

**MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 574.5:544.52:547.367(043)

LIS ANGELA

**LEGITĂȚI DE TRANSFORMARE FOTOCHIMICĂ
A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE
ÎN SISTEMELE ACVATICE**

145.02 - CHIMIE ECOLOGICĂ A APEI

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2022

Teza a fost elaborată la Departamentul Chimie industrială și ecologică "Academicianul Gheorghe Duca", LCS "Chimie ecologică și Tehnologii chimice moderne" al Universității de Stat din Moldova.

Conducător științific:

GLADCHI Viorica doctor în științe chimice, conferențiar universitar

Consultant științific:

DUCA Gheorghe academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar

Referenți oficiali:

COVALIOVA Olga doctor habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie, RM

NASTAS Raisa doctor în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie, RM

Componenta consiliului științific specializat:

GONȚA Maria doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar – președinte;

BUNDUCHI Elena doctor în științe chimice, conferențiar universitar – secretar științific;

LUPAȘCU Tudor doctor habilitat în științe chimice, profesor cercetător, academician – membru;

LOZAN Raisa doctor în științe chimice, conferențiar cercetător – membru;

SUBOTIN Iurie doctor în științe chimice, conferențiar universitar – membru.

Susținerea va avea loc la *12 iulie 2022*, ora *10:00* în ședința Consiliului științific specializat D 145.02-22-10 în cadrul Universității de Stat din Moldova, str. A. Mateevici 60, blocul 4, aula 222, or. Chișinău, MD-2009.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, biblioteca Universității de Stat din Moldova și pe pagina web a ANACEC (<http://www.cnaa.md>).

Rezumatul a fost expediat la **09 iunie 2022**

Secretar științific al consiliului științific specializat,
dr. conf. univ.

BUNDUCHI Elena

Conducător științific

dr. în științe chimice, conf. univ.

GLADCHI Viorica

Consultant științific

acad., dr. hab. în științe chimice, prof. univ.

DUCA Gheorghe

Autor

LIS Angela

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII.....	4
1. ROLUL TIOLILOR ÎN SISTEME ACVATICE ȘI TRANSFORMĂRI ALE ACESTORA.....	7
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE.....	7
3. FOTOLIZA DIRECTĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE.....	9
4. FOTOLIZA INDUSĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE.....	11
5. FOTOLIZA SENSIBILIZATĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE.....	14
6. INFLUENȚA UNOR SUBSTANȚE TIOLICE ASUPRA PROCESULUI DE AUTOPURIFICARE RADICALICĂ A SISTEMELOR ACVATICE.....	18
CONCLUZII GENERALE.....	25
RECOMANDĂRI.....	26
BIBLIOGRAFIE.....	27
LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI.....	29
ADNOTARE.....	32
АННОТАЦИЯ.....	33
ANNOTATION.....	34

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Apa constituie un element fundamental al mediului ambiant, fără de care este neconcepută viața pe Pământ și, totodată, este o resursă naturală principală cu un rol multiplu în viața economică și socială a omului. Compoziția chimică a apei formează valoarea ei biologică de abitare a hidrobionților. Resursele de apă, deși, au proprietatea de a se regenera permanent prin capacitatea lor de a se autopurifica, acțiunea antropică micșorează cu desăvârșire această capacitate de autopurificare.

Acad. Gheorghe Duca cu echipa sa au propus un nou mecanism de autopurificare chimică a apelor naturale în care un rol important îl au echivalenții oxidativi (peroxidul de hidrogen) și cei reducători (tiolii). Dacă rolul peroxidului de hidrogen a fost studiat detaliat, atunci participarea tiolilor a început să fie cercetată în ultimii ani. În acest context devine esențială cercetarea proceselor redox și fotochimice de transformare ale tiolilor pentru asigurarea calității apelor naturale și cunoașterea proceselor de autopurificare chimică ale acestora.

Actualitatea și importanța temei abordate

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 puțin afectează calitatea apelor. Iar cele de origine antropogenă, care pătrund în bazinele acvatice cu apele de șiroire, reziduale, meteorice etc., cel mai des sunt nebiodegradabile, toxice pentru hidrobionți și conduc la dezechilibrul ecosistemelor acvatice. Totodată, compoziția chimică și calitatea apelor naturale este influențată de prezența componenților oxidativi, reducători, lumina solară și alți factori de mediu.

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, 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. Reieșind din aplicația foarte vastă în industrie prezența substanțelor tiolice în apele de suprafață este evidentă. Deși, substanțele tiolice au o importanță enormă în metabolismul hidrobionților și captează speciile reactive oxidante, prezența lor în obiectele acvatice, peste anumite limite, este nedorită, deoarece conduc la inhibarea proceselor de autopurificare chimică a apelor, prin consumul componenților oxidativi.

Cercetările din domeniu au demonstrat că substanțele tiolice sunt greu oxidate de oxigenul dizolvat, dar ușor de peroxidul de hidrogen. 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, și prin aceasta reduc activitatea catalitică a acestora. Este cunoscut că tiourea inhibă activitatea microorganismelor, la tratarea biologică a apelor reziduale.

Pornind de la faptul că în procesele de autopurificare chimică a 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 ale poluanților acvatice. Cu toate că cercetări referitoare la transformările

redox și în sistemele biologice ale substanțelor tiolice sunt destul de multe, studii despre transformările fotochimice ale acestora sunt limitate. De aceea devine important studiul transformărilor substanțelor tiolice pentru a prognoza comportamentul lor în sistemele acvatice. Cercetările din domeniu sunt axate pe completarea și aprofundarea studiilor despre procesele fotochimice necatalitice și catalitice, precum și a rolului acestora în sistemele acvatice.

Tematica și conținutul prezentei lucrări se încadrează perfect în direcțiile prioritare declarate în Programele de Stat – prioritatea *Suportul științific în asigurarea securității ecologice a țării*, direcția strategică *Materiale, tehnologii și produse inovative* (anii 2015-2019) și prioritatea *Competitivitate economică și tehnologii inovative*, direcția strategică *Materiale, tehnologii și produse inovative* (anii 2020-2023). Respectiv, rezultatele expuse și analizate în teza de doctor au fost obținute în cadrul laboratorului de cercetări științifice *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne* a Universității de Stat din Moldova și proiectelor instituționale 15.817.02.35A “Elaborarea procedeelelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos” (anii 2015-2019) și 20.8009.5007.27 “Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice și de mediu” (2020-prezent).

Scopul lucrării constă în cercetarea transformărilor fotochimice ale unor substanțe tiolice și rolul lor în formarea calității mediului acvatic.

Pentru realizarea acestui scop au fost înaintate următoarele sarcini:

- sinteza rezultatelor cercetărilor privind locul și rolul substanțelor tiolice în mediul acvatic;
- determinarea intensității, fluxului de lumină și a energiei surselor de iradiere folosite în studiu;
- studierea legităților și stabilirea mecanismelor reacțiilor posibile de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în mediul acvatic;
- determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor fotochimice cu participarea tiolilor;
- stabilirea influenței tiolilor asupra procesului de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice;
- monitoringul compușilor tiolici în unele obiecte acvatice de pe teritoriul Republicii Moldova.

Noutatea și originalitatea științifică: rezidă în elucidarea legităților cinetice ale proceselor de fotoliză a tiolilor: TU, Cys, GSH și ATG sub influența diferitelor surse de iradiere. A fost determinată intensitatea luminoasă, fluxul de lumină și energie ale următoarelor surse de iradiere: simulatorului Solar Oriol Model 9119X (în prezența a trei filtre); lămpii policromatice UV-VIS (DRT-400); lămpii UV, VL-215.LC, în prezența filtrului ce emite radiații monocromatice cu $\lambda=254$ nm; lămpii UV, VL-215.LC, în prezența filtrului ce emite radiații monocromatice cu $\lambda=365$ nm. Au fost determinate randamentele cuantice ale reacțiilor fotochimice de transformare ale TU, Cys și GSH. S-a constatat că vitezele proceselor fotochimice ce decurg în sistemele acvatice sunt influențate de mai mulți factori: concentrațiile componentilor, a peroxidului de hidrogen, a ionilor metalelor cu valență variabilă (pe exemplul ionilor de Cu(II) și Fe(III)), calitatea și cantitatea radiațiilor, anotimp, temperatură, nebulozitate ș.a. Pentru prima dată au fost determinați parametrii cinetici ai proceselor de fotoliză directă, indusă și sensibilizată pentru TU, Cys, GSH și ATG la iradiere cu diverse surse de radiații UV. S-a demonstrat că tiolii investigați interacționează cu ionii de Cu(II) și Fe(III) și formează complecși care consumă cantități mai mari de agenți oxidativi în comparație cu substanțele tiolice inițiale. Au fost monitorizate concentrațiile tiolilor în unele râuri și lacuri din Republica Moldova. A fost stabilită influența tiolilor investigați asupra proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice.

Rezultatele din prezenta lucrare completează teza de doctor “*Transformările fotochimice ale unor substanțe tiolice și participarea acestora în procese de autopurificare chimică a apelor naturale*”, susținută recent de dl Blonschi V., în care s-au elucidat legăturile de transformare fotochimică a tiolilor, pe exemplul cisteinei, la iradierea cu lampa DRT-400 și lampa UV în prezența filtrelor monocromatice cu $\lambda=254$ nm și $\lambda=365$ nm. Complementar la rezultatele obținute de către autorul acestei lucrări, în studiul actual au fost folosite surse de iradiere care simulează radiațiile emise de Soare în diferite condiții, Simulatorul Solar Oriel Model 9119X în prezența a trei filtre diferite. Totodată, în studiul precedent a fost determinat comportamentul tiolilor de origine autohtonă, pe când în cercetarea actuală s-a studiat și comportamentul tiolilor de origine alohtonă, pe exemplul tioureei (TU) și acidului tioglicolic (ATG). Reieșind din cele expuse, se constată că aceste două lucrări sunt complementare.

Ipoteza de cercetare

Abundența substanțelor tiolice în apele naturale se datorează procesului de formare al acestora în interiorul bazinelor acvatice în rezultatul activității hidrobionților și utilizării lor în industrie și procese tehnologice. Acestea fac parte din una dintre clasele de compuși cu proprietăți reducătoare pronunțate, care influențează starea redox a acestora. Aceasta reiese din proprietatea lor de a capta particulele oxidative din sistemele biologice. Respectiv, se conturează o ipoteză precum aceasta, similar ar putea să consume și particulele oxidative din apele naturale, ceea ce ar conduce la scăderea intensității proceselor de autopurificare ale acestora.

A doua ipoteză constă în aceea că datorită reactivității sporite a grupării -SH, care a fost demonstrată pe larg în sistemele biologice, tiolii ar putea să participe în toate procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice, inclusiv fotoliza directă, indusă și sensibilizată.

Semnificația teoretică a lucrării constă în fundamentarea cunoștințelor în domeniul chimiei ecologice cu privire la transformările fotochimice ale unor substanțe tiolice pentru formarea unei compoziții chimice adecvate unei valori de abitare și îmbunătățirea procesului de autopurificare chimică. Rezultatele au confirmat eficiența abordării cinetice în cercetarea proceselor fotochimice din sistemele acvatice. A fost completată bază de date privind transformările fotochimice ale tiolilor (Cys, GSH, TU, ATG).

Valoarea aplicativă a lucrării se referă la utilizarea datelor experimentale pentru determinarea toxicității redox și proceselor de autopurificare ale apelor naturale, precum și a prevenirii poluării sistemelor acvatice cu substanțe tiolice.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele experimentale au fost folosite pentru determinarea capacității de autopurificare a apelor naturale, monitorizarea concentrației de tioli stabilite în unele obiecte acvatice naturale, evaluarea nivelului de poluare și prognozarea consecințelor pentru sistemele acvatice. Rezultatele obținute sunt folosite în procesul didactic studenților prin formarea abilităților de tratare a sistemelor acvatice în cadrul cursului “*Tehnologii de epurare a apelor reziduale*”.

La fel, rezultatele obținute sunt confirmate prin trei acte de implementare a activității științifice în practică, locurile implementării: Primăria satului Ustia, raionul Dubăsari (17.05.2019); Primăria satului Dănceni, raionul Ialoveni (25.05.2019); Grupul-client, satul Hagimus, raionul Căușeni (15.06.2021).

Aprobarea rezultatelor. Rezultatele obținute la tema tezei sunt reflectate în 28 lucrări științifice: 1 capitol în monografie internațională, editată de SPRINGER; 2 capitole în monografie națională; 8 articole în reviste naționale de categoria A, B și C; 17 rezumate la diferite manifestări științifice naționale și internaționale.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese

La elaborarea tezei de doctor, suportul metodologic se bazează pe principiile fundamentale ale chimiei ecologice, chimiei fizice, fotochimiei, chimiei analitice, chimiei organice, chimiei apelor naturale și ale altor științe ce se aplică la descrierea proceselor fotochimice în sistemele acvatice și propun soluții pentru protecția apelor. Pentru atingerea scopului propus a fost folosită o diversitate de metode: analitice, fizico-chimice, metode generale de cercetare prin aplicarea principiilor de cercetare științifică și planificarea experimentului chimic.

