

CZU: 574.5:544.52:547.367

[https://doi.org/10.59295/PRTEP2023\\_14](https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_14)

#### 14. MODELAREA PROCESELOR DE AUTOPURIFICARE A APELOR ÎN PREZENȚA COMPUȘILOR TIOLICI

*Angela LIS, Gheorghe DUCA, Viorica GLADCHI, Elena BUNDUCHI, Vladislav BLONCHI,*

*Universitatea de Stat din Moldova*

**Rezumat.** Substanțele tiolice prezente în sistemele acvatice naturale se împart în două categorii: substanțe autohtone precum cisteina (Cys) și glutatiónul (GSH) și substanțe alohtone precum tioureea (TU) și acidul tioglicolic (ATG). În lucrarea dată sunt prezentate rezultatele studiului influenței Cys, GSH, TU și ATG asupra proceselor de transformare fotochimică în diverse sisteme model cu scopul estimării rolului lor în procesele de autopurificare chimică a sistemelor acvatice. Rezultatele obținute denotă faptul că Cys, GSH și TU se supun fotolizei directe, iar ATG - nu. După valorile randamentelor cuantice, s-a stabilit că probabilitatea desfășurării fotolizei directe a Cys și GSH este minimă, deoarece acestea sunt mult subunitare, la iradierea cu SS, Filtrul AM1.5 D, care simulează radiațiile solare. Ca rezultat s-a demonstrat că TU, Cys, GSH și ATG, în condițiile sistemelor acvatice naturale se vor supune predominant fotolizei induse cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. După parametrul timpul de înjumătățire al tiolilor, persistența acestora în apă va crește în șirul TU-Cys-GSH-ATG, cel mai ușor fotodegradabil fiind TU, iar cel mai persistent – ATG. Rezultatele practice confirmă faptul că tiolii studiați interacționează cu ionii de Cu(II) și Fe(III) și formează complecși, care sunt mult mai reactivi la interacțiune cu radicalii OH în comparație cu tiolii esențiali. Ca rezultat a cercetărilor s-a demonstrat că substanțele tiolice, după comportamentul său în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice, se împart în două grupe: TU și GSH, care sunt acceptori efectivi de radicali OH, respectiv, conduc la diminuarea intensității proceselor de autopurificare chimică ale sistemelor acvatice și Cys și ATG, care participă la regenerarea radicalilor OH, respectiv intensifică procesele de autopurificare chimică ale sistemelor acvatice.

**Cuvinte-cheie:** autopurificare, tioli, cisteină, glutatión, tiouree, acid tioglicolic, fotoliză, PNDMA.

#### MODELING OF WATER SELF-PURIFICATION PROCESSES IN THE PRESENCE OF THIOLIC COMPOUNDS

**Summary.** Thiol substances present in natural aquatic systems fall into two categories: native substances such as cysteine (Cys) and glutathione (GSH) and non-native substances such as thiourea (TU) and thioglycolic acid (ATG). In this paper, the results of the study of the influence of Cys, GSH, TU and ATG on the photochemical transformation processes in various model systems are presented with the aim of

*estimating their role in the chemical self-purification processes of aquatic systems. The obtained results show that Cys, GSH and TU undergo direct photolysis, and ATG - does not. According to the quantum yield values, it was determined that the probability of direct photolysis of Cys and GSH is minimal, since they are many subunits, upon irradiation with SS, Filter AM1.5 D, which simulates solar radiation. As a result it was demonstrated that TU, Cys, GSH and ATG, under the conditions of natural aquatic systems will predominantly undergo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced photolysis. According to the half-life parameter of thiols, their persistence in water will increase in the TU-Cys-GSH-ATG series, the most easily photodegradable being TU, and the most persistent – ATG. Practical results confirm that the studied thiols interact with Cu(II) and Fe(III) ions and form complexes, which are much more reactive when interacting with OH radicals compared to essential thiols. As a result of the research, it was demonstrated that thiol substances, according to their behavior in the self-purification processes of aquatic systems, are divided into two groups: TU and GSH, which are effective acceptors of OH radicals, respectively, lead to a decrease in the intensity of the chemical self-purification processes of aquatic systems and Cys and ATG, which participate in the regeneration of OH radicals, respectively intensify the chemical self-purification processes of aquatic systems.*

**Keywords:** *self-purification, thiols, cysteine, glutathione, thiourea, thioglycolic acid, photolysis, PNDMA.*

## 1. INTRODUCERE

În compoziția chimică a apelor naturale intră un număr mare de substanțe de origine naturală și antropogenă, deoarece aceasta reprezintă un sistem deschis ce se află în permanentă interacțiune cu mediul ambiant. Substanțele de origine naturală în mare parte sunt biodegradabile și mai puțin afectează calitatea acestora. Iar cele de origine antropogenă, care pătrund în bazinele acvatice cu apele de șiroire, reziduale, meteorice etc., cele mai multe sunt nebiodegradabile și toxice pentru hidrobionți, astfel conduc la dezechilibrul ecosistemelor acvatice. Totodată, compoziția chimică și calitatea apelor naturale este influențată de prezența componentilor oxidativi, reducători, catalizatori, lumina solară etc.

Creșterea gradului de civilizație și dezvoltarea impetuoasă a industriei a condus la sporirea gradului de poluare a sistemelor acvatice cu numeroși poluanți de origine antropogenă. Situația dată a condus la cercetări și controlul asupra calității apelor și la încercări de rezolvare a problemelor de epurare ale acestora. Pătrunderea unor poluanți în apele naturale poate perturba grav echilibrele ecologice. În bazinele acvatice unele grupe de poluanți, cum ar fi îngrășămintele, pesticidele, detergenții, produsele petroliere etc., pot afecta abundența sau chiar pot conduce la dispariția unor specii de hidrobionți.

Un grup de substanțe, care afectează echilibrul ecologic al sistemelor acvatice este prezentat de substanțele tiolice, având în vedere faptul că acestea au proprietăți reducătoare pronunțate. Substanțele tiolice, prezente în apele naturale, pot fi convențional divizate, după proveniența lor, în două grupe principale. Primul grup include substanțele tiolice care participă la metabolismul hidrobionților, de exemplu – cisteina (Cys) și glutatationul (GSH).

Cel de-al doilea grup este reprezentat de substanțe care ajung în apele naturale ca rezultat al impactului antropogen asupra mediului. În calitate de astfel de substanțe se enumeră tioureea (TU), ce se utilizează la sinteza diferitelor substanțe, în industria fertilizanților și insecticidelor, vopselelor, coloranților și maselor plastice, precum și acidul tioglicolic (ATG) care pătrunde în mediul acvatic din industria prelucrării pielii, industria cosmetică, industria petrolieră, fabricarea coloranților etc. Reieșind din aplicația foarte vastă în industrie este evidentă prezența substanțelor tiolice în apele de suprafață. Cu toate că substanțele tiolice au o importanță enormă în metabolismul hidrobionților și captează speciile reactive, prezența lor în obiectele acvatice – peste anumite limite este nedorită, deoarece ele conduc la inhibarea proceselor de autopurificare chimică a sistemelor acvatice, prin consumul componentelor oxidativi [1-6].

Cercetările din domeniu au demonstrat că substanțele tiolice sunt greu oxidate de oxigenul dizolvat, dar ușor de  $H_2O_2$ . Micșorând sau înlăturând conținutul peroxidului de hidrogen, care joacă un rol important în reglarea stării redox a apelor naturale, acestea contribuie la formarea stării cvasi-reducătoare a apelor, care este toxică pentru hidrobionți. Totodată, tiolii la interacțiune cu ionii metalelor de tranziție, formează compuși stabili, a căror activitate catalitică este scăzută. Este cunoscut și faptul că, de exemplu, tioureea inhibă activitatea microorganismelor, la tratarea biologică a apelor reziduale.

Pornind de la faptul că în procesele de autopurificare chimică ale apelor naturale, cu implicarea peroxidului de hidrogen, un rol important îl au radiațiile UV, care conduc la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen, cu generarea radicalilor OH, devin importante studiile cu referire la transformările fotochimice. Cu toate că cercetări referitoare la transformările redox și în sistemele biologice a substanțelor tiolice sunt destul de multe, studii despre transformările fotochimice sunt limitate.

**Scopul lucrării** constă în cercetarea transformărilor fotochimice ale unor substanțe tiolice, aportul acestora în procesul de autopurificare chimică precum și impactul tiolilor asupra calității sistemelor acvatice.

## 2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru determinarea legităților de transformare fotochimică a tiolilor în sistemele acvatice s-a folosit sistemele model, cu care s-a lucrat după principiul de la simplu la compus, pentru a modela sisteme cu o compoziție cât mai apropiată de compoziția sistemelor acvatice naturale. În acest scop s-au modelat următoarele sisteme:  $Tiol-H_2O-h\nu$ ;  $Tiol-H_2O-H_2O_2-h\nu$ ;  $Tiol-H_2O-H_2O_2-Cu(II)-h\nu$ ;  $Tiol-H_2O-H_2O_2-Fe(III)-h\nu$ ;  $Tiol-H_2O-SsH-h\nu$

Pentru a determina influența compușilor tiolici asupra procesului de autopurificare a sistemelor acvatice au fost modelate câteva sisteme cu utilizarea capcanei PNDMA, care permite determinarea capacității de inhibiție și concentrația radicalilor OH în sistemele modelate. În acest scop au fost modelate următoarele sisteme: *Tiol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PNDMA-hv*; *Tiol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PNDMA-Cu(II)-hv*; *Tiol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-PNDMA-Fe(III)-hv*. Toate sistemele model au fost supuse iradierii la lampa policromatică, UV-VIZ, DRT-400, care are un spectru larg de emisie (220-600 nm) și este destul de rigidă, pentru a accelera procesele de degradare fotochimică a tiolilor selectați. Precum și SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care emite radiații apropiate de radiațiile emise de Soare, pentru a simula condițiile apropiate de cele naturale. Caracteristicile surselor de iradiere precum și modul de calcul a parametrilor cinetici sunt descrise în lucrările anterioare [7-10].

### ***Impactul cisteinei asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor***

Inițial, pentru a determina impactul cisteinei (Cys) asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor, au fost studiate procesele de fotoliză directă, indusă și sensibilizată ale acesteia. Din rezultatele practice au fost calculate constantele efective ale vitezelor de reacție și timpul de înjumătățire (Tab. 1) pentru fiecare sistem, după iradierea succesivă la ambele surse de iradiere.

Din rezultatele practice s-a constatat că Cys se supune fotolizei directă, indusă și sensibilizată cu substanțe humice (SsH) în condițiile modelate. Randamentul cuantic ( $\Phi$ ), al Cys, care caracterizează probabilitate desfășurării procesului fotochimic, depinde direct proporțional de concentrația substratului și este mult subunitar (de ordinul  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ ).

Aceasta poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$  M) și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului [11] pe de o parte, iar, pe de altă parte, spectrele de emisie ale surselor de iradiere, precum și al Soarelui, foarte puțin se suprapun cu spectrul de absorbție ale Cys [11,12]. În prezența peroxidului de hidrogen, după parametrul timpul de înjumătățire, Cys se supune transformărilor fotochimice de până la 3.1 ori mai rapid comparativ cu fotoliza directă. Aceasta confirmă ipoteza că substanțele tiolice se descompun fotolitic, reacționând cu radicalii OH, proveniți din fotodisocierea peroxidului de hidrogen din sistemele acvatice și prin aceasta pot influența starea redox a apelor.

