogen sulfurat (H_2S) care în prezența apei reacționează:



În regiunile nevulcanice se presupune că zăcămintele de sulf s-au format, evident, în decurs de milioane de ani, prin reducerea ghipsului (sulfatului de calciu) sub acțiunea carbonului provenit din materiile organice, după reacția:



Zăcămintele de sulf din Italia se găseau foarte aproape de suprafața pământului și, din acest motiv, exploatarea lor era ușoară. Ea se făcea încă de pe vremea romanilor, prin procedeul numit "calcaroni" despre care Pliniu scria că împrăștia pe câmpiile siciliene o atmosferă acră, care distrugea vegetația din jur.

Sulful se găsea, în Italia, sub formă necombinată chimic, dar amestecat cu pământ (silice, piatră de var și alte impurități). Separarea de gangă se făcea ușor, prin încălzire, dar în regiunile învecinate nu se găsea combustibil (lemn), iar căile de transport erau puține și greu accesibile. Atunci, de unde se procura energia calorică necesară? Chiar de la sulf. Exploatarea acestor zăcămintele se făcea într-un fel de cuptor primitiv (asemănător cu cele de la fabricarea cărămizilor), așezat direct pe pământ, unde se adunau 300-800 tone de mineral de sulf, realizându-se astfel o moviliță de aproximativ 10 m înălțime. Aceasta se acoperea cu pământ, făcându-se un coș de evacuare a gazelor și o pantă pentru scurgerea sulfului lichid. Acest cuptor de sulf era aprins cu paie, apoi căldura necesară topirii sulfului (120°C) se crea prin arderea unei cantități din sulful aflat în cuptor. Cu ajutorul unui orificiu, se regla arderea, foarte înceată (aproape înăbușită), care dura peste trei luni, timp în care sulful topit curgea prin niște șanțuri spre locurile de colectare, unde se solidifica în blocuri de cca 50 kg. Cu un astfel de cuptor "calcaroni", care conținea la început mineral de sulf (amestecat cu pământ) de câteva sute de kg, se obțineau în final cca 100-150 kg sulf brut. Se pierdea din sulf aproape 1/3, care se consuma în loc de combustibil. Evident, sulful pierdut se degaja în atmosferă sub formă de dioxid de sulf, având o acțiune dăunătoare asupra oamenilor și animalelor și mai ales asupra vegetației din împrejurimi. Din acest motiv, funcționarea acestor calcaroni era permisă numai între 1 august și 31 decembrie, deci după strângerea recoltelor!

O îmbunătățire importantă a acestui procedeu, în special în ceea ce privește randamentul, este realizată abia în 1880 de către *Robert Gill*. Acesta înlocuiește vechea încălzire, care folosea sulf drept combustibil, cu un sistem de camere, grupate la început câte două, apoi câte șase, realizându-se un randament de sulf extras de 75-80 %.

În anul 1859, *G. D. Drake* căuta zăcăminte de sare în regiunea Titusville (SUA), dar, în loc de sare, descoperă țiței.

În numai câțiva ani, petrolul ajunge o preocupare de seamă a tehnicienilor și industriașilor americani. Căutau noi zăcăminte de țiței. În 1868, în căutare de petrol, se descoperă în Louisiana, iar mai târziu și în Texas (la New Gulf), zăcăminte uriașe de sulf. Dar, spre deosebire de sulful italian care era la suprafața pământului, zăcămintele de sulf american se găseau la o adâncime de 150-200 m. Primele exploatări prin săpare duc la accidente mortale printre muncitori, din cauză că se degaja și hidrogen sulfurat - gaz extrem de toxic.

La exploatările din Texas apare și o altă dificultate. La o adâncime de 15-60 m, deci înainte de a se ajunge la sulf, se ivește un strat gros de pământ apos care îngreunează enorm exploatarea.

Așadar zăcăminte enorme de sulf, care puteau face în câțiva ani Statele Unite ale Americii independente de sulful altor țări, dar care nu se putea expolata din cauză că nu se găseau soluții tehnice care să înlătore dificultățile menționate!

A. Payen și *R. Gill* imaginează un nou procedeu pentru extragerea sulfului, prin topirea lui, chiar în zăcământ, cu ajutorul vaporilor supraîncălziți, dar dificultățile păreau așa de mari în cât nu s-a trecut la aplicarea lui pe teren.

Un fapt curios. Chiar în anul 1868, în care se descoperă acest zăcământ de sulf în adâncime, un tânăr german emigrează cu familia sa, în SUA. El se numea *Herman Frash* (1851-1914) și avea 17 ani. În noua lui țară, el studiasse la început metalurgia și metodele de rafinare ale petrolului, iar în 1891 își înregistrează primul brevet. "pentru explatarea sulfului fără a săpa mine". Era o utopie teoretică, sau avea șanse de a reuși în mod practic? Procedeu înregistrat era influențat de ideea lui Payen-Gill și foarte asemănător cu cel folosit la extragerea țițeiului. *Frash* studiasse și petrolul. În ce consta acest nou procedeu,

care avea să revoluționeze extracția de sulf și să ducă SUA pe primul loc în lume la producția de sulf?

Se face o forare în sol, dar nu cu un singur tub ca la țitei, ci cu trei tuburi concentrice, făcute din fier. Printr-unul din tuburi se introduc în zăcământ vapori de apă supraîncălziți (la 150-170°C) și sub presiune, care topesc sulful chiar în zăcământ (repetăm că sulful se topește la 120°C). Prin alt tub se introduce aer cald sub presiune și astfel sulful topit este împins prin al treilea tub la suprafață, unde se răcește și se solidifică. Sulful obținut astfel este foarte pur, încât pentru multe utilizări nici nu mai este nevoie de rafinare.

După înregistrarea primului brevet, *Frash* mai face încă numeroase experiențe timp de 10 ani pentru îmbunătățirea lui, dar aplicarea lui în practică avea să fie abia din 1905. În anul 1950 producția Italiei scade la 350000 t, iar a SUA ajunge la 2500000 t.

Pentru unele utilizări era nevoie de sulf de mare puritate. Rafinarea lui se cunoștea din 1808. În 1844 *Lamy* și *Michel* realizează o îmbunătățire a rafinării, iar în 1890, *Dujardin* aduce o nouă perfecționare prin topirea în retorte de fier. Sulful topit este încălzit în continuare, până ce trece sub formă de vapori, care apoi sunt trecuți și condensați în vase de cărămizi unde sulful ajunge la o puritate de 99,5 %. Sulful de această calitate este folosit nu numai la fabricarea acidului sulfuric, ci și la vulcanizarea cauciucului, la fabricarea ebonitei etc. Dioxidul de sulf se folosește pe scară largă, la înălbirea țesăturilor.

Sulful pur este solicitat în cantități tot mai mari la fabricarea unor coloranți organici și a unor antidăunători agricoli. Astfel, nevoile de sulf se măresc și, evident, se caută noi surse de sulf. Un prim pas, dar de deosebită importanță, s-a realizat prin folosirea piritei și a calcopiritei, iar dioxidul de sulf rezultat - la fabricarea acidului sulfuric.

După cel de-al doilea război mondial sunt descoperite în Franța, în regiunea Lacq, gaze naturale în cantități importante. Dar întrebuințarea acestor gaze a creat mari dificultăți din cauza conținutului ridicat de hidrogen sulfurat (chiar până la 15,3 %). Gazele naturale din Arabia Saudită au un conținut de 7,8 % H_2S , cele din Texas de maximum 6,4 %, în vreme ce acelea din Anglia și România sunt de o puritate de necrezut: nu conțin deloc H_2S !

Astfel, utilizarea gazelor naturale din Franța nu se putea face pentru consumul casnic, din cauza mirosului dezagreabil de hidrogen sulfurat, care este și foarte toxic. Gospodinele îl respingeau total. Trebuia deci înlăturat acest gaz toxic (H_2S). După numeroase și serioase cercetări, care au pus și dificile probleme de ordin tehnologic, gazele au fost purificate de acest H_2S , care era redus la sulf elementar. Franța, stat ce importa sulf în special din Italia și SUA, ajunge producătoare masivă de sulf. Din 1962, Franța produce un milion de tone de sulf pe an și trece între primele patru țări exportatoare de sulf nativ. Iată cum, uneori, o impuritate dăunătoare poate deveni o importantă sursă de câștig!

1.2. Acidul sulfuric

“Putem judeca cu mare precizie prosperitatea materială a unei țări, după cantitatea de acid sulfuric ce consumă”

J. Liebig

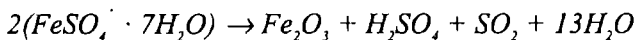
De peste două secole, cel mai important produs al industriei chimice este **acidul sulfuric**, a cărui producție de 127 mil. tone în 1980 depășește pe cea a celorlalte produse chimice de mare tonaj ale industriei anorganice (sodă, sodă-caustică, clor și carbid) luate împreună. Este, de altfel, produsul cu cele mai extinse întrebuintări nu numai în diferitele sectoare ale industriei chimice, dar și în alte numeroase ramuri industriale, din care menționăm în special metalurgia și fabricarea fibrelor sintetice.

Acidul sulfuric are în industria chimică rolul pe care-l are petrolul în economia mondială. Acest acid (cel mai de seamă dintre toți, și care este necesar și la fabricarea celorlalți acizi), are și o istorie veche ce însumează eforturile a numeroși oameni de știință și tehnicieni de producție, eforturi care s-au desfășurat de-a lungul a peste trei secole.

Ca și acidul azotic și acidul clorhidric, nici cel sulfuric nu a fost cunoscut în lumea antică. Sunt descoperiri ale neastăpărului alchimistilor, dar acești acizi aveau să cuprindă apoi domenii de seamă ale producției chimice, stimulând puternic dezvoltarea ei.

Prima mențiune despre acidul sulfuric se găsește în scrierile alchimistului arab *Abu Musa Jabir ibn Haitan*, cunoscut mai ales sub numele său latinizat *Geber*. Acest alchimist, cel mai de seamă al primului mileniu al e.n., a trăit, după unele date, între anii 721-776, iar după altele între 720-813. Opera sa constă din 22 de volume, care au fost aduse la cunoștința europenilor abia în secolul al XIII-lea de către *Roger Bacon*, deci cu cinci secole mai târziu. În aceste cărți *Geber* se ocupa și de "*uleiul de vitriol*" care se obține prin calcinarea sulfaților și, în special a "*vitriolului verde*" (*sulfatul feros*). Tot în secolul al XIII-lea, un alt om cu deosebită reputație științifică, *Albert de Böllstaet*, cunoscut sub numele de *Albertus Magnus*, numește acest acid "*spirt de vitriol roman*" și, apoi, "*sulful filozofilor*".

Multe secole acidul sulfuric a purtat numele de "*ulei de vitriol*" din cauză că se obține din "*vitriol verde*" (*sulfatul feros*) sau din "*vitriol albastru*" (*sulfat de cupru*). Reacția de formare a acidului sulfuric din vitriol verde se poate schematiza astfel:



În natură, însă, acidul sulfuric nu se găsește sub formă de săruri de fier sau cupru, ci, în special, ca *sulfat de calciu (ghips)*, *sulfat de bariu (baritină)*, *sulfat de sodiu (sarea Glauber)*, *sulfat de magneziu (sarea Seidlitz)*. Un lucru curios: acidul sulfuric, cu toată reactivitatea sa puternică se găsește în natură, evident extrem de rar și în stare naturală cum este cazul cu Coasta Rio Vinagre, unde apele care provin de la un vulcan din Munții Cordilieri au un conținut de 1,3 g acid sulfuric/litru.

Așadar, alchimiștii obțineau acid sulfuric - evident în cantități mici - din sulfați (de fier și de cupru), care nu se găsesc în natură. O întrebare se impune. Cum ajungeau alchimiștii la acești sulfați? Prin oxidarea în aer umed a diferitelor sisturi pirotoase, adică cele care conțin pirită (FeS_2). Acestea, sub acțiunea oxidantă a aerului, trec lent în sulfat feros, care se spală apoi cu apă caldă, iar după evaporarea la sec a soluției, rezultă "piatră de vitriol". Dar alchimiștii știau mai mult. Făceau să treacă un curent de aer prin soluția de sulfat feros și astfel, o parte a acestuia se oxida la sulfat feric, reușind să îmbunătățească randamentul de acid sulfuric.

În secolul al XV-lea, un călugăr benedictin din Erfurt, *Basil Valentin* (1342-1450), care era și un pasionat alchimist, cunoscut în istoria chimiei prin lucrările sale "*Apocalipsul chimic*" și "*Carul triumfal al antimoniului*", arată în această din urmă lucrare că, prin combinarea sulfurului cu salpetru, se obține un produs care are proprietățile cunoscute astăzi a fi ale acidului sulfuric. Acest vitriol este menționat apoi în 1540 de *Vannaccio Biringuccio* (1480-1538) în cărțuia sa "*Pirotechnia*", iar în 1556 de *Georg Agricola* (1494-1555) în cea mai importantă lucrare cu aplicații practice publicată în perioada alchimiei, "*De re metalica*".

În anul 1574 apăruse o carte cu titlul "*De artificiosis extractionibus*" a lui *Valerius Cordus* (1515-1544), în care sunt descrise și întrebuințările uleiului de vitriol în medicină. Se menționa că acesta se obține prin distilarea într-o retortă, fie a vitriolului verde (sulfat feros), fie a vitriolului albastru (sulfatul de cupru). Acidul sulfuric rezultat, fiind foarte diluat, se distila apoi, pentru concentrare.

În anul 1597, *A. Libavius* (1540-1616), pe numele adevărat *Andreas Libau*, medic și alchimist german, menționează în lucrarea sa "*Alchymia*" cum se prepară acidul sulfuric din sulf și salpetru. Același alchimist, în 1611, face un nou pas înainte, arătând că acidul preparat prin calcinarea sulfatului feros și cel obținut din sulf și salpetru sunt identici și nu diferiți, cum se credea. Alchimistul italian *Angelus Sala* (1576?-1637) face și el în 1625 aceeași remarcă asupra identității produsului obținut prin calcinarea sulfatului feros cu cel de la calcinarea sulfatului de cupru și cu cel rezultat prin arderea sulfurului în aer umed.

În această perioadă se trece de la prepararea acidului sulfuric în retortele alchimiștilor la producția propriu-zisă. În 1650 începe în Germania, la Nordhausen, fabricarea acestui acid, iar câțiva ani mai târziu - în 1666 - doi francezi, care au lucrat mult în domeniul fabricării acidului sulfuric, evident, independent unul de celălalt, își publică rezultatele experiențelor lor.

Nicolas Le Fèvre arată cum se obține acest acid prin arderea sulfurului în aer umed, iar *Nicolas Lémery* (1645-1715) aduce o îmbunătățire importantă în practica de obținere a acestui acid.

Amestecă sulful cu salpetrul, iar **acidul sulfuros** rezultat este oxidat apoi la acid sulfuric. *N. Lamery* merge mai departe. Folosește pentru prima dată clopote mari de sticlă până la o capacitate de 250 l, cu care acoperă cuvele cu apă în care se dizolvă acidul rezultat. Pentru a se putea obține o soluție de acid suficient de concentrată, era nevoie de mai multe combustii de sulf. Este o primă realizare importantă în producția industrială de acid sulfuric.

În 1674, medicul și chimistul englez *John Mayow* (1645-1679), în cartea sa "*Tractatus quinque medico-physica*" (Cinci tratate fizico-medicale), arată că vitriolul se poate obține nu numai din sulf, aer și apă ci și din sulf, salpetru (nitră) și apă. Evident, *Mayow* nu știa că salpetrul, prin descompunere eliberează oxigen, căci, până la descoperirea oxigenului avea să mai treacă exact un secol. dar și în domeniul fabricării acidului sulfuric, până să se mai urce încă o treaptă avea să mai treacă un secol.

În anii 1736-1740 medicul *Josua Ward* construiește lângă Londra, la Richmond, prima fabrică de vitriol din Anglia. Procedeu folosit era cel al lui *Le Fèvre-Lémery*, deci cu sulf și salpetru. *Ward* folosea 50 de vase de sticlă mari (200 l fiecare), iar acidul sulfuric rezultat era concentrat în vase de plumb, metal neatacat de acest acid. Patru ani mai târziu, tot în Anglia, la Birmingham o nouă fabrică începe să producă acest acid.

De unde acest interes al englezilor pentru acid sulfuric? Era cunoscută preocuparea poporului britanic din această perioadă pentru industria textilă, dezvoltată puternic pe baza bumbacului, lânii și iutei aduse în condiții economic avantajoase din coloniile engleze. Înălbirea fibrelor textile se făcea cu **acid lactic**, căci suntem cu trei decenii înainte ca *Scheele* să fi descoperit clorul și cu cinci decenii înainte ca *Berthollet* să fi descoperit înălbirea cu apă de clor. Acidul lactic se fabrica cu acid sulfuric, ca de altfel aproape toți ceilalți acizi și se cerea tot mai mult acid lactic deci, tot mai mult acid sulfuric pentru industria textilă britanică, în plină ascensiune. Acest acid al lui *Ward* se vindea sub numele de "*ulei de vitriol fabricat sub clopot*", pentru a

se sublinia diferența față de acidul sulfuric obținut din sulfatul feros, care era de calitate inferioară.

Un progres deosebit de important s-a realizat în 1746, când inginerul John Roebuck (1718-1794), și Garbett (1715-1780) au înlocuit, la fabrica din Birmingham, vasele de sticlă fragile și costisitoare, cu camere de plumb formate din plăci sudate. Această îmbunătățire a procedurii s-a dovedit extrem de eficientă, ea extinzându-se apoi la celelalte fabrici de acid sulfuric și s-a reflectat pe plan economic printr-o scădere a prețului acestui acid de cinci ori. Prin acest preț scăzut s-a creat posibilitatea extinderii întreprinderilor sale și în alte domenii din care menționăm îndeosebi fabricarea de sulfați, crescându-i astfel importanța.

În anul 1766 se construiește în Franța, la Saint-Sever, lângă Rouen, prima fabrică de acid sulfuric cu camere de plumb. Ea fusese realizată de un englez, *Holker*, care lucrase la fabrica lui *Roebuck*, unde învățase toate secretele fabricării acestui acid. *Holker* a venit în Franța cu fiul său, care a continuat și el apoi să lucreze la această fabrică, la care s-au făcut progrese importante. O primă modificare a procedurii constă în aceea că sulful nu mai era ars într-un volum limitat de aer, ci într-un curent de aer. A doua îmbunătățire realizează acest procedeu aproape continuu.

Nu trece nici un deceniu și, la fabrica din Franța, inginerul *La Follie* aduce o altă perfecționare. În loc să introducă apă în camerele de plumb înainte de începerea reacției, constată că este mai eficient ca această operație să se facă în timpul reacției, sub formă de injecție de vapori. Materiile prime necesare producției erau mereu reînnoite, producția mergând astfel fără întreruperi. O astfel de fabrică cu mers continuu, dar și mai "modernă" se construiește de către *J. Chaptal* și *J. Darcet* la Ternès, în anul 1813.

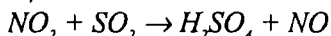
Spre sfârșitul secolului al XVIII-lea doi tineri francezi, *N. Clément* (1778-1841) și *C. B. Desormes* (1777-1862), se pasionează și ei de problema fabricării acidului sulfuric încă din anul 1793, când aveau 15 și respectiv 16 ani. Într-adevăr, în 1806 reușesc să facă un mare salt înainte. Ei descoperă rolul important de catalizator al

oxizilor de azot, pentru oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf (respectiv a acidului sulfuros la acid sulfuric). Mai mult, ei dau și o explicație teoretică asupra reacțiilor chimice ce se petrec în camerele de plumb, dând fabricării acidului sulfuric un suport științific. În fabricarea acidului sulfuric, oxizii de azot rezultați prin descompunerea salpetrului, după ce erau folosiți în reacție, erau expulzați în atmosferă și trebuiau înlocuiți mereu, fapt ce se reflectă printr-un consum mare de salpetru și evident, o creștere importantă a prețului de cost.

Savantul francez *Gay-Lussac* (1778-1850), care se pasiona și de problemele chimiei practice, cunoscând această deficiență a procedurii ajunge, în anul 1827, la o rezolvare fericită a acestei probleme de importanță deosebită. El reușește să recupereze acești oxizi de azot, făcând să treacă amestecul gazos printr-un turn ce conținea cocs și care avea rolul de a condensa vaporii nitroși, înainte de a fi scăpați din reacție, dizolvându-i în acid sulfuric care se pulveriza peste cocs și unde se forma astfel acid sulfonitric. Acești vapori nitroși erau apoi din nou introduși în reacție, în curentul de gaz sulfuros (de dioxid de sulf) care provenea de la arderea sulfului. Acest turn poartă cu drept cuvânt numele savantului care l-a introdus, "*Turnul lui Gay-Lussac*". Aplicarea lui practică se va face însă numai în 1842, începutul fiind făcut la fabrica din Chauny.

Fabricarea acidului sulfuric prin contribuțiile lui *Clément, Désormes* și *Gay-Lussac* devine și obiect de preocupări teoretice pentru mulți oameni de știință.

În 1844, un alt francez, *E. M. Peligot* (1811-1890), cel care obținuse prima dată uraniul pur, se ocupa și el de teoria oxidării cu oxizi de azot și arată că oxidul azotos (NO) are rolul de a lua oxigen din aer, transformându-se în NO_2 . Acesta oxidează SO_2 la SO_3 , reducându-se după reacție din nou la NO :

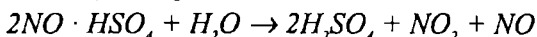


Acest NO , cu oxigenul din aer, se oxida din nou la NO_2 și se folosea la reacția următoare.

O deficiență majoră rămâne încă nerezolvată. Din turnul lui *Gay-Lussac* nu rezulta acid sulfuric curat, ci acid încărcat cu vapori

nitroși - acid sulfo-nitric, care avea întrebuințări limitate. Din nou un mare progres se face dincolo de Canalul Mânecii. Oare pentru a câta oară îmbunătățirile în fabricarea acidului sulfuric trec din Anglia în Franța și invers?

În 1859, un tehnician englez autodidact, care lucra la fabrica de acid sulfuric din Newcastle-on-Tyne, pe nume *John Glover* (1817-1902), a avut o inspirație care s-a dovedit extrem de valoroasă. A trecut acidul sulfonitric din *turnul lui Gay-Lussac*, și printr-un alt turn căptușit cu *lavă Volvic*, care conținea *inele Raschig* cu suprafață mare de contact și deci, de reacție. Între aceste inele acidul a întâlnit gaze fierbinți care conțineau SO_2 . În acest nou turn, acidul sulfuric se debarasează de vaporii nitroși pe care-i conține și care sunt trecuți din nou în camerele de plumb pentru a cataliza noi cantități de acid sulfuros în acid sulfuric. Cu această ocazie acidul sulfuric se concentrează și se ajunge apoi la o scădere a temperaturii gazelor, prielnică reacțiilor următoare. Așadar acest turn care poartă numele inventatorului, *J. Glover*, îndeplinește mai multe funcțiuni: denitrifică acidul sulfonitric, repune în circulație oxizii de azot și concentrează acidul sulfuric. Reacția simplificată a denitrificării este:



Despre reacțiile care au loc în întunericul umed, fierbinte și extrem de coroziv din camerele de plumb, s-au ocupat în continuare o serie de alți chimiști. Dintre aceștia menționăm în special pe *Weber*, *Winckler*, *Lunge* și *Raschig*. O mulțime de lucrări de doctorat în diferite țări, au căutat să lămurească complicatele reacții ce au loc în aceste camere de plumb.

Nevoile de acid sulfuric cresc spre sfârșitul secolului al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea, odată cu realizarea procedurii *Leblanc* pentru fabricarea sodei din sare cu ajutorul acidului sulfuric.

În anul 1861, *A. Frank* și *Grünberg* încep exploatarea masivă a zăcămintelor de potasiu de la Strassfurt pentru fabricarea de îngrășăminte agricole cu potasiu, operațiune care de asemenea cerea un mare consum de acid sulfuric, pentru a se obține sulfat de potasiu.

După mijlocul secolului trecut, apar o serie de descoperiri importante în domeniul coloranților: se obțin *roșul de anilină*, *fluxina*,

albastrul de cianină, violetul lui Lauth, violetul lui Hofmann, etc. care - aproape toate - aveau nevoie, în procesul de producție, de cantități importante de acid sulfuric și astfel, cererea de acest acid se menținea fermă.

Anul 1860 merită o subliniere specială pentru țara noastră. Se construiește fabrica de acid sulfuric de la Firiza (lângă Baia Mare), acidul rezultat fiind folosit la prelucrările metalurgice de la Baia Mare. O altă instalație de acid sulfuric se face la Valea Călugărească în 1902, produsul fiind întrebuințat, la început, la rafinarea petrolului.

După introducerea *turnului lui Glover*, cu toată cererea tot mai mare de acid sulfuric din partea diferitelor sectoare ale chimiei, nu au mai fost făcute îmbunătățiri importante la acest procedeu, ci numai modificări de detaliu. Randamentul destul de slab, 5 kg de acid pe m³ de cameră de plumb în 24 ore, la care se adăuga costul destul de ridicat al investițiilor, în special pentru plumbul imobilizat în camere și al construcțiilor mari care să susțină aceste camere grele, au fost unele din cauzele care au dus la diminuarea importanței acestui procedeu. Alt motiv este calitatea inferioară a acestui acid pentru noile sectoare care au apărut în industria chimică, care necesitau acid de mare puritate, cum sunt coloranții, fibrele sintetice, materialele plastice etc.

Elementul favorabil a fost însă apariția unui nou procedeu, care avea să satisfacă noile exigențe de calitate ale industriilor menționate. Acest nou procedeu își face apariția - în eprubetă - încă în 1831, dar se va dezvolta abia la începutul secolului nostru.

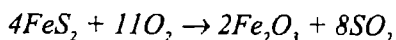
Înainte de apariția noului procedeu, industria de acid sulfuric se modifică mult prin faptul că apare mult mai presant o nouă sursă de materie primă pentru obținerea dioxidului de sulf: *pirita (FeS₂)*, în loc de sulf curat sau, mai mult, *pirita alături de sulf*.

Până atunci, tot sulful Europei provenea de mai bine de un secol din Italia și, în special, din regatul Neapole, care avea un monopol incontestabil.

După prăbușirea lui Napoleon, prin Tratatul de la Viena (1815) se stabilise pentru Italia existența a șapte regate dintre care unul la Neapole, unde fusese rege Iosif Bonaparte, fratele lui Napoleon, iar apoi Marat, unul din generalii fostului împărat.

Revenind pe tronul din Neapole, regele Ferdinand (1815-1825), în mare criză de bani, concesionează exploatările de sulf unei societăți franceze din Marsilia. Aceasta, profitând de situația privilegiată de monopol pe care o deținea, scumpește de trei ori prețul sulfului. Înainte cu câțiva ani (în 1818), *Hill* încercase în Anglia înlocuirea sulfului cu pirită, la fabricarea acidului sulfuric. Rezultatele erau încurajatoare, dar sulful italian era atunci ieftin și înlocuirea lui cu pirită era o operație nerentabilă. Acum însă, prin scumpirea sulfului napolitan, căutarea de noi surse de sulf devenea o problemă de prim plan. Brevetul lui *Hill* din 1818 ajută mult la readucerea în actualitate a acestui nou procedeu.

În 1836, *Wehrle* introduce în fabrica de acid sulfuric din Germania, de la Nussdorf, pirită în locul sulfului, iar în 1839, în Franța, *Michel Perret*, după încercări făcute în 1833, reușește să arate viabilitatea utilizării piritei, care se putea cumpăra din Spania foarte ieftin. Prin prăjirea piritei se obține nu numai SO_2 , necesar fabricării acidului sulfuric, ci și oxid de fier, solicitat în siderurgie la fabricarea fontei. Reacția este:



Dar folosirea piritei pune și probleme serioase legate de impurități numeroase și nocive pe care le conținea și SO_2 rezultat, față de cel obținut din sulf nativ. Aceste impurități trebuiau eliminate, pentru a nu apărea în acidul sulfuric. Intrarea masivă a piritei ca materie primă la fabricarea acidului sulfuric se face prin cîntinue îmbunătățiri aduse. Printre acestea pot fi considerate, în 1906, contribuția lui *J. B. Hearreshof* la prăjirea piritei și apoi, în 1908, a

italianului *F. S. Cottrell*, care își pune la punct și-și brevetează *precipitatorul electrostatic*, un pas important la purificarea SO_2 , rezultat din prăjirea piritei și, evident, a calcopiritei.

În anul 1831, inginerul englez *Peregrine Phillips* din Bristol avea o fabrică de oțet. Acesta s-a ocupat apoi și de acid sulfuric și a constatat că dioxidul de sulf, rezultat la arderea sulfului, se oxidează la trioxid de sulf (SO_3). Stiindu-se că de la acesta se poate ajunge ușor la acid sulfuric, și-a dat seama că este vorba de o descoperire importantă și și-a înregistrat brevetul respectiv. Astfel s-a stabilit prima treaptă a *procedeului de contact*.

Doi ani mai târziu - în 1833 - *Kuhlmann* încearcă să folosească acest procedeu în Franța, la o fabrică din Loos (de lângă Lille), dar se lovește de două mari dificultăți. Se obține un acid sulfuric foarte scump, căci catalizatorul folosit - burete de platină - își pierde foarte repede eficacitatea, iar o bună parte din SO_2 , format se descompunea din cauza temperaturii mari la care se ajunge în reacția de oxidare a SO_2 la SO_3 , puternic exotermă. Era poate și prea devreme pentru fabricarea de acid sulfuric foarte concentrat, foarte pur și prea scump și care încă nici nu era prea cerut de industria chimică. Procedeu este astfel părăsit pentru patru decenii, până când dezvoltarea industriei coloranților și explozivilor aveau să reclame acid sulfuric de calitate superioară, adică de mai mare puritate și concentrație.

În această perioadă (1852), chimistul german *F. Wöhler* (1800-1882) își dă seama de superioritatea noului procedeu și recomandă ca acestea să fie studiat în continuare în vederea aplicării lui în industrie.

În 1875, chimistul *Cl. Winckler* (1838-1904), cel care descoperise *germaniul*, finanțat de uzinele Hoechst, preia lucrările lui *Phillips* și *Kuhlmann*, ca să poată realiza un amestec de compoziție stabilă de SO_2 și oxigen, pentru formarea de SO_3 . *Winckler* descompune acidul sulfuric obținut prin procedeu camerelor și folosește drept catalizator, în locul buretelui de platină, azbest platinat și începe aplicarea lui în uzinele BASF din Ludwigshafen. Problema de a face aplicabil industrial procedeu de contact, simplu și seducător în aparență, pasionează și pe alți cercetători. Astfel, la 6 luni după

aceste rezultate ale lui *Winckler, W. S. Squire* își înregistrează un brevet bazat pe folosirea SO_2 sub presiune și dizolvat în apă. Începe aplicarea industrială a acestuia. Întâi în 1878, la fabrica *Chapmann-Messel & Co* de la *Silverton*, de lângă *Londra* și apoi, la fabrica *Scheurer-Kestner* din *Thann*. În 1882, Uzinele *Hoechst* aplică procedeul de contact al lui *Winckler*, îmbunătățit de *Schröder-Grillo*, la *Verein Chemische Fabrik*.

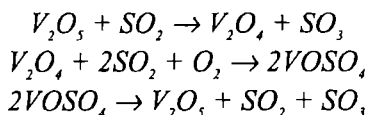
Către sfârșitul secolului trecut - 1896 - chimistul german *Rudolf Knietsch* (1854-1906), ajutat în parte și de *G. Jacobson*, reușește să reducă temperatura necesară reacției de oxidare a SO_2 la SO_3 , care avea astfel loc, catalitic, la numai $450^\circ C$, în loc de $1000^\circ C$, rezultând totodată și un randament mult mai bun decât în procedeul cu camere. Tot cu ajutorul lui *Knietsch*, Uzinele *BASF* rezolvă în 1898 și dificultatea principală a procedurii, otrăvirea rapidă a catalizatorului de platină cu arsen, clor și combinațiile fluorului. Cum? Prin curățirea SO_2 înainte ca acesta să fie oxidat la SO_3 . Această purificare a gazelor prin procedeul *BASF* se făcea cu solvenți, iar mai târziu s-a văzut că este posibilă chiar cu apă în *procedeul Grillo*, iar *Uzina Tentelev* de lângă *Petersburg*, a căror producție începuse în 1884, cu soluție de sodă (Na_2CO_3).

Cu toate aceste îmbunătățiri, costul catalizatorului de platină era scump. Un kilogram de platină costa cât 3 kg de aur. Costul catalizatorului se reflectă puternic în prețul de cost al acidului sulfuric fabricat prin acest procedeu!

După studii și cercetări meticuloase la care *Knietsch* lucrase un sfert de secol, se reușește să se reducă consumul de platină pentru o tonă de acid sulfuric produs, de la 1,2 kg la 0,3 kg. Și totuși, nu era suficient pentru a putea concura cu acidul sulfuric produs prin procedeul camerelor de plumb. Este nevoie de alți catalizatori mai ieftini. Eforturi în această direcție s-au făcut nu numai în Germania, unde Uzinele *Vereinigte Chemischer Fabriken* din *Mannheim* au pus la punct un catalizator pe bază de oxid de fier, dar și peste Oceanul Atlantic, în SUA, se lucra la această problemă. În 1900, *E. de Haen* își înregistrează un brevet pentru folosirea pentoxidului de vanadiu (V_2O_5) drept catalizator, în locul buretelui de platină, pentru a ușura oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf.

La Uzinele "The Selden" din Canada, începe folosirea noului catalizator pe bază de oxid de vanadiu, sau vanadiat de argint și se obține un acid sulfuric cu o concentrație de 98%, deci foarte bun.

Activitatea catalitică a oxizilor de vanadiu se explică prin formarea unei combinații intermediare, sulfat de vanadil ($VOSO_4$), care după reacție se descompune din nou în catalizatorul inițial V_2O_5 și este reciclat în proces. Reacțiile schematizate sunt:



Acest catalizator cu vanadiu este mult mai ieftin decât cel de platină, și nu este sensibil la otrăvire prin arsen sau clor. Astfel, înlocuirea catalizatorului de platină cu oxid de vanadiu (și chiar cu oxid de fier) nu mai face necesară purificarea SO_2 înainte de oxidare la SO_3 , fiind suficientă o simplă uscare a SO_2 . Mai trebuie menționat un fapt. Cu ajutorul catalizatorului de vanadiu, se oxidează la SO_3 numai aproximativ 65% din SO_2 folosit, iar restul trebuie trecut din nou la oxidare.

Prin procedeul camerelor de plumb se obținea acid sulfuric de concentrație de 60-70%, iar în cazul când trebuia acid de concentrație mai ridicată, era nevoie de o operație specială de concentrare.

Procedeul de contact, în schimb, a ajuns la o situație mult mai avantajoasă, prin faptul că se obține acid foarte concentrat și de mare puritate, calitate indispensabilă la fabricarea coloranților, explozivilor și, în special, în sectorul mai recent al fibrelor sintetice.

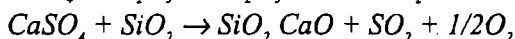
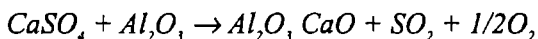
Apărând procedeul de contact, se părea că procedeul camerelor va dispărea curând. Totuși nu a fost așa. Procedeul camerelor s-a menținut nu numai în instalațiile vechi, amortizate de mult, dar s-au construit și altele noi. Cum se explică acest fapt, în aparență total neeconomic? Acidul sulfuric obținut prin procedeul camerelor de plumb, deși de concentrație mai slabă și cu impuritățile pe care le conținea, corespundea bine la fabricarea îngrășămintelor chimice pe bază de fosfor - superfosfați - o industrie de mare anvergură care consumă anual zeci de milioane de tone de acid sulfuric.

Cele spuse de *Liebig*, cu mai bine de un secol înainte, că după consumul de acid sulfuric se poate aprecia gradul de prosperitate al unei țări, se mențin și astăzi actuale. De aceea, fiecare țară, chiar dacă nu are baza de materii prime sulf, pirită, gaze naturale cu conținut de sulf, caută sa-și construiască fabrici de acid sulfuric, fie lângă porturi maritime, pe unde pot importa mai ieftin materiile prime deficitare, fie în imediata apropiere a marilor zone agricole, atunci când producția de acid sulfuric se îndreaptă spre fabricarea de îngrășăminte cu fosfor, sau spre îngrășăminte cu azot, de tipul *sulfat de amoniu*.

Europa, săracă în sulf și pirită, caută, în jurul anului 1900, noi surse de sulf. *Müller* și *Kühne* de la Uzinele BASF Leverkusen reușesc să fabrice acid sulfuric fără sulf nativ, importat din Italia și fără pirită, importată din Spania. Ei au folosit *sulfatații de calciu*, care se găsesc destul de răspândiți în natură, fie sub formă de anhidrit ($CaSO_4$), fie ca ghips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Prin calcinarea puternică a unui amestec de sulfat de calciu cu cocs, fin divizat și silice - sulfatul de calciu se descompune în SO_2 , necesar la fabricarea acidului sulfuric, după reacțiile:



Acest procedeu, evident mai scump, prin consumul mare de energie, se poate îmbunătăți folosind ca materii prime un amestec de ghips, nisip (silice) și alumină, din care, calcinate într-un cuptor rotativ asemănător cu cele de la fabricarea cimentului, se obține - după reacțiile de mai jos - nu numai SO_2 , care este folosit la fabricarea acidului sulfuric, dar și clincher necesar la fabricarea cimentului, ducând astfel la o ieftinire a acidului sulfuric rezultat:



Din 100 t sulfat de calciu rezultă 52 t de acid sulfuric și 45 t clincher, în vreme ce dintr-o tonă de sulf nativ se obțin 3 tone de acid sulfuric.

Înainte de a termina acest capitol asupra celui mai important produs al chimiei anorganice, mai trebuie menționate câteva date. Este vorba, în primul rând, de rezultatele fructuoase ale lui OPL de la

Uzinele I. G. Farbenindustrie din Ludwigshafen, obținute în 1907 și apoi perfecționările aduse în 1923 de *Peterson*, care au permis dezvoltarea procedurii turnurilor, care este și astăzi în extindere.

O altă problemă de mare actualitate pentru industria de acid sulfuric este valorificarea altor surse de sulf, în afară de sulful nativ, pirite și sulfatul de calciu. Este vorba de cantitățile în aparență mici de sulf, care se găsesc în cărbunii de pământ și care variază, în general, de la 1-5%. Deși conținutul de sulf este redus, față de cantitățile enorme de cărbuni (3,7 mld. t în 1980) care se exploatează la unele instalații cum sunt centralele termice, sulful se poate valorifica și folosi economic ca SO_2 , la fabricarea acidului sulfuric. Aici trebuie amintit faptul că în 1968 au intrat în funcțiune uzinele de acid sulfuric din localitatea Uncle Sam, cu o capacitate de 1,5 mil t/an, care fabrică acid sulfuric din gazele de ardere a cărbunilor, iar SO_2 rezultat se întrebuințează la fabricarea acidului sulfuric pentru superfosfați.

În ceea ce privește producția mondială de sulf și acid sulfuric, câteva cifre arată importanța deosebită a acestui sector.

Tabelul 1: Producția mondială de sulf și acid sulfuric (în mii tone)

| Anul | Sulf (nativ) | Pirită (în S %) | Alte surse | Sulf total | Acid sulfuric |
|------|-----------------|--------------------|---------------|---------------|------------------|
| 1900 | 545 | 1590 | - | 2135 | 4200 |
| 1910 | 810 | 2180 | - | 2990 | 5000 |
| 1920 | 1560 | 1565 | - | 3125 | 10000 |
| 1930 | 3070 | 3150 | - | 6220 | 12100 |
| 1938 | 3100 | 4500 | 230 | 7830 | 15700 |
| 1950 | 5800 | 4000 | 1863 | 11700 | 27840 |
| 1960 | 10600 | 11800 | | 22400 | 50091 |
| 1970 | 22971 | 11541 | 7353 | 41864 | 91072 |
| 1980 | | | | | 127000 |

2. SODA, CLORUL ȘI SODA CAUSTICĂ

2.1. Soda

“Descoperirea sodei artificiale este una din cele mai mari binefaceri, dacă nu cea mai mare cu care artele chimice au fost dotate în ultimii 60 de ani”

(J. B. Dumas, 1856)

Soda (carbonatul de sodiu), ca și sulful, era cunoscută cu mult înaintea erei noastre. Ea se găsește în unele locuri în natură - evident în stare impură - chiar la suprafața pământului, în apele unor lacuri, unde pare să provină din reacția înceată ce are loc între piatra de var, sulfatul de sodiu și dioxidul de carbon. Denumirea acestor săruri, în care se găsește și carbonat de sodiu, era în vechiul Egipt “trona”, la evrei “natrom” (*neter*) iar în Venezuela de mai târziu “urao”.

În vechiul Egipt, la Memphis și Theba, existau ateliere în care se prelucra sticla prin acțiunea vitrifiantă a căldurii asupra unui amestec de silice și sodă. Și în Roma antică se dezvoltase așa zisa industrie a sticlei, nu numai pentru obținerea de vase ci și de plăci de sticlă cu suprafață destul de mare (geamuri), așa cum unele au fost dezgropate la Pompei.

Evreii foloseau soda la înălbirea stofelor și ei făceau o diferențiere clară între “barith” (*carbonat de potasiu*) și “neter” (*carbonat de sodiu*); evident, ambele erau încă în stare foarte impură.

Dar, în afară de întrebuințarea alcaliilor (a sodiei și potasei) la fabricarea sticlei și la înălbirea unor textile, *Pliniu cel Bătrân* (23-79) menționează și săpunul ce venea la Roma din Galia, unde se obținea din cenușă și seu. Din leșia de cenușă se extrăgea carbonatul de potasiu, numit mai târziu "*sare vegetală*", care nu era altceva decât "barith"-ul evreiesc. Carbonatul de sodiu (soda) provenea din cenușa unor plante de genul "*sal sola*" care cresc pe malul mării, deci în pământuri sărate. O sursă importantă de sodă erau unele lacuri cu un conținut mare de sodă. din care, prin evaporarea și secarea apei în sezonul cald, rămânea pe fund un strat cristalin compus din carbonat și bicarbonat de sodiu, mestecate cu sare, sulfat de sodiu, unele materii organice și evident, mult nisip. Aceste lacuri se găseau în regiunile uscate și calde din Africa, Asia, Columbia, Mexic etc. Un astfel de lac a fost descoperit târziu doar în 1913 în Africa de Est, la Magadi, din care soda s-a și exploatat, deși în acest început de secol exista pe piață suficientă sodă fabricată industrial.

Soda naturală, pentru a putea fi folosită, trebuia întâi purificată, operație dificilă și costisitoare în primul rând prin faptul că aceste lacuri erau situate la mari distanțe de orașele industriale și transportarea sodiei, cu cantitățile mari de pământ pe care le conținea, ridica mult costul final al acestei chimicale.

Soda vegetală, fie că era extrasă din cenușa plantelor marine de tipul "*varech*", sau a celor de tipul "*sal sola*", era și ea amestecată cu multe săruri. Totuși, vechii egipteni foloseau la fabricarea sticlei și a emailurilor această sodă destul de impură. Tipul de sodă vegetală s-a folosit până la sfârșitul secolului al XVIII-lea sub diferite denumiri de "*sodă de varech*", "*sodă de Cartagina*", "*sodă de Malaga*" etc., după regiunile din care se producea.

În anul 300 (e.n.), după papirusul descoperit în Egipt, lângă Theba și care astăzi se numește "*papirusul de la Leyda*", după numele orașului olandez căruia îi aparține și în care se păstrează, se vorbește și despre sodă, care este menționată sub "numele "*Al-Qili*".

În anul 1250, călugărul dominican *Albertus Magnus* menționează **soda calcinată**, iar două secole mai târziu un medic italian J. M. Savonarola din Padova (unchiul călugărului Girolamo

Savonarola (1452-1498), care avea să fie ars pe rug), se ocupa și de studiul apelor minerale și făcuse prima deosebire dintre sare și sodă.

În 1735, *Henri Louis Duhamel* se ocupă intens de obținerea sodei pe cale artificială, dar nu reușește să o realizeze.

În secolul al XVIII-lea, cererea de sodă devenise tot mai mare pentru industria sticlei, a operațiilor de înălbire din industria textilă, și, mai ales, pentru fabricarea săpunului în Franța, unde industria săpunului de Marsilia devenise cunoscută în toată Europa; aceasta nu se mai putea dezvolta din cauza lipsei de sodă și obținerea acestei materii prime devenise, cum am spune astăzi, "problemă de stat". Astfel, Academia de științe din Paris instituie în anul 1775 un concurs, dotat cu un premiu de 2500 livre, pentru inventarea unui procedeu de fabricare artificială a sodei din sare. Acest concurs s-a dovedit a fi un stimulent deosebit. Doi ani mai târziu, în 1777, un călugăr benedictin francez, *P. Malherbe*, care studiasse foarte serios această problemă, propune un procedeu de fabricarea sodei care consta din următoarele etape:

- Sarea marină este transformată, sub acțiunea acidului sulfuric, în sulfat de sodiu;

- Sulfatul de sodiu este calcinat cu fier și cărbune, rezultând un amestec de sulfură de sodiu și carbonat de sodiu. Acest amestec se separă prin leșiere.

Procedeul nu a fost acceptat de Academia de științe din Paris, iar premiul fixat a mai rămas ani de zile fără a fi fost decernat cuiva.

În 1789, anul Revoluției Franceze, *La Méthérie*, directorul revistei "Journal de physique" propune un alt procedeu. Prima etapă este ca și a lui *Malherbe*: acidul sulfuric cu sare dă sulfat de sodiu. Acesta era apoi calcinat cu cărbune și autorul procedeuului scria că "acidul vitriolic" se degajă sub formă de acid sulfuros (SH_2), iar natronul (carbonatul de sodiu) rămâne curat. Aici, *La Méthérie* se înșelase, căci nu cunoștea reacția ce avea loc. Nu rezulta acid sulfuros, ci sulfură de sodiu și evident că din această reacție nu se putea obține nici matronul căutat.

2.1.1. *Procedeul Leblanc*

În această perioadă vine la Paris de la Issoudun, un medic pasionat de chimie. Medicul venit la Paris la 40 de ani se numea *Nicolas Leblanc* (1742-1806) și realizase deja lucrări remarcabile asupra unor dificile probleme de cristalizare.

N. Leblanc era un savant de mare prestigiu care, înainte de a se ocupa de fabricarea sodiei, făcuse diferite lucrări în legătură cu minele din Franța, iar după stabilirea sa la Paris face pentru Academia de științe numeroase lucrări asupra unor produse chimice și apoi alte studii despre îngrășăminte agricole, igiena publică etc., care au fost mult apreciate.

Din 1780 el era medic al ducelui de Orléans, Philippe-Egalité (1747-1793), care l-a încurajat și susținut material pe *Leblanc* în cercetările sale științifice. Acest medic venise la Paris și, stimulat de premiul Academiei, căci cu bogatele sale cunoștințe de chimie se ocupa intens și de fabricarea sodiei.

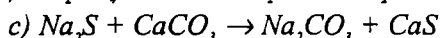
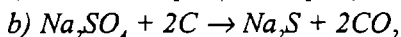
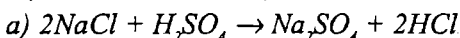
Leblanc atacă această problemă după metodele cunoscute până la el, dar fără succes. *La Méthérie* calcinase amestecuri în diferite proporții, de cărbune cu sulfat de sodiu fără să fi putut ajunge la rezultatele dorite.

La cererea ducelui de Orléans, care voia să se asigure că subvenția acordată va deveni rentabilă, *Leblanc* este nevoit să accepte la început controlul și apoi colaborarea unui alt chimist, tânărul *Disé*, care îi fusese recomandat de savantul *Darcet* de la Academia de științe, în laboratoarele căreia se făceau și experiențele. Calcinarea amestecului de sulfat de sodiu și cărbune, care părea să dea rezultate bune, repetată în fața lui *Disé* timp de 15 zile nu duce la rezultat, iar *Leblanc* este nevoit să treacă la folosirea altor metode, dar tot fără succes.

Într-un moment de sclipire, *Leblanc* avu ideea ingenioasă de a folosi un curent de acid acarbonic (CO_2) pentru a se debarasa de sulfurul ce se găsea încă în sulfura de sodiu, transformându-l în acid sulfhidric (SH_2). Constată cu bucurie că rezulta în final mult dorita sodă care asigura reușita procedurii.

Acidul carbonic necesar se putea obține prin calcinarea pietrei de var, dar un amestec de piatră de var, sulfat de sodiu și cărbune nu ducea totuși la soda căutată. Cuplul *Leblanc-Disé* încearcă astfel calea uscată topind sulfura de sodiu - din care trebuia îndepărtat sulfurul - cu cărbune și piatră de var și constată că astfel cantitatea de sulfură de sodiu scade. Rezultatul era încurajator. La sugestia lui *Darcet*, căruia îi comunica mereu rezultatele și dificultățile, calcinează amestecul menționat într-un creuzet și, într-adevăr, apar primele cristale de carbonat de sodiu. Era în anul 1790. După zece ani de experiențe meticuloase și epuizante, rezultatul pentru faza laborator era deosebit de important.

Soda se obținea astfel din reacțiile astăzi cunoscute:



La data de 27 martie 1790, *Leblanc* își depune descrierea amănunțită a procedurii într-un plic sigilat la notarul Brichard. Acest plic avea să fie deschis abia în 1856, deci 64 de ani mai târziu și 50 de ani după moartea inventatorului. Cu titlu de curiozitate dăm din procedeu amintit una din rețetele lui *Leblanc*: 1000 părți sulfat de sodiu, 1040 părți piatră de var și 530 părți cărbune.

Pentru aplicarea în industrie a acestui procedeu era necesară aprobarea cunoscutei instituții "Collège de France" și apoi capitaluri importante. Ducele de Orléans, care atunci se afla ca refugiat la Londra, consimte să dea - cu acte întocmite la notariat - suma imensă de 170000 de franci. În actele înregistrate se menționează că "Dl. *Leblanc* este autorul unui procedeu secret pentru fabricarea sodiei", arătându-se astfel că autorul acestei realizări este *Leblanc* și nu *Leblanc* cu *Disé*. Un an mai târziu, în 1791, începe să funcționeze prima fabrică de sodă, construită la Saint-Denis, lângă Paris, pe baza acestui procedeu rezultând 300 kg sodă pe zi și, evident, ca produse intermediare și secundare, acid clorhidric și sulfat de sodiu.

Dar Franța trăia în acești ani în vârtoarea revoluției. În 1793, ducele de Orléans este și el executat pe eșafod, iar fabrica de sodă de la Saint-Denis pusă sub sechestru, producția acestei importante chimicale oprită, iar o parte din instalații vândute. Conducătorii revoluției franceze nu înțelegeau importanța acestei chimicale, deși Franța cumpăra în fiecare an din alte țări sodă și potasă de 30 de milioane pe an. Numai la Marsilia existau 60 de fabrici de săpun, care toate aveau nevoie de sodă. revoluția distrugea această tânără industrie cu perspective atât de promițătoare. Greutățile economice ale țării devin însă tot mai presante, încât organul revoluției, "Comitetul salvării publice", face un apel la patriotismul inventatorilor (deci și a celor cu procedee de sodă) să predea toate secretele națiunii și să reînceapă producția. Tocmai atunci apăruse încă un procedeu pentru fabricarea sodei, evident tot secret, procedeul lui *Carny*. Acesta își predă îndată procedeul statului.

În aceste împrejurări, *Leblanc*, *Disé* și un nou asociat al lor, *Shée*, predau și ei statului secretul procedurii lor. Erau deci două procedee pentru fabricarea sodei. Care era mai bun? Se fac experiențe în fața lui *Darcet* și *Peletier* și se constată superioritatea netă a procedurii *Leblanc*. Se restituie și fabrica de saint-Denis, nu se dau însă bani pentru repunerea ei în funcțiune. *Leblanc* și *Disé* erau distruși. Li se promit 4000 de franci, dar în final nu li se avansează nimic. *Leblanc*, ruinat financiar și prăbușit sufletește, se internează într-un spital pentru săraci din orașelul Saint-Denis, unde era și fabrica în care muncise mai bine de un deceniu. Rămâne acolo până în anul 1806, când se sinucide.

Cei doi coasociați ai lui *Leblanc*, pomeniți mai sus, au reușit mai bine în viață. *Disé* face o carieră bună ajungând farmacist la spitalele militare și a trăit până în anul 1854, iar celălalt coasociat, *Shée*, care reprezenta pe ducele de Orléans, se apropie politic de Napoleon, devenit între timp prim consul și apoi senator.

După marile nedreptăți suferite de *Leblanc*, statul francez caută să repare, cel puțin pentru familia sa, situația materială, stabilindu-se de către Napoleon al III-lea o pensie pentru copiii lui *Leblanc*.

Despre meritele lui *Leblanc* în legătură cu importanța procedurii de fabricat sodă, redăm dintr-un memorabil raport

întocmit de chimistul *J. B. Dumas* (fratele romancierului *Alexandre Dumas*) și urmare căruia s-a aprobat pensia menționată pentru copiii lui *Leblanc*: "Descoperirea sodiei artificiale a pus la dispoziția producției industriale un alcaliu puternic la preț scăzut, a cărui producție nu cunoaște limite... Exploatarea sa a dat un avânt imens industriei de acid sulfuric, căreia ea îi asigură deșeurile. Fabricarea sodiei artificiale, făcând să se producă și cantități prodigioase de acid clorhidric, a dat o materie primă la preț scăzut, propice la obținerea clorurii de var. Fabricile de sticlă și de săpun, de când pot dispune de această sodă artificială au făcut progrese imense. De la începutul secolului, toată industria produselor chimice din Europa pivotează în jurul fabricării de sodă artificială. Descoperirea sodiei artificiale este una din cele mai mari binefaceri cu care artele chimice au fost dotate în ultimii 60 de ani."

Leblanc murise, dar importanța procedurii sale de fabricat sodă se impune cu putere. Mai mult, procedeul depășește frontierele Franței. Englezul *J. Muspart* (1793-1886), fost elev al lui *Liebig*, construiește în anul 1823, la Lancashire, prima fabrică de sodă din Anglia; în 1843, *Hermann* construiește prima fabrică din Germania, la Schönebeck, lângă Magdeburg, iar în 1864 se construiește o alta în Rusia, la Barnaul.

În anul 1865 *Friedrich Eingelhorn* pune, la Mannheim, bazele societății *Badische Anilin und Soda Fabrik*, în care coloranții și soda erau principalele produse. Această fabrică avea să devină în scurtă vreme cunoscutul concern chimic *BASF*.

Așadar, după sfârșitul trist al lui *Leblanc*, procedeul său se extinde în toate marile țări ale Europei!

Încă în anul 1855, *M. Kopp* imaginează o altă metodă de fabricarea sodiei, care părea foarte ingenioasă. Ea constă dintr-o reacție între sulfat de sodiu, cărbune și oxid de fier, rezultând sodă și sulfură de fier. Prin calcinarea oxidativă a sulfurii de fier sulfurul trece în SO_2 , care se poate folosi la fabricarea acidului sulfuric, iar fierul se oxidează din nou la oxid de fier, care poate fi refolosit în reacțiile următoare. Acest procedeu seducător în aparență, necesita un mare consum de căldură.

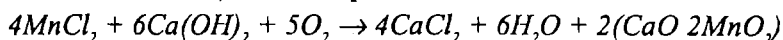
Tocmai apărea procedeul amoniacal al lui *Solvay*, care din punct de vedere economic era net superior, căci nu mai pornea de la sulfat de sodiu, ci de la sare și amoniac.

În momentul când apar mai multe procedee pentru fabricarea aceluiași produs, se impune acela care este superior și din punct de vedere economic. Unul din punctele slabe ale procedeei *Leblanc* era, la început, faptul că rezulta ca subprodus acid clorhidric și de valorificarea acestuia depindea în bună parte costul final al sodiei. Încep eforturile pentru valorificarea cât mai rentabilă a acidului clorhidric. Aceasta avea atunci utilizări limitate și de aceea era important ca el să fie transformat în clor, care era mai ușor de plasat în special la înălbire, în industria textilă și a hârtiei, iar mai târziu, la dezinfectia apei.

