

FOTOLIZA INDIRECTĂ A ACIDULUI TIOGLICOLIC ÎN SISTEMELE ACVATICE

INDIRECT PHOTOLYSIS OF THIOGLYCOLIC ACID IN AQUATIC SYSTEMS

Angela LIS, ORCID: 0000-0003-1111-7485
Viorica GLADCHI, ORCID: 0000-0002-5847-4466
Gheorghe DUCA, ORCID: 0000-0001-7265-6293
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 574.5:544.52:547.367

e-mail: angela.lis@usm.md
e-mail: viorica.gladchi@gmail.com
e-mail: ggduca@gmail.com

Apele naturale de suprafață sunt sisteme deschise ce se află în permanentă interacțiune cu mediul ambiant și reprezintă un colector de poluanți, care ajung în ele cu apele reziduale și de șiroire. 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. Acidul tioglicolic (ATG) este o substanță din clasa tiolilor, de origine antropogenă și datorită aplicației foarte largi în industrie ajunge în sistemele acvatice. Spre deosebire de alți tioli, ATG are o influență negativă asupra organismelor vii [1], de aceea devine important studiul transformării acestui tiol în apele naturale.

În acest context a fost studiată fotoliza indirectă a ATG în prezența H_2O_2 , în calitate de sursă de radicali OH, iar apoi sistemele au devenit mai complexe prin adăugarea ionilor de Fe(III) și Cu(II). Pentru a apropia studiul cât mai mult posibil de condițiile reale în calitate de sursă de iradiere s-a folosit Simulatorul Solar Oriel Model 9119X (SS), înzestrat cu trei filtre:

- filtrul *Air Mass 0 (AM0)*, care emite radiații ce corespund spectrului solar care ajunge spre Terra, până a pătrunde în atmosferă;
- filtrul *Air Mass 1.5 Direct (AM 1,5D)*, care emite radiații ce corespund spectrului solar care ajunge la suprafața solului;
- filtrul *UVC blocking (UVC-bl.)*, care blochează trecerea razelor UV cu lungimile de undă mai mică de 290 nm.

Pentru a evalua transformările ATG, au fost folosite sistemele model, ce conțin diferiți componenți prezenți în apele naturale. Pentru a simula condițiile apelor naturale, după principiul de la simplu la compus, au fost modelate următoarele sisteme: $ATG-H_2O_2-h\nu$; $ATG-H_2O_2-Fe(III)-h\nu$ și $ATG-H_2O_2-Cu(II)-h\nu$. Parametrii cinetici au fost

determinați după concentrația ATG care s-a luat în exces față de concentrațiile celorlalți componenți. În toate sistemele, pe rând s-a variat concentrația unui component, iar concentrațiile celorlalți componenți s-au menținut constante.

Rezultatele obținute pentru primul sistem model, cel mai simplu, sunt prezentate în Fig. a) și b). S-a constatat că vitezele de oxidare fotochimică ale ATG, la variația concentrației acestuia în sistem (Fig. a), în prezența peroxidului de hidrogen, sunt de ordinul $10^{-9} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ și descresc odată cu creșterea concentrației de ATG în sistem. Această legitate s-a atestat pentru sistemele iradiate cu toate filtrele folosite și se datorează faptului că spectrul de absorbție al ATG nu se suprapune cu spectrele de emisie ale SS, în prezența celor trei filtre folosite în studiu. Astfel, pentru degradare ATG consumă particulele active generate la fotoliza peroxidului de hidrogen. Deci, ATG are o influență negativă asupra sistemelor acvatic, deoarece conduce la consumul peroxidului de hidrogen și a particulelor active, astfel contribuie la micșorarea capacității de autopurificare a sistemelor acvatic.

Pentru a determina influența H_2O_2 asupra procesului de degradare al ATG, au fost trasate dependențele grafice ale vitezelor de degradare în funcție de concentrațiile H_2O_2 adăugat în sistem (Fig. b). Din rezultatele obținute s-a dovedit că viteza de degradare a ATG crește odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 în sistem, ceea ce denotă aportul considerabil al H_2O_2 la degradarea acestuia.

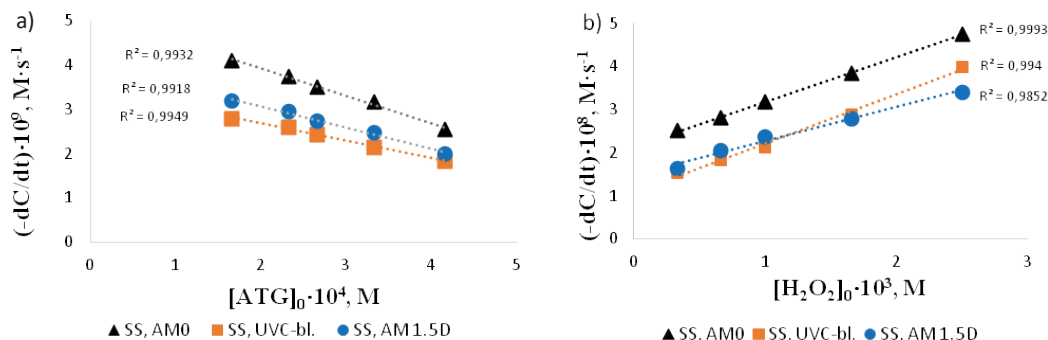
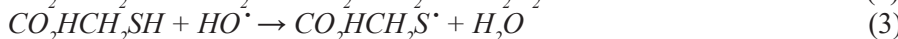
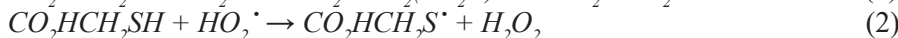
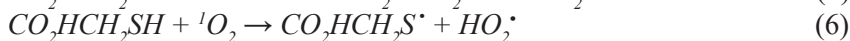