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele model cu conținut de tioli și peroxid de hidrogen în absența ionilor de Cu(II)/Fe(III) și în prezența acestora (Tab. 1) constatăm că constantele de viteză sunt mai mici de 1.3-2.0 ori, pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400, iar pentru sistemele model iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1.5D, acestea au crescut de 1.3-1.8 ori.

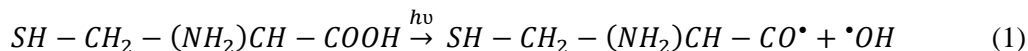
**Tabelul 1**

Parametrii cinetici ai fotolizei directă, indusă și sensibilizată ai Cys;  
 $[Cys]_0=(0.33-3.33)\cdot 10^{-5} M$ ,  $[H_2O_2]_0=(0.33-10.00)\cdot 10^{-4} M$ ,  $[SsH]_0=(0.33-5.00) mg/L$ ,  
 $[Cu(II)]_0=[Fe(III)]_0=(0.33-10.00)\cdot 10^{-6} M$ ,  $pH=6.80$ ,  $t=25.00\text{ }^\circ C$  [7,9,11,12]

Sursa de iradiere	DRT-400		SS, AM1.5 D	
Parametrii cinetici	$k\cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k\cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
Sistemul				
Cys–H <sub>2</sub> O–hν	2.59	44 min 37s	0.55	3 h 30 min 4 s
Cys–H <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> –hν	8.21	12 min 58 s	1.69	1 h 8 min 20 s
Cys–H <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> –Cu(II)–hν	4.38	26 min 24 s	2.24	51 min 34 s
Cys–H <sub>2</sub> O–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> –Fe(III)–hν	3.58	46 min 33 s	1.58	1 h 13 min 7 s
Cys–H <sub>2</sub> O–SsH–hν	5.55	20 min 48 s	2.95	39 min

De aici reiese că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), la concentrații mici de ioni de metale, Cys coordonează cu ionii metalelor astfel dezactivându-i. La fel s-a constatat că concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale Cys și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem. Dacă se compară constantele efective ale fotolizei directe cu cele ale fotolizei sensibilizată cu SsH se constată că în prezența SsH constantele de viteză ale Cys sunt de 2 ori mai mari pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400 și de 6 ori mai mari pentru sistemele iradiate cu SS în prezența filtrului AM1.5 D, care are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui. Respectiv rezultatele obținute pentru acest filtru sunt cele mai apropiate de cele ce caracterizează condițiile reale.

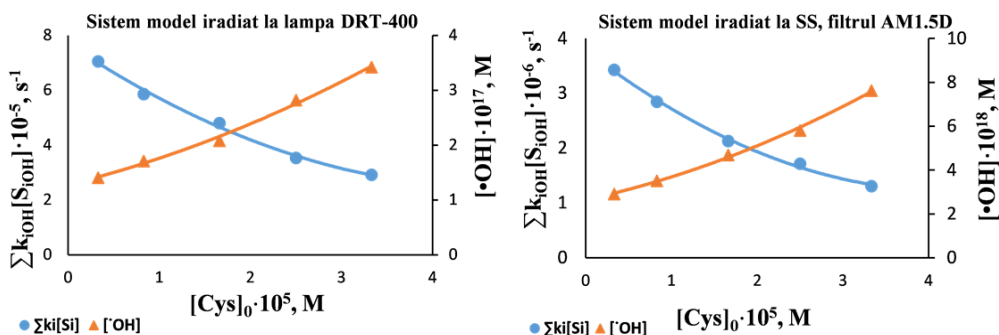
Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de Cys în sistem sunt prezentate în Fig. 1. Din rezultatele prezentate se constată că creșterea concentrației de Cys conduce la micșorarea capacității de inhibiției și creșterea concentrațiilor staționare de radicali OH în sistem, la ambele surse de iradiere. Acest fapt demonstrează că Cys conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH în sistem, ceea ce este un factor favorabil pentru sistemele acvatice și sunt în concordanță cu datele prezentate în literatură, conform ec. (1) [7,11,12]:



Totodată s-a determinat că în prezența Cys valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul  $10^5 s^{-1}$  pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul  $10^6 s^{-1}$  pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM 1.5D, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Deci, se concluzionează că Cys, având proprietăți puternic reducătoare, conduce la consumul unei cantități însemnate de radicali OH pe de o parte, ceea ce demonstrează

valorile mari ale capacității de inhibiție și valorile mici de radicali OH în sistem (Fig. 1). Iar pe de altă parte conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH, ceea ce conduce la intensificarea proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice.

Tot din Fig. 1 s-a constatat că valorile capacității de inhibiție depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen și viteza de generare a lor depinde de spectrul de emisie al lămpii folosite. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție, s-au determinat pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 ( $(7.1-2.9) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ), ceea ce se explică prin faptul că această lampă emite cea mai mare cantitate de radiații cu lungimi de undă mai mici și într-un domeniu de valori destul de larg (220-600 nm). Deci, spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrele de absorbție ale peroxidului de hidrogen și Cys. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemele iradiate cu SS, AM1.5 D, care au luat valori cuprinse între  $0.9-5.6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  și sunt de 3-8 ori mai mari decât valorile obținute pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrul folosit permite trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci spectrul de emisie al SS, AM1.5 D se suprapune mai puțin cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen, respectiv se generează o cantitate mai mică de radicali OH [7].

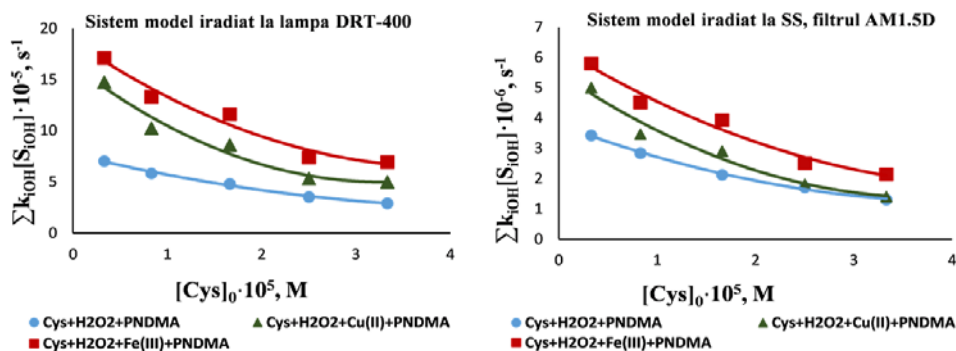


**Fig. 1.** Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația Cys,  $[PNDMA]_0 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $pH = 6.8$ ,  $t = 20^\circ \text{ C}$  [7]

Un alt parametru foarte important folosit la determinarea capacității de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice este concentrația staționară a radicalilor OH. Ca rezultat a cercetărilor efectuate s-a constatat că odată cu creșterea concentrațiilor de Cys în sistem, concentrațiile radicalilor OH cresc, și sunt de ordinul  $10^{-18} \text{ M}$ , pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 și de ordinul  $10^{-19} \text{ M}$  pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D. S-a constatat că concentrația radicalilor OH depinde de sursa de iradiere, ceea ce demonstrează valorile diferite obținute pentru sursele de iradiere folosite.

Ca rezultat s-a stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH la iradiere cu lampa policromatică DRT-400 se încadrează în limitele -  $(1.4-3.4) \cdot 10^{-17}$  M, iar la iradiere cu SS, filtrul AM1.5 D -  $(2.9-7.6) \cdot 10^{-18}$  M. Din rezultatele obținute s-a concluzionat că la concentrații de Cys de ordinul  $10^{-5}$  M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor poluate și foarte poluate [7,13].

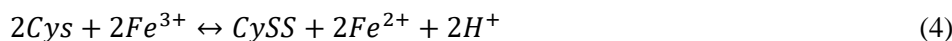
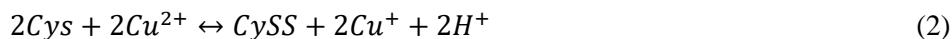
Ulterior pentru a determina influența Cys asupra proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) s-au determinat valorile capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ) în prezența acestora, rezultatele sunt prezentate în Fig. 2, iar concentrațiile radicalilor OH în Tab. 2.



**Fig. 2.** Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația Cys;  $[PNDMA]_0 = 1.1 \cdot 10^{-5}$  M,  $[H_2O_2]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2}$  M,  $[Cu(II)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-6}$  M,  $[Fe(III)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-6}$  M,  $pH = 6.8$ ,  $t = 20^\circ C$  [7]

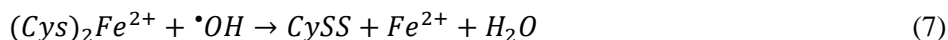
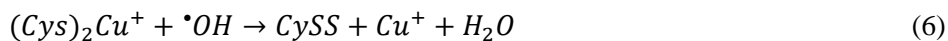
Din rezultatele practice s-a determinat că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a celor de Fe(III) se înrăutățește brusc situația. Valorile capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1.2-2.1 ori și depind de concentrația Cys adăugată în sistem precum și de sursa de iradiere folosită.

În prezența ionilor de Fe(III) în sistem valorile capacității de inhibiție cresc de 1.5-2.5 ori și la fel depind atât de concentrația Cys cât și de sursa de iradiere folosită. Deci s-a presupus că aceasta se datorează faptului că Cys leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, conform mecanismelor descrise în ec. (2-5) [7,9]:



unde: Cys- cisteina, CySS- cistina

Compușii  $(Cys)_2Cu^+$  și  $(Cys)_2Fe^{2+}$  formați posedă o reactivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu Cys și conduc la consumul mai evident al acestora (ec. (6, 7)) [7,9]:



Deci se concluzionează că Cys, în condiții reale ale sistemelor acvatice, are o influență duală asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă radicalii OH din sistemele acvatice, la oxidarea sa. Iar pe de altă parte conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH. La fel s-a dovedit că Cys leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, astfel neutralizează capacitatea lor de catalizatori în procesele de generare a radicalilor OH.

Astfel, în sistemele în care sunt prezenți ionii de Cu(II) și Fe(III) preponderent are loc interacțiunea Cys cu aceștia, ca rezultat formându-se complecșii care au o influență negativă asupra capacității de autopurificare a sistemelor acvatice. S-a determinat că valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de Cys în sistem, dar totuși sunt de ordinul  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ) s-au atestat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 -  $1.5 \cdot 10^6 - 5.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și  $1.7 \cdot 10^6 - 6.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Ceea ce se datorează faptului că această lampă are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al  $H_2O_2$ .

S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de Cys, ceea ce încă o dată demonstrează că Cys conduce la regenerarea unei cantități suplimentară de radicali OH în sistem, dar totuși sunt de ordinul  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Totodată s-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție depind foarte mult de calitatea radiațiilor emise și dacă extrapolăm rezultatele obținute pentru sistemele model la sistemele acvatice naturale, se constată că Cys încetinește procesele de autopurificare chiar și la concentrații de  $(0.33-3.33) \cdot 10^{-5} \text{ M}$  [7].

