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

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific: _____ Gladchi Viorica, dr., conf. univ.

Consultant științific: _____ Duca Gheorghe, acad., dr. hab., prof. univ.

Autor: _____

CHIȘINĂU, 2022

©Lis Angela, 2022

CUPRINS

Adnotări (în română, rusă, engleză).....5
Lista tabelelor.....8
Lista figurilor.....9
Lista abrevierilor și simbolurilor.....12
Introducere.....13
1. Rolul tiolilor în sisteme acvatice și transformări ale acestora.....21
1.1. Surse și rolul substanțelor tiolice în sisteme acvatice. Componenți redox în apele naturale.....21
1.2. Procese de poluare şi autopurificare a apelor naturale.....29
1.3. Concluzii la Capitolul 1.....43
2. Materiale și metode de cercetare.....45
2.1. Caracteristica aparatelor, reactivilor, obiectelor de studiu, surselor de iradiere folosite și organizarea experimentului.....45
2.2. Tehnici utilizate în cercetare.....47
2.3. Concluzii la Capitolul 2.....54
3. Fotoliza directă a unor substanțe tiolice.....55
3.1. Determinarea intensității luminoase a surselor de lumină cu ajutorul actinometrului chimic ferioxalat de potasiu.....55
3.2. Fotoliza directă a tiolilor analizați 57
3.3. Concluzii la Capitolul 3.....69
4. Fotoliza indusă a unor substanțe tiolice.....71
4.1. Fotoliza indusă a tiolilor de origine autohtonă pe exemplul Cys și GSH..... 72
4.2. Fotoliza indusă a tiolilor de origine alohtonă pe exemplul TU și ATG.....79
4.3. Influența ionilor de Cu(II) și Fe(III) asupra procesului de fotoliză indusă al TU, Cys, GSH și ATG.....86
4.4. Concluzii la capitolul 4.....98
5. Fotoliza sensibilizată a unor substanțe tiolice.....99
5.1. Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată a unor tioli autohtoni.....100
5.2. Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată a unor tioli alohtoni.....105
5.3. Concluzii la capitolul 5.....117
6. Influența unor substanțe tiolice asupra procesului de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice.....118

6.1. Răspândirea substanțelor tiolice în obiecte acvatice naturale.....118
6.2. Influența tiolilor autohtoni, pe exemplul Cys și GSH, asupra proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice.....120
6.3. Influența tiolilor alohtoni, pe exemplul TU și ATG, asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice.....131
6.4. Concluzii la capitolul 6.....142
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI.....143
BIBLIOGRAFIE.....146
ANEXE……..175
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII.....221
CV-ul candidatului.....222

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 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 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 componenților, 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 bază 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 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, сенсибилизированный 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 сенсибилизированного 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 сенсибилизированного 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 загрязнителеи 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.

LISTA TABELELOR

		p.
Tabelul 2.1	Formulele de structură ale tiocompușilor analizați	46
Tabelul 2.2	Sursele de iradiere folosite în studiu și caracteristicile generale ale acestora	46
Tabelul 3.1.	Intensitatea radiațiilor și fluxul de energie a surselor de iradiere	56
Tabelul 3.2.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai TU în funcție de sursa de iradiere	60
Tabelul 3.3.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai cisteinei	64
Tabelul 3.4.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai GSH	67
Tabelul 4.1.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai Cys	74
Tabelul 4.2.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai GSH	78
Tabelul 4.3.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai TU	82
Tabelul 4.4.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai ATG	85
Tabelul 4.5.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai Cys în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)	89
Tabelul 4.6.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai GSH	92
Tabelul 4.7.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai TU în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)	95
Tabelul 4.8.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai ATG	97
Tabelul 5.1.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al Cys la diferite surse de iradiere	102
Tabelul 5.2.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al GSH la diferite surse de iradiere	104
Tabelul 5.3.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al TU la diferite surse de iradiere	107
Tabelul 5.4.	Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al ATG	115
Tabelul 6.1.	Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de Cys, în prezența ionilor de Cu(II)	125
Tabelul 6.2.	Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de Cys, în prezența ionilor de Fe(III)	126
Tabelul 6.3.	Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de GSH, în prezența ionilor de Cu(II)	131
Tabelul 6.4.	Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de GSH, în prezența ionilor de Fe(III)	131
Tabelul 6.5.	Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de TU, în prezența ionilor de Cu(II)	136
Tabelul 6.6.	Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de TU, în prezența ionilor de Fe(III)	137
Tabelul 6.7.	Dinamica concentrațiilor de radicali OH, generați în sistem, la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de Cu(II)	141
Tabelul 6.8.	Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de Fe(III)	142