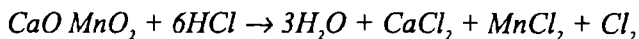
În 1867, englezul *Walter Weldon* (1832-1885) reia reacția cu care *C. W. Scheele*, încă înainte de un secol descoperise clorul și anume, aceea dintre acid clorhidric și piroluzită (dioxid de mangan):



Din reacție se vede că numai jumătate din clorul conținut se putea valorifica industrial, cealaltă jumătate rămânând legată în clorura de mangan numită "*nămol Weldon*". Regenerarea manganului și clorului era de natură să ridice eficiența economică a acestui procedeu. Încă în 1836, *W. Gossage* începuse în Anglia cercetările în vederea regenerării MnO_2 din MnCl_2 . În 1866, regenerarea manganului se realizează la scară industrială, iar după ce *Weldon* își pune la punct procedeu, în 1867, regenerarea manganului se generalizează din anul 1869. Numeroasele reacții ce au loc prin tratarea clorurii de mangan (din *nămolul Weldon*) cu var se pot concentra astfel:



Compusul oxid de calciu - dioxid de mangan tratat cu acid clorhidric duce din nou la clor:



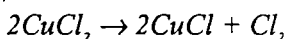
Tot în anul 1836, *Gossage* își brevetează un procedeu pentru dizolvarea acidului clorhidric gazos în apă și obținerea de acid clorhidric lichid (în soluție).

Un alt punct slab al procedeei *Leblanc* era consumul mare de energie necesară la reducerea sulfatului de sodiu cu cărbune, care necesita o temperatură de aproximativ 1000°C, fapt ce mărea costul

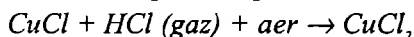
produsului finit. Acest procedeu mai avea și un alt dzavantaj, blocarea sulfurului scump din acidul sulfuric într-un deșeu fără utilizări: sulfura de calciu. Încercările de a se recupera acest sulf din sulfura de calciu, prin acțiunea acidului clorhidric, ca hidrogen sulfurat nu au putut salva procedeul, căci H_2S încă nu avea întrebuințări industriale, iar reducerea acestui gaz până la sulf elementar, cum se face astăzi la gazele naturale din Franța și Canada, atunci nu era pusă la punct.

Abia în 1894, când producția de sodă prin *procedeul Solvay* depășise pe cea fabricată prin *procedeul Leblanc*. *A. M. Chance* și *C. F. Claus* realizează îmbunătățiri importante, atât pentru recuperarea acidului clorhidric, cât și a sulfurului din sulfura de calciu.

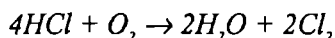
Cinci ani după realizarea *procedeeului Weldon*, un alt englez, *Henry Deacon* (1822-1876) realizează, în 1872, un nou procedeu pentru obținerea clorului din acidul clorhidric, deșeu ce rezulta prin *procedeul Leblanc*. *Deacon* are în vedere două descoperiri făcute cu mult înainte. Este vorba de reacția pe care o realizase încă în 1854 *R. Oxland*. Acesta obținuse clor, trecând un amestec de acid clorhidric și aer peste bucăți de cărămidă sau piatră poroasă încălzite puternic. Zece ani mai târziu (1855), *Vogel*, încălzind clorura cuprică într-un tub, obținuse clor după reacția:



Clorura cuproasă, în prezența acidului clorhidric gazos și a aerului, regenerează clorura cuprică ce poate fi refolosită:



H. Deacon combină rezultatele lui *Oxland* cu cele ale lui *Vogel* și, trecând acid clorhidric în amestec cu aer peste săruri de cupru, obține clor liber. În 1868, *Deacon* își înregistrează primul brevet, iar până în anul 1876, încă alte 20. *Procedeul Deacon* se poate prezenta simplificat, prin reacția de oxidare a acidului clorhidric cu oxigenul din aer:



La *procedeul Deacon*, 2/3 din clorul ce se găsește în acidul clorhidric se putea recupera, în vreme ce la *procedeul Weldon* 2/3 din clorul acidului clorhidric se imobiliza în clorură de calciu, fără utilizări importante.

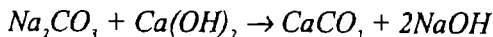
Valorificarea acidului clorhidric deșeu de la *metoda Leblanc* a dat acesteia posibilitatea să reziste un timp îndelungat în concurența cu *metoda Solvay*. Dar această valorificare era și ea limitată în secolul trecut, căci încă nu exista un deșeu suficient pentru plasarea clorului rezultat.

2.1.2. *Procedeul Solvay*

Fizicianul francez *A. J. Fresnel* (1788-1827), devenit celebru prin lucrările sale în domeniul opticii, se ocupa și de chimie și nu fără succes. Astfel, în anul 1811, trecând dioxid de carbon printr-o soluție de sare saturată cu amoniac, obține un precipitat de **bicarbonat de sodiu**. Această observație de laborator, făcută de *Fresnel*, avea să fie cercetată câteva decenii mai târziu de alții, peste 75 de ani fiind considerată la baza *procedeului Solvay* de fabricare a sodei din sare cu ajutorul amoniacului (motiv pentru care se mai numește și *procedeul amoniacal*). De ce a fost nevoie de un timp așa de lung pentru pătrunderea acestei descoperiri ca procedeul industrial la fabricarea sodei, un produs atât de solicitat? Pentru principalul motiv că *procedeul Leblanc* tocmai se extinsese în toate țările industriale ale Europei.

Revenim la descoperirea lui *Fresnel*, care nu avusese ecou la timpul său. Peste două decenii - în 1830 - chimistul scoțian *Thomas Graham* (1805-1869), care nu avea decât 25 de ani, dar era deja profesor la Universitatea Glasgow, atrage atenția asupra descoperirii lui *Fresnel* și arată importanța realizării acestei descoperiri în industrie. Câțiva ani mai târziu, în 1836, *John Thom* face această încercare, dar fără succes. În anul 1838, alți doi englezi, *Dyer* și *J. Hemming* își înregistrează un brevet pentru fabricarea sodei din sare cu ajutorul amoniacului, dar nu pot merge până la capăt, din cauza pierderilor mari de amoniac, produs încă scump la acea vreme.

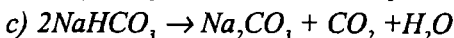
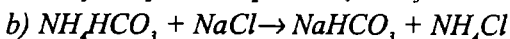
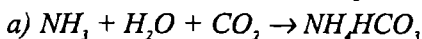
Puțin timp după aceasta apar alte procedee în Franța, Anglia și Germania, iar în 1855, *Schloesing* și *Rulland* realizează transformarea sodei în **sodă caustică**, prin așa numita caustificare, adică prin tratarea sodei cu var după reacția:



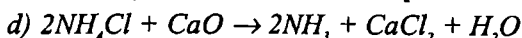
În această perioadă, frații *Ernest* și *Alfred Solvay*, din Belgia, studiază și ei problema fabricării sodei pe cale amoniacală și, în 1861, își înregistrează primul brevet. Amândoi își continuă eforturile pentru învingerea greutăților în vederea realizării procedurii la scară industrială. *Ernest Solvay* (1838-1922), cel mai pasionat dintre ei, nu era om de știință, dar tatăl lor era un bogat proprietar de mine și de fabrici în care purifica sarea. În uzinele părintești, tânărul *Ernest Solvay* și-a dobândit cunoștințe practice despre multe metode aplicate în industria chimică. Astfel, acest autodidact, într-o vreme în care și un alt tehnician fără școală superioară, *Goodyer* inventase *vulcanizarea cauciucului*, reușește acolo unde savanți ca *Fresnel* și profesori universitari, ca *Graham*, eșuaseră.

În ce consta procedeul pe care *Solvay* îl și aplică în fabrica pe care o construiește în Belgia, la *Couillet*, lângă *Charleroy*, în anul 1863? Se pune în prezența bicarbonatului de amoniu (obținut din amoniac apos și bioxid de carbon) o soluție rece de sare și se realizează o dublă descompunere din care rezultă bicarbonat de sodiu și clorură de amoniu.

Bicarbonatul de sodiu obținut se precipită, iar după separare - prin acțiunea căldurii - era trecut în sodă după reacțiile simplificite:



În final, clorura de amoniu din reacția b), tratată cu var, regenerează amoniacul ce poate fi folosit din nou, fapt extrem de important pentru eficiența economică a acestui procedeu.



Realizarea lui *Solvay* coincide în timp cu extinderea producției de amoniac de la cocserii. Succesul procedurii amoniacale era clar. El se dezvoltă mult mai rapid decât se întâmplase cu al lui *Leblanc*

înainte cu aproape un secol. *Solvay* își construiește noi fabrici. În 1871, *John Brunner* și *Ludwig Mond* fac prima fabrică în Anglia la Cheshire, lângă Northwich (1871), iar un an mai târziu (1872) și în Franța, țara lui *Leblanc*, apare prima uzină la Domsales, lângă Nancy, după *procedeul* belgianului *Solvay*. Extinderea acestui procedeu se continuă în 1880 în Germania, în 1881 în SUA, în 1883 în Rusia, iar în 1896, în Transilvania, la Ocna Mureș.

Creșterea masivă a producției de sodă se explică atât prin folosirea ei ca atare la fabricarea sticlei, cât și prin utilizarea ei la fabricarea sodei caustice, solicitată tot mai mult de industria săpunului.

Procedeul Solvay duce, din motive de eficiență economică la părăsirea procedului *Leblanc*, așa cum, câțiva ani mai târziu, pentru aceleași motive, în fabricarea acidului sulfuric, *procedeul* de contact avea să ducă la părăsirea *procedului* camerelor de plumb. În bătălia concurenței, economicul își pune nemilos amprenta, înlăturând *procedeele* care realizează produse scumpe și împingând înainte pe cele care produc chimicale de calitate superioară la preț de cost mai scăzut.

Concurența dintre cele două *procedee* se concretizează elocvent și în cifrele de producție. În anul 1890, din producția mondială de sodă de un milion de tone, 400 000 t proveneau din *procedeul Leblanc* și 600 mii t, din cel *amoniacal*. Doisprezece ani mai târziu (1902), producția de sodă prin *procedeul Solvay* ajunsese la 1 800.000 t, iar cea prin *procedeul Leblanc* scăzuse la 150 000 t (8,3%).

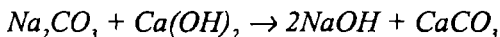
Dar *procedeul Leblanc* de fabricarea sodei era puternic ancorat în industria chimică și cele conexe. Consumul mare de acid sulfuric accelera masiv producerea în cantități tot mai mari a acestui acid și, pe de altă parte, acidul clorhidric ce apărea ca subprodus și care era transformat în clor, mergea spre întrebuințări sigure la înălbirea textilelor, a celulozei cu producție în plină expansiune și la dezinfecția apei. Clorul urma să-și continue mai târziu drumul spre utilizări tot mai importante: *solvenți*, *materiale plastice* (*P. V. C.*), *cauciuc sintetic* (*cloropren*), *insecticide*, *antidețonanți*, ajungând să joace un rol de barometru al potențialului chimiei organice al unei țări.

Prăbușirea *procedului Leblanc* aduce dificultăți deosebite industriei de acid sulfuric, căci cea mai mare parte a producției de vitriol era consumată la fabricarea sodiei. La fiecare tonă de sodă rezultată era necesară aproape o tonă de acid sulfuric concentrat.

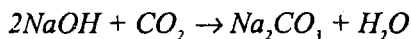
Într-adevăr, declinul producției de acid sulfuric, cauzat de dispariția *procedului Leblanc*, nu se ameliorează decât peste câteva decenii, când apare un nou și mare debușeu pentru acidul sulfuric: fabricarea îngrășămintelor cu fosfor - **superfosfații**.

2.1.3. *Procedee electrolitice*

Supremația *procedului amoniacal* este de scurtă durată. Din concurența dintre cele două metode s-au stimulat cercetări fructuoase și a apărut un alt procedeu care în scurtă vreme luase asemenea proporții încât lichidează și vechea rivalitate dintre metodele industriale descrise. Este vorba de procedeu, mai corect de **procedeele electrolitice**, în care, pornind de la sare se obține clor, hidrogen și sodă caustică. Înainte, soda caustică se obținea din sodă și var:



Acum această operație se putea face invers, dar costul sodiei caustice era mai mare decât al sodiei:



De asemenea, clorul și hidrogenul rezultate prin *procedeele electrolitice* se pot cu ușurință combina pentru a da acid clorhidric de sinteză, de calitate net superioară. Din clor se obțineau cu ușurință și hipocloriții necesari operațiilor de înălbire.

Procedeele electrolitice se dezvoltă astfel cu rapiditate. În 1886, *Brauner* realizase un ciment poros care făcea posibilă extinderea *procedului electrolitic cu diafragmă*, iar patru ani mai târziu (1890), apar și primele instalații industriale pe baza acestui procedeu, ce este

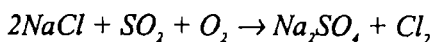
apoi perfecționat de mulți cercetători din cadrul diferitelor uzine și menționăm în special pe *Hooker* și *Dow* din SUA

Cam în același timp, pe baza cercetărilor lui *Nolf* și *Dubuso* din 1891, americanul *H. Y. Kastner* (1859-1889) și austriacul *C. Kellner* realizează concomitent; dar separat, un alt procedeu electrolitic numit *procedeu cu catod de mercur*. Acest metal - mercurul - fixează sodiul ca amalgam de sodiu care apoi cu apa dă sodă caustică, iar mercurul se refolosește în reacțiile următoare. Si acest procedeu este preluat de diferite uzine din care menționăm *Uhde* și *Krebs* în Germania, de *Olin Mathieson* în SUA, de uzinele *De Nora* în Italia și, marea surpriză la început, chiar de uzinele *Solvay*, confirmând prin aceasta superioritatea noului procedeu.

Utilizările sodei caustice se îndreptau spre domenii tot mai variate. de la fabricarea săpunului se extinseseră la fabricarea *hârtiei* și *celulozei*, apoi a *fibrelor chimice*, la *rafinarea petrolului* și la fabricarea unor chimicale importante (*alcool etilic, fenol* etc.) și, din nenorocire, și spre producerea de *fosgen, cloropicrină, iperită*, care au fost folosite ca gaze de luptă în primul război mondial!

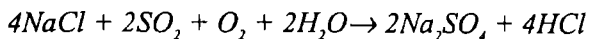
Și utilizările **clorului** în chimia organică devin tot mai importante. La fabricarea unei tone de *glicerină sintetică* sunt necesare 2-300 kg clor, la o tonă de *hexaclorciclohexan* - 1800 kg, la o tonă de *tricloretan* - 1130 kg, iar pentru o tonă de *clorbenzen* - 850 kg. Astfel, consumul de clor în chimia organică devine de cea mai mare importanță și din acest motiv, așa cum *Liebig* spunea că după consumul de acid sulfuric se poate stabili potențialul chimic al unei țări, astăzi se poate susține că consumul de clor arată potențialul industriei organice al unei țări.

În anul 1899, *A. Clemm* realizase și el un procedeu de fabricat clor din clorură de sodiu, pe baza reacției:



Procedeu înșă nu s-a putut introduce în producția industrială din motive economice.

În 1873, englezul *James Hargreaves* (1834-1915) realizează un procedeu de fabricat acid clorhidric pe baza reacției:



Acest procedeu însă nu se mai putea dezvolta, căci exista suficient acid clorhidric de la *procedeul Leblanc*.

Dacă se pune problema care procedeu este mai eficient din punct de vedere economic, cel cu diafragmă sau cel cu catod de mercur, trebuie să se aibă în vedere, în primul rând, materialele necesare pentru realizarea acestor procedee. La cel cu diafragmă - nichelul, pentru fabricarea aliajelor anticorozive și azbestul, pentru diafragmele propriu-zise - iar la procedeul cu catod de mercur, achiziționarea mercurului în cantități mari, care din cauza întrebunțării sale în fabricarea amorselor de exploziv are fluctuații mari de preț - conjuncturale. În al doilea rând, trebuie să se țină seama de utilizările sodiei caustice rezultate. Dacă principalul deșeu al acesteia este spre fibre chimice care pretind sodă caustică de mare puritate, este recomandat procedeul cu catod de mercur. Dezvoltarea acestui procedeu are și o altă explicație. Produsul intermediar, *amalgamul de sodiu*, se folosește și la fabricarea *sodiului metallic*, a *apei oxigenate*, *azobenzenului*, *aldehidelor* și, mai ales, la fabricarea *titanului*, acest important metal al aeronauticii moderne.

Superioritatea metodelor electrolitice era evidentă. De aceea studierea lor atrage atenția a numeroși cercetători, fapt ce duce la înregistrarea a sute de brevete și la realizarea de numeroase variante din care menționăm *procedeul cu diafragmă verticală* și altul *cu diafragmă orizontală*, *procedeul cu catod de plumb topit*, *procedeul cu clopot* etc. Procedeele electrolitice reușesc să țină un fel de echilibru al diferitelor utilizări ale principalelor produse, rezultate direct și indirect: sodă caustică, sodă, clor și acid clorhidric.

Si în acest sector al chimiei pare să se reediteze, sub o altă formă și evident în altă conjunctură, concurența dintre procedeul camerelor de plumb și cel catalitic de la fabricarea acidului sulfuric, concurența dintre *procedeul Leblanc* și *Solvay* de la fabricarea sodiei și concurența dintre cele două procedee electrolitice principale de la

fabricarea sodei caustice, cel cu diafragmă și cel cu mercur. Din acest motiv, dăm în tabelul alăturat o comparație a acestora din urmă.

Comparație între procedeul cu diafragmă și cel cu mercur

Cu diafragmă

Cu mercur

Avantaje

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">- Alimentarea directă cu saramură brută din saline- Necesită spațiu redus- Conducerea și supra-vegherea ușoare- Construcția celulelor mai simplă- Tensiunea de curent mai mică- Procedeul mai puțin poluant | <ul style="list-style-type: none">- Rezultă leșii de mare puritate și de concentrație foarte mare- Pot funcționa și cu tensiune foarte mare de curent (600 00-180 000 V)- Consumul de electrozi mai mic decât la procedeul cu diafragmă- Randamentul de curent mai bun- Rezultă și amalgam de sodiu, produs intermediar cu întrebuințări importante |
|--|---|

Dezavantaje

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">- Leșia rezultată are concentrație slabă (110-140 g/l) și trebuie purificată când se folosește la fabricarea viscozei- Nu pot funcționa cu sarcini mari de curent (max. 400 00 A)- Leșiile conțin și clorură de sodiu de care trebuie separate și apoi concentrate, necesitând consum mare de combustibil- Diafragmele trebuie înlocuite la 3-4 luni, iar electrozii la 10-13 luni- Consum important de nichel pentru aliajele corozive | <ul style="list-style-type: none">- Pierderile de mercur de 0,2-0,4 kg/tde clor echivalează cu consumul de diafragme ce trebuie înlocuite la celălalt procedeu- Necesită o instalație pentru purificarea prealabilă a saramurii, ceea ce nu este cazul la procedeul cu diafragmă- Pericol de poluare mare cu mercur |
|---|---|

Procedeul este indicat

- Când nu se cere hidroxid de mare puritate
- Când se cer produse de mare puritate
- Utilizarea sodiei caustice în apropiere, pentru a se evita transporturi costisitoare ale leșiilor diluate
- Când există mercur la preț acceptabil
- Curent electric și abur cu preț scăzut

2.1.4. *Situația statistică*

Evoluția producției mondiale de sodă, sodă caustică și clor arată importanța deosebită a acestei ramuri industriale, de aceea dăm câteva cifre în tabelul alăturat.

Producția mondială (în mii tone)

| Anul | Sodă | Sodă caustică | Clor |
|------|-------|---------------|-------|
| 1929 | 4250 | 1500 | 400 |
| 1938 | 6400 | 3000 | 1558 |
| 1950 | 10400 | 6350 | 3000 |
| 1960 | 14340 | 11497 | 8600 |
| 1970 | 22810 | 24827 | 21273 |
| 1975 | 22670 | 33340 | 22496 |

Trebuie remarcat faptul că înainte, soda caustică reprezenta jumătate din producția de sodă, iar acum a depășit-o pe aceasta.

Atât soda, cât și soda caustică și clorul folosesc ca materie primă aproape exclusiv sarea de bucătărie. Din 1000 kg sare rezultă, în general, fie 670 kg sodă, fie 666 kg sodă caustică și 560 kg clor. trecerea de la sodă la sodă caustică prin procedeul de caustificare

necesită 1000 kg sodă pentru a rezulta 760 kg sodă caustică, iar de la 1000 kg sodă caustică se ajunge la 1320 kg sodă.

Pentru a se obține producția anuală mondială de 28 mil. t sodă și 33 mil. t sodă caustică se consumă anual aproximativ 90 mil. t sare, deci mai mult decât consumul de sare al celor patru miliarde și jumătate de locuitori ai globului pământesc pentru alimentație.

3. AMONIAFUL, ACIDUL AZOTIC ȘI ÎNGRĂȘĂMINTELE CU AZOT

Industria azotului reprezintă cea mai nouă ramură a marii industrii chimice anorganice. Ea este legată de două utilizări majore: ca îngrășământ chimic în agricultură și ca bază a industriei de explozivi, cu utilizări indispensabile nu numai în timp de război, dar și în timp de pace în domeniul minelor, construcțiile de drumuri, tuneluri etc.

Recent, azotul a devenit și element de aliaj tot mai prețuit în industria unor oțeluri speciale, utilizate cu foarte bune rezultate la fabricarea unor reactoare, tuburi pentru transportat gaze etc., căci mărește rezistența acestor oțeluri, chiar la temperaturi ridicate, permițând astfel progrese importante și în construcțiile mecanice.

3.1. Amoniacul

G. Fauser despre procedeu Haber de sinteză a amoniacului: "Nu este exagerat să afirmăm că acest procedeu este unul din evenimentele industriale cele mai importante ale secolului nostru"

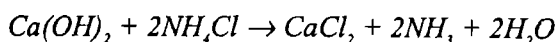
Înainte cu un mileniu de a fi cunoscut amoniacul, se cunoștea un compus al acestuia, **clorura de amoniu**. Ea se găsea sub formă naturală în unele regiuni ale Asiei și în special în Armenia. Chiar numele vechi "*sal armeniae*" (*sare de Armenia*), apoi "*sal armeniac*"

indică originea sa. Această sare era confundată însă cu natronul care se găsea - tot în stare naturală - în deșertul libian, în Egiptul de vest, lângă templul lui Jupiter Ammon și numele i s-a schimbat astfel, pe încetul, în "*sal ammoniac*" - sare de amoniu.

Istoricul roman *Pliniu*, care a murit în timpul erupției Vezuviului în anul 79 (c.n.) atribuia descoperirea acestei sări regelui egiptean *Ptolomeu* (360-283 î.Ch.). În vechiul Egipt, clorura de amoniu se obținea din "funinginea" de la arderea bălegarului de cămilă.

Alchimistul arab *Geber* (721-776), care provenea din Bagdad, ale cărui scrieri au fost cunoscute în Europa abia începând cu secolul al XIV-lea, descrie prepararea **amoniacului** prin încălzirea clorurii de amoniu cu urină și sare amară și-i dă numele de "*spiritus salis urinae*". Apar apoi denumirile de "*spirt de sare de amoniac*" și "*alcali volatil*".

Alchimistul german *Johann Kunckel* (1630-1703), în faimoasa sa lucrare "*Laboratorium chimicum*", publicată abia în 1716, menționează că în procesele de fermentație se formează și amoniac. Câțiva ani mai târziu, în 1727, chimistul englez *S. Hales* (1677-1763) notează că prin încălzirea sării de amoniu cu var se degajă un gaz care nu se mai ridică în retortă, ci se dizolvă în apă, ridicând în final nivelul acesteia. Începând din anul 1770, chimistul englez *J. Priestley* (1733-1804) face experiențe cu gaze pe care nu le mai culege deasupra apei în care unele se dizolvă, ci deasupra mercurului, obținând astfel în 1774 din clorură de amoniu și var pentru prima dată **amoniac gazos**, (*alkaline air*) - aer alcalin:



J. Priestley și, separat, farmacistul și chimistul suedez *C. W. Scheele* fac analiza acestui gaz și arată că în amoniac se găsesc azot și hidrogen.

În anul 1785, *Cl. Berthollet* face și el cercetări asupra amoniacului și obține din azot și hidrogen câteva picături. Stabilește și proporția componentelor, 1:3. Denumirea rămâne *alcali volatil*, *spirt de sare de amoniu*, *amoniac*, dar se adaugă și aceea de *azotură de*

hidrogen. În 1809, pe baza raportului azot-hidrogen 1:3, se stabilește și formula amoniacului, NH_3 . De altfel, *H. Davy*, încă în 1807 obținuse câteva zeci de grame de amoniac din azot și hidrogen, iar în 1811, *Biot* și *Delaroché* încearcă să forțeze combinarea azotului cu hidrogenul amestecate în proporție adecvată, dar sub presiune. În anul 1865, *Saint Claire Deville* forțează și el combinarea azotului cu hidrogen la temperaturi mari (1300°C), dar fără rezultate apreciabile.

Între anii 1865-1880, un tânăr inginer francez, Charles A. Tellier (1828-1913), pionier în industria frigorifică, își brevetează o serie de invenții, între care una - din 1865 - privește obținerea amoniacului prin combinarea sub presiune a azotului cu hidrogenul, folosind drept catalizator fierul, singur sau în combinație cu alte metale.

Întreprinzătorul inventator înființează și o societate pentru exploatarea acestui procedeu, "Société l'Azote de Paris". Era prea devreme pentru a se putea aprecia importanța acestei industrii, pe care de altfel nici statul francez nu o subvenționează cu nimic și, evident, fabricarea amoniacului prin sinteză cade și așteaptă alte vremuri mai favorabile.

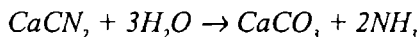
Anul 1884 marchează un nou punct important în realizarea amoniacului prin sinteză. Astfel, *W. Ramsay*, principalul descoperitor al gazelor inerte și *Joung* constată că prin acțiunea unor scânteii electrice printr-un amestec de azot și hidrogen, aceste două gaze se combină și se produce, desigur în cantități foarte mici, amoniac. Ei fac eforturi să intensifice această reacție, dar nici prin mărirea temperaturii, nici prin mărirea presiunii nu reușesc să facă eficientă această metodă. Era nevoie de un catalizator adecvat. Folosesc fier, fără însă a obține rezultate mai bune.

Dar odată cu apariția *procedeeului Solvay* pentru fabricarea sodiei, în care amoniacul intră în cantități importante, cererea pentru acest produs devine tot mai mare. Amoniaca provenea atunci aproape numai din apele de spălare de la fabricarea cocsului, din care se obținea inițial sulfat de amoniu.

Încă în 1862, *F. Wöhler* obține din cărbune și un aliaj de calciu-zinc, *carbhidul*, iar trei decenii mai târziu, *H. Moissen* (în 1892)

inventează cuptorul electric în care se putea prepara carbidul din var și cărbune: $CaO + C \rightarrow C_2Ca + CO$.

Tot în 1892, chimiștii *A. Franck* și *N. Caro* arătasera că din carbid cu azot se putea obține, la temperaturi ridicate, cianamida de calciu ($CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2$). În 1896, *Rothe*, lucrând la 1000°C, perfecționează procedeul și creează posibilitatea practică de a obține, prin acțiunea apei asupra cianamidei de calciu, amoniacul căutat de atâta timp:



Totuși, metoda aceasta de a obține amoniac era greoaie și costisitoare. Trebuia un procedeu mai simplu și mai ieftin. Cine și când îl va realiza? Într-adevăr, nu este posibil ca într-o industrie de mare tonaj să se folosească atâtea etape dificile și mari consumatoare de energie, când amoniacul are formula atât de simplă - NH_3 - și când aerul oferă azot. Prin procedeul de fracționare a aerului, descoperit de *Linde* (1895), apare azotul necesar.

Anul 1901 reprezintă un progres important în fabricarea amoniacului. Chimistul francez *Henri Le Chatelier* (1850-1936), care se ocupa cu cercetări în legătură cu echilibrul chimic al reacțiilor și combustia amestecurilor gazoase, cunoscând brevetul și dificultățile întâmpinate de concetățeanul său *Charles Tellier*, cercetează condițiile în care poate avea loc, la scară industrială, reacția dintre azot și hidrogen. Supunând un amestec de azot și hidrogen la o presiune de 100 atm. și apoi trecând prin acesta scânteii electrice, obține amoniac, dar în cantități foarte mici. *Le Chatelier* constată necesitatea găsirii unui catalizator care să grăbească această reacție înceată, dar nu reușește să potrivească temperatura și presiunea pentru o realizare acceptabilă a acestei combinații de azot și hidrogen, care teoretic este de o simplitate seducătoare, dar realizarea ei practică se dovedea extrem de dificilă.

În anul 1904, o altă somitate a științelor chimice, *W. Nernst* (1864-1941), care studiasse echilibrul reacțiilor chimice se ocupă și el de sinteza amoniacului din elementele constitutive. Încearcă combinarea azotului cu hidrogenul la 70 atm., dar nu realizează decât un randament total nesatisfăcător.

Reacția de sinteză a amoniacului din elementele componente avea să fie realizată de chimistul german *Fritz Haber* (1864-1934), câțiva ani mai târziu, în Germania. Profesor la Politehnica din Karlsruhe, din 1898, cu importante lucrări în domeniul electrochimiei și termodinamicii reacțiilor dintre gaze; *Haber* reușește să facă în anul 1907, în laborator, sinteza amoniacului după reacția foarte simplă dintre azot și hidrogen: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$.

Amestecul azot-hidrogen este în proporție de 1:3. Se obținuseră 70 g amoniac pe oră. Era puțin, dar situația politică din Europa era cu totul diferită de perioada când *Tellier* făcuse cercetări în Franța, cu două decenii înainte.

Azotul, prin acidul azotic, era la baza industriei de explozivi, iar *W. Ostwald* realizase în anul 1900 un procedeu de laborator pentru obținerea acidului azotic prin oxidarea amoniacului. Astfel, nevoile de amoniac devin și mai presante. Concernul german BASF, înțelegând importanța descoperirii lui *Haber*, acordă sprijin financiar acestor lucrări și tehnologia necesară pentru ca reacția să poată fi cât mai curând transpusă în producția industrială. Pentru a grăbi rezolvarea acestei probleme importante, concernul menționat pune la dispoziție valoroși ingineri și tehnologi: pe *Karl Bosch* (1874-1940), pentru partea mecanică și *A. Mitasch* (1869-1953), pentru partea chimică propriu-zisă.

Studiind împreună cinetica reacției dintre azot și hidrogen, după intense și meticuloase cercetări, găsesc și condițiile cele mai prielnice în care poate avea loc această reacție la scară industrială: presiunea de 200 atm. și temperatura de 5000C. Folosesc un catalizator extrem de eficient din fier cu câteva procente de alumină. Gazele nereacționate se reciclează.

Europa trăia anul premergător primului război mondial și iminența izbucnirii marelui cataclism se simțea. Pretextul se va găsi la timpul oportun: atentatul de la Sarajevo din 1914.

În 1913, concernul BASF construiește la Oppau prima fabrică de amoniac după procedeul *Haber-Bosch*, cu o capacitate de 25 tone pe zi. Ghinion! Abia este pusă în funcțiune și o puternică explozie o distruge. Germania însă nu avea timp de așteptat. În Europa

anilor 1911-1913, mirosul prafului de pușcă plutea în aer. Fabricarea de explozivi nu mai putea fi dependentă de importul de salpetru din Chile. Conducerea statului german hotărăște că trebuie făcute eforturi deosebite - oricare ar fi fost cheltuielile - și pune la dispoziție un credit de 200 milioane mărci aur. La începutul anului 1914 se începe construirea în mare grabă, tot de către BASF, a unei alte uzine mai mari la Mersenburg. Aceasta are turnuri de răcire înalte de 25 m, cu un diametru de 4 m, apoi pompe de putere fantastică: 300000 m³/oră.

Uzinele Leuna din Mersenburg aveau o capacitate de 400 t pe zi, mărită apoi în 1917 la capacitatea, enormă pe vremea aceea, de 900 t pe zi. La începutul primului război mondial, Germania își avea asigurată producția de amoniac, acid azotic și deci explozivi, fără a mai fi tributară importului de salpetru din America de Sud.

... Chiar după terminarea războiului, în 1918, concernul BASF refuza să vândă secretul fabricării amoniacului, sperând să asigure el singur nevoile de amoniac ale Europei întregi.

Un important avantaj al *procedului Haber-Bosch* consta în faptul că nu necesita hidrogen pur, și se putea folosi un amestec ieftin, ce rezulta din tratarea cărbunelui și avea compoziția $H_2 = 34\%$, $CO = 37\%$, $CO_2 = 4,1\%$ și $N_2 = 25\%$. Amoniacul rezultat avea, în soluție apoasă, o concentrație de 25%.

Fritz Haber devine în 1911 director al Institutului de Chimie Fizică Kaiser Wilhelm din Berlin, iar pentru realizarea procedului de sinteză a amoniacului pentru care a muncit 10 ani, i se acordă în 1918 premiul Nobel. În perioada în care în Germania, sub presiunea hitlerismului, începuseră acțiunile antisemite, *Haber* se refugiază în străinătate și se sinucide în anul 1934.

După terminarea primului război mondial, sinteza amoniacului prin *metoda Haber-Bosch* se perfecționează și se extinde și în alte țări. Materia primă folosită, în afară de azotul din aer, care este gratuit, necesita și hidrogen. În Germania se foloseau pentru aceasta gazele de cocserie, dar pentru obținerea unei tone de amoniac era nevoie de 4,7 t cărbune din care jumătate pentru producerea de hidrogen, iar cealaltă jumătate pentru producerea din energie. În SUA și în Italia, ca sursă de hidrogen se utilizează gazele naturale, iar în Elveția și Norvegia, unde energia electrică era ieftină, hidrogenul obținut prin electroliza apei.

În anul 1980, amoniacul-soluție, produs prin *procedeeul Haber-Bosch*, se apropia de 100 milioane tone pe an.

În Franța se ocupa de fabricarea amoniacului chimistul *G. Claude* (1870-1960), care încă în 1897 (deci la vârsta de 27 ani) arătase că acetilena dizolvată în acetonă poate fi transportată, fără pericol de explozie, fapt ce a contribuit în mare măsură la dezvoltarea industriei acetilenei.

Claude realizează în 1907 un nou procedeu pentru lichefierea aerului prin metoda expansiunii, care permite separarea diferitelor gaze din aer și, în concret, a oxigenului și azotului. De altfel, *G. Claude* dăduse și englezului *W. Ramsay* diferite fracțiuni de aer lichid, care l-au ajutat la descoperirea gazelor rare. În 1917 (fără a cunoaște *procedeeul Haber*, care atunci era secret), găsește o nouă metodă pentru sinteza amoniacului, folosind presiuni extrem de mari. Inventatorul francez argumentează că "nimic nu este mai economic decât să comprimăm judicios, căci într-un cilindru cu piston de la 1 la 2 atm. spre exemplu, noi trebuie să facem ca pistonul să efectueze o cursă mai lungă decât pentru a compresa gazele de la 2 la 3 atm.". Deci, comprimând mai puternic, se face economie de energie în compresie. *Claude* folosește la uzinele de la Montereau presiuni enorme, de 1000 atm. și, pentru a preîntâmpina eventuale explozii, fixează aceste supercompresoare în pământ, pe fundul unor puțuri adânci.

La această presiune se realizează și o reducere importantă a volumului aparaturii, măbind totodată randamentul reacției. *Claude* folosea ca sursă de azot aerul, din care oxigenul era îndepărtat prin arderea sa cu hidrogen și deci rămânea azotul. Ca sursă de hidrogen, *Claude* folosea gazele de la cuptoarele de cocs. Impuritățile dăunătoare reacției (CO_2 și H_2S), erau separate prin scăderea temperaturii, până la solidificarea lor. Această operație făcea posibilă nu numai separarea dioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat, dar și a etilenei pe care o conținea.

G. Claude, care ajutase Franța în fabricarea explozivilor în primul război mondial, este condamnat la sfârșitul celui de-al doilea război la închisoare, în 1945, fiind considerat colaboraționist al hitlerismului și apoi grațiat. Moare în anul 1960.

În anul 1920, italianul *L. Casale* încearcă și el combinarea azotului cu hidrogenul. Mărește mereu temperatura, dar reacția nu merge. Mărește apoi presiunea, dar și de astă dată cele două elemente, azotul și hidrogenul, nu vor să se combine. Trebuiau coordonate cele două, cum făcuse Haber? În 1922, un alt chimist italian, *Giacomo Fausser*, realizează un alt procedeu pentru fabricarea amoniacului. Folosește un amestec umed, de azot și hidrogen, în care hidrogenul este obținut prin electroliza apei. Instalația de sinteză a amoniacului lucra la o presiune de 300 atm..

Cercetările lui *Fausser* erau susținute financiar de concernul chimic italian Montecatini, concern cu ajutorul căruia s-a realizat în Transilvania, la Târnăveni, în anul 1936, prima instalație de amoniac, în care hidrogenul necesar provenea din cracarea metanului.

Iată cum fabricarea amoniacului, această simplă combinație binară, a atras cercetători, teoreticieni și tehnologi dintre cei mai valoroși, de-a lungul a peste două secole. Întâlnim la început numele lui *Priestley* și *Berthollet*, *Davy* și *Daville*, *Ramsay* și *Young*, teoreticieni ai echilibrului chimic ca *Le Chatelier* și *Nernst*, tehnologi ca *Bosch* și *Mitasch*, *Andrews*, *Claude*, apoi *Casale* și *Fausser* și, mai presus de toți, *F. Haber*.

Amoniacul, solicitat la început la fabricarea *sodei* prin *procedeu Solvay* și apoi la fabricarea *acidului azotic* și a *explozivilor*, își extinde utilizările și spre domeniul *fibrelor sintetice*, a *maselor plastice*, la *producerea cauciucului*, la *rafinarea petrolului* și la *prelucrarea mercurului*. Astăzi este foarte cerut în industria de sinteză organică.

3.2. Acidul azotic

Deși unii mai acceptă și astăzi ideea că **acidul azotic** ar fi fost cunoscut în Egiptul antic, date sigure arată că prima descriere a preparării acestuia îi aparține alchimistului arab *Geber*, în secolul al VIII-lea, prin încălzirea salpetrului cu alaun și sulfat de cupru, iar produsul final era denumit "*apă dizolvantă*". Mai târziu, *Albertus*

Magnus face o descriere mai amănunțită a acestui acid pe care îl numește “*aqua prima*”.

Alte surse indică drept descoperitor al acidului azotic pe *Raymondus Lullus*. Acesta, în anul 1225, îl obținuse prin distilarea unui amestec de nitră cu argilă. Dar acest călugăr franciscan trecut la mahomedanism și cunoscut și sub numele de “doctor illuminatissimus” a trăit între anii 1235-1315, deci i se atribuie o descoperire pe când nici nu era născut! *Raymondus Lullus* (evident nu în anul 1225, ci prin 1300) dă acidului azotic numele de “*spirit de nitră*”. Mai mult, *Lullus* cunoștea și faptul că amestecul acestui acid cu acid clorhidric dizolva toate metalele, chiar și aurul considerat atunci “regele metalelor” iar mai târziu scria despre *apa regală* că “este mai arzătoare decât focul, dizolvă totul, chiar și sulful”.

În anul 1540, *V. Biringuccio*, în cartea sa “*Della pirotechnia*” menționează dizolvarea mercurului în acid azotic. Peste un secol, în 1650, *Johann Rudolph Glauber* (1604-1670) arată că acidul azotic se poate prepara prin distilarea unui amestec de nitră (salpetru) și vitriol. *C. W. Scheele* face apoi distincția dintre *acidul azotic* și *acidul hipoazotos*, cu care era mereu confundat.

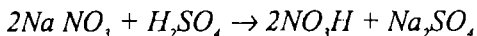
În 1776, *A. L. Lavoisier* arată că acidul azotic conține oxigen și îl numește acid azotic. Este interesantă observația următoare a lui *Lavoisier* privitoare la acest acid: “Este evident că nu aerul este compus din acid azotic, cum presupune dl. Priesley, ci dimpotrivă, acidul azotic este compus și din aer” (în sensul de oxigen - n.n.).

În anul 1784, chimistul englez *H. Cavendish* obține mici cantități de acid azotic (*anhidridă azotică*) trecând scânteii electrice peste azot + oxigen. Tot *Cavendish* determină compoziția calitativă a acidului azotic și arată că acesta conține azot, oxigen și hidrogen. Un an mai târziu, *Cavendish* trece scânteii electrice printr-un amestec fix de aer (azot + oxigen) și, convins că rezultă acid azotic, obține de fapt oxid de azot: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$.

Cavendish a constatat că de fiecare dată rămânea un rest de aer de 1/120, care nu se putea combina. Acest rest urma să ducă peste un secol la descoperirea *gazelor rare*!

În 1831, *P. Phillips* constată că trecând amestecul de SO_2 + aer peste platină, încălzită la roșu, se ajunge la SO_3 , iar de la aceasta la acid sulfuric. În 1838, *Kuhlman* încearcă dacă nu cumva efectele unor catalizatori ușurează și reacția de formare a acidului azotic. Trece amoniac și aer peste platină și obține într-adevăr mici cantități de acid azotic. În 1854, chimistul francez *Deville* obține acid azotic sub formă anhidră, dar aceasta nu avea atunci nici un fel de întrebuințări practice. *Gay-Lussac* constatase, încă cu mult înainte, că cel mai concentrat azotic conținea și 14% apă.

Fabricarea industrială a acidului nitric începe abia către sfârșitul secolului al XVIII-lea, odată cu dezvoltarea industriei de acid sulfuric, care la rândul său este întrebuințat la obținerea acidului azotic prin reacția sa cu azotatul de sodiu:



După anul 1895, *Rayleigh* și *Ramsay*, refăcând în cercetările lor asupra gazelor rare experiențele lui *Cavendish*, inițiate cu un secol înainte, constată că nu este nevoie să se treacă scânteii electrice peste un amestec pregătit dinainte de azot și oxigen, ci direct în aer, căci acesta conține aproape exclusiv azot cu oxigen. Rezultatele erau într-adevăr cele prevăzute. Deci, trebuiau scânteii electrice puternice, electricitate multă și ieftină. La sfârșitul secolului trecut, americanii vedeau totul în mare. De unde să facă rost de cantități uriașe de electricitate? De azot și oxigen nu duceau lipsă, aerul le oferea gratuit. Au construit la cascada Niagara o uriașă uzină hidroelectrică, dar acest Goliat al electricității avea să se dovedească nerentabil economic în fața unui mic David din Norvegia. Într-adevăr, în anul 1903, norvegienii *Birkeland* și *Eyde* reluaseră experiențele lui *Lefèvre* din 1838 și realizaseră un procedeu electric ieftin pentru fabricare de acid azotic pe care, în special pentru ușurința transportului, îl transformă în azotat de calciu, care devine cunoscut sub numele de "*salpetru de Norvegia*". Acest produs se obține industrial din anul 1905 și dă foarte bune rezultate ca "*îngrășământ cu azot*" în agricultură.

Încă în anul 1839, în Franța, la Lille, profesorul alsacian *Friedrich Kuhlmann* începuse și el cercetări în legătură cu prepararea acestui acid. Trei ani mai târziu (în 1842), realiza o metodă de oxidare

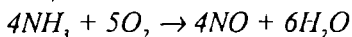
a amoniacului la acidul azotic, sub acțiunea catalitică a platinei. Această metodă avea să fie valorificată peste mai bine de șase decenii de către chimistul german *W. Ostwald*. Astfel, acidul azotic continua să se fabrice, până la începutul primului război mondial, prin acțiunea acidului sulfuric asupra salpetrului de Chile. Într-adevăr, țările industrializate din Europa importau din America de Sud acest salpetru și, după cantitatea cumpărată se putea aprecia, cu destulă precizie, cantitatea de acid azotic ce se putea fabrica.

Odată cu începerea primului război mondial, în 1914, se instituie blocada Alianțelor împotriva Germaniei, pentru ca aceasta să nu mai poată importa nimic din țările de peste Atlantic și în special prețiosul salpetru, materie primă în fabricarea explozivilor, din care până atunci consumau circa 800000 tone pe an. Calculele făcute de experți englezi arătau că Germania, cu toate stocările făcute, nu va mai avea explozivi decât până în anul 1916. Surpriza a fost mare când operațiile de pe fronturile germane arătau în mod clar că nu numai că nu este vorba de o lipsă de muniții, ci dimpotrivă, de o mărire a substanțelor explozive de care, de altfel, germanii nu au dus lipsă până la capitularea din 1918. Să fi adus salpetru din Chile în submarine? Operația ar fi fost prea groaie extrem de costisitoare și riscantă. Explicația acestui fapt s-a aflat abia după terminarea războiului, când s-a văzut că Germania realizase, în cel mai strict secret, instalații industriale pentru fabricarea amoniacului sintetic după *procedeul Haber-Bosch*.

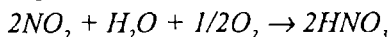
Dar cum se făcea transformarea amoniacului în acid azotic? Soluția acestei probleme era cunoscută în Germania, chiar înainte ca *Haber* să fi realizat celebra sa *sinteză a amoniacului*.

Wilhelm Ostwald (1853-1932), chimist și filozof german, profesor de chimie fizică la Universitatea din Leipzig, descoperitise legea diluției electroliților în 1888, fiind autor a diferite lucrări, în care căuta să interpreteze filozofic rolul energiei. Despre el, V. I. Lenin scria în "Materialism și empiriocriticism", "acest mare chimist și mic filozof". *W. Ostwald* s-a ocupat după anul 1900 și a înregistrat în anul 1902, împreună cu ginerele său, *E. Brauer*, un procedeu extrem de important pentru fabricarea acidului azotic prin oxidarea amoniacului

gazos amestecat cu aer, amestec care era trecut peste platină încălzită la 800°C. Se realiza reacția:



iar de la oxidul de azot cu oxigen din aer în mediu apos se ajungea ușor la acid azotic, după reacția schematizată:



Așadar, în vremea când *Ostwald* făcuse acest procedeu de fabricat acid azotic din amoniac, nu exista decât amoniac insuficient și scump, rezultat în special de la apele de spălare a cocsului metalurgic ca sulfat de amoniu, din care trebuia obținut amoniacul la scară industrială. Era nevoie deci, de amoniac ieftin și în cantități mari. *Sinteza amoniacului* a lui *Haber* era singura de natură să dea suportul economic dezvoltării industriei de acid azotic. În anul 1914, se fabricau în Germania prin *procedeul Ostwald* 250 l acid azotic pe zi.

Cuplarea *sintezei lui Haber* pentru fabricarea amoniacului cu *procedeul Ostwald* pentru fabricarea acidului azotic prin oxidarea amoniacului a dat Germaniei posibilitatea să-și fabrice explozivii necesari în timpul primului război mondial, iar după sfârșitul acestui cataclism, industriei mondiale să treacă la fabricarea de acid azotic ieftin și în cantități suficiente!

S-au menționat mereu utilizările acidului azotic și a sărurilor sale la fabricarea explozivilor, care erau atunci de o importanță deosebită, căci abia abia de curând acest acid agresiv își găsește și utilizări pașnice, în fabricarea îngrășămintelor chimice.

Dintre utilizările acidului azotic și a combinațiilor acestuia la fabricarea explozivilor menționăm pe cele mai importante. **Pulberea neagră**, acest vechi exploziv, este formată dintr-un amestec de sulf cu salpetru și praf de cărbune. Un kilogram din această pulbere neagră, care ca volum reprezintă aproximativ un litru, prin explozie dă un volum de gaze care în condiții normale de temperatură și presiune este de aproximativ 300 litri. Dar, prin explozie se realizează o temperatură de peste 2500°C, fapt ce duce la o forță de expansiune de 3000 kg/cm². Pentru explozie se folosește ca amorsă fulminatul de mercur, care se fabrică din mercur, alcool și acid azotic (deci din nou acid azotic!).

Nitroceluloza se fabrică din bumbac cu acid azotic și acid sulfuric, iar **pulberea fără fum** se obține din celuloză în amestec cu alcool și eter care este supus acțiunii acidului azotic.

Acidul picric se fabrică din fenol și acid azotic. Este sinonim cu **2,4,6-trinitrofenolul**. În stare topită constituie explozivul numit **melinită**.

Nitroglicerina se obține din glicerină și acid azotic. Descoperită în 1847 de chimistul italian *Ascanio Sobrero* (1812-1888), era extrem de greu de manipulat și transportat, căci explodează prin simpla ei izbire. Alfred Nobel (1833-1896), picurând din greșeală o foarte mică parte de nitroglicerină pe nisipul ce ținea loc de pardoseală în șura în care lucra, constată că nu explodează și descoperă astfel că nitroglicerina amestecată cu nisip de diatomite nu mai explodează prin simplă izbire, ci numai cu amorsă de fulminat de mercur. Acest nou produs, **dinamita**, realizată în 1866, avea să-l ducă pe Nobel la o avere imensă, câștigată prin livrare de explozivi. La moartea sa, a lăsat o sumă de 9,2 milioane de dolari, din care fundația ce-i poartă numele să acorde, începând cu anul 1900, în fiecare an, cunoscutele *premiu Nobel* pentru medicină, chimie, fizică, literatură, pace, în valoare actuală de aproape 75000 dolari fiecare.

3.3. Îngrășămintele cu azot

Omul, pentru a putea trăi, are nevoie, în mod permanent, de azot. El și-l procură din alimentele cu care se hrănește și în care azotul se găsește combinat în special ca aminoacizi, componenți ai proteinelor.

Deși în aer există azot în cantități considerabile (de patru ori cât toate celelalte gaze laolaltă), omul nu-l poate asimila direct, cum face cu oxigenul. Omul ia azotul sub formă combinată, asimilabilă, din alimentele bogate în azot, cum sunt laptele, brânzeturile, carnea, ouăle, legumele etc. Plantele în schimb, pot asimila azotul din aer, dar numai cu ajutorul unor bacterii care se dezvoltă la rădăcina lor și care ajută la formarea compușilor organici cu azot. Fixarea azotului atmosferic de

către plante cu ajutorul bacteriilor era cunoscută încă din secolul al XIX-lea. Treapta imediat următoare a fost folosirea de substanțe cu azot (de origine vegetală și animală) pentru îngrășarea pământurilor. Apar apoi săruri minerale și alte substanțe anorganice cu conținut de azot, din care menționăm *sărurile de amoniu (sulfatul de amoniu)*, rezultat la prelucrarea cocsului și apoi *salpetrul de Chile (azotatul de sodiu)*.

Chimistul și fizicianul englez *W. Crookes* (1832-1919), cunoscut în special pentru descoperirea *taliului* și realizarea tuburilor în care se fac descărcări electrice în gaze rarefiate (și care îi poartă numele) s-a ocupat și de aplicațiile chimiei în agricultură. În anul 1898 arată că zăcămintele de salpetru din Chile se vor epuiza și apare necesitatea imperioasă de a se folosi azotul atmosferic pentru a se asigura creșterea producției agricole. "Fixarea azotului din aer este vitală pentru progresul civilizației omenesti", spunea *Crookes* în 1898.

Chiar înainte cu un secol de această previziune a fizicianului englez, apăruse (în 1798) cartea călugărului și economistului englez *Thomas Robert Malthus* "*Încercări asupra principiului populației*", în care prezenta creșterea continuă a populației globului pământesc ca un pericol pentru hrana omenirii și cerea o restricție voluntară a nașterilor. Această carte a provocat o dispută vie între susținătorii și adversarii acestei teorii. Cei care au criticat de la început poziția lui *Malthus* au fost oamenii de știință și în special chimiștii.

Încă în anul 1813, chimistul englez *H. Davy* scrisese cartea "*Elemente de chimie agricolă*", iar în 1840 chimistul german *Liebig* își tipărise lucrarea "*Chimie organică și aplicațiile ei în agricultură și fiziologie*", care este considerată și astăzi cartea de bază în fundamentarea agrochimiei.

Într-adevăr, prin recoltele care se dezvoltă an de an de-a lungul secolelor și mileniilor, plantele extrag din pământ unele substanțe necesare creșterii lor, care nu se mai puteau forma prin simple fenomene naturale: ploii, fulgere etc. De aceea, îngrășarea pământului cu gunoi de grajd în unele părți, sau cu oase în altele, arătau că pământul își reface forțele și dă recolte mai bune. Această îngrășare a terenurilor agricole era cunoscută în vechiul Egipt și Babilon și este descrisă de Homer și Pliniu!

În anul 1809, *Tadeus Haenke* menționase, pentru prima dată, zăcămintele de salpetru din Anzii Cordilieri din America de Sud. În 1813, spaniolii, care erau atunci stăpânii acestor regiuni, încep o exploatare a acestora, la scară redusă. Mici cantități de salpetru erau cumpărate de englezi, care le foloseau la fabricarea acidului azotic. Din 1830 se începe exploatarea lor la scară mare și exportul salpetrului chilian spre Europa devine important. Acest salpetru devine un monopol al acestui stat din America de Sud pentru aproape un secol, până după sfârșitul primului război mondial. Pe coasta chiliană, spre Oceanul pacific, în munții Cordilieri, cu înălțimi între 1200 și 1500 m, se găsește și o vale la o altitudine de aproximativ 1000 m. Zăcămintele de salpetru se găsesc pe această vale și, lucru curios, la suprafața pământului. Acest salpetru este ușor solubil în apă, dar a rămas de mii sau milioane de ani în această vale, căci acolo nu plouă niciodată!

Exploatarea acestor zăcămintele, începută și extinsă în special după 1830, avea înainte de începerea primului război mondial circa 160 de așa zise uzine cu aproximativ 40000 de muncitori, care se ocupau cu exploatarea salpetrului.

În 1913 s-au produs 2700000 t salpetru. Exploatarea lui însă nu era ușoară. Salpetrul brut, numit în regiune "cabiș", trebuie dizolvat pentru purificare în apă caldă, iar apoi prin răcirea soluției cristalizează salpetrul propriu zis. Această operație foarte ușoară în sine în altă parte a globului, devenea aici extrem de dificilă. Regiunea nu are nici apă, nici combustibil. Trebuiau aduse de jos la 1000 m altitudine atât apa, cât și cărbunele pentru încălzirea soluției. În plus, alimentele necesare zeciloie de mii de muncitori trebuiau și ele urcate pe munte. Exploatarea însă era rentabilă pentru proprietarii acestor mine de suprafață.

În anul 1913, din totalul azotului produs (azot curat) în întreaga lume, de 700000 t, 400000 t (57%) proveneau din acest salpetru. Aprecierile arătau atunci că salpetrul găsit în Chile va asigura producția până în anul 2100.

Cunoscându-se tot mai mult efectele binefăcătoare ale salpetrului în apropierea recoltelor, chimiștii încep să se preocupe serios de a găsi alt produs asemănător, care să scape Europa de

dependența față de zăcămintele din Chile. Încotro să se caute azotul necesar, dacă nu în atmosferă, care conține 4/5 din acest element, sub formă de amestec cu oxigenul și gazele rare?

Combinarea azotului cu oxigenul sub acțiunea descărcărilor electrice, făcută în special de *Rayleigh* și *Ramsay*, a tentat pe niște tehnicieni întreprinzători să construiască o importantă uzină electrică la cascada Niagara, cu speranța că vor realiza îngrășăminte ieftine. Această întreprindere însă n-a putut rezista din lipsă de mijloace financiare. S-a dovedit mai eficientă metoda realizată de chimiștii norvegieni nu *Birkeland* și *Eyde*, în 1903, care efectuau combinarea azotului cu oxigenul din aer în fabrici mai mici, cum a fost cea de la Nottoden, în care cuptorul electric avea electrozi de cupru, răciți în interior cu apă rece. Între acești electrozi trecea un curent electric de 600 A, sub o tensiune de 3500 V, în care amestecul de oxigen și azot la 800°C se combina și dădea oxizi de azot (*NO*). Debitul era de 25 m³ aer pe minut, iar randamentul 15 g oxid de azot pe m³. Oxizii de azot, după cum s-a mai arătat, nu mai erau conduși spre acidul azotic, ci spre azotatul de calciu, cunoscut sub numele de *salpetru de Norvegia*.

Azotatul de calciu rezultat se putea folosi cu bune rezultate ca îngrășământ agricol, iar prin tratare cu acid sulfuric se putea obține acidul azotic cerut și de fabricile de explozivi. Un îngrășământ agricol mai concentrat era *azotatul de amoniu*, care avea un conținut de 35% azot, față de nici 14% în azotatul de calciu și aproximativ 16,5% în azotatul de sodiu (salpetrul).