Totodată au fost calculate și concentrațiile staționare ale radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), rezultatele sunt prezentate în Tab. 2.

Pe lângă capacitatea de inhibiție, pentru estimarea capacității de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice este important să se determine și concentrațiile staționare a radicalilor OH.

Concentrația staționară a radicalilor OH este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție, și s-a determinat că crește odată cu creșterea concentrației de Cys în sistem. În prezența ionilor de Cu(II) s-a constatat că concentrația radicalilor OH este de ordinul  $10^{-18}$



M pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5D, iar pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, valorile sunt de ordinul  $10^{-18}$ - $10^{-17}$  M, valori caracteristice sistemelor acvatice naturale.

**Tabelul 2**

*Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de Cys, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III);  $[PNDMA]_0=1.1 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[H_2O_2]_0=1.0 \cdot 10^{-2} M$ ,  $[Cu(II)]_0=5.0 \cdot 10^{-6} M$ ,  $[Fe(III)]_0=5.0 \cdot 10^{-6} M$ ,  $pH=6.8$ ,  $t=20.0^\circ C$  [7]*

$[\cdot OH]_0 \cdot 10^{18}, M$				
$[Cys]_0$ $\cdot 10^5, M$	Cys-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PNDMA-Cu(II)-hν		Cys-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PNDMA-Fe(III)-hν	
	DRT-400	AM1.5 D	DRT-400	AM1.5 D
0.33	6.67	1.99	5.84	1.12
0.83	9.75	2.88	7.50	1.43
1.66	11.61	3.43	8.60	1.64
2.50	18.72	5.52	13.49	2.57
3.33	19.92	7.09	14.39	2.87

Dacă analizăm rezultatele obținute, se constată că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat și sunt de 1.2-2.1 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă odată confirmă faptul că complexii Cys cu ionii de Cu(II) au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH [7,9,11,13]. Totodată, s-a constatat că pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile legități similare celor în prezența ionilor de Cu(II), dar concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1.2-1.5 ori mai mici. Deci, s-a concluzionat că complexii ionilor de Cu(II) și Fe(III) formați la interacțiune cu Cys, au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH, respectiv consumă o cantitate mai mare de radicali OH, comparativ cu Cys esențială.

Concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III), la iradiere cu lampa DRT-400 se încadrează în limitele -  $5.8 \cdot 10^{-18}$ - $1.4 \cdot 10^{-17}$  M. Pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D concentrațiile radicalilor OH se încadrează în limitele -  $(1.7-4.6) \cdot 10^{-18}$  M.

### **Impactul glutatationului asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor**

Ca și în cazul Cys, pentru a determina impactul glutatationului (GSH) asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor, au fost studiate procesele de fotoliză directă, indusă și sensibilizată ale acestuia, modelându-se sisteme după principiul de la simplu la compus. Din rezultatele practice au fost calculate constantele efective ale vitezelor de reacție și timpul de înjumătățire (Tab. 3).

Tabelul 3

Parametrii cinetici ai fotolizei directă, indusă și sensibilizată ai GSH;  
 $[GSH]_0=(0.33-3.33)\cdot 10^{-5}$  M,  $[H_2O_2]_0=(0.33-10.00)\cdot 10^{-4}$  M,  $[SsH]_0=(0.33-5.00)$  mg/L,  
 $[Cu(II)]_0=[Fe(III)]_0=(0.33-10.00)\cdot 10^{-6}$  M,  $pH=6.80$ ,  $t=25.00$  °C [7,14-18]

Sursa de iradiere	DRT-400		SS, AM1.5 D	
Parametrii cinetici	$k\cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k\cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
Sistemul				
$GSH-H_2O-h\nu$	1.06	1 h 49 min	0.51	3 h 47 min
$GSH-H_2O-H_2O_2-h\nu$	8.21	12 min 58 s	1.69	1 h 8 min 20 s
$GSH-H_2O-H_2O_2-Cu(II)-h\nu$	4.38	26 min 24 s	2.24	51 min 34s
$GSH-H_2O-H_2O_2-Fe(III)-h\nu$	3.58	46 min 33 s	1.58	1 h 13 min 7 s
$GSH-H_2O-SsH-h\nu$	5.55	20 min 48 s	2.95	39 min
$GSH-H_2O-Fe(III)-h\nu$	3.36	34 min 23 s	-	-
$GSH-H_2O-Cu(II)-h\nu$	3.90	29 min 37 s	-	-
$GSH-H_2O-HCO_3^-h\nu$	11.4	10 min 8 s	-	-

Din rezultatele obținute s-a determinat că GSH se supune fotolizei directă, iar randamentul cuantic analog Cys este mult subunitar, ceea ce poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului. Cu toate că randamentul cuantic al GSH este mult subunitar, totuși comparativ cu cel al Cys este cu 2 ordine mai mare, datorită faptului că GSH are un spectru de absorbție mult mai larg (190-380 nm) și respectiv spectrul de acțiune al surselor de iradiere este mai mare. După valorile randamentului cuantic, se poate de constatat că în condiții reale, fotoliza directă a GSH analog Cys poate fi neglijată, deoarece probabilitatea desfășurării fotolizei directe a acestuia este foarte mică. La adăugarea în sistem a peroxidului de hidrogen s-a determinat că constantele de viteză ale GSH cresc semnificativ, de 4-8 ori. Dacă comparăm fotoliza indusă a Cys și GSH, ambii tioli de origine autohtonă, care au fost studiați în aceleași condiții, se constată că acestea se vor supune fotolizei induse după legități similare. S-a stabilit că pentru GSH cel mai eficient procesul de fotooxidare se desfășoară în cazul iradierii la lampa policromatică DRT-400, care are un spectru larg și respectiv, se suprapune cel mai bine cu spectrele de absorbție ale GSH și  $H_2O_2$ . Dacă analizăm rezultatele obținute pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D, care emite radiații cele mai apropiate de radiațiile solare constatăm că totuși Cys se va supune mai efectiv degradării decât GSH, ceea ce se datorează structurii chimice mai complexe a GSH, comparativ cu cea a Cys.

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele cu conținut de GSH și peroxid de hidrogen în absența și în prezența ionilor de Cu(II) s-a constatat că constantele de viteză, în prezența ionilor de Cu(II), au crescut de 1.3-2.3 ori, pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, iar pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, au crescut de 3.4-9.0 ori. Iar pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III), constatăm că constantele de viteză sunt de 5 ori mai mici, pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, iar pentru sistemele model iradiate la SS, filtrul AM1.5 D sunt de 1.5-2.0 ori mai mici, deci GSH leagă foarte activ ionii de Fe(III) în complecși.

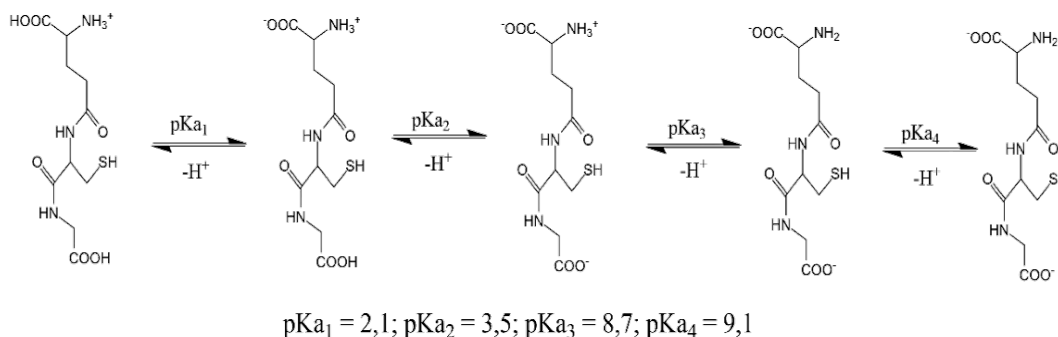
Acest fapt conduce la dezactivarea acestora, pe de o parte și formarea complecșilor mai stabili care degradează mai greu, pe de altă parte. Creșterea concentrației de complecși ai Fe(III) în sistem conduce la creșterea probabilității de absorbție a fotonilor de către aceștia, care conduce la degradarea lor cu generarea de radicali OH. Din cele menționate putem concluziona că GSH are un efect negativ asupra proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice, fapt ce se manifestă prin excluderea ionilor de Cu(II) și Fe(III) din sistem, care au rolul de catalizatori în sistemele acvatice precum și consumul radicalilor OH, care sunt cele mai active particule în procesele de autopurificare chimică ale sistemelor acvatice. La adăugarea în sistem a SsH s-a stabilit că GSH se supune fotolizei sensibilizate. Din rezultatele practice s-a constatat că concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale GSH și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem.

Din rezultatele experimentale a fost stabilit că constantele de viteză, ale fotolizei sensibilizate ale GSH sunt de ordinul  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400. Cele mai mari constante de viteză sunt pentru sistemele iradiate la această lampă, datorită faptului că SsH absorb activ radiații în domeniul 220-400 nm, respectiv, spectrul de emisie al acestei lămpi se suprapune cel mai bine cu spectrul de absorbție al SsH și cu spectrul de absorbție al GSH. Dacă comparăm constantele efective ale fotolizei directe [7] cu cele ale fotolizei sensibilizată cu SsH se constată că în prezența SsH constantele de viteză sunt de 20,0 de ori mai mari pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400 și de 2,0-11,9 ori mai mari pentru sistemele iradiate la SS, filtrul AM1.5 D.

Pentru a determina eficiența catalitică a ionilor de Cu(II) și Fe(III) s-au modelat sisteme cu conținut de GSH și ioni de Cu(II) sau Fe(III), care s-au supus iradierii la lampa DRT-400. Cinetica procesului de fotoliză a fost urmărită după doi parametri: constanta efectivă de viteză și timpul de înjumătățire (Tab. 3). Conform valorilor constantelor de viteză s-a determinat că ionii de Fe(III) catalizează mai puțin eficient intensitatea fotolizei, posibil din cauza valorilor neutre ale pH-ului sistemelor modelate, la care ionii de Fe(III) trec în stare suspendată. O creștere a vitezei fotolizei s-a înregistrat la adăugarea ionilor de Cu(II) în sistem. Modificarea mineralizării sistemelor modelate a avut un impact considerabil asupra intensității fotolizei, astfel că valoarea constantei de viteză este cu un ordin mai

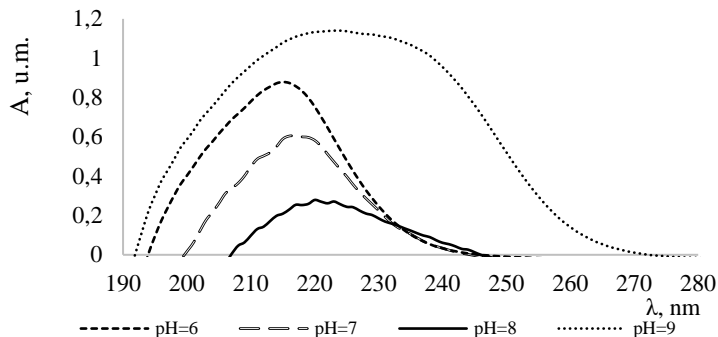
mare (Tab. 3). O astfel de creștere a intensității fotolizei GSH ar putea fi explicată de disocierea grupei tiolice grație creșterii valorii pH-ului în sistem (Fig. 3).

