

Raport stiintific final

(2022 - 2024)

Competitia:	Proiect experimental demonstrativ – PED 2021
Nr. contract:	733PED / 27.06.2022
Cod proiect:	PN-III-P2-2.1-PED-2021-0151
Domeniul de cercetare:	3. Energie, mediu si schimbari climatice
Titlul :	Metoda microanalitica elementala simultana pentru controlul mediului si alimentelor folosind prelevarea pasiva si instrumentatie miniaturizata bazata pe spectrometrie de emisie optica in microplasma
Acronim:	MULTIPASS
Data incepere proiect:	27.06.2022
Data finalizare proiect:	26.06.2024
Durata (luni):	24
Buget total:	600.000 lei
Sursa 1 Bugetul de stat	600.000 lei
Sursa 2 Alte surse atrase (cofinantare):	0 lei
Pagina web proiect:	https://icia.ro/multipass/
Institutia coordonatoare:	INCDO-INOE 2000, Filiala Institutul de Cercetari pentru Instrumentatie Analitica Cluj-Napoca
Director de proiect:	Marin Senila
Partener 1 proiect (P1):	Universitatea Babes-Bolyai Cluj-Napoca
Partener 2 proiect (P2):	Universitatea Tehnica Cluj-Napoca

1. Prezentarea generala a obiectivelor ale proiectului, cu punerea in evidenta a rezultatelor si gradul de realizare a obiectivelor. Prezentarea trebuie sa includa explicatii care sa justifice diferentele (daca exista) dintre activitatile preconizate si cele realizate.

1.1 Scurta descriere proiect

Proiectul MULTIPASS se incadreaza in preocuparile actuale la nivel stiintific international: integrarea chimiei analitice in principiile chimiei verzi, prin reducerea efectului nociv al utilizarii metodologiilor analitice asupra mediului inconjurator si asupra sanatatii si sigurantei operatorilor. Printre principiile chimiei analitice verzi se numara: reducerea numarului de etape in prelucrarea probelor; utilizarea unor cantitati cat mai mici de reactivi chimici, cu toxicitate redusa, astfel incat sa se genereze cat mai putine deseuri; utilizarea unor echipamente cu costuri reduse de realizare si de intretinere. Pe de alta parte, parametrii de performanta ai metodelor analitice nu trebuie sa fie afectati de caracteristicile care le confera gradul de verde.

In cadrul proiectului MULTIPASS s-a propus si s-a obtinut cresterea nivelului de maturitate tehnologica de la TRL3 la nivelul TRL4 a unui sistem analitic bazat determinarea unor elemente (Hg, Pb, Cd, As, Sb, Se, Cu si Zn) prin modelul de laborator complet miniaturizat bazat pe spectrometria de emisie optica intr-o microtorta de plasma cuplata capacitiv si vaporizare electrotermica de mici dimensiuni (DGT-SSETV- μ CCP-OES) dupa prelevarea pasiva prin tehnica gradientilor de difuzie in filme subtiri (DGT). De asemenea, au fost dezvoltate, validate si utilizate pentru analiza unor probe reale de mediu si de alimente metode microanalitice de inalta sensibilitate, lipsite de efecte de matrice, pentru determinarea multielementala simultana a unor elemente cu potential toxic.

