

**PARTICIPAREA SUBSTANȚELOR HUMICE LA FOTOLIZA
ACIDULUI TIOGLICOLIC ÎN MEDIUL ACVATIC**

Angela LIS*, Viorica GLADCHI*, Gheorghe DUCA*

* Universitatea de Stat din Moldova

** Institutul de Chimie

CZU: 544.526.2:547.992.2

angelalis85@yahoo.com
viorica.gladchi@gmail.com
ggduca@gmail.com

La analiza proceselor ce decurg în apele naturale, trebuie să se țină cont și de prezența în ele a substanțelor humice (SH). Din studiile anterioare se cunoaște că substanțele organice dizolvate, predominant substanțele humice, joacă un rol foarte important în fotodegradarea micropoluantilor organici din apele naturale [1]. SH din apele naturale, absorb activ radiațiile solare într-un domeniu larg de lungimi de undă, cu maxime între 240-400 nm, rezultând specii reactive care contribuie la degradarea poluanților în obiectele acvatice de suprafață [2].

Acidul tioglicolic (ATG), fiind pe larg utilizat în industrie ca material principal pentru sinteza stabilizatorilor de clorură de polivinil, ca inhibitor de coroziune în industria petrolieră, în produsele cosmetice (în special, produse de îngrijire a părului), în tratamentul lânii, în fabricarea coloranților, în prelucrarea pielii ș.a.m.d., astfel cu ușurință ajunge în apele naturale de suprafață [3]. Spre deosebire de mulți alți tioli, ATG are o influență negativă asupra organismelor vii [4], de aceea devine important studiul transformării acestui tiol în apele naturale.

În acest context, a fost studiată influența substanțelor humice la fotoliza ATG pe diferite sisteme-model. Inițial, a fost studiată fotoliza în absența și în prezența H₂O₂, apoi sistemele au devenit mai complexe prin adăugarea ionilor de Cu(II) și Fe(III), la iradiere cu diferite surse de radiații. În calitate de surse de radiații s-au folosit: lampa DRT-400 (spectrul de emisie în domeniul 240-440 nm); lampa UV ce emite lumină monocromatică cu $\lambda = 254$ și $\lambda = 365$ nm și simulatorul solar Oriel Model 9119X (SS), înzestrat cu trei filtre – 1) filtrul Air Mass 0 (AM0), care permite trecerea razelor UV ce corespund spectrului solar

care ajunge spre Terra, până a pătrunde în atmosferă; 2) filtrul Air Mass 1.5 Direct (AM 1,5D), care simulează cantitatea de energie solară și lungimea de undă a razelor UV ce ajung la suprafața solului când Soarele se găsește la 48,2° față de zenit; 3) filtrul UVC blocking (UVC_{bl.}), care blochează trecerea razelor UV cu lungimile de undă mai mică de 290 nm.

Legitățile cinetice ale procesului de fotooxidare a ATG au fost studiate cu ajutorul metodei spectrofotometrice, măsurând absorbanta soluției de substrat. Maximul de absorbție al ATG a fost identificat la lungimea de undă de 234 nm.

Pentru a simula condițiile apelor naturale, s-au modelat patru sisteme: ATG – SH – hv; ATG – SH – H₂O₂ – hv; ATG – SH – H₂O₂ – Cu(II) – hv și ATG – SH – H₂O₂ – Fe(III) – hv.

Tabel

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată ai ATG,
 $[ATG]_0 = (1,66-6,66) * 10^{-3} M$; $[SH]_0 = 0,16-3,33 \text{ mg/L}$;
 $[H_2O_2]_0 = (0,33- 5,00) * 10^{-4} M$; $[Cu(II)]_0 = (0,33-12,50) * 10^{-5} M$;
 $[Fe(III)]_0 = (0,33-12,50) * 10^{-5} M$; pH = 6,5; t= 25°C

Sistemul Lampa	K _{obs} (med.), s ⁻¹					
	DRT-400	254 nm	365 nm	AM0	UVC _{bl.}	AM1.5 D
ATG- H ₂ O-SH	(1,18±0,08) *10 ⁻⁶	(5,64±0,04)*10 ⁻⁷	(7,58±0,15) *10 ⁻⁷	(4,75±0,15) *10 ⁻⁷	(1,58±0,13) *10 ⁻⁷	(1,40±0,33) *10 ⁻⁷
t _{1/2}	6 zile 19 h 10 min 12 s	14 zile 5 h 23 min 4 s	10 zile 14 h 42 s	16 zile 21 h 20 min 57 s	50 zile 18 h 36 min 46 s	57 zile 7 h 17 min 31 s
ATG- H ₂ O-SH- H ₂ O ₂	(5,42±0,13) *10 ⁻⁶	(3,29±0,11) *10 ⁻⁶	(2,37±0,13) *10 ⁻⁶	(1,77±0,17) *10 ⁻⁶	(1,42±0,23) *10 ⁻⁶	(1,03±0,13) *10 ⁻⁶
t _{1/2}	1 zi 11 h 31 min 26 s	2 zile 10 h 31 min 23 s	3 zile 9 h 14 min 27 s	4 zile 12 h 46 min 48 s	5 zile 15 h 35 min 31 s	7 zile 18 h 55 min 58 s
ATG- H ₂ O-SH- H ₂ O ₂ - Fe(III)	(1,14±0,50) *10 ⁻⁵	(6,30±0,47) *10 ⁻⁶	(3,76±0,46) *10 ⁻⁶	(2,26±0,44) *10 ⁻⁶	(1,18±0,35) *10 ⁻⁶	(5,86±0,38) *10 ⁻⁷
t _{1/2}	16 h 53 min 22 s	1 zi 6 h 33 min 43 s	2 zile 3 h 12 min 27 s	3 zile 13 h 11 min 42 s	6 zile 19 h 10 12 s	13 zile 16 h 34 min 5 s
ATG- H ₂ O-SH- H ₂ O ₂ - Cu(II)	(2,16±0,41) *10 ⁻⁵	(1,33±0,45) *10 ⁻⁵	(5,99±0,43) *10 ⁻⁶	(2,29±0,43) *10 ⁻⁶	(1,75±0,45) *10 ⁻⁶	(8,30±0,35) *10 ⁻⁷
t _{1/2}	8 h 54 min 50 s	14 h 28 min 36 s	1 zi 8 h 8 min 37 s	3 zile 11 h 58 min 4 s	4 zile 14 h 1 min 24 s	9 zile 15 h 58 min 37 s