Formarea ionului tiolat a fost demonstrată de deplasarea batocromă a maximumului de absorbție a soluției de GSH (Fig. 4).



**Fig. 3.** Mecanismul de disociere al moleculei de GSH [17,18]

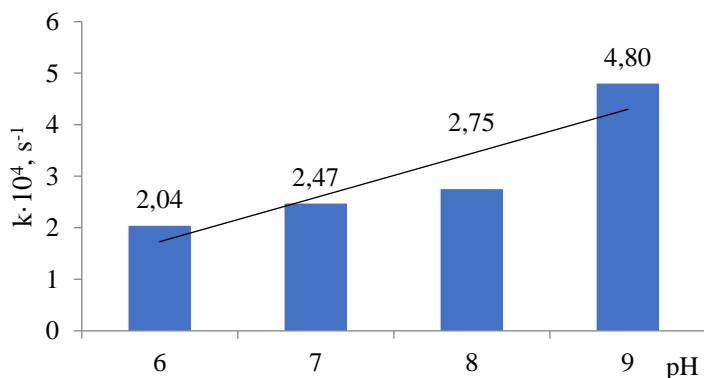
Totodată, s-a observat că odată cu deplasarea batocromă a maximumului de absorbție are loc extinderea benzii de absorbție. Lărgirea benzii de absorbție în transformările fotochimice duce la creșterea intensității acestor procese.



**Fig. 4.** Spectrul de absorbție în domeniul UV al soluției de GSH;  $[GSH]=1 \cdot 10^{-3}M$ ,  $t=21^{\circ}C$  [17,18]

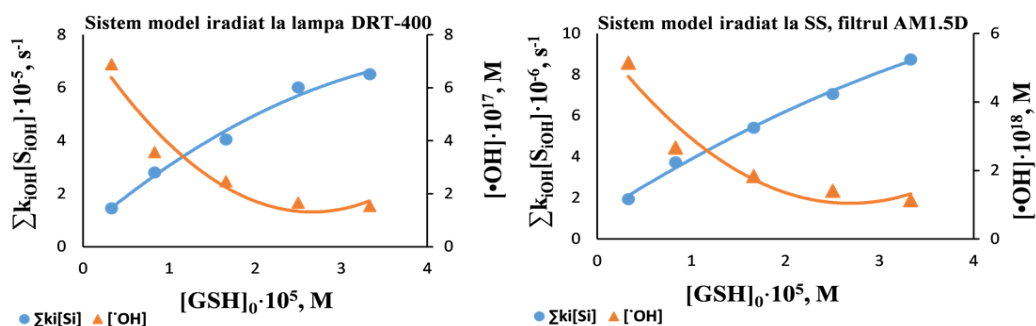
Astfel, pentru a determina dacă creșterea intensității fotolizei are loc doar datorită creșterii valorii pH-ului, a fost modelată fotoliza directă a GSH la diferite valori ale pH-ului (Fig. 5). Valorile constantelor de viteză demonstrează că ionul tiolat posedă o reactivitate mai înaltă. Totuși, valorile constantelor obținute (Fig. 5) sunt mai mici comparativ cu cea pentru sistemul  $GSH-HCO_3^- - h\nu$ . Astfel, se presupune că mineralizarea contribuie la sporirea intensității transformărilor fotochimice ale GSH.

Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de GSH în sistem sunt prezentate în Fig. 6. S-a determinat că GSH, deși este un tiol autohton ca și Cys, are un comportament diferit.



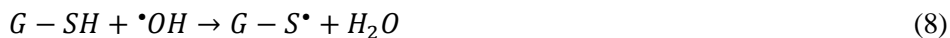
**Fig. 5.** Valorile constantelor de viteză ale fotolizei GSH în funcție de valoarea pH-ului [17,18]

Din Fig. 6 este evident că creșterea concentrației de GSH în sistem conduce la creșterea capacității de inhibiției, pentru sistemele iradiate la ambele surse. S-a determinat că valorile capacității de inhibiție în prezența GSH, care s-a adăugat în concentrații  $(0.33-3.33) \cdot 10^5$  M, sunt de ordinul  $10^6 s^{-1}$ . După parametrul capacitatea de inhibiție, pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D se clasifică ca ape foarte poluate, iar pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, valorile sunt de ordinul  $10^5 s^{-1}$  și se clasifică ca ape poluate [6,7]. Deci, rezultă că GSH are o influență negativă asupra sistemelor acvatice și respectiv conduce la micșorarea capacității de autopurificare a acestora.



**Fig. 6.** Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația GSH;  $[PNDMA]_0 = 1.1 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[H_2O_2]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2} M$ ,  $pH = 6.8$ ,  $t = 20.0^\circ C$  [7,14]

Conținutul de GSH în sistem conduce la consumul radicalilor OH, conform ec. (8, 9), ceea ce este în concordanță cu studiile anterioare [7,14]:

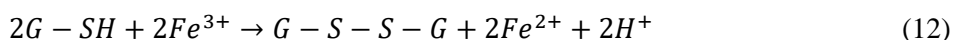
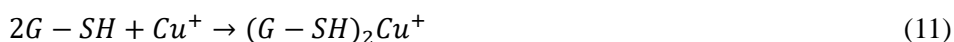
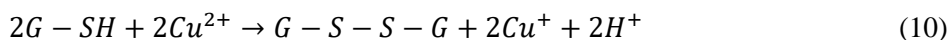


Din rezultatele practice s-a constatat că valorile capacității de inhibiție depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen [9] și viteza de generare a acestora depinde de suprapunerea spectrului de emisie al lămpii cu spectrul de absorbție al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție s-au determinat pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 ((1.4-6.5)·10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>) și după acest parametru se clasifică ca ape poluate. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție s-au determinat pentru sistemele iradiate la SS, filtrul AM1.5 D (9.7·10<sup>5</sup> -1.1·10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>) și sunt practic cu un ordin mai mari comparativ cu sistemele iradiate la lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrul folosit permite trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci, spectrul de emisie al SS, înzestrat cu filtrul AM1.5 D mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen.

Analog Cys au fost determinate concentrațiile staționare ale radicalilor OH. S-a stabilit că odată cu creșterea concentrațiilor de GSH în sistem, concentrațiile radicalilor OH scad și sunt de ordinul 10<sup>-18</sup> M, pentru SS, filtrul AM1.5 D, iar pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400, valorile sunt de ordinul 10<sup>-17</sup> M, valori caracteristice sistemelor acvatice naturale. Deci, s-a concluzionat că la concentrații de GSH de ordinul 10<sup>-5</sup> M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH, sistemele acvatice se clasifică ca ape poluate și foarte poluate. S-a stabilit că în prezența GSH, în sistemele acvatice, intensitatea proceselor de autopurificare scade considerabil și depinde de concentrația GSH precum și de spectrul de emisie și intensitatea razelor solare [7-14].

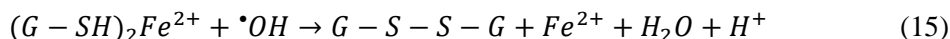
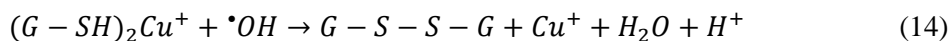
Influența GSH asupra valorilor capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ) în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Fig. 7, iar concentrațiile radicalilor OH în Tab. 4. Din Fig. 7 se constată că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește brusc capacitatea de autopurificare a sistemelor acvatice, care se manifestă prin mărirea valorilor capacității de inhibiție. Valorile capacității de inhibiției în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1.3-3.5 ori și depind de concentrația GSH, precum și de sursa de iradiere. În prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 1.5-5.3 ori și la fel depind atât de concentrația GSH cât și de sursa de iradiere.

Deci, rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele din literatură, GSH leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși conform mecanismelor descrise în ec. (10-13) [7,14]:

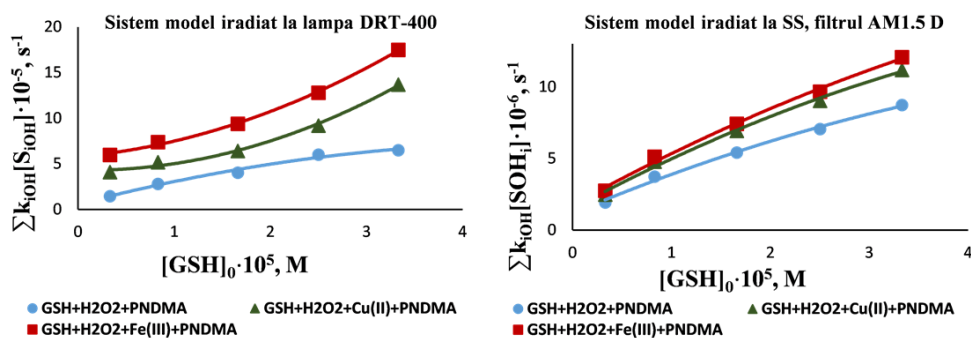




Din rezultatele experimentale se constată că complexii  $(GSH)_2Cu^+$  și  $(GSH)_2Fe^{2+}$ , posedă o reactivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu sistemele în care este prezent GSH esențial și conduc la consumul acestora conform ec. (14, 15), fapt demonstrat prin mărirea valorilor capacității de inhibiție [7,14]:



S-a stabilit că GSH, în condiții reale ale sistemelor acvatic, are o influență negativă asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă agenții oxidativi din sistemele acvatic, pe de altă parte, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, care consumă mai intens radicalii OH. Valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației de GSH în sistem și sunt de ordinul  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , pentru sistemele iradiate la SS, filtrul AM1.5 D, iar pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400, valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . După acest parametru sistemele sunt clasificate ca ape poluate și foarte poluate. S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție depind de calitatea radiațiilor emise și GSH inhibă procesele de autopurificare a apelor naturale, iar la concentrații de ordinul  $10^{-5} \text{ M}$ , consumul  $H_2O_2$  de către acesta poate să creeze o situație de "redox-toxicitate" [7,14].



**Fig. 7.** Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația GSH;  $[PNDMA]_0 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[Cu(II)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[Fe(III)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $pH = 6.8$ ,  $t = 20.0 \text{ }^\circ\text{C}$  [7]

Concentrațiile staționare ale radicalilor OH scad odată cu creșterea concentrației de GSH în sistem (Tab. 4). În prezența ionilor de Cu(II) concentrațiile radicalilor OH sunt de ordinul  $10^{-18} \text{ M}$ , pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D, iar pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 valorile sunt de ordinul  $10^{-17}$ - $10^{-18} \text{ M}$ . Analiza rezultatelor prezentate în Tab. 4 denotă că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat brusc și sunt de 2-4 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce confirmă ipoteza că complecșii GSH cu ionii de Cu(II) au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH [7].