Teza este constituită din introducere, șase capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 261 de titluri, 133 pagini de text de bază, 26 tabele, 52 figuri și 43 anexe. Rezultatele obținute sunt publicate în 28 de lucrări științifice.

1. ROLUL TIOLILOR ÎN SISTEME ACVATICE ȘI TRANSFORMĂRI ALE ACESTORA

Studiul literaturii de specialitate a scos în evidență problemele legate de transformările substanțelor tiolice în sistemele acvatice, care sunt limitate. Studiile recente din domeniu argumentează importanța proceselor fotochimice în autopurificarea sistemelor acvatice. În baza investigațiilor bibliografice s-a constatat că tiolii sunt substanțe de natură reducătoare și pe larg întâlnite în apele naturale, datorită rolului lor accentuat în procesele biochimice și utilizarea foarte largă în industrie.

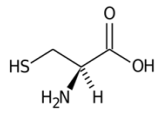
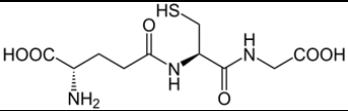
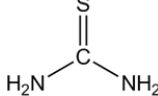
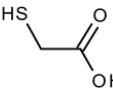
Substanțele tiolice, prezente în apele naturale, pot fi convențional divizate, după proveniența lor, în două grupe principale. Primul grup include substanțele tiolice care participă la metabolismul hidrobionților, de exemplu – cisteina (Cys) și glutationul (GSH). Cel de-al doilea grup este reprezentat de substanțe care ajung în apele naturale ca rezultat al impactului antropogen asupra mediului. În calitate de astfel de substanțe se enumeră tiourea (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.

Procesele fotochimice ce decurg în apele naturale depind de fluxul luminos și intensitatea razelor solare. Actinometrul chimic, ferioxalatul de potasiu $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, s-a dovedit a fi unul dintre cele mai efective, în determinarea intensității luminoase a surselor artificiale de lumină. O cale foarte importantă în degradarea compușilor toxici în apele de suprafață o constituie fotoliza directă a acestora. Rata de desfășurare a proceselor de fotoliză directă depinde de intensitatea radiațiilor solare incidente, de gradul de absorbție a luminii de către moleculele poluanților și de randamentul cuantic. Procesele fotochimice în apele naturale se desfășoară în straturile de suprafață și sunt influențate de timpul diurn, anotimp, temperatură, transparența apei, nebulozitate și alți factori. Procesele fotochimice sunt implicate pe larg în inițierea proceselor de autopurificare radicalică a apelor naturale de diferiți poluanți.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

În *Capitolul 2* este expusă metodologia de cercetare pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse: descrierea aparatelor și reactivelor, caracterizarea tiolilor analizați, caracterizarea surselor de iradiere folosite în studiu, metoda de sinteză a actinometrului chimic ferioxalat(III) de potasiu, metoda de determinare a intensității luminoase a lămpilor folosite în studiu, metoda de determinare a ionilor de Fe(II), metodele de determinare cantitativă ale tiolilor analizați, metoda de determinare a capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH, metodele de calcul ale parametrilor cinetici. În studiul dat au fost folosite patru substanțe din clasa tiolilor: cisteina (Cys), glutationul (GSH), tiourea (TU) și acidul tioglicolic (ATG). Formulele de structură sunt prezentate în Tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Formulele de structură ale tiocompușilor analizați

Tiocompusul	Formula de structură
Cisteina (Cys)	
Glutathionul (GSH)	
Tioureea (TU)	
Acidul tioglicolic (ATG)	

În calitate de surse de iradiere s-au folosit două lămpi UV înzestrate cu filtre monocromatice (ce emit lumină cu lungime de undă 254 nm și 365 nm), lampa policromatică DRT-400 și Simulatorul Solar Oriel Model 9119X (SS) (Fig.2.1). Spectrele unor surse sunt prezentate în Figurile 2.2 și 2.3.



Fig. 2.1. Simulator Solar Oriel Model 9119X

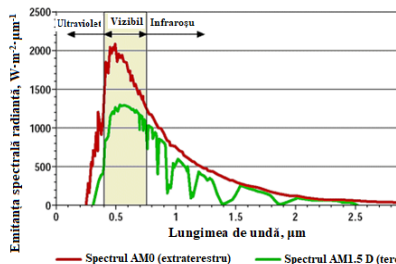


Fig. 2.2. Spectrele de emisie ale lămpii Simulatorului Solar Oriel Model 9119X, în prezența filtrelor AM0 și AM 1.5 D

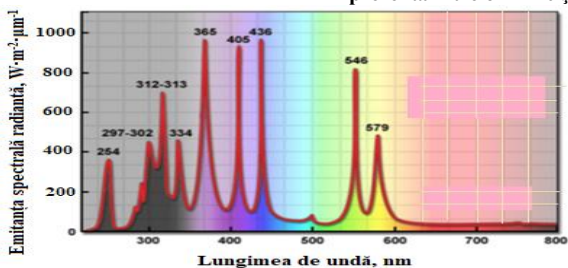


Fig. 2.3. Spectrul de emisie al lămpii DRT-400

În afară de aceste surse au fost folosite și altele - Simulatorul Solar Oriel Model 9119X, în prezenta filtrului UVC – blocking, care blochează razele UV cu $\lambda < 290$ nm. Din totalitatea rezultatelor obținute, cele mai relevante pentru condițiile naturale sunt cele, care au fost obținute la iradiere cu lampa DRT-400, care are un spectru de emisie continuu într-un diapazon larg și la iradiere cu Simulatorul Solar Oriel Model 9119X, în prezenta filtrului AM 1.5 D, care simulează razele solare ce ajung la suprafața Terrei. De aceea în continuare sunt prezentate și analizate rezultatele obținute la iradiere anume cu aceste surse.

3. FOTOLIZA DIRECTĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE

Capitolul 3 se referă la determinarea intensității luminii surselor de iradiere folosite în studiu, realizată cu ajutorul actinometrului chimic ferioxalat(III) de potasiu. La fel, în acest capitol sunt prezentate rezultatele pentru fluxul de lumină și energie a surselor de iradiere. Cu ajutorul intensității luminii a fost determinat randamentul cuantic pentru unele substanțe tiolice: TU, Cys și GSH. Tot în acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute pentru parametrii cinetici ai fotolizei directe a tiolilor menționați: vitezele de fotoliză directă, constantele efective ale vitezei de reacție, randamentul cuantic. Au fost propuse mecanismele posibile de transformare ale acestora la iradiere cu sursele menționate.

Pentru a studia procesele de fotoliză directă a tiolilor menționați au fost modelate patru sisteme ($S-H_2O-h\nu$), în care a fost variată concentrația inițială a tiolului (S). Sistemele model au fost supuse iradierii cu cele șase surse de radiații artificiale care au fost menționate anterior. Rezultatele obținute sunt prezentate detaliat în lucrare, iar în rezumatul tezei sunt prezentate rezultatele obținute la iradiere cu lampa DRT-400 și SS, în prezența filtrului AM1.5D, care cel mai bine reflectă condițiile naturale ale sistemelor acvatice. Concentrațiile tiolilor au fost selectate reieșind din sensibilitatea metodelor și din concentrațiile ce se întâlnesc în apele naturale. Paralel a fost monitorizată concentrația acestora într-o probă neiradiată și s-a constatat că fără iradiere concentrația acestora se modifică neesențial în timp. Din rezultatele practice obținute au fost determinați parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă a tiolilor luați în studiu (Tabelul 3.1). S-a constatat că Cys, GSH și TU se supun fotolizei directe în condițiile date, iar ATG nu se supune fotodegradării. S-a stabilit că pentru tiolii de origine autohtonă (Cys și GSH), randamentul cuantic (Φ) 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 [1] 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 spectrele de absorbție ale substraturilor [2,3]. Spre deosebire de Cys și GSH, valorile randamentului cuantic pentru TU, tiol alohton, sunt mai mari ca unitate la iradiere cu lampa DRT-400 și puțin subunitare la iradiere cu SS, în prezența filtrului AM1.5D. 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 mult mai bine cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere, precum și cel al Soarelui.

Așadar, aportul fotolizei directe în transformarea Cys și GSH este neglijabil, ceea ce s-a demonstrat și prin valorile constantelor de viteză și timpului de înjumătățire (Tabelul 3.1) și transformarea acestora în sistemele acvatice va decurge cu consumul de particule oxidante (cum ar fi radicalii OH), având un efect negativ asupra acestora. Consumul agenților oxidativi, ar putea conduce la stabilirea stării de “*redox-toxicitate – consumul total de peroxid de hidrogen*”.

Se menționează că 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 ($\tau_{1/2}=24 \text{ min } 37 \text{ s} - 35 \text{ min } 46 \text{ s}$) (Tabelul 3.1).

Tabelul 3.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai Cys, GSH și TU la iradiere cu lampa DRT-400 și SS, AM1.5D, pH=6,8, t=25 °C

Sursa de iradiere Parametrii cinetici Substratul	DRT-400			SS, AM1.5 D		
	Φ	$k \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$	Φ	$k \cdot 10^4, \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
$[\text{Cys}]_0=(0,33-3,33) \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	2,59	44min 37s	$0,24 \cdot 10^{-3}$	0,55	3h 30min 4s
$[\text{GSH}]_0=(0,33-3,33) \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$6,19 \cdot 10^{-3}$	1,06	1h 49min	$0,35 \cdot 10^{-3}$	0,51	3h 47min
$[\text{TU}]_0=(2,0-5,2) \cdot 10^{-3} \text{ M}$	7,70	4,74	24min 37s	0,50	3,23	35min 46s
$[\text{ATG}]_0=(1,66-4,16) \cdot 10^{-4} \text{ M}$	—	—	—	—	—	—

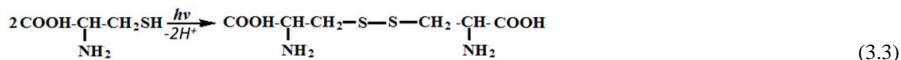
Totodată, rezultatele obținute denotă că ATG, care are proveniență antropogenă și influență negativă directă asupra organismelor vii [4], la iradiere, se comportă diferit de ceilalți tioli luați în studiu, deoarece nu se supune fotolizei directe [2]. Aceasta se explică prin faptul că spectrul de absorbție al ATG nu se suprapune cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere. Prin urmare, ATG are un impact negativ asupra ecosistemelor acvatice, deoarece consumă particule oxidante la distrucția redox și prin aceasta destabilizează starea ecologică a apelor.

Din rezultatele obținute se presupune că tiolii studiați se vor supune fotolizei directe conform mecanismului:

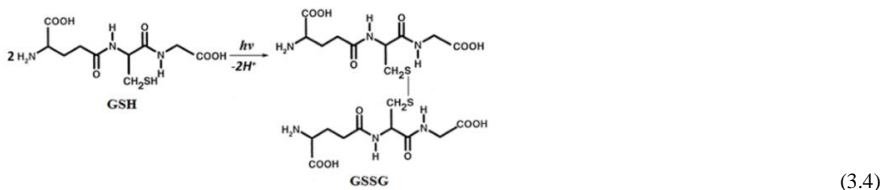


unde: S – substratul; P – produsul reacției.

La fotoliza directă a Cys principalul produs va fi cistina [2]:

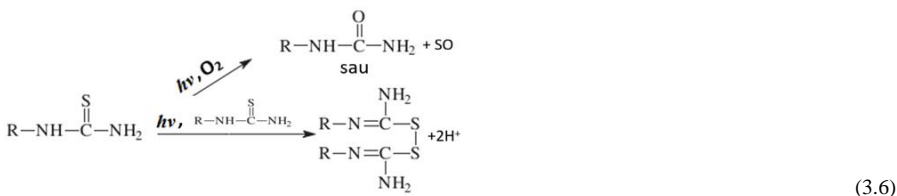


Principalul produs la fotoliza directă a GSH va fi glutatoniul oxidat (glutation-disulfură):



Printre produsele de reacție ale TU se enumeră: doi izomeri ai formei tiolice ai tioureei, ureea, disulfura de tiouree ș.a. [2]:





Analog TU, ATG are proveniență antropogenă și totodată are influență negativă directă asupra organismelor vii [4]. Spre deosebire de ceilalți tioli s-a stabilit că în rezultatul iradierii la sursele de lumină selectate, concentrația ATG nu se modifică în timp. Acest fapt confirmă că ATG nu se supune fotolizei directe și pentru transformările acestuia în sistemele acvatice e nevoie de condiții mai rigide.



Așadar, din punct de vedere al proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice prin fotoliza directă, cel mai bine participă în astfel de procese tiourea, importanța cisteinei și glutationului este mult mai mică, iar acidul tioglicolic are un rol negativ pronunțat din cauza persistenței sale și neparticipării în acest proces.

4. FOTOLIZA INDUSĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE

În Capitolul 4 a fost studiată fotoliza indusă a TU, Cys, GSH și ATG în prezența peroxidului de hidrogen, cu utilizarea acelorași surse de iradiere. Tot în acest capitol au fost studiate și transformările fotocatalitice induse în prezența peroxidului de hidrogen și a ionilor de Cu(II) și Fe(III).