Calculul parametrilor cinetici ai fotolizei sensibilizate, ai ATG, s-a făcut după reacția de ordinul pseudo-unu. În toate sistemele pe rând s-a variat concentrația unui component, iar concentrațiile celorlalți componenți s-au menținut constante. Toate sistemele s-au iradiat în aceleași condiții, în pahare de cuarț de aceeași dimensiune, timp de o oră. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabel. Din Tabel se observă că constantele de viteză ale procesului de fotoliză indusă a ATG în prezența SH, în calitate de sensibilizatori, sunt de ordinul 10^{-7} - 10^{-5} s⁻¹. Constantele de viteză s-au dovedit a fi direct dependente de concentrațiile inițiale ale tuturor componentilor din sistem, precum și de calitatea radiațiilor emise de corpurile de iradiere. Cele mai mici valori ale constantelor sunt pentru sistemul în care s-a adăugat ATG și SH, iradiate la aceleași lămpi. Cele mai mari constante de viteză sunt caracteristice pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 și cele mai mici la SS, înzestrat cu filtrul UVC_{bl}. La adăugarea în sistem a H₂O₂, constantele de viteză au crescut de 4-6 ori, pentru toate sursele de iradiere, ceea ce se explică prin faptul că pe lângă procesul de fotoinițiere a SH, are loc formarea radicalilor OH la fotoliza peroxidului de hidrogen din sistem, care la fel conduc la degradarea ATG [5]. Ca și în primul caz, cele mai mari valori ale constantelor de viteză s-au depistat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 și cele mai mici la SS, înzestrat cu filtrul UVC_{bl}.

La adăugarea în sistem a ionilor de Fe(III), valorile constantelor la toate sursele de iradiere au crescut de 2-3 ori, ceea ce se explică prin faptul că ATG reduce Fe(III) la Fe(II), care mărește rata de formare a radicalilor OH în prezența H₂O₂ [6]. La fel ca și în cazurile precedente cele mai mari valori ale constantelor s-au atestat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 și cele mai mici la SS înzestrat cu filtrul UVC_{bl}.

Pentru ultimul sistem în care s-a adăugat ioni de Cu(II), s-au atestat aceleași legități, valorile constantelor s-au dovedit a fi cele mai mari, de ordinul 10^{-6} - 10^{-5} , aproximativ de 2 ori mai mari decât în prezența ionilor de Fe(III), ceea ce încă o dată demonstrează importanța ionilor de Cu(II), în formarea radicalilor OH, în apele naturale.

S-a constatat că în condițiile apelor naturale, $\tau_{1/2}$ a ATG pot fi estimate ca fiind de 10-14 zile.

Referințe:

1. YILING, C. et al. Prediction of Photochemically Produced Reactive Intermediates in Surface Waters via Satellite Remote Sensing. In: *Environmental Science & Technology*, 2020, vol. 54 (11), pp. 6671-6681.
2. SHUWEN, Y. et al. Photochemical formation of carbonate radical and its reaction with dissolved organic matters. In: *Water Research*, 2019, vol. 161, pp. 288-296.
3. RADHEY, M., ABHINAV, A., SURENDRA, P., AMIT, K. Trace determination of thiosulphate and thioglycolic acid using novel inhibitory kinetic spectrophotometric method. In: *Microchemical Journal*, 2009, pp. 43-48.
4. VINCOLI, J.W. *Risk Management for Hazardous Chemicals*. Vol. II. CRC Press, 1996, p. 2883.
5. GEN-SHUH, Wang, CHIH-HSIANG, Liao, FANG-JUI, Wu. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. In: *Chemosphere*, 2001, vol. 42, pp. 379-387.
6. GOKULAKRISHNAN, Subramanian and GIRIDHAR, Madras. Remarkable enhancement of Fenton degradation at wide pH range promoted by thioglycolic acid. In: *Chemical Communications*, 2017, vol. 53, pp. 1136-1139.