Producția de azotat de calciu, care a fost de 1600 t în anul 1907 și a ajuns la 100000 t în 1919, a dispărut după anul 1926, procedeul celor doi norvegieni *Birkeland* și *Eyde* fiind părăsit față de avantajele net superioare obținute prin *procedeul Haber* pentru fabricarea amoniacului și al lui *Ostwald* pentru obținerea acidului azotic din amoniacul respectiv.

4. DIN ISTORICUL DESCOPERIRII COLORANȚILOR SINTETICI

“Tot ce e viu aspiră spre culoare”

Goethe (teoria culorilor)

Dintre diferitele calități ale corpurilor cu care omul a făcut cunoștință încă de la începutul existenței sale, o atracție deosebită a exercitat asupra sa **culoarea**. Gama de culori și nuanțe cu care natura s-a împodobit este nesfârșită, culoarea dând naturii armonie, frumusețe, gingășie.

Cine nu s-a minunat de frumusețea culorilor curcubeului, cine nu a admirat minunatele culori ale florilor sau podoaba coloristică a păsărilor și a peștilor? În natură există pietre și metale colorate și chiar apa mării poate căpăta cele mai diferite culori. Hemoglobina și clorofila, acești doi tainici purtători ai vieții animale și vegetale, sunt și ei intens colorați. În natură, culoarea înseamnă lumină, dorință de viață, libertate...

Însă, de-a lungul veacurilor, omul nu s-a mulțumit numai să contemple natura, ci s-a străduit să-i smulgă tainele, să o cunoască pentru a o putea stăpâni; multe mii de ani s-au scurs până ce omul a descoperit secretul culorilor, a ajuns să imite natura și uneori chiar să o depășească. Munca zecilor de mii de oameni de știință din toate timpurile a reușit să descifreze multe din tainele naturii, punând la dispoziția întregii omeniri cele mai variate produse și reducând tot mai mult dependența omului de natură. Una dintre aceste taine este și cea a culorilor.

Cum au descoperit chimiștii “coloranții”, cum îi fabricăm și îi utilizăm, iată numai câteva întrebări pe care poate mulți cititori și le-au pus și la care vom încerca să răspundem în cuprinsul acestor rânduri.

4.1. Ce este culoarea?

Culoarea înseamnă în primul rând lumină... căci în întuneric toate corpurile sunt negre.

Razele de lumină provenite de la diverse surse luminoase sunt percepute de om datorită simțului vizual și respectiv analizorului specific acestui simț: ochiul. El poate fi comparat, într-o anumită măsură, cu un aparat fotografic: irisul și pupila au rolul de diafragmă, cristalinul - de obiectiv, iar retina pe cel de placă fotografică. Terminațiile fotosensibile ale nervilor vizuali, asemănătoare grăuncioarelor de argint ale plăcii fotografice, realizează perceperea senzației de lumină.

Tot ceea ce percepem cu ajutorul ochiului este lumină, dar ochii noștri nu pot percepe tot ce este lumină. Din punct de vedere fizic, lumina este o oscilație electromagnetică, a cărei principală caracteristică este lungimea de undă. Ochiul omenesc este capabil să reacționeze numai la anumite oscilații (radiații) electromagnetice, și anume numai la cele a căror lungime de undă este cuprinsă între 4000 și 8000 Å*. Dincolo de aceste limite, puterea noastră vizuală nu mai percepe lumina, căci ea devine, dacă vreți, invizibilă...

Dar lumina pe care o percepem, lumina “albă” în general, are o compoziție unitară? Iar dacă nu, care sunt părțile sale componente?

Pe la 1666, un student al Universității din Cambridge se minuna de frumusețea culorilor pe care le obținea trecând o rază de lumină solară printr-o prismă triunghiulară de sticlă. Numele studentului, mai târziu unul din marii savanți ai lumii, era *Isaac Newton* (1643-1727). Experiențele cruciale efectuate de el asupra naturii și compoziției luminii au dus la formarea științei numită “Cromatică”, care se ocupă cu studiul culorilor. La trecerea prin

* *Angström* - unitate de măsură a lungimii de undă a luminii egală cu 10^{-8} cm.

prismă a unui fascicul de lumină albă, aceasta suferă o descompunere și în spatele prisme, pe un ecran alb, apare o succesiune de culori: *roșu, oranj, galben, verde, albastru, indigo și violet*. Aceste culori formează *spectrul vizibil*, iar fenomenul datorită căruia apar se numește *dispersia luminii*. Dacă fiecare din aceste culori, considerate fundamentale, este trecută din nou printr-o prismă, se refractă^{**}, dar nu-și mai schimbă nuanța.

Din aceste experiențe, *Newton* a ajuns la concluzia că: lumina albă nu este simplă; culorile componente sunt refractate diferit; aceste culori sunt simple și nu se mai pot descompune.

Dacă lumina albă este compusă din 7 culori fundamentale, va trebui ca, suprapunând aceste culori, să obținem din nou lumina albă. *Newton* a făcut și în acest sens experiențe fundamentale. Dacă se proiectează pe o a doua prismă cele șapte culori fundamentale simultan, ele se vor refracta în sens invers și, la ieșirea din prismă, vor recompona lumina albă.

Bazându-se pe fenomenul persistenței imaginilor pe retină, *Newton* realizează o experiență simplă de recomponere a luminii. El utilizează un disc de carton pe care lipește unul lângă altul sectoare radiale de hârtie colorată în cele șapte culori fundamentale. Rotind discul, suficient de repede în jurul axei sale, suprafața sa, deși divers colorată, apare albă^{*}, ochiul percepând simultan cele șapte culori suprapuse. Experiența cu discul colorat (numit și "*discul lui Newton*") poate fi încercată de oricine, utilizând, în locul discului de carton, un titirez vopsit cu cele șapte culori ("*titirezul lui Musschenbroeck*"). de asemenea, amestecarea intimă a unor pulberi fine, colorate după culorile spectrului, creează senzația de alb.

Deosebit de interesant este însă faptul, descoperit tot de *Newton*, că senzația de lumină albă se poate obține prin suprapunerea chiar și numai a două culori. Perechile de culori cu o asemenea comportare au fost denumite *culori complementare* și acestea sunt în

^{**} Prin refracție se înțelege fenomenul de schimbare a direcției de propagare a unei raze luminoase, când aceasta străbate două medii transparente diferite.

^{*} În experiențele efectuate, suprafața discului apare de obicei cenușie-deschisă și nu albă, ca urmare a unei insuficiente purități spectrale a culorilor utilizate.

general următoarele: roșu cu verde-albăstrui, portocaliu cu albastru-verzui, galben cu albastru, verde cu roșu-purpuriu, albastru cu galben, indigo cu verde-gălbui, violet cu galben-verzui. Se poate verifica printr-o experiență la îndemâna tuturor: se așează orizontal în fața observatorului două foi de hârtie de culori complementare sau două cărți cu copertele astfel colorate. Se ține vertical, deasupra lor, o placă de sticlă la mijlocul distanței dintre cele două suprafețe colorate. Suprafețele colorate vor fi văzute simultan: cea mai îndepărtată - direct prin transparența sticlei, cea mai apropiată - indirect prin reflexie pe sticlă. Prin suprapunerea celor două imagini se obține senzația de alb. Din practică se știe că, dacă se desenează pe o hârtie galbenă cu un creion albastru, suprapunerea lor nu dă senzația de alb, ci de verde, deși cele două culori sunt complementare. Precizăm, de aceea, că este vorba de caracterul complementar al celor două raze de lumină colorată și nu a două culori (vopsele) depuse pe un suport oarecare.

Am văzut mai înainte că, în perceperea luminii, ochiul nostru este limitat de două valori pentru lungimi de undă a luminii: 4000 și respectiv 8000 Å; cunoscând compoziția luminii, se poate spune că fiecareia dintre cele șapte culori fundamentale îi corespunde o anumită lungime de undă, cuprinsă ca valoare între cele două limite. La 4200 Å este plasată culoarea violetă, iar la 7500 Å cea roșie; între ele există o trecere continuă a culorilor și a lungimilor de undă. Senzația de culoare este deci rezultatul excitării terminațiilor nervoase de pe retină de către radiațiile luminoase de diferite lungimi de undă cuprinse între 4000 și 8000 Å. Între aceste limite există o infinitate de valori ale lungimii de undă; fiecareia dintre aceste valori îi corespunde o anumită nuanță, dar ochiul nu le percepe individual, ci capătă o senzație globală, repartizată pe cele șapte culori. În optică, aceste culori au fost numite *culori fundamentale*, așa cum în acustică cele șapte note muzicale sunt numite note fundamentale. Ele pot fi combinate în nenumărate moduri, întocmai ca și culorile. Se nasc astfel armoniile sonore și armoniile cromatice.

În natură, omul, cu ajutorul luminii, poate observa toate corpurile, dar constată că fiecareia dintre acestea îi este proprie o culoare sau alta; există corpuri colorate și incolore, transparente și opace. De ce această varietate de proprietăți optice?

Culoarea și transparența unui corp se datoresc posibilității acestuia de a *reflecta* sau de a *absorbi* lumina albă, care cade pe un corp, îl străbat în mod *uniform*, acesta ne apare *transparent* și *incolor* (fig. 4.1 a); dacă, din contră, sunt *total absorbite* în corp, acesta ne apare *opac* (fig 4.1 b).

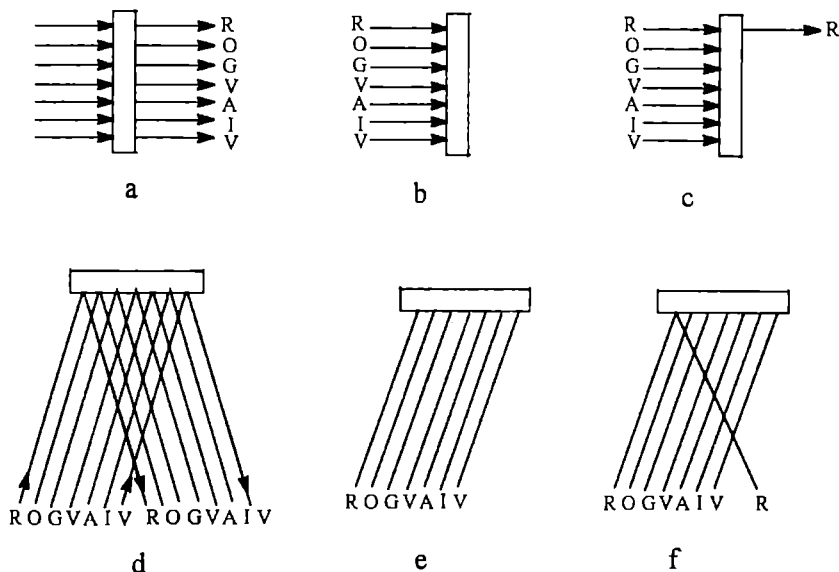


Fig. 4.1: Comportarea corpurilor față de lumină

Față de aceleași culori fundamentale, unele corpuri se pot comporta diferențiat: să fie transparente pentru unele și opace pentru celelalte. În aceste cazuri, culoarea corpurilor respective va fi dată de radiațiile care străbat corpul (fig. 4.1 c, corpul apare transparent și de culoare roșie).

În mod egal, fenomenele de reflexie ale luminii contribuie și ele la apariția culorilor. Dacă un corp pe care cade lumina albă *reflectă total și în mod egal cele șapte culori fundamentale*, el ne apare *opac* și de *culoare neagră* (fig. 4.1 e); Între alb și negru există o gamă întregă de tonuri cenușii; acestea sunt rezultatele unei reflexii parțiale, dar omogene a tuturor radiațiilor din lumina albă. Dacă această reflexie

este mare, corpul apare colorat cenușiu-deschis, în caz contrar - cenușiu-închis. Din această cauză, culorile alb, negru și cenușiu sunt socotite "*culori necolorate*". În sfârșit, un corp oarecare poate reflecta numai anumite culori și absorbi pe celelalte; în acest caz, corpul apare colorat în culoarea pe care o reflectă (fig. 4.1 f, corpul apare opac și de culoare roșie).

Cine, în copilărie, nu a privit în juru-i printr-o foiță colorată de celofan?

Dacă nu am făcut-o atunci, să încercăm să o facem acum. Vom constata pe de o parte transparența foiței, iar pe de alta că tot ce vedem prin ea capătă alte culori decât cele pe care le știam mai înainte. Spre exemplu, să presupunem că foița de celofan prin care ne uităm este roșie; în acest caz, o floare galbenă ne apare portocalie, frunzele verzi ne apar maro-închis sau chiar negru, cerul albastru ne apare violet și așa mai departe. Dacă, în loc să privim printr-o foiță roșie diferite corpuri, le vom ilumina cu ajutorul unei raze de lumină roșie, vom constata exact același fenomen. Spunem că raza de lumină (ca *sursă de lumină*) ca și foița de celofan (ca *filtru de lumină*), având o singură culoare, sunt *monocromatice*; culoarea lor corespunde unei anumite lungimi de undă din spectrul vizibil.

Dacă față de lumina albă - *policromatică* - corpurile din jurul nostru se comportă specific (absorb și reflectă lumina selectiv), înseamnă că și față de lumina monocromatică comportarea corpurilor trebuie să fie aceeași. În cazul luminii monocromatice însă, mai intervine un fenomen, și anume acela al "amestecării culorilor". El constă din modificarea mai mult sau mai puțin profundă a unei culori când peste ea se "așează" o altă culoare. Desenați, spre exemplu, pe o foaie de hârtie albă, un corp oarecare cu un creion galben; desenul ne va apărea, desigur, în această culoare, dar dacă peste ea colorăm din nou desenul cu un creion roșu, acesta nu mai apare nici galben, nici roșu, ci... portocaliu. Rezultatul îl constituie fenomenul de amestecare a culorilor, fenomen ce stă, printre altele, la baza aplicării coloranților.

Se poate spune deci că culoarea nu aparține substanței. Ea nu face decât să descompună lumina prin refracție, să o reflecte și să o absoarbă total sau parțial, omogen sau selectiv. Această comportare

este o proprietate generală a materiei; imensa majoritate a corpurilor prezintă o absorbție selectivă în spectrul vizibil, reținând și reflectând în mod diferențiat cele șapte culori fundamentale (sub formă de radiații din lumina albă). Corpurile care ne apar incolore în limitele domeniului vizibil prezintă, de obicei, absorbția selectivă în ultraviolet, adică acolo unde ochiul omenesc nu mai este sensibil. Prin transformări chimice adecvate, substanța unui asemenea corp poate fi făcută să absoarbă selectiv în regiunea vizibilă a spectrului. Toți coloranții au această proprietate; ea constituie unul din secretele smulse de chimist naturii. Cum?... Vom vedea în cele ce urmează.

4.2. Purtătorii culorii

În legătură cu fenomenul de absorbție selectivă a luminii de către o substanță aorecare, s-au făcut de-a lungul anilor numeroase ipoteze. O teorie încheată și unitară nu s-a putut forma însă decât odată cu aprofundarea cunoștințelor noastre în domeniul structurii materiei.

Așa cum se știe, în natură constatăm existența a nenumărate corpuri. După compoziția lor, ele pot fi *simple* (elemente chimice), dacă sunt alcătuite din acelașifel de atomi, sau *compuse* (combinații chimice), dacă sunt alcătuite din atomi de tipuri diferite. Cum nu sunt cunoscute în prezent decât 103 corpuri simple (elemente) și cum nici acestea nu se găsesc toate în natură, înseamnă că varietatea enormă de corpuri pe care o întâlnim sunt de fapt corpuri compuse.

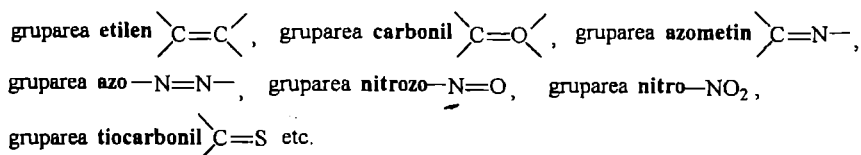
Majoritatea corpurilor colorate (deci care absorb selectiv lumina) sunt alcătuite din molecule, adeseori foarte complicate ca structură; totuși se cunosc și câteva corpuri simple (adică elemente) care ne apar colorate, ca de pildă: sulful, bromul, clorul, cuprul, aurul, iodul etc.

În interiorul unei molecule, atomii care o compun, indiferent de felul și numărul lor, au o anumită așezare, stabilesc între ei anumite legături, care fac ca molecula respectivă să aibă anumite proprietăți și nu altele. La stabilirea legăturilor dintre atomi, electronii de valență,

adică cei din stratul cel mai periferic al atomului respectiv, au un rol important.

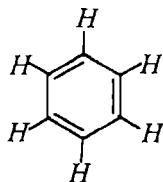
Oamenii de știință, chimiști și fizicieni, au demonstrat că absorbția luminii în regiunea vizibilă și ultravioletă a spectrului se datorește tot... electronilor de valență. Aceștia, din starea în care se află, (*starea fundamentală*) pot trece sub acțiunea luminii într-o altă stare (*starea excitată*). Excitarea electronilor de valență se face prin absorbția radiației luminoase respective. Dacă această excitare se face mai greu (electronii prezintă *stabilitate mare*), atunci substanța respectivă absoarbe selectiv radiații cu lungime de undă mai mică, adică în *domeniul ultraviolet*, iar nouă, în *domeniul vizibil*, ne apare incoloră (de exemplu: apa, alcoolul, benzenul, eterul etc.). Dacă, din contră, excitarea se produce ușor, (electronii de valență prezintă *mobilitate mare*), atunci substanța apare selectiv în spectrul vizibil, adică radiații cu lungime de undă cuprinsă între 4000 și 8000 Å, apărându-ne colorată.

Chimiștii, în strădania lor de a imita culorile florilor, au căutat să afle care sunt acele grupări de atomi în care electronii de valență să aibă mobilitate mare și care să permită moleculelor din care fac parte să absoarbă selectiv lumina în regiunea vizibilă a spectrului. Numeroase cercetări, desfășurate mai bine de jumătate de veac, au dus la concluzia existenței unor grupări de atomi, care introduse în molecule incolorabile le transformă în molecule colorate. Acestea sunt în general următoarele:

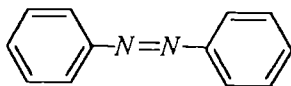


Toate aceste grupări au fost denumite **grupări cromofore** sau aducătoare de culoare. Substanțele conținând în molecula lor astfel de grupări au primit denumirea de "**cromogeni**", adică... purtători de culoare. Toți cromogenii sunt substanțe colorate provenite din substanțe incolorabile în care s-au introdus, prin metode chimice, una sau mai multe grupări cromofore. Cromoforii realizează astfel o deplasare

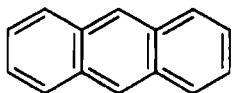
a absorbției luminii din domeniul ultraviolet în domeniu vizibil al spectrului. prin introducerea în benzen a cromoforului "azo" sau în antracen a cromoforului "carbonil", se transformă aceste substanțe incolore în substanțe colorate, în cromogeni.



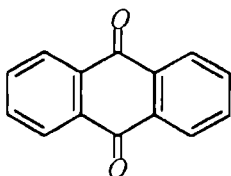
BENZEN
incolor



AZOBENZEN
portocaliu



ANTRACEN
alb



ANTRACHINONĂ
galben

În general, culoarea corpurilor conținând numai grupări cromofore este foarte slabă. Acest fel de substanțe nu pot comunica în mod permanent culoarea lor altor corpuri (nu pot vopsi), pe de o parte, datorită slabei intensități a culorii, pe de altă parte, din cauza lipsei de afinitate față de alte substanțe (spre exemplu față de fibrele textile). Cromogenii sunt corpuri colorate, dar nu și colorante!

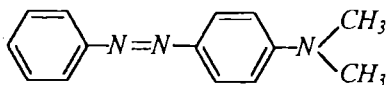
Pentru ca o substanță să poată deveni colorant, adică pentru ca ea să se poată fixa permanent pe diferite materiale conferindu-le culoarea sa, este necesar ca în molecula ei să fie prezente, pe lângă grupările cromofore, și alte feluri de grupări de atomi. Acest al doilea fel de grupări a fost denumit - **auxochrome**. Cele mai obișnuite grupări auxochrome sunt următoarele:

gruparea **amino**— NH_2 , gruparea **hidroxil**— OH , gruparea **metilamino**— $NHCH_3$,

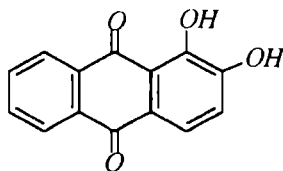
gruparea **dimetilamino**— $N(CH_3)_2$, gruparea **fenilamino**— NHC_6H_5 ,

gruparea **metoxi**— OCH_3 , gruparea **etoxi**— OC_2H_5 etc.

Rolul acestor grupări este de a întări culoarea cromogenului și de a înlesni fixarea sa pe diferite suporturi materiale. Astfel, dacă în molecula azobenzenului se face o mică modificare, introducând o grupare auxocromă, cum ar fi de exemplu gruparea dimetilamino, se obține o nouă substanță colorată în portocaliu intens, și anume *dimetilaminoazobenzenul*, care se poate fixa cu multă ușurință pe diferite materiale. Același lucru se va întâmpla dacă în antrachinonă se introduc două grupări hidroxil: antrachinona va deveni (în limbaj chimic) *1,2-dihidroxiantrachinonă*, care nu este altceva decât cunoscutul colorant "*alizarina*", mult apreciat pentru calitățile sale deosebite.



DIMETILAMINOAZOBENZEN

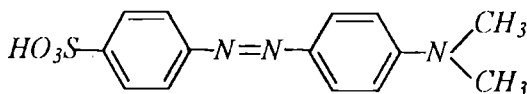


ALIZARINĂ

Dar colorantul obținut de la azobenzen suferă de un mare neajuns: nu este solubil în apă, ci numai în alcool. De aceea, chimiștii introduc în molecula colorantului încă un tip de grupări, și anume grupările **solubilizante**; dintre acestea, cele mai des întâlnite sunt:

gruparea **carboxil** $-COOH$, gruparea **sulfonică** $-SO_3H$.

Acum, dacă în dimetilazobenzenul obținut mai înainte introducem o grupare solubilizantă sulfonică, vom obține un colorant cu bune proprietăți de vopsire și care pe deasupra ne mai poate ajuta și la recunoașterea mediilor acide și bazice. Este cunoscutul indicator "*metiloranj*", denumit în vopsitorie "*heliantină*" sau "*oranj III*" sau "*tropeolin O*". El este foarte solubil în apă și aderă foarte bine pe diferite materiale, ca: hârtie, fibre textile etc.



METILORANJ

Din cele de mai sus rezultă că un colorant trebuie să fie alcătuit din următoarele părți structurale: o moleculă fundamentală incoloră, una sau mai multe grupări cromofore, una sau mai multe grupări auxochrome și, de la caz la caz, una sau mai multe grupări solubilizante*.

4.3. Coloranți naturali

Florilor și păsărilor natura le-a dăruit sclipiri de curcubeu; sute și mii de specii de pești și de fluturi strălucesc în cele mai minunate culori; blana multor animale are culori demne de invidiat. Dar omul? El nu are nici o culoare mai deosebită care să-l împodobească, să-i dea un aspect frumos și atractiv. El nu are decât culoarea ochilor și pigmentul pielii; prea puțin în comparație cu întreaga natură. De aceea, omului i-a devenit proprie tendința de a-și înfrumuseța obiectele din jur, îmbrăcăminte și chiar trupul prin colorare. Dar de unde își va putea omul procura mijloacele necesare pentru satisfacerea acestei tendințe, decât din natură? Abia de aproape un secol, oamenii s-au eliberat total de dependența milenară de natură, în domeniul coloranților. Neavând nici cunoștințe corespunzătoare, nici mijloacele necesare pentru producerea unei game variate de coloranți, omul a trebuit ca până în a doua jumătate a secolului trecut să se mulțumească cu un număr restrâns de culori obținute din produși naturali.

Dintre aceștia numai puțini au prezentat însă interes din punct de vedere al solidității colorației.

Cea mai aleasă culoare din antichitate era "*purpura*". Ea era un privilegiu al regilor și al claselor stăpânitoare, întruchipând semnul puterii. Colorantul se extrăgea din melcul de purpură (*Murex brandaris*), originar de prin regiunile de coastă ale Mediteranei, unde

* Se cunosc totuși clase de coloranți în molecula cărora nu apar grupările solubilizante, prezența acestora nefiind o condiție strict obligatorie.

se găsește totuși destul de greu. Pentru a obține un gram de colorant era nevoie de 10000 de melci. Pentru a vopsi un veșmânt în întregime cu purpură, trebuiau cheltuite aproape 3000000 de lei; astăzi, vopsirea aceleiași veșmânt cu purpură de sinteză (*dibromindigou*) costă mai puțin de 1000 de lei.

La fel de scump, dar și de rezistent, era colorantul "*coșenila*", extras din insecta cu același nume - coșenila - (*Coccus cacti*), care trăiește pe un cactus din Mexic. Colorantul se extrage din insecta femelă; aceasta, lipsită de aripi, stă imobilă pe frunzele plantei-gazdă, fiind hrănită de masculii înzestrați cu aripi. După fecundare, insecta femelă, transformată într-o sferă mică de culoare brună, era recoltată, lăsată să moară prin inaniție, uscată și măcinată. Pentru un kilogram de colorant erau necesare cam 140000 de insecte. Coșenila a fost adusă în Europa pe la 1512, din Mexic, de către spanioli, care au denumit-o Grana cochinilla. Colorantul vopsea lâna și mătasea în nuanțe roșii intense. Înrudit cu coșenila, dar cunoscut cu mult timp înaintea sa în Europa, era colorantul denumit "*cârmâz*". Acesta era extras ca și coșenila, din insecta femelă *Coccus ilicis*, răspândită în sudul Europei și nordul Africii și trăind pe unele specii de stejar pitic. Multă vreme, printre diversele obiecte de tribut pe care Roma antică le cerea unor popoare subjugate a figurat și cârmâzul, pentru valoarea sa ridicată și pentru frumusețea nuanțelor, portocaliu sau roșu intens, pe care le dădea pe lână. Astăzi, bielele insecte sunt lăsate în pace, deoarece chimistul, cercetând structura acestor coloranți, a reușit să-i obțină calea sintezei. "*Carminul*" și "*acidul cârmâzic*" sunt astăzi întrebuințați în mici cantități la fabricarea cernelurilor roșii, a fardurilor, a acuarelelor etc.

Mult mai vastă este însă gama de coloranți vegetali de care s-a folosit în trecut omenirea pentru nevoile sale coloristice.

Unul dintre cei mai vechi coloranți vegetali era "*curcumina*", extras din rădăcina plantei Curcumea; valoarea sa deosebită o

constituie faptul că vopsea direct, fără mordant^{*}, bumbacul, deși colorația galbenă obținută nu era prea rezistentă.

Din sămânța arborelui *Bixa orellana*, originar din India, se extrăgea prin procedee foarte complicate un colorant, denumit "orlean". Acesta vopsea și el, fără mordant, bumbacul în nuanțe portocalii, puțin rezistente la lumină.

Pe la 1190, spaniolul *Kimichi* vorbește despre un lemn colorat provenind din părțile Indiei, denumit "bresil" sau "brasil" de la cuvântul "braza", care înseamnă roșu ca jărăticul. Pe timpul călătoriei lui *Marco Polo* (1271-1295), acest lemn era cunoscut în Jawa cât și în insulele înconjurătoare, unde se întrebuița la vopsit sub numele de santal roșu, nuc indian sau brasil. Curând a fost adus și întrebuițat și în Europa. Extractele de lemn roșu (lemn de Brasilia, lemn de Fernambuc etc.) vopsesc bumbacul și lâna cu ajutorul mordanților în nuanțe variind de la roșu-portocaliu la roșu-închis. Vopsirile sunt neuniforme și puțin rezistente la lumină. Înrudit cu lemnul roșu, trebuie amintit și lemnul albastru (băcan sau lemn de Campeche), pe care spaniolii l-au adus din America în Europa sub denumirea de "Palo campecho". Extractele de lemn albastru vopsesc lâna, bumbacul și mătasea în nuanțe variind de la albastru până la negru, vopsirile fiind puțin rezistente.

Pe la începutul secolului al XIV-lea, un florentin, *Ferro*, în urma unei călătorii în Levant, descoperă că diferiți licheni pot servi ca material de vopsit. Nu mult după aceea un compatriot de-al său, *Cosmio Rocellai*, acaparează tot comerțul cu preparatele din licheni întrebuițate la vopsit. De la numele său, Rocellai, a apărut cuvântul italian *Orcela* sau, în franceză, *Orseille* atribuit colorantului extras din licheni și alge marine. Orceina vopsește cu mordanți lâna, în nuanțe roșii aprinse, dar nu prea rezistente, totuși a fost mult întrebuițată.

* Mordanți - diverse substanțe (săruri minerale, taninuri etc.) prin intermediul cărora unii coloranți se pot fixa bine pe anumite fibre textile.

Două culori le întreceau însă pe toate celelalte: albastrul profund și rece al *indigoului* și roșul arzător, scânteietor al *garanței*. Cunoscuți încă din antichitate, acești doi coloranți se extrăgeau din plantele *Indigofera tinctoria* și *Rubia tinctorum*, care creșteau în stare sălbatică în Asia și Europa.

Abia prin cultivarea rațională a acestor plante, începută prin secolul al XVI-XVII-lea se poate spune că se trece la o producție organizată de coloranți. Deși foarte valoroși, indigoul și garanța din plante au fost înlocuiți (ca și ceilalți coloranți naturali) cu indigoul și garanța din retortele chimiștilor.

4.4. Chimia în slujba frumosului

Cucerirea naturii a pus cu necesitate problema cunoașterii ei. În acest scop, s-au acumulat de-a lungul veacurilor, tot mai multe cunoștințe rezultate, de regulă, din observarea directă a fenomenelor naturii. În măsura în care un număr însemnat de cunoștințe au putut, la un moment dat, să fie sistematizate într-un tot unitar și coerent, în aceeași măsură spunem că au apărut diferitele științe și, legate de ele, disciplinele care le studiază. Așa s-au petrecut lucrurile și cu chimia; ea este o știință veche și în același timp nouă. Chimia s-a născut încetul cu încetul, din nevoile omului, pierzându-și obârșia în preistorie. Dar dacă la unele popoare antice meșteșugurile chimice ajunseseră adevărate arte, nu se poate vorbi încă de o știință chimică. În evul mediu, practicile meșteșugărești ale antichității, de obținere a diferitelor produse (sticlă, coloranți naturali, metale) sunt continuate de alchimiști. Strădaniile unor alchimiști s-au soldat cu rezultate pozitive, descoperindu-se diferite substanțe. Misticismul și obscurantismul și-au exercitat influența nefastă și asupra alchimiei. Alchimia s-a transformat într-o artă ermetică, într-o “știință neagră”, cu caracter predominant mistic. Nebunia tinereții veșnice, a atotputerniciei, a bogățiilor câștigate fără osteneală întunecase mințile. Multă forță creatoare s-a irosit pe acea cale fără de sfârșit care trebuia să ducă la “elixirul vieții”, la “piatra filozofală”, la “fabricarea aurului”.

Abia o dată cu *Paracelsus* (1493-1541), această cale s-a despărțit definitiv în două. Una dintre ele era calea șarlutanilor, măsluitorilor și înșelătorilor. Ea ducea la ridicol sau la temniță. Pe cealaltă cale mergeau gânditorii cu mințile clare și ascuțite, cercetătorii adevărați. Prin muncă perseverentă, pusă în slujba adevărului, ea ducea la rezultat. Din *alchimie* s-a născut **chimia**. Către sfârșitul secolului al XIX-lea, chimia devenea o știință în adevăratul sens al cuvântului. Acum aproape 200 de ani, nimeni nu putea însă bănui ce rol va juca chimia în viața societății viitoare.

Chemată din ce în ce mai mult să găsească cele mai diverse căi de rezolvare anevoilor societății, chimia a trebuit să-și creeze, în primul rând, cele mai bune metode de lucru: una dintre aceste minunate metode este sinteza și mai ales sinteza organică (chimia organică, ca domeniu definitiv conturat, cuprinde sinteza și analiza ca metode de studiu complementare). Un asemenea eveniment s-a percut chiar în perioada în care mulți dintre savanții vremii, în frunte cu *J. J. Berzelius* (1779-1848), afirmau că substanțele organice nu pot fi sintetizate în laborator; ele apar numai în organismul viu, vegetal sau animal, ca o consecință a participării la formarea lor a unei forțe speciale, de altă natură decât cea chimică, a forței vitale. Dar când, în 1828, cel mai bun elev al lui *Berzelius*, chimistul *F. Wöhler* (1800-1882), îi scrie maestrului său despre sinteza ureei, arătând că pentru a o prepara nu are nevoie de "rinichi sau de vreun organ animal", teoria forței vitale trebuie să bată în retragere, lăsând drum liber, pentru totdeauna, **sintezei organice**. Într-un ritm încă necunoscut în istoria științelor, au apărut apoi sinteze dintre cele mai ciudate, care au dus la obținerea unor substanțe pe care niciodată nu le vom găsi în natură. Prin sinteză, chimistul organician este chemat să realizeze "construcții" dintre cele mai complicate și destinate celor mai diferite scopuri.

Realizând medicamente împotriva diferitelor boli, parfumuri și esențe sintetice, mase plastice și cauciuc sintetic, coloranți și fibre sintetice etc., sinteza organică s-a dovedit a fi unul dintre aliații de nădejde ai omului în lupta sa pentru o viață mai bună și mai frumoasă.

Până nu demult, parfumurile noastre se datorau florilor, iar esențele - fructelor. Chimistul însă a cercetat și florile și fructele: le-a macerat, extras, distilat, analizat iar la sfârșit, zâmbind și mirosind a toate parfumurile din lume, ne-a convins că de fapt mirosurile se datoresc unor substanțe organice, uneori foarte simple, ca: eteri, esterii, alcoolii nesaturați etc., pe care le putem fabrica și noi, nu numai natura. Astfel, știm acum că parfumul iasomei este de fapt mirosul propionatului de benzil, că parfumul florilor de portocal și de lăcrămioare se datorește nerolinei (naftil-metil eter); acetatul de linalil este parfumul levănțicăi, iar geraniolul (dimetiloctadienol) este al trandafirului. De asemenea, esența de rom este formiatul de etil, iar esența de ananas este butiratul de etil. Si lista ar putea fi continuată pe încă multe pagini. Semnificativ este faptul că astăzi fabricăm, prin metode chimice, peste 1000 de asemenea produse, destinate "industrii de mirosuri".

Chimistul, stăpân pe mijloacele sale, a intervenit cu mâna sigură și atunci când mătasea și lâna au început să nu mai ajungă, iar bumbacul a devenit monopolul câtorva țări. Fibrele nailon și perlon (poliamidice), lanital (caseinice), relon și capron (policaprolactamice), rolan și orlan (poliacrilonitrilice), tergal și terilenă (poliesterice) și multe altele au rezolvat în modul cel mai neașteptat problema textilelor. Aceste fibre sunt frumoase, rezistente, ieftine și pot fi fabricate în cantități nelimitate.

Pentru a le înfrumuseța și mai mult, s-a realizat o imensă gamă de culori pe gustul și la îndemâna tuturor. Întrecând prin frumusețe, vioiciune și ieftinătate pe cei naturali, coloranții sintetici fac astăzi parte integrantă din civilizația noastră. Aceasta este una dintre marile realizări ale chimiei organice. Această știință nu mai este astăzi așa cum scria *Wöhler* lui *Berzelius*, "asemănătoare unei păduri virgine de la tropice, plină de cele mai minunate lucruri, un desiș uriaș fără ieșire și sfârșit, în care nu poți îndrăzni să intri". Chimia organică a ajuns un parc enorm, cu cărări bine rânduite și întreținute, plin de minunății și accesibil tuturor. Ea a făcut din esența de trandafir și de scorțișoară, de vanilie și de camfor, din indigo și din purpură articole pentru toți, la fel ca sticla și hârtia.

4.5. Natura își trădează greu secretele

Acum o sută și mai bine de ani, chimistul era obligat să pătrundă în tainele necunoscutului mai ales intuitiv; el nu avea nici formule clare, nici teorii fundamentale pentru a-și explica pe deplin fenomenele la care asista. Metodele, aparatura și toată tehnica sa de cercetare erau de-a dreptul rudimentare față de posibilitățile noastre moderne. Dar toate aceste lipsuri, inerente începutului, erau suplinite la cercetătorii de acum un veac printr-o nemărginită dragoste pentru adevăr, pentru cunoașterea științifică a naturii, pentru munca anevoioasă pe care o desfășurau.

Toate marile cuceriri ale chimiei, ca și ale multor altor științe, au începuturi timide și firave; dar așa cum un firicel de apă, care abia clipește printre stâncile unui vârf de munte, devine în vale, departe de izvorul său, un fluviu imens, dătător de viață și belșug, tot astfel acele începuturi modeste și timide au dat, departe de izvorul lor, valori pe care astăzi aproape nu le mai putem calcula.

Așa s-au născut, alături de toate celelalte minunății ale chimiei moderne, și coloranții sintetici.

În 1826, numărul 8 al "Analelor de fizică și chimie" ale lui *Poggendorf*, care apăreau la Berlin, publica o comunicare pe cât de interesantă, pe atât de puțin clară. Autorul său era un fermier și în același timp și un fel de farmacist dintr-un sat de lângă Potsdam, cu numele de *Otto Unverdorben*. Studiile sale de chimie se rezumau la cele aflate într-o Introducere în chimie, scrisă pe la 1822, de F. F. Runge, un profesor de chimie din Breslau...

Animat de o profundă pasiune pentru studiul naturii, *Unverdorben* își instalase la ferma sa un adevărat laborator în care putea cerceta în liniște diverse fenomene.. Dintre toate fenomenele întâlnite îl atrăgea cel mai mult cel al culorii. Cercetând culorile de vopsit stofe, ajunsese la *indigo*. Ce este indigoul? Ce compoziție are? De ce colorează atât de puternic? Erau numai câteva din întrebările ce frământau mintea acestui chimist amator.

De culori și chiar de indigo se interesase chiar și marele Goethe, dar acesta nu experimentase ceva; *Unverdorben* însă voia să cerceteze făcând experiențe. Supuse deci indigoul unei distilări uscate

și nu mică îi fu mirarea când, din substanța albastră-închisă cu reflexe arămii obținute niște cristale* incolore, limpezi ca apa, de forma unor ace. El le caracterizase cât îi permiteau posibilitățile. Își dădea seama că este o substanță nouă; el o numi "cristalin", dar despre compoziție nu putea spune mai mult decât că aceasta conține carbon, hidrogen și azot. Descoperise ceva și nu știa ce. O a doua comunicare a lui *Unverdorben* despre această substanță nu a mai apărut niciodată în vreo revistă de chimie, dar descoperirea sa a atras atenția altor cercetători.

Între timp, două mari ramuri industriale, într-o vertiginoasă dezvoltare, hotărâu drumul chimiei organice în domeniul culorilor: industria textilă cerea cantități enorme de coloranți, iar mașinismul și industria metalurgică - de cocs. Distilarea uscată a cărbunilor de pământ și mai ales a huilei, făcută în scopul obținerii cocsului și a gazului de iluminat., conducea și la un produs cu totul nefolositor, la gudronul de huilă; trebuia făcut ceva! Dar ce anume, era greu de spus. Acestea erau condițiile economice ale epocii în care *F. F. Runge* (1794-1867) cerceta pentru prima dată gudronul de cărbune.

Ferdinand Friedlieb Runge, în cel de-al 38-lea an al vieții, își părăsise catedra de chimie din Breslau; el renunțase la cariera didactică pentru a lucra într-o fabrică de produse chimice, pentru a se dedica cercetării experimentale. Găsise un loc potrivit gândurilor sale la o uzină chimică din Oranienburg, aparținând societății "Comerțul Regal Maritim". Sarcina sa, conform contractului, era ca, prin diverse descoperiri și invenții, să mărească beneficiul societății, căutând în același timp și compensații convenabile pentru pierderile și deșeurile ivite în fabrică. Cel mai amenințător deșeu devenea, încet-încet, *gudronul de huilă*. *Runge* începu, prin mijloacele de care dispunea, cercetarea gudronului. Tratat cu diverși dizolvânți, gudronul nu lăsa să-i scape nici un secret. Atacat cu acizi și baze, mai tari sau mai slabi, rămânea același corp urâcios și rău mirositor.

Runge lucra cu îndârjire, alimentată de împotrivirea gudronului. Mai bine-zis, bâjbâia ca un călător în noapte, dar era ferm

* Cristalele proveneau din tratarea produsului de distilare a indigoului cu soluții diluate de acizi minerali.

convins că trebuie să ajungă undeva. Supuse gudronul de huiilă distilării. În retortă se învolburau aburi și spume, ciocnindu-se și gonindu-se unii pe alții. Obținut un lichid ușor și uleios, în retortă rămânând o masă neagră și tare ca piatra.

Uleiul acesta a devenit un nou câmp de investigații pentru *Runge*. El îl trată, rând pe rând, cu diverși reactivi, notând metodic tot ce observa. Nu ajunsese la nici un rezultat. Încercă o nouă cale - a câta oare? - tratând cu acid sulfuric concentrat; neutraliză cu leșie de potasiu, încălzi, fierse, distilă și obținut un nou lichid albicios și uleios. Când "îscodind" acest nou compus, *Runge* îl trată întâmplător cu hipoclorit de calciu, uimirea îl țintui locului: în eprubetă apăruse o intensă culoare albastră-violacee, cum nu mai văzuse încă. În limba greacă, albastru se spune "kianos"; *Runge* botează descoperirea sa "cianol". Dacă trata cianolul cu acizi, obținea cristale aciculare și limpezi.

Runge își sistematiză cum putu mai bine toate observațiile și le publică în numerele 31 și 32 ale "Analelor lui Poggendorf", cu opt ani după *Unverdorben*, adică în 1834, sub titlul: "Despre unele produse ale distilării gudronului". Multă vreme a așteptat *Runge* un răspuns sau chiar o înrtebare despre comunicările sale. Nimeni nu i-a adresat-o. Abia târziu, în amurgul vieții, înțelese el ce a descoperit în gudronul de cărbune; în 1863, i se înmâna medalia comemorativă a marii "Expoziții Industriale Internaționale" de la Londra. Se împlineau atunci 30 de ani de când descoperise cianolul. Medalia i-o aducea un trimis al lui *A. W. Hofmann*...

Puțin mai târziu, pe la 1840, în "Buletinul Academiei de științe din Petersburg" apărea iarăși o lucrare despre... indigo. Comunicarea, publicată simultan și în "Analele lui Liebig", era semnată de *Julius Fritzsche* (1808-1871). El arăta că prin distilarea indigoului cu o leșie puternică obținea o substanță uleioasă cu proprietăți bazice, o bază de indigo. Analiza substanței arăta că ea conține 78,12% carbon, 7,45% hidrogen, 14,38% azot. Formula substanței era deci $C_{12}H_1N_2$. Portughezii făcuseră vreme îndelungată comerț cu indigo, denumindu-l *anil* (albastru în limba arabă); *Fritzsche* numi această substanță "anilină", nume ce se păstrează și astăzi în chimia organică. Lucrarea

atrase atenția cercetătorilor și un profesor de chimie de la Universitatea din Leipzig stabili o anumită identitate de proprietăți între "cristalinul" lui *Unverdorben* și "anilina" lui *Fritzsche*.

În 1833, un chimist german, *E. Mitscherlich* (1794-1863), cercetând proprietățile *benzenului* (descoperit în 1825 de *Faraday*), arăta că prin tratare cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric concentrat, acesta se transformă într-un produs denumit multă vreme "esență de Mirban" și care nu este altceva decât **nitrobenzenul**. Asupra unei astfel de substanțe și-a început prin 1841 cercetările, cruciale pentru domeniul coloranților, un tânăr de la Universitatea din Kazan. Numele său era *Nikolai Nikolaevici Zinin* (1812-1880).

Într-o lucrare amplă, publicată în "Buletinul Academiei de Științe din Petersburg" din 1842, *N. N. Zinin* arăta că tratând produsul de nitrare al benzenului sau al naftalinei cu soluție de sulfat de amoniu se obțin două substanțe noi, denumite de el "benzidam" și "naftalidam". Cercetând compoziția acestora, el stabilește că benzidamul conține 77,41% carbon, 7,33% hidrogen și 15,25% azot; formula sa este $C_{17}H_{11}N_2$. La foarte puțin timp după apariția lucrării sale, *Zinin* primește o scrisoare de la *J. Fritzsche*, în care acesta îi arată că, studiind comparativ compoziția și proprietățile anilinei și benzidamului, a ajuns la concluzia că amândouă sunt de fapt identice, sunt una și aceeași substanță. Simultan, *J. Fritzsche* publică aceste constatări și în "Jurnalul de chimie practică" din Leipzig. Constatarea sa a rămas fără ecou, căci cine putea crede la timpul acela că între benzen, esență de Mirban și indigo putea fi vreo legătură. Nu! hotărât că nu! Aceste substanțe sunt prea diferite ca origine pentru a putea vorbi de identitatea lor. Si totuși...

Laboratorul profesorului *Liebig*, de la Giessen, devenise în acea epocă una dintre cele mai importante școli de chimie din lume. Autoritatea științifică a profesorului imprima studiului chimiei o anumită sistematică, o anumită metodică. Frumusețea și claritatea cursurilor atrăgeau în acest laborator tineri din toată lumea, chiar dacă unii dintre ei aveau alte înclinații decât chimia. Așa se întâmplase și cu *A. W. Hofmann* (1818-1892). Voise să studieze filozofia, dar, adus într-o zi de un bun prieten în amfiteatrul lui *Liebig*, renunță pentru

totdeauna la cariera de filozof, găsimu-și astfel adevărata sa pasiune. Remarcându-se în mod deosebit, ajunsese asistent și secretarul profesorului. Cu câțiva ani în urmă îi căzuse în mână un număr din "*Analele lui Poggendorf*"; comunicarea lui *F. F. Runge* îl puse pe gânduri. O culoare în gudronul de cărbune? Dar asta e de-a dreptul uluitor, gândea *Hofmann*. După ce își luă doctoratul, obținu permisiunea de a-și hotărî singur temele de cercetare; primul său gând se îndreptă către bazele din gudron.

Hofmann își procură o cantitate de gudron pe care o trată după toate indicațiile lui *Runge*. Metoda era greoaie, având un randament mic. Căutând să o îmbunătățească, *Hofmann* găsi cele mai bune căi. Obținu o cantitate suficientă de cianol; îl supuse analizei: substanța conținea 77% carbon, 8% hidrogen și 15% azot, iar formula era $C_{12}H_{14}N_2$. Rezultatul îl puse pe gânduri; se mai întâlnise cu o asemenea formulă, dar nu-și mai amintea exact unde. Căută în cartoteca cu fișe de laborator, unde erau fișe roșii pentru acizi și albastre pentru baze. O fișă albastră îi reîmprospătă memoria; pe ea scria drept titlu un nume - N. N. Zinin, o substanță - benzidam și o formulă: $C_{12}H_{14}N_2$. Dedesubt era specificată metoda de obținere - tratarea nitrobenzenului cu sulfat de amoniu. În încheiere, fișa specifica faptul că metoda fusese verificată și la Giessen și indica și rezultatul analizelor făcute atunci chiar de *Hofmann*: $C_{12}H_{14}N_2$. Pe un colț al fișei era scris în grabă, un nume: Julius Fritzsche - 1840. O nouă fișă, tot albastră se alătură celei dintâi. Aceasta arăta că prin distilarea indigoului cu leșie se obținea o bază uleioasă denumită "*anilin*". Analiza, făcută de autor substanței, indica aceeași formulă, $C_{12}H_{14}N_2$. Fișa vorbea și despre părerea autorului despre identitatea dintre "*anilin*" și "*benzidam*", dar nu conținea și vreo concluzie despre o eventuală verificare făcută în laboratorul de la Giessen. Dar despre o bază de indigo parcă mai vorbise cineva! În raftul cu reviste, *Hofmann* găsi cu ușurință, în "*Analele lui Poggendorf*", lucrarea lui *Unverdorben*. Singura

concluzie justă ce se putea desprinde din toate aceste fapte disparate era că ... totul trebuia verificat.

Hofmann se apucă cu pasiune de lucru. După ce își procură o bucată de indigo, procedă conform indicațiilor date de *Unverdorben* pentru a obține cristalin. Analiză produsul: găsi aceeași formulă procentuală, aceeași formulă moleculară - $C_{12}H_9N_2$. Verifică și metoda lui *Fritzsche* obținând anilin: la analiză, rezultatul fu același - $C_{12}H_9N_2$.

Cianol, benzidam, anilin, cristalin - una și aceeași substanță? *Hofmann* se lupta cu noi gânduri. Cunoștea substanțe care aveau aceeași formulă, dar care totuși se deosebeau fundamental prin proveniență. Ce legătură putea fi între gudronul de cărbune, indigo și nitrobenzen? Formula identică nu era o dovadă, ci numai un sprijin.

Trebuia totul luat de la capăt. Trebuia totul pus în ordine, sistematizat. Muncă migăloasă și de lungă durată.

Hofmann începu să examineze metodic proprietățile celor patru substanțe pentru a le compara. Pentru a mia oară, *Hofmann* ținea în mână patru eprubete în fața geamului și constata identitatea celor patru substanțe.

De două ori înfloriseră merii în fața geamului său, dar *Hofmann* nu observase. Era în 1845. Acum știa cu certitudine că cele patru substanțe sunt de fapt identice reprezentând una și aceeași substanță: cea pe care o denumise cu numele dat de *Fritzsche* - "anilină" și a cărei formulă o scriem C_6H_7N sau, mai corect, $C_6H_5NH_2$.

Si astăzi, în industria de coloranți, ne bazăm pe lucrările lui *Runge* și ale lui *Zinin*. Gudronul de cărbune este materia primă, iar anilina este cel mai important intermediar.

În 1880, *A. W. Hofmann*, acum fondator al industriei germane de coloranți și președinte al Societății Germane de Chimie, în discursul său pronunțat în fața societății cu prilejul morții lui *N. N. Zinin*, spunea printre altele:

"Dacă *Zinin* n-ar fi făcut altceva decât transformarea nitrobenzenului în anilină, el ar merita totuși ca numele său să rămână

* Formula $C_{12}H_9N_2$, apărea ca dublă, față de cea reală, datorită modului de calcul utilizat în trecut.

înscris cu litere de aur în istoria chimiei, căci nimeni n-a bănuțit că noua sa metodă de obținere a anilinei va pune bazele uneia dintre cele mai importante ramuri ale industriei chimice”.

4.6. Triumful coloranților sintetici

Printre sutele de elevi ai lui *Hofmann*, de la “Royal College of Chemistry” din Londra, se afla și un tânăr cu o chică înspăimântătoare de păr roșu; un obraz puternic pistruiat completa înfățișarea acestui adolescent uscat și deșirat. Era o mirare pentru toată lumea că șeful, altfel deosebit de pretențios, îl prefera multora, încredințându-i adeseori lucrări pe care le aprecia îndeosebi. Colegii îi spuneau “apostolul Ioan”, dar numele său adevărat era *William Henry Perkin*.

Combinând, după sugestia șefului, anilină sulfurică cu bicromat de potasiu, el obținu, ca în multe alte încercări, un precipitat negru pufos; îl filtră și apoi îl dizolvă. Soluția se coloră într-un minunat violet. Perkin nu era un sentimental, ci mai degrabă un utilitarist, astfel că reluă toate experiențele pentru a obține o cantitate mai mare de precipitat. Fără a împărtăși cuiva ideea, se duse acasă; puse o tingire mare cu apă pe foc și în ea dizolvă precipitatul adus cu el. În soluția intens colorată înmuie bucăți de bumbac, de mătase, de olandă, de batist. Prin fierbere, acestea se colorară într-un violet strălucitor. Clăți bucățile colorate mai întâi cu apă, apoi pe rând cu oțet, cu săpun, cu sodă, cu amoniac, cu acid clorhidric; culoarea nu ieșea. Era fixată și rezista la spălat. A doua zi nu se mai duse la laborator, ci la oficiul de brevete. Sub denumirea de “*mauveină*” anunța obținerea unui colorant din anilină. Două zile mai târziu, la 18 martie 1856, tatăl și fiul înființau la Londra “*The mauvein factory Perkin and Co*”.

Așa s-a născut primul colorant sintetic și prima fabrică de coloranți...

Ideea lui *Perkin* a fost însușită de sute de chimiști. Munca lor a creat, într-o succesiune rapidă, o serie de noi coloranți de anilină. În același an se obține, prin încălzirea anilinei cu clorură de etilen,

colorantul denumit "fucsină" (Natansohn, 1856). Doi ani mai târziu, în 1858, Hofmann prepară același colorant din anilină tehnică și tetraclorură de carbon, iar francezul Verguin (1859) găsește în clorura de staniu un mijloc bun de preparare a fucsinei la scară industrială.

Prin tratarea anilinei cu acid azotos se obține "galbenul de anilină" (Mene, 1861) care este preparat apoi la scară industrială (Simpson și Maule, 1863). În 1862, Peter Griess descoperă una din cele mai importante reacții ale anilinei - diazotarea, pe baza căreia se va prepara mai târziu marea clasă a coloranților azoici. Prin transformarea chimică a fucsinei se obține "violetul" lui Hofmann (1863). Oxidarea energetică a anilinei conduce la "negrul de anilină" (Lighfoot, 1863). Aceștia sunt numai câțiva dintre cei mai importanți coloranți descoperiți imediat după Perkin, ca un exemplu de valorificare practică a unei idei îndrăznețe.

La marea "Expoziție industrială internațională" din 1862, de la Londra, unul dintre cele mai mari pavilioane fu rezervat chimiei. Noutatea zilei o constituiau coloranții. În mijlocul pavilionului chimiei, într-o vitrină de cristal se găsea un vas conținând un lichid negru, vâscos și urât mirositor: gudronul de cărbune; alături, într-o vitrină similară, un vas conținând un lichid limpede, ușor gălbui: anilina. Împrejurul acestor două vitrine, vase mai mici prezentau tot felul de pulberi, colorate în zeci de culori. Erau coloranții rezultați din anilină. Pe fundalul pavilionului se îmbinau într-un minunat mozaic de culori sute de eșarfe de lână, mătase, bumbac etc., vopsite cu coloranții de sinteză. Chimia se prezenta în cea mai strălucitoare haină.

În discursul inaugural, A. W. Hofmann, secretarul general al comitetului expoziției, trecu în revistă toate realizările științifice și tehnice ale epocii. Lăasă chimia la urmă și, când ajunsese, cum era și firesc, la coloranți, vorbi în numele oamenilor care și-au cheltuit puterile, fericirea și viața pentru rezolvarea acestei probleme. Aminti pe Fritzsche și pe Runge, pe Zinin și Perkin. Această privire în trecut însemna recunoștință și cinstitoare. Dar viitorul? Chimia coloranților avea o sarcină mare și grea: obținerea garanței și indigoului sintetic.

"Ceea ce am realizat până aici", spunea Hofmann, "este abia un început; avem însă cheia fermecată care să ne deschidă

poarta către acele comori tainice, dintre care cea mai de preț este indigoul sintetic”.

Aceste cuvinte erau spuse de chimist în patria monopolului asupra indigoului natural, asupra “regelui coloranților”. Se deschidea aici o luptă; aceea dintre știință și monopol, dintre progres și setea de câștig. Bătălia indigoului va dura aproape patruzeci de ani, iar a garanței aproape douăzeci, dar progresul va învinge, știința va triumfa.

Garanța era colorantul natural ce se extrăgea din rădăcina unor plante din familia rubiaceelor și în special din rădăcina de roibă. Deși cunoscută încă din antichitate, roiba a fost cultivată abia începând din secolul al XVI-lea, în Olanda, după ce fusese adusă prin secolul al VII-lea din Asia. În Franța, ea începe să fie intens cultivată abia în secolul al XVIII-lea, devenind în curând unul din principalele obiecte de schimb comercial al Franței. Praful obținut prin măcinarea rădăcinii uscate de roibă - denumit “varantia” de unde termenul francez “garance” - servea la vopsitul fibrelor textile. După mordantul folosit se obțineau colorații roșii, violete brune sau chiar negre. Rădăcina de roibă nemăcinată, adusă de prin țările Levantului era denumită Lizari sau Alizari, de unde și denumirea de *alizarină* dată colorantului, mai târziu.