**Tabelul 4**

Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de GSH, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III);  $[PNDMA]_0=1.1 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[H_2O_2]_0=1.0 \cdot 10^{-2} M$ ,  $[Cu(II)]_0=5.0 \cdot 10^{-6} M$ ,  $[Fe(III)]_0=5.0 \cdot 10^{-6} M$ ,  $pH=6.8$ ,  $t=20.0 \text{ } ^\circ C$  [7]

$[\cdot OH]_0 \cdot 10^{18}, M$				
Sursa de iradiere [GSH] <sub>0</sub> ·10 <sup>5</sup> , M	GSH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PNDMA-Cu(II)-hν		GSH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PNDMA-Fe(III)-hν	
	DRT-400	AM1.5 D	DRT-400	AM1.5 D
0.33	24.40	4.03	16.70	3.62
0.83	19.30	2.09	13.50	1.95
1.66	15.60	1.44	10.60	1.34
2.50	10.90	1.11	7.80	1.03
3.33	7.30	0.89	5.70	0.83

În mod similar s-a studiat influența GSH asupra concentrațiilor staționare de radicali OH, în prezența ionilor de Fe(III), rezultatele sunt prezentate în Tab. 4. Din rezultatele prezentate, pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III), sunt valabile legități similare ca în cazul ionilor de Cu(II). Totodată, s-a stabilit că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1.2-1.8 ori mai mici în comparație cu cele în prezența ionilor de Cu(II).

#### **Impactul tioureei asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor**

Din rezultatele practice s-a constatat că TU, deși este un tiol de origine alohtonă, la fel ca și Cys și GSH se supune fotolizei directă, indusă și sensibilizată cu substanțe humice (SsH) în condițiile modelate. Spre deosebire de Cys și GSH, valorile randamentului cuantic pentru TU sunt mai mari ca unitate la iradiere cu lampa DRT-400 și puțin subunitare la iradiere cu SS, în prezența filtrului AM1.5 D. Aceasta se explică prin faptul că concentrațiile de TU sunt cu unu-două ordine mai mari decât cele ale Cys și GSH și totodată spectrul de absorbție al acestuia se suprapune mai bine cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere, precum și cu cel al Soarelui. Rezultatele obținute pentru fotoliza directă a TU indică asupra faptului că aceasta nu afectează ecosistemele acvatice, deoarece se supune rapid transformărilor fotochimice, ceea ce este demonstrat și prin valorile constantelor de viteză ( $k=(4,74-3,23) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) și timpul de înjumătățire la diverse surse de iradiere ( $\tau_{1/2}=24 \text{ min } 37 \text{ s} - 35 \text{ min } 46 \text{ s}$ ) (Tab. 5).

În prezența peroxidului de hidrogen, după parametrul timpul de înjumătățire, TU se supune transformărilor fotochimice mai rapid de 1.6-4.0 ori comparativ cu fotoliza directă.



Comparând rezultatele obținute pentru sistemele model cu conținut de TU și peroxid de hidrogen în absența ionilor de Cu(II)/Fe(III) și în prezența acestora (Tab. 5) constatăm că constantele de viteză sunt mai mari de 1.7-2.6 ori. Ceea ce confirmă faptul că ionii de Cu(II) și Fe(III) catalizează procesul de descompunere fotolitică a peroxidului de hidrogen în radicali OH. Radicalii generați conduc la intensificarea procesului de degradare a TU.

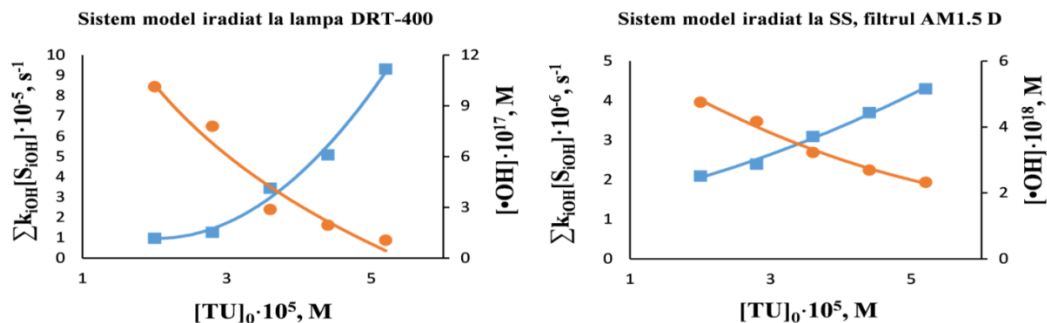
**Tabelul 5**

*Parametrii cinetici ai fotolizei directă, indusă și sensibilizată ai TU;*  
 $[TU]_0=(2.0-5.2) \cdot 10^{-3} M$ ,  $[H_2O_2]_0=(0.5-12.0) \cdot 10^{-2} M$ ,  $[SsH]_0=(0.3-5.0) mg/L$ ,  
 $[Cu(II)]_0=[Fe(III)]_0=(0.5-12.0) \cdot 10^{-5} M$ ,  $pH=6.8$ ,  $t=25.0^\circ C$  [7,9,19-21]

Sursa de iradiere	DRT-400		SS, AM1.5 D		
	<i>Parametrii cinetici</i>	$k \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
<i>Sistemul</i>					
TU-H <sub>2</sub> O-hv		2.90	24 min 37s	1.27	1 h 30 min 57 s
TU-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hv		18.80	6 min 8 s	5.30	21 min 47 s
TU-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Cu(II)-hv		48.30	2 min 24 s	9.00	12 min 50 s
TU-H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Fe(III)-hv		42.80	2 min 42 s	3.10	37 min 30 s
TU-H <sub>2</sub> O-SsH-hv		13.38	8 min 37 s	2.20	52 min 30 s

La fel s-a constatat că concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale TU, care depind foarte mult și de spectrul de emisie al sursei de iradiere. Din rezultatele practice s-a stabilit că la iradierea sistemelor cu lampa DRT-400, vitezele de degradare ale TU cresc de 2-3 în comparație cu valorile obținute pentru fotoliza directă. Dacă se compară constantele efective ale fotolizei directe cu cele ale fotolizei sensibilizată cu SsH, la iradierea cu SS, filtrul AM1.5 D, se constată că în prezența SsH constantele de viteză ale TU sunt de 1.5 ori mai mari. Ceea ce indică asupra faptului că la iradierea SsH cu această sursă de iradiere se formează o cantitate mai mică de particule oxidative, care contribuie la fotodegradarea TU. Dar, reieșind din faptul că această sursă de iradiere are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui, rezultatele obținute pentru el sunt valabile și pentru sistemele reale [7,9,19-21].

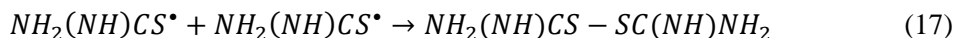
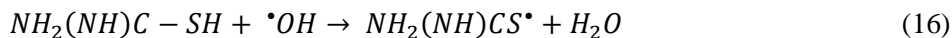
Pentru determinarea influenței TU asupra capacității de autopurificare a sistemelor acvatice s-a variat concentrația inițială a TU, iar concentrațiile celorlalți componenți au fost menținute constante. Rezultatele practice au fost folosite la determinarea capacității de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH. Din rezultatele prezentate în Fig. 8 este evident că creșterea concentrației de TU în sistem conduce la creșterea capacității de inhibiției, la ambele surse de iradiere folosite în studiu.



**Fig. 8.** Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația TU; [PNDMA]<sub>0</sub> = 1.1 · 10<sup>-5</sup> M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 1.0 · 10<sup>-2</sup> M, pH = 6.8, t = 20.0 °C [7,9,19-21]

Valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> și după acest parametru se clasifică ca ape foarte poluate pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu, cu excepția sistemului iradiat cu lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile au fost de ordinul 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup> și s-au clasificat ca ape poluate.

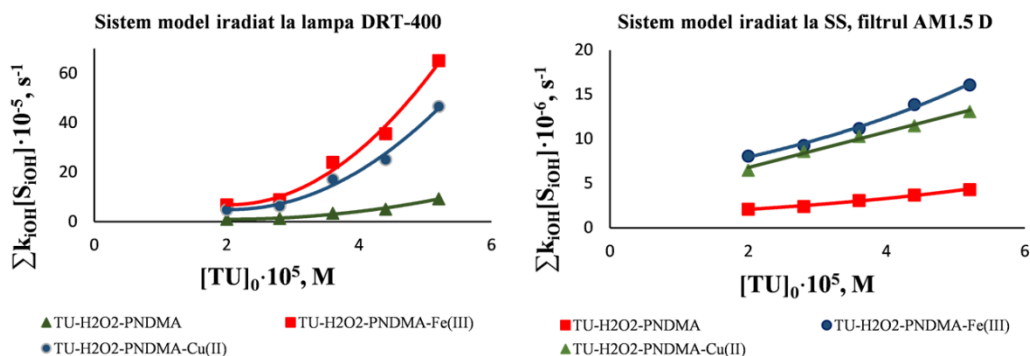
Deci TU, analog GSH, are o influență negativă asupra sistemelor acvatice și respectiv conduce la micșorarea capacității de autopurificare a acestora, deoarece consumă o cantitate de radicali OH pentru oxidarea sa, conform ec. (16, 17), ceea ce este în concordanță cu studiile anterioare [7,9,19-21]:



Deși peroxidul de hidrogen are un spectru destul de larg de absorbție (190-400 nm), viteza de descompunere a acestuia, cu generarea radicalilor OH este mai mare la lungimi de undă mai mici [7,9,19-21]. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 ((0.9-9.3) · 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>), ceea ce se explică prin faptul că această lampă emite cea mai mare cantitate de radiații cu lungimi de undă mai mici și într-un domeniu destul de larg (240-600 nm), deci spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost înregistrate pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care au luat valori între ((1.3-8.5) · 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>) și sunt practic cu un ordin mai mari comparativ cu sistemul iradiat la lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv, filtrul folosit permite trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci, spectrul de emisie al acestei surse se suprapune puțin cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen și respectiv la iradiere se vor genera cantități mici de radicali OH [7,9,19-21].

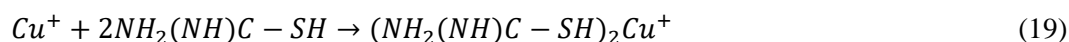
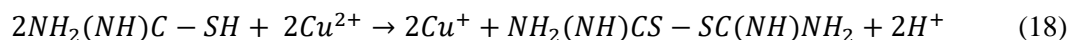
Un alt parametru foarte important folosit la determinarea capacității de autopurificare chimică a sistemelor acvatice este concentrația staționară a radicalilor OH, care este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție. Ca rezultat al cercetărilor efectuate s-a constatat că odată cu creșterea concentrației de TU, concentrațiile radicalilor OH scad și se încadrează în limitele  $(4.8-2.3) \cdot 10^{-18}$  M, pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D și practic cu un ordin mai mari pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, care se încadrează în limitele  $(10.1-1.1) \cdot 10^{-17}$  M. Deci, din rezultatele obținute s-a concluzionat că la concentrațiile TU de ordinul  $10^{-5}$  M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor poluate și foarte poluate [22].

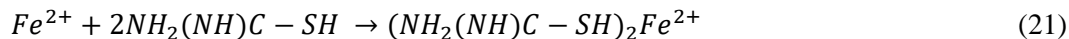
Pornind de la faptul că ionii de Fe(III) și Cu(II) joacă un rol foarte important în generarea radicalilor OH și respectiv în procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice [7,9,19-21], s-a studiat influența TU în prezența acestora asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor. Valorile capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ) în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Fig. 9, iar concentrațiile radicalilor OH în Tab. 6. Din Fig. 9 s-a stabilit că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește brusc capacitatea de autopurificare a sistemelor acvatice, prin mărirea valorilor capacității de inhibiție, care în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1.6-5.7 ori, iar în prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 1.9-7.3 ori.