LISTA FIGURILOR

		p.
Fig. 1.1.	Tiocompușii la diverse trepte de oxidare	32
Fig. 1.2.	Schema de interacțiune a GSH cu rezveratrolul (RVT) în prezența H_2O_2, în soluții apoase	33
Fig. 1.3.	Mecanismul de oxidare al TU în sistemele biologice	35
Fig. 1.4.	Mecanismul general de oxidare al TU	36
Fig. 1.5.	Produșii reacțiilor de oxidare a unor tioli (cum ar fi Cys) în sistemele biologice	36
Fig. 1.6.	Mecanismul de oxidare al Cys în soluții apoase în prezența H_2O_2, la un raport molar $[H_2O_2]/[Cys] >10$	37
Fig. 1.7.	Schema generală de oxidare a Cys în prezența SODC, la iradiere și la întuneric	38
Fig. 1.8.	Transformări fotochimice ale Cys în prezența SODC	38
Fig. 2.1	Spectrul de absorbție al produsului de interacțiune al Cys cu r. Ellman: $[Cys] = 3 \cdot 10^{-3}$ M, $l = 1$ cm	51
Fig. 2.2.	Spectrul de absorbție al produsului de interacțiune al GSH cu r. Ellman: $[GSH] = 3 \cdot 10^{-3}$ M, $l = 1$ cm	51
Fig. 3.1.	Spectrul de absorbție al tioureei: $[TU] = 1 \cdot 10^{-1}$ M, $l = 1$ cm	58
Fig. 3.2.	Curbele cinetice ale procesului de fotoliză directă a soluției de TU (Sursa de iradiere-lampa policromatică DRT-400)	58
Fig. 3.3.	Variația vitezelor de fotoliză directă ale TU în funcție de concentrația ei, la diferite surse de iradiere, pH=6,8, t=25 ºC	59
Fig. 3.4.	Spectrul de absorbție al Cys: $[Cys] = 1 \cdot 10^{-1}$ M, $l = 1$ cm	62
Fig. 3.5.	Variația vitezelor de fotoliză directă ale Cys în funcție de concentrația acesteia, la diferite surse de iradiere, *pH = 6,8, 25* ºC	63
Fig. 3.6.	Spectrul de absorbție al GSH: $[GSH] = 1 \cdot 10^{-1}$ M, $l = 1$ cm	65
Fig. 3.7.	Variația vitezelor de fotoliză directă ale GSH în funcție de concentrația lui inițială, la diferite surse de iradiere, *pH=6,8, t=25* ºC	66
Fig. 3.8.	Spectrul de absorbție al acidului tioglicolic: $[ATG] = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $l=1$ cm	69
Fig. 4.1.	Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația acesteia, la iradiere cu diferite surse, $[H_2O_2]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$ M, *pH = 6,8, t=25* ºC	73
Fig. 4.2.	Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse, $[Cys]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-5}$ M, *pH =6,8, t=25* ºC	74
Fig. 4.3.	Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația acestuia, la iradiere cu diferite surse, $[H_2O_2]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$ M, *pH = 6,8, t=25* ºC	76
Fig. 4.4.	Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH, în funcție de concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse, $[GSH]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-5}$ M, *pH =6,8, t=25* ºC	77
Fig. 4.5.	Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația acesteia, $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M, *pH = 6,8, t=25* ºC	79
Fig. 4.6.	Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația H_2O_2, $[TU]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ M, *pH = 6,8, t=25* ºC	80
Fig. 4.7.	Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, la iradiere cu diferite surse, $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M, *pH = 6,8, t=25* ºC	83
Fig. 4.8.	Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG, în funcție de	

concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse,
[ATG]$_0$ =3,33·10^{-4} M, pH =6,8, t=25 ºC 84
Fig. 5.1. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată ale Cys în funcție de concentrația SsH în sistem, la diferite surse de iradiere, *[Cys]$_0$=1,67·10^{-5} M, pH=6,8, t=25* ºC 101
Fig. 5.2. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată ale GSH în funcție de concentrația SsH în sistem, la diferite surse de iradiere,
[GSH]$_0$= 1,67·10^{-5} M, pH=6,8, t=25 ºC 103
Fig. 5.3. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată ale TU în funcție de concentrația SsH în sistem, la diferite surse de iradiere, *[TU]$_0$=2,0·10^{-3} M, pH=6,8, t=25* ºC 106
Fig. 5.4. Dependențele vitezelor de fotoliză sensibilizată ale ATG, în funcție de concentrația acestuia, *[SsH]$_0$=1 mg/L, pH=6,5, t=25* ºC 108
Fig. 5.5. Dependențele vitezelor de fotoliză sensibilizată ale ATG, în funcție de concentrația SsH, *[ATG]$_0$=1,66·10^{-3} M, pH=6,5, t=25* ºC 109
Fig. 5.6. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, *[SsH]$_0$=1 mg/L,*
[H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-3} M, pH = 6,5, t= 25 ºC 110
Fig. 5.7. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația SsH, *[ATG]$_0$=1,66·10^{-4} M,*
[H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-3} M, pH = 6,5, t= 25 ºC 110
Fig. 5.8. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *[ATG]$_0$=1,66·10^{-4} M,*
[SsH]$_0$=1 mg/L, pH = 6,5, t=25 ºC 110
Fig. 5.9. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, *[SsH]$_0$=1 mg/L, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-3} M,*
[Fe(III)]$_0$ =1·10^{-5} M, pH=6,5, t=25 ºC 111
Fig. 5.10. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică al eATG în funcție de concentrația SsH, *[ATG]$_0$ =1,66·10^{-4} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-3} M,*
[Fe(III)] =1·10^{-5} M, pH=6,5, t=25 ºC 111
Fig. 5.11. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *[ATG]$_0$ =1,66 ·10^{-4} M, [SsH]$_0$ =1 mg/L,*
[Fe(III)]$_0$ =1·10^{-5} M, pH = 6,5, t=25 ºC 111
Fig. 5.12. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația ionilor de Fe(III), *[ATG]$_0$ = 1,66·10^{-4} M,*
[SsH]$_0$ =1 mg/L, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-3} M, pH= 6,5, t=25 ºC 111
Fig. 5.13. Dependența vitezei de oxidare fotochimică a ATG în funcție de concentrația lui, *[SsH]$_0$=1 mg/L, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-3} M,*
[Cu(II)]$_0$=1·10^{-5} M, pH=6,5, t=25 ºC 113
Fig. 5.14. Dependența vitezei de oxidare fotochimică a ATG în funcție de concentrația SsH, *[ATG]$_0$=1,66·10^{-4} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-3} M,*
[Cu(II)]$_0$ =1·10^{-5} M, pH= 6,5, t=25 ºC 113
Fig. 5.15. Dependența vitezei de oxidare fotochimică a ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *[ATG]$_0$ =1,66·10^{-4} M, [SsH]$_0$=1 mg/L, [Cu(II)]$_0$=1·10^{-5} M, pH=6,5, t=25* ºC 113
Fig. 5.16. Dependența vitezei de oxidare fotochimică a ATG în funcție de concentrația ionilor de Cu(II), *[ATG]$_0$=1,66·10^{-4} M, [SsH]$_0$=1 mg/L, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-3} M, pH=6,5, t=25* ºC 113
Fig. 6.1. Concentrația grupărilor –SH libere, pe parcursul anului 2015, în unele obiecte acvatice din Republica Moldova 119

Fig. 6.2. Concentrația grupărilor –SH libere, pe parcursul anului 2016, în unele obiecte acvatice din Republica Moldova 119
Fig. 6.3. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația Cys, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, pH=6,8, t=20 ºC 122
Fig. 6.4. Variația capacității de inhibiție funcție de concentrația Cys, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC 123
Fig. 6.5. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația GSH, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0 = 1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, pH=6,8, t=20 ºC 127
Fig. 6.6. Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația GSH, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0 = 1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0= 1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0= 5\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0= 5\cdot10^{-6}$ M, pH = 6,8, t=20 ºC 129
Fig. 6.7. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația TU, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, pH=6,8, t=20 ºC 132
Fig. 6.8. Variația capacității de inhibiție funcție de concentrația TU, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC 134
Fig. 6.9. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația ATG, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0 = 1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, pH=6,8, t=20 ºC 138
Fig. 6.10. Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația ATG, la diferite surse de iradiere, $[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5\cdot10^{-5}$ M, $[Fe(III)]_0=5\cdot10^{-5}$ M, pH=6,8, t=20 ºC 140

LISTA ABREVIERILOR ȘI SIMBOLURILOR

1. AF – acizi fulvici
2. AH – acizi humici
3. ATG – acidul tioglicolic
4. Cys – cisteina
5. CySS - cistina
6. DH_2 – ligand care posedă proprietăți reducătoare
7. GSH – glutationul
8. HPA - hidrocarburi policiclice aromatice
9. L – ligand
10. P – poluant
11. S – substrat
12. SOD - substanţe organice dizolvate
13. SODC - substanțele organice dizolvate ce conţin grupe cromofore
14. SP – substanțe poluante
15. SsH – substanțe humice
16. TU – tiouree
17. Φ – randamentul cuantic

INTRODUCERE

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 hidrobionţilor. 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 sa 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 mai puțin afectează calitatea acestora. Iar cele de origine antropogenă, care pătrund în bazinele acvatice cu apele de șiroire, reziduale, meteorice etc., cele mai multe sunt nebiodagradabile și toxice pentru hidrobionți și conduc la dezechilibrul ecosistemelor acvatice. Totodată, compoziția chimică și calitatea apelor naturale este influențată de prezența componenților oxidativi, reducători, catalizatori, lumina solară etc.