Fig. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG la iradiere cu SS în prezența a diferite filtre: a) în funcție de concentrația ATG; b) în funcție de concentrația H_2O_2 , $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ATG}]_0 = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,8$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Pornind de la cele expuse, s-a presupus că ATG interacționează cu radicalii generați la descompunerea peroxidului de hidrogen și cu el însuși și se supune transformărilor conform mecanismului descris de ec. (1-6) [2]:





unde: CO_2HCH_2SH - ATG

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai ATG sunt prezentați în Tabelul 1. Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: SS, AM0 (15 h 54 min 32 s) < SS, AM1.5D (21 h 23 min 20 s) < SS, UVC-bl. (22 h 38 min 49 s).

Tabelul 1

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai ATG:

$$[ATG]_0 = 3,33 \cdot 10^{-4} M, [H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M, pH = 6,8, t = 25 \text{ } ^\circ C$$

Sursa de iradiere	$k_{med.} \cdot 10^5, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
SS, AM0	1,21	15 h 54 min 32 s
SS, AM1.5D	0,90	21 h 23 min 20 s
SS, UVC-bl.	0,85	22 h 38 min 49 s

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele-model cu ATG și H_2O_2 în absența ionilor de Cu(II) (Tab. 1) și în prezența ionilor de Cu(II) (Tab. 2), s-a constatat că constantele efective de viteză, în prezența ionilor de Cu(II), au crescut de 2,5-3,3 ori, pentru toate sistemele, iar în prezența ionilor de Fe(III), acestea sunt de 1,4-3,0 ori mai mari. În condițiile date, în prezența ionilor de Cu(II), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) al ATG crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: SS, filtrul AM0 (4 h 45 min 14 s) < SS, filtrul AM1.5D (7 h 33 min 2 s) < SS, filtrul UVC-bl. (11 h 19 min 33 s). În prezența ionilor de Fe(III), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) al ATG crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 (52 min 2 s) < SS, filtrul AM0 (5 h 16 min 30 s) < SS, filtrul AM1.5D (9 h 37 min 37 s) < SS, filtrul UVC-bl. (15 h 24 min 11 s).

Tabelul 2

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai ATG în prezența ionilor de Cu(II)

și Fe(III): $[ATG]_0 = 3,33 \cdot 10^{-4} M, [H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M, [Cu(II)]_0 = 1 \cdot 10^{-5} M,$

$[Fe(III)]_0 = 1 \cdot 10^{-5} M, pH = 6,8, t = 25 \text{ } ^\circ C$

Sursa de iradiere	Sistemul	$k_{med.} \cdot 10^5, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
SS, AM0	1	4,0	4 h 45 min 14 s
	2	3,6	5 h 16 min 30 s
SS, AM1.5D	1	2,5	7 h 33 min 2 s
	2	2,0	9 h 37 min 37 s
SS, UVC-bl.	1	1,7	11 h 19 min 33 s
	2	1,2	15 h 24 min 11 s

1 - $ATG-H_2O_2-Cu(II)-hv$; 2 - $ATG-H_2O_2-Fe(III)-hv$.

Așadar, din rezultatele obținute pe sisteme model, se poate concluziona că ATG se supune transformărilor fotochimice cu consumul particulelor reactive, generate la foto-disocierea peroxidului de hidrogen. Aceasta are influență negativă asupra ecosistemelor acvatice, deoarece poate conduce la consumul total de peroxid de hidrogen din ape și la stabilirea unei stări de *redox-toxicitate*. Ionii de Cu(II) și Fe(III) catalizează efectiv procesul de generare a particulelor reactive, astfel contribuind la intensificarea procesului de oxidare a ATG.

Referințe:

1. LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, Gh., TRAVIN, S. Sensitized photolysis of thio-glycolic acid in aquatic environment. In: *Chemistry Journal of Moldova, General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2021, no. 16(1), pp. 46-59.
2. CHU, C., STAMATELATOS, D., MCNEILL, K. Aquatic indirect photochemical transformations of natural peptidic thiols: impact of thiol properties, solution pH, solution salinity and metal ions. In: *Environmental Science and Pollution Research*. 2017, pp. 1518-1527.

Articol elaborat în cadrul Proiectului instituțional: 20.8009.5007.27 „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice și de mediu”.