1.2 Obiective prevazute/realizate

Obiectiv major		
Nr. crt.	Obiective prevazute	Obiective realizate
1.	Dezvoltarea unor noi metode microanalitice pentru determinarea simultana a elementelor prioritar periculoase si a altor elemente toxice (Hg, Pb, Cd, As, Sb, Se, Cu si Zn) utilizand un model experimental de laborator complet miniaturizat bazat pe spectrometria de emisie optica intr-o microtorta de plasma cuplata capacitiv si vaporizare electrotermica de mici dimensiuni (SSETV- μ CCP-OES) in tandem cu un dispozitiv de prelevare pasiva bazata pe tehnica gradientilor de difuzie in filme subtiri (DGT)	DA: S-a dezvoltat sistemul DGT- SSETV- μ CCP-OES la nivelul TRL4 si s-au realizat 6 noi metode microanalitice (TRL4) pentru determinarea simultana a elementelor prioritar periculoase si a altor elemente toxice (Hg, Pb, Cd, As, Sb, Se, Cu si Zn) utilizand un model experimental de laborator complet miniaturizat bazat pe spectrometria de emisie optica intr-o microtorta de plasma cuplata capacitiv si vaporizare electrotermica de mici dimensiuni (SSETV- μ CCP-OES) in tandem cu un dispozitiv de prelevare pasiva bazata pe tehnica gradientilor de difuzie in filme subtiri (DGT)
Obiective specifice		
Nr. crt.	Obiective prevazute	Obiective realizate
1.	Testarea si optimizarea conditiilor de lucru pentru preconcentrarea <i>in-situ</i> si <i>ex-situ</i> a Hg, Pb, Cd, As, Sb, Se, Cu si Zn cu ajutorul dispozitivului DGT, prealabil introducerii probei prin vaporizare electrotermica in microtorta de plasma	DA: ► S-a realizat un raport de testare si optimizare a conditiilor de lucru pentru preconcentrarea <i>in-situ</i> si <i>ex-situ</i> a Hg, Pb, Cd, As, Sb, Se, Cu si Zn cu ajutorul dispozitivului DGT, prealabil introducerii probei prin vaporizare electrotermica in microtorta de plasma
2.	Optimizarea conditiilor de lucru pentru SSETV ca dispozitiv de microprelevare directa de lichid dupa preconcentrarea DGT	DA: ► S-a realizat un raport de optimizare echipament DGT-SSETV- μ CCP-OES, pentru conditiile de lucru pentru SSETV ca dispozitiv de microprelevare directa de lichid dupa preconcentrarea DGT
3.	Dezvoltarea unui software specializat pentru controlul programului termic al filamentului de Rh	DA: ► S-a dezvoltat un software specializat pentru controlul programului termic al filamentului de Rh pentru evaporare Hg, Cd, Cu, Pb, Zn, As, Sb si Se
4.	Imbunatatirea performantelor analitice ale sistemului de detectie SSETV- μ CCP-OES prin cuplare cu tehnica DGT	DA: ► S-a realizat un raport experimentare privind imbunatatirea performantelor analitice ale metodelor SSETV- μ CCP-OES cu si fara DGT
5.	Compararea performantelor analitice cu metodele traditionale si cerinte europene	DA: ► S-a realizat un raport de experimentare - studiu comparativ al performantelor analitice pentru DGT-SSETV- μ CCP-OES cu metodele traditionale GFAAS, TDAAS, ICP-OES si cerintele legislatiei europene
6.	Validarea metodei DGT-SSETV- μ CCP-OES prin analiza de materiale standard certificate in probe de mediu si alimentare	DA: ► S-au realizat doua rapoarte de validare: Raport de validare a metodelor bazate pe DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea multielementala simultana in probe de mediu; Raport de validare a metodelor bazate pe DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea

		simultana multielementala in probe de alimente
7.	Dezvoltarea de metode microanalitice DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru probe reale de mediu si compararea performantelor analitice cu metodele traditionale si cerinte legislative europene	DA: ► S-au dezvoltat 3 Metode microanalitice pentru probe reale de mediu (DGT-SSETV- μ CCP-OES) TRL4 si au fost comparate performantele analitice cu metodele traditionale si cerinte legislative europene
8.	Dezvoltarea de metode microanalitice DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru probe reale de alimente si compararea performantelor analitice cu metodele traditionale si cerinte legislative europene	DA: ► S-au dezvoltat 3 Metode microanalitice pentru probe reale de alimente (DGT-SSETV- μ CCP-OES) TRL4 si au fost comparate performantele analitice cu metodele traditionale si cerinte legislative europene
9.	Demonstrarea utilitatii si functionalitatii noilor metode microanalitice DGT-SSETV- μ CCP-OES	DA: ► S-a realizat sedinta demonstrativa si s-a intocmit un raport de demonstrare a utilitatii si functionalitatii noilor metode microanalitice DGT-SSETV- μ CCP-OES
10.	Elaborarea a doua proceduri standard de operare pentru implementarea in laborator a tehnicii DGT-SSETV- μ CCP-OES	DA: ► S-au elaborat doua proceduri standard de operare pentru implementarea in laborator a tehnicii DGT-SSETV- μ CCP-OES
11.	Elaborarea unei Cereri de brevet national	DA: ► S-a elaborat o cerere de brevet national
12.	Diseminarea rezultatelor prin participari la conferinte internationale	DA: ► S-au diseminat rezultatele prin participare cu 13 prezentari la conferinte nationale si internationale
13.	Diseminarea rezultatelor prin publicarea a 4 articole stiintifice in reviste indexate WoS cu FI>3.	DA: ► S-au diseminat rezultatele prin 8 articole ISI publicate (FI>3), suma factorilor de impact = 41,5.