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

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

metabolismul hidrobionților, de exemplu – cisteina (Cys) și 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 tioureea (TU), ce se utilizează la sinteza diferitelor substanțe, în industria fertilizanților și insecticidelor, vopselelor, coloranților și maselor plastice, precum și acidul tioglicolic (ATG) care pătrunde în mediul acvatic din industria prelucrării pielii, industria cosmetică, industria petrolieră, fabricarea coloranților etc. Reieșind din aplicația foarte vastă în industrie este evidentă prezența substanțelor tiolice în apele de suprafață. Cu toate că substanțele tiolice au o importanță enormă în metabolismul hidrobionților și captează speciile reactive, prezența lor în obiectele acvatice – peste anumite limite este nedorită, deoarece ele conduc la inhibarea proceselor de autopurificare chimică a sistemelor acvatice, prin consumul componenților oxidativi.

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

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

În ultimii ani, investigațiile privind procesele fotochimice din apele naturale au înregistrat o creştere extraordinară. Pe lângă însemnătatea biologică, aportul semnificativ în ciclurile biochimice ale carbonului, fosforului şi sulfului, procesele fotochimice mai au un aport deosebit și direct în procesele de degradare a poluanților în mediul acvatic, prin inițierea multor procese redox-catalitice, care sunt responsabile de compoziția chimică şi calitatea apelor naturale. De aceea devine important studiul transformărilor substanțelor tiolice pentru a prognoza comportamentul lor în sistemele acvatice. Cu toate că procesele de autopurificare chimică, care se realizează prin hidroliză, fotoliză și oxidare, ocupă locul doi din totalitatea proceselor de restabilire a proprietăților inițiale ale apelor, totuși anume acestea au un impact deosebit asupra stării redox a sistemelor acvatice și a transformărilor xenobioticilor. Înlăturarea impactului

substanțelor chimice asupra sistemelor acvatice a devenit foarte actuală și se încadrează în concepția chimiei ecologice de formare a unei compoziții chimice, adecvate unei valori biologice de abitare.

Cercetările din domeniu sunt axate pe completarea și aprofundarea studiilor despre procesele fotochimice necatalitice și catalitice în sistemele naturale, precum și rolului acestora în sistemele acvatice.

Tematica și conținutul prezentei lucrări se încădrează perfect în direcțiile prioritare declarate în Programele de Stat – prioritatea *Suportul ştiinţific în asigurarea securităţii ecologice a ţării*, 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 procedeelor 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 şi de mediu" (2020-prezent).

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

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 energie a 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 conținutului 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. A fost determinată intensitatea luminoasă, fluxul de lumină și energie ale: simulatorului Solar Oriel Model 9119X (în prezența a trei filtre); lămpi policromatice UV-VIS (DRT-400); lămpi UV, VL-215.LC, în prezența filtrului

ce emite radiații monocromatice cu λ=254 nm; lămpi UV, VL-215.LC, în prezența filtrului ce emite radiații monocromatice cu λ=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 componenților, ale peroxidului de hidrogen, ale 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 în cazul iradierii cu diverse surse de radiații. 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 esențiale. Au fost monitorizate concentrațiile de tioli în unele obiecte acvatice de suprafață, din Republica Moldova. A fost stabilită influența tiolilor investigați asupra proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice.

Rezultatele din prezenta lucrare complementează teza de doctor "*Transformările fotochimice ale unor substanțe tiolice și participarea acestora în procese de autopurificare chimică a apelor naturale*", susținută recent de D-ul Blonschi V., în care s-au elucidat legitățile de transformare fotochimică a tiolilor, pe exemplul cisteinei, la iradierea cu lampa DRT-400 și lampa UV în prezența filtrelor monocromatice cu λ=254 nm și λ=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, Simulatorul Solar Oriel Model 9119X în prezența a trei filtre diferite, care emit radiații similare celor emise de Soare în diferite condiții. 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), (Anexele 41-43).