Pentru studierea procesului de oxidare fotochimică indusă a tiolilor luați în studiu au fost modelate următoarele sisteme: $S-H_2O_2-h\nu$; $S-H_2O_2-Cu(II)-h\nu$; $S-H_2O_2-Fe(III)-h\nu$.

În rezultatul studiilor s-a determinat că toți tiolii se supun fotolizei induse în prezența peroxidului de hidrogen, iar vitezele de fotoliză depind de concentrațiile tuturor componentilor din sistem precum și de sursa de iradiere. Parametrii cinetici ai procesului sunt prezentați în Tabelul 4.1.

Constantele efective de viteză s-au dovedit a fi de ordinul $10^{-5}-10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pentru toate sistemele 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 spectrele de absorbție ale tiolilor. Pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5D, 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 spectrele de absorbție ale tiolilor și H_2O_2 . 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.

Tabelul 4.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai Cys, GSH, TU și ATG la iradiere cu lampa DRT-400 și SS, AM1.5D, pH=6,8, t=25 °C

Sursa de iradiere Parametrii cinetici Substratul	DRT-400		SS, AM1.5 D	
	$k_{med} \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k_{med} \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
[Cys] ₀ =(0,33-3,33)·10 ⁻⁵ M/ [H ₂ O ₂] ₀ =(0,33-10,00)·10 ⁻⁴ M	8,21	12 min 58 s	1,69	1 h 8 min 20 s
[GSH] ₀ =(0,33-3,33)·10 ⁻⁵ M/ [H ₂ O ₂] ₀ =(0,33-10,00)·10 ⁻⁴ M	17,6	6 min 33 s	1,18	1 h 37 min 52 s
[TU] ₀ =(2,00-5,20)·10 ⁻³ M/ [H ₂ O ₂] ₀ =(0,50-12,00)·10 ⁻² M	18,8	6 min 8 s	5,30	21 min 47 s
[ATG] ₀ =(1,66-4,16)·10 ⁻⁴ M/ [H ₂ O ₂] ₀ =(0,33-2,50)·10 ⁻³ M	1,93	59 min 50 s	0,09	21 h 23 min 20 s

Din rezultatele obținute se constată că în prezența peroxidului de hidrogen, după parametrul timpul de înjumătățire, tiolii vizați se supun transformărilor fotochimice mult mai rapid (de la 1,6 ori la TU până la 3,1 ori la Cys) comparativ cu fotoliza directă (Fig. 4.1). 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.

Deci din rezultatele obținute se observă că cel mai rapid se supune transformărilor fotochimice induse TU, ceea ce are un efect pozitiv asupra sistemelor acvatice naturale, reieșind din faptul că aceasta în forma sa inițială manifestă toxicitate asupra hidrobionților. Iar produsele de oxidare ale TU, așa cum ureea, nu influențează valoarea biologică de abitare. Dacă se compară rezultatele pentru Cys și GSH, ambele substraturi având aceeași

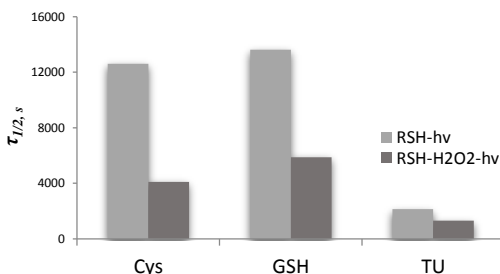


Fig. 4.1. Timpul de înjumătățire a tiolilor la iradiere cu SS, filtrul AM1.5D

proveniență, se constată că acestea se supun transformărilor diferit. La iradierea cu lampa DRT-400, GSH care are o compoziție mai complexă ca a Cys, în care intră trei peptide, inclusiv Cys, se supune transformărilor de două ori mai rapid decât Cys (Tabelul 4.1). Aceasta se explică prin faptul că GSH spre deosebire de Cys în compoziția sa are două grupe hidroxil, care în procesul de oxidare se rup și conduc la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH.

La iradierea acestor substraturi cu SS, în prezența filtrului AM1.5D, situația este diferită și se observă că Cys se supune transformărilor mai rapid decât GSH. Aceasta se datorează faptului că spectrul de emisie al acestui filtru se suprapune mai puțin cu spectrul de absorbție al H₂O₂, respectiv, se generează o cantitate mai mică de radicali OH, la fotodisocierea inductorului. Ca urmare, se atestă generarea unei cantități mai mici de radicali OH, și oxidarea fotochimică mai lentă a GSH. Reieșind din faptul că Cys are o compoziție mult mai simplă ca a GSH, se supune mai rapid transformărilor, fapt demonstrat prin valorile timpului de înjumătățire (Fig. 4.1).

Cele mai mari valori ale timpului de înjumătățire la fotoliză indusă au fost înregistrate pentru ATG. Aceasta are o influență negativă asupra sistemelor acvatice, deoarece fiind mult mai persistent

conduce la consumul unei cantități mai mari de particule oxidative și poate contribui la dereglarea echilibrului ecologic al sistemelor acvatice și la stabilirea unei stări de *redox-toxicitate*, care este caracterizată de prezența unor cantități foarte mici sau lipsa peroxidului de hidrogen în apele naturale.

Reieșind din cele expuse putem presupune că oxidarea fotochimică a tiolilor decurge după un mecanism radicalic și complex, descris de ec. (4.1-4.9) [5-7]:



Deci în procesul de oxidare fotochimică, tiolii se vor transforma în diverși produși așa ca: disulfuri, tiosulfone, disulfone, derivați ai acidului sulfenic, sulfenic, sulfonic etc. [5-7].

În procesele fotochimice de degradare a tiolilor cu participarea H_2O_2 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) [8,9]. De aceea, au fost studiate legăturile cinetice ale procesului de oxidare fotochimică a tiolilor menționați în prezența H_2O_2 și a ionilor de Cu(II) și Fe(III). Măsurările cinetice au fost făcute pentru reacții de ordinul *pseudo-umu*. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă în prezența ionilor de Cu(II)/Fe(III) ai Cys, GSH, TU și ATG la iradiere cu lampa DRT-400 și SS, AM1.5D, pH=6,8, t=25 °C

Sursa de iradiere	DRT-400		SS, AM1.5 D	
	Parametrii cinetici		Parametrii cinetici	
Substratul	$k_{mea} \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k_{mea} \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
[Cys] ₀ =(0,33-3,33)·10 ⁻⁵ M/ [H ₂ O ₂] ₀ =(0,33-10,00)·10 ⁻⁴ M/ [Cu(II)] ₀ =[Fe(III)] ₀ = (0,33-10,00)·10 ⁻⁶ M	4,38/3,58	26 min 24 s / 46 min 33 s	2,24/1,58	51 min 34s / 1 h 13 min 7 s
[GSH] ₀ =(0,33-3,33)·10 ⁻⁵ M/ [H ₂ O ₂] ₀ =(0,33-10,00)·10 ⁻⁴ M/ [Cu(II)] ₀ =[Fe(III)] ₀ = (0,33-10,00)·10 ⁻⁶ M	28,65/3,82	4 min 2 s / 30 min 14 s	5,22/1,21	22 min 10 s / 1 h 35 min 28 s
[TU] ₀ =(2,00-5,20)·10 ⁻³ M/ [H ₂ O ₂] ₀ =(0,50-12,00)·10 ⁻² M/ [Cu(II)] ₀ =[Fe(III)] ₀ = (0,50-12,00)·10 ⁻⁵ M	48,30/42,80	2 min 24 s / 2 min 42 s	9,00/3,10	12 min 50 s / 37 min 30 s
[ATG] ₀ =(1,66-4,16)·10 ⁻⁴ M/ [H ₂ O ₂] ₀ =(0,33-2,50)·10 ⁻³ M/ [Cu(II)] ₀ =[Fe(III)] ₀ = (0,33-10,00)·10 ⁻⁵ M	2,63/2,22	43 min 48 s / 52 min 2 s	0,25/0,20	7 h 33 min 2s / 9 h 37 min 37 s

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele model cu conținut de tioli și peroxid de hidrogen în absența ionilor de Cu(II) (Tabelul 4.1) și în prezența acestora (Tabelul 4.2) constatăm că constantele de viteză au crescut de 1,3-2,6 ori, pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400, iar pentru

sistemele model iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1.5D, de 1,3-4,4 ori. Totodată, a fost stabilit că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), la concentrații mici de ioni de metale, vitezele de degradare sunt de 1,2-2,0 ori mai mici decât în absența acestora, ceea ce se datorează faptului că tiolii coordonează cu ionii metalelor astfel dezactivându-i.

Totuși s-a constatat că la creșterea concentrațiilor de ioni de metale, vitezele de degradare cresc. Acest fapt se explica atât prin activitatea catalitică a ionilor metalelor în procesul de degradare fotolitică al H₂O₂, cât și prin formarea suplimentară a radicalilor OH la iradierea compușilor de Cu(II) și în special de Fe(III). Deci, la etapa inițială, are loc formarea complexelor, care ulterior la iradiere degradează cu formarea particulelor active care conduc la degradarea substratului.

La adăugarea în sistemele model a ionilor de Fe(III), au fost atestate legități similare prezenței ionilor de Cu(II). Totuși, vitezele inițiale de oxidare și constantele efective de viteză în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1,2-5,0 ori mai mici, iar timpul de înjumătățire de 1,2-5,0 ori mai mare (Fig. 4.2). Cu toate acestea, se poate afirma că ionii de Fe(III), deși au o activitate catalitică mai mică comparativ cu cea a ionilor de Cu(II), sunt efectivi în calitate de catalizatori în procesele de oxidare fotochimică ale tiolilor studiați, totodată reieșind și din faptul că, compușii Fe(III) sunt cei mai răspândiți în sistemele acvatice, comparativ cu celelalte metale de tranziție [8,10].

În condițiile apelor naturale timpul de înjumătățire al substratelor va depinde și de alți factori, cum ar fi: prezența și concentrațiile metalelor de tranziție și a altor poluanți acvatice, condițiile mediului (temperatură - odată cu creșterea temperaturii crește activitatea hidrobionților; nebulozitate - micșorează intensitatea radiațiilor ce ajung în sistemele acvatice, timpul diurn - noaptea radiațiile solare lipsesc, iar pe parcursul zilei variază; anotimpul - influențează temperatura, intensitatea radiațiilor ș.a.).

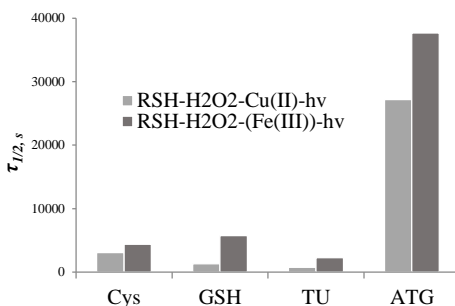
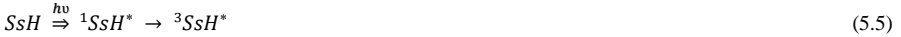


Fig. 4.2. Timpul de înjumătățire al tiolilor la iradiere cu SS, filtrul AM1.5D în prezența ionilor Cu(II) și Fe(III)

5. FOTOLIZA SENSIBILIZATĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE

Pornind de la scopul lucrării, de a studia transformările fotochimice ale unor substanțe tiolice, s-a tins de a ajusta sistemele model până la o compoziție cât mai apropiată de sistemele reale. Reieșind din aceasta, s-a studiat fotoliza sensibilizată a tiolilor menționați în prezența substanțelor humice (SsH). Este cunoscut faptul că substanțele organice dizolvate, predominant substanțele humice, participă în calitate de sensibilizatori, astfel contribuind la degradarea poluanților din sistemele acvatice. Acestea absorb lumina solară, trec în stare excitată, apoi, interacționează cu oxigenul dizolvat din apă, generează intermediari reactivi care conduc la degradarea poluanților ec. (5.1-5.8) [11,12]:





Pentru a determina influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al tiolilor au fost modelate următoarele sisteme: $S-SsH-h\nu$. În sistemele model a fost variată concentrația SsH (în intervalul 0,16-5,00 mg/L), iar concentrația tiolului a fost menținută constantă. Sistemele model au fost supuse iradierii succesive la sursele de iradiere menționate anterior, în aceleași condiții, în pahare de cuarț de aceeași dimensiune, timp de o oră, periodic măsurându-se absorbanta soluției iradiate. Reieșind din faptul că pentru domeniul practic, din sursele de iradiere luate în studiu, cele mai caracteristice sunt lampa DRT-400, iar spectrul de iradiere al Soarelui cel mai bine este caracterizat de SS, în prezența filtrului AM1.5D, în rezumat sunt prezentate rezultatele pentru aceste surse de iradiere. Pentru celelalte surse rezultatele sunt prezentate în teză.

În Tabelul 5.1 sunt prezentați parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată ai TU, Cys și GSH. Din rezultatele prezentate s-a constatat că concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale tiolilor studiați și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem.