2. Prezentarea si argumentarea nivelului de maturitate tehnologica (TRL) la finalul proiectului.

Initial ⇒ TRL3 / Justificare	Final ⇒ TRL4 / Justificare
Proiectul MULTIPASS a inceput la nivelul maturitate tehnologica TRL3, existand dovada experimentală a functionalitatii conceptului, si anume existenta sistemului spectrometric miniaturizat SSETV- μ CCP-OES realizat intr-un proiect de cercetare anterior (MICROCCP), cod PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-0219, contract nr. 176/2012	<p>Cresterea maturitatii tehnologiei este demonstrata prin integrarea prelevării pasive utilizand tehnica DGT pentru preconcentrarea <i>in-situ</i> sau <i>ex-situ</i> a elementelor in prealabil determinarii instrumentale a acestora, rezultand noul sistem DGT-SSETV-μCCP-OES. Aceasta noua abordare a condus la evitarea efectelor de matrice spectrale si nespectrale si la imbunatatirea substantiala a performantelor analitice (limite de detectie si de cuantificare, precizie, exactitate). Se demonstreaza TRL4 prin:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sistemul DGT-SSETV-μCCP-OES realizat (<i>produs</i>), echipat cu un nou soft de control a temperaturii de evaporare termica (<i>produs informatic</i>) • Raportul de testare si optimizare a conditiilor de lucru pentru preconcentrarea <i>in-situ</i> si <i>ex-situ</i> a Hg, Pb, Cd, As, Sb, Se, Cu si Zn cu ajutorul dispozitivului DGT, prealabil introducerii probei prin vaporizare electrotermica in microtorta de plasma • Raportul de experimentare privind imbunatatirea performantelor analitice ale metodelor DGT-SSETV-μCCP-OES • Studiul comparativ al performantelor analitice pentru DGT-SSETV-μCCP-OES cu metodele traditionale GFAAS, TDAAS, ICP-OES si cerintele legislatiei europene, prin care s-a demonstrat ca

	<p>performantele analitice ale DGT-SSETV-μCCP-OES sunt adecvate scopului</p> <ul style="list-style-type: none"> • Metodele microanalitice DGT-SSETV-μCCP-OES TRL4 dezvoltate si aplicate pentru probe reale de mediu (3 metode) si de alimente (3 metode), ale caror performante analitice au fost comparate cu metodele traditionale si cerinte legislative europene
--	--

Cel mai semnificativ rezultat: Modelul DGT-SSETV- μ CCP-OES nivel tehnologic TRL4

Modelul DGT-SSETV- μ CCP-OES nivel tehnologic TRL4 dezvoltat este elementul central al cercetarilor efectuate in proiectul MULTIPASS. Dezvoltarea acestuia s-a bazat pe includerea dispozitivelor de prelevare pasiva DGT in sistemul SSETV- μ CCP-OES dezvoltat la TRL3 intr-un proiect de cercetare anterior. Utilizand acest sistem, au fost realizate testari si optimizari ale conditiilor de lucru, inclusiv prin dezvoltarea unui nou software pentru controlul evaporarii termice a elementelor pentru introducerea in microplama. Sistemul a stat apoi la baza dezvoltarii si validarii de metode microanalitice si a fost utilizat pentru analiza unor probe reale de mediu si de alimente. Schema de principiu a modelului experimental DGT-SSETV- μ CCP-OES la nivel tehnologic TRL4 a fost prezentata mai sus, in Figura 1.

In ansamblu, acest sistem DGT-SSETV- μ CCP-OES este integrat in trendul actual al chimiei analitice verzi, datorita urmatoarelor avantaje:

- ✓ Sistem miniaturizat cu dimensiuni reduse, care nu necesita spatiu foarte mare in laborator
- ✓ Instrument cu cost redus de realizare, datorita utilizarii unor componente miniaturizate
- ✓ Costuri reduse de operare: consum mic de energie (10-15 W) si de Ar (100-150 mL min⁻¹)
- ✓ Utilizeaza cantitati foarte mici de proba prin utilizarea evaporarii electrotermice (10 μ L)
- ✓ Prin utilizarea prelevării pasive DGT, analitul este separat de matrice, intr-o solutie simpla:
 - sunt eliminate efectele de matrice;
 - nu mai este necesara utilizarea metodei de aditie standard pentru cuantificare;
 - sunt eliminate intreferele spectrale
- ✓ Prelevarea prin DGT permite:
 - monitorizarea continua in perioada de depunere dispozitive;
 - determinarea concentratiei medii in timp;
 - separarea analitului din matricea complexa;
 - preconcentrare *in situ*;
 - obtinere specificitate pentru analit;
 - determinarea concentratiei biodisponibile;
 - specierea chimica din etapa de prelevare;
 - reducerea costului total si a timpului pentru prelevare