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 (dintre care unul fără coautori); 17 rezumate la diferite manifestări științifice naționale și internaționale. Cercetările realizate și rezultatele obținute au fost raportate și discutate în fiecare an la ședințele anuale ale Departamentului Chimie Industrială și Ecologică, USM, FCTC, în perioada studiilor la doctorat (2013-2016). De asemenea, rezultatele obținute au fost prezentate la diferite manifestări științifice: 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); The V International Conference - symposium "Ecological Chemistry", (March 2-3, 2012, Chisinau); Conferința ştiinţifică națională cu participare internațională "Integrare prin cercetare şi inovare, (26-28 septembrie, 2013, Chişinău; 28-29 septembrie, 2016, Chişinău; 9-10

noiembrie, 2017, Chişinău; 10-11 noiembrie, Chişinău, 2020; 10-11 noiembrie, 2021, Chișinău); International 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); Conferința științifică Republicană a tinerilor cercetători „Chimie ecologică și estimarea riscului chimic", (ed. XIII-XIV-a 4 Decembrie, 2014, Chișinău); Conferința Tehnico-Ştiinţifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor şi Studenţilor (26-28 noiembrie 2015, UTM, Chişinău); Conferința Chimia Ecologică și Chimia Mediului, (ediția a IV, 2-3 martie, 2017, Chișinău); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных, Ломоносов-2021 (12-23 апреля, 2021, Москва).

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 adiacente ce contribuie la descrierea proceselor fotochimice în sistemele acvatice și propun soluții pentru protecția apelor. Pentru atingerea scopului propus a fost folosită o diversitate de metode printre care se enumeră următoarele grupe: analitice (de analiză calitativă şi cantitativă), fizico-chimice (aplicarea aparatului cineticii chimice la determinarea parametrilor cinetici, pentru prognozarea mecanismelor de transformare fotochimică), metode generale de cercetare (logică, analiză, sinteză) prin aplicarea principiilor de cercetare științifică și planificarea experimentului chmic.

Drept baza teoretico-ştiinţifică pentru teza dată au servit rezultatele cercetărilor științifice în domeniul chimiei ecologice, fotochimiei și chimiei fizice publicate în:

1. DUCA, GH., SKURLATOV, I., MIZITI, A. MACOVEANU, M., SURPĂȚEANU, M. Chimia ecologică. Chişinău: *CE USM*, 2003. 303 p. ISBN 9975-70-255-4
2. НИКАНОРОВ, А.М. Гидрохимия. Санкт-Петербург: *Гидрометеоиздат*., 2001. сс. 446 ISBN 6-286-01282-5
3. 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
4. МЕЛЬНИКОВ, М.Я., ИВАНОВ, В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Москва: *Издательство Московского университета,* 2004. 125 с. ISBN 5-211-04923-3.

Totodată, rezultatele prezentate în lucrarea dată sunt o completare a rezultatelor obținute în cadrul Tezei de doctor în științe chimice, cu titlul "*Transformările fotochimice ale unor substanţe tiolice şi participarea acestora în procese de autopurificare chimică a apelor naturale*", 2021. Complementar la rezultatele obținute de către autorul acestei lucrări, în studiul

actual au fost folosit Simulatorul Solar Oriel Model 9119X în prezența a trei filtre diferite, care emit radiații similare celor emise de Soare în diferite condiții. 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 și contribuie la explicarea proceselor ecochimice în apele naturale.

Sumarul capitolelor tezei

Lucrarea conține adnotarea scrisă în 3 limbi: română, rusă și engleză, lista tabelelor, lista figurilor, lista abrevierilor, introducere, șase capitole, concluzii și recomandări, bibliografie, anexe, declarația privind asumarea răspunderii și CV-ul autorului. Conținutul tezei constituie 133 pagini de text principal completat cu 26 tabele, 52 figuri și 43 anexe.

În *Introducere* sunt descrise actualitatea și importanța temei abordate, este formulat scopul și obiectivele tezei, este descrisă noutatea și originalitatea științifică, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, aprobarea rezultatelor, sinteza metodologiei de cercetare și sumarul capitolelor.

În *Capitolul 1* se descrie rolul tiolilor în sistemele acvatice și transformările redox-catalitice ale acestora. Tot în acest capitol sunt relatate studiile privind componenții redox în apele naturale și procesele de poluare şi autopurificare, cu participarea acestora. La fel sunt relatate investigațiile privind procesele fotochimice din mediul acvatic.

În C*apitolul 2* este expusă metodologia de cercetare pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse, după cum urmează: descrierea aparatelor și reactivilor, caracterizarea tiolilor și a surselor de iradiere folosite, metoda de sinteză a actinometrului chimic ferioxalat(III) de potasiu, de determinare a intensității luminoase a lămpilor, de determinare a ionilor de Fe(II), de determinare cantitativă a tiolilor vizați în studiu, de determinare a capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în mediul acvatic și de calcul a parametrilor cinetici.