Tabelul 5.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată ai TU, Cys și GSH, $[SH]_0=(0,33-5,00)$ mg/L, $[TU]_0=2,00 \cdot 10^{-3}$ M, $[Cys]_0=1,67 \cdot 10^{-5}$ M, $[GSH]_0=1,67 \cdot 10^{-5}$ M

Sursa de iradiere	TU-SsH-hv			Cys-SsH-hv			GSH-SsH-hv		
	$k_1 \cdot 10^4$, s^{-1}	$k_2 \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k_1 \cdot 10^4$, s^{-1}	$k_2 \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k_1 \cdot 10^4$, s^{-1}	$k_2 \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
DRT-400	2,90	13,38	8 min 37 s	1,72	5,55	20 min 48 s	0,76	26,47	4 min 21 s
SS, AM1.5D	1,27	2,20	52 min 30 s	0,27	2,95	39 min	0,41	3,34	34 min 34 s

k_1 -constanta efectivă a vitezei de reacție, fotoliza directă; k_2 -constanta efectivă a vitezei de reacție, fotoliza sensibilizată cu SsH.

Cele mai mari valori ale constantelor de viteză sunt pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400, datorită faptului că SsH absorb activ radiații în domeniul 220-400 nm [12], respectiv, spectrul de emisie al acestei lămpi se suprapune cel mai bine cu spectrele de absorbție ale SsH și tiolilor. Dacă comparăm constantele de viteză, determinate pentru GSH și Cys, care s-au supus iradierii în condiții similare, ambii tioli de origine naturală și au fost adăugate aceleași concentrații de SsH și substrat, se constată că constanta medie de viteză a GSH la iradiere cu această lampă este de 4,5 ori mai mare decât cea a Cys. Aceasta se explică prin faptul că GSH are un interval de absorbție mult mai larg decât cel al Cys, respectiv paralel acesta se supune și fotolizei directe. Cele mai mici constante de viteză au fost atestate pentru sistemul iradiat cu SS, în prezența filtrului AM1.5D și sunt cu un ordin mai mici comparativ cu sistemele iradiate la lampa DRT-400. Aceasta se poate explica prin faptul că SS blochează radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 280 nm, dar totuși are un spectru de emisie foarte larg în care se include și 365 nm, lungimea de undă la care SsH precum și GSH au un maxim de absorbție, dar cantitatea acestor radiații este mult mai mică, în comparație cu lampa DRT-400. Dacă se compară constantele efective ale fotolizei directe cu cele ale fotolizei sensibilizată cu SsH se constată că în prezența SsH constantele de viteză sunt de 3,0-

20,0 de ori mai mari pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400 și de 2,0-11,0 ori mai mari pentru sistemele iradiate cu SS în prezența filtrului AM1.5D, 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 obținute pentru iradierea substraturilor cu SS în prezența filtrului AM1.5D denotă un impact favorabil al substanțelor humice în procesul de distrucție fotosensibilizată a tiolilor (Fig. 5.1). Prezența substanțelor humice sporește fotodegradarea cisteinei de cca 10 ori, a glutatationului de 8 ori și a tioureei de 1,7 ori. De aceea, la extrapolarea rezultatelor pentru condițiile apelor naturale care permanent conțin SsH, se poate confirma că procesele fotochimice sensibilizate în prezența substanțelor tiolice vor contribui

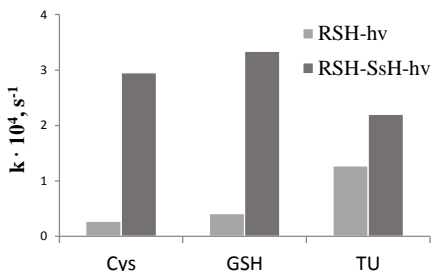


Fig. 5.1. Constante efective ale fotolizei tiolilor la iradiere cu SS, filtrul AM1.5D

esențial la desfășurarea autopurificării chimice a apelor și la eliminarea rapidă a acestor poluanți din apă.

Ținând cont de faptul că rezultatele cercetărilor expuse în Capitolul 3 au demonstrat că ATG nu se supune fotolizei directe, s-a decis de a extinde studiul fotodegradării acestui tiol în diverse sisteme model. Respectiv, pentru ATG în prezența SsH au fost modelate patru sisteme: *ATG-SsH-hv*; *ATG-SsH-H₂O₂-hv*; *ATG-SsH-H₂O₂-Cu(II)-hv* și *ATG-SsH-H₂O₂-Fe(III)-hv*.

Pentru a analiza cinetica fotolizei sensibilizate a ATG în prezența SsH, au fost calculate constantele efective de viteză și timpul de înjumătățire pentru sistemele sus menționate (Tabelul 5.2). Din Tabelul 5.2 se observă că constantele efective de viteză ale ATG în prezența SsH, în calitate de sensibilizatori, sunt de ordinul 10^{-7} - 10^{-5} s⁻¹ și sunt direct dependente de concentrațiile inițiale ale tuturor componentilor din sistem, precum și de calitatea radiațiilor emise.

Tabelul 5.2. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al ATG, $[ATG]_0=(1,66-6,66) \cdot 10^{-4}$ M, $[SsH]_0=0,16-3,33$ mg/L, $[H_2O_2]_0=(0,33-5,00) \cdot 10^{-3}$ M, $[Cu(II)/Fe(III)]_0=(0,33-12,50) \cdot 10^{-5}$ M, pH=6,5, t=25 °C

Sursa de iradiere	DRT-400		SS, AM1.5D	
	Parametrii cinetici $k_{med} \cdot 10^6, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	$k_{med} \cdot 10^6, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$
Sistemul				
<i>ATG-SsH</i>	1,18	6 zile 19 h 10 min 12 s	0,14	57 zile 7 h 17 min 31 s
<i>ATG-SsH-H₂O₂</i>	5,42	1 zi 11 h 31 min 26 s	0,28	28 zile 8 h 21 min 23 s
<i>ATG-SsH-H₂O₂-Fe(III)</i>	11,40	16 h 53 min 22 s	0,58	13 zile 16 h 34 min 5 s
<i>ATG-SsH-H₂O₂-Cu(II)</i>	21,60	8 h 54 min 50 s	0,83	9 zile 15 h 58 min 37 s

Cele mai mici valori ale constantelor au fost determinate pentru sistemul cel mai simplu, în care s-a adăugat doar ATG și SsH. Cea mai mare valoare este caracteristică pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400 și cea mai mică—la iradierea cu SS, în prezența filtrului AM1.5D. La adăugarea în sistem a H₂O₂, constantele de viteză au crescut de 2-4 ori, pentru toate sursele de iradiere, ceea ce se explică prin

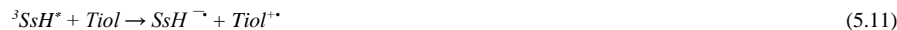
faptul că pe lângă procesul de fotoinițiere a SsH, care generează particule active ce contribuie la degradarea ATG, are loc generarea radicalilor OH în rezultatul descompunerii fotolitice a peroxidului de hidrogen din sistem, care la fel conduc la degradarea substratului.

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 [13]. Analog cazurilor precedente cea mai mare valoare a fost determinată pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, fiind de 2 ori mai mare comparativ cu sistemul fără ioni de Fe(III). Cea mai mică valoare a constantei-pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1.5D, fiind de 2 ori mai mare comparativ cu sistemul fără ioni de Fe(III).

Pentru ultimul sistem în care au fost adăugați ionii de Cu(II), au fost stabilite legități similare, dar valorile constatarilor efective de viteză au fost cele mai mari, de ordinul 10⁻⁶-10⁻⁵ s⁻¹, aproximativ de 2 ori mai mari decât în prezența ionilor de Fe(III). Acest fapt încă o dată demonstrează importanța ionilor de Cu(II), în generarea radicalilor OH, și degradarea poluanților din sistemele acvatice. Cea mai mare valoare a constantei de viteză a fost stabilită pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 și a fost de 4 ori mai mare comparativ cu sistemul fără ioni de Cu(II). Cea mai mică valoare a constantei de viteză a fost stabilită pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1.5D, valorile fiind de 3 ori mai mari comparativ cu sistemul fără ioni de Cu(II). Pentru toate sistemele a fost calculat timpul de înjumătățire (τ_{1/2}) al ATG.

Analiza separată a rezultatelor obținute la fotoiradierea sistemelor cu SS în prezența filtrului AM1.5D denotă că în cazul sistemului cel mai apropiat de condițiile naturale (ATG-SsH-H₂O₂-Cu(II)), timpul de înjumătățire al poluantului se micșorează de cca 9 ori, în comparație cu sistemul model cel mai simplu (ATG-SsH). Acest fenomen este binevenit pentru apele naturale, deoarece în acestea permanent sunt prezenți componenții nominalizați. Așadar, în apele naturale acidul tioglicolic va fi efectiv antrenat în procesele de autopurificare fotochimică și va fi eliminat din ele, contribuind la restabilirea proprietăților inițiale ale apelor.

Din cele relatate în Capitolul 5, s-a ajuns la concluzia că tiolii studiați se supun fotolizei sensibilizate în prezența SsH pe două căi principale. Pe de o parte, SsH prezente în sistem, în special fulvoacizii (care au maxim de absorbție la 365 nm) absorb fotonii de lumină și trec într-o stare excitată. Ulterior, energia de excitare electronică, acumulată de sensibilizator se transmite tiolului, care se oxidează, conform mecanismului descris de ecuațiilor 5.9-5.11 [12]:



Pe de altă parte, este cunoscut faptul că în soluții oxigenate, energia de excitare electronică, acumulată de sensibilizator poate fi transmisă și oxigenului dizolvat din apă, cu formarea particulelor active, conform ecuațiilor 5.12-5.13, care conduc la oxidarea tiolilor studiați [14]:



În procesul de iradiere al SsH se formează și alte specii active, care conduc la degradarea tiolilor, deci SsH pot fi sensibilizatori la degradarea acestora și decurge conform ecuațiilor 5.14-5.20 [15]:





unde: R-SH – tiolii luați în studiu.

La fel, s-a calculat contribuția diferitor tipuri de fotodegradare a tiolilor cercetați (Tabelul 5.3).

Tabelul 5.3. Aportul procentual al fiecărui tip de fotodegradare a tiolilor luați în studiu, în condițiile apropiate de cele din sistemele acvatice reale

Cys	TU
W(F _d) ≈ 5-6 %	W(F _d) ≈ 16-23 %
W(F _i , (H ₂ O ₂)) ≈ 22-27 %	W(F _i , (H ₂ O ₂)) ≈ 27-39 %
W(F _i , (H ₂ O ₂ +Cu(II))) ≈ 42 %	W(F _i , (H ₂ O ₂ +Cu(II))) ≈ 46 %
W(F _i , (H ₂ O ₂ +Fe(III))) ≈ 30 %	W(F _i , (H ₂ O ₂ +Fe(III))) ≈ 23 %
W(F _s , (SsH)) ≈ 31-37 %	W(F _s , (SsH)) ≈ 11-15 %
GSH	ATG
W(F _d) ≈ 5-8 %	W(F _d) ≈ 0 %
W(F _i , (H ₂ O ₂)) ≈ 11-20 %	W(F _i , (H ₂ O ₂)) ≈ 26-30 %
W(F _i , (H ₂ O ₂ +Cu(II))) ≈ 52 %	W(F _i , (H ₂ O ₂ +Cu(II))) ≈ 73-74 %
W(F _i , (H ₂ O ₂ +Fe(III))) ≈ 23 %	W(F _i , (H ₂ O ₂ +Fe(III))) ≈ 69-70 %
W(F _s , (SsH)) ≈ 32-49 %	W(F _s , (SsH)) ≈ 0,4-0,5 %

W(F_d) – aportul procentual al fotolizei directe, W(F_i, (H₂O₂)) - aportul procentual al fotolizei induse cu H₂O₂, W(F_i, (H₂O₂+Cu(II))) - aportul procentual al fotocatalizei induse cu H₂O₂ în prezența ionilor de Cu(II), W(F_i, (H₂O₂+Fe(III))) - aportul procentual fotocatalizei induse cu H₂O₂ în prezența ionilor de Fe(III), W(F_s, (SsH)) – aportul procentual al fotolizei sensibilizate în prezența SsH.

Analiza rezultatelor indică faptul că căile principale de fotodegradare a tiolilor autohtoni constituie, în primul rând, fotoliza indusă în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), după care urmează fotoliza sensibilizată cu participarea substanțelor humice. Tiolii alohtoni cel mai efectiv participă în autopurificare chimică prin fotoliza indusă catalitică și necatalitică. Deci, în condițiile sistemelor acvatice reale tiolii se vor supune transformărilor fotochimice, dar în funcție de originea acestora, calea de fototransformare va fi diferită.

6. INFLUENȚA UNOR SUBSTANȚE TIOLICE ASUPRA PROCESULUI DE AUTOPURIFICARE RADICALICĂ AL SISTEMELOR ACVATICE

Studiile anterioare au relevat prezența tiolilor în obiectele acvatice naturale și concentrațiile lor s-au dovedit a fi de ordinul 10⁻⁶-10⁻⁵ M. S-a constatat că concentrațiile tiolilor variază în timp (anotimp, timpul diurn etc.) și spațiu (obiectul acvatic monitorizat, care în mare măsură depinde de activitatea hidrobionților). A fost demonstrat că unii tioli în anumite concentrații (Cys, TU, ATG) prezintă toxicitate pentru microorganisme [16,17].