3. Prezentarea livrabilor/indicatorilor obtinuti la finalul proiectului comparativ cu cei propusi

Nr. crt.	Livrabile/indicatori planificati	Nr.	Livrabile/indicatori realizati	Nr.
1.	Articole ISI publicate in reviste cu FI>3	4	8 Articole ISI publicate in reviste cu FI>3: 1 ► S.B. Angyus, M. Senila, T. Frentiu, M. Ponta, M. Frentiu, E. Covaci, <i>Talanta</i> , 2023, 259, 124551 (FI 6.1); 2 ► S.B. Angyus, M. Senila, E. Covaci, M. Ponta, M. Frentiu, T. Frentiu, <i>Journal of Analytical Atomic Spectrometry</i> , 2024, 39, 141 (FI 3.4); 3 ► M. Senila, <i>Reviews in Analytical Chemistry</i> , 2023, 42, 20230065 (IF 4.3); 4 ► M. Senila, M.A. Resz, L. Senila, I. Torok, <i>Science of The Total Environment</i> , 2024, 909, 168591 (FI = 9.8); 5 ► M. Senila, E. Kovacs, <i>Environmental Science and Pollution Research</i> , 2024 (FI 5.8); 6 ► M. Senila, E.A.	8

			<p>Levei, T. Frentiu, C. Mihali, S.B. Angyus, <i>Environmental Monitoring and Assessment</i>, 2023, 195, 1554 (FI 3.0);</p> <p>7► M. Senila, M.A. Resz, I. Torok, L. Senila, <i>Journal of Food Composition and Analysis</i>, 2024, 128, 106061 (FI 4.3);</p> <p>8► M. Senila, O. Cadar, T. Frentiu, L. Senila, S.B. Angyus, <i>Microchemical Journal</i>, 2024, 198, 2024, 110195 (FI 4.8)</p>	
2.	Comunicari conferinte stiintifice nationale internationale	8	<p>13 lucrari prezentate la Conferinte stiintifice nationale internationale: 1► E. Covaci, Z. Sandor, B.S. Angyus, M. Senila, T. Frentiu. Conferinta Nationala de Chimie, editia XXXVI, 2022 (Comunicare orală); 2► Z. Sandor, E. Covaci, B.S. Angyus, M. Senila, T. Frentiu Conferinta Nationala de Chimie, editia XXXVI, 2022 (Comunicare orală); 3► E. Covaci, S.B. Angyus, M. Senila, M. Frentiu, T. Frentiu, 49th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE), Tatranske Matliare, Slovacia, 2023 (Poster); 4► E. Covaci, S.B. Angyus, M. Senila, M. Frentiu, T. Frentiu 49th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE), Tatranske Matliare, Slovacia, 2023 (Poster); 5► S.B. Angyus, M. Senila, E. Covaci, T. Frentiu, M. Frentiu, 49th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE), Tatranske Matliare, Slovacia, 2023 (Poster); 6► S.B. Angyus, M. Senila, E. Covaci, T. Frentiu, 4th Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE IV), Debrecen, Ungaria, 2023 (prezentare orală); 7► E. Covaci, S.B. Angyus, M. Senila, M. Frentiu, T. Frentiu, 4th Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE IV), Debrecen, Ungaria, 2023 (prezentare orală); 8► S. Cadar, D. Petreus, T. Patarau, E. Szilagyi, B. Angyus, F. Tiberiu, 14th International Conference Processes in Isotopes and Molecules, Romania, 2023 (poster); 9► S. Cadar, D. Petreus, T. Patarau, E. Szilagyi, IEEE 29th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), Romania, 2023 (poster); 10► M. Senila, M. Roman, B. Angyus Agriculture and Food - current and future challenges, AGRIFA, Cluj-Napoca, Romania, 2023 (poster); 11► S. Cadar, D. Petreus, T. Patarau, E. Szilagyi, International Spring Seminar on Electronics Technology, Prague, Cehia, 2024 (poster); 12► S. Angyus, T. Frentiu, M. Frentiu, E. Covaci, M. Senila 50th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE), Slovacia, 2024 (poster); 13► E. Covaci, S. Angyus, M. Senila, M. Frentiu, T. Frentiu 50th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE), Slovacia, 2024 (poster)</p>	13