Ideea de a sintetiza alizarina stăruia în mintea multor chimiști, dar pe ce anume cale trebuia mers, nu putea spune nimeni precis. Până atunci, cercetările nu aveau întotdeauna un fir conducător, multe descoperiri fiind întâmplătoare. Nu se cunoștea structura coloranților sintetizați până atunci și, în general, nu se vorbea de structură în chimia organică. Se simțea din ce în ce mai mult nevoia formulelor structurale și a unei teorii despre structura substanțelor organice. Ieșirea chimiei organice din acest impas și lichidarea empirismului de până atunci sunt opera celor două mari figuri ale chimiei organice teoretice a secolului trecut: *A. M. Butlerov* (1828-1886) și *A. Kekulé* (1829-1896). Primul era elevul lui *Zinin*, celălalt al lui *Liebig*. Primul a făurit teoria structurii compușilor organici (1858), celălalt a descoperit structura benzenului (1865) pe baza tetravalenței atomului de carbon.

Carl Graebe (1841-1927) era asistentul lui Kekulé. El cerceta, sub îndrumarea acestuia, natura ciclurilor de benzen. Nu îl pasionau

coloranții, dar ajunsese totuși la indigo. Din el se putea obține anilina; aceasta conținea un ciclu benzenic, deci indigoul conținea o hidrocarbură. Voia să demonstreze acest lucru. Pentru aceasta el trebuia să extragă din indigo atomii de oxigen. Dar cum? De curând se realizase acest lucru pentru unele substanțe, distilându-le cu pulbere de zinc. *Graebe* încercă și această metodă. Nu ajunse la nici un rezultat. Două lucruri erau posibile: fie că indigoul nu conținea oxigen, fie că metoda sau reactivul nu erau bune. Era necesară verificarea metodei pe o substanță martor. Avea la îndemână alizarină, substanță care conținea oxigen. Distilă alizarina cu pulbere de zinc. Obținu, spre mirarea lui, antracen. Dar antracenu este o hidrocarbură. Deci și alizarina conține o hidrocarbură. Dacă acesteia i-ar da înapoi oxigenul, nu ar putea obține înapoi alizarina? Această întrebare și-o puse *Graebe* la începutul anului 1868. De vreo 7-8 ani auzise de mulți chimiști vorbind despre alizarină, dar pe el nu-l interesase; acum alizarina devenise stăpâna tuturor gândurilor sale. Experimentatorul, chinuit de verificarea unei idei, luă locul teoreticianului înclinat spre filozofare. Gândurile și mâinile sale vor distruge un monopol și vor da primul colorant cu adevărat valoros.

Împreună cu colegul său, *Carl Lieberman* (1842-1914), *Graebe* munci aproape un an încontinuu. Până la urmă găsiră calea: porneau de la gudronul de huilă din care obțineau antracen, pe care îl oxidau cu bicromat, obținând antrachinona. Tratată cu brom, aceasta conducea la dibromantrachinonă care, prin topire cu hidroxid de sodiu se transforma în dioxiantrachinonă, adică în alizarină. În iulie 1869, *C. Graebe* și *C. Lieberman* obțineau brevetul englez pentru fabricarea alizarinei pe cale sintetică. A doua zi, același oficiu de brevete era solicitat să primească din nou o cerere de brevet pentru o metodă de preparare a alizarinei sintetice. Metoda era exact aceeași, autorul era însă altul: *William Henry Perkin*; chimiștii germani îi depășiseră cu o zi pe cei englezi!

În 1870, în Franța se produceau circa 750000 kg de garanță pe an, cultura garanței (roibei) acoperind peste 50000 ha din cel mai bun pământ arabil. În 1871 apărură produsul sintetic care la început era destul de scump. Îmbunătățirea metodei (sulfonarea antrachinonei) și nu bromurarea sa) duse, în scurt timp, la distrugerea completă a

acestui monopol francez. La sfârșitul secolului trecut, în Franța nu se mai găsea roibă nici măcar prin grădini; miile de hectare destinate roibei erau acum cultivate cu grâu. Alizarina sintetică era mai bună, mai ieftină, cu nuanță constantă și necondiționată de natură și anotimpuri.

Coloranții de anilină realizați până atunci, deși cu nuanțe vii, nemaîntâlnite, aveau totuși o slabă rezistență la lumină. Alizarina sintetică deschidea, prin valoarea sa tinctorială^{*}, imense posibilități industriei textile. Sinteza își spusese cuvântul cu competență; știința triumfa.

Ultima redută ce trebuia cucerită de sinteză era indigoul natural. În 1862, *Hofmann* anunțase începutul acestei bătălii. Când se va anunța și victoria sintezei, era însă greu de spus.

Indigoul era cunoscut din antichitate în Egipt, India și China. Abia în secolul al XVI-lea a fost adus în Europa, însă cultura plantelor de indigo (*Indigofera tinctoria*, *Indigofera anil*) a continuat să se facă în zonele tropicale și, mai ales, în India. Aici, englezii au găsit mână de lucru ieftină, precum și vaste terenuri ușor de acaparat. Pe la 1780, ei înființară o companie de comercializare a indigoului, "Bengal Indigo Corporation", care în scurtă vreme va controla toată producția de indigo natural. Se născuse astfel încă un monopol.

Arbuștii de indigo se recoltau de două ori sau chiar de trei ori pe an; planta propaspătă se cufunda în niște căzi de lemn cu apă. Aici avea loc macerarea plantei și extragerea colorantului. Operația dura 9-12 ore. Se obținea un lichid galben, care era trecut în alte căzi de lemn, unde era puternic agitat ("bătut") manual cu niște lopeți. Baterea dura 2-3 ore. Apariția unui precipitat fin, de culoare albastră, indica sfârșitul acestei operații. Se filtra, se presa și pasta de indigo se usca 2-3 luni. Din 1000 kg de plantă verde se obțineau circa 2,5 kg de colorant. Randamentul era scăzut, dar rentabilitatea monopolului era asigurată prin salariile de mizerie ce se plăteau hindușilor.

Deținând monopolul, Anglia dicta prețul; Germania lupta pentru sinteza acestui produs. Cauzele acestei lupte erau multiple: în

* Prin valoare tinctorială a unui colorant se înțelege totalitatea proprietăților fizico-chimice care îl fac apt de a fi utilizat în vopsitoria textilă; de aceea, în practică nu sunt utilizați decât coloranții cu valoare tinctorială bună.

primul rând, disputa economică dintre cele două țări. Germania urmărea distrugerea unui monopol și... înființarea altuia. Pentru aceasta își luă ca aliat chimia. Odată cu succesele științifice, monopolurile germane obținură venituri fabuloase.

Din 1845 se știa că din distilarea indigoului se poate obține anilină. Deci acesta trebuia să fie punctul de plecare pentru sinteza sa. *Zinin* dăduse metoda de obținere a anilinei în cantități nelimitate. Dar cum să transformi anilina în indigo, când nu știi nici măcar compoziția acestuia? În 1849 se stabilește formula moleculară a indigoului, $C_{16}H_{10}O_2N_2$. În 1866, *A. von Baeyer* stabilește că, prin oxidare energetică, indigoul conduce la o substanță denumită isatină, cu formula $C_8H_5O_2N$. Prin reducerea acesteia pe o cale ocolită s-a obținut înapoi indigo.

În 1883, *Adolph von Baeyer* (1835-1917) realizează prima sinteză a indigoului. El condensează orto-nitro-benzaldehida cu acetona, în mediu alcalin. Sinteza însă era atât de scumpă, încât nu se putea pune problema unei producții industriale. Chimistul rezolvase problema științifică, nu și pe cea economică. În 1890, *K. Heumann* realizează prima sinteză industrială a indigoului pornind de la anilina lui *Zinin*, pe care o condensează în mediu alcalin cu acidul monocloracetic. Randamentul sintezei era mic, astfel că în 1898, tot *Heumann* realizează o sinteză și mai ieftină și cu randament aproape total, condensând acidulantranilic cu acid monocloracetic. Aceasta era a cincea metodă prin care se putea sintetiza indigoul. Astăzi se cunosc aproape treizeci de metode. Această nouă sinteză pornea de la un produs foarte ieftin, și anume de la naftalină, izolată tot din gudronul de cărbune, trecându-se prin următoarele faze:

NAFTALINA → anhidridă ftalică → acid antranilic → acid fenil-glicin-ortocarboxilic → indoxil → INDIGO.

În același an, indigoul sintetic apăru pe piață. Acest fapt a declanșat o luptă înverșunată, care a ținut aproape 15 ani. Indigoul natural se apăra cu îndârjire prin scăderi masive de prețuri; cel sintetic avea chiar de la apariție un preț inferior chiar și celui mai mic preț posibil al celui natural. În plus, el era mai curat, avea o nuanță constantă și producerea sa nu depindea de climă și de soarta unei recolte. În 1914, "Bengal Indigo Corporation" abia mai comercializa

1100000 kg de indigo natural, în timp ce "I. G. Farbenindustrie" producea 22000000 kg de indigo sintetic.

Chimia distrusese un monopol dar, fără voia ei, crease altul. Triumful științei mări și profiturile monopoliștilor germani.

Noul "rege al coloranților" nu a rămas singur, chimiștii din toată lumea i-au creat, în timp, o escortă impresionantă. Astfel, în 1874, *Raymond Vidal* descoperă coloranții *de sulf*, în 1884 sunt descoperiți, de către *Bottiger*, coloranții *directi*. *J. H. Ziegler* descoperă în 1886 clasa de coloranți denumiți *pirazolonici*, iar după zece ani, în perioada 1894-1897, sunt sintetizați de către *R. E. Schmidt*, *Ilinski* și alții, coloranții *antrachinonici acizi* (înrușiți cu alizarina).

În 1901 se descoperă coloranții de tip *indantren*, în 1912 apar coloranții de tip *naftol AS (azotoli)* care au constituit începutul unei dezvoltări de mare amploare pentru fabricație, vopsitorie și imprimărie textilă.

În perioada dintre cele două războaie mondiale a avut loc completarea paletelor de coloranți sintetici: coloranți *de cadă*, coloranți *azoici*, coloranți *de gheață*, *de dispersie* etc. etc.

În perioada postbelică au apărut iarăși noi clase de coloranți: coloranții *reactivi* și coloranții *cationici*.

Catalogul coloranților de sinteză este astăzi deosebit de vast, oferindu-ne o gamă extrem de variată de tonuri, cu rezistențe tinctoriale din ce în ce mai bune și cu posibilități de aplicare din ce în ce mai comode.

Cercetările asupra coloranților organici au îndeplinit, în afară de cele arătate, și o altă operă mult mai însemnată: ele au contribuit la rezolvarea multor probleme de cel mai înalt interes științific, cum a fost de pildă cea referitoare la relațiile dintre structura chimică și proprietățile substanțelor, printre care în primul rând culoarea.

4.7. Gudronul de cărbune

Materia primă pentru obținerea tuturor coloranților sintetici este cărbunele de pământ. Desprins din straturile zăcământului, cărbunele este adus la lumina zilei din adâncuri de sute de metri. Acum vede din nou soarele; este același soare care în urmă cu milioane de ani făcea să se dezvolte planta. Această nouă întâlnire cu soarele nu mai este însă aducătoare de liniște milenară.

Scos din mină, cărbunele e luat de benzi rulante, cernut prin ciururi și site oscilante, scuturat, trecut prin vârtejuri și cicloane pentru a-l despărți de toate urmele de component steril. Elevatoare puternice, cu cupe neobosite îl poartă mai departe în mașinile de spălare.

Aici, torente de apă îl curăță de săruri, de pământ, de nisip. Pe sitele rulante, cărbunele se desparte din nou de apă, urcând iar în turnul de uscare.

Cărbunele este acum "preparat". S-a liniștit! dar este liniștea dinaintea furtunii. Îngrămădit în siloz, el așteaptă; uneori după câteva ore, alteori după mai multe săptămâni, elevatoarele rapide îl conduc în hala mare a uzinei de cocs. Aici, în retorte pântecoase, sub influența căldurii, el cedează toate bogățiile adunate în milioane de ani. Mai întâi ies gazele (hidrocarburi ușoare și amoniac), apoi vaporii de apă și **gudronul de cărbune**.

Încins peste măsură (1000-1200°C), "stors" de tot ce avea mai bun, cărbunele e aruncat pe platforma cocseriei. Aici este întâmpinat de un șuvoi de apă rece. Cu un zgomot asurzitor, căldura explodează într-un abur șuierător. Lipsit de luciu, poros și tare ca un burete de piatră, *cocsul* este ultima rămășiță a cărbunelui strălucitor și negru. Hidrocarburile ușoare formează gazul de iluminat, apele amoniacale servesc agricultorilor, iar cocsul - metalurgistului.

De gudronul de cărbune se interesează mai ales chimistul organician. Dintre toate sorturile de cărbune de pământ, huila este preferată în mod deosebit.

Gudronul de cărbune, sau mai corect spus *gudronul de huilă*, este la rândul său supus cercetării. În gudron s-au identificat câteva sute de compuși chimici, dintre care s-au separat în stare pură și caracterizat peste 300.

În retorte, mai mici decât cele ale cocseriei, gudronul este încălzit cu grijă până la 360°C. Mai puțin îndărătnic decât cărbunele, gudronul eliberează mai repede bogăția sa.

La această distilare fracționată se culeg, de obicei, patru fracțiuni: 1) *uleiul ușor*, care distilă până la 170°C și constituie 2-3% din gudron; 2) *uleiul mediu* sau fenolic, ce distilă între 170 și 230°C, reprezentând 7-8%; 3) *uleiul greu* sau *naftalenic*, care distilă între 230 și 270°C, intrând în compoziția gudronului în proporție de 8-10%; 4) *uleiul antracenic*, ce distilă între 270 și 360°C și reprezintă 18-25% din gudron. În retortă rămâne *smoala de gudron*, în proporție de 55-65%.

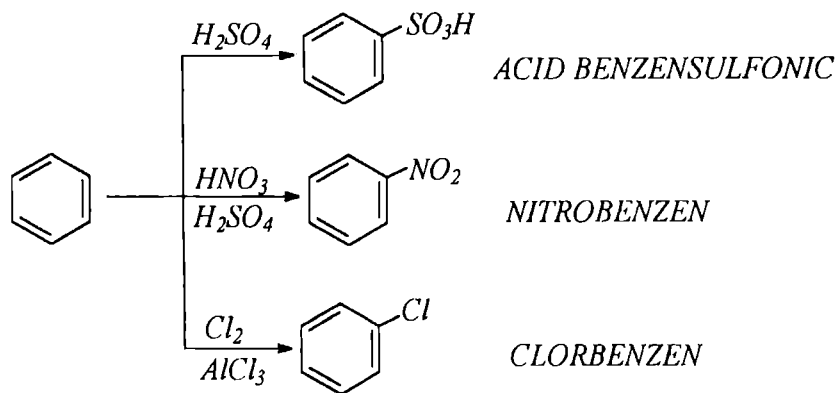
Fiecare fracțiune este supusă la rândul său unor operații, mai mult sau mai puțin complexe, menite să ducă la separarea și purificarea diferitelor substanțe necesare. Fie că este tratată cu acizi sau baze, fie că este redistilată, cristalizată sau centrifugată, supusă extracției sau filtrării, fracțiunea respectivă se desface în zeci și zeci de substanțe chimice organice.

Prođușii finali ai acestei prelucrări sunt, în special, hidrocarburile aromatice, alături de fenoli, baze piridinice și altele.

Dacă industria clasică de coloranți s-a bazat în special pe obținerea de hidrocarburi aromatice, obținute exclusiv din gudronul de cărbune, industria modernă înlocuiește din ce în ce mai mult această materie cu petrolul. Prin prelucrarea petrochimică a țițeiului brut se pot obține însemnate cantități de hidrocarburi aromatice necesare fabricării coloranților.

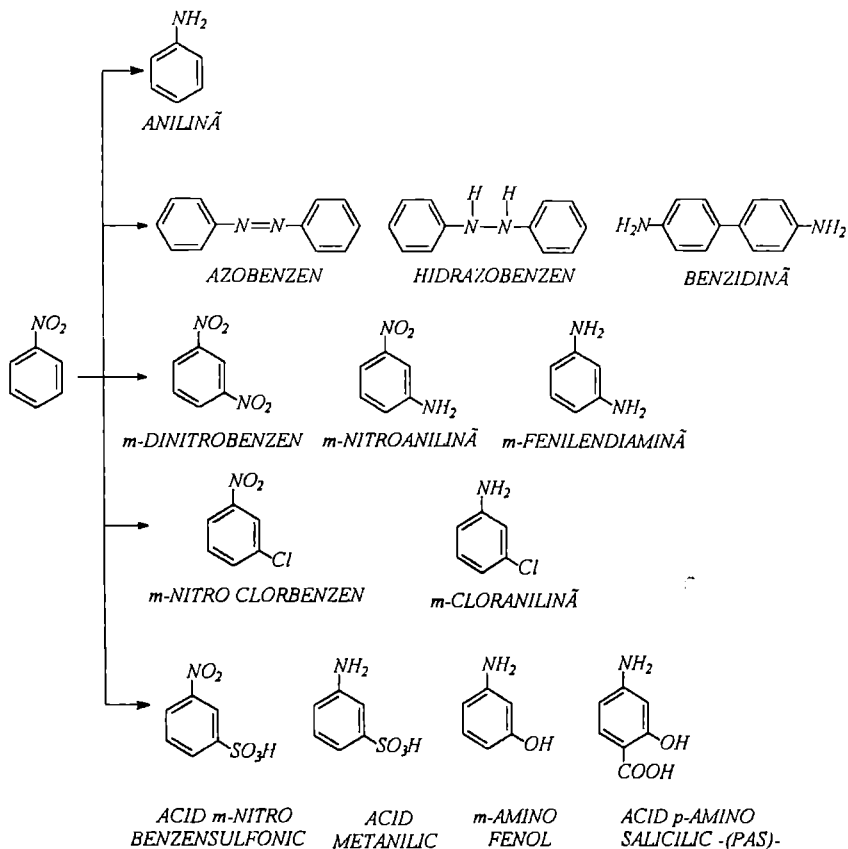
Industria de coloranți întrebuințează, aproape exclusiv, **hidrocarburile** (*benzen, toluen, xileni, naftalină, antracen*) și, într-o oarecare măsură, **fenolul și cresolii**. Ele sunt însă substanțe incolore,

trebuie transformate mai întâi în substanțe colorate și apoi în substanțe colorante. În molecula lor se introduc cromofori și apoi auxocromi. Hidrocarburile sint transformate în produși intermediari. Cum? Cu ajutorul diverșilor reactivi și prin intermediul a tot felul de reacții chimice. Dintre reactivii energici folosiți amintim acidul sulfuric concentrat, acidul azotic concentrat, clorul în stare gazoasă etc. În chimie, aceste transformări sunt denumite sulfonare, nitrare, clorurare, etc. Rolul lor este de a crea porțițe de intrare în molecula hidrocarburilor respective sau, mai corect spus, de a mări reactivitatea lor. În limbaj chimic, reprezentăm cu ușurință asemenea fenomene, scriind:



Substanțele rezultate pot fi acum mult mai ușor transformate în continuare, pentru a se atinge scopul urmărit. Din zecile și sutele de posibilități ce ne stau la dispoziție, redăm mai jos numai una singură: nitrobenzenul și doar câțiva dintre derivații săi mai importanți. Chiar dacă această ilustrare nu va fi pricepută în întregime și cu ușurință, ea are totuși darul să arate frumusețea unor fenomene ale căror taine nu le știu decât cei inițiați.

Fiecare din aceste substanțe deschide la rândul său noi și noi posibilități, numărul compușilor organici fiind infinit de mare.



Pentru industria coloranților se fabrică astăzi peste 2000 de asemenea produse intermediare aromatice, în cantități variind de la câteva mii de kilograme la câteva mii de tone pe an.

4.8. Industria modernă de coloranți

După mai bine de un secol de cercetări, astăzi se cunosc peste 50000 de coloranți diferiți. Ei se deosebesc prin culoare, prin proprietăți și, în special, prin structură. Dintre aceștia abia a zecea parte sunt fabricați industrial. Un număr de aproximativ 5000 de

coloranți, prezentați consumatorului în circa 25000 de mărci comerciale, se dovedește a fi suficient pentru a acoperi cele mai diferite nevoi ale civilizației moderne. În fiecare an, cercetătorii din acest domeniu descoperă 200-300 de coloranți noi; în fabricația industrială nu trec însă decât puțini.

Dar cum se fabrică de fapt un colorant la scară industrială? Acesta este un... secret! Si încă un secret foarte bine păstrat. Nicăieri, în vreun alt domeniu al chimiei, nu s-au înregistrat mai multe patente și brevete de invenție decât în domeniul coloranților și al produșilor intermediari. Explicația trebuie căutată în valoarea economică a acestor produse. Miliardele de metri pătrați de țesături de bumbac, spre exemplu, produse anual în toată lumea, nu pot fi întrebuințate numai în culoarea albă; în proporție de peste 80% ele sunt vopsite cu coloranți de sinteză. Aceștia sunt produși în diferite țări după rețete proprii, sau după indicațiile unor brevete și patente străine cumpărate, sau al căror termen de exploatare pentru proprietar a expirat.

Totuși, cu tot secretul acestor fabricații, să încercăm să pătrundem în... grădina cu flori multicolore și să vedem ce taine ne dezvăluie.

Locul de naștere al oricărui colorant este, desigur, laboratorul chimistului. Orice colorant nou trebuie studiat; proprietățile tinctoriale îi hotărăsc valoarea. Dar nu numai atât! Interesează și prețul său. Dacă a trecut cu bine toate aceste examene, dacă a luat calificative cât mai mari, noul colorant este trimis în fabricație.

În uzină, ustensilele din laborator, mici și fragile, se transformă în coloși de oțel de dimensiuni impresionante. Chimistului din laborator i se alătură inginerul proiectant. El trebuie să știe cât de blânzi, sau cât de agresivi sunt reactivii necesari, care sunt cantitățile de substanță utilizate, ce energie electrică, termică etc. se va consuma. Muncitorul operator, maistrul, inginerul tehnolog vor învăța de la

* În cercetarea coloranților, diversele proprietăți, printre care în mod special rezistența pe fibră, sunt calificate cu TMnote. de la 1 la 8.

proiectant să conducă instalația, iar de la chimist vor afla cum trebuie dirijat tot procesul chimic.

În uzină vom găsi depozite și silozuri, bazine și cisterne, autoclave și filtre, gheață și aburi, conducte și vase de reacție, pompe și agitatoare și multe alte asemenea utilaje. Toate trebuie să fie astfel înălțuite, încât să creeze condițiile optime unirii în forma dorită a diferitelor substanțe și reactivi.

Să deschidem acum ușa uneia din nenumăratele hale și să pătrundem într-o secție oarecare. Vom găsi aici un maestru binevoitor care să ne facă unele destăinuiri, căci fiind vorba de produse de mult cunoscute, secția nu mai are caracter secret.

Călăuza noastră ne dă cu ușurință toate explicațiile.

Iată, pentru a fabrica acest colorant, noi plecăm de la acid sulfanilic pe care îl dizolvăm în hidroxid de sodiu și apoi îl "diazotăm" cu azotit de sodiu și acid sulfuric în vasul pe care îl vedeți... acolo în stânga sus. El este prevăzut cu niște anexe care măsoară exact cantitățile din fiecare substanță. În celălalt vas, din dreapta, dizolvăm betanaftolul în soluție de hidroxid de sodiu. Pe cele două conducte mici, vopsite în roșu și verde, aducem conținutul acestor două vase în bazinul cel mare de dedesubt. "Această operație", ne spune maestrul, "o facem repede și amestecând bine, pentru că aici are loc «cuplarea» celor două substanțe inițiale. Colorantul se obține ca o suspensie, fiind dispersat în tot lichidul. După cum se vede, el are o culoare portocalie. Din bazinul cel mare, cu ajutorul pompei de alături, colorantul este trimis în vasul de filtrare din partea de sus a halei, de unde apoi ajunge la filtre-presă. Pasta obținută este uscată, măcinată, ambalată și trimisă la consum. "Dar sub ce nume?", întrebăm noi. Aici maestrul ne privește zâmbind, dar este un zâmbet de om oarecum nemulțumit.

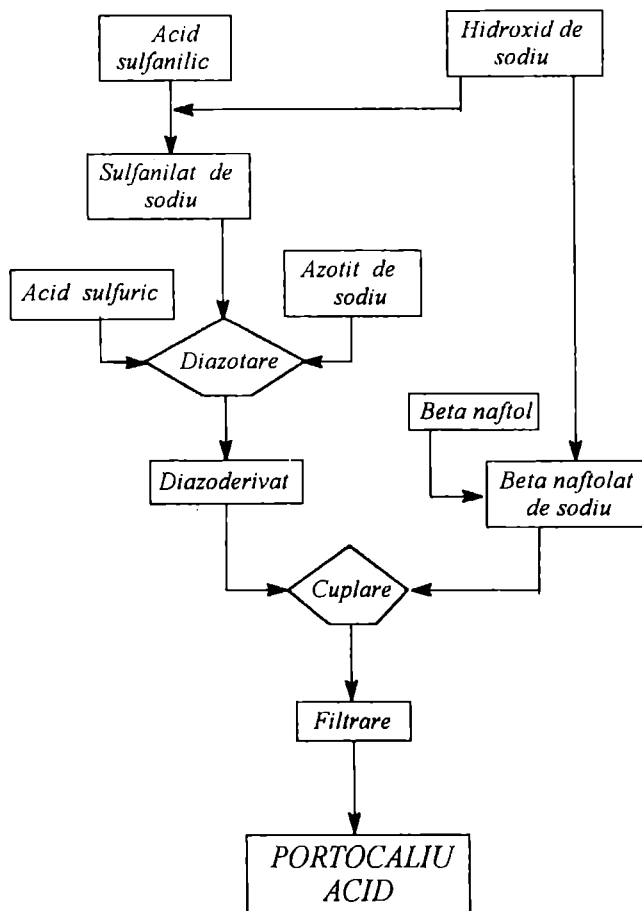
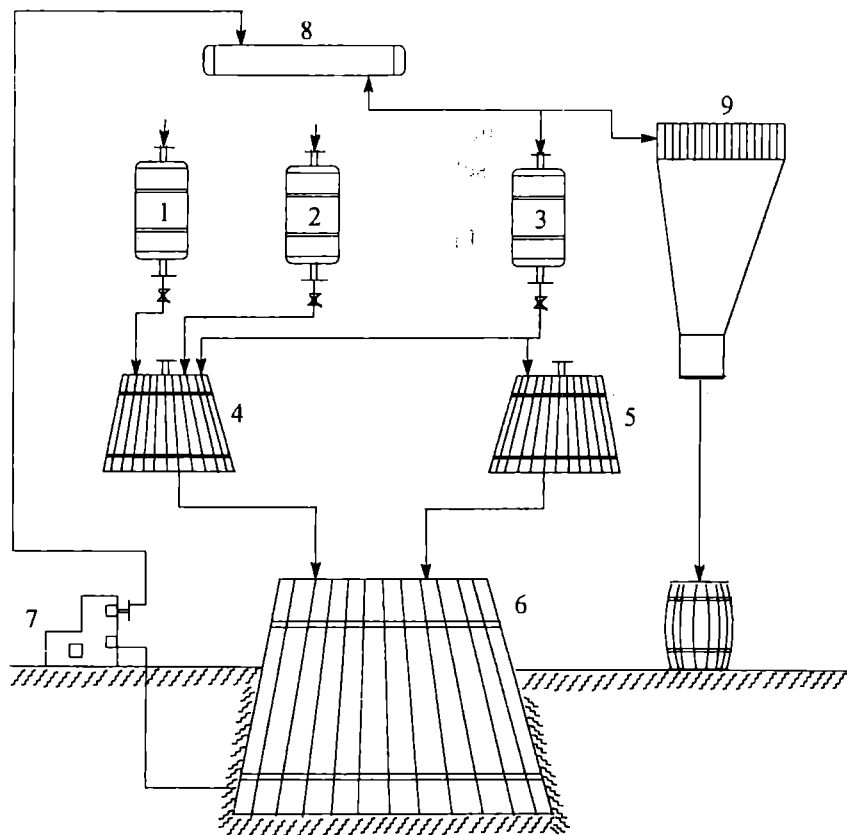


Fig. 4.2: Schema procesului de fabricare a colorantului portocaliu acid

“Vedeți dumneavoastră”, începe el, “noi îi spunem simplu: *portocaliu acid*. Dar el a fost botezat în fel și chip de tot soiul de fabricanți și negustori, din cauza secretului. Dacă veți vedea cutii pe a căror etichete scrie: *Orange II, Goldoranj, Mandarin G Extra, Acid Orange II, Atlas orange, Amacid orange Y, Arancio II, Empire acid*

orange, Wool orange A. conc., Tropeoline^{*} 000 nr. 2, apoi să știți că este tot una, adică tot portocaliul acid pe care-l fabricăm și noi aici”.



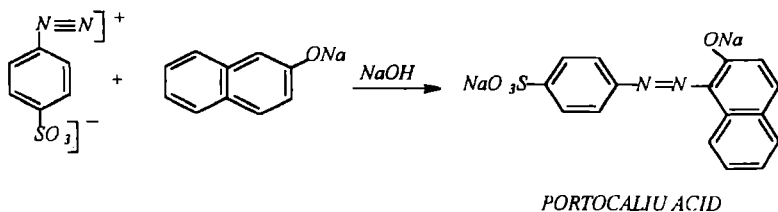
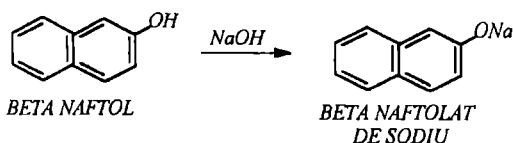
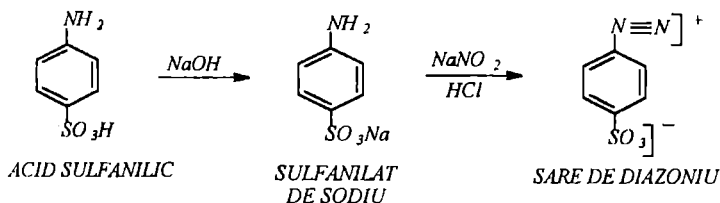
1 - vas pentru nitrit de sodiu; 2 - vas pentru acid sulfuric;
3 - vas pentru hidroxid de sodiu; 4 - cadă pentru
dizolvarea și diazotarea acidului sulfanilic; 5 - cadă pentru
dizolvarea betanaftolului; 6 - cadă pentru cuplare; 7 -
pompa cu plunger; 8 - montejuș orizontal; 9 - filtru presă

Fig. 4.3. Schema utilajelor pentru fabricarea colorantului portocaliu acid.

* Acestea sunt așa-numitele mărci comerciale sub care apar în consum coloranții fabricați industrial.

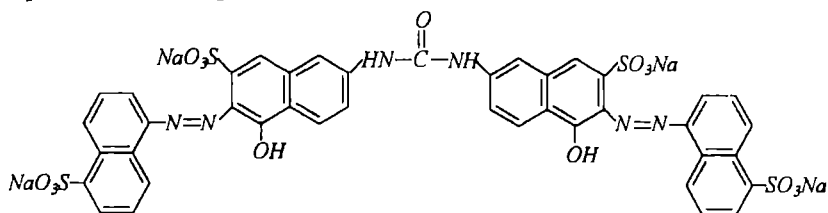
Pentru o mai bună înțelegere a procesului de fabricație, ghidul nostru ne conduce într-o încăpere amenajată în chip de birou. Pe un perete întreg sunt montate o serie de aparate cu cadrane de diverse mărimi, cu unul sau cu mai multe ace indicatoare. Sunt aparate de măsură și control; ele măsoară temperatura și debitul, indică aciditatea și bazicitatea etc. Pe peretele opus se află un tablou în ramă; nu este o vedere sau un portret, ci o schemă. Avem în față schema de principiu a procesului tehnologic și schema instalațiilor pentru fabricarea colorantului portocaliu acid. Pentru cei care nu ne-au însoțit în această vizită, le reproducem aici în Fig. 4.2 și 4.3. Pe același perete se mai aflau și alte asemenea tablouri cu scheme, care de care mai complicate: ne aflam de fapt în secția de coloranți "azoici" și aici sunt fabricați un număr apreciabil de coloranți

Cât cercetam aceste scheme, își făcu apariția în birou un tânăr într-un halat care fusese cândva alb. Chiar și fără prezentări, am înțeles imediat că este chimist în laboratorul uzinei. Rugat să ne dea unele detalii "chimice" ale fabricației, el scoase din buzunar un creion și, pe un colț al registrului de pe masă, începu să scrie repede:

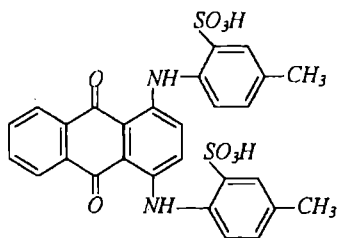


Chimistul s-a dovedit mult mai scump la vorbă, dar fusese deosebit de limpede în ceea ce ne arătase. În plus, el mai adăugă: acesta este un colorant "azoic", fiindcă are cromoforul $-N=N-$, adică gruparea "azo" și i se spune *acid* pentru că are o grupare solubilizantă de acid sulfonic. El a fost preparat pentru prima dată de *P. Griess*, în 1878 și fiind bun și ieftin se fabrică și azi. Acum înțelegem și de ce fabricarea lui nu mai constituia un secret.

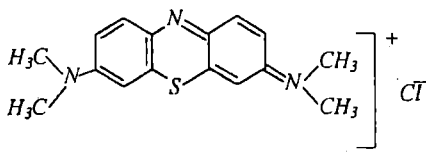
În aceeași hală se fabricau în instalații corespunzătoare și alți coloranți azoici. Plecarăm, și tânărul cu halatul multicolor ne însoți mai departe, continuând să ne prezinte formule; îi era mai comod să scrie decât să vorbească. Câteva din acestea ne-au rămas în minte, impresionându-ne prin frumusețea lor. Iată-le:



ROSU DIRECT 2S



VEDRE CIAN DE ALIZARINĂ



ALBASTRU DE METILEN

Ele sunt minunate exemple de răbdare, meticulozitate și fantezie creatoare. Si țineți seama că există peste 50000 de asemenea structuri chimice, iar numărul lor crește în fiecare an cu câteva sute. Cercetătorii caută mereu noi și noi posibilități de îmbinare a diferitelor produse intermediare, cu scopul de a găsi cele mai ieftine soluții unor

nevoi din ce în ce mai mari și mai variate. Realizările lor minunate ne încântă, dar zilnic se văd necesare noi și noi soluții.

Odată cu creșterea consumului, s-au înmulțit și tipurile de coloranți și a crescut simțitor producția lor. În 1870 se cunoșteau cam o sută de coloranți de sinteză și erau produși în circa cincizeci de tone anual; astăzi se produc, pe plan mondial, peste șase sute de mii de tone de coloranți comerciali. În tabloul ce urmează se poate urmări evoluția producției de coloranți pe o perioadă de aproape un secol:

| | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1870 | 1900 | 1914 | 1936 | 1948 | 1950 | 1955 | 1960 | 1963 | 1975 | 1985 |
| 0,05 | 11 | 132 | 244 | 206 | 277 | 325 | 405 | 427 | 480 | 624 |

(valorile sunt date în mii tone de colorant tip)

Toți coloranții de sinteză cunoscuți astăzi dau la vopsire nuanțe ale celor șapte culori fundamentale (roșu, oranj, galben, verde, albastru, indigó și violet), la care trebuie adăugate amestecurile lor, precum și nuanțele de negru și de gri. Fiecare din culorile respective este "fabricată" astăzi în sute și mii de nuanțe. Culoarea roșie, de exemplu, se poate fabrica în circa 3000 de nuanțe, pentru albastru se fabrică peste 4000 de coloranți diferiți, de la bleul cel mai palid până la bleumarinul cel mai închis. Culoarea neagră, numai pentru nevoile industriei textile, este fabricată în vreo 400 de nuanțe la care variază în principal reflexul.

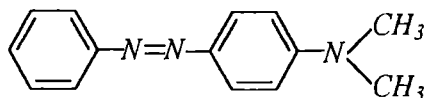
Din această impresionantă varietate de nuanțe și culori, totuși nu toate sunt produse în mod egal; în funcție de nevoi, în producția mondială actuală, repartizarea diverselor culori este, cu o oarecare aproximație, următoarea:

- coloranți pentru negru - 50% din totalul producției; coloranți pentru albastru - 18%, pentru roșu - 12%, pentru galben - 7%, restul de 13% însumând procentele repartizate producției de coloranți pentru portocaliu, verde, violet, gri, maro, kaki etc.

În comerț, coloranții se aduc sub formă de pulberi, paste sau, mai rar, ca soluții. În general nu se dau în consum în stare de puritate, ci cu un adaos de substanțe străine inerte - fără efect de culoare - de exemplu, sulfat de sodiu, clorură de sodiu, dextrină etc. Scopul acestor adaosuri este de a egaliza și tipiza nuanța respectivă, dar și de a îngreuna, adeseori foarte mult, eventualele cercetări în vederea

stabilirii structurii și reproducerii sintezei colorantului respectiv. Din același motiv al păstrării secretului de fabricație, în mod obișnuit, coloranții apar în cele mai variate denumiri comerciale care ignoră, cu bună intenție, structura lor chimică, referindu-se la cu totul alte date - numele inventatorului, modul de întrebuințare, localitatea de fabricație, domeniul de utilizare, comportarea la agenți fizico-chimici etc.

Spre exemplu, unul din zecile de mii de coloranți este comercializat sub denumirea de "galben de unt"; numele său arată culoarea și domeniul de utilizare, dar nu și structura și deci, modul de preparare. Dacă însă ar fi fost denumit strict științific, numele său era *dimetilamino-azobenzen*. Chimistul îi poate scrie imediat formula (cea de mai jos) și de aici deduce modul de preparare: diazotarea anilinei și cuplarea sa cu dimetil-anilină.



Între denumirile științifice și cele comerciale, marele public ca și industriile consumatoare, venind în contact cu cele din urmă, le-a adoptat cu ușurință, mai ales că nu presupun cunoștințe de specialitate. Încercarea de a face o clasificare a coloranților s-a izbit, cum era și firesc, de aceste două puncte de vedere diferite. Au apărut astfel două sisteme de clasificare a coloranților.

Pe chimist îl interesează structura coloranților și, deci, va adopta un asemenea criteriu în clasificarea lor; de aceea, el va ține seama de natura scheletului de bază al substanței de plecare, de natura și numărul grupărilor cromofore și auxochrome, de poziția lor în scheletul inițial etc. Consumatorul, la sugestia producătorului, a clasificat coloranții după modul lor de aplicare sau, mai bine-zis, după proprietățile lor tinctoriale.

Din acest punct de vedere, de altfel cel mai uzual, coloranții s-au împărțit în:

- **Coloranții acizi**, sunt cei care datorită grupărilor solubilizante libere au caracter acid. Toți vopsesc lâna și mătasea în

soluții slab acide, combinându-se cu grupele bazice din aceste fibre. Ca structură chimică, ei aparțin mai multor tipuri: *azoici*, *antrachinonici*, *triarilmetanici*, *azinici* etc. Reprezentativ pentru această categorie de coloranți este cel întâlnit în cadrul acestui capitol sub numele de **“Portocaliu acid”**.

- **Coloranții bazici**, care conțin în molecula lor grupări $-NH_2$ (aminice) libere. Ei se fixează pe fibre proteice (lână, mătase) din baie neutră, reacționând cu grupele acide din aceste fibre. De asemenea, ei pot aparține unor tipuri foarte diferite: *azoici*, *triarilmetanici*, *acridinici*, *tiazinici* etc. Tipul reprezentativ al acestora este colorantul denumit **“Brunul lui Bismarck”**.

- **Coloranții substantivi** au proprietatea de a vopsi direct în baie neutră, atât fibrele proteice (lână, mătase), cât și cele celulozice (bumbac, in). Ei aparțin exclusiv tipului de coloranți *azoici*, făcând parte din clasa celor numiți *benzidinici*. Tipul reprezentativ al acestei categorii este colorantul **“Roșu de Congo”**.

- **Coloranții cu mordant** nu vopsesc fibrele direct. Acestea sunt tratate în prealabil cu un mordant, de obicei o sare de aluminiu, de crom, de fier sau cu tanin; colorantul aplicat ulterior formează cu mordantul un “lac”, insolubil în apă, care aderă pe fibră. Nuanța obținută cu un anumit colorant depinde de natura mordantului folosit. Acești coloranți aparțin, de regulă, tipului *azoic* sau *antrachinonic*. Reprezentativ pentru această categorie este îndeosebi **“Alizarina”**.

- **Coloranții de cadă** sunt cei complet insolubili în apă. Prin reducere, cu diverși agenți chimici, ei se pot transforma în produși solubili. Se obține așa-numita “cadă”, conținând colorantul sub formă de leuco-derivat solubil (culoarea cadei leuco-derivatului este cu totul alta decât a colorantului și de nuanță foarte deschisă, aproape incoloră). Fibrele textile sunt înmuiate în această soluție, iar colorantul este regenerat pe fibră prin oxidare, de obicei la aer. Sunt coloranții cu rezistențele cele mai mari. Ei pot aparține tipurilor: *antrachinonici*, *indigoizi*, *perilenici*, *de sulf* etc. Reprezentativ pentru această categorie de coloranți este **indigoul**.

- **Coloranții de dezvoltare** care, ca și cei de cadă, sunt complet insolubili în apă. Deosebirea constă în faptul că structura lor se realizează (se dezvoltă, se dezvoltă) direct pe fibră, prin îmbinarea convenabilă a anumitor produse intermediare (de obicei prin reacții de diazotare și cuplare direct pe fibră, mai rar prin reacții de oxidare). Ei aparțin tipului *azoic* sau *nigrozinic*, iar ca reprezentant mai de seamă poate fi considerat colorantul denumit **“Roșu para”**, sau grupul de coloranți denumit **“Naftol A. S.”** sau **“Azotoli”**.

- **Coloranții reactivi** reprezintă cea mai nouă categorie de coloranți, fiind introduși în consum prin 1958. Ei sunt, de regulă, coloranți *azoici* sau *antrachinonici*, în molecula cărora s-au introdus așa-numitele grupări reactive. Prin intermediul acestor grupări, coloranții reactivi reacționează chimic cu fibrele textile, în special celulozice, fixându-se foarte puternic de acestea. Ei dau vopsiri deosebit de rezistente și în nuanțe vii și strălucitoare. Ei sunt comercializați sub diverse denumiri ca: **“Procion”**, **“Cibacrom”**, **“Reacton”**, **“Remazol”**, **“Drimaren”** etc.

- **Coloranții de dispersie și pigmenții organici** sunt, de asemenea, substanțe colorante utilizate în special la vopsirea fibrelor textile sintetice și a maselor plastice. Ei sunt insolubili în apă; primii se fixează de fibre prin dizolvarea în substanța fibrei, ceilalți sunt înglobați în masa topită a substanței din care se va obține materialul plastic și pot fi ușor observați la microscop ca particule de pigment. Ei aparțin tipului *azoic*, *antrachinonic*, *ftalocianinic* etc.

Dar cui sunt destinate toate aceste substanțe colorate? La ce întrebunțăm cele peste șase sute de mii de tone de coloranți care se fabrică azi anual în toată lumea?

Principalul consumator de coloranți este industria textilă, care întrebunțează aproape 40% din întreaga producție. Textilele se pot vopsi fie ca fibre, fie ca țesături propriu-zise. Vopsirea se face în mediu apos, procedându-se după natura colorantului utilizat: acid, bazic, direct, de cadă, cu mordant, reactiv etc. Se ține seama și de natura fibrei. Diversele modele se obțin fie prin țesere, utilizând fibre gata colorate în culorile necesare, fie prin imprimare.

Vopsirea fibrelor presupune înmuierea lor în soluții diluate ale coloranților solubili în apă. În baia de vopsire se adaugă, de regulă, în mici cantități și alte substanțe necolorate, dar care ajută procesului (sulfat sau clorură de sodiu, acid acetic sau sulfuric, carbonat sau fosfat de sodiu, săpun etc.). Fibrele sunt tratate în prealabil cu mordanți, atunci când se vopsesc cu asemenea coloranți, sau sunt lăsate după vopsire la aer, pentru oxidarea colorantului, dacă vopsirea s-a făcut cu coloranți de cadă. Fiecare colorant vopsește o anumită fibră după o rețetă bine stabilită de fabricant pentru vopsitor.

La rândul său, imprimarea se poate face direct: pe un fond oarecare se suprapun modele în două sau mai multe culori, dar mai închise decât fondul; sau indirect, așa cum se spune "cu rezerve". În acest caz, înainte de vopsirea integrală, țesătura este impregnată cu anumite substanțe necolorante, după modelul dorit; la vopsire, pe acest model nu se prinde colorantul și astfel el se reliefează față de fond. Se mai poate, de asemenea, proceda la imprimarea prin "ronjare"; țesătura vopsită integral într-o nuanță unică este supusă decolorării parțiale după modelul de imprimare dorit, care apare astfel deosebit de fond.

Industria textilă a adoptat acele rețete de lucru și solicită acei coloranți ale căror rezultate satisfac în cât mai mare măsură gusturile și nevoile consumatorilor.

O industrie înrudită cu cea textilă și care solicită, de asemenea, o gamă variată de nuanțe rezistente este cea a pielăriei și blănurilor.

Industria grafică este iarăși un consumator de seamă al coloranților. Cui nu-i face plăcere să privească într-o carte cu poze colorate? Literatura pentru copii este aproape exclusiv tipărită în culori. Materialele necesare legăturilor sunt și ele colorate.

Printre condițiile pe care trebuie să le îndeplinească anumite mărfuri, mai ales cele de larg consum, este și forma lor de prezentare. De aici, necesitatea unor ambalaje adecvate care să atragă și să facă plăcere. De aici, consumul de coloranți pentru tipărirea în cele mai variate și mai atractive culori a cartanelor, hârtiilor, reclamelor,

cutiilor etc. utilizate de ambalaje. Toate cernelurile de tipar, afară de negru, au la bază coloranți organici de sinteză.

La rândul său, industria cosmetică este interesată și ea în producția de coloranți. Coloranții organici sintetici rezolvă pe deplin și nevoile acestui dificil și capricios domeniu. Rujuri, pudre, creme, parfumuri, creioane dermatografice, vopsele pentru păr, lacuri de unghii etc., toate sunt colorate în cele mai diferite nuanțe și pentru cele mai pretențioase gusturi.

De vreo 40 de ani încoace, un nou domeniu de activitate al omului solicită coloranți în nuanțele și calitățile cele mai bune. Este industria de mase plastice și de fibre sintetice, care se dezvoltă rapid și care a ridicat serioase probleme industriei de coloranți. Dar știința care a produs masele plastice a reușit să producă și mijloacele de înfrumusețare a acestora. Astăzi, coloranți speciali fac ca diversele obiecte din materiale plastice să aibă cele mai frumoase și mai variate culori, pentru ca să placă, să încânte ochiul și să mulțumească omul.

Industria fotografică și cinematografică, mai ales de la punerea la punct a tehnicii în culori, solicită astăzi cantități tot mai mari de coloranți. Cine nu asistă cu mai multă plăcere la proiecția unui film colorat decât a unuia alb-negru? Culoarea redă mult mai fidel natura și mediul înconjurător.

Coloranții nu numai că ne înfrumusețează viața, dar ne și apără. Cum? vă veți întreba. Primul război mondial a distrus aproape 9 milioane de oameni, iar cel de-al doilea mai mult de 36 milioane de vieți omenești; bacteriile au distrus adeseori în puține zile armate și provincii întregi.

Acum un secol, nici nu se știa că există bacterii; coloranții ne-au ajutat însă și în acest domeniu.

În 1882, cu ajutorul albastrului de metilen, medicul german *Robert Koch* descoperea pentru prima dată agentul unei boli, al tuberculozei, agent care-i poartă numele: "**bacilul Koch**". Nurnai când lamela microscopului, purtând o părticică din țesutul bolnav a putut fi colorată corespunzător, la microscop au fost descoperiți cei mai vicleni dușmani ai vieții. Mai târziu, cu ajutorul eosinei, a fost descoperit agentul malariei. Microbiologia modernă nici nu-și poate concepe activitatea în afara utilizării unei game foarte mari de coloranți de sinteză - coloranți pentru microscopie. Mai mult decât atât, unii coloranți sunt chiar medicamente, ca de exemplu unele sulfamide care au structură de coloranți azoici.

Si indicarea domeniilor în care prezența coloranților este necesară ar putea continua.

5. MOMENTE IMPORTANTE ÎN CHIMIOTERAPIE

5.1. Începuturi

După Organizația Mondială a Sănătății (OMS), medicamentul este: “Orice substanță sau produs utilizat sau destinat a fi utilizat în vederea modificării sau studierii unui sistem fiziologic sau a unei stări patologice, în interesul subiectului căruia îi este administrat” sau, după altă definiție, “medicamentele sunt substanțe și preparate farmaceutice destinate a vindeca, a ameliora, preveni și diagnostica suferințele organismului”.

Medicamentul a străbătut un drum lung de la drogul brut la compuşii de sinteză. Durerea și suferințele fizice l-au determinat pe om să caute remedii.

Cunoștințele empirice acumulate au fost transmise generațiilor următoare.

Cele mai vechi documente descoperite privind drogurile provin de la sumerieni. Pe *tăblița de argilă de la Nippur*, datând din anul 2000 î.Ch., care poate fi socotită prima farmacopee, sunt descrise droguri vegetale și minerale, ca și modul lor de preparare.

Papirusul Ebers, din secolul XVI î.Ch., descoperit la Theba, conține 875 prescripții despre boli și remedii. Erau descrise pilule, macerații, decocturi, cataplasme, colire, unguente și supozitoare. De exemplu, ca purgativ era recomandat uleiul de ricin, care se mai folosește și astăzi, iar pentru liniștirea copilului, semințe de mac.

Homer menționează Egiptul ca o țară bogată, care produce din abundență droguri (unele sunt remedii, altele otrăvuri), țara medicilor celor mai învățați din lume. Preluând de la babilonieni o bună parte din cunoștințele lor, egiptenii le dezvoltă, ajungând la concepții avansate ca cea asupra mucegaiurilor, cărora le atribuie proprietăți terapeutice. Vechii indieni foloseau droguri vegetale ca opiul, hașișul, scorțișoara, piperul, ricinul, șofranul, oleul de santal și sesam. *Rauwalfia serpentina* (din care se extrag astăzi 7 alcaloizi cu efect calmant și hipotensiv) a fost folosită (rădăcina) în amestec cu piper drept calmant în tulburări mintale.

Chinezii, cu peste 3000 de ani î.Ch., foloseau droguri vegetale, animale și minerale, unele dintre ele întrebunțându-se și astăzi; de exemplu sulfurul, în combaterea scabiei.

Dintre cele trei centre medicale din Grecia: Rhodos, Guidos și Cos, cel mai important a fost cel din Cos, unde a trăit *Hipocrate* (460-577 î.Ch.), supranumit părintele medicinei. *Hipocrate* a pus bazele medicinei ca știință independentă. În opera sa "*Corpus Hipocraticum*", alcătuită din aproximativ 60 de manuscrise, omul este privit ca o parte din natură, și nu poate fi înțeles separat de ea. După școala hipocratică, bolile care nu prezintă un pericol mare nu trebuie iritate cu medicamente, ci tratate cu regim. Conform concepției hipocratice, care a influențat medicina mai multe veacuri, remediile medicamentoase trebuie să posedă calități contrarii acelorora care predomină în organism: "Contraria contrariis curantur". Etica medicală a lui *Hipocrate* stă la originea jurământului depus de medici și farmaciști, "Jurământul lui Hipocrate".

Mai târziu, școala din Alexandria face distincție între "dietetica", sau prescrierea regimurilor, "chirurgia", care practica intervențiile cu ajutorul fierului și focului și "farmaceutica" sau prepararea medicamentelor.

La romani, *Claudius Galenus* (131-201), medicul lui Marc Aureliu și Septimiu Sever, care avea officină pe Via Sacra, dezvoltă farmaceutica și creează o doctrină întemeiată pe observații și experiență. Denumirea de preparate galenice pentru produse extrase din plante cu ajutorul lichidelor se folosește și astăzi. Din secolul

al III-lea însă, sub influența unor doctrine mistice, cum a fost cultul lui Dionysos, al Gibelei, al lui Isis și al divinităților solare, în Imperiul Roman cuceririle gânditorilor greci și romani sunt abandonate. Pentru cunoaștere nu se mai apelează la inteligență, observație și obiectivitate, ci numai la credința oarbă. După căderea Imperiului Roman, școala laică se păstrează numai în câteva centre, cum este școala din Salerno. O revenire importantă este datorată patriarhului Constantinopolului, *Constantin Nestorius* (380-451) care, exilat ca eretic în Siria de către sinodul din Efes în 431, pune bazele doctrinei numite "nestoriene". Datorită școlii nestoriene, farmacia devine treptat o știință de sine stătătoare.

Cunoștințele de chimie ajung în Europa Medievală prin intermediul Bizanțului și mai târziu al arabilor, care au adăugat prefixul "al" la termenul egiptean Kimia, (vizând aceste operații practicate de preoți inițiați), rezultând *alchimia*. Prin combinarea calităților celor patru elemente fundamentale ale lui Aristotel, *pământul* (uscat și rece), *apa* (rece și umedă), *aerul* (umed și cald) și *focul* (cald și uscat), alchimiștii considerau că pot obține orice substanță. În această perioadă se remarcă *Theophrastus von Hohenheim*, cunoscut sub numele de *Paracelsus* (1494-1555), care spunea că scopul alchimiștilor nu este prepararea aurului și argintului cu ajutorul pietrei filozofale, ci prepararea medicamentelor. După *Paracelsus*, experiența este singura cale a progresului. El dezvoltă iatrochimia, știința utilizării chimiei în medicină, după care starea de boală este provocată de lipsa unor substanțe și pentru înlăturarea ei este necesar ca acestea să fie redată organismului. De asemenea, a introdus în terapeutică numeroase preparate anorganice, ca preparatele mercuriale în tratamentul sifilisului, în locul unor extracte din plante, sau din produse animale. *Paracelsus* folosește noțiunea de *principiu activ*, care a determinat îmbogățirea terapeuticii cu numeroase substanțe. În farmacii se studiau în scop terapeutic mulți compuși organici și anorganici.

Odată cu descoperirile geografice, cu dezvoltarea comerțului, sunt aduse în Europa plante și droguri de mare importanță.

În secolul al XVIII-lea, numărul substanțelor medicamentoase crește fără descoperiri deosebite.

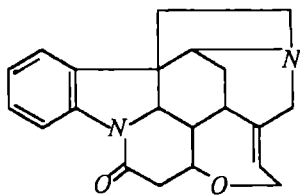
În secolul al XIX-lea, când are loc o dezvoltare fără precedent a științelor și se pun bazele chimiei moderne, au loc numeroase descoperiri și în domeniul compușilor fiziologic activi.

În anul 1816, farmacistul german *Friedrich Wilhelm Adam Sertürner* studiază o substanță extrasă din opium de către *Armand Séguin* (în anul 1800), pe care, după ce îi determină proprietățile chimice, o numește morfina.

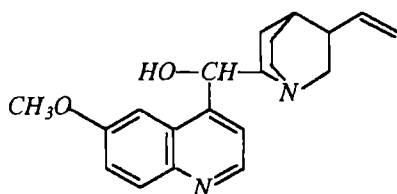
În aceeași perioadă, chimistul german *Friedrich Strommeyr* cercetează unele minereuri de zinc pe care le prelucra în scopuri terapeutice, descoperind cadmiul.

În anul 1918, chimistul francez *Pierre Joseph Pelletier*, împreună cu farmacistul *Joseph Bienaimé Caventou* descoperă alcaloidul stricnina, în semințele unor specii de *Strychnos*. În anul 1820 descoperă și extrag chinina și cinconina din scoarța arborelui de chinină, adusă din Peru în Spania și Italia încă din anul 1632, de către călugărul iezuit portughez *Cobo Barnabé*. Descoperirea chininei a fost considerată timp de peste un secol una dintre cele mai importante în domeniul terapeutic. Chinina a fost folosită cu succes în combaterea malariei și astăzi este reluată, întrucât la medicamentele de sinteză descoperite ulterior, mai eficiente și mai puțin toxice, malariala a devenit rezistentă, dar a rămas sensibilă la chinină.