Capitolul 3 se referă la determinarea intensității luminii surselor de iradiere, realizată cu ajutorul actinometrului chimic ferioxalat(III) de potasiu. La fel în acest capitol sunt prezentate rezultatele pentru fluxul de lumină și energie ale surselor. 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 prezentate mecanismele posibile de transformare ale acestora la iradiere cu sursele menționate.

În *Capitolul 4* este descris studiul fotolizei induse a TU, Cys, GSH și ATG, cu utilizarea acelorași surse de iradiere ca și la fotoliza directă. Tot în acest capitol au fost studiate și transformările fotocatalitice, catalizate de ionii de Cu(II) și Fe(III). Au fost determinați

parametrii cinetici ai fotolizei induse a tiolilor menționați: vitezele de fototransformare, constantele efective ale vitezelor de reacție, timpul de înjumătățire, ecuațiile matematice ale vitezelor de reacție precum și mecanismele posibile de fototransformare a tiolilor vizați.

În *Capitolul 5* este prezentată analiza fotolizei sensibilizate a tiolilor menționați în prezența substanțelor humice (SsH), în calitate de sensibilizatori. Totodată, în acest capitol este prezentată informația privind influența SsH asupra proceselor de fotoliză indusă a tiolilor menționați. Au fost determinați parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată a tiolilor menționați: vitezele de fototransformare, constantele efective ale vitezelor de reacție, timpul de înjumătățire, ecuațiile matematice ale vitezelor de reacție precum și mecanismele posibile de fototransformare a acestora.

În *Capitolul 6* a fost analizată dinamica concentrației tiolilor în unele ape naturale de suprafață de pe teritoriul Republicii Moldova, în funcție de diferiți parametri. Totodată, a fost stabilită influența tiolilor asupra capacității de autopurificare a sistemelor acvatice, prin evaluarea parametrilor capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH.

În compartimentul *Concluzii generale și recomandări* sunt expuse principalele concluzii în baza rezultatelor obținute în teză și posibilitatea implementării lor în practică.

Rezultatele au fost obținute în cadrul proiectelor instituționale 15.817.02.35A "*Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos" și 20.8009.5007.27 "Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice şi de mediu".*

1. ROLUL TIOLILOR ÎN SISTEME ACVATICE ȘI TRANSFORMĂRI ALE ACESTORA

Apele naturale, au o compoziție foarte variată în funcție de loc, anotimp şi mulţi alţi factori. Factorii care influențează compoziția chimică a apei în natură sunt de două categorii: direcţi şi indirecţi. Factorii direcţi, influențează direct formarea compoziției apei, îmbogățind-o cu compuși solubili. Aceştia sunt: rocile de munte şi minereurile, solurile, organismele vii, activitatea omului şi precipitaţiile atmosferice. Factorii indirecţi determină condiţiile în care are loc interacţiunea rocilor de munte, a mineralelor şi a solurilor cu apă, însoţite de procesele biologice şi fizico-chimice în sistemul acvatic. Dintre ei fac parte: clima, relieful, regimul acvatic și condițiile hidrogeologice și hidrodinamice [1-6].

Compoziția sistemelor acvatice naturale este dinamică, datorită schimbului permanent de substanțe și energie cu ecosistemele învecinate [7]. În natură, nu există apă pură, deoarece în circulația sa naturală, apa contactează cu un număr mare de minerale, substanțe organice, gaze și multe microorganisme. Sistemele acvatice, în special apele naturale de suprafață, au capacitatea de a acumula și colecta mulți poluanți de origine naturală și antropogenă, prin apele reziduale și de șiroire, ceea ce poate afecta existența și bunăstarea hidrobionților [1,8-11]. Apa naturală, este un mediu neomogen, din cauza prezenții unui număr mare de particule în suspensie și a microbulelor de gaz. Ca urmare, compoziția chimică a apelor naturale, subînțelege totalitatea gazelor dizolvate, a sărurilor minerale și a substanțelor organice.

1.1. Surse și rolul substanțelor tiolice în sisteme acvatice. Componenți redox în apele naturale

În compoziția apelor naturale intră un număr mare de substanțe organice dizolvate. Acestea reprezintă produși naturali organici, sau substanțe care pătrund în bazinele acvatice împreună cu apele de șiroire, apele reziduale, industriale sau menajere. Din primul grup de substanțe organice fac parte produsele metabolismului și ale descompunerii biochimice a hidrobionților (substanțe autohtone), iar cel de-al doilea - diverse substanțe provenite din activitățile antropogene (substanțe alohtone) [2,3,12-17].