Reieșind din aceasta și pentru a demonstra prezența substanțelor tiolice în apele naturale, pe

parcursul anilor 2015-2016 au fost monitorizate concentrațiile acestora în apele fluviului Nistru Medial, afluenții săi Ichel și Răut, precum și în lacurile de acumulare Ghidighici și Dănceni, care fac parte din bazinul hidrografic al fluviului. Din rezultatele experimentale obținute în perioada monitorizată (Figurile 6.1 și 6.2), a fost demonstrată prezența tiolilor în toate obiectele acvatice. Cele mai mari concentrații au fost atestate în apele râurilor Răut ($3,2 \cdot 10^{-6}$ - $3,0 \cdot 10^{-5}$ M) și Ichel ($4,4 \cdot 10^{-6}$ - $3,3 \cdot 10^{-5}$ M), valorile medii fiind cu un ordin mai mari decât în apele Nistrului.

Ca urmare, aceste râuri sunt mai vulnerabile la modificarea stării redox a apelor spre cea reducătoare, din cauza prezenței în ele a unei concentrații mai mari de tioli, care posedă proprietăți reducătoare. Pentru apele Nistrene și lacurile Ghidighici și Dănceni, cele mai mari concentrații au fost determinate în luna iunie ($5,9 \cdot 10^{-6}$ - $2,4 \cdot 10^{-5}$ M), atunci când activitatea hidrobionților crește și respectiv se elimină în ape cantități mai mari de tioli, care sunt metaboliți ai activității hidrobionților. În anul 2015, cele mai mici concentrații de tioli, în apele Nistrene precum și în lacurile Ghidighici și Dănceni, au fost înregistrate în luna noiembrie ($(0,2-2,5) \cdot 10^{-6}$ M), ceea ce se datorează scăzutei activități a hidrobionților și indică asupra faptului că capacitatea de autopurificare a acestor ape este satisfăcătoare.

Comparativ cu anul 2015, în anul 2016, cele mai mici concentrații de tioli în apele Nistrene au fost atestate în luna septembrie ($(0,2-3,2) \cdot 10^{-6}$ M), iar în noiembrie aceste valori au crescut ($(3,7-7,6) \cdot 10^{-6}$ M), fapt ce indică asupra unei posibile poluări antropogene. În apele lacurilor Ghidighici și Dănceni, în anul 2016, cele mai mici valori au fost înregistrate în luna martie și septembrie ($(3,5-4,6) \cdot 10^{-6}$ M) atunci când activitatea hidrobionților este scăzută, iar în noiembrie, analog apelor nistrene, aceste valori au crescut, posibil din cauza poluării antropogene. Pentru afluenții Nistrului, r. Răut și Ichel, în perioada monitorizată, cele mai mari concentrații de tioli au fost înregistrate în lunile iunie ($(1,5-3,0) \cdot 10^{-5}$ M) datorită creșterii intense a activității hidrobionților și septembrie ($(2,7-3,3) \cdot 10^{-5}$ M), din cauza conținutului mai scăzut de echivalenți oxidativi. În aceste condiții oxidarea reducătorilor, așa cum sunt substanțele tiolice, decurge mai lent, aceste ape caracterizându-se printr-o capacitate de autopurificare mai joasă și totodată indică asupra unei posibile poluări antropogene.

Cele mai mici concentrații ale tiolilor în afluenții Nistrului au fost determinate în luna noiembrie 2015 ($(3,2-5,9) \cdot 10^{-6}$ M, Figura 6.1) și în luna martie a anului 2016 ($(4,4-5,7) \cdot 10^{-6}$ M, Figura 6.2), datorită activității scăzute a hidrobionților și lipsa poluării antropogene.

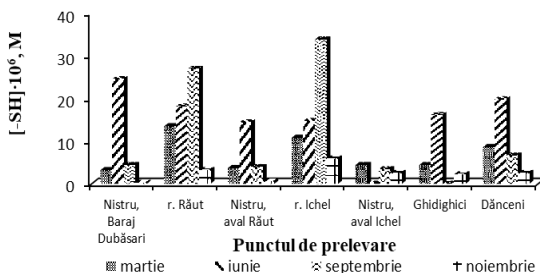


Fig. 6.1. Concentrația grupărilor –SH libere, pe parcursul anului 2015, în unele obiecte acvatice din Republica Moldova

Rezultatele obținute confirmă prezența și concentrațiile (de ordinul 10^{-6} - 10^{-5} M) ale tiolilor în apele naturale. S-a stabilit că concentrația acestora variază în funcție de anotimp, de compoziția obiectului acvatic precum și de influența antropogenă. De aceea, devine important studiul privind influența tiolilor asupra autopurificării radicalice a apelor.

Pentru estimarea capacității de autopurificare a sistemelor acvatice în prezența tiolilor s-au folosit parametrii cinetici specifici, precum *capacitatea de inhibiție* și *concentrația radicalilor OH*.

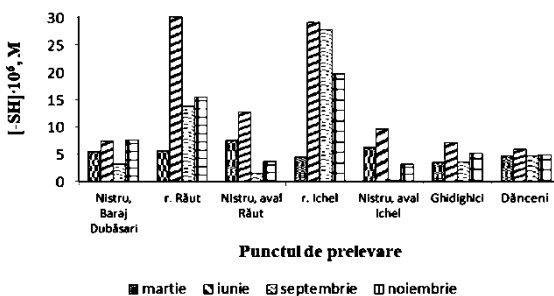
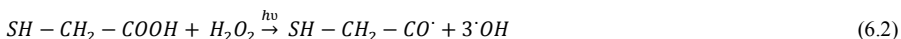
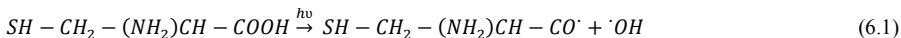


Fig. 6.2. Concentrația grupărilor –SH libere, pe parcursul anului 2016, în unele obiecte acvatice din Republica Moldova

Pentru determinarea acestor parametri a fost folosită metoda ”capcanelor” pentru radicalii OH de soluție PNDMA (p-nitrozo-dimetilanilină) [18]. În acest scop au fost modelate sistemele: $S-H_2O_2-PNDMA-h\nu$; $S-H_2O_2-PNDMA-Cu(II)-h\nu$; $S-H_2O_2-PNDMA-Fe(III)-h\nu$.

Datele experimentale obținute demonstrează că un grup de tioli, prezentat de cisteina și acidul tioglicolic, sporesc intensitatea desfășurării proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice. Creșterea concentrației de Cys și ATG în sisteme modelate conduce la micșorarea capacității de inhibiției și creșterea concentrațiilor staționare de radicali OH în sistem, la toate sursele de iradiere (Figura 6.3). Aceasta reprezintă un factor favorabil pentru sistemele acvatice, demonstrează că Cys și ATG conduc la generarea unei cantități suplimentare de radicali OH în sistem, ceea ce conduce la intensificarea procesului de autopurificare conform ec. (6.1-6.2) [18]:



Totodată s-a determinat că în prezența Cys valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^4 - 10^5 s⁻¹ pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400 - valori caracteristice apelor pure și poluate, și de ordinul 10^5 - 10^6 s⁻¹ pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AMI.5 D, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate.

Rezultatele obținute denotă că Cys și ATG au o influență duală asupra proceselor de autopurificare radicalică a apelor. Pe de o parte, având proprietăți puternic reducătoare, acestea contribuie la stabilirea condițiilor caracteristice apelor poluate și foarte poluate, fenomenul care este demonstrat de valorile mari ale capacității de inhibiție și valorile mici de radicali OH în sistem. Pe de altă parte, acești tioli conduc la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH, ceea ce duce la intensificarea proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice. 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.

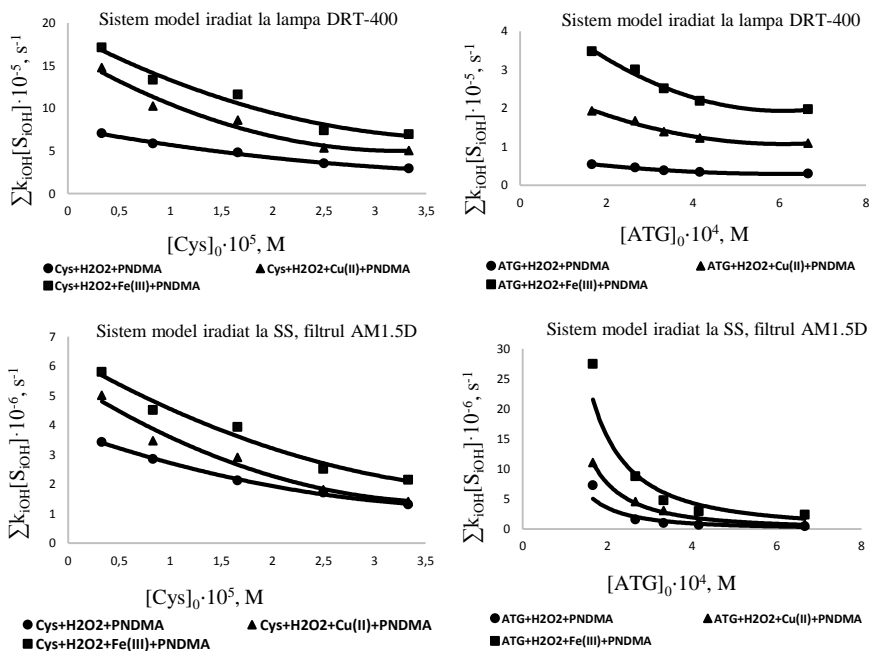


Fig. 6.3. Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația Cys/ATG, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0=1,1 \cdot 10^{-5} M$, $[H_2O_2]_0=1 \cdot 10^{-3} M$, $[Cu(II)/Fe(III)]_0=5 \cdot 10^{-6} M$, $pH=6,8$, $t=20^\circ C$

Situația se înrăutățește brusc la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și, mai evident, a ionilor de Fe(III). Valorile capacității de inhibiție în prezența acestora cresc de 1,2-2,5 ori. Aceasta poate fi explicat prin aceea că Cys și ATG formează cu ionii de Cu(II) și Fe(III) compuși complecși, fapt demonstrat și în literatura de specialitate. Compușii formați posedă o reactivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu Cys și ATG și conduc la consumul mai evident al acestora [5,6,18].

Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție ($\Sigma k_{iOH}[S_{iOH}]$) s-au atestat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, ceea ce se datorează faptului că această lampă are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al H_2O_2 și în acest caz are loc fotodisocierea mai efectivă a acestuia. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție ($\Sigma k_{iOH}[S_{iOH}]$) s-au atestat pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1.5D, care nu permite generarea eficientă a radicalilor OH. Menționăm, cu toate că intensitatea proceselor de autopurificare la iradierea cu acest filtru este cea mai mică, spectrul de emisie al acestuia cel mai bine se suprapune cu spectrul de emisie al Soarelui, deci procesele ce decurg la iradierea cu acest filtru caracterizează cel mai bine procesele ce decurg în sistemele acvatice.

În ceea ce privește concentrația staționară a radicalilor OH, calcule efectuate denotă că conținutul acestora crește odată cu creșterea concentrației de Cys și ATG în sistem (Tabelul 6.1).

Tabelul 6.1. Concentrațiile staționare a radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de Cys/ATG, în prezența ionilor de Cu(II)/Fe(III), $[PNDMA]_0=1,1 \cdot 10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1 \cdot 10^{-2}$ M, $[Cu(II)/Fe(III)]_0=5 \cdot 10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 °C

		$[^{\bullet}OH]_0 \cdot 10^{17}, M$			
[Cys] · 10 ⁵ , M	[ATG] · 10 ⁵ , M	DRT-400		AM1.5 D	
		Cys	ATG	Cys	ATG
0,33	0,16	1,41	18,50	0,29	0,13
0,83	0,26	1,71	21,60	0,35	0,62
1,66	0,33	2,08	25,90	0,47	1,00
2,50	0,42	2,82	29,60	0,58	1,43
3,33	0,66	3,42	32,90	0,76	2,00
$[^{\bullet}OH]_0 \cdot 10^{18}, M$ (în prezența ionilor de Cu(II))					
0,33	0,16	0,67	5,17	0,19	0,09
0,83	0,26	0,97	6,00	0,28	0,21
1,66	0,33	1,16	7,19	0,34	0,32
2,50	0,42	1,87	8,22	0,55	0,77
3,33	0,66	1,99	9,14	0,71	1,25
$[^{\bullet}OH]_0 \cdot 10^{18}, M$ (în prezența ionilor de Fe(III))					
0,33	0,16	0,58	2,87	0,17	0,04
0,83	0,26	0,75	3,33	0,22	0,11
1,66	0,33	0,86	3,99	0,25	0,21
2,50	0,42	1,34	4,57	0,39	0,33
3,33	0,66	1,44	5,08	0,46	0,42

S-a constatat că în prezența ionilor de Cu(II) concentrația radicalilor OH are valori ce se încadrează în ordinul 10^{-18} M, ceea ce este insuficient pentru realizarea proceselor de autopurificare radicalică. Excepția constituie sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile au fost de ordinul 10^{-18} - 10^{-17} M, valori caracteristice sistemelor acvatice naturale. Prezența ionilor de Cu(II) în sistem duce la diminuarea concentrației staționare a radicalilor OH cu 1,2-2,1 ori, în comparație cu sistemul în care nu sunt prezenți acești ioni, ceea ce încă o dată confirmă faptul că complexii Cys/ATG cu ionii de Cu(II) au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH [19]. 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 acestora sunt de 1,2-1,5 ori mai mici. Așadar, în apele naturale, unde sunt prezenți ionii metalelor de tranziție, prezența acestor tioli va avea un efect pozitiv în desfășurarea proceselor de autopurificare radicalică.