Mult mai târziu au fost stabilite formulele de structură ale alcaloizilor:



Stricnină

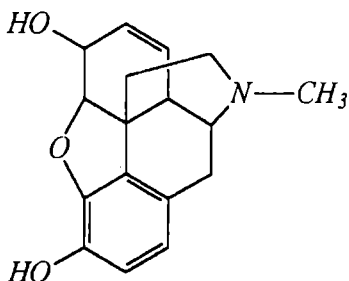


Chinină

Cu puțin mai târziu (1833), *Jean Pierre Pobiquet* descoperă și extrage codeina din opiu, care este latexul uscat obținut din fructele necoapte de "*Papaver somniferum*", cultivat mai ales în Asia Mică, India și China. Până în secolul al XIX-lea s-au folosit numai extractele

brute, care ulterior s-au dovedit a conține circa 25 de alcaloizi, care se împart în: *fenantrenici* (morfină 3-23%, codeină 0,3-3%, tebaină 0,3% etc.) și *izochinolinici* (papaverină 0,8-1,2%, narcotină 2-12%, narceină 0,2% etc.).

Morfina fusese izolată din 1804 de către *Séguin*, care-și publică lucrările 10 ani mai târziu, și studiată de *Sertürner* în 1817. Formulele de structură au fost stabilite mult mai târziu, prin contribuția mai multor cercetători.



Morfină

Morfina este un analgezic care împiedică perceperea cerebrală și produce depresiunea centrilor durerii.

Codeina, care este metileterul fenolic al morfinei, este un bun sedativ al tusei și modificator al secreției bronhice. Prin eterificarea grupei hidroxil fenolice din molecula morfinei scade activitatea analgezică și toxicitatea, dispare euforia și odată cu ea pericolul obișnuinței și al dependenței fizice și psihice.

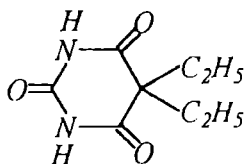
Sinteza primului alcaloid, coniina; izolată din cucută, cu o structură moleculară relativ simplă, *α-propilpiperidina*, a fost realizată mai târziu, în anul, în anul 1886, de către chimistul german *Albert Landenburg*.

În anul 1831, chimistul *Justus von Liebig*, în Germania, medicul și farmacologul Eugène Soubeiran, în Franța, și chimistul Samuel Guthrieg, în SUA, descoperă, independent unul de altul, cloroformul. Pentru obținerea sa s-a utilizat *metoda haloformului*, constând în tratarea etanolului sau a acetaldehidei cu hipoclorit de sodiu sau clorură de bariu. *J. B. Dumas* obține ulterior cloroformul

(1839) prin descompunerea alcalină a acidului tricloracetic, iar *H. V. Regnault* (1840) prin clorurarea metanului.

Curând după descoperirea sa, cloroformul a fost folosit ca medicament în tratamentul astmului, iar din anul 1848, ca anestezie general, fiind primul compus organic folosit ca narcotic. Doza anesteziecă de 30-50 mg/ml în sânge este foarte apropiată de doza letală (70 mg/ml) și de aceea se pot produce accidente în timpul administrării. Pentru efectele sale secundare, ca acțiunea depresivă asupra inimii și asupra centrilor respiratorii, ca și acțiunea iritantă asupra rinichilor s-a trecut la utilizarea sa în amestec cu clorura de etil (75 ml cloroform, 25 ml clorură de etil).

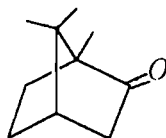
În a doua jumătate a secolului al XIX-lea, în paralel cu stabilirea structurii moleculare a compușilor naturali izolați din plante s-a început și sinteza lor sau sinteza unor compuși organici fiziologic activi din clase noi. Astfel, chimistul german *Adolf von Baeyer* sintetizează în anul 1864, din uree și acid malonic, acidul barbituric, deosebit de important prin derivații săi substituiți la metilenul activ, numiți ureide ciclice, cunoscuți astăzi sub denumirea de *medicamente barbiturice*.



Veronal

Proprietățile farmacologice ale acestor derivați au fost descoperite de către *Emil Fisher* și *Joseph von Mehring*, după ce au sintetizat acidul 5,5-dietilbarbituric, numit barbital sau veronal. De atunci s-au sintetizat peste 25000 de derivați dintre care mulți au intrat în terapeutică. Sunt folosiți ca *hipnotici*, *sedativi* și *anticonvulsivanți*.

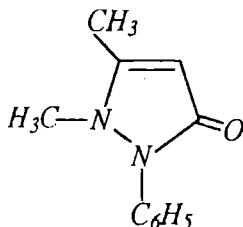
În anul 1869, chimistul francez *Marcelin Pierre Eugène Berthelot* sintetizează camforul, cunoscut ca medicament din antichitate în China și Japonia, prin transformarea clorurii de bornil în camfen, care este apoi oxidat la camfor.



Camfor

Importanța camforului ca medicament a scăzut pe măsură ce s-au sintetizat compuși mult mai activi dar, se folosesc sărurile acidului β -camforsulfonic, obținut prin sulfonarea camforului cu acid sulfuric în prezență de anhidridă acetică.

Chimistul german *Louis Knorr*, urmărind să obțină un derivat chinolinic cu proprietăți antitermice, a condensat acetilacetatul de etil cu fenilhidrazina în anul 1893, dar în locul derivatului chinolinic a obținut 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, căreia îi stabilește ulterior formula de structură. Pirazolona, fără activitate fiziologică, prin tratare în mediu alcalin cu iodură de metil, trece în 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolonă, cu activitate intensă analgezică-antipiretică, care a intrat în terapeutică la sfârșitul secolului trecut cu denumirea de antipirină.

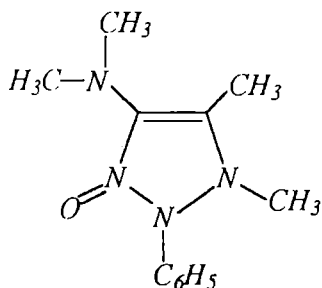


Antipirină

Fenazona, ca și alți compuși, a fost descoperită întâmplător, dar întâmplarea se produce acolo unde se lucrează și, cu cât se lucrează mai mult, cu atât șansa de a descoperi ceva "întâmplător", de fapt neașteptat, este mai mare.

Elevul lui *Knorr*, *Friedrich Stolz*, continuă cercetările în seria pirazolonelelor, obținând 4-aminofenazona prin reducerea nitrozofenazonei, rezultată la rândul ei prin tratarea fenazonei în soluție

acidă cu nitrit de sodiu. După încercarea mai multor metode de dimetilare a aminofenazonei, s-a ajuns la tratarea cu un amestec de formaldehidă și acid formic, metoda *Skita-Rolfes* sau *Clark-Enschwiller*.



Piramidon

Aminofenazona, 1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetil-amino-5-pirazolona, denumită curent piramidon, este mult folosită astăzi ca analgezic, antipiretic și antiinflamator.

5.2. Definirea chimioterapicelor

După obținerea urcei din izocianat de amoniu de către *Wöhler* (1828), o serie de alți compuși organici au fost sintetizați, dintre care unii și-au găsit imediat aplicațiile în medicină ca: eterul etilic (1846), cloroformul (1849), urotropina (1860), antipirina (1883), acidul salicilic (1887), urmate de piramidon, aspirină, novocaină, etc.

Un moment important îl constituie descoperirea salvarsanului, primul medicament antisifilitic, de către *Paul Erlich* în anul 1907.

Erlich introduce termenul de "chimioterapice" pentru a defini compuși folosiți în tratamentul bolilor infecțioase. Astăzi, prin chimioterapice se înțelege totalitatea substanțelor naturale, de sinteză sau de semisinteză, cu toxicitate selectivă față de unele microorganisme sau față de celulele animale malignizate.

De la propunerea lui *Erlich* (1904) de a utiliza roșu de tripan în tratamentul tripanozomiazelor și arsenaminele, salvarsanul și neosalvarsanul în tratamentul sifilisului, rând pe rând se folosesc noi

chimioterapice ca emetina, alcaloidul din *Uragoga ipecacuana* de către *Rogers* (1912) pentru tratamentul amibiazei, bismutul de către profesorul *Levaditi* (1922) pentru tratamentul sifilisului, pamachina, mepacrina, clorochina de către *Ruehe* (1926) și respectiv *Kikuth* (1932,1934) în tratamentul paludismului. Odată cu descoperirea sulfamidelor de către *Domagk* (1932) și a penicinelor de către *Fleming* (1929), *Florey* și *Chain* (1941) se începe o nouă epocă în chimioterapie. Dezvoltarea ei în continuare este așa de mare, încât cuprinde astăzi, în afara extractelor vegetale și animale, toate medicamentele.

5.3. Sulfamide bacteriostatice

În anul 1908, un student chimist din Viena, *Paul Gelmo*, și-a susținut teza de licență în care descria sinteza unui nou compus, *p-aminobenzensulfonamida*, după care nu a mai revenit asupra lui. Cercetătorii chimiști ai firmelor Bayer și Hoechst însă testau pe animalele de experiență acțiunea bactericidă a tuturor substanțelor noi, empiric dar meticulos. Se crede că la Bayer din Leverkusen eminentul chimist *Heinrich Hoerlein* a observat efectele bactericide ale substanței obținute de *Gelmo*. *Hoerlein* a constatat că adăugând grupa "sulfonil" la molecula coloranților acizi, aceștia se fixau mai bine pe fibrele proteice de lână și brevetează în 1909 un colorant cărămiziu înrudit cu sulfamida. În anul 1913, doctorul în chimie de la Bayer, *Eisenberg*, a anunțat că crisoidina cafenie, înrudită cu sulfamida lui *Gelmo*, are acțiune bactericidă.

După o tăcere de 20 de ani, I. G. Farbenindustrie brevetează o substanță roșie-portocalie cu un nume neobișnuit pentru un colorant, streptozon, sintetizată de doi chimiști, *H. Klarer* și *F. Mietzsch* în anii 1930-1932. În anul 1933, un medic, *Foerster*, din Düsseldorf anunță salvarea unui copil, bolnav de septicemie, cu streptozon. . .

Profesorul bacteriolog *Gerhard Domagk*, infectând șoareci cu diferite bacterii, îi trata apoi cu streptozon obținând rezultate încurajatoare. Moartea tatălui său de septicemie, cu puțin înaintea rezultatelor obținute la testările pe șoareci, l-a îndârjit în cercetările sale. Înainte de a fi testat pe om, *Domagk* a fost constrâns să-și trateze

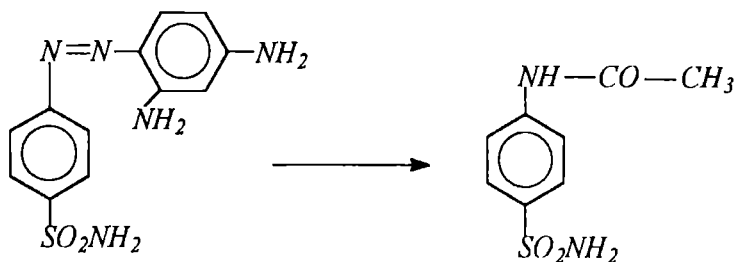
fiica, folosind prontosil, de o septicemie gravă, în urma unei înțepături cu acul la un deget. Rezultatele au fost spectaculoase.

În anul 1935, *G. Domagk* publică un articol în revista "Deutsche Medizinische Wochenschrift" intitulat: "O contribuție la chimioterapia infecțiilor bacteriene", cu care începe era sulfamidoterapiei; în anul 1938 primește premiul Nobel pentru această descoperire epocală.

Doctorul *Constantin Levatidi*, care se afla la Paris, cere chimistului francez *E. Fourneau* să analizeze complexul colorant prontosil pentru a stabili natura grupei antimicrobiene active. Întâi *Fourneau* și apoi doctorii *Nitti* și *D. Bovet* ajung la concluzia că numai o fracție a *Prontosilului Bayer*, de culoare albă, este activă; era sulfamida sintetizată de Gelmo în anul 1908. După un an, *Edwin* și *Phillips* au sintetizat sulfamida albă care, eficientă împotriva streptococilor, avea o activitate redusă împotriva pneumococilor și meningococilor.

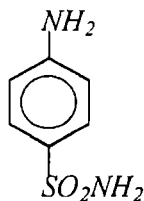
Introducerea sulfamidocrisoidinei, prontosilul roșu, în terapeutică, de către *G. Domagk* și colaboratorii săi *F. Mietzsch* și *J. Kierer* a constituit un succes care a stimulat cercetările următoare în domeniul sulfamidelor.

Domagk a constatat după numeroase cercetări că nu există întotdeauna concordanță între acțiunea unor compuși *in vitro* și *in vivo*. Mulți compuși activi în infecțiile experimentale produse la animalele de laborator nu sunt activi pe culturile de bacterii. De asemenea, mulți compuși activi *in vitro* nu sunt activi în încercările pe animale, sau sunt prea toxici pentru a putea fi folosiți ca medicamente. De exemplu, în cazul sulfamidocrisoidinei,

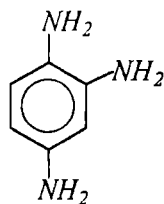


s-a considerat că ea suferă în organism modificări chimice cu formarea unui produs activ. Într-adevăr, *J. Théfoued*, *F. Nitti* și *D. Bouvet* arată

că o parte din prontosilul roșu se elimină în urină, colorând-o în roșu, dar cea mai mare parte se elimină sub formă de *p*-acetilaminobenzenulfonamidă. S-a tras concluzia că molecula sulfamidocrisoidinei este scindată prin hidrogenare enzimatică în *p*-aminobenzenulfonamidă și 1,2,4-triaminobenzen.



p-aminobenzenulfonamidă

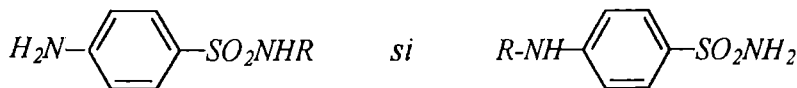


1,2,4-triaminobenzen

Determinând activitatea fiecăreia separat, s-a constatat că 1,2,4-triaminobenzenul este inactiv, în timp ce *p*-aminobenzenulfonamida este puternic activă. Aceasta din urmă, sintetizată inițial de *Gelmo*, a fost introdusă imediat în terapeutică sub denumirea de prontosil alb și este considerată sulfamida de bază de la care derivă întreaga serie de sulfamide.

După introducerea în terapeutică a *p*-aminobenzenulfonamidei, sulfamidei, ca medicament, au urmat cercetări intense pentru sinteza altor sulfamide, ajungându-se la peste 15000 de compuși, dintre care cei mai activi au intrat în terapeutică.

Prin substituția atomilor de hidrogen de la grupele funcționale din molecula sulfamidei rezultă două grupe de derivați:



derivați substituți la grupa amidică și derivați substituți la grupa aminică. Grupele caracteristice sunt denumite respectiv: *p*-NH₂-C₆H₄-SO₂-sulfanilil, *p*-NH₂-C₆H₄-SO₂NH -sulfamido și SO₂NH₂ -sulfamil. Poziția ocupată de grupa sulfamil pe nucleul benzenic se notează cu 1.

Sulfamidele au acțiune bacteriostatică în infecțiile cu unii coci grampozitivi (streptococi, stafilococi) și gramnegativi (gonococi) ca și asupra unor bacili (dizenteric, Pfeiffer, Friedlaender etc.).

Administrarea sulfamidelor trebuie făcută în doze necesare, până la dispariția simptomelor infecției, întreruperea mai devreme a tratamentului putând duce la revenirea afecțiunii cu agenți patogeni rezistenți la sulfamida folosită. Se poate ajunge la germeni rezistenți la doze de 10-60 de ori mai mari decât cele la care germenii erau sensibili în mod normal.

Studiindu-se activitatea unui număr mare de sulfamide, s-au putut desprinde unele concluzii privind relația dintre structura lor moleculară și activitatea bacteriostatică:

1. Înlocuirea nucleului benzenic cu alt nucleu aromatic sau cu un lanț alifatic duce la o scădere importantă a activității.

2. Sunt activi numai compușii cu cei doi substituenți în poziția reciprocă *para*, cei în pozițiile *orto* și *meta* sunt inactivi.

3. Adăugarea altor substituenți, indiferent de poziția pe nucleul benzenic scade activitatea.

4. Înlocuirea grupei amino cu alte grupe duce la compuși total inactivi.

5. Compușii substituiți la azotul aminic sunt activi numai dacă grupele substituie se pot desprinde în organism cu refacerea aminei libere și de aceea pot fi bacteriostatici numai *in vivo*, nu și *in vitro*.

6. Prin substituții la azotul amidic cu nuclee heterociclice, tiazolice, piridinice etc., rezultă compuși foarte activi. O grupă metoxi pe inelele heterociclice (piridazinice, pirazinice sau pirimidinice) determină o întârziere a eliminării din organism și o acțiune prelungită. Substituirile la azotul amidic cu radicali alchil sau fenil reduc activitatea.

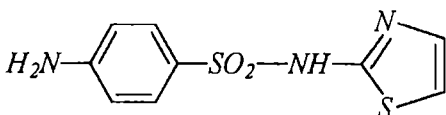
7. Acilarea grupei sulfamil duce la sulfamide cu acțiune specifică.

Dintre procedeele aplicate la sinteza sulfamidelor, cel mai economic aplicat astăzi pleacă de la clorura de acetilsulfamil care, la rândul ei, se obține din acetanilidă și acid clorsulfonic.

Sulfamidele substituie la grupa amidică, cele mai valoroase, se obțin prin condensarea clorurii de acetilsulfamil cu aminotiazol

(sulfatiazolul), cu aminopiridina (sulfodiazina), cu aminopirazina (sulfopirazina), cu 3-metoxi-piridilazina (sulfametoxipiridazina), cu aminopiridina (sulfopiridina), cu aminoxazoli etc.

De exemplu, sulfatiazolul este o sulfamidă heterociclică descoperită în anul 1939 și introdusă în terapeutică în anul 1940.



Sulfatiazol

Are o toxicitate redusă și este foarte activ în infecțiile cu stafilococi, meningococi, bacili dizenterici, actinomicoză, fiind folosit în meningite acute, pneumonii, gonoree, otite, amigdalite, dizenterii bacilare, erizipel etc.

Derivații acilați ai sulfatiazolului, *ftalilsulfatiazolul* (Ftalazolul) și *succinilsulfatiazolul* sunt folosiți în infecții intestinale (dizenterii, colite ulcerative etc.) pentru că, având resorbție lentă, asigură concentrații mari. În organism hidrolizează cu formare de sulfatiazoli.

Spectrul sulfamidelor este teoretic foarte larg, dar sușele rezistente au devenit așa de numeroase încât activitatea unei sulfamide trebuie întotdeauna controlată prin antibiogramă. Sulfamidorezistența a crescut foarte mult, dar este suficientă testarea uneia singure, sulfadiazina, pentru a aprecia activitatea antibacteriană a tuturor celorlalte. Se insistă în special asupra sușelor rezistente la meningococi, gonococi și enterobacterii.

Apariția antibioticelor a indus părerea că sulfamidele sunt depășite, dar o serie de dificultăți în folosirea îndelungată a antibioticelor a determinat o reconsiderare a sulfamidelor; aceasta mai ales că s-au descoperit sulfamide cu toxicitate redusă, dar cu activitate egală cu a antibioticelor sau cu activitate specifică, care le fac utile în tratamentul unor boli ca lepra și trahomul.

5.4. Penicilina, pionier al antibioticelor

Se consideră că cele mai importante succese ale secolului XX sunt: folosirea energiei atomice, ieșirea omului în spațiul extraterestru și descoperirea antibioticelor. Folosite în tratamentul bolilor infecțioase, antibioticele au contribuit la scăderea mortalității infantile și la prelungirea vieții cu circa 10 ani.

Într-un papirus egiptean, în urmă cu 4000 de ani, se menționează că ciupercile, mucegaiurile care cresc la suprafața iazurilor sunt folosite în tratamentul rănilor infectate sau deschise.

Grecii antici și chinezii foloseau țărâna fierbinte și sucul de soia la vindecarea rănilor și combaterea furunculelor.

În anul 1852, *Mosse* propune tratamentul furunculozelor cu drojdie de bere.

Trei ani mai târziu, cu 44 de ani înaintea descoperirii penicilinei de către *Fleming*, *Victor Babeș*, împreună cu savantul francez *André Victor Cornil*, publică studiul "Bacteriile și rolul lor în etiologia, anatomia și histologia patologică a bolilor infecțioase", care este primul tratat complet de bacteriologie. Concomitent publică și o lucrare de terapeutică bacteriologică în care se ajunge la concluzia că unele microorganisme pot produce substanțe chimice ce pot inhiba dezvoltarea altora. *Victor Babeș* spunea: "Atunci când studiul antagonismului mutual va fi destul de înaintat, o boală cauzată de unele bacterii va putea fi tratată cu ajutorul altor bacterii".

Au existat și alți înaintași ca *Chardin* și *Guignard*, care au arătat, în anul 1888, că bacteria *Pseudomonas pyocyanea* produce un pigment solubil care afectază *Bacillus anthracis* fără a cauza hemoliza globulelor roșii din sânge, fapt confirmat și de *Kitasato*. În același an, *Vuilleruin* a propus termenul de antibioză ca un proces opus simbiozei. *Nicoll*, în anul 1907, arată că filtratele culturilor de *Bacillus subtilis* lizează unele bacterii patogene. *Gartia* și *Dath*, ca și *Porter*, semnalează în anul 1927, acțiunea distructivă a actinomicetelor asupra stafilococilor.

Un precursor al antibioticelor a fost și chirurgul englez *Joseph Lister*, despre care *Fleming* a spus "Lister a avut ideea penicilinei, dar a cultivat fie un mucegai nepotrivit, fie o bacterie nepotrivită, fie amândouă".

Faptul crucial s-a petrecut însă în anul 1929, când scoțianul *Alexander Fleming* a constatat că unele din culturile de *Staphylococcus aureus* pe medii de de cultură de geloză-agar, în cutii Petri au fost suprainfectate cu mucegaiul *Penicillium rubrum* care, ulterior, s-a dovedit a fi notatum, familia Perisporiaceae, ordinul Ascomycetes.

Fleming efectuează aceste cercetări, dorind să verifice lucrările lui *Pryce*, pe care vroia să le menționeze într-un capitol al cărții "System of Bacteriology".

Comunicarea despre penicilină, expusă la 13 februarie 1929 la Medical Research Club de către *Fleming*, a fost primită cu zâmbete de bunăvoință, fapt ce l-a făcut să sufere când își amintea de ea, chiar și în 1952, când era declarat o somitate științifică. În lucrarea publicată în "Jurnalul britanic de patologie experimentală" se menționa concis: "Un anumit tip de *Penicillium* produce în cultură o substanță antimicrobiană, penicilina, care, în doze uriașe, nu este nici toxică, nici iritantă pentru animale".

"*Penicillium*" înseamnă în limba latină pensulă și probabil sugerează modul de dezvoltare al ascomicetei.

Fleming simțea lipsa de chimiști în laboratorul său și a apelat la doi colaboratori cu temeinice cunoștințe de chimie, care au contribuit la marea descoperire.

Timp de 11 ani după descoperirea penicilinei s-au făcut încercări de a se izola sau de a se obține preparate mai concentrate, încercări nereușite din cauza sensibilității ei chimice.

În anii 1940-1941, germanul *E. Chain* și australianul *H. W. Florey*, lucrând la Oxford, la "Institutul William Dunn" reușesc, folosind extracția cu solvenți, cloroform și acetat de etil, să purifice penicilina.

În anul 1940, primii șoareci infectați cu streptococi sau alți microbi au fost salvați de la moarte prin injecții. Câteva luni mai târziu, datorită eforturilor cercetătorilor de la Oxford, care au obținut o cantitate de penicilină suficientă, au fost tratați 200 de pacienți, din care 43 au fost complet vindecați.

În timpul războiului, cercetătorilor englezi li se adaugă și cercetători americani care au selecționat cele mai active tulpini de *Penicillium*, au realizat creșterea microorganismelor în profunzime, procedeau net superior celui de creștere în suprafață, folosit până atunci, și au folosit ca materie primă extractul de porumb.

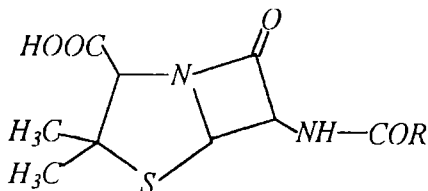
În anii 1942-1943 se produceau cantități suficiente de penicilină pentru tratarea bolnavilor și răniților de război.

În comparație cu iodul și fenolul, antibioticul împiedică sinteza peretelui celular al bacteriei patogene, care nemaiputând comunica cu exteriorul, se autodistruge. El are o acțiune specifică, neproducând nici un neajuns omului sau animalului bolnav.

În anul 1945, eforturile și meritele lui *Fleming*, *Florey* și *Chain* sunt recunoscute și răsplătite cu premiul Nobel pentru medicină.

Industrializarea penicilinei necesită laboratoare special amenajate, în care din fiole liofilizate în care se păstrează ani de zile tulpinile cele mai productive, de obicei de *Penicillium Crysogenum*, se însămânțează mediile nutritive în *baloane Erlenmeyer*. De aici sunt însămânțate inoculatoarele cu medii nutritive ce conțin săruri minerale, extract de porumb, glucoză, lactoză etc., dizolvate în apă. După 4-5 zile de aerisire și agitare, lichidul rezultat care mai conține pe lângă penicilină și alți metaboliți este centrifugat pentru separarea miceliului, acidulat cu H_3PO_4 la pH 2-2,5 și răcit la 0-15°C. Lichidul de cultură este apoi supus extracției în contracurent cu acetatul de amidon, iar din soluția organică se separă penicilina sub formă de săruri alcaline, sau ale unor baze organice. Sărurile sunt puțin solubile în solventul organic și precipită.

Folosind metode fizice perfecționate în analiza și determinarea structurii moleculare a compușilor organici, a fost stabilită structura moleculară a penicilinei, ca având doi heterocicli condensați, unul pentaatomic, triazolidinic și altul tetraatomic, β -lactamic.



Penicilină

Existența unui ciclu β -lactamic, mai rar întâlnit, a fost dovedită și prin proprietățile chimice ale penicilinei, mai ales prin producția de hidroliză și confirmată de sinteza unor peniciline.

Din lichidul de cultură a microorganismelor ce produc penicilina s-au separat și identificat mai multe tipuri de peniciline, care se deosebesc prin natura radicalului R.

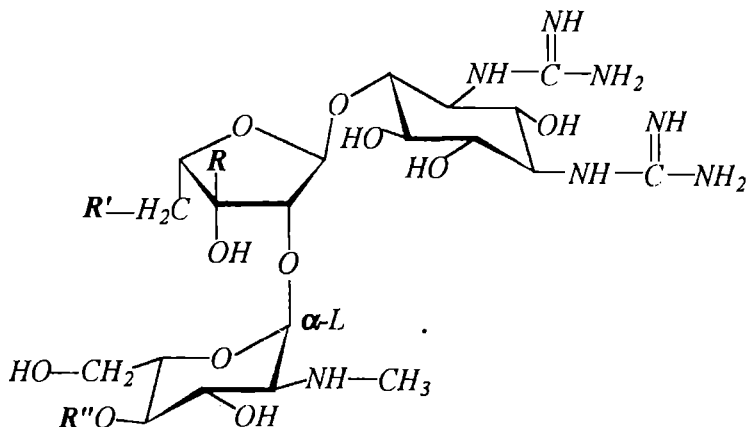
| | |
|----------------------------|---|
| <i>Penicilina F</i> | $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-$ |
| <i>Dihidropenicilina F</i> | $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ |
| <i>Penicilina G</i> | $C_6H_5-CH_2-$ |
| <i>Penicilina X</i> | $HO-C_6H_4-CH_2-$ |
| <i>Penicilina K</i> | $CH_3-(CH_2)_x-CH_2-$ |
| <i>Penicilina V</i> | $C_6H_5-O-CH_2-$ |
| <i>Penicilina O</i> | $CH_2=CH-CH_2-S-CH_2-$ |
| <i>Penicilina S</i> | $CH_3-\underset{\substack{ \\ Cl}}{C}=CH-CH_2-S-CH_2-$ |

În terapeutică se aplică *penicilina G* ca sare de sodiu, de potasiu sau a aminelor și *penicilina V* sub formă de acid liber sau sare de sodiu și potasiu. Cele două peniciline au același spectru de acțiune, dar *penicilina V* este mai activă în infecțiile stafilococice.

Încă din anul 1940, *Abraham* și *Chain* au constatat că unele bacterii produc o enzimă numită penicilază, care distruge penicilina, acționând asupra nucleului β -lactamic.

Efectele miraculoase ale penicinelor au fost umbrite când, în 1948, un mare spital din Oxford a anunțat pentru prima dată că 50% din stafilococi au devenit rezistenți la penicilină. Când însă se credea că penicilinele nu vor mai putea fi folosite, un grup de chimiști, condus de *F. R. Bachelor*, izolează (în 1957) din mediile culturilor de *Penicillium chrysogenum*, acidul 6-aminopenicilamic, care este obținut ulterior cu randamentul de 80-90% prin deacilarea enzimatică a benzilpenicilinei. Prin acilarea acidului 6-aminopenicilamic au fost obținute noi peniciline, numite "*peniciline de semisinteză*". Multe dintre acestea sunt acido-rezistente (la sucul gastric), rezistente la penicilază și au un spectru de acțiune antibacteriană mai larg.

Pe lângă peniciline, chimioterapia s-a îmbogățit, în paralel și cu alte antibiotice. *A. S. Waksman* a izolat în 1943 dintr-un sol de grădină și ulterior din gâtul unui pui de găină, două tulpini de *Streptomyces griseus*. Din mediile de cultură ale ciupercii a izolat o aminoglicozidă activă asupra germeilor gramnegativi, pe care a numit-o Streptomycină.

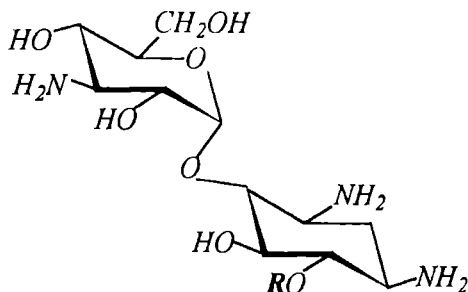


Scheletul de bază al streptomycinelor

În molecula streptomisinei, R este $-CH=O$, $R' = H$ și $R'' = H$. Se cunosc și alte streptomisine, în care R , R' și R'' sunt diferiți.

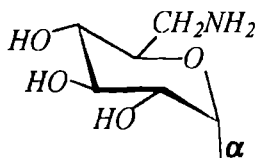
Streptomicina este activă atât *in vitro* cât și *in vivo* asupra bacilului tuberculozei, fiind primul remediu împotriva acestei cumplite boli. De asemenea, a mai fost utilizată cu succes în combaterea ciumei.

Mai târziu, în anul 1957, *H. Umezawa* și colectivul său izolează din culturile de *Streptomyces kanamyceticus*, cu ajutorul schimbătorilor de ioni, Kanamicina, care s-a dovedit a fi un amestec de trei compuși cu structuri moleculare foarte apropiate, notate A.B.C.



Scheletul de bază al kanamicinelor

În *kanamicina A*, care este antibioticul principal, R este:

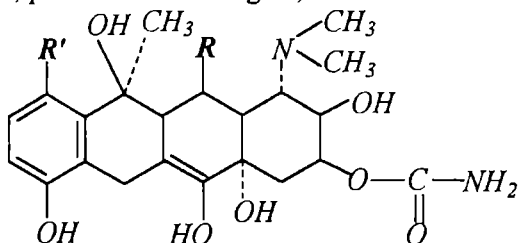


R

Kanamicina se folosește ca sulfat în infecțiile cu germeni grampozitivi și gramnegativi ca și în combaterea *bacilului Koch*.

În 1948, *B. M. Dugar* izolează din culturile de *Streptomyces aureofaciens* aureomicină, iar ulterior, după stabilirea structurii sale moleculare, clortetracilină. După doi ani (1950), *A. C. Finaly* izolează din culturile de *Streptomyces aureofaciens*, oxitetraciclina. Prin reducerea catalitică (pe cărbune paladizat) a clortetracilinei a rezultat *Tetraciclina* (*J. H. Booth* și col., *L. H. Conaver* și col., 1953). Ulterior, tetraciclina a fost izolată și din mediile de cultură ale unor specii de *Streptomyces*.

Structura moleculară a tetraciclinelor a fost stabilită de *R. B. Woodward* (1953) prin identificarea produșilor de hidroliză acidă, hidroliză alcalină, reacții de oxidare și reducere și confirmată ulterior de spectrele de absorbție în UV, IR, spectrele de ^1H RMN și studiul cu raze X. Antibioticele din această grupă au fost numite astfel pentru că în molecula lor există patru nuclee hexaatomice condensate liniar. Acestea conduc, prin reducere energetică, la tetracen.



În clortetracilină, $R = \text{H}$, $R' = \text{Cl}$; în oxitetracilină, $R = \text{OH}$, $R' = \text{H}$, iar în tetracilină R și $R' = \text{H}$.

Odată cunoscută structura moleculară a tetraciclinelor, s-a trecut la obținerea de tetraciclina de semisinteză, prin substituții la atomii de carbon 4, 5, 6 și 7. Unele dintre acestea sunt mai active decât tetraciclina naturală și au acțiune retard.

De exemplu, doxiciclina (Vibramicina), clorhidrat de 6-deoxi-5-hidroxitetracilină, are acțiune prelungită datorită legării de proteinele serice (în proporție de 82-93%), fapt ce permite utilizarea ei într-o singură doză zilnică față de alte tetraciclina, care necesită doze zilnice multiple.

Un studiu statistic asupra reducerii mortalității în diverse afecțiuni, după descoperirea antibioticelor, a arătat o reducere la meningită de la 100% la 7%, la septicemie de la 69,4% la 12,7%, la bronhopneumonie de la 32,4% la 6,3% și la tifos de la 20,4% la 0,6%.

Prin adăugarea de antibiotice, îndeosebi tetracilină, în hrana animalelor (5-20 g/t furaj) se ameliorează starea sănătății animalelor; se accelerează creșterea animalelor destinate tăierii și se stimulează ouatul păsărilor.

Acțiunea biostimulatoare a tetraciclinelor este cu atât mai bună cu cât animalele sunt mai tinere; cura poate începe la 3-4 zile după

naștere. La porcine se poate obține un spor în greutate de 8-16%. Alte antibiotice nu pot fi folosite ca biostimulatori întrucât conduc la rezistența germenilor patogeni.

5.5. Tuberculostatice

Tuberculoza este o maladie infecțioasă provocată de un germen patogen foarte rezistent, *Mycobacterium tuberculosis*, descoperit de R. Koch, în anul 1882 și numit ulterior "bacilul lui Koch".

Cunoscută din timpuri străvechi, era considerată de antici o boală ereditară. Există dovezi că anticii bănuiau caracterul ei contagios, care a fost confirmat de-abia în a doua jumătate a secolului al XIX-lea, când s-a observat incidența crescută la persoanele între 18 și 25 de ani.

Rudimente de chimioterapie antituberculoasă au existat înaintea erei antibioticelor. *Sucruta*, părintele medicinei hinduse, prescria bolnavilor o medicație complexă, care cuprindea și usturoiul (*Allium sativum*), a cărui acțiune antiinflamatorie (datorită sulfocianatului de alil) a fost folosită de toate popoarele până în zilele noastre. Persanii au folosit între primii sulful și arsenicul, care au fost reluate în diferite forme și utilizate până la apariția antibioticelor.

Grecii antici au preluat de la orientali "medicația antituberculoasă", folosind preparate ce conțineau calciu, fier, fosfor, arsen, sulf, mercur etc., sub formă de vin astringent cu tanin și glicofosfați.

Romanii foloseau varză bogată în albuminoide cu sulf, din care s-a preparat siropul lui *Boerhave*, prevăzut în vechile codexuri farmaceutice ca medicament "antiftizic".

Arabii foloseau fumigații de arsen și vestitul "jelengiubin" sau zahăr de trandafiri, folosit până nu demult ca o medicație specifică ftiziei.

În evul mediu nu s-au adus elemente noi în "chimioterapia" tuberculozei, continuându-se medicația empirică. În secolul al XIX-lea, lumea s-a convins de ineficiența formulelor magice ale alchimiei medievale și treptat le-a abandonat.

Descoperirea lui *Koch* (1882) mărește speranța găsirii unei medicații antibacteriene eficiente, dar acesta nu s-a întâmplat. Preparatele antituberculoase active "in vitro" se dovedeau toxice sau inactice "in vivo".

Tuberculoza fiind în trecut o boală gravă și incurabilă, orice încercare a unui nou medicament era primită cu mari speranțe de bolnavi, fapt ce a permis apariția unor medicații fanteziste "secrete" și "miraculoase" lansate cu mare publicitate de șarlatani. Pe aceștia numai apariția antibioticelor i-a făcut să-și piardă creditul și să dispară.

Apariția tuberculostaticelor a fost rezultatul unor îndelungate cercetări. *Erlich* descoperise salvarsanul (1910) după testarea a aproape 600 de compuși aromatici cu arsen. Tot atunci fusese sintetizată prima sulfamidă, care însă a fost aplicată în terapie abia în 1935 de către *Domagk*. Prontosilul roșu al lui *Domagk*, ca și alte sulfamide au fost experimentate în terapia tuberculozei fără rezultat.

În a doua jumătate a secolului trecut, cercetările au fost orientate spre antibioterapie, bazată pe valorificarea terapeutică a antagonismelor microbiene. *Victor Babeș* demonstrase încă din 1885 că *Mycobacterium tuberculosis* poate fi inhibat în cultură de unii germeni saprofiți. *Vandermer*, constatând că bacilul tuberculozei este inhibat in vitro de *Aspergillus fumigatus*, a tratat între 1910 și 1913 peste 200 de bolnavi de tuberculoză prin injecții cu soluții din culturile acestei ciuperci, fără rezultate concludente. În anul 1904, *Tartakowski* a întrevăzut posibilitatea de folosire terapeutică a ciupercii *Penicillium notatum*, iar în 1912, *Greig* și *Smith* studiază pentru prima oară proprietățile actinomicetelor. Aceste cercetări au precedat descoperirea penicilinei de către *Fleming* în anul 1928 și valorificarea ei 12 ani mai târziu de către *Florey* și *Chain*.

Succesele aplicării penicilinei au determinat numeroase cercetări în domeniul antibiozei și antibioterapiei în scopul descoperirii unor ciuperci ale căror extracte să fie active și împotriva germenilor grampozitivi și gramnegativi, mai ales asupra *bacilului Koch*, asupra căruia penicilina nu acționează.

În anul 1943, *Waksman*, microbiolog la o stațiune de cercetări agricole din New Jersey (SUA), după ce studiază peste 500 de extrase de actinomicete, descoperă streptomicina, produsă de *Streptomyces griseus*.

Cu streptomycină sunt tratați primii bolnavi de tuberculoză în anul 1945, cu rezultate spectaculoase. Persoanele grav bolnave de meningită tuberculoasă și de tuberculoză miliară, până atunci sortite morții, puteau fi salvate.

Pe lângă studiul streptomicinei și cercetarea unor produse antibiotice, se cercetau și produși de sinteză cu acțiune tuberculostatică.

În anul 1943, *Domagk* sintetizează tiosemicarbazona, care a reprezentat capul de serie dintr-un număr mare de compuși care s-a încheiat cu *hidrazida acidului izonicotinic* (HIN) sau *izoniazida*.

Hidrazida acidului izonicotinic (HIN) a fost obținută de către *H. Meyer* și *J. Mally* în anul 1912 prin tratarea esterului metilic al acidului izonicotinic cu hidrat de hidrazină.

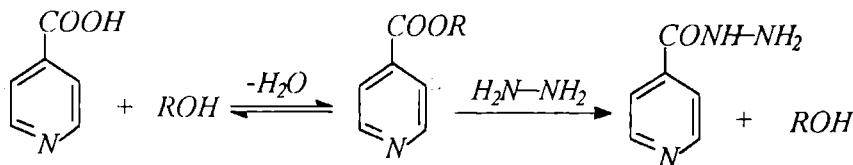
În anul 1945, *Chorine* constată acțiunea bacteriostatică a acidului nicotinic, dar încercările terapeutice nu au fost fructuoase. Cercetările privind combinarea acidului nicotinic cu tiosemicarbazonele au dus la redescoperirea, în anul 1952, a hidrazinei acidului izonicotinic.

Resintetizarea HIN s-a realizat independent și aproape concomitent de către *Domagk* în Germania în 1950, de către *Fox* în SUA, la Nutley, în 1951 și de către *Bernstein* în SUA, la New Jersey, în 1951.

Primele testări in vivo au fost realizate de *Grühnberg* și colaboratorii și de *Levaditi* și colaboratorii, în anii 1951-1952, primele rezultate fiind comunicate de Consiliul Britanic de Cercetări Medicale în anul 1952.

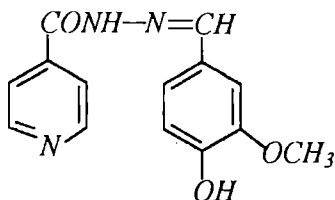
Imediat după ce rezultatele deosebite sunt făcute cunoscute, în anul 1953, hidrazida acidului izonicotinic este realizată și la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice din București, de către *C. D. Nenițescu*, *C. N. Ionescu*, *I. Zugrăvescu Selmicu* și colaboratorii.

Calea cea mai economică de obținere a HIN-ului constă în obținerea esterului acidului izonicotinic și condensarea sa cu hidrat de hidrazină:



La rândul său, acidul izonicotinic se obține prin oxidarea γ -picolinei izolate din gudroanele de la cocsificarea cărbunilor sau din unele țiteiuri.

Aproape în același timp, *Sciukina, Sazanova, Perșin și Makeeva*, la Moscova, obțin un compus cu structură apropiată hidrazinei acidului izonicotinic, o izonicotinhidrazonă, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehid-izonicotinoil hidrazonă, denumit ftivazidă, care a intrat în terapie.



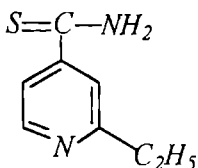
Ftivazidă

Succesele terapeutice realizate cu HIN-ul au determinat mulți cercetători să sintetizeze noi tuberculostatice sau să obțină derivați ai celor cunoscute. În țara noastră sunt cunoscute cercetările realizate de *Nenițescu, Zugrăvescu, Selmicu, Ionescu* și colaboratorii, *Sacăreanu, Daniello, Maier* și colaboratorii, *Teitel, Vanghelovici* și colaboratorii, *Marcu* și colaboratorii, *Onciu* și colaboratorii, *Toma* și colaboratorii și alții.

S-au obținut și studiat produșii de condensare ai izoniazidei cu alchidele aromatice, sau aldehydă crotonică și sărurile izoniazidei cu acizi carboxilici.

Hidrazida acidului izonicotinic a rămas însă cel mai eficient medicament în tratamentul tuberculozei, având avantajul unei toxicități foarte reduse și al posibilității administrării orale. HIN-ul este un etalon pentru aprecierea eficacității celorlalte tuberculostatice. Activitatea acestora pare a fi datorată scindării hidrolitice în organism, cu punerea în libertate a izoniazidei.

Etionamida (D. C. I.)^{*}, α -etilizonicotinioamida, a fost studiată în Franța de *N. Rist* și colaboratorii și în Rusia de *Cermil* și colaboratorii.



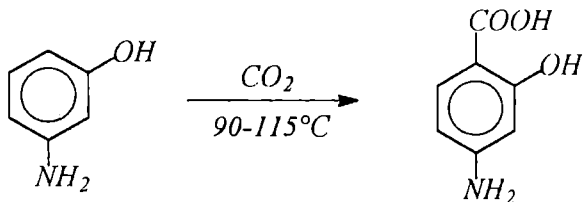
Este bactericid și bacteriostatic pentru bacilul Koch, care a devenit rezistent la HIN.

S-a sintetizat și α -propilizonicotinioamida, denumită protionamidă (D.C.I.), care se utilizează în tratamentul tuberculozei pulmonare.

Acidul p-aminosalicilic P.A.S. (D.C.I.) este cunoscut din anul 1901, dar activitatea sa antituberculoasă a fost pusă în evidență mult mai târziu (1945) de către *F. Bernheim*, care studiind metabolismul bacilului tuberculos în prezența acizilor benzoic și salicilic, a observat un consum sporit de oxigen concomitent cu dezvoltarea bacililor. *I. Lehman*, reluând lucrările lui *Bernheim* (1946), a constatat o inhibiție a creșterii și înmulțirii bacilului tuberculos la bovine, fapt care l-a determinat să studieze și derivați ai acizilor inițiali. Dintre aceștia, acidul p-aminosalicilic este cel mai activ, fiind eficient în tuberculoza pulmonară, renală, gastrointestinală, laringiană și oculară. Prin asocierea cu hidrazida acidului izonicotinic și cu streptomina crește eficiența în combaterea tuberculozei.

Unul din procedeele industriale de sinteză constă în substituția electrofilă a *m*-aminofenolului cu dioxid de carbon, în mediu anhidru, prin reacția Kolbe-Schmitt.

* Denumirea comună internațională.



Acid *p*-aminosalicilic

La rândul său, *m*-aminofenolul se poate obține prin reacția rezorcinei cu amoniacul.

Tuberculoza a constituit un adevărat flagel, ducând la 200 de decese la 100000 de locuitori.

Pentru eradicarea bolii s-au luat măsuri profilactice, constând în igiena muncii, a alimentației, a locuinței și educația sanitară. Se folosește și chimioprofilaxia, prin administrare de HIN la copiii și tinerii cu reacție negativă la tuberculină.

5.6. Vitaminele

De la *Justus von Liebig*, chimiștii considerau că pentru menținerea vieții sunt necesare grăsimi, zaharuri, albumine, apă și săruri minerale.

Nikolai Ivanovici Lunin, care pregătea teza de doctorat la *Gustav Bunge*, ce se ocupa de rolul sărurilor minerale în nutriție, folosind șoareci de experiență ajunge la concluzia că hrana alcătuită exclusiv din grăsimi, zaharuri, proteine, apă și săruri minerale nu este suficientă pentru întreținerea vieții, că alimentele conțin și alte substanțe indispensabile vieții.

În 1888 apare cartea lui *Bunge*, care cuprinde și concluziile tezei de doctorat a lui *Lunin*. În carte se menționează pentru prima oară existența unor "factori suplimentari" în alimentație.

Concluziile lui *Lunin* au fost verificate și de alți cercetători. În 1909, *J. Stepp* arată că șoarecii hrăniți numai cu lapte uscat și cu pâine, din care s-au extras grăsimile cu eter sau alcool, mureau.

Între anii 1906 și 1916, *Hopkins* efectuează experiențe pe șoareci împărțiți în două loturi. Primul lot este hrănit cu amidon, cazeină, zahăr, untură și substanțe minerale, din care șoarecii mor.

Al doilea lot primește în plus, pentru fiecare șoarece, 3 ml de lapte nefiert și se dezvoltă normal. Dacă în a 18-a zi de experiență, șoarecilor din acest lot li se scoate laptele nefiert, mor și ei. *Hopkins* demonstrează că în laptele nefiert se găsesc "factorii accesorii ai alimentației" (accessory food factors).

Cercetări s-au efectuat și în Extremul Orient asupra bolii beri-beri de către *Eijkman* (1896-1897), doctor al închisorii din Java și apoi de către *Griyenes* (1901-1909) care au dus la descoperirea factorului anti beri-beri, care s-a dovedit a fi *vitamina B₁*. *Eijkman*, medic olandez, laureat al Premiului Nobel în 1929, constatare că găinile care consumau orez decortecat se împleticeau în mers și își pierdeau pofta de mâncare, suferind de o boală asemănătoare cu beri-beri la om.

Ulterior, cercetătorul polonez *Cazimir Funk* folosește pentru "factorii accesorii" termenul de vitamine (aminele vieții), după izolarea din tărâțele de orez a substanței capabile să vindece paralizia produsă la porumbei prin consumul de orez decortecat. Substanța era de fapt *vitamina B₁*.

În anii 1912-1913, cercetători ca *McCullum*, *Davis*, *Osborne*, *Mendel* și *Kennedy*, alimentând șobolanii tineri cu dextrină, lactoză, cazeină, săruri minerale și agar-agar, constată că aceștia, după 10-15 zile încetează să crească, apoi încep să scadă în greutate; în a 20-a zi, fac leziuni la ochi, caracteristice bolii numite xerofalmie, iar după 30-40 zile mor. Adăugând alimentelor și unt sau extract eteric din gălbenuș de ou, animalele trăiesc, dezvoltându-se normal. Procedând la înlocuirea untului cu untdelemn, șobolanii mureau. Astfel, a fost pusă în evidență existența *vitaminei A*, liposolubiă.

Experiențele pe șoareci au arătat că folosirea lactozei pure ca aliment provoacă accidente nervoase, hipotermie și moarte după 30-35 zile, comparativ cu lactoza nepurificată, care nu are efecte patologice. Se ajunge la concluzia că factorul accesoriu A, liposolubil, nu era suficient, că în lactoza nepurificată există o substanță diferită de A,

solubilă în apă, care a fost numită "factorul B". Ulterior s-a constatat că factorul B este identic cu *vitamina lui Funk* și a fost numit *vitamina B*.

Din factorul B, chimiștii au izolat compuși cu structură moleculară diferită, numiți *vitamina B₁, B₂, B₃, ..., B₆*.

Pe corăbiile de cursă lungă, în timp de foamete, în cetăți asediate sau în lagăre, mureau oameni din cauza maladiei numite *scorbut*. Ea se manifestă prin reducerea rezistenței organismului la infecții și diferite toxice, apariția sângerărilor prelungite, îndeosebi ale gingiilor și anemie. În anul 1849 au fost înregistrate în 16 gubernii ale Rusiei, 260000 cazuri de scorbut din care 60000 mortale.

Pentru a cunoaște cauza scorbutului, *Hobst* și *Frölich* au exclus din alimentația cobailor legumele proaspete, fapt care a dus la moartea lor după 30 de zile. La adăugarea a câțiva mililitri de suc de portocale sau lămâie în hrana animalelor supuse experiențelor, dispăreau semnele bolii. S-a descoperit astfel un alt factor solubil în apă, prezent în legume proaspete și fructe, cu efect antiscorbutic, *vitamina C*. Organismul cobailor, ca și al omului, nu poate sintetiza *vitamina C*, în timp ce al șobolanilor și al porumbeilor poate sintetiza *vitamina C*. Folosirea acestora din urmă la experiență ar fi întârziat descoperirea *vitaminei C*!

După experiențele reușite privind beri-beri și scorbutul, *J. Mellamby* cercetează în 1917 rahitismul, pe care îl consideră o consecință a lipsei din alimentație a unor "factori auxiliari". provocând rahitismul la câini, el îl vindecă cu extract de morun, considerând că factorul curativ era *vitamina A*.

Mc Collum și *Hopkins* au observat că șobolanii tineri suferă tulburări de osificație la un regim bogat în *vitamina A*, dar sărac în fosfor și bogat în calciu sau invers, efecte care dispăreau la tratarea cu untură de pește. Datorită faptului că *vitamina A* se descompune la încălzire și sub acțiunea oxigenului, s-a putut pune în evidență *vitamina D*, care este stabilă în aceleași condiții.

Odată dovedită existența unor factori auxiliari, aceștia au fost căutați și în alte cazuri, unde se credea că o alimentație incompletă este cauza unor maladii. Pornind de la ipoteza că sterilitatea accentuată la

unele populații este datorată alimentației, *Evens* și *Sure*, între anii 1922-1925, au administrat șobolanilor o alimentație din care lipseau embrionii de grâu, sau uleiul obținut din aceștia. Sobolanii nu au prezentat tulburări aparente, femelele puteau fi fecundate, dar foetusul murea asfixiat după 2-3 zile. Femelele se însănătoșeau la adăugarea în alimentație a plantelor verzi, a embrionului de germen de grâu și a altor produse vegetale și animale. A fost pus în evidență factorul antisterilității sau *vitamina E*, numită "tocoferol", deoarece în limba greacă tokos = naștere și pherein = a purta.

W. van Dam și *Schöneyder* au observat în anul 1929 că puii de găină bolnavi de scorbut nu se vindecau după alimentarea cu suc de lămâie. După mulți ani de cercetări ajung la concluzia (în anul 1936) existenței unui alt factor activ, a cărei carență produce tulburări în coagularea sângelui. A fost identificată *vitamina K*, liposolubilă, (Koagulationsvitamin).

Cercetările privind factorii alimentari accesorii, au fost diversificate și aprofundate, conducând la descoperirea de noi vitamine, cum sunt cele din "complexul B" (B_1 , B_2 , B_6 , B_{12} , PP, acid folic, acid pantotenic etc.).

Clasificarea vitaminelor

Vitaminele sunt factori alimentari exogeni, indispensabili vieții în cantități catalitice. Hormonii, care au un rol similar cu al vitaminelor, au origine endogenă, în timp ce vitaminele sunt în general de origine exogenă. Anumite vitamine pot fi sintetizate integral sau parțial de organisme animale. Acidul ascorbic poate fi sintetizat de animale cu excepția omului, primatelor și cobaiului.

Pe de altă parte, *vitamina D*, rezultată în organismul animalelor din 7-dehidrocolesterol, poate fi considerată, ținând seama de mecanismele sale de biosinteză și de acțiune, ca hormon. Tiroxina, un hormon, la sinteza căreia este necesar aportul exogen de iod, se aseamănă cu vitaminele.

De asemenea, nici între enzime și vitamine nu se pot face delimitări nete. Majoritatea enzimelor sunt biocatalizatori care măresc viteza unui proces biochimic fără a fi consumate. Vitaminele

hidrosolubile intră în structura moleculară a anumitor enzime cu rol esențial în metabolismul intermediar, fiind precursori în procesul de biosinteză al enzimelor. Unele vitamine exercită un rol tipic biocatalitic, comparabil cu al enzimelor, ca de exemplu acidul ascorbic și acidul folic.

Alegera criteriilor pentru o clasificare satisfăcătoare a vitaminelor este greu de realizat. De aceea, se utilizează încă o clasificare, propusă în 1915 de *Osborne* și *Mendel*, după care vitaminele se împart în funcție de solubilitatea lor, în *vitamine liposolubile* și *vitamine hidrosolubile*. Împărțirea corespunde și altor caracteristici comune ca răspândirea în natură, repartiția în organism sau mecanismul de acțiune.

Pe măsură ce au fost descoperite, vitaminele au fost denumite cu literele A, B, C, D etc. Când la aceeași vitamină corespund mai multe forme, se adaugă un indice numeric, ca de exemplu B₁, B₂, B₆.

Unele vitamine sunt denumite și ținând seama de principalele lor acțiuni, ca *vitamina C* - antiscorbutică, *vitamina D* - antirahitică etc.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propune în acord cu IUB (International Union of Biochemistry), în anul 1966, o nomenclatură care ține seama de structura moleculară a vitaminelor.

Rolul vitaminelor

Similar cu hormonii, vitaminele au un rol reglator al principalelor funcții ale organismului. O carență vitaminică duce la animalele tinere la încetarea creșterii, urmată de tulburări de troficitate a sistemului nervos.

Unele vitamine, cum sunt cele din complexul B, acționează ca enzime, fie că atare, fie în urma unei transformări.

Alte vitamine, cum sunt C, E și K, participă la procesele de oxidoreducere celulară. Vitaminele A participă la chimia vederii.

Vitaminele sintetizate de plante, bacterii sau mucegaiuri sunt preluate de animale și om, odată cu alimentele. Unele ajung în organism sub formă de provitamine, care sunt transformate în

organism. Altele sunt sintetizate de flora microbiană, ca vitaminele B₁, B₂, acidul folic, B₁₂ și K.

Carența sau lipsa totală a vitaminelor din alimentație duce la hipovitaminoze, respectiv avitaminoze, iar un exces de vitamine poate provoca fenomene de hipervitaminoză.

Hipovitaminozele pot apărea la populațiile subnutrite, la cei care, din considerente religioase, țin posturi prelungite sau care elimină din alimentație alimente bogate în vitamine și în cazul consumării de alimente preparate sau conservate în condiții care provoacă distrugerea vitaminelor. De asemenea, hipovitaminozele pot avea și cauze fiziologice. Pentru femeile gravide, copiii mici și tinerii la pubertate, sunt necesare cantități mari de vitamine. La vârstnici se poate produce o atrofie a mucoaselor și o hipoaciditate a sucului stomacal care pot duce la o absorbție defectuoasă a vitaminelor hidrosolubile.