Compușii sulfului sunt substanțe organice ce conțin în molecula lor sulful și sunt larg prezente în natură și în particular în organismele vii, plante, animale și organismul uman [18]. Un grup important de compuși ai sulfului sunt tiolii, care după proveniența lor, se divizează în două subgrupuri. Primul subgrup include substanțele tiolice care participă la metabolismul hidrobionţilor, de exemplu – cisteina (Cys) și glutationul (GSH), iar din al doilea subgrup fac

parte substanțe de origine antropogenă, așa ca – tioureea (TU) și acidul tioglicolic (ATG) [19,20]. Substanțele tiolice au un rol important în metabolismul, atât structural cât și dinamic [2,3,21,22]. Din punct de vedere structural, grupările tiolice –SH, sunt constituenți ai proteinelor, enzimelor, ai unor vitamine și hormoni. Importanța grupărilor tiolice în mecanismele biologice, este datorată caracterului puternic nucleofil al acestora. Substanțele ce conțin grupări tiolice dețin proprietăți de acid slab, care disociază la un pH înalt. Substanțele tiolice, care conțin în moleculele lor și grupări aminice, precum sunt cisteina, glutationul și tioureea, se ciclizează în dependență de pH. Tiolii formează, cu metalele grele, mercaptide stabile și greu solubile. Acești compuși sunt oxidați cu oxigenul molecular numai în prezența catalizatorilor și la un pH alcalin [2,3,23-28]. Densitatea electronică dintre sulf și hidrogen este foarte mare, de aceea oxidarea substanțelor tiolice se realizează cu o energie de activare joasă – 11 kcal/mol. La scindarea legăturilor –SH se degajă cantități importante de energie, fapt ce relevă capacitatea înaltă de reacție a acestor grupări.

Principalele surse de substanțe tiolice antropogene, în apele naturale sunt: apele de șiroire, în special cele de pe terenurile agricole (tioureea este folosită în componența unor pesticide), apele menajere (acidul tioglicolic este folosit pe larg în produsele cosmetice), apele industriale de la uzinele de producere a pesticidelor, vopselelor, coloranților și maselor plastice etc. [10,18,29]. Tiolii de origine naturală, cum ar fi Cys, GSH sunt abundenți în organisme și respectiv sunt implicați în numeroase procese biochimice, cum ar fi legarea metalelor, stabilizarea structurii proteinelor prin legături disulfurice și acționează ca nucleofili redox-activi în enzime [30-33]. Datorită reactivității și proprietăților de captare a speciilor reactive de oxigen, tiolii pot fi extrem de eficienți ca antioxidanți pentru stabilizarea produselor farmaceutice [34], dar totodată periculoși pentru sistemele acvatice în care ajung și din cauza consumului de oxidanți, dereglează astfel starea redox a sistemelor acvatice [2].

Tiolii naturali, endogeni, cum ar fi GSH, Cys și homocisteina (HSH) - îndeplinesc o varietate de funcții antioxidante: reacționează cu radicalii hidroxil, reduc hidroperoxizii, legăturile disulfurice, previn oxidarea proteinelor [35]. Conținutul fiziologic al tiolilor naturali din fluidele biologice este destul de mare, iar în unele cazuri este considerat ca un biomarker al anumitor situații clinice și boli [35]. Totodată GSH și Cys sunt precursori importanți ai sulfurii de carbonil în apele naturale [36].

Cisteina este un aminoacid neesențial care conține sulf, ceea ce îi conferă o importanță majoră în metabolismul unui număr mare de substanțe biochimic esențiale, inclusiv coenzima A, heparină, biotină și glutation [37]. Din punct de vedere al biodisponibilității nutrienților, Cys nu este doar o sursă biodisponibilă de azot organic (împreună cu alți aminoacizi liberi), ci de

asemenea, o sursă rară de sulf organic redus în apele naturale [30]. Studii recente au arătat că Cys este un precursor natural cunoscut al sulfurii de carbonil în apele naturale. Când este eliberată în mediul extracelular, Cys joacă roluri cheie în ciclul azotului, sulfului ș.a. în mediu [2,30,24,38]. A fost demonstrat că Cys este toxică pentru sistemele acvatice, inhibând activitatea spirulinei și totodată, conduce la dereglarea stării redox a apelor naturale [2].

Studii detaliate au demonstrat că scăderea conținutului de tioli în organismele vii este asociată cu apariția diferitelor boli. Un rol special în acest fapt este atribuit glutationului, care se conține în cantități mari în celule (până la 10 mmol/L) sub două forme: redusă (GSH) și oxidată (GSSG) [35,39]. Glutationul este un tripeptid compus din glutamat, cisteină și glicina și se prezintă ca cel mai răspândit tiol non-proteic în celulele de mamifere. Funcțiile principale ale GSH sunt de a proteja celulele împotriva electrofililor endogeni și exogeni prin menținerea activității redox intracelulare și metabolismul xenobioticilor [35,39,40]. În ultimii ani multă atenție s-a acordat aplicării GSH în dermatologie şi cosmetologie ca agent de înălbire și întinerire datorită impactului său asupra nivelului de melanină, în special în demachiante și creme faciale [35,39,41-43].

