TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE ACIDULUI TIOGLICOLIC ÎN APE

Angela LIS, Viorica GLADCHI

Apa, fiind originea vieţii, dar şi un colector imens de substanţe poluante, prezintă un obiect de studiu extrem de important pentru specialiştii din mai multe domenii, inclusiv din domeniul chimiei ecologice. Prezenţa poluanţilor în bazinele acvatice, cum ar fi substanţele tiolice, micşorează sau înlătură H_2O_2, care joacă un rol important în reglarea stării redox a apelor naturale [1, p.12].

În lucrarea dată, s-au studiat transformările fotochimice ale acidului tioglicolic pe sisteme model. Acidul tioglicolic (ATG) a fost supus fotolizei directe, induse cu radicali $OH^{\cdot}$, generaţi de H_2O_2, în prezenţa şi în absenţa ionilor de Cu^{2+} şi Fe^{3+}, la iradiere cu diferite surse de lumină artificială. În calitate de sursă de lumină s-au folosit: Lampa UV ce emite lumină monocromatică cu $\lambda = 254$ şi $\lambda = 365$ nm şi lampa DRT-400, ce emite radiaţii în diapazonul 240-320 nm. Cinetica procesului de fotooxidare a ATG a fost studiată cu ajutorul metodei spectrofotometrice, prin absorbţia proprie (maximul de absorbţie al ATG – 234 nm).

Acidul tioglicolic a fost iradiat în soluţii apoase la lămpile menţionate şi s-a constatat că nu se supune fotolizei directe, ceea ce se explică prin faptul că lămpile folosite nu emit radiaţii ce se includ în spectrul de acţiune al ATG.

Acidul tioglicolic a fost supus fotolizei induse cu radicali OH în prezenţa şi în absenţa ionilor de Cu^{2+} şi Fe^{3+}, ca sursă de radicali OH s-a folosit H_2O_2, respectiv s-au modelat următoarele sisteme:

$ATG – H_2O_2 – h\nu$, $ATG – H_2O_2 - Cu^{2+} - h\nu$ şi $ATG – H_2O_2 - Fe^{3+} - h\nu$

Rezultatele experimentale au arătat că viteza de oxidare a ATG depinde de sursa de lumină folosită, depinde direct proporţional de concentraţia iniţială a H_2O_2 şi a ionilor de Cu^{2+} şi Fe^{3+} în sistem (Fig. 1-4).

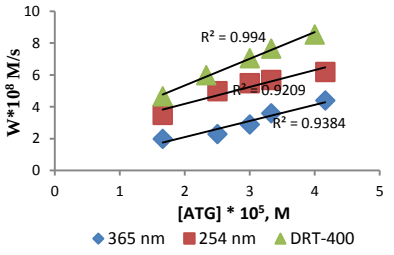


Fig.1. Variația vitezei de oxidare a ATG în funcție de concentrația lui inițială, $[H_2O_2]_0$ =1*10^{-3} M, $[Cu^{2+}]_0$ =1*10^{-5} M, pH = 6, T = 20°C

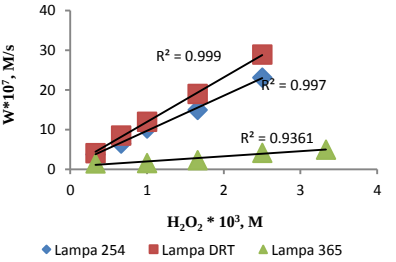


Fig.2. Variația vitezei de oxidare a ATG în funcție de concentrația $[H_2O_2]$, $[Cu^{2+}]_0$ = 1*10^{-5} M, $[ATG]_0$ =3,33*10^{-5} M, pH = 6, T = 20°C

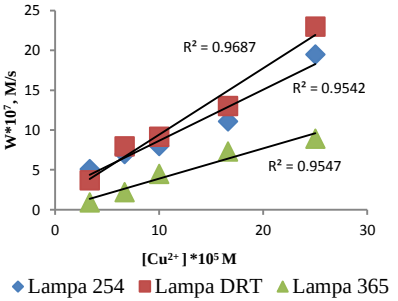


Fig. 3. Variația vitezei de oxidare a ATG în funcție de concentrația inițială a ionilor de Cu, $[H_2O_2]$ = 1*10^{-3} M, [ATG]= 3,33*10^{-5} M, pH = 6, T = 20°C

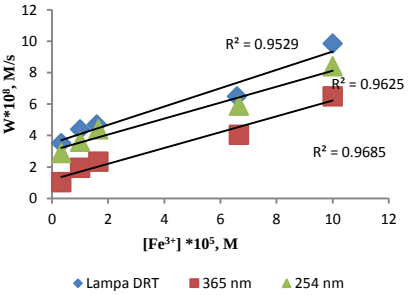


Fig.4. Variația vitezei de oxidare a ATG în funcție de concentrația inițială a ionilor de Fe, $[H_2O_2]$ = 1*10^{-3} M, [ATG]= 3,33*10^{-5} M, pH = 6, T = 20°C

Din rezultatele experimentale s-a constatat că cele mai mari viteze de oxidare ale ATG sunt la iradierea cu lampa DRT-400, care are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de acțiune al ATG. S-a demonstrat încă o dată că peroxidul de hidrogen este un bun generator de radicali OH, și vitezele de oxidare a ATG cresc semnificativ odată cu creșterea concentrației lui în sistem. La adăugarea în sistem a ionilor de fier și cupru, s-a constatat o creștere a vitezelor de oxidare, dar mai puțin evident ca în cazul variației peroxidului. Ionii de cupru s-au dovedit a fi mai eficienți la oxidarea ATG decât ionii de fier,

datorită faptului că servesc în calitate de catalizatori în procesul de generare a radicalilor OH din H_2O_2. [2, p.56].