Administrarea de antibiotice poate steriliza flora intestinală și reduce astfel biosinteza intestinală de vitamine din complexul B.

Vitaminele sunt folosite ca medicamente specifice în avitaminoze și hipovitaminoze, dar și în tratarea unor boli necarențiale, cum este cazul acidului ascorbic și nicotinic.

Majoritatea vitaminelor care sunt hidrosolubile nu sunt toxice întrucât se elimină ușor prin urină. Cele liposolubile se pot acumula. La vitamina D s-au pus în evidență hipervitaminoza însoțită de hipercalcemie cu depuneri de calciu în țesuturi.

Doza letală pentru om la majoritatea vitaminelor este de ordinul gramelor pe kg corp, comparabilă cu a glucozei sau a aminoacizilor.

Vitamine liposolubile

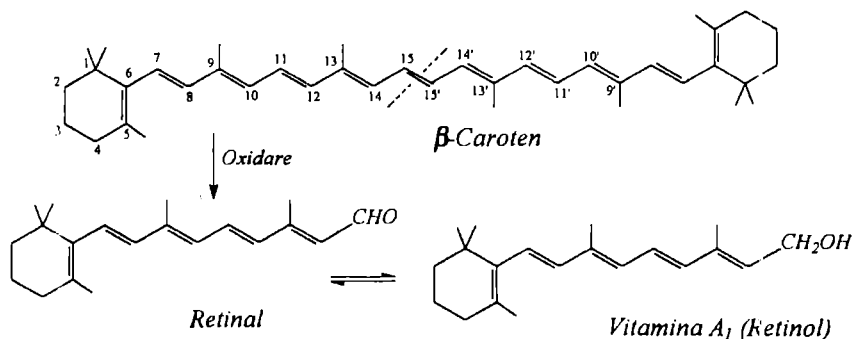
Vitamine A

Osborne și Mendel (1918) au observat că grăsimile cu activitate de *vitamină A* sunt colorate în galben, iar *Steenback* (1918-1919) a constatat că și plantele colorate în galben (ca morcovul) au activitate de *vitamină A*. Ulterior, *McCollum și Mendel* arată că și

plantele verzi ca spanacul au activitate de *vitamină A*. La acestea, culoarea verde a clorofilei maschează culoarea galbenă a carotenoizilor.

În anul 1929, *B. V. Euler, H. V. Euler* și *P. Karrer* demonstrează activitatea vitaminică a carotenilor și înrudirea lor chimică cu *vitamina A*. *Willstätter, Mieg, Escher, Millard* și alții au izolat carotenii și licopenul și le-au stabilit formulele brute.

În organismul mamiferelor, cu ajutorul enzimei carotenaza, β -carotenul este scindat oxidativ la dubla legătură cuprinsă între C_{15} și $C_{15'}$, cu formare de A_1 ; intermediar se formează aldehida vitaminei A_1 (retinal), care este apoi redusă enzimatic la *vitamina A₁* (retinol).



Vitamina A₂, izolată din ficatul unor pești, conține în plus față de *vitamina A₁*, o dublă legătură între atomii de carbon 3 și 4 din nucleu.

Activitatea vitaminelor A este legată de dispunerea E a dublelor legături din catenă față de legăturile simple.

Vitamina A₁ este necesară organismului omenesc, cu deosebire în perioadele de creștere accentuată în înălțime. Ea joacă un rol important în percepția vizuală și are acțiune de reglare a metabolismului general.

Vederea este un proces în care lumina este absorbită de un pigment dintr-o celulă fotoreceptoare a retinei, iar fotochimia care urmează produce un semnal electric ce este transmis la creier și interpretat ca imagine vizuală.

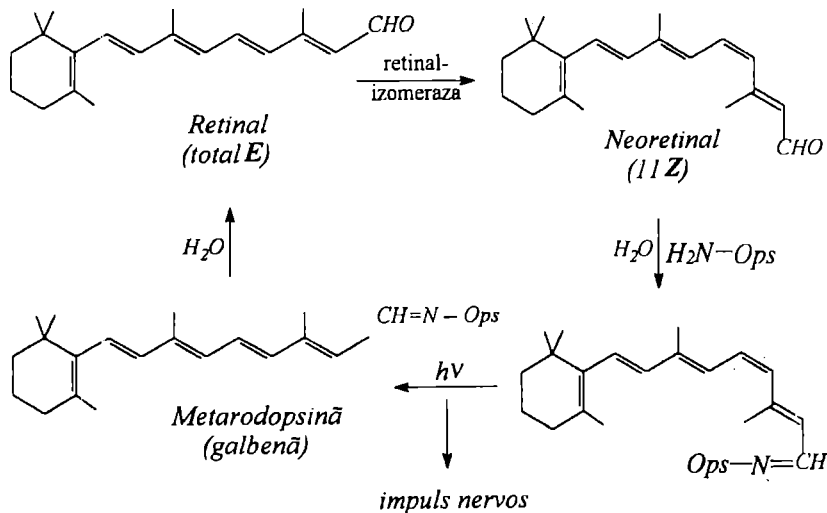
Retina este constituită din două feluri de fotoreceptori cunoscuți ca bastonașe și conuri. Bastonașele sunt răspunzătoare

pentru vederea în întuneric. Conurile, mai puțin numeroase, furnizează detalii și vederea culorilor. Bastonașele conțin o substanță fotosensibilă, *rodopsina*, care absoarbe în regiunea albastru-verde a spectrului vizibil (500 nm) și nu este afectată de roșul îndepărtat. Conurile conțin *iodopsina*, care absoarbe în zona roșului îndepărtat.

Rodopsina sau purpura retiniană este o imină (*bază Schiff*) rezultată prin interacția între grupa carbonil a 11-Z-retinalului și o proteină opsina (*Ops-NH₂*). Ea este stabilă numai dacă aldehida este neoretinalul (cu dublă legătură Z între C₁₁ și C₁₂) și hidrolizează spontan, dacă aldehida este retinal (total E).

Sub influența luminii, rodopsina se izomerizează la legătura 11-12 (Z-E). Imina instabilă se hidrolizează imediat la retinal și opsină. Acest proces este însoțit de un influx nervos la nivelul nervului optic.

Momentul exact în care impulsul este transmis nu este stabilit cu exactitate, dar are loc înaintea hidrolizei, pentru că hidroliza este prea lentă pentru a provoca impulsul nervos. Un semnal electric se poate produce în momentul absorbției luminii, când se produc tranziții $\pi-\pi^*$, caracteristice sistemelor cu duble legături conjugate.

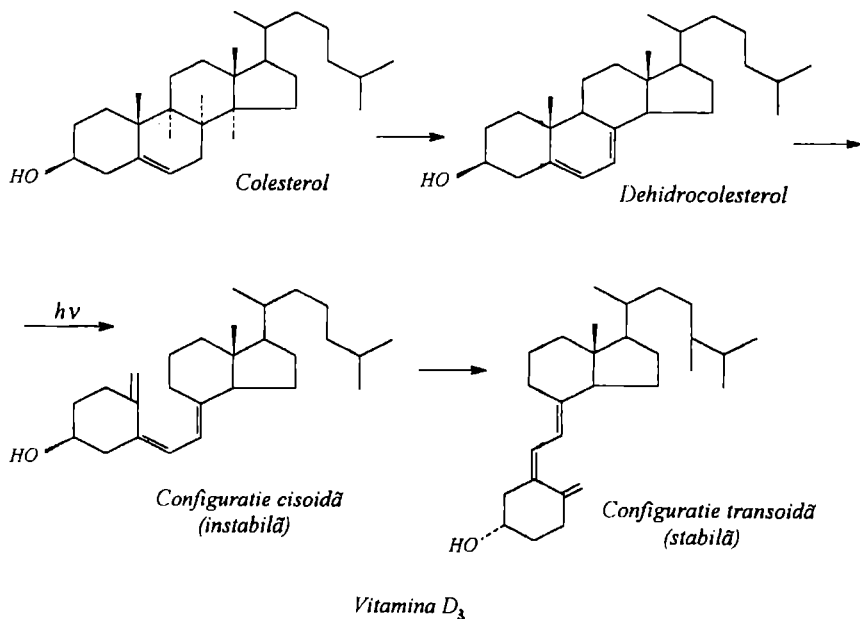


Schimbarea configurației retinalului la neoretinal se poate face fotochimic, la lungimi de undă mici, cu ajutorul enzimei retinalizomeraza sau la întuneric, în ficat, prin intermediul *vitaminei A₁*, care cu ajutorul unor enzime trece din total E în 11-Z.

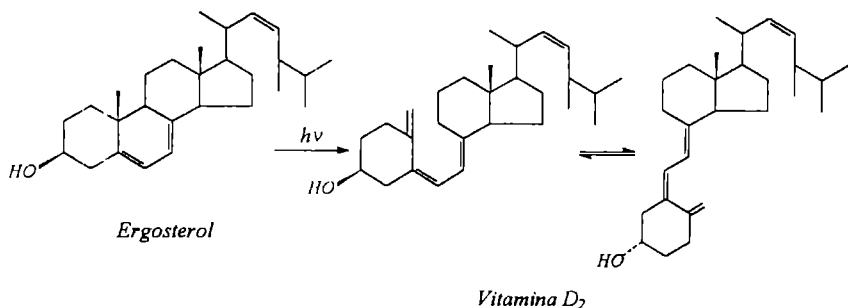
Vitamina D

Huldschinski (1919) demonstrează experimental acțiunea antirahitică preventivă și curativă a razelor solare.

Steenbock și alții (1924) arată că alimente iradiate cu lumină ultravioletă capătă proprietăți antirahitice. S-a putut constata că precursorul compusului activ este o impuritate din colesterol (*Heilbron* și alții, 1926). Spectrul de absorbție în ultraviolet a arătat că impuritatea din colesterol este mai nesaturată decât colesterolul și a fost identificată ca fiind ergosterolul. Produsul rezultat la iradierea sa, cu proprietăți puternic antirahitice, a fost numit "calciferol" (de către Medical Research Council) și Vitamina D₁ (de către *Windans*) în 1931. Ulterior s-a dovedit însă că aceasta este un compus molecular constituit din calciferol și lumisterol (în raport molecular de 1/1). *Windans* renumește compusul pur activ vitamină D₂.



Colesterolul poate trece în vitamina D₃, izolată din pielea expusă la soare, în urma unei reacții de dehidrogenare. Vitaminele D au structură transoidică.



Ergosterolul se poate obține industrial din drojzii sau din miceliul rezultat la fabricarea acidului citric cu *Aspergillus niger* sau *Penicillium notatum*. Transformarea ergosterolului în vitamina D₂ se realizează prin iradierea sa cu lămpi de mercur.

Vitamina D₂ se găsește în untura de pește, lapte, gălbenuș de ou, vegetale și se poate obține și prin sinteză.

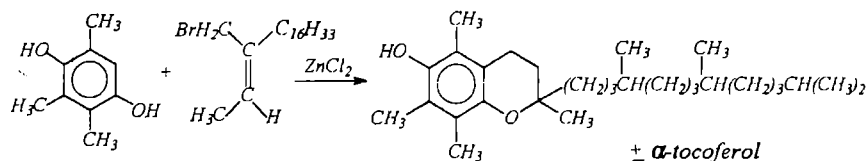
Vitamina D₂ (ergocalciferolul), reglează metabolismul calciului și al fosforului. Lipsa ei provoacă rahitism la copii și osteomalacie la adulți.

Vitamina E

După descoperirea de către *Evans* și *Bishop* (1922) a unui factor cu rol important în procesul de reproducere pe care l-au numit vitamina E, cercetările ulterioare au arătat că de fapt există 8 compuși care compun *factorul antisterilității*, care au fost numiți tocoferoli și notați cu α , β , γ , δ etc. Cel mai activ este α -tocoferolul, β și γ -tocoferolii având o activitate egală cu jumătate din cea a α -tocoferolului.

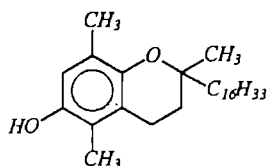
Structura moleculară a α -tocoferolului, după identificarea cromatografică și separare prin trecere în alofanați, urmată de descompunere termică (*Fernholz*, 1937, *Mc Arthur* și alții, 1937) a fost

confirmată de sinteza lui *Karrer*, 1938, din 2,3,5-trimetilquinol și bromură de fitil.

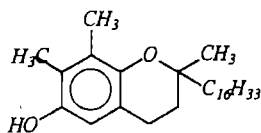


Ulterior, bromura de fitil a fost înlocuită cu difenilfosfat de fitil (*Miller și alții*, 1965).

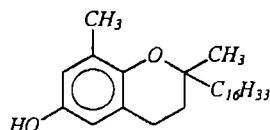
β și γ -tocoferolul au câte o grupă metil mai puțin pe nucleul benzenic, iar δ -tocoferolul - două grupe mai puțin.



± β -tocoferol



± γ -tocoferol



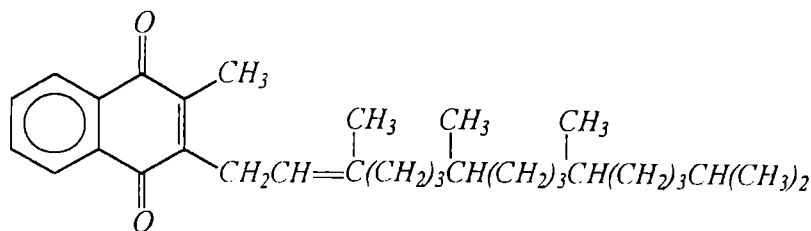
± δ -tocoferol

Lipsa tocoferolului din organism duce la tulburări ale reproducerii, sterilitate, malformații congenitale, avort, moartea fătului, scăderea secreției lactate etc.

Vitamina K

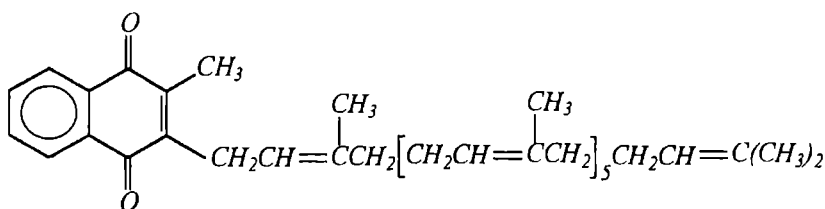
Vitamina izolată de *Dane* (1939) și *Doisy* (1939) din lucernă și din fânul plantei alfa alfa a fost denumită vitamina K_1 (ea se găsește în spanac și morcov) și este diferită de vitamina K_2 , izolată din pește putred de către *Doisy* și alții, în 1939.

Structura moleculară a vitaminei K_1 a fost stabilită prin procedee de degradare oxidativă (*Binckley și alții*, 1939, *Ewing și alții*, 1939) și confirmată prin reacții de sinteză cum este condensarea 2-metil-1,4-naftochinonei cu fitol (*Almquist și alții*, 1939).



Vitamina K₁

După multe cercetări, s-a stabilit prin sinteză (Isler și alții, 1958) formula de structură a vitaminei K₂.



Vitamina K₂

Toate dublele legături sunt în *trans*.

S-a constatat (Fernholz și colaboratorii, 1939) că 1,4-naftochinonele simple sunt mai active în coagularea sanguină decât *vitaminele K₁* și *K₂*.

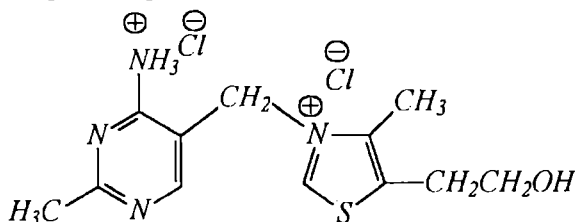
2-metil-1,4-naftochinona (menadiona), numită *vitamina K₃*, se poate obține prin sinteza mai puțin costisitoare decât *vitaminele K₁* și *K₂* și le poate înlocui pe acestea.

Vitaminele K au un rol important în procesul de coagulare a sângelui, carența lor ducând la producerea hemoragiilor. Acestea pot apărea la tratamentul îndelungat cu antibiotice, care distrug flora din intestin, producătoare de *vitamine K*.

Vitamine hidrosolubile

Vitamina B₁ (Tiamina)

După izolarea vitaminei B₁ în stare pură din tărâțe de orez de către *Jansen și Donath* (1926) și apoi de către *Windans* (1932) din drojdie, *Williams* (1936) îi determină structura moleculară. În molecula ei se află un nucleu pirimidinic și unul tiazolic substituie și legate între ele printr-o punte metilenică.



Clorură hidroclorură de tiamină

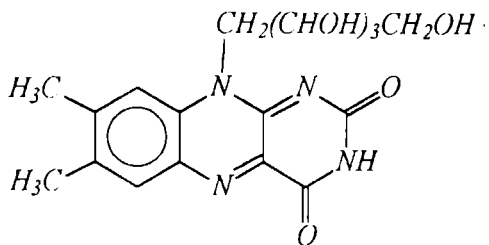
Vitamina B₁ exercită acțiunea metabolică sub formă de tiaminpirofosfat, în care restul pirofosfat este legat la grupa hidroxietyl.

Tiamina este indicată în afecțiuni gastrointestinale, renale, hepatice, diabet, hipertiroidie, psihopatii, alcoolism, pelagră și după tratamente prelungite cu sulfamide și antibiotice.

Vitamina B₂ (Riboflavina)

Blyth, în anul 1879, sesizează existența riboflavinei în lapte. Cercetări ulterioare au constatat că "factorul hidrosolubil B" este constituit dintr-un factor termolabil, denumit vitamina B₁ și altul termostabil, colorat, denumit vitamină B₂. Compusul colorat din lapte este izolat de *Wagner Janregg, Kuhn, S. György*, care îl numesc lactaflavină și arată că el stimulează creșterea la șobolanii tineri. Ulterior, compusul a fost numit *riboflavină*.

Structura moleculară a riboflavinei a fost elucidată de cercetări întreprinse în anii 1933-1934 de *Kuhn, Stern, Rudy, Wagner-Janregg* și *Waygand*, culminând cu sinteza ei realizată de *Karrer* în 1935.



Riboflavina se găsește în cantități importante în drojdia de bere, bacterii, legume verzi, ciuperci, ouă, lapte, ficat, rinichi etc.

Industrial este obținută pe cale fermentativă, folosind microorganisme cum sunt *Kandida florei* și *Mycocandida riboflavina*.

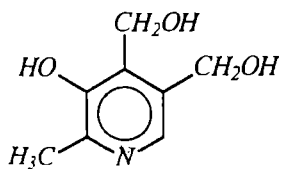
În organism are rol în promovarea creșterii, respirația celulelor, metabolismul proteinelor etc.

Carența de riboflavină duce la leziuni la nivelul limbii, buzelor și pielii feței, tulburări de vedere, scăderea rezistenței la infecții și la efort.

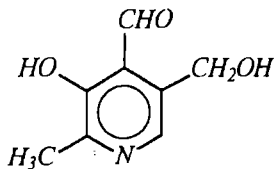
Vitamina B₆ (Piridoxina)

În anul 1934, *György*, studiind dermatita pusă în evidență anterior de *Goldberger* și *Lullie* (1926) la șoarecii cu carențe de *vitamine B* în alimentație, definește vitamina B₆ ca fiind aceea care, din complexul de *vitamine B*, determină vindecarea dermatitei specifice.

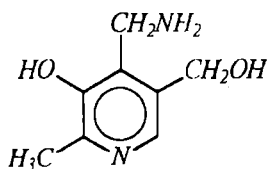
Structura moleculară a *vitaminei B₆* a fost stabilită de *Kuhn* și colaboratorii (1939) și confirmată de sinteza ei, realizată de *Harris* și colaboratorii (1939, 1962 și 1967).



Piridoxol



Piridoxal



Piridoxamină

Snell și colaboratorii (1942, 1944) constată că activi sunt și derivații piridoxinei (piridaxol), piridoxalul și piridoxamina. De aceea,

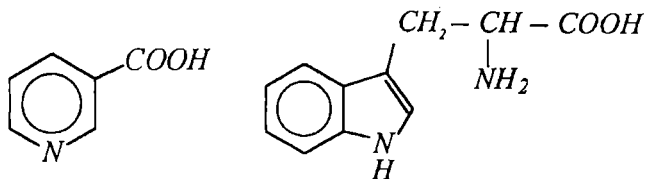
IUPAC a propus ca denumirea de piridoxină să fie folosită ca un termen generic pentru toți derivații naturali de *vitamină B₆*.

Vitamina B₆, care se găsește în produsele vegetale și organe animale alături de celelalte *vitamine B*, intervine în metabolismul aminoacizilor, în sinteza hemoglobinei și favorizează creșterea.

Vitamina PP (Niacina)

Frapoli (1771) descrie boala întâlnită la populațiile sărace consumatoare de porumb, numind-o "pelagră" (piele aspră). În anul 1914, *Goldberger* atribuie pelagra carenței unui factor numit pelagropreventiv, sau *vitamină PP*.

Ulterior, *Elvehjem* și colaboratorii (1936) arată că factorul PP este constituit din acidul nicotinic (niacină) și amida sa, nicotinamida (niacinamidă).



Warburg și *Christian* (1934-1936), cercetând pelagra, descoperă enzimele nicotinic denumite atunci codehidraza I (nicotinamidadeninucleotidul) și codehidraza II (nicotinamidadeninucleotidfosfatul), NAD⁺, un agent biochimic oxidant.

Nicotinamida și acidul nicotinic pot fi înlocuiți cu triptofanul, aminoacid din lapte.

Vitamina PP se găsește sub formă de acid nicotinic, nicotinamidă și enzime nicotinic, în carne, ficat, rinichi, inimă, lapte și mai puțin în elemente de origine vegetală. Cantitatea de *vitamină PP* crește în urma fermentației laptelui.

Se consideră astăzi că pelagra nu este numai consecința carenței *vitaminei PP*, ci a unei pluricarențe de *vitamine* din complexul B.

Vitamina B₁₂ (cianocobalamina)

Minot și *Murphy* (1926) au constatat că ficatul crud consumat în cantități mari are proprietăți antianemice.

După cercetări asidue, *Folkers* și alții reușesc să izoleze în anul 1948 (în SUA) factorul antipernicios, sub formă de compus cristalin de culoare roșie, pe care îl numesc vitamina B₁₂. În același timp acesta este izolată și de *Smith* și colaboratorii (în Anglia).

Dintr-o tonă de ficat s-au extras 28 mg vitamină B₁₂. Această vitamină ce conține C, H, O, N, P, Co este primul compus natural descoperit ce conține cobalt.

Structura moleculară a vitaminei B₁₂ a fost stabilită de către *Todd, Dorothy, Crowfoot-Hodkin* și colaboratorii, în anul 1955, folosind studii cu raze X, spectrometria de absorbție în ultraviolet, ca și măsurători de susceptibilitate magnetică.

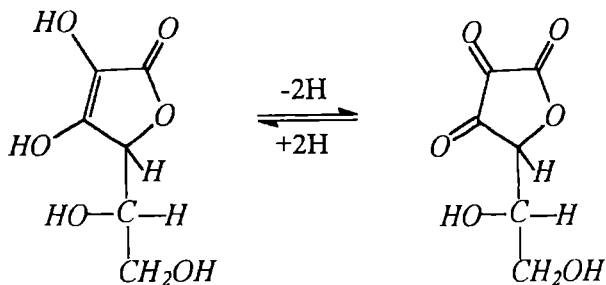
Sinteza vitaminei B₁₂ a fost realizată parțial în anul 1960 de către *Friedrich* și alții și total în anul 1971.

Astăzi, vitamina B₁₂ se obține prin biosinteză, folosind bacterii producătoare de vitamină B₁₂ ca *Propionbacterium shermanii* într-un mediu care conține glucoză, extract de drojdie, hidrolizat de cazeină, săruri de cobalt etc.

Vitamina C (acid L-ascorbic)

Vitamina C, antiscorbutică, a fost descoperită de *Szent-György* în anul 1927, în cortexul glandelor suprarenale și de biochimistii *King* și *Wangh*, în anul 1932, în sucul citricelor.

Structura moleculară a vitaminei C a fost elucidată de *Hawort Hirst* și colaboratorii, în anii 1932-1933, ca fiind γ -lactona acidului 2,3-endiol-L-gulonic.



Acid L-ascorbic

Acid L-dehidroascorbic

Vitamina C se găsește în legume și fructe și în toate țesuturile organismelor animale, hipofiză, glandele suprarenale, gonade etc. Ea intervine în aproape toate procesele fiziologice sau metabolice esențiale din organism.

Acidul ascorbic se obține industrial prin procedee fermentative. După unul din procedee, D-glucoza este transformată prin reducere electrolitică în D-sorbitol, care apoi este oxidat biochimic la L-sorboză. Urmează tratarea cu acetonă și formarea complexului diacetonă-L-sorboză, care este oxidat la acid 2-cetogulonic, iar acesta prin enolizare trece în acid ascorbic.

Vitamine neconfirmate

Nu toți factorii activi izolați, numiți inițial vitamine, au activitate specifică vitaminelor.

Vitamina B₃, denumire atribuită unui factor termolabil din drojdie de bere, care s-a dovedit a fi acid pantotenic.

Vitamina B₄, extrasă din drojdie, s-a dovedit a fi adenina care, fiind sintetizată în majoritatea celulelor, nu poate fi considerată vitamină.

Vitamina B₅, denumire atribuită inițial unui amestec de acid nicotinic și vitamină B₆.

Vitamina B₇, denumirea a fost dată unui preparat extras din tărâțe de orez, care conținea biotină.

Vitamina B₈, denumirea a fost atribuită acidului adenzin-5-monofosforic, care nu are proprietăți atribuite vitaminelor.

Vitamina B₁₀ și B₁₁, au fost considerate extractele de ficat care conțin de fapt acid pteroilmonoglutamic și vitamină B₁₂.

Vitamina B₁₃, s-a dovedit a fi *acid orotic* (uracil-6-carboxilic), care nu poate fi considerat vitamină.

Vitamina B₆, este o denumire atribuită acidului folic.

5.7. Fluorul ca medicament

Fluorul, descoperit de *Henry Moissan* la 1886^{*}, gaz de culoare slab gălbui-verzuie, este cel mai electronegativ și cel mai reactiv element.

Ionul de fluor are tendința de a forma complecși cu ionii metalelor grele, în soluții apoase, cum sunt FeF_6^{3-} , AlF_6^{3-} , MnF_5^{2-} , MnF_3 , ZnF_6^{2-} , ThF_6^{2-} .

Toxicitatea potențială a fluorurilor decurge în principal din formarea de complecși și formarea de fluoruri insolubile.

Cercetările efectuate în SUA între anii 1930 și 1940 au scos în evidență faptul că frecvența cariilor dentare este invers proporțională cu conținutul în fluor al apelor potabile; în zonele unde conținutul în fluor era peste 1 mg/l, cariile erau statistic mai puțin numeroase decât cele unde conținutul în fluor se afla sub 1 mg/l.

Această descoperire, de o deosebită importanță, a dus la cercetări privind acțiunea carioprotectoare a fluorului și la măsuri privind profilaxia cariei dentare folosind compuși cu fluor.

Caria dentară, cu o frecvență de 70-90% la populația globului care nu beneficiază de un tratament anticarie, este un proces distructiv cronic, care evoluează fără fenomene inflamatorii tipice, provocând necroza țesuturilor dentare dure și, în final, infectarea pulpei. O carie este rezultatul unui dezechilibru local între factorii de demineralizare și de remineralizare din care primii dizolvă, iar ceilalți remineralizează apatita dinților. Demineralizarea smalțului este provocată de acizii proveniți din glucide, în special din zaharoză, sub acțiunea microorganismelor din placa dentară de pe suprafața dinților, acizi care decalcificază țesuturile mineralizate, deschizând drum germenilor saprofiți ai cavității bucale. Remineralizarea constă în substituția

* Acidul fluorhidric era cunoscut din anul 1771, fiind descoperit de către *Scheele*.

ionilor HO^- cu ioni F^- , care duce la formarea fluoroapatitei, cu stabilitate chimică crescută.

Pe lângă formarea de fluoroapatită, ionii de fluor reduc viteza de creștere a plăcii bacteriene și a producerii în interiorul ei a acizilor sub acțiunea enzimelor.

Odată cunoscut efectul ionilor de fluor în prevenirea cariei dentare, s-a trecut la fluorurarea apei potabile prin tratarea ei cu NaF în instalațiile de alimentare cu apă a localităților, peste 260 milioane de oameni beneficiind de o apă de băut fluorizată. Un timp a fost fluorizată și apa cu care se alimentează orașul Târgu Mureș.

Acolo unde apa nu poate fi fluorizată, s-a trecut la încorporarea de fluoruri în alimente, în special în sarea de bucătărie, în lapte și la consumarea de comprimate sau soluții de NaF . De asemenea, OMS a recomandat (Rezoluția WHA 31,50) aplicarea locală de fluoruri pe dinți.

Cele mai răspândite preparate folosite în auto-administrare sunt pastele de dinți ce conțin fluor. Pastele de dinți cu un conținut de aproximativ 1% fluor, sub formă de fluorură de sodiu și/sau monofluorfosfat de sodiu, asigură însă numai o protecție de 20-30%.

Pentru transportul ionilor de fluor, care sunt responsabili de acțiunea carioprotectoare s-au sintetizat și fluoruri de alchil-amoniu cuaternar (ca în brevetul românesc 3983143/1963) și brevetul american) sau fluoruri ale piridinei substituie cu radicali ce conțin grupe hidroxil sau amidă, ca în brevetul francez 2318000.

Fluorhidrații aminelor grase, ca hexadecilamina, oleilamina și N, N', N'' -tris(2-hidroxietyl)-amino- N -octadecil-1,3-diaminopropanul (din brevetul american) sunt tensioactive, deterdive, dar nu se pot obține pure, iar fluorhidrații derivaților piridinei nu sunt tensioactivi.

Folosind un amestec de doi componenți, fluorura de trictanol-amoniu, foarte solubilă în apă, care pătrunde în placa dentară și fluorura de triciclohexilamoniu, care se poate obține pură, cu proprietăți tensioactive (ca în brevetul român) se obține un produs care

realizează o umectare rapidă a smalțului și distribuția în spațiile interdentare a ionilor de fluor, o retenție de lungă durată în cavitatea bucală și inhibiția plăcii dentare.

Tările bogate alocă 5-11% din bugetul sănătății publice pentru sănătatea buco-dentară.

Profilaxia este mai puțin costisitoare decât tratamentul și este mai bună pentru dinți.

În țările industrializate, cariile s-au redus cu 80% în timpul a 20 de ani de aplicare a ansamblului de măsuri preventive.

5.8. Substanțe minerale terapeutice

Substanțele minerale terapeutice sunt substanțe minerale folosite în cura balneară, direct sau prin realizarea unor concentrate ca ape și gaze îmbuteliate în scop alimentar sau curativ.

Utilizarea apelor minerale termale sau atermale cu un conținut veritabil de săruri, de gaze sau de substanțe minerale radioactive și a nămolurilor este foarte veche, în Europa cunoscând o înflorire în epoca etruscă și romană.

Cele mai vechi scrieri despre folosirea substanțelor minerale terapeutice datează din epoca romană. Sunt argumente însă și pentru folosirea lor anterioară. De exemplu, pe teritoriul țării noastre, specialiștii consideră că toponimicul Geoagiu-Băi este traco-dac, fiind un nume compus, *Germisara*, dintr-un adjectiv determinativ *germi*, care înseamnă "cald, fierbinte" și un substantiv *sara*, adică apă (izvor), care în latină a devenit *Aquae Caldae*, iar în română "*Izvoarele Calde*". Monedele descoperite la Geoagiu aparțin societății geto-dacice. Pe de altă parte, așezările balneare constituiau puncte de atracție și pelerinaj, cu sanctuare, unde se venerau diferite divinități.

Inscripțiile pe piatră, ca și resturile unor instalații balneare atestă folosirea apelor minerale în vremea stăpânirii romane în aproximativ 11 locuri, cum sunt lacurile sărate de la Ocna Sibiului, izvoarele sărate și sulfuroase de la Săcelu-Gorj, cele sărate de la Cristuru Secuiesc, apele sulfuroase de la Căciulata-Bivolari și cele carbogazoase de la Vâlcele și Buziaș. Toate acestea au ape termale, cu

excepția celor de la Călimănești-Bivolari, unde existau pe malul stâng al Oltului și unele izvoare atermale.

Cu 19 secole în urmă, romanii au valorificat izvoarele denumite astăzi "Hercules" și "Hygeea" de pe valea Cernei, în instalații balneare bine organizate, *Thermae Herculis* sau *Ad Aquas Herculi Sacras Ad Mediam* (Băile sfinte ale lui Hercule de lângă Mehădia). Importanța lor s-a relevat în secolul al XVIII-lea în timpul lucrărilor de refacere, când numai în anul 1737 au fost găsite 7 statui ale lui Hercules! În anul 1755, o corabie care transporta la Viena un sarcofag străjuit de două statui ale lui Hercules și alte antichități s-a scufundat în fața orașului Pesta.

Pe drumul imperial dintre Sarmisegetuza și Apulum s-a dezvoltat așezarea Ad Aquas, azi Călan, datorită apelor termale. Romanii au construit un bazin de 3,7 x 14,2 m în travertinul depus de izvoarele termale și au lăsat numeroase sculpturi în piatră, cărămizi, monezi, numeroase teste epigrafice.

De asemenea, există vestigii care atestă folosirea de către daco-romani a băilor de la Săcelu-Gorj, Ocna Sibiului, Buziaș și Vâlcele.

Din perioada retragerii armatei romane până spre sfârșitul procesului de formare a poporului român (sec. VII-VIII) se cunosc puține date despre folosirea izvoarelor minerale sau termominerale.

În Evul Mediu sunt mărturiile scrise, ca scrisorile călătorului Francesco Masaro, care a vizitat Transilvania, în care menționează un izvor lângă Baia Mare. În Geografia Universală, Giovanni Antonio Magini, elevul lui Galilei, menționează izvoare reci și termale la Geoagiu și Oradea. Medicul italian Burcella a prescris pentru tratamentul lui Sigismund Báthory apele carbogazoase de la Borsec. În secolul al XVIII-lea are loc o renaștere a orașelor balneare, care vor reprezenta polii turismului balnear, ca Plombières, Wissbaden, Karlsbad, Herculane, Băile Episcopiei, Felix etc.

În secolul al XVIII-lea, în același timp, începe o perioadă de cercetare și testare a resurselor hidrominerale cunoscute sau descoperite și valorificarea lor cum sunt apele minerale carbogazoase de la Vâlcele, Borsec, Homorod și Zizin, cele sărate de la Ocna Sibiului și Bazna și apele sulfuroase de la Olănești.

În secolul al XIX-lea se pun bazele științifice ale exploatării surselor naturale prin efectuarea analizelor chimice și cercetărilor balneologice. Analiza chimică a apei era, ca și astăzi, actul de naștere al unei stațiuni balneare.

Calitățile deosebite ale apelor minerale de pe Valea Oltului sunt recunoscute la expozițiile internaționale de la Viena din anul 1873 (Olănești și Căciulata) și de la Bruxelles din anul 1893 (Căciulata și Bivolari). Analiza apelor a fost executată de dr. Stubăianu (la Olănești și Căciulata) și L. Bernath (la Olănești, Pucioasa și Călimănești).

Apa de Căciulata s-a impus în decursul anilor prin calitățile sale terapeutice, devenind celebră în tratarea afecțiunilor renale. La recomandarea competentă a dr. *Carol Davila*, în anul 1869, Napoleon al III-lea intenționează să facă o cură în această stațiune, dar evenimentele politice îl împiedică și urmează cura prescrisă la Paris, cu apă îmbuteliată la Căciulata!

Succesul obținut de apele noastre la Viena determină statul român să investească în amenajarea izvoarelor de la Olănești, Călimănești, Pucioasa și Govora, unde se clădesc și hoteluri.

În Moldova și Bucovina, pe lângă dezvoltarea stațiunilor cunoscute în secolul trecut de la Vatra Dornei și Slănic-Moldova se înjgheabă unele noi la Bălțătești, Oglinzi și Sturuga. Prima analiză chimică a apelor din cele trei izvoare de la Slănic a fost efectuată de dr. *M. Zotta* în anul 1833, dar rezultatele sunt publicate abia în cea de-a doua jumătate a secolului. În anul 1832, *Abrahamfi* a executat analiza chimică a apelor sulfuroase de la Sturuga, iar în anul 1848, farmacistul *Torosiewicz* analizează pentru prima oară ape de la Vatra Dornei.

Prima analiză chimică, efectuată în anul 1805 de către prof. *Winter* din Viena a apelor din Buziaș, determină valorificarea lor și începerea unor construcții. Validarea calității apei este infirmată însă de expertiza unui for de specialitate de la Universitatea din Viena, care duce la oprirea lucrărilor de amenajare pentru trei-patru ani, până când, pe baza unei a treia serii de analize efectuate de medicul *A. Lindemayer*, se reiau lucrările.

Apelor de la Borsec li s-a făcut o primă analiză în anul 1803, apoi o a doua analiză în anul 1820 și o a treia analiză în anul 1841,

necesară ca urmare a ploilor torențiale din anul 1837, care au provocat alunecări de teren printre care și bararea Lacului Roșu. Catastrofa a determinat executarea unor lucrări de amenajare și de construcții care au continuat în a doua jumătate a secolului al XIX-lea, fiind foarte intense în ultimele decenii. Apele minerale de la Borsec primesc la expozițiile internaționale de la Viena (1873) și Paris (1879) medaliile de aur. Stațiunea are un renume european, atestat de existența prospectelor în limbile română, germană, franceză, engleză și maghiară încă în anul 1873.

Stațiunea Borsec avea, la sfârșitul secolului al XIX-lea, 30 izvoare din care 14 captate, șase băi pentru tratament, trei hoteluri și 50 de vile. Se îmbuteliau anual 3000000 sticle care se expediau în Transilvania, Muntenia și Moldova, ca și peste hotare.

După primul război mondial, unele stațiuni aflându-se în centrul operațiilor militare, au fost complet distruse, ca Moneasa, Zizin, Vața și în mare parte Tușnad și Slănic-Moldova, iar altele ca Vâlcele, Malnaș, Sovata, Vatra Dornei, Olănești și Sărata Monteoru au ajuns în paragină, ca urmare a transformării vilelor și hotelurilor în cazărmi.

De reconstruirea principalelor stațiuni se ocupă îdcosebi specialiștii balneologi, chimiști, ingineri, grupați în jurul Societății de Hidrologie și Climatologie Medicală reînființată în anul 1922. Datorită insistenței Societății, s-a votat "legea balneară", prin care numeroase stațiuni au fost trecute în administrarea Ministerului Sănătății.

Printr-o publicitate susținută se fac cunoscute stațiunile balneare din țară, reducându-se numărul pacienților care obișnuiau să plece la tratamente similare peste hotare. Întrucât se aduceau din străinătate ape minerale, uneori inferioare celor din țară, ca de exemplu în anul 1926, s-au importat peste un milion de litri de apă de Vichy, Vittel, Karlsbad, Evian, Apollinairs, Ems, Salvator, Selters, Gleichenberg, Kisingen, Kreutzenah, Mont D'or, Leveco etc., se încurajează industria proprie de îmbuteliere. Se prezintă apele minerale la târgul de mostre de la București (1922) și Chișinău (1925).

În perioada dintre cele două războaie se continuă lucrările de cercetare a apelor minerale. Se remarcă studiile lui *I. Popescu Voitești* asupra geologiei principalelor izvoare minerale din Bazinul

Transilvaniei, ale prof. *G. Pamfil* despre geneza apelor minerale și ale lui *Marius Sturdza* despre apele sărate. În același timp sunt refăcute majoritatea analizelor pentru izvoarele din Transilvania, de către celebrii profesori cercetători *G. Spacu*, *Dick* și *G. Pamfil*. *St. Cantuniari* cercetează apele minerale de la Slănic-Moldova, editând primul studiu geologic modern. *V. Crasu*, *V. Manole*, *E. M. Cociasu* și *D. M. Preda* publică, grupate pe județe, analizele chimice ale apelor minerale.

După cel de-al doilea război mondial, cercetările privind apele minerale au fost asigurate de Comitetul Geologic și Ministerul Sănătății, rezultatele lor fiind comunicate la cele patru simpozioane organizate la Brașov-Borsec (1967), Băile Herculane (1971), Eforie Nord (1974) și la Călimănești-Căciulata (1978).

Institutul de medicină fizică, balneologie și recuperare medicală al Ministerului Sănătății a stabilit, în consens cu concepția balneologică internațională, condițiile ce se cer unei ape minerale: să conțină cel puțin 1% săruri (cloruri, sulfatați, bicarbonați), să conțină elemente chimice cu acțiune farmacologică stabilită într-o proporție minimă admisă ca necesară (*Fe* 10 mg%; *As* 0,7mg%; *I* 1 mg%; *H₂S* 1 mg/‰), să aibă temperatura de urgență de peste 20°C în cazul apelor termale și să fie radioactive în limitele admise ca terapeutice (peste 80 unități Meche = 29 nanocurie).

5.9. Riscuri și erori

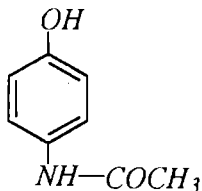
Medicamentul are o contribuție remarcabilă la menținerea stării de sănătate. Omul este convins că are nevoie de medicamente. Solicită medicului un diagnostic și adesea dacă nu-l obține se duce la alt medic. În general, în lume asistența medicală s-a ameliorat. Consumul de medicamente a crescut mult. Se face chiar abuz de medicamente. Azi se consideră că se poate renunța la 30% din medicamentele existente fără a periclita tratamentul chimioterapic.

Cu toată atenția acordată testării medicamentelor, riscurile nu pot fi total excluse. Din cauza numărului mare de medicamente, a necunoașterii exacte a modului lor de acțiune și prescrierii mai multor medicamente aceluiași bolnav, se produc complicații grave.

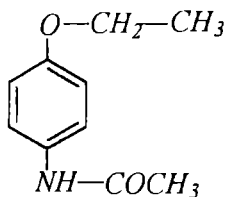
Aproximativ 15% din bolnavii care iau medicamente fac reacții patologice la doze terapeutice normale, iar cel puțin 5% din internările în spitale sunt urmarea unor reacții produse de medicamente.

Reacțiile adverse, efectele toxice pot apărea după o întrebuințare îndelungată de 15-20 ani, adeseori la a doua generație, cum este cancerul vaginal la fetițele unor mame care au urmat un tratament cu hormoni estrogeni în timpul sarcinii.

Paracetamolul, p-acetilaminofenolul, are acțiune analgezică și antipiretică în doze terapeutice. Este considerat un metabolit al fenacetinei.



Paracetamol



Fenacetină

Fenacetina, N-acetil-p-fenetidina, cu acțiune analgezică și antipiretică, intră în compoziția multor preparate cu efect analgezic și antipiretic, fiind asociată mai ales cu aspirina. Consumul mare de antinevralgice fără un aport corespunzător de lichide duce în unele cazuri la apariția unei nefropatii, caracterizate prin necroză papilară și nefropatie interstițială, care se manifestă în prima fază prin cianoza feței. Nefropatia analgezică este mai frecventă la femeii care consumă cantități reduse de lichide și cantități mari de analgezice.

Unele antibiotice ca *neomicina*, *bacitracina*, *amfotericina B*, au acțiune nefrotoxică puternică. De exemplu, neomicina produce leziuni în tubul proximal (care pot ajunge la necroza tubului) proporționale cu concentrația plasmatică a neomicinei și cu starea anterioară a rinichiului.

Izoniazida are efecte toxice hepatice datorită metabolitului ei, acetilhidrazina, manifestate prin creșterea în ser a valorilor transaminazei glutamic-oxalacetice și a fosfatazei alcaline. Indivizii la care viteza de acetilare este mare și în consecință cantitatea de metabolit este mare, se pot îmbolnăvi de hepatită.

Alergia medicamentoasă este restrânsă în raport cu numărul mare de medicamente. Manifestările alergice pot cuprinde toate organele și țesuturile, dar tegumentele și aparatul respirator sunt cele mai frecvent lezate. *Sulfamidele, penicilinele, streptomicina, griseofulvina, procaina, xilina, PAS, fenotiazinele* produc exeme și fotosensibilizare. *Clorpromazina, hormonii androgeni, eritromicina, sulfamidele, derivații ureei și tioureei, PAS,* pot produce hepatite alergice.

Folosirea repetată a unor medicamente poate provoca toxicomanii caracterizate după OMS prin: dorința de a continua luarea drogului, tendința de a mări dozele în urma unei toleranțe crescute față de drog, dependența psihică și fizică, față de efectele drogului, apariția unui sindrom de abținere în caz de întrerupere bruscă a consumului și efecte nocive pentru individ și societate.

Toxicomanii folosesc medicamente ca *opiul, morfina, heroina, petidina, cocaina, amfetaminele și hipnoticele*, care produc dependența fizică și psihică. Halucinogenele ca *LSD* (diethylamina acidului lisergic), *hașișul* etc., nu produc decât dependență psihică.

Toximaniile la fel de periculoase se pot produce și prin folosirea *barbituricelor, tranchilizanțelor și atropinei*, care se pot procura mai ușor.

Provocarea de cancer de către agenți chimici a fost pusă în evidență în anul 1775, la coșarii din Londra și apoi, în anul 1915, la muncitorii care lucrau cu *gudroanele* de la distilarea cărbunilor. În ambele cazuri se producea un cancer al pielii. Ulterior, cancerul a fost provocat la șoarece de către *hidrocarburi aromatice polinucleare*, ca 1,2-benzantracen, 1,2,5,6-dibenzantracen, 3,4-benzpiren și 3-metilcolantren, care se găsesc și în produsele de descompunere termică a tutunului.

Unele *amine aromatice*, ca 2-naftilamina, devin cancerigene după o expunere a muncitorilor timp de 15-20 ani; metaboliții 2-naftilaminei, *o*-aminonaftolul și 2-naftilhidroxilamina sunt responsabili pentru provocarea cancerului la vezica urinară. 4-aminodifenilul produce tumori la intestin, ficat, rinichi și în special în glandele sebacee din conductul auditiv. *Zaharina*, care este o imidă

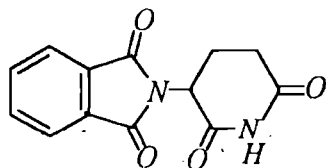
aromatică, folosită ca edulcorant, a produs cancer vezical la șoarece, după administrarea sub formă de implant.

p-dimetilaminoazobenzenul este cancerigen. Nitrozoaminele produc la animalele de experiență tumori ale ficatului și plămânului. *Penicilina*, care conține un nucleu β -lactamic, a produs sarcoame la șobolani.

Aflatoxina, o lactonă policiclică, produsă de un mucegai, *Aspergillus flavus*, are în doze foarte mici o puternică acțiune cancerigenă la șobolani. *D.D.T.-ul* s-a demonstrat a fi cancerigen pentru păstrăvii din crescătorii.

Dintre medicamente, *fenacetina*, care produce necroză papilară și nefrită interstițială, a provocat la unii bolnavi și carcinoame ureterale. *Fenilbutazona* este cauza unor leucemii. Însăși *citostaticele*, îndeosebi cele *alchilante* au acțiune cancerigenă. *Ciclamatul de sodiu* (sarea de sodiu a acidului ciclohexanilsulfonic), folosit ca edulcorant este transformat în organism, la unele persoane, în metabolitul său ciclohexilamina. *Ciclamații* provoacă la animalele de experiență tumori papilomatoase vezicale. La doze mari s-au produs cancere hepatice și pulmonare la șoarece. Dozele folosite la șoarece ar corespunde la 50-100 g la om, ori consumul de 4-5 flacoane cu băuturi răcoritoare abia atinge 3-5 grame zilnic. În SUA a fost interzisă folosirea *ciclamaților* în alimentația publică, fiind permisă numai la răcoritoare.

În anul 1954 a fost sintetizată la Stolberg, în Germania, de către firma Chemie Gruenthal, *talidomida*, α -ftalimidoglutarimida, care recomandată pentru efectele sale calmante și somnifere a fost vândută fără rețetă.



Pentru efectele favorabile asupra tulburărilor din faza incipientă a sarcinii s-a răspândit repede în Germania și Anglia. Considerată "drog-minune", a intrat în compoziția a 51 de preparate. În SUA, în 1961, *F. Kelsey* emite ipoteza că *talidomida* cauzează

polinevrita cronică și ar putea provoca leziuni embrionului uman. De aceea, cere firmei producătoare efectuarea de cercetări aprofundate privind acțiunea *talidomidei* asupra sistemului nervos central și periferic. Curând au apărut în Germania numeroase cazuri de malformații care au determinat guvernul Statelor Unite să nu acorde autorizația de folosire a medicamentului.

În Germania, care a folosit prima *talidomida* și în special la Bonn, s-a constatat o puternică acțiune teratogenă a medicamentului, determinând o creștere considerabilă a numărului nou-născuților cu malformații ale membrilor (care erau mai scurte sau complet absente). Fenomenul a fost numit "focomelie", de la asemănarea nou-născutului cu foca (melos = extremitate). Medicamentul a fost retras, dar în prezent trăiesc circa 8000 de focomelici în Germania, Japonia, Belgia, Canada și Israel, care au inteligența și afectivitatea neatînse. În urma procesului intentat firmei producătoare, acesta a plătit despăgubiri de 100 milioane mărci victimelor.

După accidentele grave provocate de folosirea *talidomidei* în anii 1960-1961, s-a evidențiat necesitatea unei atenții deosebite la prescrierea de medicamente gravidelor. Raportul OMS nr. 364/1967 menționează: "Nici o metodă actuală de încercare preliminară pe animal nu poate da siguranța absolută că un medicament oarecare administrat unei femei însărcinate este lipsit de acțiune teratogenă".

Talidomida nu a fost scoasă total din terapeutică; este folosită cu prudență în tratamentul leprei.

Tragediile produse de folosirea *talidomidei* au declanșat testarea altor medicamente adresate gravidelor. S-a constatat statistic că antihistaminicul *meclizin* și compușii asemănători care produc anomalii osoase la șobolan, nu produc malformații la om, în timp ce *hormonii steroizi* cu acțiune antiinflamatorie care produc la iepure malformații ale palatului osos se pare că produc la om buza de iepure sau gura de lup. *Cafeina*, în doze de 50-100 de ori mai mari decât cele utilizate de om, produce anomalii la șoareci. *Tetraciclina*, *difenilhidantoina* și *griseofulvina* au acțiune teratogenă la animalele de experiență. Se recomandă ca în primele 10 săptămâni de sarcină, când embrionul prezintă cea mai mare sensibilitate, asemenea medicamente să nu fie folosite.

5.10. În loc de încheiere

Medicamentul a devenit un auxiliar de neînlocuit al omului, el având o contribuție însemnată la realizarea și menținerea stării de sănătate.

E. B. Chain, laureat al premiului Nobel, scria: "În sânul civilizației moderne aş putea renunța la radio, la televiziune, la avioanele ultrarapide și chiar la lumina electrică, însă nu la medicamente, care au permis să se învingă epidemiile, aceste flagele ale omenirii, diabetul și infecțiile microbiene și care au furnizat igienei moderne bazele sale și mijloacele de acțiune".

În ultimele decenii s-a dezvoltat tehnologia de sinteză organică fină, făcând posibilă obținerea unor structuri moleculare complexe, farmacologic active. A făcut mari progrese cunoașterea mecanismelor patogenice și a cauzelor unor boli, ceea ce a dus la terapia țintă, etiopatogenetică, spre deosebire de terapia predominant simptomatică, care a caracterizat perioadele anterioare ale medicinei. A fost stabilită structura moleculară la aproape toți hormonii cunoscuți, aceasta permițând însemnate progrese ale terapiei de substituție.

De la începutul folosirii penicilinei în anul 1941, și apoi a streptomicinei, s-au testat peste 6700 de compuși cu activitate antimicrobiană din care se produc astăzi câteva zeci de antibiotice.

De la primul medicament antipsihotic, clorpromazina, din grupa fenotiazinelor, folosit în Franța în anul 1950 și de la haloperidol, folosit în Belgia în 1956, se cunosc astăzi mai multe zeci de compuși care intră în compoziția medicamentelor antipsihotice, folosite la tratarea unor boli ca schizofrenia, considerată altădată de origine divină.

Unor compuși organici, folosiți ca medicamente, li s-au găsit noi proprietăți farmacologice: acidul acetilsalicilic, folosit din 1899 ca antiinflamator (aspirina), se utilizează în ultima vreme ca antiagregant plachetar pentru micșorarea vîscozității sîngelui.

Industria medicamentelor s-a dezvoltat exploziv în ultimele decenii. Farmacopeele unor țări includ zeci de mii de medicamente. Multe însă au o eficacitate îndoielnică.

Raportul dintre numărul compușilor noi sintetizați în scopul obținerii de noi medicamente și cel al compușilor care ajung medicamente este de 5000-10000:1. Durata medie de la faza de proiectare până la introducerea în terapeutică este de 5-10 ani. Aceasta în condițiile în care s-au realizat progrese mari în domeniul mijloacelor de analiză: spectrometrie de absorbție în UV, IR și de RMN, cromatografie de înaltă rezoluție (HPLC), de permeație de gel, de gaze cuplată cu spectrometria de masă etc.

Cheltuielile alocate pentru cercetare în domeniul medicamentelor reprezintă 5-15% din beneficiile realizate din vânzarea medicamentelor, spre deosebire de alte domenii, unde acestea reprezintă doar 3%.

Costul descoperirii unui medicament nou este, în Franța, de circa 80 milioane dolari SUA. Tot în Franța lucrează în industria medicamentelor circa 65000 de salariați, dintre care 10% sunt cercetători.

Stadiul de dezvoltare a industriei de medicamente este determinat de progresele realizate în cunoașterea proceselor fiziologice normale și patologice, acțiunii medicamentului asupra micro- și macroorganismelor, a dependenței dintre structura moleculară și activitate.

Rezultatele cercetării științifice în domeniul medicamentului sunt în concordanță cu marile progrese ale științei din ultimele decenii, ca realizarea unor aparate de mare precizie, aplicarea unor metode de sinteză și analiză de mare finețe, modelarea matematică a unor procese, cercetări pentru stabilirea grupelor farmacofore, alcătuirea unor programe de calcul pentru selectarea celui mai activ compus al unei serii, fără a fi necesară sinteza tuturor membrilor seriei.

Un cercetător în domeniul chimiei consuma până nu demult 1/3 din timp pentru culegerea de informații. Astăzi, acest timp a fost mult scurtat prin documentarea pe calculator, cu toate că volumul de cunoștințe în domeniul chimiei se dublează la fiecare 8 ani.

Cercetările viitoare pentru obținerea de medicamente vor fi orientate spre domeniul microbiologiei industriale (biotehnologie).

Deocamdată, la 40-50% din toate procesele tehnologice folosite la obținerea de produse farmaceutice, cel puțin o fază se realizează microbiologic, deoarece microbiologia constituie o sursă pentru o mare varietate de compuși, cum sunt hormonii, antibioticele, enzimele, aminoacizii, proteinele, vitaminele etc., pe o cale economică, comparativ cu cea a sintezei chimice.

*

* *

Au fost prezentate unele probleme ale medicamentelor, ale medicinei ortodoxe, științifice. Nu s-au făcut referiri la "medicina alternativă", "blândă" sau "medicina paralelă", care este eterogenă, cuprinzând acupunctura, homeopatia, herbologia și alte "științe" esoterice, cu detractorii și partizanii lor.

Medicina paralelă, neștiințifică, s-a menținut datorită eșecurilor firești ale medicinei tradiționale științifice. Rezultatele medicinei paralele, dacă ele există, sunt discutabile. Ea nu pornește de la premise verificabile, folosește pseudolimbaj științific și nu are o literatură științifică comparabilă cu a medicinei clasice. Fără baze științifice și o metodologie adecvată, medicina paralelă devine o legendă, iar "teoreticienii" ei devin ridicoli. Așa se explică faptul că Academia de științe din Paris o consideră o șarlatanie.