Cel de-al doilea grup de substanțe tiolice cercetate, glutatoniul și tiourea, au un impact negativ pronunțat asupra proceselor de autopurificare radicalică a apelor. Din rezultatele prezentate în Figura 6.4 se observă că creșterea concentrației de GSH și TU în sistem conduce la creșterea capacității de inhibiție, indiferent de sursa de iradiere folosită în studiu. Valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^6 s⁻¹ 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 10^5 s⁻¹ și s-au clasificat ca ape poluate.

Deci GSH și TU au o influență negativă asupra sistemelor acvatice și respectiv conduc la micșorarea capacității de autopurificare a acestora, deoarece consumă radicalii OH pentru oxidarea sa, ceea ce este în concordanță cu studiile anterioare [9,18].

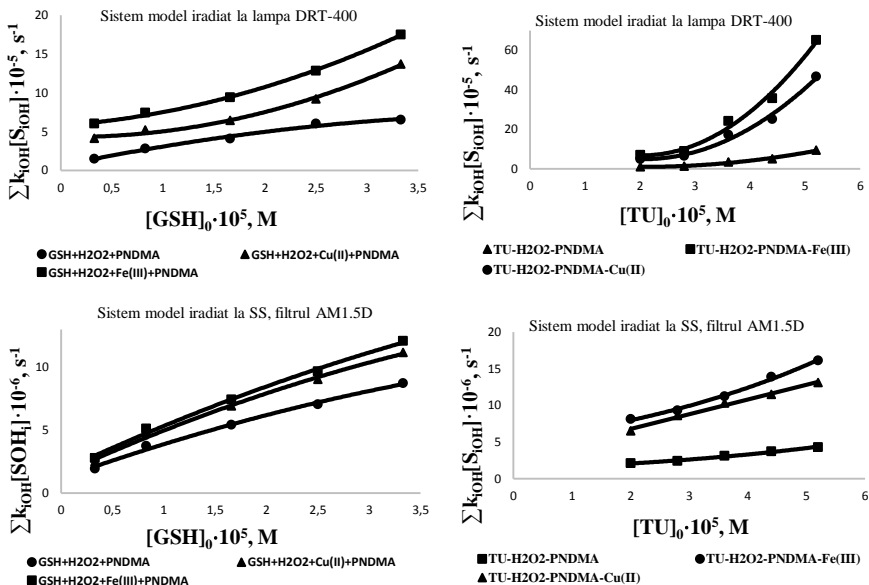


Fig. 6.4. Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația GSH/TU, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0=1,1 \cdot 10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1 \cdot 10^{-2}$ M, $[Cu(II)/Fe(III)]_0=5 \cdot 10^{-6}$ M, $pH=6,8$, $t=20$ °C

La introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) sau a ionilor de Fe(III) parametrii cinetici se înrăutățesc 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) cresc de 1,9-7,3 ori. Acestea sunt de ordinul 10^6 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. Extrapolarea rezultatelor obținute pe sistemele model la sistemele acvatice naturale demonstrează că GSH și TU încetinesc evident procesele de autopurificare și la concentrațiile $(2,0-5,2) \cdot 10^{-5}$ M, vor conduce la consumul total de H₂O₂, creând premise pentru o situație de *redox-toxicitate*.

Această afirmație suplimentară este confirmată de valorile concentrațiilor staționare de radicali OH în sistem. Rezultatele prezentate în Tabelul 6.2 denotă că odată cu creșterea concentrației de GSH și TU, concentrația radicalilor OH scade și este de ordinul 10^{-18} M în toate sistemele cercetate. Excepția prezintă sistemul iradiat la lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile concentrațiilor radicalilor OH au fost de ordinul 10^{-17} M.

La analiza rezultatelor obținute s-a constatat că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat brusc și au valorile de 2-6 ori mai mici, în comparație cu sistemele în care aceștia lipseau, ceea ce încă odată confirmă faptul că complexii de GSH și TU cu ionii de Cu(II) au o reactivitate înaltă în raport cu radicalii OH. 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 cu SS, în prezența filtrului AM1.5D. Pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile

legități 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).

Tabelul 6.2. Concentrațiile staționare a radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de GSH/TU, în prezența ionilor de Cu(II)/Fe(III), $[PNDMA]_0=1,1 \cdot 10^{-5} M$, $[H_2O_2]_0=1 \cdot 10^{-2} M$, $[Cu(II)/Fe(III)]_0=5 \cdot 10^{-6} M$, $pH=6,8$, $t=20^\circ C$

		$[OH]_0 \cdot 10^{17}, M$			
[GSH] · 10 ⁵ , M	[TU] · 10 ⁵ , M	DRT-400		AM1.5 D	
		GSH	TU	GSH	TU
0,33	2,00	6,89	10,14	0,51	0,47
0,83	2,80	3,57	7,81	0,26	0,41
1,66	3,60	2,47	2,89	0,18	0,32
2,50	4,40	1,66	1,96	0,14	0,27
3,33	5,20	1,54	1,07	0,11	0,23
$[OH]_0 \cdot 10^{18}, M$ (în prezența ionilor de Cu(II))					
0,33	2,00	24,40	20,40	4,03	1,54
0,83	2,80	19,30	15,60	2,09	1,16
1,66	3,60	15,60	5,81	1,44	0,97
2,50	4,40	10,90	3,98	1,11	0,87
3,33	5,20	7,30	2,14	0,89	0,76
$[OH]_0 \cdot 10^{18}, M$ (în prezența ionilor de Fe(III))					
0,33	2,00	16,70	14,49	3,62	1,23
0,83	2,80	13,50	11,23	1,95	1,08
1,66	3,60	10,60	4,14	1,34	0,89
2,50	4,40	7,80	2,80	1,03	0,72
3,33	5,20	5,70	1,53	0,83	0,62

Așadar, studiul influenței unor substanțe tiolice asupra intensității proceselor de autopurificare radicalică, exprimat prin valorile capacității de inhibiție ($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$) și concentrației staționare de radicali OH în sistem, afirmă că substanțele tiolice, după comportamentul său, se împart în două grupe.

Primul grup include Cys și ATG, substanțe care contribuie la intensificarea proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice, datorită faptului că regenerează o cantitate suplimentară de radicali OH la iradiere, în prezența peroxidului de hidrogen (Figura 6.3 și Tabelul 6.1). Cel de-al doilea grup include TU și GSH, care sunt acceptori efectivi de radicali OH, respectiv conduc la diminuarea intensității proceselor de autopurificare a apelor (Figura 6.4 și Tabelul 6.2). Prin urmare, prezența tiolilor din cel de-al doilea grup reprezintă un factor negativ în procesele de transformare radicalică a altor poluanți ai apelor.

CONCLUZII GENERALE

Studiul complex al transformărilor fotochimice ale unor substanțe tiolice, care aparțin grupelor de substanțe autohtone și alohtone în apele de suprafață, stabilirea eficienței fotodegradării necatalitice și catalitice ale acestora la iradiere cu diferite surse de raze electromagnetice, aportul substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică, precum și influența asupra stării ecochimice a apelor reprezintă problema științifică de bază abordată în prezenta teză de doctor.

Concluziile principale, formulate în baza rezultatelor obținute, se bazează în totalitate pe contribuția proprie a autorului și demonstrează realizarea obiectivului și sarcinilor, expuse la inițierea temei de cercetare. Studiul complex al transformărilor fotochimice ale substanțelor tiolice în prezența diverselor surse de iradiere reprezintă un argument suplimentar pentru importanța unor astfel de cercetări în domeniul chimiei ecologice a apelor și provoacă inițierea cercetărilor similare ale altor clase de poluanți ai apelor.

1. Pentru prima dată a fost realizată comparația eficacității diferitor surse de iradiere asupra fotodegradării substanțelor tiolice autohtone (Cys, GSH) și alohtone (TU, ATG) pentru apele naturale și argumentată alegerea în calitate de sursă de iradiere a lămpii policromatice DRT-400 și a Simulatorului Solar (SS) Oriol Model 9119X, în prezența filtrului AM 1.5D, care simulează diapazonul radiațiilor solare ce ajung la suprafața Terrei și reprezintă un interes deosebit pentru chimia ecologică a apelor (*capitolul 3, pp. 57-69, [3, 160, 161, 207]*).
2. A fost argumentată și confirmată eficiența utilizării aparatului cineticii chimice prin valorificarea parametrilor *constanta efectivă și timpul de înjumătățire* a tiolilor pentru domeniul chimiei ecologice în evaluarea persistenței substraturilor studiate în mediului acvatic, eficacității fotodegradării acestora și stării ecochimice a apelor (*[capitolele 3-5, pp. 57-117, [3, 160, 161, 205, 207, 212, 223, 232, 240, 241, 258]*).
3. În premieră au fost studiate legitățile fotolizei directe, induse necatalitice și catalitice, precum și fotolizei 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, care simulează radiațiile cele mai apropiate de radiațiile solare (*capitolul 3, pp. 57-69, [3, 160, 161, 207]*).
4. Pentru prima dată s-a demonstrat că TU, Cys, GSH și ATG, în condițiile sistemelor acvatice naturale se vor supune predominant fotolizei induse cu H_2O_2 , iar vitezele de fotoliză indusă depind direct proporțional de concentrația substratului și mai mult de cea a H_2O_2 , 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 ($\tau_{1/2}=21\text{min } 47\text{s}$), iar cel mai persistent – ATG ($\tau_{1/2}=21\text{h } 23\text{min } 20\text{s}$) (*capitolul 4, pp. 71-98, [160, 161, 205, 212, 223, 232]*).
5. 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 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 (*capitolul 4, pp. 71-98 și 6, pp. 120-131*), [160, 161, 212, 232, 258]).

6. A fost stabilit că substanțele humice, prezente pe larg în sistemele acvatice naturale, la iradiere cu razele solare vor contribui la accelerarea procesului de degradare al 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 (*capitolul 5, pp. 99-117, [1, 240, 241]*).
7. Pentru prima dată a fost evaluată persistența tiolilor studiați în procese de fotoliză sensibilizată. După parametrul timpului 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) (*capitolul 5, pp. 99-117, [1, 240, 241]*).
8. În piemieră a fost realizat monitoringul sezonier al substanțelor tiolice în sisteme lentice și lotice din bazinul hidrografic al fluviului Nistru pe parcursul anilor 2015-2016 și s-a constatat că concentrația acestora variază în funcție de anotimp ($2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M} - 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), de macro-compoziției obiectului acvatic, de tipul sistemului precum și de gradul de poluare al acestuia. [*capitolul 6, pp. 118-120, [3, 113, 114, 238, 250-253]*].
9. 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 [*capitolul 6, pp. 120-142, [222, 223, 258]*].

RECOMANDĂRI

1. Se recomandă utilizarea rezultatelor obținute de către organele de control al mediului pentru determinarea capacității de autopurificare a apelor naturale.
2. Se recomandă monitorizarea sistematică a concentrațiilor de tioli în apele naturale, în scopul prevenirii dereglării stării redox și capacității de autopurificare a acestora.
3. Se recomandă interzicerea deversării în apele de suprafață a apelor reziduale în care conținutul tioureei este peste $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ pentru prevenirea impactului negativ al acesteia asupra proceselor de autopurificare a apelor naturale.