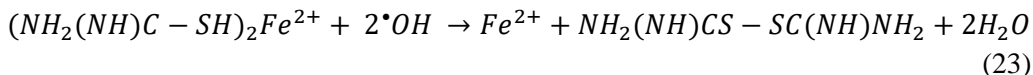
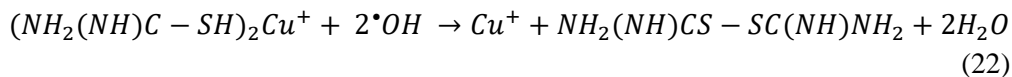
**Fig. 9.** Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația TU;  $[PNDMA]_0 = 1.1 \cdot 10^{-5}$  M,  $[H_2O_2]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2}$  M,  $[Cu(II)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-6}$  M,  $[Fe(III)]_0 = 5.0 \cdot 10^{-6}$  M,  $pH = 6.8$ ,  $t = 20.0$  °C [7,9,19-21]

Deci se confirmă faptul că TU, analog celorlalți tioli studiați, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, cei mai probabili fiind  $(TU)_2Cu^+$  și  $(TU)_2Fe^{2+}$ , conform mecanismelor descrise în ec. (18-21) [7]:





Compușii  $(TU)_2Cu^+$  și  $(TU)_2Fe^{2+}$  formați, posedă o reactivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu TU și conduc la consumul acestora conform ec. (20, 21) [7]:



Deci, s-a concluzionat că TU, similar GSH, în condiții reale ale sistemelor acvatice, are o influență negativă asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă agenții oxidativi din sistemele acvatice, pe de altă parte, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, astfel neutralizează capacitatea lor de catalizatori în procesele de generare a radicalilor OH [7,23-26]. La analiza valorilor capacității de inhibiție obținute ca urmare a iradierii la ambele surse, se atestă legități similare, dar valorile capacității de inhibiție diferă mult. S-a stabilit că valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației de TU în sistem și sunt de ordinul  $10^6 s^{-1}$ , valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ) au fost stabilite pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400, care s-au încadrat în limitele  $6.9 \cdot 10^5 - 6.5 \cdot 10^6 s^{-1}$  – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III) și  $4.9 \cdot 10^5 - 4.7 \cdot 10^6 s^{-1}$  – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II). Aceasta se datorează faptului că lampa dată are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al  $H_2O_2$ . Respectiv, la iradierea cu această lampă se formează cea mai mare cantitate de radicali OH și totodată spectrul de emisie se suprapune și cu spectrul de absorbție al TU, care este predominant în forma sa tiolică (deoarece această lampă emite radiații cu lungimi de undă mai mari de 300 nm) [7].

Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ) au fost determinate pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care au luat valori cuprinse între  $6.9 \cdot 10^5 - 6.5 \cdot 10^6 s^{-1}$  – sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III) și  $4.9 \cdot 10^5 - 4.7 \cdot 10^6 s^{-1}$  – sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II). Aceasta se poate explica prin faptul că acest filtru practic nu permite trecerea radiațiilor cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, respectiv spectrul de emisie al acestui filtru mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al  $H_2O_2$  și la iradierea sistemelor cu acesta, se va forma o cantitate mai mică de radicali OH care se vor consuma pentru oxidarea substratului. Totodată, spectrul de emisie al filtrului AM1.5 D este cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui, deci procesele ce decurg la iradierea cu acest filtru caracterizează cel mai bine procesele ce decurg în sistemele acvatice reale.

S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației substratului în sistem și sunt de ordinul  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Totodată s-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție depind și de calitatea radiațiilor emise și dacă extrapolăm rezultatele obținute pe sistemele model la sistemele acvatice naturale, se constată că TU încetinește evident procesele de autopurificare și la concentrațiile  $(2.0-5.2) \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , va conduce la consumul total de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , creând premise pentru o situație de ”redox-toxicitate”.

Concentrațiile staționare ale radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), la iradierea TU sunt prezentate în Tab. 6.

**Tabelul 6**

*Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de TU, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III);  $[\text{PNDMA}]_0 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[\text{Fe(III)}]_0 = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 6.8$ ,  $t = 20.0 \text{ }^\circ\text{C}$  [7,9,19-21]*

$[\text{OH}]_0 \cdot 10^{18}, \text{ M}$				
Sursa de iradiere	TU-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PNDMA-Cu(II)-hν		TU-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PNDMA-Fe(III)-hν	
	DRT-400	AM1.5 D	DRT-400	AM1.5 D
$[\text{TU}]_0 \cdot 10^5, \text{ M}$				
2.00	20.40	1.54	14.49	1.23
2.80	15.60	1.16	11.23	1.08
3.60	5.81	0.97	4.14	0.89
4.40	3.98	0.87	2.80	0.72
5.20	2.14	0.76	1.53	0.62

Concentrația staționară a radicalilor OH este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție și s-a determinat că scade odată cu creșterea concentrației de TU în sistem. În prezența ionilor de Cu(II), concentrațiile radicalilor OH sunt de ordinul  $10^{-18} \text{ M}$ , pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, iar pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, valorile sunt de ordinul  $10^{-18}$ - $10^{-17} \text{ M}$ .

La analiza rezultatelor prezentate în Tab. 6 și în Fig. 9, s-a constatat că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat brusc și sunt de 2-6 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă o dată confirmă faptul că complexii de TU cu ionii de Cu(II) au o reactivitate mult mai înaltă în raport cu radicalii OH, consumând o cantitate mai mare. A fost stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH generați în sistemele analizate depinde și de sursa de iradiere. Cele mai mari concentrații de radicali OH se formează la iradierea sistemului cu lampa DRT-400, iar cele mai mici concentrații se generează în sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D.

Din rezultatele prezentate în Tab. 6 s-a constatat că pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile legitățile similare ionilor de Cu(II). Totuși, concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1.3-1.5 ori mai mici în comparație cu cele în prezența ionilor de Cu(II). Analog complexșilor de Cu(II), complexșii de Fe(III) cu TU au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH, respectiv consumă o cantitate mai mare decât tiolul esențial.

### **Impactul acidului tioglicolic asupra proceselor de autopurificare chimică a apelor**

Analog TU, acidul tioglicolic (ATG) are proveniență antropogenă și totodată are o influență negativă directă asupra organismelor vii [7,10]. Spre deosebire de ceilalți tioli s-a stabilit că în timpul iradierii la sursele de lumină selectate, concentrația ATG nu se modifică. Acest fapt confirmă că ATG nu se supune fotolizei directe și pentru transformările acestuia în sistemele acvatice e nevoie de condiții mai rigide. La adăugarea peroxidului de hidrogen în sistemul cu conținut de ATG s-a determinat că acesta se supune fotolizei induse în prezența peroxidului de hidrogen, iar vitezele de fotoliză depind de concentrațiile tuturor componentelor din sistem precum și de sursa de iradiere. Parametrii cinetici ai procesului sunt prezentați în Tab. 7.

**Tabelul 7**

*Parametrii cinetici ai fotolizei induse și sensibilizată ai ATG;  $[ATG]_0=(1.66-4.16)\cdot 10^{-4}$  M,  $[H_2O_2]_0=(0.33-2.50)\cdot 10^{-3}$  M,  $[Cu(II)]_0=[Fe(III)]_0=(0.33-10.00)\cdot 10^{-5}$  M,  $[SsH]_0=(0.16-3.33)$  mg/L,  $pH=6.80$ ,  $t=25.00$  °C [7,8,10,23-26]*

<i>Sursa de iradiere</i>	<i>DRT-400</i>		<i>SS, AM1.5 D</i>	
<i>Parametrii cinetici</i>	<i><math>k\cdot 10^5, s^{-1}</math></i>	<i><math>\tau_{1/2}</math></i>	<i><math>k\cdot 10^5, s^{-1}</math></i>	<i><math>\tau_{1/2}</math></i>
<i>Sistemul</i>				
<i>ATG-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hv</i>	19.30	59 min 50 s	0.90	21 h 23 min 20 s
<i>ATG-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cu(II) -hv</i>	26.30	43 min 48 s	2.50	7 h 33 min 2s
<i>ATG-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(III) -hv</i>	22.20	52 min 2 s	2.00	9 h 37 min 37 s
<i>ATG-H<sub>2</sub>O-SsH-hv</i>	0.12	6 zile 19 h 10 min 12 s	0.01	57 zile 7h 17min 31s

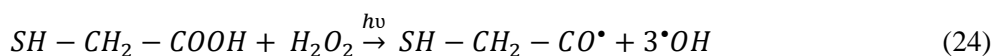
Constantele efective de viteză sunt de ordinul  $10^{-7}$ - $10^{-4}$  s<sup>-1</sup> și cele mai mari valori au fost înregistrate pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 ceea ce denotă faptul că spectrul de emisie al acestei lămpi, cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen. Pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, valorile constantelor de viteză sunt de 5-20 ori mai mici decât la iradiere cu lampa DRT-400, ceea ce se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestuia este limitat, razele cu lungimi de

undă mai mici de 290 nm, fiind foarte puține, respectiv spectrul de emisie al acestei surse cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Dar, totodată, spectrul de emisie al acestei surse cel mai bine se suprapune cu spectrul de emisie al Soarelui, respectiv rezultatele obținute pentru acesta, cel mai bine caracterizează procesele ce decurg în sistemele acvatice reale. În procesele fotochimice ce decurg cu participarea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și a radicalilor OH, un rol important îl au ionii metalelor cu valență variabilă, cum ar fi Cu, Fe, Mn ș.a., în special, ionii de Cu(II) și Fe(III) [7,8]. De aceea, au fost studiate legăturile cinetice ale procesului de oxidare fotochimică a ATG în prezența H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și a ionilor de Cu(II) și Fe(III). Rezultatele obținute sunt prezentate în Tab. 7.

La adăugarea ionilor de Fe(III) și mai evident a ionilor de Cu(II) în sistem s-a determinat că constantele de viteză, în procesul de fotodegradare al ATG, cresc considerabil și sunt de 1.2-2.8 ori mai mari. Aceasta confirmă importanța ionilor de metale cu valență variabilă în procesul de fotodisociere al peroxidului de hidrogen și generarea radicalilor OH. Cele mai mici valori ale constantelor au fost determinate pentru sistemul în care s-a adăugat doar ATG și SsH, dar totuși s-a constatat că fotoliza sensibilizată a ATG în prezența SsH decurge. Ceea ce indică asupra faptului că la iradiere, SsH trec în stare excitată, iar ulterior, în condiții aerobe, are loc transmiterea energiei de activare oxigenului dizolvat din soluție. Astfel, are loc generarea particulelor active, care conduc la degradarea ATG.