6. ASPECTE ISTORICE PRIVIND DEZVOLTAREA CHIMIEI ȘI TEHNOLOGIEI COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

Istoricii clasifică frecvent perioadele timpurii ale dezvoltării umane în conformitate cu materialele utilizate pentru confecționarea uneltelor necesare vieții. Cele mai cunoscute dintre aceste perioade sunt: epoca pietrei, epoca fierului și epoca bronzului. Un astfel de sistem de clasificare nu a putut fi folosit pentru descrierea perioadelor următoare, deoarece, cu trecerea timpului, omul a învățat să folosească o multitudine de materiale. Începând cu a doua jumătate a secolului al XIX-lea au apărut însă noi materiale, care au determinat o adevărată revoluție în dezvoltarea științei și tehnicii, și anume *materialele polimerice*. Datorită proprietăților lor deosebite, aceste materiale nu numai că au înlocuit o serie din materialele tradiționale, dar au contribuit la dezvoltarea impetuoasă a tuturor ramurilor tehnicii. Astfel, dezvoltarea industriilor automobilelor, telecomunicațiilor, electronicii și electrotehnicii, medicinei și aviației, aeronauticii etc., nu ar fi fost posibilă fără aportul polimerilor.

A apărut astfel o nouă știință, și anume "Chimia compușilor macromoleculari", care studiază posibilitățile de sinteză ale polimerilor și legăturile care guvernează aceste procese. Alături de aceasta, pentru transpunerea industrială a proceselor de sinteză a compușilor macromoleculari, o dezvoltare fără precedent a cunoscut "Tehnologia sintezei polimerilor".

Dezvoltarea impetuoasă a "Chimiei și tehnologiei polimerilor", îndeosebi în secolul XX, a condus la obținerea unei game

foarte variate de materiale cu multiple aplicații practice, fapt care justifică denumirea, din ce în ce mai frecventă a epocii noastre ca "eră a polimerilor".

În continuare se vor prezenta principalele etape care au condus la apariția și dezvoltarea chimiei polimerilor și principalele clase de compuși macromoleculari.

Compușii macromoleculari au fost utilizați de către oameni încă din antichitate. Astfel de materiale macromoleculare naturale ca: *lemnul, pielea, bumbacul, lâna, mătasea, pergamentul, papirusul* au satisfăcut nevoile oamenilor din cele mai vechi timpuri. În India antică se utiliza schellacul, o rășină naturală, pentru acoperirea obiectelor, în special de lemn, cu peste 1000 de ani înaintea nașterii lui *Pliniu cel Bătrân*. În Roma antică se utiliza o rășină naturală fosilă denumită amber, ale cărei proprietăți au fost descrise de *Pliniu cel Bătrân* (23-79) în cea mai importantă lucrare a sa, "Istoria naturală".

Schellacul a pătruns apoi și în Europa în Evul Mediu, dar primul patent privitor la utilizarea acestuia datează din anul 1868.

Introducerea în civilizația vestică a unei noi rășini naturale datează de la mijlocul secolului XVII. Astfel, *Joan Tradescant* (1608-1688) introduce gutaperca ca un material foarte important pentru izolarea cablurilor, a cărei înlocuire cu materiale sintetice s-a realizat de-abia în 1940.

Înainte de *J. Tradescant*, marinarii lui Columb au descoperit că autohtonii din America Centrală se jucau cu mingi din cauciuc natural, obținut la fel ca gutaperca, prin coagulare din *latex*. Primele referințe bibliografice referitoare la cauciucul natural au apărut în lucrarea "La historia natural y general de los Indias", publicată în Sevilla în perioada 1535-1537.

În 1731, *Condamine*, conducând o expediție din ordinul guvernului francez pentru a studia forma Pământului, a trimis din bazinul Amazonului materiale din cauciuc, preparate de către băștinași și utilizate la obținerea încălțămintei impermeabile și sticlelor flexibile.

Cauciucul coagulat era un material foarte elastic, care nu putea fi modelat prin presare sau extrudare. În 1820, englezul *Thomas Hancock* [2] descoperă că, prin masticare puternică, cauciucul devine plastic și capătă proprietăți de curgere.

În 1839, americanul *Charles Goodyear* descoperă că prin încălzirea cauciucului natural cu sulf se obține un produs care își păstrează elasticitatea într-un interval larg de temperatură și are o rezistență mult mai bună la solvenți.

Faptul că prin tratare cu sulf cauciucul masticat plastic se transformă într-un produs elastic a fost descoperit ulterior și de *Thomas Hancock*. Reacției cauciucului cu sulful i-a dat denumirea de vulcanizare *William Brockendon*, un prieten al lui *Hancock*.

Primul patent al lui *Hancock* a apărut în Anglia în 1843, în timp ce primul patent american al lui *Goodyear* a apărut în 1844.

Continuând cercetările în domeniul vulcanizării, ambii cercetători (*Goodyear* și *Hancock*) au găsit că prin încălzirea cauciucului natural cu cantități mult mai însemnate de sulf (50 p - sulf la 100 p - cauciuc) se obține un produs dur. S-a obținut astfel ebonita, pentru a cărei producere *Nelson Goodyear* a obținut patentul în 1851.

Obținerea ebonitei a fost considerată ca o descoperire epocală în istoria industriei cauciucului. Acest lucru este determinat de faptul că ebonita este primul material plastic tridimensional reticulat obținut prin modificarea pe cale chimică a unui polimer natural.

Aceste succese obținute în domeniul utilizării și modificării polimerilor naturali au fost precedate și de alte realizări de seamă. Astfel, în anul 1833, *J. Berzelius* definește pentru prima dată noțiunea de polimer, ce stă la baza întregii chimii macromoleculare. În același an, *J. Gay-Lussac* și *J. Pelouze* obțin primul polimer sintetic prin încălzirea acidului lactic, iar *H. Braconnot* realizează prima transformare polimer-analogă, preparând trinitratul de celuloză [3].

Datorită acestor aspecte se poate considera că 1833 este anul de apariție al chimiei macromoleculare. Constituirea chimiei macromoleculare ca știință se poate considera încheiată odată cu elucidarea naturii macromoleculare a structurii polimerilor, de către *H. Staudinger*. În 1922 [4], acesta a introdus termenul de macromoleculă, pentru a deosebi moleculele polimerilor înalți de compușii obișnuiți, mic moleculari. Ulterior, acesta a introdus și noțiunile de lanț macromolecular și seria omologă.

Un rol deosebit în dezvoltarea chimiei macromoleculare l-a jucat teoria structurii chimice elaborată de *A. M. Butlerov* în 1861 [5].

Pe baza acestei teorii a fost posibilă determinarea structurii unor compuși organici complecși și sinteza acestora din substanțe mult mai simple. În particular, a fost abordată problema constituției unor macromolecule naturale importante (*celuloza, amidonul, albuminele*), descompunerea hidrolitică a acestora în resturi simple și încercarea de a se realiza resinteza din acestea. Remarcabile în acest sens sunt cercetările lui *E. Fischer* cu privire la sinteza polipeptidelor [3].

Determinările structurii substanțelor macromoleculare și descrierea proprietăților lor a fost mult îngreunată de imposibilitatea separării lor în stare pură prin metodele chimiei organice clasice și determinării constantelor lor fizice (temperatura de topire, masa moleculară etc.). Pe baza analizei elementare a fost posibilă numai determinarea compoziției chimice, nu și a structurii polimerilor. Studiul structurii și proprietăților compușilor macromoleculari a fost posibil numai după dezvoltarea chimiei fizice și punerea la punct a unor metode de investigare ca: *roentgenografia, electronografia*, precum și a metodelor *viscozimetrice, osmometrice, de difuzia luminii și ultracentrifugare de determinare a maselor moleculare*.

Contribuții importante la dezvoltarea chimiei macromoleculare au fost aduse prin studiul proprietăților soluțiilor de polimeri întreprinse de *M. Hyggins, P. Flory, V. A. Kargin* ș. a..

În evoluția dezvoltării sale, chimia macromoleculară a cunoscut mai multe etape. Prima etapă a constituit-o modificarea pe cale chimică a *polimerilor naturali (celuloză, albumine, rășini naturale, cauciucul natural)*. S-au obținut pe această cale fibrele artificiale, ebonita, lacuri nitrocelulozice ș. a..

Dezvoltarea deosebită a chimiei organice de sinteză, înregistrată la sfârșitul secolului al XIX-lea și obținerea unor cantități însemnate de monomeri a condus la apariția unor noi etape în chimia macromoleculară, și anume *sinteza compușilor macromoleculari din compuși mic moleculari, prin procese de polimerizare sau policondensare*.

Pe baza teoriei reacțiilor înlănțuite a lui *N. N. Semenov*, a fost elaborată *teoria polimerizării radicalice* - una din cele mai importante metode de sinteză a compușilor macromoleculari. Contribuții importante la dezvoltarea acestei teorii au avut *G. Schultz, S. S. Medvedev, P. Norrish, H. C. Bagdasarian, S. V. Lebedev* ș. a..

Studiind cinetica proceselor de polimerizare, *Lebedev* a pus pentru prima dată în evidență dependența vitezei de polimerizare de structura chimică a compusului mic molecular.

Bazele teoriei policondensării, altă metodă importantă de sinteză a compușilor macromoleculari, au fost puse de *W. H. Carothers*. Astfel, în anii 1930-1932, acesta a obținut primul poliester liniar filabil prin policondensarea trimetilenglicolului cu acidul hexametilendicarboxilic [6] și a obținut primele patente în domeniul sintezei poliesterilor liniari.

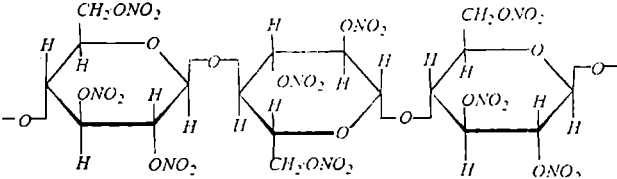
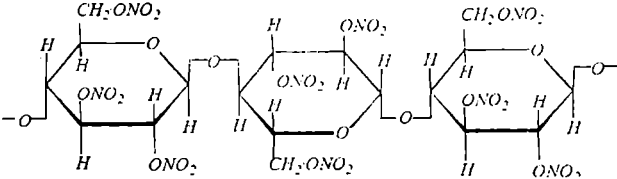

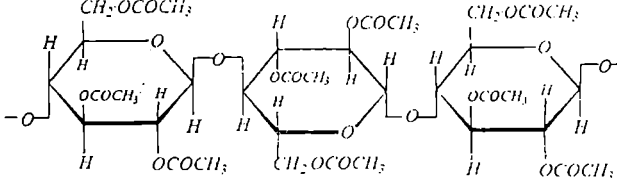
Toate realizările obținute până la mijlocul secolului al XX-lea în domeniul chimiei compușilor macromoleculari sunt considerate de către unii autori [3] ca făcând parte din etapa precontemporană a dezvoltării chimiei macromoleculare.

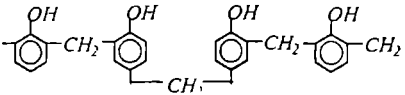
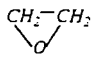
În tabelul 6.1 [3] se prezintă primele indicații, în ordine cronologică, cu privire la sinteza celor mai uzuali polimeri.

Etapă contemporană a dezvoltării chimiei compușilor macromoleculari [3] se caracterizează prin studii aprofundate referitoare la cinetica și mecanismul proceselor de sinteză a polimerilor deja cunoscuți, precum și prin descoperirea unor noi sisteme catalitice și metode de obținere a polimerilor.

Semnificativă în acest sens este descoperirea catalizatorilor ionic coordinativi, alcătuiți dintr-o halogenură a unui metal tranzițional "d", de preferință de titan și un compus aluminiu organic (AlR_3 , AlR_2Cl), care au permis pentru prima dată obținerea de polimeri stereoregulați. Utilizate pentru prima dată la polimerizarea etenei la presiune joasă de către *K. Ziegler* în 1954, aceste sisteme catalitice au fost dezvoltate de *Giulio Natta* și utilizate de diverși cercetători la obținerea polipropilenei izotactice, a cauciucurilor stereoregulate cis 1,4 (polibutadienic și poliizoprenic). Intensificarea studiilor în acest domeniu a condus la descoperirea catalizatorilor superreactivi, a căror utilizare, în special la polimerizarea olefinelor, a permis simplificarea însemnată a tehnologiilor de fabricație și obținerea unor cantități record de polimeri per gram de catalizator. Aceste sisteme catalitice sunt *sisteme catalitice de tip Ziegler-Natta* modificate, depuse pe diverse suporturi. De remarcat este faptul că în ultimul timp s-au pus la punct și procedee de obținere a polietilenei de joasă densitate prin polimerizare la joasă presiune, aceasta realizându-se prin copolimerizarea etenei cu α -olefine superioare.

Tabelul 6.1: Primele indicații cu privire la sinteza celor mai uzuali polimeri

| Anul | Denumirea | Structura lanțului | Monomerul |
|--------------|----------------------------|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1833 | Polilacetidă |  | --- |
| 1833 | Trinitrat de celuloză |  | Se obține prin transformarea polimer-analoagă a celulozei |
| 1833 | Poli(clorură de viniliden) | $-CH_2-\underset{\text{Cl}_2}{\text{C}}-CH_2-\underset{\text{Cl}_2}{\text{C}}-CH_2-\underset{\text{Cl}_2}{\text{C}}-CH_2-\underset{\text{Cl}_2}{\text{C}}-$ | $CH_2=CCl_2$ |
| 1839 1934 | Polistiren | $-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$ | $-CH_2=CH$  |
| 1859 | Poliformaldehidă | $-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-$ | $H_2C=O$ |
| 1869 | Triacetat de celuloză |  | Se obține prin transformarea polimer-analoagă a celulozei |
| 1870 | Poli(clorură fosfonitril) | $-P(\text{Cl})=N-P(\text{Cl})=N-P(\text{Cl})=N-P(\text{Cl})=N-P(\text{Cl})=N-$ | $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{Cl} \end{matrix}$ |

| Anul | Denumirea | Structura lanțului | Monomerul |
|------|-------------------------|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1872 | Poli(clorură de vinil) | $-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-$ | $CH_2=\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}$ |
| 1872 | Poli(fenolformaldehidă) |  | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH} - \text{H}_2\text{C}=\text{O}$ |
| 1873 | Poli(izobutenă) | $-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-$ | $CH_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}$ |
| 1877 | Poli(etilenoxid) | $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$ |  |
| 1879 | Poliizopren | $-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}=CH-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}=CH-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}=CH-CH_2-$ | $CH_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-CH=CH_2$ |
| 1886 | Poli(acidmetacrilic) | $-CH_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-CH_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-CH_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}-CH_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{C}}-$ | $CH_2=\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{C}}$ |
| 1893 | Poli(nitrilacrilic) | $-CH_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\underset{ }{CH}}-$ | $CH_2=\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\underset{ }{CH}}$ |
| 1899 | Poli(ε-capronamidă) | $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{CO}-$ | $\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{CH}_2$ |
| 1911 | Polibutadienă | $-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$ | $CH_2=CH-CH=CH_2$ |
| 1913 | Poli(acetat de vinil) | $-CH_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\underset{ }{CH}}-$ | $CH_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\underset{ }{CH}}$ |

Tabelul 6.1 (continuare)

| Antul | Denumirea | Structura lanțului | Monomerul |
|-------|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1926 | Poli(alcoolvinilic) | $-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}$ | Nestabil |
| 1926 | Poli(alchilenpolisulfuri) (Tiocoli) | $-CH_2-CH_2-S-S-S-S-S-S-CH_2-CH_2-S-S-S-S-S-S-CH_2-CH_2-$ | $Cl-CH_2-CH_2-Cl + Na_2S_4$ |
| 1933 | Poli(metacreat de metil) | $\begin{array}{cccc} & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ & & & & \\ -CH_2- & C & -CH_2-C & -CH_2-C & -CH_2-C- \\ & & & & \\ & C=O & C=O & C=O & C=O \\ & & & & \\ & OCH_3 & OCH_3 & OCH_3 & OCH_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2=C \\ \\ O=C \\ \\ OCH_3 \end{array}$ |
| 1934 | Policloropren | $-CH_2-\overset{Cl}{\underset{ }{C}}=CH-CH_2-CH_2-\overset{Cl}{\underset{ }{C}}=CH-CH_2-$ | $CH_2=\overset{Cl}{\underset{ }{C}}-CH=CH_2$ |
| 1936 | Poli(hexametenadipamidă) | $-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-$ | $HOOC-(CH_2)_4-COOH - NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ |
| 1937 | Poli(etilenă de înaltă presiune) | $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ | $CH_2=CH_2$ |
| 1938 | Rășini epoxidice | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-O-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-CH_2-O- \\ \\ CH_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-OH \\ \\ CH_3 \end{array}$ $Cl-CH_2-\overset{O}{\text{C}}-CH_2-$ |
| 1939 | Poli(dimetilsiloxan) | $\begin{array}{cccc} & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ & & & & \\ -O-Si & -O-Si & -O-Si & -O-Si- \\ & & & & \\ & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$ | |

Tabelul 6.1 (continuare)

| Anul 1 | Denumirea 2 | Structura lanțului 3 | Monomerul 4 |
|-----------|-------------------------------|--|---|
| 1941 | Poli(etilentereftalat) | $-CH_2-CH_2-OOC-\text{C}_6\text{H}_4-COO-CH_2-CH_2-OOC-\text{C}_6\text{H}_4-COO-CH_2-CH_2-$ | $\begin{array}{c} COOCH_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ COOCH_3 \end{array} + HO-CH_2-CH_2-OH$ |
| 1947 | Poliuretani | $-CO-NH-R-NH-CO-O-R'-O-$ sau $-COO-R'-OCO-NH-R-NH-$ | $OCN-R-NCO + HO-R'-OH$ $ClCOO-R'-OCOCl + NH_2-R-NH_2$ |
| 1954 | Polietilenă de joasă presiune | $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ | $CH_2=CH_2$ |
| 1955 | Polipropilenă izotactică | $\begin{array}{ccccccc} H & H & H & H & H & H & H \\ & & & & & & \\ -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C- \\ & & & & & & \\ H & CH_3 & H & CH_3 & H & CH_3 & H & CH_3 \end{array}$ | $CH_2=CH-CH_3$ |
| 1955 | Polistiren izotactic | $\begin{array}{ccccccc} H & H & H & H & H & H & H \\ & & & & & & \\ -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C- \\ & & & & & & \\ H & \text{C}_6\text{H}_5 & H & \text{C}_6\text{H}_5 & H & \text{C}_6\text{H}_5 & H & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | $CH_2=CH$ C_6H_5 |
| 1956 | Poli(trans 1,4 butadienă) | $-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-$ | $CH_2=CH-CH=CH_2$ |
| 1956 | Poli(cis 1,4 butadienă) | $-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-$ | $CH_2=CH-CH=CH_2$ |

Actualmente sunt mult studiați catalizatorii pe bază de pământuri rare, care sunt *sisteme catalitice de tip Ziegler-Natta* în care halogenura metalului tranzițional de tip "d" a fost înlocuită cu o halogenură a unui metal tranzițional de tip "f" din seria lantanidelor, de preferință de neodim sau praseodim. Utilizarea acestor sisteme catalitice la polimerizarea stereospecifică a butadienei și a izoprenului a permis obținerea unor polimeri cu un conținut foarte ridicat de fracție cis 1,4 (minimum 98% în poliizopren și minimum 99% în polibutadienă), structură liniară, total lipsiți de gel și oligomeri mic moleculari [7-10].

Cele mai active sisteme catalitice sunt $NdCl_3 \cdot 3TBP-TIBA$ și $NdCl_3 \cdot 3ROH-TIBA$ [TBP = tributilfosfat, $TIBA$ = $Al(iBu)_3$].

În prezent, utilizarea acestor catalizatori se extinde și în polimerizarea olefinelor. În paralel cu descoperirea de noi sisteme catalitice s-au dezvoltat și noi procedee de sinteză a compușilor macromoleculari. S-au pus la punct procedee de obținere a bloc-copolimerilor, a copolimerilor grefați, metode de obținere a polimerilor conținând cicluri de-a lungul lanțului macromolecular prin reacții *Diels-Alder*, sau obținerea de polimeri prin reacții de *dehidropolimerizare*.

Contribuții însemnate în aceste domenii și-au adus *G. B. Butler, M. Swarc, G. Smets, A. Chapiro, W. F. Watson, Z. A. Rogovin, C. Simionescu* ș. a. [3].

Un succes deosebit în dezvoltarea chimiei compușilor macromoleculari l-a constituit descoperirea *reacției de polimerizare cu deschidere de inel a cicloolefinelor*, prin *reacții de metateză*. Aceste descoperiri au fost precedate de lucrările efectuate de *Natta, Dall'Asta* și *Mazzanti*, care au obținut în anul 1962 un produs cu proprietăți elastomere prin polimerizarea cu deschidere de inel a ciclo-pentenei. Ulterior, ei au extins cercetările și asupra altor cicloolefine, obținând polialchenameri pe bază de cicloheptenă, ciclooctenă și ciclododecenă [11-14].

Reacția de metateză, descoperită de *Calderon* [15], are loc în prezența unui sistem catalitic alcătuit din WCl_6 , un cocatalizator (epiclorhidrina, cloranil etc.) și un compus aluminiu organic ($AlEt_2Cl$,

AlR, etc.). Utilizând acești catalizatori, *Calderon* și colaboratorii reușesc polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor în condiții mult mai blânde și cu randamente mult mai mari. Contribuții însemnate la dezvoltarea acestui domeniu au avut *B. A. Dolgoplosk*, *G. Pampus*, *K. Nutzel*, *K. W. Scott* ș. a..

La noi în țară, acest domeniu a fost abordat și aprofundat de *M. Dimonie* și colaboratorii [17-21], care a obținut date deosebit de importante privind cinetica și mecanismul polimerizării cu deschidere de inel a cicloolefinelor.

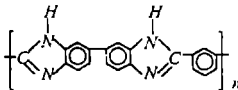
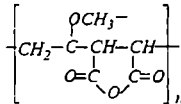
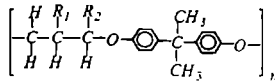
În prezent, cercetările privind polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor sunt orientate spre obținerea cauciucurilor cis și transpolipentanamer și a altor polialchenameri cu proprietăți de elastomeri, sinteze de mase plastice (de exemplu, polioctenamerul, polidiciclopentadiena) etc.

În paralel cu dezvoltarea înregistrată în domeniul reacțiilor de polimerizare, un avânt deosebit au luat și *procesele de policondensare*. Un merit deosebit în dezvoltarea acestui domeniu a revenit lui *V. V. Korsac*. Au apărut noi metode de sinteză a compușilor macromoleculari prin acest procedeu: *dehidropolicondensarea*, *policondensarea la interfață*, *polirecombinarea*, *policiclizarea*, *policoordinarea*, *policondensarea mecanochimică* etc.

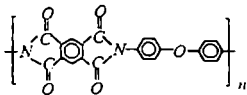
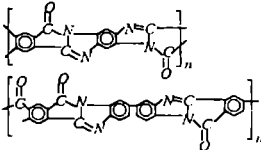
Ca urmare a studiilor întreprinse au apărut noi clase de polimeri multe dintre acestea fiind deja produse industrial. În tabelul 6.2 se prezintă principalele clase de noi polimeri, precum și proprietățile și domeniile de aplicabilitate ale acestora [3].

Anii '80 ai secolului nostru au marcat apariția și dezvoltarea unui nou domeniu în știința polimerilor, și anume *fizica și chimia polimerilor cu proprietăți de cristăle lichide*. Obiectul principal al cercetărilor întreprinse în acest domeniu a fost îmbinarea proprietăților specifice a cristalelor lichide mic moleculare cu proprietățile deosebite ale polimerilor, în special cu posibilitatea obținerii fibrelor, peliculelor, acoperirilor etc.

Tabelul 6.2: Noi tipuri de polimeri

| Anul | Denumirea | Unitatea structurală | Monomerii | Principalele proprietăți | Aplicații | Producător |
|------|----------------------------|---|--|--|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1955 | Poli(benzimidazoli) |  | Izoftalat de difenil - 33' diamino benzidină | Solubili în solvenți puternic polari. Înaltă termostabilitate în absența aerului: (45°). | Adezivi ce permit lipirea metalelor, fibre textile utilizabile pentru costumele cosmonauților etc. | Du Pont S.U.A. |
| 1959 | Polioxifenilene | $[-C_6H_2(CH_3)_2O-]_n$ | 2,6 dimetil fenol-1 (prin poli-condensare oxidativă) | Opaci, termoplastici, autoextingibili, nu se aprind prin încălzire; rezistență excepțională la hidroliză. Își păstrează rezistența mecanică nealterată până la 200°C | Instrumente chirurgicale, izolatori electrici pentru înaltă frecvență, organe pentru pompe, turbine | General Electric Co. S.U.A. |
| 1961 | Polimeri cu nucleu furanic |  | Metil vinil eter + anhidridă maleică | Prezintă proprietăți coloid-protectoare. Prin hidroliză și esterificarea uneia dintre grupele acide rezultă un poliester utilizabil în cosmetică, ca adeziv, ca agent de finisare textilă etc. | În industria fotografică, cerneluri pentru imprimare. Prin reticulare cu agenți polifuncționali dă rășini anticorozive și lianți pentru materiale ceramice | General Anilin & Film Co. New-York S.U.A. |
| 1962 | Polimeri fenoxi |  | Epichlorhidrine - polifenoli | n ≥ 100; polimeri termoplastici duri, rigizi, insensibili la îmbătrânire. Se reticulează cu izocianati la temperatura ambiantă, sau cu melamină la temperatură ridicată | Confecționarea buteliilor nedeformabile, căpșușirea aparatului chimice, ambalaje, adezivi, cleiuri | Union Carbide S.U.A. |

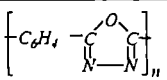
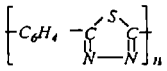
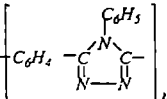
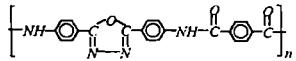
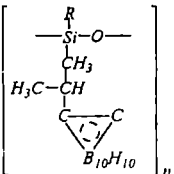
Tabelul 6.2 (continuare)

| Anul | Denumirea | Unitatea structurală | Monomerii | Principalele proprietăți | Aplicații | Producător |
|--------------|-----------------------------------|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1963 | Polimetilenglutaronitrili | $\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{N} \end{array} \right]_n$ | Dimerul acrilonitrilului (M.G.N.) | Prin modificarea fibrelor acrilice cu M.G.N., acestea se pot fila din topitură, prin copolimerizare cu butadiena rezultă un elastomer rezistent la uleiuri și cu flexibilitate ridicată | Modificarea fibrelor acrilice | U.S.Ind. Chemical (Division of National Distillers) |
| 1963 | Poliimide |  | Dianhidrida unui acid aromatic tetrabazic + diamină aromatică | Infuzibile și insolubile. Excepțională rezistență la căldură (260° în serviciu continuu și 450° la durate mici). Tenacitate, flexibilitate, rezistență foarte ridicată la șoc. Nu sunt atacate de solvenți organici și acizi. Proprietăți dielectrice | Aplicații în domeniul spațial, izolanți pentru bobinaje electrice. Prin încălzire la 850° devine un bun semiconductor | Du Pont Wilmington (Del) General Electric. Amoco, Westinghouse (S.U.A.) |
| 1964 1965 | Poli(cretoli) | $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{Cl} \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{Cl} \end{array} \right]_n$ | Epiclorhidrina propilenglicolului Epiclorhidrină - epoxidul etenei sau propenei | Elastomeri rezistenți la acțiunea căldurii, oxigenului, ozonului. Flexibilitate ridicată, suplețe. Insolubili în uleiuri, rezistenți la abraziune. | Confecționarea pieselor auto, pentru nave cosmice, avioane. Adezivi, izolatori pentru cabluri | Hercule Powder Co Wilmington (Del) (S.U.A.) |
| 1965 | Poliamidazo pirolone (polipirone) |  | Dianhidrida piromelică - tetramine aromatică simetrică Dianhidrida acidului benzofenontetracarboxilic-polimerizabilă diaromatică | Termostabilitate apreciabilă (500°). Rezistivitate electrică: 4 · 10 ¹² ohm/cm. Cea mai înaltă rezistență la radiații comparativ cu toți polimerii cunoscuți (10000 megarad; poliesterii - 200 megarad) | Adezivi, filme, obiecte termorezistente (500°C) sau la durate mici (10000°C). Izolații termice la aparate de zbor spațial | |

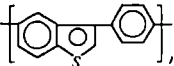
Tabelul 6.2 (continuare)

| Anul | Denumirea | Unitatea structurală | Monomerii | Principalele proprietăți | Aplicații | Producători |
|------|---------------------------|----------------------|---|---|---|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1965 | Polisulfone | | pp'-diclorfenilen sulfonă + bis-fenol A | Termostabili, rezistenți la oxidare, la radiații ionizante, la acțiunea hidrocarburilor aromatice, se autosting | Piese auto, foi și filme, fire și cabluri izolatoare, piese pentru circuitele calculatoarelor electronice | Union Carbide S.U.A. |
| 1966 | Poli(benzofosfoimidazoli) | | 3,3'-diaminobenzidină + acizi di- sau polifosforici | Termostabili, solubili în solvenți puternic polari | Filme și fibre pentru țesături speciale | Rusia |
| 1966 | Polisulfonați | | Disulfoclorură aromatică + bis-fenol A | Polimeri rigizi, strălucitori, transparenți. Mai rezistenți la hidroliză și aminoliză decât policarbonații | Filme, fibre textile | Borg-Warner S.U.A. |
| 1966 | Poli(diacetonacrilamida) | | Diacetonacrilamida | Rezistență remarcabilă la raze UV. Filmele prezintă înaltă permeabilitate la gaze și vapori. Insolubil în apă, dar se umflă ușor în ea. | Membrane permeabile la vapori, site reticulate, agent de floculare a apelor uzate, utilizări în industria hârtiei și de finisare textilă. | Lubrizol Corp. Cleveland Ohio |

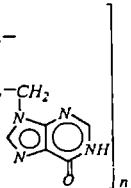
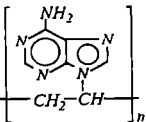
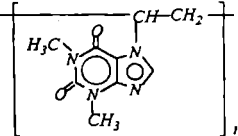
Tabelul 6.2 (continuare)

| Anul | Denumirea | Unitatea structurală | Monomerii | Principalele proprietăți | Aplicații | Producător |
|------|---|---|----------------------------------|---|---|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1966 | Polimeri cu heterocicli: Poli(fenilen -1-oxo-3,4- diazoli) |  | Hidrazide + biscoloruri acide | Rezistență mecanică ridicată la temperaturi ridicate (400°, 500°). Rezistență la oxidare, radiații γ și UV | Confecționarea organelor pentru aparatele de zbor interplanetar, a filtrelor industriale pentru gaze corozive, căptușirea aparatului chimice | Du Pont S.U.A. |
| | Poli(fenilen -1-tia-3,4- diazoli) |  | | | | |
| | Poli(fenilen -triazoli) |  | | | | |
| | Copolimerii amidelor ciclice |  | | | | |
| 1967 | Polimeri carboran- siloxanici |  | ----- | Polimeri termostabili, cu proprietăți dielectrice, rezistență mecanică ridicată, aderă la sticlă, lemn, metale | ----- | Rusia |

Tabelul 6.2 (continuare)

| Anul | Denumirea | Unitatea structurală | Monomerii | Principalele proprietăți | Aplicații | Producător |
|------|------------------------------|--|--|--------------------------|-----------|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1968 | Poli(ceto-sulfuri) | $\left[-S-Ar-S-CH_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-Ar-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-CH_2- \right]_n$  | <p>Di-α-halogenmetil-cetone + ditiufenoli</p> <p>Rezultă prin dehidrociclizarea poli(cetosulfurilor)</p> | Înaltă termosiabilitate | ----- | U.R.S.S. (obținuți în fază de laborator) |
| 1968 | Poliamine cu triple legături | $\left[-N(C_6H_5)-CH_2-C\equiv C-CH_2- \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2 \\ \\ C_6H_4 \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2 \\ \\ C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2 \\ \\ C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \\ \\ N-CH_2-C\equiv C-C\equiv C-CH_2 \end{array} \right]_n$ | <p>1,4-diclorbutin-2</p> <p>- anilină, α-naftilamină, p-fenilendiamină, benzidină</p> | ----- | ----- | U.R.S.S. (obținuți în fază de laborator) |

Tabelul 6.2 (continuare)

| Anul | Denumirea | Unitatea structurală | Monomerii | Principalele proprietăți | Aplicații | Producători |
|------|---|--|---|---|-------------------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1969 | Polimer mixt poliester-poli-propilenă | $\left[\text{CH}_2 - \text{OCC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} \right]_n$ | Poli(etilentereftalat + diamine, prin policondensare mecano-chimică | Termostabili, semiconductori | ---- | (obținută în fază de laborator) |
| 1969 | Polimeri vinilici pe bază de acizi nucleici | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_n$  $\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_n$  $\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_n$  | <p>Hipoxantină + carbonat de etilen → 9-(2-hidroxiethyl) hipoxantină + clorură de metacril → → 9-(2'-metacriloxietil) hipoxantină</p> <p>9-viniladenină</p> <p>7-vinilteofilina</p> | <p>----</p> <p>Poli(9-viniladenina) în prezența soluțiilor apoase de acid ribonucleic dă efect hipocrom</p> <p>----</p> | <p>----</p> <p>----</p> <p>----</p> | <p>Japonia (obținută în fază de laborator)</p> |

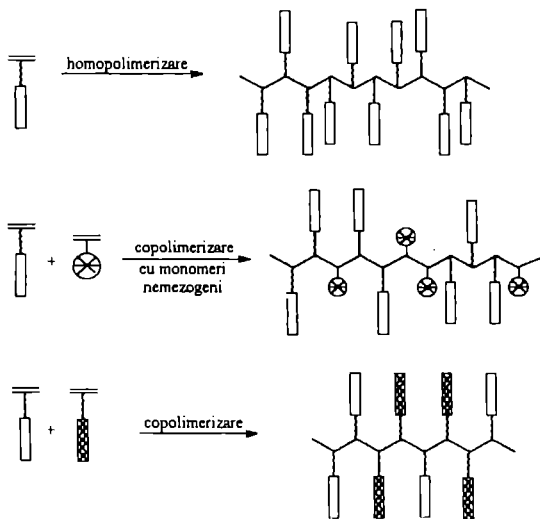
Trebuie subliniat faptul că starea de cristal lichid nu este caracteristică numai unui număr foarte mare de polimeri sintetici, ci și multor polimeri naturali. Astfel, membranele celulare și alte biosisteme sunt alcătuite din cristale lichide liotrope care determină întregul complex de proprietăți al acestora. De studiul acestora se ocupă biofizica și biochimia.

Apariția proprietăților de cristal lichid este determinată fie de interacțiunea însemnată a grupelor laterale, fie de prezența grupelor mezogene. Acestea sunt similare cu cristalele lichide mic moleculare, având molecula alungită (anizometrie ridicată) și foarte rigidă, calitate asigurată de prezența nucleelor aromatice și numărul mare de duble legături conjugate). Grupările mezogene pot fi dispuse fie în catena de bază, fie în catena laterală. În funcție de structura chimică, se pot obține cele trei tipuri de cristale lichide: nematice, smectice sau cholesterice.

În tabelul 6.3 se prezintă câteva tipuri de polimeri cu gruparea mezogenă în catena de bază și posibilitățile de sinteză ale acestora, în ordine cronologică.

Sinteza polimerilor cu structură tip pieptene se poate realiza prin procedee de polimerizare a monomerilor mezogeni, prin reacții polimer analoge sau prin procedee de policondensare.

Prin homo- sau copolimerizarea monomerilor cu grupe mezogene (de regulă acrilati sau metacrilati) se pot obține următoarele tipuri de polimeri cu structură tip pieptene:



Tabelul 6.3: Tipuri de polimeri cu proprietăți de cristale lichide cu gruparea mezogenă în catena de bază

| Anul | Structura chimică | Structura schematică a lanțului macromolecular | Posibilitățile de obținere | Bibliografie |
|------|-------------------|--|---|--------------|
| 1975 | | | Policondensarea monomerilor mezomeri | [22] |
| 1980 | | | Policondensarea monomerilor flexibili cu fragmente din viitoarea grupare mezogenă | [23] |
| 1983 | | | Poliadiția diolilor la diizocianați | [24] |
| 1984 | | | Policondensarea monomerilor mezogeni | [25, 26] |
| 1984 | | | Policondensarea 4,4'-dihidroxi- α -metilstilbenului cu α,ω -dibromalcani | [27] |
| 1984 | | | Introducerea de grupe laterale în gruparea flexibilă | [25] |
| 1985 | | | Introducerea de grupe laterale în nucleul central al triadei mezogene | [28, 29] |
| 1985 | | | Policondensarea monomerilor mezogeni cu monomeri nemezogeni | [30] |

O contribuție deosebită la obținerea monomerilor cu grupe mezogene și a polimerilor pe baza lor au adus-o *Plate* și *Shibaev* [31-32].

Utilizarea acidului itaonic pentru obținerea monomerilor cu grupe mezogenice, precum și a celorlalte metode de sinteză menționate mai sus au permis obținerea unor polimeri cu proprietăți de cristale lichide tip pieptene cu structura destul de "exotică", a căror ilustrare schematică este prezentată în Figura 6.1: [32].

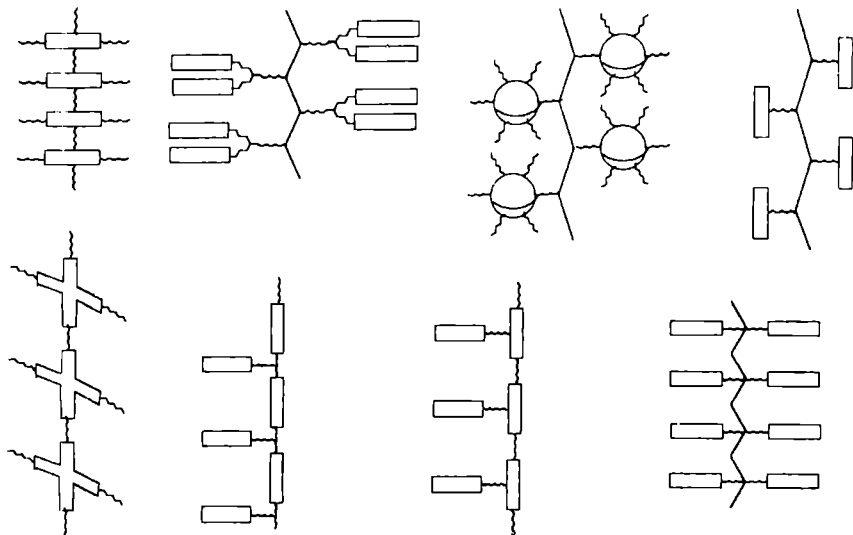


Figura 6.1. Ilustrarea schematică a structurii polimerilor cu grupări mezogene în catenele laterale

Sinteza polimerilor cu proprietăți de cristale lichide a determinat o adevărată revoluție în cele mai importante domenii ale tehnicii: medicina, electronica, industria aeronautică și cosmonautică, a calculatoarelor ultraperformante, dar și în domeniul chimiei și tehnologiei polimerilor. Pe baza polimerilor cu proprietăți de cristale lichide se obțin fibre de superînaltă rezistență și modul de elasticitate ridicat, mase plastice cu rezistențe mecanice de câteva ori mai mari decât cele ale termoplastelor izotrope, membrane multifuncționale în care se poate schimba permeabilitatea și selectivitatea funcție de

necesități. Prin amestecare cu mase plastice izotrope se obțin compozite autoarmate (o nouă generație de materiale compozite).

În același timp însă, dezvoltarea acestui domeniu prezintă și un interes deosebit pentru chimia și tehnologia polimerilor. S-au pus la punct noi metode de sinteză a compușilor macromoleculari cu un design nemaiîntâlnit până acum. Au apărut noi aspecte privind structura și comportarea acestor polimeri în câmp electric și magnetic, neîntâlnite la polimerii clasici. Conducerea reacțiilor chimice în medii anizotrope oferă posibilitatea obținerii unor polimeri orientați, iar în anumite cazuri stereoregulați. De mare perspectivă în acest sens este conducerea unor reacții organice în medii anizotrope cu structură orientată.

După cum este cunoscut, funcție de proprietățile și domeniile de utilizare, polimerii se împart în mai multe grupe, cele mai importante fiind: masele plastice, elastomerii, fibrele, adezivii și materialele pelicologene. O importanță aparte revine în ultimii ani materialelor compozite pe bază de polimeri. Având în vedere aceste aspecte, în continuare se vor puncta principalele etape înregistrate în dezvoltarea tehnologiilor de sinteză ale acestor clase de polimeri.

6.1. Dezvoltarea industriei maselor plastice

După cum a fost prezentat anterior, în anul 1851, *Nelson Goodyear* a înregistrat patentul de obținere a ebonitei. În aceeași perioadă, *Pelouze* și *Schönbein* stabilesc condițiile pentru nitrarea controlată a celulozei, produs utilizat ca exploziv și la obținerea colodiului. Pe baza colodiului, cercetătorul englez *Alexander Parkes* obține în anul 1850 un material plastic pe care îl denuște *Parkesine* și pe care îl brevetează în 1856. În 1866 ia ființă "Parkesine Co. Ltd.", care falimentează însă în 1868. Un an mai târziu, *Daniel Spill* înființează *Xylonite Company*, care produce un material similar cu *Parkesine*.

În America, producția de mase plastice începe tot pe bază de nitroceluloză. *J. W. Hyatt* obține în 1870 un material plastic care în 1872 devine cunoscut sub denumirea de celuloid. Acest material produs de *Hyats Celluloid Manufacturing Company* cunoaște un succes comercial deosebit.

Până în anul 1900, singurele materiale plastice utilizate au fost *shellacul*, *gutaperca*, *ebonita* și *celuloidul*.

În același timp, cercetările pentru obținerea unor noi materiale plastice au continuat. Astfel, în 1897, *Kirsche* și *Spitteler* din Germania obțin un material plastic, prin reacția caseinei cu formaldehida, cunoscut ulterior sub denumirea de Galalith și, mai târziu, de Erinoid.

Capacitatea formaldehidei de a forma rășini a fost arătată cu mult înainte. Astfel, în 1859, *Butlerov* descrie polimerii formaldehidei, în timp ce în 1872, *Adolf Bayer* arată că prin reacția fenolului cu formaldehida se obțin rășini. Cu toate că în 1899 *Arthur Smith* publica un patent britanic pentru obținerea unor rășini fenol-aldehidice care pot substitui ebonita ca izolator electric, acesta a rămas fără aplicabilitate, iar în următoarea decadă interesul acordat acestei reacții a fost pur academic. Mai târziu, *L. G. Baekeland* pune la punct tehnicile de control și modificare a reacției dintre fenol și formaldehidă, care să permită obținerea unui produs util. În 1907 apare primul brevet referitor la obținerea maselor plastice fenol-formaldehidice, iar în 1910 ia ființă în Statele Unite, General Bakelite Company. În acest mod, rășinile fenol-formaldehidice au constituit primul polimer comercial sintetic de mare succes.

Succesul obținut de rășinile fenol-formaldehidice au stimulat cercetările pentru obținerea altor tipuri de rășini. Ca urmare, în 1918, *Hans John* obține rășinile ureo-formaldehidice, în 1926 *E. C. Rossiter* obține primele rășini pe bază de uree-tiouree-formaldehidă, iar în 1935 *Henkel* obține rășinile melamino-formaldehidice.

În anii 1930-1940 începe producerea la scară industrială a principalilor polimeri. Polistirenul a fost obținut pentru prima dată în 1930 de firma *I. G. Farben* din Germania și, aproximativ în aceeași perioadă, de *Dow Chemical Company*.

Polimerizarea *clorurii de vinil* a fost mult studiată în Rusia de *I. Ostromislensky*, care publica, în 1912, primul patent pentru obținerea acestui polimer. Cu toate acestea, producerea la scară industrială s-a realizat 15 ani mai târziu, datorită dificultăților întâmpinate în prelucrarea policlorurii de vinil.

Polietena, obținută prima dată în 1933, a fost raportată de *Fawcett* în 1935. Producția la scară industrială a început în 1936 la firma ICI din Anglia, prin polimerizarea la presiune înaltă. În aceeași perioadă, *R. Hill* și *J. W. C. Crawford*, de la aceeași companie, au pus la punct obținerea polimetilmetacrilatului, material utilizat mult în cel de-al doilea război mondial, în industria aviației.

Al doilea război mondial a necesitat noi materiale, fapt ce a impulsionat cercetările în domeniul maselor plastice. În 1941, *R. J. Plunkett* descoperă politetrafluoretena, a cărei producție industrială începe în 1943 la firma Du Pont.

Rășinile epoxidice au fost obținute în 1939 de firma I. G. Farben din Germania.

În perioada 1945-1955 au apărut noi materiale plastice. S-a obținut polietena de înaltă densitate prin procedeul *Phillips* și *Ziegler* și apoi polipropilena izotactică.

Policarbonații pe bază de *bisfenol A* au fost descoperiți în paralel, de firmele Bayer din R. F. G. și General Electric Company din SUA și au fost aplicați la scară industrială în ambele țări, în anul 1958.

Cercetările întreprinse în vederea obținerii de materiale cu proprietăți deosebite, capabile să înlocuiască metalele, au condus la obținerea de materiale plastice importante: ABS, polifenilenoxizii, ionomerii, poliacetalii, poliesterii și poliamidele.

În același timp s-a obținut o serie de materiale plastice utilizate în domenii de vârf ultraspecializate.

La noi în țară, industria de polimeri s-a dezvoltat după cel de-al doilea război mondial. Mase plastice ca *polistirenul* și *copolimerii stirenici*, *poliolefinele*, *policlorura de vinil* și altele s-au obținut pe platformele unor mari combinate ca Borzești, Brazi, Pitești, Midia-Năvodari, Râmnicu Vâlcea, Timișoara etc. În același timp au luat ființă și întreprinderi de prelucrare a maselor plastice la București, Iași, Buzău etc.

6.2. Dezvoltarea industriei de cauciuc sintetic

În prima parte a acestei lucrări a fost prezentat modul de obținere și vulcanizare a cauciucului natural.

Analiza compoziției cauciucului natural a fost realizată de *M. Faraday*, în 1826. Ca urmare a acestor analize, s-a constatat structura hidrocarbonată a cauciucului natural. Pe baza cercetărilor descompunerii termice a cauciucului natural (*G. Williams*, 1882) și a polimerizării izoprenului (*A. Bouchardat*, 1879 și *V. Tilden*, 1882) a fost stabilită legătura dintre cauciucul natural și izopren [32-35].

Studiind proprietățile cauciucului natural și a derivaților săi hidrogenați, *G. Staudinger* (1924-1932) a arătat că moleculele de cauciuc au mase moleculare ridicate ($> 1 \cdot 10^6$). Elucidarea legăturii dintre structura moleculară și proprietățile fizico-mecanice ale cauciucurilor a fost hotărâtoare pentru studiul sintezei elastomerilor.

În 1900, *I. L. Kondakov*, studiind polimerizarea butadienei, a arătat că nu numai izoprenul, ci și alte diene conjugate sunt capabile să polimerizeze cu formarea de polimeri cu proprietăți elastomere.

În 1910, *S. V. Lebedev* a reușit să polimerizeze termic butadiena, lucru realizat mai târziu și de *I. Ostromislenski* (1914-1917).

Punerea la punct a *metodei de sinteză a butadienei din alcool etilic* (metoda *Lebedev*) a permis obținerea pentru prima dată în lume a cauciucului polibutadienic prin polimerizarea cu sodiu metalic la combinatele din Iaroslavl și Voronej în 1932. Mult timp acesta a fost principalul procedeu de obținere a cauciucului sintetic în Rusia.

Un pas însemnat în dezvoltarea industriei de cauciuc sintetic l-a constituit punerea la punct a *procedului de polimerizare în emulsie*. Prima publicație referitoare la polimerizarea în emulsie a butadienei aparține lui *B. A. Dogadkin* (1936), iar obținerea industrială a cauciucului butadien-stirenice și butadien-nitrilic a început în Germania în 1936-1938 și SUA în 1941-1942.

Un moment important în istoria elastomerilor sintetici l-a constituit *sinteza cloroprenului* și obținerea pe baza acestuia a cauciucului policloroprenic (*J. Newlands* și *V. Carothers*, 1931).

Pentru prima dată, posibilitatea utilizării *sistemelor redox* la inițierea polimerizării în emulsie a fost arătată de *B. A. Dolgoplosk*

în 1940. Utilizarea sistemelor redox a permis micșorarea temperaturii de polimerizare de la 50°C la 5°C, fapt ce a determinat îmbunătățirea substanțială a proprietăților cauciucurilor obținute. În același timp a fost lărgită baza de materii prime pentru obținerea acestor elastomeri prin utilizarea α -metilstirenului.

Anii ...50 ai secolului nostru au marcat o dezvoltare impetuoasă în domeniul sintezei elastomerilor. A fost studiată structura polimerilor și influența acesteia asupra proprietăților fizico-mecanice, a fost stabilită legătura dintre proprietățile polimerilor și compoziția sistemului catalitic utilizat în sinteză; au fost arătate avantajele polimerizării ionice în comparație cu cea radicalică, la obținerea polimerilor cu structură stereoregulată, s-a reușit polimerizarea izoprenului, polimer cu proprietăți similare cauciucului natural; a fost obținut cauciucul polibutadienic cu rezistență ridicată la temperaturi scăzute.

Descoperirea catalizatorilor *Ziegler-Natta* (1952) a deschis noi perspective în domeniul sintezei elastomerilor. Au fost astfel obținuți poliizoprenul și polibutadiena stereospecifice.

Producția industrială a cauciucului poliizoprenic cis-1,4 și polibutadienic cis-1,4 a început în URSS în 1964.

O importanță majoră au căpătat cercetările în domeniul sintezei *cauciucurilor siliconice*, a căror producție industrială a început în 1934, în SUA. În paralel s-a obținut o serie întregă de cauciucuri de uz special (etilen-propilenic, poliizobutilenic, poliuretanic, tiocolice, epoxidice, carboxilice, fluorurate, vinil-piridinice etc.). Aceste tipuri de elastomeri nu sunt capabile să înlocuiască cauciucul natural, dar prezintă o serie de proprietăți specifice, necaracteristice cauciucului natural, care determină domeniile de utilizare a acestora.

În ultimul timp, o importanță majoră au căpătat reacțiile de transformare pe cale chimică atât a cauciucului natural cât și a celor sintetice. În diferite etape au fost studiate reacțiile de *halogenare*, *hidrogenare*, *ciclizare*, *izomerizare* etc., toate efectuate în vederea îmbunătățirii întregului complex de proprietăți ale elastomerilor.

Cercetări însemnate s-au întreprins și se întreprind în ultima vreme pentru elucidarea mecanismului de sinteză și de vulcanizare a

elastomerilor, în vederea obținerii unor elastomeri cu proprietăți prestabilite.

În ultimii ani s-au realizat modificări însemnate în producția elastomerilor sintetici. Astfel, cauciucul butadien-stirenic obținut prin polimerizare în emulsie, a început să piardă terenul în favoarea cauciucului butadien-stirenic obținut prin polimerizare în soluție omogenă, care are proprietăți net superioare [36]. Datorită acestui fapt, la nivelul anului 1993, capacitățile de producție pentru obținerea elastomerilor butadien-stirenici prin polimerizarea în emulsie au fost utilizate numai în proporție de 49%.

Pentru obținerea anvelopelor de înaltă performanță se utilizează în ultimul timp elastomerii vinil-butadienici (cu 10 până la 80% grupe vinilice) și *cauciucul 3,4-poliizoprenic* [37].

Pentru cauciucul polibutadienic obținut cu diverse sisteme catalitice (*Li, Ti, Co, Ni și Nd*), cele mai performante rezultate s-au obținut cu *elastomerul sintetizat cu catalizatori pe bază de neodim*.

La noi în țară s-au dezvoltat însemnate capacități de producție pentru sinteza cauciucului butadien-stirenic, butadien-nitrilic, polibutadienic și poliizoprenic la Combinatele petrochimice de la Borzești și Brazi.

6.3. Dezvoltarea industriei fibrelor sintetice

Fibrele textile se utilizează în principal la fabricarea îmbrăcăminte, dar o parte însemnată din acestea se folosesc pentru obținerea unui număr însemnat de articole și țesături tehnice: cord și țesături din cord pentru industria de anvelope și articole tehnice din cauciuc, pânze pentru filtre, plase de pescuit, odgoane etc. Datorită acestui fapt, fibrele naturale nu sunt corespunzătoare deoarece nu prezintă întregul complex de proprietăți necesare (întărită termostabilitate, rezistență mecanică, stabilitate chimică și biochimică etc.).

Toate aceste aspecte au impus necesitatea dezvoltării unor însemnate capacități de producție pentru obținerea fibrelor de sinteză.

Cercetările în acest domeniu au început să se dezvolte încă de la mijlocul secolului al XIX-lea. Obținerea fibrelor sintetice a fost precedată, desigur, de fabricarea *fibrelor artificiale*.

Posibilitatea obținerii fibrelor artificiale similare cu mătasea naturală a fost arătată încă din 1665 de fizicianul englez *Robert Hooke*.

Primul patent pentru obținerea fibrelor artificiale pe bază de nitroceluloză a fost înregistrat în Anglia, în 1853, de *Audermas*, dar nu a căpătat aplicabilitate practică.

Primele fibre chimice au fost obținute în Anglia, în 1883, de către *Swen*, care a trecut soluția de nitroceluloză în acid acetic prin orificiile unei filiere, într-o baie de precipitare conținând alcool. După denitrare și carbonizare, aceste fibre (denumite mătase artificială) au fost folosite la petromaxuri.

În 1885, la expoziția industrială din Londra au fost prezentate cuverturi și șervețele fabricate din fibrele obținute de *Swen* prin *denitrarea nitrocelulozei*.

Meritul pentru industrializarea acestor fibre revine lui *Chardonnet*, datorită căruia intra în funcțiune la Besançon (Franța) în 1891 prima fabrică de fibre artificiale, cunoscute sub denumirea de "*mătase nitro*". Acest an marchează deci începutul producției industriale de fibre artificiale. De acum înainte, timp de aproape 45 de ani, celuloza constituie singura bază de materii prime pentru obținerea fibrelor artificiale. În 1899 a început producția fibrelor cuproamoniacale.

Fabricarea fibrelor artificiale a luat un avânt deosebit în anii 1905-1906, când au fost găsite compozițiile corespunzătoare pentru băile de filare necesare obținerii fibrelor artificiale din viscoză (soluție vîscoasă de xantogenat de celuloză). Dezvoltarea rapidă a fibrelor viscoză a fost determinată în principal de accesibilitatea și prețul de cost redus al materiilor prime necesare (celuloză, hidroxid de sodiu, sulfură de carbon, acid sulfuric etc.).

După terminarea primului război mondial, o dezvoltare însemnată a căpătat producția de fibre artificiale pe bază de *acetat de celuloză*, fapt izvorât din necesitatea de a valorifica însemnatele capacități de producție care au deservit industria de război.

Producția de fibre sintetice s-a dezvoltat după 1930, când *Carothers* și *Hill* au arătat posibilitatea obținerii poliesterilor liniari filabili.

După ce *Carothers* a stabilit condițiile necesare pentru obținerea unor polimeri liniari cercetările în domeniul obținerii fibrelor sintetice s-au dezvoltat rapid. Rezultatele nu au întârziat să apară: în 1935 se obține polihexametilenadipamina (Nylon 6.6), iar în 1938 P. Schlack obține poli-ε-caprolactama (Nylon 6). Ca urmare a acestor realizări, în perioada imediat următoare atenția cercetătorilor a fost îndreptată spre studiul proceselor de sinteză a poliamidelor și a fibrelor pe baza acestora. Producția de fibre poliamidice a început în 1938 în SUA.

Rezultatele deosebite obținute în studiul proceselor de sinteză a poliamidelor, în filarea din topitură și etirarea fibrelor poliamidice au fost mai târziu aplicate cu succes la obținerea fibrelor poliesterice.

În 1939, cercetătorii englezi *J. R. Winfield* și *J. T. Dikson* au studiat influența unității structurale de bază asupra proprietăților poliesterilor. În cercetările întreprinse, ei au utilizat și acidul tereftalic. Ca urmare a rezultatelor obținute, cercetătorii menționați pun la punct sinteza polietilentereftalatului (1941), care începe să fie produs industrial în 1943, de firma Calico Printers Association din Anglia.

În continuare, producția de fibre sintetice cunoaște o ascensiune deosebită. Se dezvoltă nu numai capacitățile de producție, dar se pun la punct noi și noi tipuri sau procedee de sinteză a fibrelor.

În 1934 se pun bazele obținerii fibrelor pe bază de alcool polivinilic în Germania, cunoscute sub denumirea de santofil. Cercetările în acest domeniu au fost ulterior dezvoltate de *Sakurada* și *Yazawa*. Pe baza acestora începe producția industrială a fibrelor de acest tip în Japonia, în 1950.