Prin prelucrarea rezultatelor experimentale au fost calculaţi parametrii cinetici ai fotolizei induse cu radicali OH. Pentru sistemele cercetate s-au calculat constantele medii ale vitezei de reacţie şi au fost prezentate expresiile matematice ale vitezei de oxidare precum şi timpul de înjumătăţire a ATG (Tab.).

Tabel

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai ATG

Sursa de lumină	Ecuaţiile matematice ale vitezei	$\chi * 10^4$, s^{-1}	$\tau_{½}$, s
Lampa DRT-400	$V = \chi[ATG]^{0,7} * [H_2O_2]^{0,9}*[Cu^{2+}]^{0,5}$	2,6	2665
	$V = \chi [ATG]^{0,7}* [H_2O_2]^{0,4} * [Fe^{3+}]^{0,2}$	2,2	3150
Lampa 254 nm	$V = \chi [ATG]^{0,8} * [H_2O_2]^{0,9}*[Cu^{2+}]^{0,6}$	2,0	3465
	$V = \chi [ATG]^{0,9}* [H_2O_2]^{0,8}* [Fe^{3+}]^{0,3}$	1,5	4620
Lampa 365 nm	$V = \chi [ATG]^{0,7} * [H_2O_2]^{0,5}*[Cu^{2+}]^{1,2}$	0,6	11552
	$V = \chi [ATG]^{0,8}* [H_2O_2]^{0,4}* [Fe^{3+}]^{0,9}$	0,2	34657

În Tabel sunt prezentate ecuaţiile matematice ale vitezei de reacţie la sursele de lumină folosite în studiu. Constantele de viteză sunt de ordinul 10^{-4} s^{-1} şi cele mai mari valori s-au înregistrat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, iar cele mai mici pentru lampa monocromatică UV, cu ʎ =365 nm, deci în sistemele acvatice naturale, vitezele de oxidare a ATG vor fi foarte mici, deoarece sprectrul de emisie al soarelui conţine radiaţii cu ʎ > 290 nm. Timpul de înjumătăţire în prezenţa ionilor de cupru s-a dovedit a fi mai mic, pentru toate lămpile folosite în studiu, decât în prezenţa ionilor de fier. Deci s-a constatat că activitatea catalitică, în procesul de oxidare a ATG, a ionilor de cupru este mai pronunţată decât cea a ionilor de fier, fapt ce se explică prin diferenţa valorilor potenţialului de oxido-reducere [2, p.61]. Din rezultatele obţinute, s-a ajuns la concluzia că în condiţiile apelor naturale, adică concentraţii mici de peroxid de hidrogen, şi concentraţii reduse de metale de tranziţie, ca ionii de cupru şi fier, precum şi prezenţa radiaţiilor solare cu ʎ > 290 nm, oxidarea ATG va avea loc cu viteze reduse şi cu consum de peroxid [3, p.86], adică va avea o influenţă negativă asupra sistemelor acvatice naturale şi asupra activităţii hidrobionţilor.

Concluzii:

1. S-a constatat că acidul tioglicolic nu se supune fotolizei directe.

2. S-a constatat că acidul tioglicolic se supune fotolizei induse cu radicali OH și viteza reacției depinde direct proporțional de concentrația lui inițială în sistem, de concentrația ionilor de fier și mai evident de concentrația peroxidului de hidrogen și a ionilor de cupru.

3. S-au calculat parametrii cinetici ai fotolizei induse a ATG.

4. S-a constatat că acidul tioglicolic ar conduce la consumul peroxidului de hidrogen în apele naturale, deci are o influență negativă asupra acestora.

Referinţe:

1. SABOU, D.M. *Studiul cinetic al oxidării tiolilor şi mercaptoacizilor cu ioni ai unor metale tranziţionale*/Autoreferatul tezei de doctor. Cluj-Napoca: UBB, FCIC, 2011. 55 p.
2. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale.* Chișinău, 2002. 145 p.
3. LIS, A., GLADCHI, V. Transformări fotochimice ale tioureei și cisteinei în apele naturale. În: *Rezumatele comunicărilor la Conferința tehnico-ştiinţifică a colaboratorilor, doctoranzilor şi studenţilor,* 26-28 noiembrie 2015, p.84-87. Univ. Tehn. a Moldovei. Chişinău: Tehnica-UTM, 2016.