3.	Cereri de brevet nationale	1	Cerere de brevet inregistrata la OSIM cu nr. A00226 din data de 29/04/2024	1
4.	Produs	1	Model DGT-SSETV- μ CCP-OES nivel tehnologic TRL4	1
5.	Produs informatic	1	Produs informatic realizat in doua etape: 1 ►Soft specializat, control temperatura microfilament de Rh pentru evaporare Cd, Pb, Cu, Hg; 2 ►Soft specializat, control temperatura microfilament de Rh pentru evaporare As, Sb, Se	2
6.	Altele			
	<ul style="list-style-type: none"> • Date experimentale: raport experiment 		1 ►Raport de testare si optimizare a conditiilor de lucru cu DGT; 2 ►Raport de optimizare ale conditiilor de lucru ale sistemului SSETV; 3 ►Raport de optimizare ale conditiilor de lucru ale sistemului SSETV; 4 ►Raport optimizare ale conditiilor de lucru pentru microtorta cu plasma pentru determinarea simultana multielementala prin DGT-SSETV- μ CCP-OES; 5 ►Raport experimentare privind imbunatatirea performantelor analitice ale metodei SSETV- μ CCP-OES cu si fara DGT; 6 ► Studiu comparativ a performantelor analitice pentru DGT-SSETV- μ CCP-OES cu metodele traditionale GFAAS, TDAAS, ICP-OES si cerintele legislatiei europene; 7 ►Raport de validare a metodelor bazate pe DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea multielementala simultana in probe de mediu; 8 ►Raport de validare a metodelor bazate pe DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru determinarea simultana multielementala in probe de alimente	8
	<ul style="list-style-type: none"> • Metode analitice 		1 ► Metode microanalitice dezvoltate pentru probe de mediu (DGT-SSETV- μ CCP-OES) TRL4; 2 ► Metode microanalitice dezvoltate pentru probe de alimente (DGT-SSETV- μ CCP-OES) TRL4; 3 ►Metoda analitica dezvoltata pentru probe de mediu si alimente bazate pe DGT-ICP-OES TRL4; 4 ►Metoda analitica dezvoltata pentru probe de mediu si alimente bazate pe DGT-GFAAS TRL4	4
	<ul style="list-style-type: none"> • Documentatii 		1 ►Procedura standard de operare bazate pe DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru analiza probe de apa; 2 ►Procedura standard de operare bazate pe DGT-SSETV- μ CCP-OES pentru analiza probe de sol; 3 ►Raport de demonstrare a utilitatii si functionalitatii noilor metode microanalitice DGT-SSETV- μ CCP-OES; 4 ►PV drepturi de proprietate intelectuala pentru cercetare industriala	4
7.	Pagina web proiect	1	https://icia.ro/multipass/	1

Nota: Pe langa cele mentionate mai sus, raportul final trebuie sa contina si o prezentare succinta (2-3 paragrafe) a rezultatelor obtinute in cadrul proiectului, rezultate ce urmeaza a fi diseminate de Autoritatea Contractanta in materiale de promovare a rezultatelor obtinute in cadrul programelor de finantare. Mentionam ca acest text trebuie sa fie pe intelesul publicului. Prezentarea trebuie sa fie

insotita de 2-4 poze reprezentative pentru proiect (format JPG). Acestea trebuie sa se regaseasca si pe pagina web a proiectului.

<https://icia.ro/multipass/>

Prezentare succinta a rezultatelor obtinute in cadrul proiectului

Scopul principal al proiectului MULTIPASS a fost dezvoltarea unor noi metode microanalitice pentru determinarea simultana a elementelor prioritar periculoase si a altor elemente toxice (Hg, Pb, Cd, As, Sb, Se, Cu si Zn) utilizand un model experimental de laborator complet miniaturizat bazat pe spectrometria de emisie optica intr-o microtorta de plasma cuplata capacitiv si vaporizare electrotermica de mici dimensiuni (SSETV- μ CCP-OES) in tandem cu un dispozitiv de prelevare pasiva bazata pe tehnica gradientilor de difuzie in filme subtiri (DGT).