Descoperirea solubilității poliacrilonitrilului în soluții apoase de clorură de zinc sau rodanură de sodiu (*Rein*, 1932) și apoi în dimetilformamidă (*Rein*, 1942 în RFG și *Hantz* în SUA) a pus bazele obținerii fibrelor acrilice, a căror producție a început în 1950 în SUA și Germania.

În 1951 începe producția de fibre clorvinilice în Franța, a căror posibilitate de sinteză a fost arătată în Germania încă din 1930. În 1953 începe producția de fibre politetrafluoretilenice în SUA.

În 1956 se obțin primele fibre poliolefinice, care au căpătat importanță industrială după 1960.

În 1966, în SUA, se obțin fibrele poliuretanică de înaltă elasticitate, cunoscute sub denumirea de Spandex.

Ultimele decenii ale secolului nostru au marcat noi succese în domeniul sintezei și utilizării fibrelor sintetice. S-au obținut fibre pe bază de poliamide aromatice (Nomex, Kevlar), fibre termorezistente, fibre ignifuge, fibre de superînaltă rezistență și modul de elasticitate ridicat etc. Aceste tipuri de fibre prezintă o importanță deosebită pentru diverse domenii ale tehnicii (aeronautica și astronautica, electronica, tehnica militară etc.).

La noi în țară se produc fibre poliamidice la Săvinești și Roman, fibre poliesterice la Iași și Câmpulung Muscel și fibre artificiale la București (întreprinderea Viscofil).

6.4. Istoricul și dezvoltarea industriei materialelor compozite polimerice

Competiția în fabricarea de noi materiale cu proprietăți performante a condus în ultimii ani la creșterea spectaculoasă a producției de compozite polimerice. Aceste materiale, având greutate scăzută și proprietăți fizico-mecanice superioare, înlocuiesc metalele în multe aplicații, așa cum producția de polimeri sintetici ocupa tot mai mult locul producției de oțel, care până acum reprezenta materialul cu pondere majoritară.

Primele materiale compozite bazate pe polimeri datează din anul 5000 î.Ch., când în Orientul Mijlociu cleiurile naturale erau folosite pentru legarea stufului în construcția bărcilor (tabelul 6.4) [41]. Laminele din lemn, datând din anul 1500 î.Ch., au fost descoperite pe locurile orașului Theba, în timp ce laminele similare, bazate pe cleiuri animale sau vegetale se cunosc și se folosesc în India de cel puțin 3000 de ani. În Europa, Asia și America se folosesc rășinile proteice, cum ar fi cele derivând din ouă și alte materiale, care au fost apreciate la vremea respectivă de artiști de marcă, precum

Leonardo da Vinci. Din punct de vedere al agenților de umplură, este de notat faptul că fibrele de sticlă le erau cunoscute fenicienilor, care le foloseau la construcția obiectelor de sticlă, ornamentate cu scene de luptă și animale.

Tabelul 6.4. Istoricul dezvoltării compozitelor polimerice

| Anul | Materialul |
|-----------------|---|
| cca; 5000 î.Ch. | Stuf legat cu cleiuri naturale |
| cca 1500 î.Ch. | placaje de lemn |
| 1909 | Compozite fenolice |
| 1928 | Compozite ureoformaldehydice |
| 1938 | Compozite melaminoformaldehydice |
| 1942 | Rășini poliesterice armate cu fibre de sticlă |
| 1946 | Nylon armat cu fibre de sticlă |
| 1951 | Poliester armat cu fibre de sticlă |
| 1956 | Compozite ablativ pe bază de rășini fenolice și fibre de azbest |
| 1964 | Materiale plastice armate cu fibre de carbon |
| 1965 | Materiale plastice armate cu fibre de bor |
| 1972 | Materiale plastice armate cu fibre aramidice |
| 1972 | Compozite hibride grafit-aramidice |

Deși nu au fost numite astfel decât în ultimii ani, materialele compozite se întâlnesc în multe sortimente de materiale utilizate de mult în practică. Astfel, cuiburile păsărilor sunt construite din "fibre" (paie, crengi etc.) și lut, chirpiciul este constituit din lut și paie, adăposturile omului primitiv din Australia sau America Latină aveau la bază un schelet de rezistență din trestie, bumbac, tulpini și crengi ale altor copaci, pe care s-a așezat drept liant lutul. Lăsând la o parte nuanța ușor prețioasă a termenului de material compozit, se poate afirma că omul primitiv a fost înconjurat de materiale aparținând numai acestei categorii. Cum altfel poate fi considerată o aripă de pasăre, o mână de om, decât ca un ansamblu de materiale cu proprietăți și funcțiuni diferite, capabile să interacționeze sinergetic pentru a face față unor solicitări mecanice deosebite.

Epoca modernă a adus cu sine o dezvoltare impetuoasă a materialelor compozite polimerice, bazate în principiu pe o matrice de

tip rășină polimerică, reticulată și armată cu un agent de rigidizare sub formă de fibre, sau umplută cu un agent organic sau anorganic, în special în vederea reducerii prețului de cost. Unul dintre primele materiale armate cu fibre a fost obținut folosind o matrice pe bază de rășină fenolică și fibre de in. Acest material, care a fost sintetizat la începutul celui de-al doilea război mondial de *J. E. Gordon* și *N. E. De Bryne* de la o companie aeronautică din Cambridge, a fost obținut astfel încât să ofere performanțe similare aliajelor de aluminiu, ca o alternativă strategică a acestora, în cazul în care aprovizionarea cu bauxită ar fi devenit inaccesibilă. Datorită priorităților războiului s-a accelerat dezvoltarea unui asemenea material, denumit "Gordon Aerolite", din care s-a fabricat integral fuselajul unui avion de luptă [42]. După cel de-al doilea război mondial, bauxita a devenit din nou ușor accesibilă, astfel încât acest material compozit nu a cunoscut o dezvoltare spectaculoasă decât în ultimii 20 de ani, în care materialele compozite armate cu fibre domină industria de materiale aerospațiale.

Tot în anii celui de-al doilea război mondial au apărut și materialele compozite armate cu fibre de sticlă obținute prin armarea unei rășini poliesterice cu acest tip de fibre, fiind folosite pentru fabricarea unor componente ale radarelor. Ulterior a avut loc o dezvoltare accelerată a compozitelor polimerice armate cu alte tipuri de fibre, pe măsura obținerii unor fibre noi ca: fibrele de bor (1966), fibrele de carbon (1968), fibrele aramidice (1972), fibrele de polietilenă (1967). Toate aceste compozite au o rezistență specifică superioară materialelor clasice (tabelul 6.5).

Tabelul 6.5. Lungimea critică la care se rupe o bară de aceeași secțiune (1 cm²) sub greutatea proprie [43]

| Materialul | Lungimea critică (km) |
|-------------------------------------|-----------------------|
| Oțel | 5,44 |
| Titan | 15,6 |
| Aluminiu | 19,9 |
| Compozite armate cu fibre de sticlă | 24,5 |
| Compozite armate cu fibre de carbon | 78,8 |

Folosirea materialelor compozite cu matrice polimerică prezintă marele avantaj al micșorării greutății construcției. Din acest

motiv, utilizarea materialelor compozite polimerice ocupă un loc privilegiat în domeniul construcțiilor aerospațiale. De exemplu, circa 75% din masa modulului lunar al navei APOLLO 11 a fost construită din materiale compozite. În cazul navei spațiale DISCOVERY, acest procentaj a ajuns la 87%. Se pot enumera și alte exemple:

1) Avionul A 320 Airbus (recent intrat în dotarea companiei TAROM) este un mare beneficiar al materialelor compozite armate cu fibre de carbon și sticlă, acestea folosindu-se la aerofrane, borduri de atac ale derivei, cleroane, carenajele trenului de aterizare și ale direcțiilor. Prin fabricarea secțiunii centrale a fuselajului integral dintr-un material plastic armat cu fibre de carbon, s-a reușit reducerea greutății acestei secțiuni cu circa 33% și a timpului de fabricație cu 20% [44].

2) Firma Boeing are în vedere înlocuirea aproape completă a aluminiului și a materialelor compozite devenite "clasice" (cele armate cu fibre de sticlă) din structura secundară a avionului, cu următoarele tipuri de compozite polimerice:

- grafit/rășină epoxidică
- kevlar/ rășină epoxidică
- combinații hibride ale celor două compozite precedente.

Prin utilizarea acestor două soluții de avangardă se preconizează obținerea următoarelor efecte:

- reducerea masei avionului cu 426 kg.
- reducerea consumului de combustibil cu aproape 45000 l/avion/an pentru trasee de zbor de minimum 925 km.

3) Ansamblul antenă, al celui mai mare satelit de comunicații INTERSAT IV, este realizat integral din materiale compozite pe bază de rășini epoxidice armate cu fibre de carbon!

Materialele compozite polimerice se utilizează astăzi și în alte domenii, cum ar fi: microelectronică (senzori de mare putere), tehnică medicală ultrasofisticată (chirurgie: plămâni artificiali, membre artificiale, chirurgia osului, ligamente etc.), navigația maritimă, industria chimică (rezervoare și reactoare de mare capacitate rezistente la coroziune), industria automobilelor (caroserii, angrenaje fără lubrefiere), industria materialelor sportive și de agrement (rachete de tenis, unde de pescuit, croșe de golf, schiuri, biciclete cu greutate redusă, ambarcațiuni sportive etc.).

BIBLIOGRAFIE

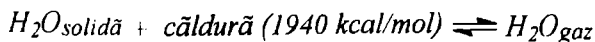
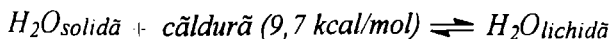
1. J. A. Brydson, "*Plastic Materials*", London, Nevves-Butterworths, 1975.
2. B. A. Dogadkin, A. A. Dontov și V. A. Sersenev, "*Himia Elastomerov*", ed. II-a, Ed. Himia, Moscva, 1981.
3. C. Simionescu și Cleopatra Vasiliu Oprea, "*Tratat de chimia compușilor macromoleculari*", vol. I, E.D.P., București, 1973.
4. B. Wunderlich, "*Macromolecular Physics*", vol. I, pg. 13, Academic Press, New York and London, 1973.
5. A. A. Strepheeva și V. A. Dervitkaia, "*Osnovi himii, Viskomolekulearnih Soedinenii*", Ed. Himia, Moscva, 1976.
6. B. P. Petuhov, "*Himiceskie volokna*", Ed. Himia, Moscva, 1976.
7. H. L. Hsieh, H. C. Yeh, "*Rubb. Chem. Technol.*", 58(1), 117 (1985).
8. Z. Chen, J. Ouayang, F. Wang, "*J. Polym. Sci., Polim. Chem.*", Ed., 18(12), 3345 (1980).
9. Iu. B. Monakov, N. G. Marina, Sr. Rafikov ș. a. "*Viscomol. Soed.*", A26(6), 1123 (1984).
10. M. Dimonic, Gh. Hubcà, E. G. Badea, E. Gruber, E. Simionescu, H. Iovu, S. Stan, Vasile și R. Munteanu, "*Synthetic Plymer Journal*", vol. I(1), 1 (1994).
11. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta și L. Porri, "*Makromol. Chem.*", 56, 224 (1962).
12. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti și G. Motroni, "*Makromol. Chem.*", 69, 163 (1963).
13. G. Natta, G. Dall'Asta și G. Mazzanti, "*Angew. Chem.*", 76, 765 (1964).
14. G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi și G. C. Arela, "*Makromol. Chem.*", 91, 87 (1966).
15. N. Calderon, N. Y. Chen și K. W. Scott, "*Tetrahedron Letters*", 3327 (1967).
16. N. Calderon, E. A. Ofstead și W. A. Judi, "*J. Polym. Sci.*", A-1(5), 2209 (1967).
17. A. Cornilescu, S. Coca, C. Oprescu, M. Dimonie, Gh. Hubcà ș. a., "*J. Molecular Catalysis*", 28, 351 (1985).
18. M. Dimonie, A. Cornilescu, M. Gheorghiu, C. Oprescu Gh. Hubcà ș. a., "*J. Macromol. Sci. Chem.*", A22(5-7), 849 (1985).
19. A. Cornilescu, M. Dimonie, S. Coca, M. Teodorescu, Gh. Hubcà ș. a., "*J. Molecular Catalysis*", 36, 163 (1986).

20. A. Cornilescu, C. Oprescu, M. Dimonie, M. Teodorescu, Gh. Hubcă ș. a., "J. Molecular Catalysis", 46, 405 (1988).
21. A. Cornilescu, S. Coca, C. Oprescu, M. Dimonie, M. Teodorescu, Gh. Hubcă ș. a., "J. Molecular Catalysis", 46, 423 (1988).
22. A. Roviello și A. Sirigu, "J. Polym. Sci., Polym. Lett.", 13, 455 (1975).
23. A. Iu. Bilibin, "Viscomol. Soed.", B22, 739 (1980).
24. G. Galli, M. Laus, A. S. Angeloni, "Makromol. Chem. Rapid Comm.", 4, 861 (1983).
25. Ch. K. Ober, J. J. Jin, R. W. Lenz, "Adv. Polym. Sci.", 59, 104 (1984)
26. A. Iu. Bilibin, "Makromol. Chem. Rapid Comm.", 6, 209 (1985).
27. V. Percek, T. D. Shaffer, H. Nava, "J. Polym. Sci., Polym. Lett.", 22, 637 (1984).
28. R. W. Lenz, "Polym. J.", 17, 105 (1985).
29. E. Chiellini, G. Galli, "Farad. Disc. Chem. Soc.", 79, 241 (1985).
30. J. Watanabe, W. R. Krigbaum, "J. Polym. Sci., Polym. Phys.", Ed., 23, 565 (1985).
31. V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, N. A. Plate, "Eur. Polym. J.", 18, 651 (1982).
32. N. A. Plate, "Jidkokristaliceskie polimeri", Ed. Himia, Moscva, 1988.
33. B. A. Dogadkin, A. A. Dontov, V. A. Sersner, "Himia elastomerov", Ed. Himia, Moscva, 1981.
34. I. V. Garmonov, "Sinteticeskii kauciuk", Ed. Himia, Leningrad, 1976.
35. W. M. Saltman, "The Stereo Rubbers", The Goodyear Tire & Rubber Company, Wiley & Sons, New York - London - Sydney - Toronto, 1981.
36. David Shaw, "European Rubber Journal", 1, 13 (1994).
37. G. W. Marwede, B. Stollfub și A. J. M. Sumner, "Kautschuk und Gummi Kuntstoffe", 46(5), 380 (1993).
38. B. V. Petuhov, "Poliefirnie volokna", Ed. Himia, Moscva, 1976.
39. Z. A. Rogovin, "Osnovi himii i tehnologii himiceskih volokon", Ed. Himia, Moscva, 1974.
40. A. N. Reazova, "Tehnologia proizvodstva himiceskih volokon", Ed. Himia, Moscva, 1974.
41. R. P. Sheldon, "Composite Polymeric Materials", Applied Science Publishers, London, 1982.
42. G. Lubin, "Handbook of Composites", Van Nostrand Reinhold, New York, 1982
43. L. Phillips, "Design with Advanced Composite Materials", Springer Verlag, Berlin, 1989.
44. I. K. Partridge, "Advanced Composites", Elsevier Applied Science, London, 1990.
45. T. Fukada, Z. Maekawa și T. Fuji, "Advanced in Fiber Composite Materials", Elsevier Science, London, 1994
46. T. F. Starr, "Data Book of Thermoset Resins for Composites", Elsevier Science, London, 1994.

7. DIVERSIFICAREA METODELOR DE COMBATEREA POLUĂRII APELOR

Cunoașterea multilaterală a cauzelor alterării factorilor de mediu: aer, apă, sol (adică ale poluării) se distanțează în timp de introducerea la scară urbană sau industrială a diverselor procedee de depoluare. Apa, unul din cei mai importanți factori de mediu, este cel mai afectat de explozia demografică și crearea marilor aglomerări urbane, de dezvoltarea exponențială a industriei și transporturilor în ultimul secol. Apa este necesară pentru "tot ceea ce este viu", dar reprezintă și cel mai economic mediu de reacție în obținerea diverselor produse. Prin natura problemei, studierea și combaterea poluării apelor impune conlucrarea diversilor specialiști: chimiști și ingineri chimiști, biochimiști, biologi, geografi, hidrotehnicieni, medici, economiști, sociologi, politologi.

Evaluări /1/ ale repartiției actuale ale apei terestre după stările de agregare arată că, în totalul de $1400 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ apă (reprezentând 100%) sub formă de lichid, se include o cantitate de apă care corespunde unui procentaj de 97,42%, ghețarii cuprind doar 2,57%, iar sub formă de vapori doar $1 \cdot 10^{-5}\%$. Variațiile în echilibrul dinamic între apa din oceane, atmosferă și ghețari (inclusiv în calotele polare de gheață) pot fi prezise prin aplicarea principilului deplasării Le Chatelier-Brown. Cunoscând că la baza echilibrului de faze al apei stau următoarele ecuații:



ne putem aștepta ca, la încălzirea climei, cantitatea de căldură disponibilă să deplaseze ambele echilibre spre dreapta, scăzând

cantitatea de apă din ghețari, astfel că presiunea vaporilor de apă din atmosferă va crește, rezultând o climă umedă. În cazul în care calotele glaciare din Groenlanda și Antarctica s-ar topi complet, s-a calculat /2/ că nivelul apei oceanului planetar ar crește cu 91,5 m! Ponderca apelor dulci lichide (cele mai vulnerabile la poluare), care sunt direct utilizate de om, floră și faună este scăzută, după cum reiese din tabelul următor:

| Tipul apei dulci | Cantitatea (km ³ 10 ³) |
|-----------------------------|---|
| Apă subterană | 150 |
| Apă de suprafață staționară | 250 |
| Apă de suprafață curgătoare | 100 |

Mineralizarea diferită a apelor dulci (carbonați în proporție de 79,9%) în raport cu apele oceanului planetar (predomină clorurile în proporție de 88,8%) este datorată ciclului fizic al apei și regimului precipitațiilor deasupra continentelor și oceanului planetar. După zona geografică, abundența locală a apelor dulci este foarte variată; dar în prezent se consideră că, pentru aproape o treime din suprafața uscatului există dificultăți permanente în asigurarea apei potabile. În activitatea de asigurare a consumului permanent crescător al marilor colectivități umane trebuie să se aibă în vedere posibilitățile de recuperare pe cale naturală, care impun ca din rezerva de ape subterane să nu se utilizeze mai mult de 1/10 din volum! Pe de altă parte, prelevările din apele de suprafață, relativ constante, sunt în neconcordanță cu variația sezonieră a debitelor, determinată de factorii climatici. S-a ajuns la concluzia că disponibilul de apă este de $20 \cdot 10^3$ km³, adică 4% din totalitatea apelor dulci lichide, ceea ce impune un consum foarte economic! Poluarea micșorează în continuare *volumul util* de apă, astfel că lupta pentru combaterea poluării are o semnificație deosebită în acest context.

Calitățile apei utilizate de om variază în funcție de utilizări, după cum reiese din schema 7.1. Ciclul artificial al apei, generat de cerințele omului modern are următoarele faze: I. Prelevarea de la sursă. II. Corectarea după cerințe. III. Utilizarea apei. IV. Restituirea apei uzate.

Schema 7.1. Relația: Utilizare - cerințe de calitate a apei

| <i>Utilizare</i> | <i>Cerințe de calitate</i> |
|---|--|
| 1. Cu apă potabilă | În România, prin normele de calitate 1342/1971, sunt prevăzute caracteristicile organoleptice, fizice, chimice, biologice și bacteriologice ale apei potabile. Satisfacerea condițiilor de potabilitate este necesară și pentru utilizările în industria piscicolă și alimentară |
| 2. Ca agent de răcire | Limitarea suspensiilor și substanțelor corozive |
| 3. Pentru irigații | Limitarea unor săruri și a substanțelor toxice |
| 4. Pentru diverse procese industriale | Caracteristici fizico-chimice specifice pentru procesele tehnologice respective (puritatea maximă pentru industria farmaceutică) |
| 5. Pentru cazanele de abur (agent termic) | Limitarea strictă a conținutului de săruri, absența dioxidului de carbon și a oxigenului dizolvat |

Deoarece volumul de apă prins în acest ciclu artificial are tendința de continuă creștere și reprezintă o parte semnificativă din cel al apei dulci, integrată în ciclul natural, ritmul de regenerare spontană fiind prea lent, este firească apariția unei întregi industrii a acestui produs vital care este apa. Componente ale acestei industrii sunt: instalațiile de tratare^{*}; de reciclare; de transfer al apelor între diverse zone geografice cu ajutorul unor sisteme complexe de baraje și canale; de exploatare a ghețarilor, de desalinizare a apei de mare, de obținere a ploilor artificiale programate.

^{*} În mod deosebit, dezvoltarea acestor instalații și procedee va forma obiectul acestui capitol.

7.1. Poluanții din ape

Prin poluarea apelor se înțelege, conform concluziilor Conferinței Internaționale privind această problemă (Geneva, 1961), "modificarea compoziției sau stării apelor unei surse, survenită ca urmare a activității omului, astfel încât apele devin mai puțin adecvate tuturor, sau numai unora dintre utilizările pe care le pot căpăta în stare naturală" /3/.

Poluantul este definit în consecință /3/ ca "o substanță, un microorganism sau un transfer de energie care produce poluare".

Un oraș sau un complex industrial care posedă mai multe guri de evacuare a apelor uzate și halde de reziduuri reprezintă un generator de poluări multiple. Apa uzată, cu caracteristici modificate este eliminată ca *efluent* într-un curs de apă care transportă poluanți și este numit *emisar*. Bazinul hidrografic, teritoriul drenat de un curs de apă cu toți efluenții săi, "este o unitate naturală indivizibilă", deci bilanțul apelor și proveniența poluării se pot examina și influența numai printr-o cooperare regională sau (după caz) internațională. Evaluarea poluării este posibilă dacă se cunosc concentrațiile de poluanți, debitele surselor de poluare și ale emisarilor. Poluanții prezenți în ape sub formă de suspensii sau soluții multicomponente se pot încadra în următoarele categorii mai importante:

- substanțe organice, reziduuri biologice
- substanțe anorganice
- substanțe radioactive
- produse petroliere
- microorganisme patogene
- ape fierbinți.

În schema 7.2. sunt indicate impuritățile toxice principale în efluenții industriali /5/.

Sursele de poluare ale apelor se caracterizează printr-o mare varietate și pot produce poluare concentrată în locuri bine delimitate (conducte de canalizare, rampe de descărcare), sau determină poluarea difuză a unor arii întinse dificil de delimitat (terenuri agricole și miniere în exploatare). După caracterul emisiei se pot deosebi *surse cu*

activitate permanentă (canalizarea orașelor), *discontinuuă* (fabrici de ulei sau zahăr care lucrează sezonier), *temporară* (o navă în deplasare) și *accidentală* (avarii în instalațiile industriale). După intensitatea și diversitatea surselor, pe locul întâi se situează poluarea cauzată de deversările de ape uzate menajere și orașenești. Acestea sunt comparabile din punct de vedere al debitelor pentru marile aglomerări urbane, cu cele ale emisarilor în care sunt deversate /4/. De exemplu, pentru un oraș de 1500000 locuitori ca orașul București, socotind un volum de 150 l/locuitor/zi ape menajere, se obține un volum total de ape menajere uzate de $225 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{zi}$, în timp ce volumul de apă scurs pe Dâmbovița într-o zi este de $226 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ după /6/.

Schema 7.2. Relația: Proveniența efluenților - impurități toxice principale

| <i>Proveniența efluenților</i> | <i>Poluanți</i> |
|---|---|
| Industria petrochimică și de rafinare | Acizi naftenici, produse petroliere, fenoli, sulfuri, cloruri, sulfați, surfactanți, suspensii organice |
| Industria carbochimică | Fenoli, H_2S , hidrocarburi, tiocianați, NH_3 , cianuri, suspensii organice |
| Industria celulozei și hârtiei | Mercaptani, sulfuri, alcooli, aldehide, cetone, suspensii organice |
| Producția de polimeri sintetici și mase plastice | Stiren, acrilonitril, acilați, sulfați, fenoli, hidrocarburi aromatice, aldehide, alcooli, hidrocarburi alifatiche etc. |
| Producția de extracție a acidului fosforic și a îngrășămintelor cu fosfor | Acizi sulfuric, fosforic și fluorosilicic, compuși cu fluor, HCl |
| Industria clorului | Mercur, clor, cloruri |

Pentru măsurarea dinamicii poluării se utilizează paleta bogată de metode fizico-chimice de analiză (pentru determinarea poluanților individuali, cât și a conținutului total de poluanți anorganici și organici, a cantității de oxigen dizolvat), *analiza biologică* (care

evaluează poluarea prin compararea vieții din apele uzate cu cea din apele nepoluate), *analiza bacteriologică* (care urmărește identificarea germenilor patogeni) și *toxicologică* (pentru stabilirea nocivității poluanților se determină *dozele limită de supraviețuire* și *dozele mortale etalon* pe diferite specii de pești care au sensibilitatea foarte mare la schimbarea condițiilor biotopului).

Corelarea rezultatelor acestor metode de analiză poate să dea o imagine asupra evoluției poluării, dacă sunt îndeplinite condițiile de recoltare directă și conservare adecvată a probelor de standardizare și comparabilitate a determinărilor. În prezent, sunt necesare lucrări de sinteză a datelor despre dinamica poluării la nivelul statelor. Abia după declanșarea primei crize a mediului din anii 1960 s-a impus cu stringență ideea colaborării la nivelul organismelor interstatale pentru a preveni poluarea, prin înlăturarea cauzelor care o provoacă.

După accidentele înregistrate în bazinele hidrografice ale unor râuri (v. 1969, poluarea accidentală a Rinului cu endosulfan), în legătură cu evoluția riscurilor pe care le reprezintă o anumită cantitate de poluanți deversată sistematic într-un râu, s-au întreprins de către cercetătorii englezi /7/ studii asupra distribuției oxigenului dizolvat în întinderile apelor curgătoare nepoluate. Lucrarea /7/ vizează predicția distribuției oxigenului dizolvat pe baza datelor despre intensitatea luminii, temperatură, cantitatea de plante acvatice, conținutul de oxigen inițial, viteza proceselor de fotosinteză și respirație a plantelor. Rezultă pentru râurile nepoluate o relație pe baza căreia se poate determina cantitatea de oxigen D ($\text{g/m}^2\text{h}$) adus prin difuzie de la suprafața apei (oxigenul schimbat între apă-aer):

$$D = 1,024 (T-20) - 0,505 H^{0,85} (C_s - C)$$

unde T - temperatura apei

U - viteza medie (cm/s)

H - adâncimea (cm)

C_s - concentrația de oxigen la saturație (mg/l)

C - concentrația oxigenului în lichid.

Din cauza consecințelor variației diferiților factori de mediu /4/ reiese că variațiile de temperatură vor schimba distribuția oxigenului dizolvat în râu din cauză că modifică viteza de consum a oxigenului de

către nămol și plante și afectează difuzia oxigenului la suprafața apei. Producerea de oxigen prin fotosinteză este relativ independentă de temperatură, pe când lumina este un factor limitativ. O generalizare importantă care se degajă din /7/ este că prin respirația lor plantele acvatice pot afecta concentrația minimă de oxigen dizolvat într-un râu. Îndeosebi în perioadele călduroase (în care debitul e scăzut) și liniștite (fără mișcări de aer) se poate ajunge la o pronunțată dezoxigenare a apei chiar într-un râu în care nu avem deversări de ape industriale!

În ceea ce privește poluarea lacurilor, un exemplu edificator este evidențierea în 1970 /8/ a poluării multiple a apelor lacului Erie. În regiunea Marilor Lacuri, pe țărmurile lacului Erie, în ultimele două secole s-au construit o seamă de orașe mari, cu industrie diversificată, cu întreprinderi de pescuit rentabile. Îndesirea populației riverane, până la 13 milioane, a coincis cu creșterea gradului de poluare a lacului până la grava tulburare a echilibrului ecologic. Primele indicii asupra acestui fapt datează de la începutul secolului XX, când pescarii au constatat dispariția treptată a speciilor valoroase de pești. Aceste specii caută în cursul verilor fierbinți adăpost în apele mai reci de la fundul lacului. Ori, din cauza încărcării organice mari, acumulate pe fund, încărcare ce necesită un consum de oxigen ridicat și a slabei circulații pe verticală, cantitatea de oxigen dizolvată în apă era insuficientă pentru asigurarea condițiilor de viață necesare pentru aceste specii. Apoi, din deversările multiple, în apa de fund s-au acumulat săruri de azot și fosfor care au creat un excelent mediu nutritiv și au determinat înmulțirea fără precedent a populației de alge. Algele au o viață scurtă și, după moarte, produc o încărcare suplimentară cu substanțe organice, din care o parte se acumulează pe fundul lacului. Procesul acesta numit *eutrofizare* sau *suprafertilizare* este cauza mării în continuare a deficitului de oxigen din lac. Viteza schimbărilor eutrofice din lacul Erie poate fi apreciată prin prisma evoluției numărului de alge per mililitru: 100 (în 1927), 800 (1945), 2500 (1964) /8/. S-a mai apreciat că declanșarea proliferației algelor este favorizată și de procedeele de tratare a apelor uzate, proiectarea stațiilor de tratare respective fiind greșită din punct de vedere ecologic!

Apele subterane pot fi compromise prin poluare difuză. Astfel, în RFG și Austria în 1966 s-au constatat poluări masive ale acestor ape, datorate distrugerii prin bombardamente în timpul celui de-al doilea război mondial, a rezervoarelor de combustibil îngropate /8/.

Merită o examinare specială cazul poluanților radioactivi, deoarece, odată cu răspândirea reactoarelor și submarinelor nucleare, astfel de poluanți pot apărea în toate tipurile de ape producând poluare concentrată accidentală sau difuză /9/. Fenomenul de concentrare prin lanț trofic al poluanților este ușor de pus în evidență în cazul celor radioactivi. De exemplu, urmărirea creșterii concentrației de fosfor radioactiv $^{32}_{13}\text{P}$ în apa râului Columbia și în corpul viețuitoarelor implicate într-un lanț trofic, a permis stabilirea următoarei situații:

| Localizarea $^{32}_{13}\text{P}$ | Apa râului Columbia | Nevertebrate | Pești | Rațe | Ouă de rață |
|--|---------------------|--------------|-------|------|----------------|
| Concentrația de $^{32}_{13}\text{P}$ exprimată în raport cu cea din apa râului Columbia luată ca unitate | 1 | 25 | 2000 | 7500 | $2 \cdot 10^3$ |

care argumentează ideea anterioară.

Lucrări de dată recentă arată consecințele deosebite ale accidentului de la Cernobîl din aprilie 1986 asupra poluării radioactive a apelor freatice /12, 13/.

Poluarea radioactivă a apelor prezintă o importanță deosebită în ceea ce privește natura efectelor biologice asupra organismelor vii /10, 12/.

În perioada primară de acțiune a radiațiilor nucleare se produc ionizări și excitări urmate de modificări chimice ale substanțelor din țesuturile care au absorbit radiațiile. Ori, apa este un component majoritar al organismelor vii (la om proporția de apă reprezintă 85% din greutatea corporală). Sub influența radiațiilor ionizante are loc

* Izotopul $^{32}_{13}\text{P}$ are un timp de înjumătățire de 14,5 h, fapt care-l face foarte accesibil măsurătorilor în laboratoare /10/.

procesul de radioliză a apei. Radicalii și speciile moleculare generate în acest proces complex (OH^* , H_2O_2 , e_{aq}^- , HO_2^* , H^*) au fie proprietăți oxidante (OH^* , H_2O_2) fie proprietăți reducătoare (H^* , HO_2^*). Având reactivitate mare, acești produși de radioliză a apei constituie o sursă pentru acțiunea indirectă a radiațiilor nucleare asupra organismelor vii, deoarece pot afecta atât cromozomii cât și proteinele citoplasmatiche. În prezența oxigenului dizolvat în apă apar cu precădere radicalii HO_2^* , care, alături de apa oxigenată și peroxizii organici stabili pot produce alterarea macromoleculilor biologice din celule.

Oceanul planetar suferă o gravă poluare difuză din cauza transportului maritim al produselor petroliere. Se precizează că numai prin efectuarea operațiilor de întreținere a motoarelor și spălare a cisternelor se deversează în mare anual 8106 t petrol. La aceasta se adaugă poluarea datorată accidentărilor marilor petroliere. Un exemplu foarte des citat: la scufundarea petrolierului Torrey Canyon în martie 1957, 150000 t petrol s-au deversat în Canalul Mânecii.

Datorită nemiscibilității petrolului cu apa și a diferenței mari între tensiunea superficială a celor două lichide, o tonă de petrol se poate întinde la suprafața apei pe o zonă de 10-20 km² /9/, constituind o peliculă monomoleculară. Local, pot apărea și straturi de petrol mult mai groase, care împiedică pătrunderea luminii în mediul acvatic.

În consecință, se inhibă asimilația clorofiliană și respirația organismelor. Aceste "pete negre" migratoare se pot transforma în "marea neagră" ce apar în regiuni apropiate sau relativ depărtate de locul avariei, urmând trasee capricioase sub acțiunea valurilor și a curenților marini.

Compușii aromatici din petrol au acțiune toxică cu efecte cumulative. Este cazul deja semnalat al 3,4-benzpirenului, care se poate concentra prin lanț trofic, ajungând la om.

Dar cât de mari sunt prejudiciile aduse mediului, în general, și mării, în special, în cazul războiului din Golf, determinat de invazia Irakului asupra Kuwaitului din august 1990?

Criza din Orientul Mijlociu a determinat o adâncă restructurare în "procesarea" petrochimică, acordarea unei priorități introducerii proceselor catalitice de înaltă selectivitate și unei atenții mărite proceselor de epurare a apelor /131/, analizate în cele ce urmează.

7.2. Combaterea poluării apelor

Persistența unei substanțe, ca poluant în ape, este determinată de proprietățile fizice și chimice inerente, de rezistența ei la îndepărtarea prin mecanisme fizice, chimice și biochimice, de toxicitatea ei față de microorganismele, plantele și animalele din mediul acvatic /14/.

Starea de poluare a apelor cunoscută cu ajutorul multiplelor metode de analiză, enumerate în paragraful precedent poate fi controlată și redusă. În acest scop, s-au dezvoltat două categorii de procedee /5, 7, 13-19/.

Primul grup de procedee pe care-l vom analiza se caracterizează printr-o "manieră de conducere preventivă". În acest grup se încadrează toate metodele care urmăresc limitarea evacuării de reziduuri în apă. Concepțiile aferente s-au dezvoltat încă de la începutul secolului XX /17, 19/, dar necesitatea adaptării lor ca linii directoare pentru dezvoltarea unor industrii care să solicite o cantitate mai redusă de apă a fost conștientizată la nivel global de-abia în deceniul nouă /14/ al secolului nostru. Încă din faza de proiectare a instalațiilor industriale, de transport, edilitare etc., trebuie adoptată o concepție care corespunde unei orientări diametral opuse față de cea veche, caracterizată lapidar prin ideea "apa spală tot". Astfel, reziduurile solide, în special ale substanțelor de mare toxicitate, nu este necesar să fie antrenate pe cale umedă, ci pot fi aspirate sau evacuate la halde sau crematorii.

Se caută reducerea consumurilor de apă în industrie prin recircularea apei folosite ca agent de răcire și reintroducerea în sistem a celei utilizate ca solvent, după corectarea adecvată a calității. Acest gen de măsuri duce concomitent la micșorarea cheltuielilor de producție și a poluării apelor, dovedindu-se rentabile în unități industriale de mare capacitate. Iată una din rațiunile concentrării industriale în mari combinate.

Recuperarea substanțelor utile din apele industriale uzate este, de asemenea, o direcție modernă, care trebuie să constituie o

preocupare permanentă, încă din faza de proiectare necesitând conlucrarea tehnologului cu specialistul în protecția calității apelor.

De exemplu, la fabricarea polimerilor vinilici este indicată recuperarea mercurului, folosit drept catalizator, din apele industriale uzate pentru a preveni atât urmările nefaste ale deversării acestor ape în emisar (apariția bolii Minamata^{*} în insula Kyushu) cât și pentru înlăturarea pierderilor de catalizator. Prima motivație ar putea dicta doar aplicarea unui procedeu clasic de epurare, dar rezultanta compunerii cu cea de a doua motivație de ordin economic, este aplicarea procedeuului de recuperare.

Această orientare spre recuperare este una din cauzele diversificării producției industriale în combinate. Se tinde spre o valorificare superioară a produselor extractibile din apele uzate oceanice, ceea ce nu este un lucru ușor realizabil, având în vedere creșterea costurilor privind măsurile de siguranță și de protecție ecologică.

Literatura de specialitate este bogată în indicații recente pe această temă, dar spațiul acestui material nu permite decât selecționarea unor exemple din /14/: extracția vitaminei B_{12} din nămolul organic al apelor menajere ale orașului Chicago, obținerea drojdiei furajere din fermentația controlată a borhoturilor de la fabricile de sulfat de celuloză, obținerea fenolului din apele utilizate pentru stingerea cocsului în cocserii ș. a. m. d.

Cunoașterea acțiunii pe care o are deversarea unei noi substanțe în apă, atunci când se introduce o nouă fabricație, este un act de mare responsabilitate, care ține tot de conduita preventivă. Are o foarte mare importanță biodegradabilitatea substanței, ca măsură a efectelor pe care le provoacă asupra vieții acvatice, până la degradarea ei.

* Minamata este numele unei vechi familii japoneze. Între anii 1955-1965 în insula Kyushu s-au înregistrat peste 40 de victime ale unei boli, denumite astfel datorită faptului că peștele și crustaceele (baza alimentației populației insulare) conțineau mercur.

Alt procedeu care corespunde conduitei preventive, deja anticipat, se referă la proiectarea edilitară. Aceasta stabilește zone de protecție sanitară (în care sunt interzise evacuări de ape poluate) pentru sursele de apă potabile, iar în proiectarea sistemelor de canalizare se separă canalizarea pentru apele industriale și menajere.

În ceea ce privește canalizarea industrială se pun probleme și mai complicate, cum ar fi: separarea rețelelor de canalizare în funcție de poluanți; îmbunătățirea sistemelor de evacuare în emisar în funcție de natura acestuia (râu cu debit mare sau mic; lac; mare); stocarea apelor uzate și evacuarea lor raționalizată; desființarea efluenților cu concentrații mari de substanțe toxice, de exemplu eliminarea prin evacuarea lor în subteran într-un spațiu etanș (condiție greu de realizat pe termen lung). Acest ultim procedeu a fost folosit la noi începând din 1960 în varianta reinjectării în strat pentru menținerea presiunii necesare exploatării sondelor, a apelor sărate, extrase din zăcăminte împreună cu țițeiul /20/.

În al doilea grup de procedee pentru combaterea poluării apelor se încaadrează diferitele *metode de epurare a apelor uzate*. Apele uzate trebuie să fie supuse unor tratamente prin care să se înlătore încărcarea lor cu poluanți până la o anumită limită (numită *gradul de epurare necesar* - procentul de reducere al poluanților din efluent) care să nu stânjenească utilizările pe care apele respective le pot căpăta în starea naturală. Cerințele pe care trebuie să le satisfacă instalațiile de epurare se referă la eficiența maximă în exploatare, gabarit redus și costuri de investiție și exploatare minime /13/.

Deoarece epurarea cuprinde o succesiune de procese fizice și chimice, biologice și fizico-chimice necesare pentru înlăturarea diverselor categorii de poluanți, în acest material vom reda numai esența diferitelor procese comentând evoluția, ponderea lor actuală și tendințele de dezvoltare.

Astfel, poluanții aflați în suspensie se separă prin sedimentare, cei emulsionați sau dizolvați prin intermediul unui reactiv adecvat, pe

cale chimică (în special pentru decontaminări și îndepărtarea substanțelor anorganice). Poluanții organici sunt mineralizați de microorganisme pe cale biologică /14/.

Degradarea biologică a substanțelor organice dizolvate depinde de oxigen. Dacă oxigenul dizolvat în apă este mai redus decât cel de saturație, acest fapt este datorat poluării organice a apei. Concentrația substanțelor organice este exprimată global, direct prin determinarea carbonului organic sau indirect, prin determinarea consumului chimic de oxigen (CCO) (corepondent în limba engleză COD - chemical oxygen demand) prin metoda oxidării la CO_2 , H_2O , NO_2 cu bicromat de potasiu în prezența sulfatului de *Ag*. Substanțele organice din apa uzată care sunt oxidate prin procese metabolice de către microorganisme sunt exprimate indirect prin consumul biologic de oxigen la 5 zile (CBO_5) (în limba engleză BDO_5). CBO_5 este determinat prin adăugarea unei cantități măsurate de apă uzată (care

Procesele de oxidare chimică au fost folosite încă din secolul al XVIII-lea pentru conversia substanțelor nedorite din apă. Totuși, practica acrării bazinelor de apă s-a răspândit larg doar în a doua jumătate a secolului al XIX-lea. Încercările de a utiliza substanțe oxidante mai puternice decât oxigenul atmosferic au condus la selectarea următorilor oxidanți: ozonul, clorul, dioxidul de clor, permanganatul de potasiu și, în anii din urmă, fluorul.

Investigațiile experimentale privind utilizarea ozonului au fost începute în 1892; prima uzină care a folosit tratarea apei potabile a fost la Nisa în 1905. Permanganatul de potasiu a fost folosit prima dată cu succes pentru tratarea apelor în Huston, SUA, 1926.

Dioxidul de clor se folosește pentru oxidarea fenolilor din apa utilizată în rețelele publice în mai multe uzine municipale din SUA.

Clorul este utilizat curent în tratarea apei potabile în scopuri antibacteriene, contribuind și la îndepărtarea fierului și a manganului.

Fluorul, deși mai costisitor decât clorul, oferă un spectru bacteriologic mai larg și are asupra omului efecte nocive mai reduse decât clorul. Fluorinarea apei potabile în țările industrializate este în continuă extindere.

Procesele de oxidare indirectă reprezintă un domeniu de cercetare foarte actual datorită unor avantaje posibil de a fi puse în evidență prin aprofundarea rezultatelor promițătoare sesizate de cercetările preliminare. Oxidarea anodică, de exemplu, prezintă interes în cazul tratării apelor reziduale din băile de depuneri galvanice. Generarea clorului *in situ* prin electroliza apelor reziduale care conțin cloruri; oxidarea indusă de radicalii cu viață scurtă generați în timpul iradierii apelor reziduale cu radiații gama, reprezintă doar o parte din domeniile de investigație.

aduce materialul organic) la o cantitate determinată de apă saturată cu oxigen, conținând săruri nutritive și un inocul bacterian /14/.

Proba diluată este repartizată în două flacoane. Unul este examinat imediat, pentru conținutul în oxigen dizolvat, celălalt, închis fără bule de aer, este incubat la 20°C în întuneric, oxigenul dizolvat fiind determinat după perioada de incubare. CBO₅ rezultă din diferența între concentrația de oxigen dizolvat în cele două probe, ținând cont de diluția probei și consumul de oxigen datorat apei de diluție. Condiția de 5 zile are originea în faptul că în Marea Britanic, unde s-a elaborat întâi acest test, toate râurile au parcursul de curgere de până la 5 zile; aceasta corespunde consumului maxim de oxigen în orice râu /4/. Deci, testul CBO₅ reprezintă activitatea respiratorie a microorganismelor care utilizează fracțiunea de substanțe asimilabile din cantitatea totală de substanțe organice existente în apă. Dacă valoarea raportului CBO₅ /CCO este de 0,6, speciile chimice conținute de efluent sunt ușor epurabile biologic.

Valorile raportului menționat între 0,6-0,4 afirmă aceeași posibilitate, în timp ce valori cuprinse între 0,4-0,2 arată că efluentul respectiv poate fi degradat biologic numai la un regim termic adecvat. Scăderea valorii acestui raport sub 0,2 infirmă posibilitatea epurării biologice a efluentului respectiv /20/.

O serie de substanțe din categoria detergentilor, a pesticidelor sunt greu biodegradabile și pentru eliminarea lor este necesară aplicarea intensivă a unor procese fizico-chimice de separare (flotația, coagularea și flocularea, extracția cu solvenți ultrafiltrarea, electrodializa etc.). Pentru distrugerea germenilor patogeni se mai includ operații de tratare cu ozon sau clor.

În stațiile de epurare, prima treaptă de epurare, *primară*, este constituită din procese fizice și chimice, treapta a doua, *secundară*, corespunde epurării biologice (naturale sau artificiale), iar treapta *terțiară* corespunde aplicării proceselor fizico-chimice de separare.

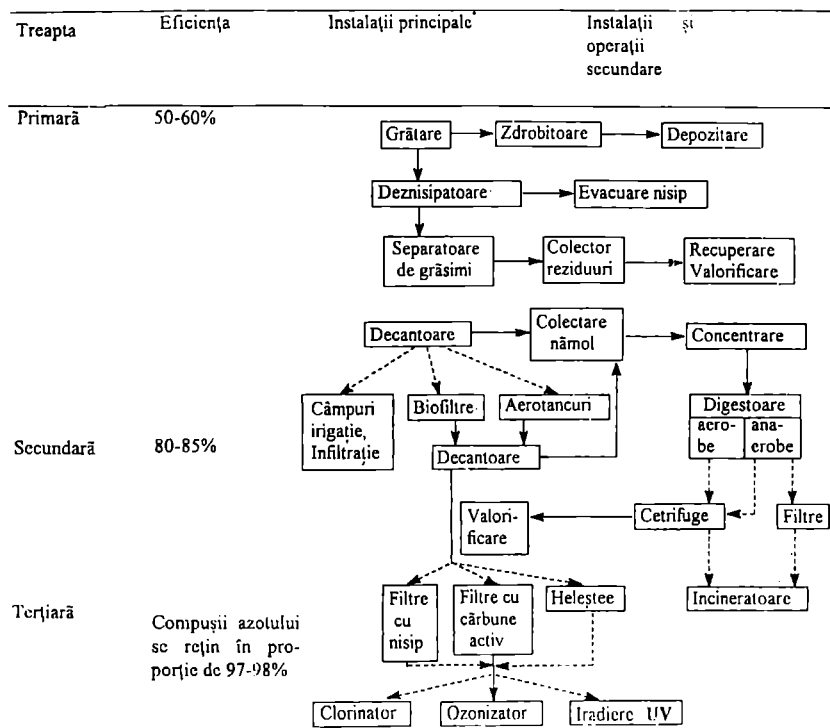
În funcție de specificul încărcării unui anumit efluent și de caracteristicile emisarului, stația de epurare va fi prevăzută cu una sau toate cele trei trepte de epurare, fiecare având o serie de aparate și instalații specifice /15/.

Epurarea biologică artificială a apelor uzate corespunzătoare degradării aerobe sau anaerobe a poluanților organici, sub influența speciilor bacteriene (biomasă) adsorbite pe un filtru, se practica în Anglia înainte de 1910 /14/. Înțelegerea relației între compoziția

biomasei, viteza de degradare, parametrii de explotare ai instalației cu biofiltre și capacitatea de a se degrada a diverselor substanțe nu este realizată exhaustiv nici astăzi pentru gama variată de produse chimice de sinteză /21/. Această afirmație este valabilă și pentru procesul de epurare cu nămol activ, realizat prima dată la Manchester în 1916, principalul procedeu de epurare biologică a apelor aplicat astăzi.

În cazul apelor uzate orășenești, a căror compoziție este destul de asemănătoare, s-a stabilit schema de epurare 7.3 /15/.

Schema 7.3
Schema tehnologică de epurare a apelor uzate orășenești



* Fluxurile obligatorii sunt indicate prin săgeată continuă, cele care sunt alternative sunt arătate prin săgeți marcate cu linie întreruptă.

Desigur că aici apar probleme de cost ale instalațiilor de epurare. După /17/, pentru o stație de epurare orășenească, la o capacitate de 400 m³/h corespunde o valoare totală de 600000 dolari și următoarele costuri pentru diferite trepte de epurare (vezi Tabelul 7.1). Având în vedere cerințele de consum modern, o astfel de stație poate satisface doar cerințele unui orașel de 27000 locuitori!

Tabel 7.1

Costul unei stații de epurare a apei orășenești cu capacitatea de 4000 m³/h /17/

| Trcpătă de epurare | Valoare (dolari) | (%) |
|--------------------------------------|---------------------|------|
| Epurare mecanică | 20000 | 3,3 |
| Epurare mecanochimică | 40000 | 6,6 |
| Epurare biologică | 440000 | 70,1 |
| Clădiri anexe, cheltuieli proiectare | 120000 | 20,1 |

Pentru efluenții industriali, tehnologia de epurare trebuie elaborată, așa cum s-a anticipat, concomitent cu tehnologia de obținere a produselor dorite, pentru a reduce pericolul poluărilor grave, ireversibile, ale emisarului. În consecință, nu mai poate fi vorba de o schemă generală de epurare, ci sunt indicate anumite strategii pentru principalele categorii de ape industriale uzate, dotându-se fiecare obiectiv industrial cu o stație de epurare. În 1980, în România erau 3000 de stații de epurare.

În tabelul 7.2 se redă schematizat, după proveniența efluentului, care sunt epurărilor indicate pentru apele industriale uzate.

Tabel 7.2

Strategii de epurare indicate pentru principalele categorii de ape industriale

| Efluent provenit din industria: | Trepte de epurare necesare | Observații |
|---|--|---|
| ALIMENTARĂ | | |
| Pâine, amidon, produse lactate, conserve, abatoare, ulei | - mecanică - biologică - metan-tancuri | Se exploatează analogia' cu apele menajere orășenești |
| Spirt, zahăr, bere | - mecanică - biologică (naturală) | Se poate realiza și epurarea biologică artificială, după amestecare cu apele menajere orășenești |

| Efluent provenit din industria: | Trepte de epurare necesare | Observații |
|--|---|---|
| Creșterea animalelor | - mecanică - chimică - biologică - metan-tancuri - dezinfecție | |
| <i>USOARĂ</i> | | |
| Săpun, clei, topitorii de in și câneapă | - mecanică - biologică (naturală) - metan-tancuri | Se exploatează analogia cu apele menajere orășenești |
| Bumbac, lână, mătase, vopsitorii | - mecanică - chimică - biologică | Etapă de epurare chimică este esențială |
| Fibre artificiale tăbăcării | - mecanică - chimică - biologică (artificială) - dezinfecție | Recuperarea reactivilor este recomandată |
| <i>LEMNULUI, CELULOZEI SI HĂRTIEI</i> | | |
| Hârtie, plăci fibrolemnoase Celuloză | - mecanică - chimică - mecanică - chimică - biologică (artificială) | |
| <i>CHIMICĂ ORGANICĂ</i> | | |
| Coloranți, explozivi, medicamente, rășini sintetice, cauciuc sintetic, polimeri etc. | - mecanică - chimică - biologică (artificială) - metan-tancuri | Treapta chimică necesită tratarea separată a efluenților proveniți de la diverse secții |
| <i>PETROLULUI</i> | | |
| Foraj-extracție | - mecanică - chimică - filtrare și reinjectare în strat | |
| <i>RAFINĂRII</i> | | |
| | - mecanică - chimică - biologică (artificială) - incinerare (nămol) | Necesară epurarea chimică separată a efluenților din secții |

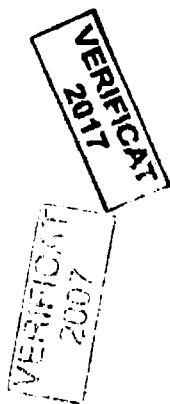
| Effluent provenit din industria: | Trepre de epurare necesare | Observații |
|---|---|---|
| <i>TRANSPORTURI</i> | - mecanică | |
| <i>CHIMICĂ</i> | | |
| <i>ANORGANICĂ</i> | | |
| Acizi minerali, sodă, pigmenți, clor | - mecanică - chimică - injecție în strat - stocare și evacuare cu debit minim, controlată strict | Treapta chimică necesită tratarea separată a efluenților proveniți de la diverse secții |
| Îngrășăminte azotoase | - mecanică - chimică - biologică (naturală) | |
| <i>MINIERĂ</i> | | |
| Carboniferă, metale neferoase | - mecanică - chimică | |
| <i>METALURGICĂ</i> | | |
| Siderurgie, laminoare, metale neferoase | - mecanică - chimică | Apele cu fenol și cianuri de la cocerii necesită epurarea biologică artificială |
| <i>CONSTRUCTII-LOR DE MASINI</i> | - mecanică - chimică | |
| <i>ENERGIEI NUCLEARE, RADIOIZO-TOPILORE</i> | - mecanică - chimică | Este necesară evaporarea apelor și stocarea reziduurilor solide |

Ca o concluzie a acestui material, se poate cita afirmația lui *Phil Tevis*, specialist american în investiții /13/: "Începând cu 1991, se va schimba radical valoarea și calitatea proiectelor de dezvoltare și a construcțiilor unei anumite investiții, care trebuie să satisfacă problematica protejării factorilor de mediu, din ce în ce mai conștientizată de către societate la nivel național sau internațional. Minimizarea deșeurilor și procesele de epurare vor domina".

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *"The Changing Global Environment"*, Editor F. Singer, D. Reidel Publ. Comp. Dordrecht, 1975.
2. E. C. Fuller, *"Chemistry and Man's Environment"*, Houghton Mifflin Co., Boston, 1974.
3. * * * *"Pollution crisis documents"*, Editor E. W. A. Robin, Oc. Publication Inc. New York, Vol. I, 1972, vol. II, 1978.
4. Cristina Mandravel și Melania Guțul-Văluță *"Pământenii - dușmanii Terrei"*, Ed. Albatros, București 1986, 158 pg.
5. I. P. Muklyonov, A. E. Gorshtein, E. S. Tumarkima, V. D. Tambovteva *"Fundamentals of Chemical Technology"*, Mir Publishers, Moscow 1986.
6. * * * Anuarul Hidrologic 1972.
7. M. Owens, G. Knowlesde, Anne Clark *"Adv. Water Poll. Research"* 1969, p. 125, Proc. of Fourth Int. Conf., Praga 1969.
8. Barry Commoner, *"Cercul care se închide: natura, omul și tehnica"*, traducere din limba engleză, E. P. București 1980.
9. V. V. Gromov, A. V. Moskvina, Y. A. Sapozhnikov *"Tehnogennaya radioaktivnosti mirovovo okeana"*, Energoatomizdat, Moskva, 1985.
10. Gh. Marcu *"Chimia elementelor radioactive"* EDP București, 1971.
11. * * * *"The Chemical Industry, Friend of the Environment?"* Ed. J. A. Drake, RSC, 192 pg.
12. C. Mandravel, L. Ciohodaru, J. Păun și V. E. Sahini: *"Preocupări privind activitatea de protecție a mediului înconjurător la Catedra de Chimie Fizică din IPB"* - A III-a Conferință Națională de Ecologie, Arad 4-7 iunie, 1986.
13. Phil Tevis, *"Hydrocarbon Processing"* 58, Dec. 1990.

14. L. M. Vaicum "Epurarea apelor uzate cu nămol activ. Bazele biochimice", Ed. Acad., București, 1981.
15. V. Chiriac "Instalație pentru epurarea apelor reziduale", C.S.A., București, 1966.
16. V. N. Naidenov, A. P. Rulakov, I. A. Serenkov "Optimizarea proceselor oestki prirodnih vod", Stroizdat, Moskva, 1985.
17. * * * "La lutte contre la pollution des eaux douces en Europe", Conseil de l'Europe, 1966.
18. D. Higgins și R. S. Burns "The Chemistry and Microbiology of Pollution", London, Acad. Press 1975.
19. Th. Roosevelt "Ist Conference for Preservation of Natural Resources", London, 1908.
20. M. Barnea, C. Papadopol "Poluarea și protecția mediului", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1975.
21. Cristina Mandravel și Iana Mandravel: "Asupra relației structură - biodegradabilitatea poluanților prezenți în agroecosisteme", Simpozion - Protecția agrosistemelor, Timișoara, 23 Nov. 1990.



Tipografia
Editurii
Universității
din București

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 328/1997 la
Tipografia Editurii Universității din București

DATA RESTITUIRII

| | | |
|---------------------------------|--|--|
| 17 IAN 2002 | | |
| 19 APR 2003 | | |
| 22 IAN 2004 | | |
| 02 IUN 2004 | | |
| 19 IUN 2004 | | |
| | | |
| 19 FEB 2020 | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

ISBN 973-575-112-7

Lei 10500