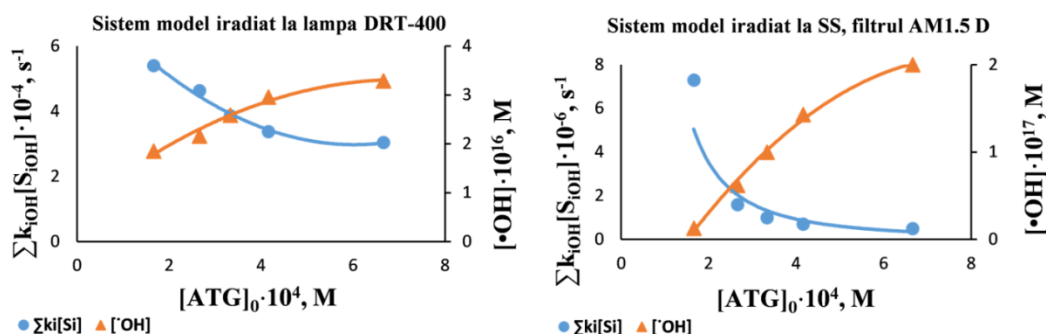
Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de ATG în sistem sunt prezentate în Fig. 10. Din rezultatele prezentate s-a constatat că sistemele în care a fost adăugat ATG similar Cys, odată cu creșterea concentrației acestuia se micșorează valorile capacității de inhibiției și cresc valorile concentrațiilor staționare de radicali OH în sistem. Acest fapt demonstrează că ATG ca și Cys, la iradiere, conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH în sistem, conform ec. (24), ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [7,8,23-26]:



Deci, din Fig. 10 se constată că, în prezența ATG, valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 (valori caracteristice apelor curate) și de ordinul 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> pentru sistemul iradiat cu SS, în prezența filtrului AM1.5 D (valori caracteristice apelor poluate). Tot din Fig. 10 se constată că valorile capacității de inhibiție, depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen și viteza de generare a lor depinde de spectrul de emisie al lămpii folosite.

Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție, pentru concentrațiile ATG în domeniul (1.7-6.7)·10<sup>-4</sup> M, au fost determinate pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 ((5.4-3.0)·10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>), ceea ce se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen [7,8,10,23-26].

Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D și au luat valori în limitele  $(7.3-0.3) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  care sunt cu două ordine mai mari decât valorile sistemului iradiat la lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrul folosit permit trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci, spectrul de emisie al SS, în prezența filtrului AM1.5 D foarte puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen. Concentrațiile staționare ale radicalilor OH la fel sunt prezentate în Fig. 10. Ca rezultat s-a stabilit că odată cu creșterea concentrațiilor de ATG în sistem, concentrațiile radicalilor OH cresc, și sunt de ordinul  $10^{-16} \text{ M}$ , pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 și de ordinul  $10^{-17}-10^{-18} \text{ M}$  pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D. Totodată, s-a constatat că concentrația radicalilor OH la fel depinde și de sursa de iradiere, ceea ce se demonstrează prin valorile acestora.



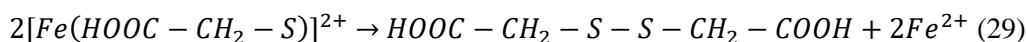
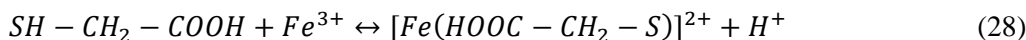
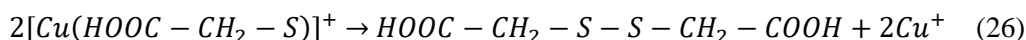
**Fig. 10.** Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația ATG,  $[PNDMA]_0 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $pH = 6.8$ ,  $t = 20.0^\circ \text{ C}$  [7,8,10,23-26]

La concentrații de ordinul  $10^{-4} \text{ M}$  ale ATG, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor pure și poluate. S-a stabilit că în prezența ATG, în sistemele acvatice, intensitatea proceselor de autopurificare crește, deoarece ATG regenerează o cantitate suplimentară de radicali OH. Capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH depinde de concentrația ATG precum și de spectrul de emisie și intensitatea radiațiilor.

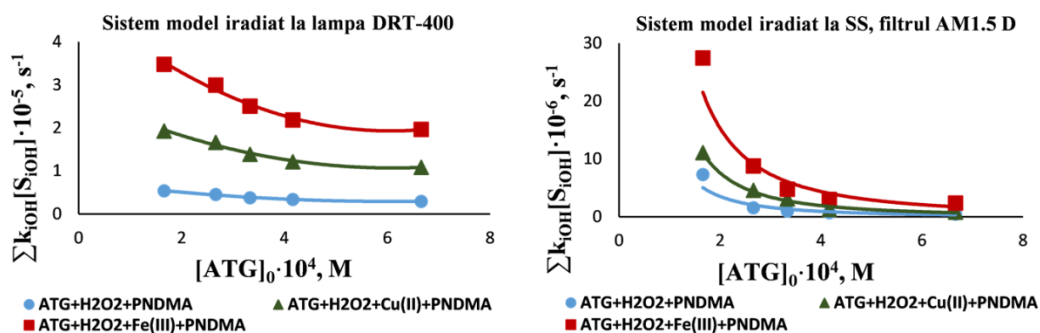
Valorile capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ), la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Fig. 11, iar concentrațiile staționare ale radicalilor OH în Tab. 8. Din Fig. 11 se constată că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) valorile capacității de inhibiție scad, ceea ce indică asupra faptului că la mărirea concentrației de ATG în sistem procesele de autopurificare a sistemelor acvatice se intensifică. Aceasta se explică prin faptul că ATG în prezența  $H_2O_2$  are capacitatea de a reduce ionii de Cu(II) la Cu(I) și ionii de Fe(III) la Fe(II) chiar și la un pH neutru ( $pH = 6.5-$



7.0), care este caracteristic pentru apele naturale. Respectiv la iradiere se generează particule active, ca radicalii OH, conform ec. (25-30) [7,8,10,23-26]:

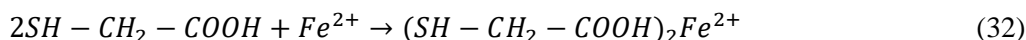
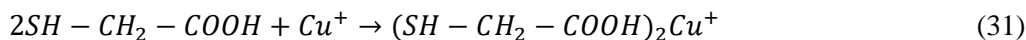


Dar, totodată, la fel din Fig. 11, se constată că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește situația, comparativ cu absența acestora.

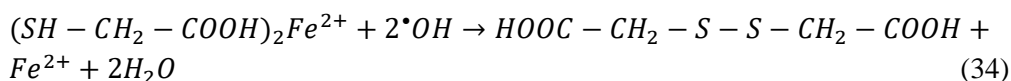
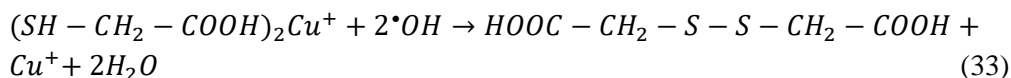


**Fig. 11.** Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația ATG; [PNDMA]<sub>0</sub>=1.1 · 10<sup>-5</sup> M, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=1.0 · 10<sup>-2</sup> M, [Cu(II)]<sub>0</sub>=5.0 · 10<sup>-6</sup> M, [Fe(III)]<sub>0</sub>=5.0 · 10<sup>-6</sup> M, pH=6.8, t=20.0 °C [7]

Valorile capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1.5-3.6 ori și depind de concentrația ATG, adăugat în sistem precum și de sursa de iradiere folosită. În prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 2.7-6.5 ori și la fel depind atât de concentrația ATG cât și de sursa de iradiere folosită. Deci se confirmă faptul că complexii ATG cu ionii de Cu(II) și Fe(III) posedă o reactivitate mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu ATG esențial (ec. (31, 32) [7,8,10,23-26]:



Mărirea valorilor capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) demonstrează faptul că preponderent are loc reacțiile de interacțiune ale ATG cu ionii de Cu(I) și Fe(II), iar compușii (ATG)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup> și (ATG)<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup> formați posedă o reactivitate mai înaltă față de radicalii OH conform mecanismelor descrise în ec. (33, 34):



După valorile capacității de inhibiție, din Fig. 11, se constată aceeași legitate pentru ambele surse de iradiere, dar valorile diferă. Valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de ATG în sistem și sunt de ordinul  $10^5$ - $10^6$  s<sup>-1</sup>, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ) s-au atestat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, valori cuprinse între  $(1.9-1.1) \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și  $(3.5-1.9) \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Ceea ce se datorează faptului că această lampă are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Respectiv, lampa DRT-400 are cel mai mare spectru de acțiune și la iradierea cu această lampă se formează cea mai mare cantitate de radicali OH.

Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție ( $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$ ) au fost atestate pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D și sunt cuprinse între  $1.1 \cdot 10^7$ - $7.0 \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup> – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și  $2.7 \cdot 10^7$ - $2.4 \cdot 10^6$  s<sup>-1</sup> - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Aceasta se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestui filtru mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectiv, la iradierea sistemelor cu acesta se va forma o cantitate mai mică de radicali OH, care se vor consuma pentru oxidarea substratului.

Concentrația staționară a radicalilor OH crește odată cu creșterea concentrației de ATG în sistem (Tab. 8).

În prezența ionilor de Cu(II) concentrațiile radicalilor OH sunt de ordinul  $10^{-18}$  M, pentru sistemul iradiat la SS, filtrul AM1.5 D, iar pentru sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400 sunt de ordinul  $10^{-18}$ - $10^{-17}$  M. S-a stabilit că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat și sunt de 1.5-3.6 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă o dată confirmă faptul că complexii acestora au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH. Totodată, a fost stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH generați în sistemele analizate depinde și de sursa de iradiere.

Din rezultatele prezentate în Tab. 8 se constată că pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile legități similare ionilor de Cu(II), dar concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1.7-2.2 ori mai mici în comparație cu cele în prezența ionilor de Cu(II). Deci se confirmă faptul că ionii de Cu(II) au o activitate catalitică mai pronunțată în comparație cu ionii de Fe(III). Dar reieșind din faptul că ionii

de Fe(III) sunt abundenți în sistemele acvatice naturale, sunt foarte importante și proprietățile lor, în special pentru procesele de autopurificare radicalică.

**Tabelul 8**

Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III);  $[PNDMA]_0=1.1 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[H_2O_2]_0=1.0 \cdot 10^{-2} M$ ,  $[Cu(II)]_0=5.0 \cdot 10^{-6} M$ ,  $[Fe(III)]_0=5.0 \cdot 10^{-6} M$ ,  $pH=6.8$ ,  $t=20.0 \text{ } ^\circ C$  [7]

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{17}, M$				
Sursa de iradiere	ATG-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PNDMA-Cu(II)-hν		ATG-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -PNDMA-Fe(III)-hν	
	DRT-400	AM1.5 D	DRT-400	AM1.5 D
$[ATG]_0 \cdot 10^4, M$				
1.66	5.17	0.09	2.87	0.04
2.66	6.00	0.21	3.33	0.11
3.33	7.19	0.32	3.99	0.21
4.16	8.22	0.77	4.57	0.33
6.66	9.14	1.25	5.08	0.42

## CONCLUZII

Lucrarea dată reflectă studiul complex al transformărilor fotochimice ale Cys, GSH, TU și ATG, care aparțin grupelor de substanțe autohtone și alohtone în apele de suprafață. Ca rezultat al cercetărilor s-a stabilit eficiența fotodegradării necatalitice și catalitice ale acestora la iradiere cu lampa policromatică DRT-400 și SS, filtrul AM1.5 D. S-a stabilit aportul substanțelor tiolice în procesele de autopurificare chimică, precum și influența asupra stării ecochimice a apelor pe sisteme model.