BIBLIOGRAFIE

1. МЕЛЬНИКОВ, М.Я., ИВАНОВ, В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Москва: Издательство Московского университета [online], 2004. 125 с. ISBN 5-211-04923-3. Disponibil: <https://istina.msu.ru/publications/book/60735974/>.
2. 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: Academicianul Gheorghe Duca, 70 ani de la naștere: Monografie. Chișinău: CEP USM, 2022, pp. 200-219. ISBN 978-9975-159-05-0.
3. SCHMID, F.X. Biological Macromolecules: UV-visible Spectrophotometry. In: Encyclopedia of Life Sciences [online]. 2001. Disponibil: doi:10.1038/npg.els.0003142.
4. VINCOLI, J.W. Risk Management for Hazardous Chemicals, vol. II. Fl.: CRC Press. 1997, p. 2883. ISBN 1-56670-200-3.
5. HORMOZI-NEZHAD, M.R., SEYEDHOSSEINI, E., ROBATJAZI, H. Spectrophotometric determination of glutathione and cysteine based on aggregation of colloidal gold nanoparticles. In: Scientia Iranica [online]. 2012, 19(3), pp. 958–963. Disponibil: doi:10.1016/j.scient.2012.04.018.
6. POOLE, L.B. The basics of thiols and cysteines in redox biology and chemistry. In: Free Radical Biology and Medicine [online]. 2015, 80, pp. 148–157. Disponibil: doi:10.1016/j.freeradbiomed.2014.11.013.
7. POOLE, L.B., NELSON, K.J. Discovering mechanisms of signaling-mediated cysteine oxidation. In: Current Opinion in Chemical Biology [online]. 2008, 12(1), pp. 18–24. Disponibil: doi:10.1016/j.cbpa.2008.01.021.
8. BORODAEV, R. Studiarea proceselor de autopurificare a apelor naturale în prezența diferitor forme de migrare ale fierului și cuprului: rezumatul tezei de doctor în științe chimice. Chișinău: CE USM, 2012, 24 p.
9. TRAVIN, S., DUCA, Gh., GLADCHI, V. Self-purification of aquatic media from hexachlorocyclohexane in a radical process. In: Chemistry Journal of Moldova [online]. 2019, 14(1), pp. 47-53. Disponibil: DOI: <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.537>.
10. ZHOU, L., ZHANG, Y., WANG, Q., FERRONATO, C., YANG, X., CHOVELON, J.M. Photochemical behavior of carbon nanotubes in natural waters: reactive oxygen species production and effects on $\cdot\text{OH}$ generation by Suwannee River fulvic acid, nitrate, and Fe (III). In: Environmental Science and Pollution Research [online]. 2016, 23(19), pp. 19520–19528. Disponibil: doi:10.1007/s11356-016-7127-x.
11. KUIVILA, K.M., JENNINGS, B.E. Input, flux, and persistence of six select pesticides in San Francisco Bay. In: International Journal of Environmental Analytical Chemistry. [online]. 2007, 87(13), pp. 897 – 911. Disponibil: doi:10.1080/03067310701619014.
12. UYGUNER, C.S., BEKBOLET, M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy. In: Catalysis Today [online]. 2005, 101(3-4), pp. 267–274. Disponibil: doi:10.1016/j.cattod.2005.03.011.
13. SUBRAMANIAN, G., MADRAS, G. Remarkable enhancement of Fenton degradation at a wide pH range promoted by thioglycolic acid. In: Chemical Communications [online]. 2017, 53(6), pp. 1136–1139. Disponibil: doi:10.1039/c6cc09962a.

14. LASTRE-ACOSTA, A.M., CRISTOFOLI, B.S., PARIZI, M.P.S., do NASCIMENTO, C.A.O., TEIXEIRA, A.C. Photochemical persistence of sulfa drugs in aqueous medium: kinetic study and mathematical simulations. In: Environmental Science and Pollution Research [online]. 2021, 28, pp. 23887–23895. Disponibil: doi:10.1007/s11356-020-11715-x.
15. ЗИНАТУЛЛИНА, К.М., КАСАЙКИНА, О.Т., ХРАМЕЕВА, Н.П., ИНДЕЙКИНА, М.И. КОНОНИХИН, А.С. Взаимодействие Глутатиона С Ресвератролом В Присутствии Пероксида Водорода. Кинетическая Модель. В: Кинетика И Катализ. 2021, 62(2), сс. 198–207. Disponibil: doi: 10.31857/s0453881121020131.
16. DUCA, Gh., BLONSCHI, V., GLADCHI, V., TRAVIN, S. Dynamics of different sulfur forms in natural waters and their influence on the redox state. In: American Journal of Physical Chemistry [online]. 2020, 9(3), pp. 52-61. Disponibil: doi: 10.11648/j.ajpc.20200903.12.
17. LIS, A. Fotoliza directă a cisteinei și tioureei în soluții apoase. În: Studia Universitatis Moldaviae, seria „Științe reale și ale naturii”. 2016, 6(96), pp. 133-141. ISSN 1814-3237.
18. DUCA, GH., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale. Chișinău: CE USM, 2002. 145 p. ISBN 9975-70-108-6.
19. ЛИС, А., ГЛАДКИ, В., ДУКА, Г. Влияние тиогликолевой кислоты и тиомочевины на процессы самоочищения водных систем. В: Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Ломоносов-2021, 12-23 апреля, “Секция Химия”. Москва, 2021, с. 936. ISBN 978-5-00189-092-8.

LISTA PUBLICAȚILOR LA TEMA TEZEI DE DOCTORAT

1. Articole în monografiile internaționale

1. GLADCHI, V., GOREACEVA, N., DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., ȘURÎGHINA, O., LIS, A. Chemical Composition of Right Bank tributaries of Nistru River and their General Impact. Management of Water Quality in Moldova. SPRINGER. Part IV, 2014, Chapter 6, pp. 81-96. ISSN 0921-092x, ISBN 978-3-319-02707-4.

2. Articole în reviste științifice

2.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS

1. 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), pp. 46-59. DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.796
2. GLADCHI, V., DUCA, Gh., GOREACEVA, N., BUNDUCHI, E., LIS, A. Chemical composition from the Dniester river tributaries. In: Chemistry Journal of Moldova, General, Industrial and Ecological Chemistry. 2013, 8(1), pp. 23-32. ISSN 1814-3237.
3. LIS, A., DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., GOREACEVA, N. The study of the buffering capacity of several water objects in the Republic of Moldova. In: Chemistry Journal of Moldova, General, Industrial and Ecological Chemistry. 2010, 1(32), pp. 30-36. ISSN 1814-3237.

2.2. în reviste naționale, categoria B

1. LIS, A. Fotoliza directă a cisteinei și tioureei în soluții apoase. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Științe reale și ale naturii”*. 2016, 6(96), pp. 133-141. ISSN 1814-3237
2. ГОРЯЧЕВА, Н., ГЛАДКИЙ, В., БУНДУКИ, Е., ЛИС, А. Анализ буферных свойств и уязвимости к закислению вод Среднего Днестра. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Științe reale și ale naturii”*. 2015, 1(81), pp. 224-229. ISSN 1814-3237
3. GONTA, M., LIS, A., MOCANU, L. Apeducte, sisteme de canalizare și stații de epurare în Republica Moldova. În: *Studia Universitatis, seria „Științe reale și ale naturii”*. 2014, 6 (76), pp. 137-144. ISSN 1814-3237.

2.3. în reviste naționale, categoria C

1. ГЛАДКИЙ, В., ГОРЯЧЕВА, Н., BUNDUCHI, E., ЛИС, А. Органические вещества в водах притоков Днестра. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Științe reale și ale naturii”*. 2013, 1(61), pp. 131-135. ISSN 1814-3237.
2. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., LIS, A., ANGHEL, L., ȘURÎGHINA, O., ROMANCIUC, L. Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. În: *Studia Universitatis, seria „Științe reale și ale naturii”*. 2010, 1(31), pp. 146-153. ISSN 1814-3237.

3. Articole/Teze în lucrările conferințelor științifice

3.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale

1. ЛИС, А., ГЛАДКИ, В., ДУКА, Г. Влияние тиогликолевой кислоты и тиомочевинны на процессы самоочищения водных систем. В: *Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Ломоносов-2021, 12-23 апреля, "Секция Химия"*. Москва, 2021, сс. 936. ISBN 978-5-00189-092-8

2. **LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, Gh.** Role of glutathione in the photochemical self-purification processes of water systems. In: *Abstract book of the 6th International Conference, "Ecological Chemistry" 2-3 martie 2017, Chişinău.* Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova, 2017, pp. 53.
3. **GOREACHEVA, N., GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., LIS, A.** Mineral forms of biogenic components in the waters of the midll Nistru. In: *Book of abstracts of the Intern. Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, May 28-30, 2014, Chisinau, 2014.* Chisinau, 2014, pp. 158
4. **BUNDUCHI, E., LIS, A., GLADCHI, V., GOREACHEVA, N., DUCA, Gh., GAZ, D.** Buffering capacity of waters of some tributaries of Dniester river. In: *Abstract book, The V International Conference-Symposium, Ecological Chemistry, March 2-3, 2012, Chisinau.* Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova, 2012, pp. 31.
5. **GLADCHI, V., GOREACHEVA, N., BUNDUCHI, E., SHURIGHINA, O., LIS, A.** The assessment of the influence of tributaries on the formation of the water content of Dniester. In: *Abstract book, The V International Conference., "Ecological Chemistry", March 2-3, 2012, Chisinau.* Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova, 2012, pp. 41.
6. **GLADCHI, V., GOREACEVA, N., DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., ANGHEL, L., SURIGHINA, O., LIS, A.** Chemical regime of Dniester tributaries in spring period of the yaer 2009. In: *Book of abstracts of the International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, May 26-28, 2009.* Chisinau, 2009, pp. 180.

3.2. în lucrările conferințelor științifice naționale

1. **LIS, A., GLADCHI, V., DUCA, Gh.** Influența substanțelor humice asupra fotolizei cisteinei și glutatationului în sisteme acvatice. În: *Integrare prin cercetare și inovare, "științe ale naturii și exacte". 10-11 noiembrie 2021, Chişinău.* Chisinau, Republica Moldova: CEP USM, 2021, pp. 143-145. ISBN 978-9975-152-48-8.
2. **BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., LIS, A.** Dinamica capacității de autopurificare a apelor lacului Dănceni în prezența glutatationului. În: *Integrare prin cercetare și inovare, "științe ale naturii și exacte". 10-11 noiembrie 2021, Chişinău.* Chisinau, Republica Moldova: CEP USM, 2021, pp. 140-142. ISBN 978-9975-152-48-8.
3. **LIS, A., Gladchi, V., Duca, Gh.** Participarea substanțelor humice la fotoliza acidului tioglicolic în mediul acvatic. În: *Integrare Prin Cercetare Și Inovare, "științe ale naturii și exacte", 10-11 noiembrie, 2020, Chişinău.* Chisinau, Republica Moldova: CEP USM, 2020, pp. 225-228. ISBN 978-9975-152-50-1.
4. **LIS, A., Gladchi, V.** Transformări fotochimice ale acidului tioglicolic în ape. În: *Integrare Prin Cercetare Și Inovare, "Științe ale naturii și exacte", 9-10 noiembrie, 2017, Chişinău.* Chisinau, Republica Moldova: CEP USM, 2017, pp. 151-154. ISBN 978-9975-71-701-4.
5. **LIS, A.** Transformări fotochimice ale glutatationului în ape. În: *Integrare Prin Cercetare Și Inovare, "științe ale naturii și exacte", 28-29 septembrie, 2016, Chişinău.* Chisinau, Republica Moldova: CEP USM, 2016, pp. 218-221. ISBN 978-9975-71-814-1.
6. **ГОРЯЧЕВА, Н., ГЛАДКИЙ, В., БУНДУКИ, Е., ЛИС, А.** Оценка состояния водного стока трансграничного участка Днестра. În: *Integrare prin cercetare și inovare, "științe ale naturii și exacte".*

exacte”, 28-29 septembrie, 2016, Chișinău. Chisinau, Republica Moldova: CEP USM, 2016, pp. 228-232. ISBN 978-9975-71-814-1.

7. **LIS, A.** Transformări fotochimice ale tioureei și cisteinei în apele naturale. În: *Rezumatele comunicărilor la Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, 26-28 noiembrie, 2015, Chișinău*. Chișinău: UTM, 2016, pp. 84-87. ISBN 978-9975-45-442-1. Disponibil: http://repository.utm.md/bitstream/handle/5014/900/Conf_UTM_2015_II_pg84-87.pdf?sequence=1&isAllowed=y

8. **LIS, A., GLADCHI, V.** Transformări fotochimice ale tioureei în apele naturale. În: *Rezumatele comunicărilor la Conferința științifică Republicană a tinerilor cercetători „Chimie ecologică și estimarea riscului chimic”, ed. XIII-XIV-a 4, Decembrie, 2014, Chișinău*. Chișinău: 2014, pp. 89-91. ISBN 978-9975-71-594-2.

9. **STRATIEV, E., LIS, A.** Studiul proceselor de transformare fotochimică a tioureei. În: *Rezumatele comunicărilor la Conferința științifică Republicană a tinerilor cercetători „Chimie ecologică și estimarea riscului chimic”, ed. XIII-XIV-a 4, Decembrie, 2014, Chișinău*. Chișinău: 2014, pp. 72-73. ISBN 978-9975-71-594-2.

10. **LIS, A.** Aplicarea actinometrelor chimice în evaluarea proceselor fotochimice. În: *Integrare prin cercetare și inovare, ”științe ale naturii și exacte”, 26-28 septembrie 2013, Chișinău*. Chisinau: USM, 2013, pp. 77-79.