A fost dezvoltat la un nivel tehnologic superior (TRL4) sistemul format din dispozitivele de prelevare pasiva si echipamentul spectrometric de laborator miniaturizat care poate fi utilizat pentru determinarea elementelor dupa ce acestea sunt prelevate pasiv. In figura 1 sunt prezentate fotografiile ale: (a) echipamentului spectrometric miniaturizat; (b) tortei in care se produce microplasma cuplata capacitiv, de mica putere, si cu consum scazut de Ar; (c) unui dispozitiv de prelevare pasiva bazat pe tehnica gradientilor de difuzie in filme subtiri (DGT). Avantajele utilizarii unui echipament miniaturizat sunt: ► costurile reduse de productie si de mentenanta a acestuia, ► consumul redus de reactivi, energie, gaze speciale, si de proba, ► spatiul redus pe care il ocupa in laborator. Avantajele cuplarii prelevarii pasive cu acest tip de echipament sunt: ► eliminarea interferentelor spectrale si interferentelor de matrice, ► preconcentrarea in timp a elementelor de analizat, ► obtinerea unor concentratii medii pe o perioada de zile pana la saptamani prin depunerea dispozitivelor in mediul de analizat. Ansamblul format din cele doua tehnici beneficiaza de avantajele fiecareia, toate acestea conducand la performante analitice imbunatatite ale sistemului in ansamblu.

Au fost dezvoltate si utilizate metode analitice performante si viabile economic bazate pe sistemul analitic propus. Acestea au fost testate, optimizate si validate atat prin analiza unor materiale de referinta certificate, cat si prin compararea rezultatelor cu cele obtinute utilizand echipamente spectrometrice comerciale: spectrometrie de emisie atomica in plasma inductiv, spectrometrie de absorbtie atomica, iar rezultatele au fost comparabile. Metodele dezvoltate au fost aplicate pentru analiza unor probe reale de mediu si de alimente, si s-a demonstrat ca acestea sunt adecvate si respecta cerintele impuse de legislatia europeana din domeniul controlului calitatii mediului si a alimentelor. Rezultatele obtinute au fost diseminate prin participare cu 13 lucrari la conferinte stiintifice si prin publicarea a 8 articole in reviste cotate ISI. A fost depusa o cerere de brevet national, pentru protejarea drepturilor de proprietate intelectuala.

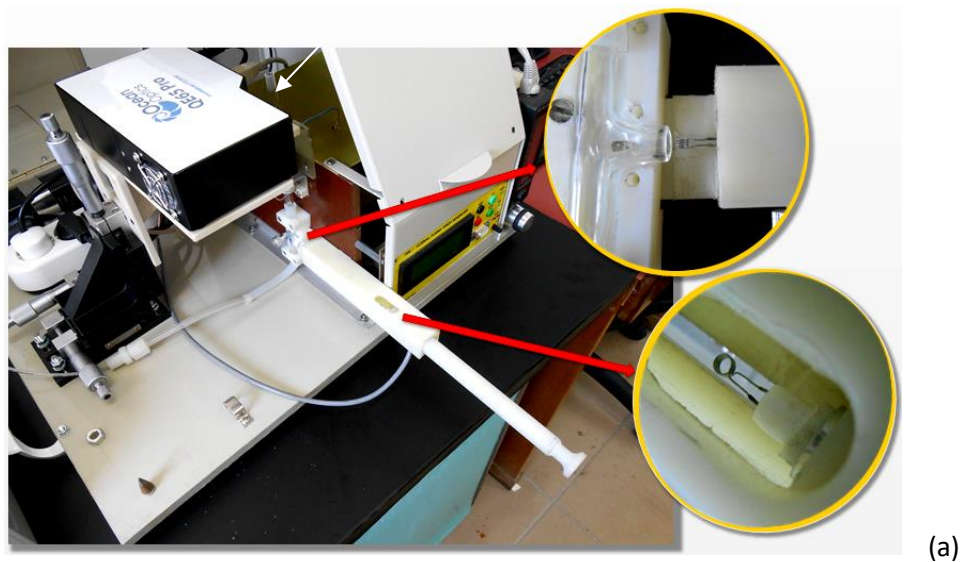


Figura 1. Fotografii ale: (a) echipamentului spectrometric miniaturizat (ansamblu al componentelor); (b) tortei in care se produce microplasma cuplata capacitiv, de mica putere, avand consum scazut de Ar; (c) unui dispozitiv de prelevare pasiva bazat pe tehnica gradientilor de difuzie in filme subtiri