Au fost studiate legitățile fotolizei directe, induse necatalitice și catalitice, precum și sensibilizate ale celor patru substanțe tiolice alese și estimate consecințele realizării proceselor pentru starea redox a mediului acvatic. S-a demonstrat că Cys, GSH și TU se supun fotolizei directe și vitezele procesului depind de concentrația substratului în sistem, de fluxul de fotoni și de spectrul de emisie al surselor de iradiere. Probabilitatea desfășurării proceselor de fotoliză directă ale acestor tioli în apele naturale este foarte mică, fapt demonstrat și de randamentele cuantice, mult subunitare ( $5,0 \cdot 10^{-5}$ - $8,3 \cdot 10^{-4}$ ), la iradierea cu SS, Filtrul AM1.5 D, care simulează radiațiile cele mai apropiate de radiațiile solare.

S-a demonstrat că TU, Cys, GSH și ATG, în condițiile sistemelor acvatice naturale se vor supune predominant fotolizei induse cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, iar vitezele de fotoliză indusă depind direct proporțional de concentrația substratului și mai mult de cea a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, precum și de fluxul de

fotoni și spectrul de emisie al surselor de iradiere. Reieșind din timpul de înjumătățire al tiolilor, persistența acestora în apă va crește în șirul TU-Cys-GSH-ATG, cel mai ușor fotodegradabil fiind TU ( $\tau_{1/2}=21$  min 47 s), iar cel mai persistent – ATG ( $\tau_{1/2}=21$  h 23 min 20 s).

A fost confirmat că tiolii studiați interacționează cu ionii de Cu(II) și Fe(III) cu formarea de complecși, iar compușii formați sunt mult mai reactivi în raport cu radicalii OH în comparație cu tiolii esențiali, ceea ce poate conduce la consumul total al peroxidului de hidrogen și respectiv stabilirea stării de "redox-toxicitate" a apelor naturale.

A fost stabilit că substanțele humice, prezente pe larg în sistemele acvatice naturale, la iradiere cu razele solare vor contribui la accelerarea proceselor de degradare ale TU, Cys, GSH și ATG. Astfel de procese au un efect pozitiv în procesele de autopurificare fotochimică a apelor și contribuie la restabilirea proprietăților chimice ale mediului acvatic, adecvat valorii biologice de abitare, ceea ce constituie un principiu de bază al chimiei ecologice a apelor. În apele naturale tiolii studiați se vor supune transformărilor după mecanisme radicalice, foarte complexe, în care reacțiile fotochimice vor domina doar la etapa inițială, urmate de reacții chimice.

Ca rezultat al cercetărilor a fost evaluată persistența tiolilor studiați în procese de fotoliză sensibilizată. După parametrul timpul de înjumătățire ( $\tau_{1/2}$ ), tiolii studiați se vor supune transformărilor fotochimice sensibilizate în apele naturale în ordinea creșterii valorilor: TU (25-50 min) < Cys (40 min - 1 h 5 min) < GSH (40 min - 2 h 40 min) < ATG (10-14 zile). Timpul de înjumătățire v-a depinde și de condițiile fizice ale mediului (temperatură, nebulozitate, timpul diurn, anotimpul).

A fost demonstrat că substanțele tiolice, după comportamentul său în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice, se împart în două grupe: TU și GSH, care sunt acceptori efectivi de radicali OH, respectiv, conduc la diminuarea intensității proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice și Cys și ATG, care participă la regenerarea radicalilor OH, respectiv intensifică procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice.

## NOTA DE APRECIERE

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

## REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E. Monitoringul conținutului substanțelor tiolice în unele ape de suprafață. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere*. Ch.: 2022, 141-159.

ISBN 978-9975-159-05-0.

2. BLONSCHI, V. Estimation of the redox state of the Dniester river waters by monitoring thiol compounds. In: *Ecological and environmental chemistry*, 2022. Ed. 7, Vol.1, 3-4 martie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 99-100. ISBN 978-9975-159-07-4.
3. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V. Aprecierea stării redox a lacurilor Ghidighici și Dănceni prin prezența tiolilor în perioada anilor 2015-2021. In: *Integrare prin cercetare și inovare.: Științe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022, 194-196. ISBN 978-9975-62-469-5.
4. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V. Monitoring the content of thiols in the river Raut (period of the years 2019-2021). In: *Ecological chemistry ensures a healthy environment*, 16 septembrie 2022, Chisinau. Ch.: Institute of Chemistry, 2022, 22. DOI: 10.19261/enece.2022.ab13.
5. CISTEACOV, M.; BLONSCHI, V.; GLADCHI, V. Monitoringul conținutului substanțelor tiolice în apele râurilor Răut și Ichel în perioada anilor 2015-2020. In: *Integrare prin cercetare și inovare: Științe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2021, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2021, 152-154. ISBN 978-9975-158-60-2.
6. BLONSCHI, V.; CISTEACOV, M.; GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E. Evaluarea impactului compușilor tiolici asupra stării redox a apelor fluviului Nistru în perioada anilor 2015-2019. In: *Integrare prin cercetare și inovare: Științe ale naturii și exacte*, 10-11 noiembrie 2021, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2021, 166-169. ISBN 978-9975-158-60-2.
7. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA Gh. Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice. Ch.: CEP USM, 2022. 194 p. ISBN 978-9975-159-85-2.
8. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V. Redox Self-Purification Mechanism of Natural Waters with the Involvement of Thioglycolic Acid and Thiourea. In: G. Duca & A. Vaseashta (Eds.), *Environmental and Technological Aspects of Redox Processes*. 2023, 43-67. IGI Global. DOI: [10.4018/979-8-3693-0512-6.ch003](https://doi.org/10.4018/979-8-3693-0512-6.ch003).
9. DUKA, Gh.; LIS, A.; GLADCHI, V.; TRAVIN, S. Indirect photolysis of cysteine and thiourea in the aquatic environment. *Inorganica Chimica Acta (IF 2.8)*, 2023, 557. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/j.ica.2023.121682.
10. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh.; TRAVIN, S. Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment. In: *Chemistry Journal of Moldova, General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2021, 16(1), 46-59. DOI: 10.19261/cjm.2021.796.

11. LIS, A.; GLADCHI, V.; TRAVIN, S. Fotoliza directă a unor substanțe tiolice în mediul acvatic și rolul lor în procesele ecochimice din apele naturale. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări: Acad. Gh. Duca, 70 ani de la naștere: Monografie*. Ch.: CEP USM, 2022, 200-219. ISBN 978-9975-159-05-0.
12. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. Influența substanțelor humice asupra fotolizei cisteinei și glutatationului în sisteme acvatice. In: *Integrare prin cercetare și inovare, "științe ale naturii și exacte", 10-11 noiembrie 2021, Chișinău*. Ch.: CEP USM, 2021, 143-145. ISBN 978-9975-152-48-8.
13. BLONSCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, G.; BUNDUCHI, E.; LIS, A. Influence of Thiol Compounds on Redox State of Natural Waters in the Republic of Moldova. In: G. Duca & A. Vaseashta (Eds.), *Environmental and Technological Aspects of Redox Processes*. 2023, 68-89. IGI Global. DOI: [10.4018/979-8-3693-0512-6.ch004](https://doi.org/10.4018/979-8-3693-0512-6.ch004).
14. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh.; BUNDUCHI, E. The influence of glutathione on the self-purification capacity of aquatic systems. In: *Ecological chemistry ensures a healthy environment*. 16 septembrie 2022, Chisinau. Ch.: Institute of Chemistry, 2022, p. 15.
15. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A. Study on the impact of some local thiols on the water self-purification capacity of Danceni lake. In: *Ecological and environmental chemistry*, 2022. Ed. 7, Vol.1, 3-4 martie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022, p. 79. ISBN 978-9975-159-06-7.
16. BUNDUCHI, E.; BORODAEV, R.; LIS, A. Dinamica capacității de autopurificare a apelor lacului Dănceni în prezența glutatationului. In: *Integrare prin cercetare și inovare, "științe ale naturii și exacte", 10-11 noiembrie 2021, Chișinău*. Ch.: CEP USM, 2021, 140-142. ISBN 978-9975-152-48-8.
17. БЛОНСКИ, В.; ГЛАДКИЙ, В.; ЧИСТЯКОВ, М. Влияние химического состава поверхностных вод на интенсивность фотолиза глутатиона. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2022, 6(156), 182-189. ISSN 1814-3237.
18. БЛОНСКИ, В.; ЧИСТЯКОВ, М.; ДЕШАН, К. Влияние автохтонных тиолов на радикальные процессы самоочищения водных систем. In: *Scientific Collection "InterConf"*, 6-8 februarie 2021, Tokyo. Japan: Otsuki Press, 2021, 41, 951-957. ISBN 978-4-272-00922-0.
19. ЛИС, А.; ГЛАДКИ, В. Влияние гуминовых веществ на процесс сенсibilизированного фотолиза тиомочевины. In: *Scientific Collection "InterConf - Scientific horizon in the context of social crises"*. 16-18 septembrie 2022, Tokyo, Japan: Otsuki Press, 2022, 124, 155-165. ISBN 978-4-272-00922-0.
20. ЛИС, А.; ГЛАДКИ, В.; ДУКА, Г. Влияние тиогликолевой кислоты и

- тиомочевины на процессы самоочищения водных систем. In: *Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Ломоносов-2021, 12-23 апреля, "Секция Химия"*. Москва: 2021, 936. ISBN 978-5-00189-092-8
21. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, G. Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on thiourea photochemical transformations in the presence of Cu(II) and Fe(III) ions in aquatic systems. In: *Ecological and environmental chemistry, 2022*. Ed. 7, Vol.1, 3-4 martie 2022, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022, 95. ISBN 978-9975-159-06-7.
22. ШВЫДКИЙ, В.; ТРАВИН, С.; ШТАММ, Е.; СЕМЕНЯК, Л.; ЛИС, А. Экологические аспекты окислительно-восстановительных (редокс) состояния природных вод. В: *Экологическая химия: история и достижения: Ак. Г. Дука, 70 лет со дня рождения: Монография*. Кишинев: ПИЦ ГУМ, 2022, 362-373. ISBN 978-9975-159-05-0.
23. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. Fotoliza indirectă a acidului tioglicolic în sistemele acvatice. In: *Integrare prin cercetare și inovare. Științe ale naturii și exacte, 10-11 noiembrie 2022*, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2022.
24. LIS, A.; Gladchi, V.; Duca, Gh. Participarea substanțelor humice la fotoliza acidului tioglicolic în mediul acvatic. In: *Integrare Prin Cercetare Și Inovare, "științe ale naturii și exacte", 10-11 noiembrie 2020*, Chișinău. Ch.: CEP USM, 2020, 225-228. ISBN 978-9975-152-50-1.
25. LIS, A. Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice: tz. de doct. Chișinău: 2022. 220 p.
26. LIS, A. Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice: rezum. la tz. de doct. Chișinău: 2022. 35 p.