11. **LIS, A., BUNDUCHI, E.** Evaluarea stabilității la acidulare a apelor Nistrului. În: *Materialele Conferinței științifice a masteranzilor și doctoranzilor “Cercetare și inovare – perspective de evoluție și integrare europeană”, USM, Chișinău, 2009, pp. 77-78.*

ADNOTARE

Date de identificare: Lis Angela, “Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice” teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2022

Structura tezei: introducere, șase capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 261 de titluri, 133 pagini de text de bază, 26 tabele, 52 figuri și 43 anexe. Rezultatele obținute sunt publicate în 28 de lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: cisteină (Cys), glutation (GSH), acid tioglicolic (ATG), tiouree (TU), tiol, fotoliză directă, indusă, sensibilizată; randament cuantic, actinometru chimic, capacitate de autopurificare.

Domeniul de studiu: 145.02 - chimie ecologică a apei

Scopul tezei: constă în cercetarea transformărilor fotochimice ale unor substanțe tiolice și rolul lor în formarea calității mediului acvatic.

Obiectivele de cercetare: sinteza rezultatelor cercetărilor privind locul și rolul substanțelor tiolice în mediul acvatic; determinarea intensității, fluxului de lumină și a energiei surselor de iradiere folosite în studiu; studierea legităților și stabilirea mecanismelor reacțiilor posibile de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în mediul acvatic; determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor fotochimice cu participarea tiolilor; stabilirea influenței tiolilor asupra procesului de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice; monitoringul compușilor tiolici în unele obiecte acvatice de pe teritoriul Republicii Moldova.

Noutatea și originalitatea științifică rezidă în elucidarea mecanismelor reacțiilor posibile de fotoliză a tiolilor: TU, Cys, GSH și ATG sub influența diferitelor surse de iradiere. A fost determinată intensitatea luminoasă, fluxul de lumină și energie ale surselor de iradiere. Au fost determinate randamentele cuantice ale reacțiilor fotochimice de transformare ale TU, Cys și GSH. S-a constatat că vitezele proceselor fotochimice ce decurg în sistemele acvatice sunt influențate de mai mulți factori: concentrațiile componentilor, a peroxidului de hidrogen, a ionilor metalelor cu valență variabilă (pe exemplul ionilor de Cu(II) și Fe(III)), calitatea și cantitatea radiațiilor, anotimp, temperatură, nebulozitate ș.a. Pentru prima dată au fost determinați parametrii cinetici ai proceselor de fotoliză directă, indusă și sensibilizată pentru TU, Cys, GSH și ATG la iradiere cu diverse surse de radiații UV. S-a demonstrat că tiolii investigați interacționează cu ionii de Cu(II) și Fe(III) și formează complecși care consumă cantități mai mari de agenți oxidativi în comparație cu substanțele tiolice inițiale. Au fost monitorizate concentrațiile tiolilor în unele râuri și lacuri din Republica Moldova. A fost stabilită influența tiolilor investigați asupra proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea problemei științifice importante constau în stabilirea legităților de transformări fotochimice, determinarea parametrilor cinetici ai fotolizei directe, induse și sensibilizate și evaluarea influenței unor substanțe tiolice în sistemele acvatice asupra intensității proceselor de autopurificare radicalică ale acestora. În plan practic aceste rezultate contribuie la rezolvarea unei din cele trei probleme principale ale chimiei ecologice, legate de influența substanțelor poluante asupra mediului ambiant și evaluarea vitezei de transformare fotochimică a substanțelor poluante în funcție de factorii de mediu prin utilizarea parametrilor cinetici pentru prognozarea comportării acestora în apele naturale.

Semnificația teoretică constă în fundamentarea cunoștințelor în domeniul chimiei ecologice cu privire la transformările fotochimice ale unor substanțe tiolice pentru formarea unei compoziții chimice adecvate unei valori de abitare și îmbunătățirea procesului de autopurificare chimică. Rezultatele au confirmat eficiența abordării cinetice în cercetarea proceselor fotochimice din sistemele acvatice. A fost completată baza de date privind transformările fotochimice ale tiolilor (Cys, GSH, TU, ATG).

Valoarea aplicativă se referă la utilizarea datelor experimentale pentru determinarea toxicității redox și proceselor de autopurificare ale apelor naturale, precum și a prevenirii poluării sistemelor acvatice cu substanțe tiolice.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele experimentale au fost folosite pentru determinarea capacității de autopurificare a apelor naturale, monitorizarea concentrației de tioli stabilite în unele obiecte acvatice naturale, evaluarea nivelului de poluare și prognozarea consecințelor pentru sistemele acvatice. Rezultatele obținute sunt folosite în procesul didactic al studenților prin formarea abilităților de tratare a sistemelor acvatice în cadrul cursului “Tehnologii de epurare a apelor reziduale”. La fel, rezultatele obținute sunt confirmate prin trei acte de implementare a activității științifice în practică, locurile implementării: Primăria satului Ustia, raionul Dubăsari (17.05.2019); Primăria satului Dănceni, raionul Ialoveni (25.05.2019); Grupul-client, satul Hagimus, raionul Căușeni (15.06.2021).

АННОТАЦИЯ

Идентификационные данные: Лис Анжела, "Закономерности фотохимических превращений тиоловых веществ в водных системах" диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Кишинев, 2022

Структура диссертации: введение, шесть глав, общие выводы и рекомендации, библиография из 261 наименований, 133 страниц основного текста, 26 таблиц, 52 рисунка, 43 приложений. Полученные результаты представлены в 28 публикациях.

Ключевые слова: цистеин (Cys), глутатион (GSH), тиогликолевая кислота (TGA), тиомочевина (TU), тиолы, прямой, индуцированный, сенсibilизированный фотолиз, квантовый выход, химический актинометр, самоочищение.

Цель работы: заключается в исследовании фотохимических превращений некоторых тиоловых веществ и их роли в формировании качества водной среды.

Задачи: анализ результатов исследований места и роли тиоловых веществ в водной среде; определение интенсивности, светового потока и энергии источников облучения, используемых при исследовании; изучение закономерностей и установление механизмов фотохимического превращения некоторых тиолов в водной среде; определение кинетических параметров фотохимических реакций с участием тиолов; установление влияния тиолов на процессы радикального самоочищения водных систем; мониторинг содержания тиоловых соединений в некоторых водных объектах на территории Республики Молдова.

Научная новизна и оригинальность заключается в выяснении кинетических закономерностей процессов фотолиза тиолов: Cys, GSH, TGA, TU, под действием различных источников облучения. Были определены интенсивность света, световой поток и энергия источников облучения. Были определены квантовые выходы реакций фотохимического превращения тиолов. Установлено, что на скорость фотохимических процессов в водных системах влияет несколько факторов: концентрации компонентов, пероксид водорода, ионы металлов с переменной валентностью (Cu(II) и Fe(III)), качество и количество радиации, время года, температура, облачность и др. Впервые определены кинетические параметры процессов прямого, индуцированного и сенсibilизированного фотолиза для Cys, GSH, TGA, TU. Было доказано, что исследованные тиолы взаимодействуют с ионами Cu(II) и Fe(III) и образуют комплексы, потребляющие большее количество окислителей по сравнению с исходными веществами. Был проведён мониторинг концентрации тиолов в некоторых реках и озерах Республики Молдова. Установлено влияние исследованных тиолов на процессы радикального самоочищения водных систем.

Полученные результаты, которые способствует решению важной научной проблемы заключаются в установлении закономерности фотохимических превращений, определении кинетических параметров прямого, индуцированного и сенсibilизированного фотолиза и оценке влияния тиоловых веществ в водных системах на интенсивность процессов их радикального самоочищения. В практическом плане эти результаты способствуют решению одной из трех основных проблем экологической химии, связанной с влиянием загрязнителей на окружающую среду и оценкой скорости фотохимического превращения загрязнителей в зависимости от факторов внешней среды путем использования кинетических параметров для прогнозирования их поведения в природных водах.

Теоретическая значимость заключается в дополнении фундаментальных знаний в области экологической химии о фотохимических превращениях некоторых тиолов с образованием пригодного для среды обитания химического состава и совершенствования процесса химического самоочищения. Полученные результаты подтвердили эффективность кинетического принципа при исследовании фотохимических процессов в водных системах. Была дополнена база данных по фотохимическим превращениям тиолов (Cys, GSH, TU, ATG).

Прикладное значение относится к использованию экспериментальных данных для определения окислительно-восстановительной токсичности и процессов самоочищения природных вод, а также предотвращения загрязнения водных систем тиоловыми веществами.

Внедрение научных результатов. Экспериментальные результаты использовались для определения способности природных вод к самоочищению, для контроля концентрации тиолов, установленных в некоторых природных водных объектах, для оценки уровня загрязнения и прогнозирования последствий для водных систем. Полученные результаты используются в учебном процессе студентов при обучении навыкам очистки водных систем по предмету "Технологии очистки сточных вод". Также полученные результаты подтверждаются тремя актами внедрения научной деятельности на практике, место реализации: примэрия села Устия, район Дубэсарь, 17.05.2019; примэрия села Дэнчень, район Яловень, 25.05.2019; Группа клиентов, село Хаджимус, Каушанский район, 15.06.2021.

ANNOTATION

Identification data: Lis Angela, **Legalities of some thiol substances photochemical transformation in aquatic systems, PhD thesis in chemical sciences, Chisinau, 2022**

Thesis structure: introduction, six chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 261 titles, 133 pages of basic text, 26 tables, 52 figures and 43 annexes. The results are published in 28 scientific papers.

Keywords: cysteine (Cys), glutathione (GSH), thioglycolic acid (ATG), thiourea (TU), thiol, direct photolysis, induced photolysis, sensitized photolysis, quantum yield, chemical actinometer, self-purification capacity.

Field of investigation: 145.02 - ecological chemistry of water.

The purpose of the paper: consists in the research of photochemical transformations of some thiol substances, and their role in the formation of the quality of the aquatic environment.

Research objectives: synthesis of research results on the place and role of thiol substances in the aquatic environment; determination of the intensity, light flux and energy of the irradiation sources used in the study; studying the legalities and establishing the mechanisms of photochemical transformation of some thiol substances in the aquatic environment; determination of the kinetic parameters of the photochemical reactions with the participation of thiols; establishing the influence of thiols on the process of radical self-purification of aquatic systems; monitoring the content of thiol compounds in some aquatic objects on the territory of the Republic of Moldova.

Scientific novelty and originality lie in elucidating the kinetic laws of the thiols photolysis processes: TU, Cys, GSH and TGA. Were determined the light intensity, light flux and energy of the irradiation sources used in the study. Were determined the quantum yields of the photochemical transformation reactions of TU, Cys and GSH. It was found that the rates of photochemical processes in aquatic systems are influenced by several factors: the concentrations of components, hydrogen peroxide, of metal ions with variable valence (on the Cu(II) and Fe(III) ions example), radiation quality and quantity, season, temperature, cloudiness, etc. For the first time, the kinetic parameters of the direct, induced and sensitized photolysis processes for TU, Cys, GSH and TGA were determined. Were monitored the thiol concentrations in some surface aquatic objects in the Republic of Moldova. Was established the influence of the investigated thiols on the processes of radical self-purification of the aquatic systems.

The results obtained that contribute to solving the important scientific problem consists in establishing of the photochemical transformations legalities, determining the kinetic parameters of direct, induced and sensitized photolysis and evaluating the influence of some thiol substances in the aquatic systems on the intensity of their radical self-purification processes. In practical terms, these results contribute to solving one of the three main problems of ecological chemistry, related to the influence of pollutants on the environment and evaluation of the photochemical transformation rate of pollutants according to environmental factors by using kinetic parameters to predict their behavior in natural waters.

Theoretical significance consists in substantiating the knowledge in the ecological chemistry field regarding the photochemical transformations of some thiol substances for the formation of a chemical composition suitable for a habitat value and the improvement of the chemical self-purification process. The results has confirmed the effectiveness of the kinetic principle in in researching photochemical processes in aquatic systems. A database on the photochemical transformations of thiols (Cys, GSH, TU, ATG) has been completed.

Applicable value refers to the use of experimental data for the determination of redox toxicity and self-purification processes of natural waters, as well as the prevention of pollution of aquatic systems with thiol substances.

Implementation of scientific results. The experimental results were used to determine the self-purification capacity of natural waters, monitoring of thiol concentration, assessment of the pollution and prediction of consequences for aquatic systems. The results obtained are used in the teaching process of students by training the skills of aquatic systems treatment in the course "Wastewater treatment technologies". Also, the obtained results are confirmed by three acts of implementation of the scientific activity in practice, place of implementation: Ustia village, Dubasari district, 17.05.2019; Danceni village, Ialoveni district, 25.05.2019; Customer group, Hagimus village, Causeni district, 15.06.2021.

LIS ANGELA

LEGITĂȚI DE TRANSFORMARE FOTOCHIMICĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE ÎN
SISTEMELE ACVATICE

145.02. CHIMIE ECOLOGICĂ A APEI

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 08.06.2022

Formatul hârtiei 60x84 ¹/₁₆

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Tiraj 50 ex.

Coli de tipar.: 2,2

Comanda nr. 99

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al. Mateevici, 60, Chișinău, MD, 2009
e-mail: cep 1 usm@mail.ru; usmcep@mail.ru