Un alt compus al sulfului este tioureea, o substanță de origine antropogenă ce se utilizează la sinteza diferitelor substanțe, în industria fertilizanților și insecticidelor, în producția de preparate farmaceutice, vopselelor, coloranților, maselor plastice etc. [3,44]. Datorită faptului că TU are o aplicație foarte largă și producția anuală este destul de mare (peste 10000 tone/an), conținutul ei în mediul acvatic este estimat a fi semnificativ. Studiile anterioare au demonstrat că TU, este o substanță stabilă din punct de vedere hidrolitic și puțin biodegradabilă, respectiv transformarea TU în obiectele acvatice va decurge, în special, prin procese chimice și fotochimice [44]. TU este un compus periculos pentru mediul acvatic, influențând activitatea hidrobionților, iar produșii de oxidare ai acesteia (cum ar fi ureea), sunt netoxici și chiar benefici pentru habitatele naturale [45].

ATG ca și TU are o aplicație foarte largă în industrie, fiind utilizat ca material principal pentru sinteza stabilizatorilor de clorură de polivinil, ca inhibitor de coroziune în industria petrolieră, în produsele cosmetice (în special produse de îngrijire a părului), în tratamentul lânii, în fabricarea coloranților, în prelucrarea pielii, astfel cu ușurință ajunge în apele naturale de suprafață [46]. Spre deosebire de mulți alți tioli, ATG este toxic pentru organismele vii [47].

Prezența și dinamica concentrațiilor tiolilor de origine naturală, Cys și GSH, a fost demonstrată în diverse lucrări științifice [10,35-43]. A fost demonstrat că în țesuturile biologice, concentrațiile tiolilor variază în limitele 10^{-4}-10^{-2} M [2,48-52]. Iar prezența tiolilor de origine antropogenă, așa ca TU și ATG se explică prin aplicația lor foarte largă în industrie [44-47]. A

fost studiată distribuția tiolilor autohtoni, după concentrația GSH, în apele Golfului Mexic (SUA) și s-a demonstrat prezența acestora în straturile de suprafață, în concentrații 10^{-9}-10^{-10} M. Totodată, a fost stabilit că GSH este cel mai abundent tiol în algele planctonice. Producția de GSH este influențată de disponibilitatea luminii, nivelurile de nutrienți și concentrațiile de substanțe toxice (urme de metale și contaminanți organici etc.) [36,48].

În rezultatul unor studii s-a demonstrat prezența a cinci tioli de origine naturală (printre care Cys și GSH) și unul de origine antropogenă (ATG) în unele ape de suprafață din Nordul Suediei. S-a determinat că concentrațiile tiolilor depistați au variat în limitele 10^{-7}-10^{-9} M [49]. A fost determinată abundența GSH și AMP (acid mercaptopropionic) în apele Lacurilor Connecticut (SUA) la diferite adâncimi. A fost stabilit că concentrațiile tiolilor variază în timp și funcție de adâncime, cele mai mari concentrații fiind depistate în straturile superioare (GSH) și în cele inferioare (AMP). Cele mai mari concentrații de GSH au fost înregistrate în luna iulie, care se datorează activității sporite a hidrobionților (în special fitoplanctonul) și au variat în limitele 10^{-8}-10^{-9} M. Abundența AMP în apele lacurilor Connecticut s-a dovedit a fi mai mare decât a GSH și a fost determinată în toate straturile de apă, precum și în sedimente. Cele mai mari concentrații de AMP au fost stabilite în straturile apropiate de sediment și la adâncimea de 4-5 m. Respectiv, în straturile de suprafață concentrațiile AMP au fost de ordinul 10^{-8}-10^{-9} M și au fost de 1,5-2,0 ori mai mari decât cele ale GSH, iar în straturile inferioare au variat în limitele 10^{-7}-10^{-8} M și au fost cu unu-două ordine mai mari. Abundența AMP în cele mai dese cazuri este asociată cu producerea de către unele alge și bacterii autotrofe [50].

În rezultatul studiilor referitoare la distribuția tiolilor autohtoni în apele Oceanului Pacific a fost stabilit că cei mai abundenți tioli de origine autohtonă în apele naturale sunt GSH și Cys. Concentrațiile acestora variază în timp, în funcție de adâncime, temperatură și alți componenți ai apelor naturale. Abundența acestor tioli este asociată cu activitatea microorganismelor acvatice (în special fitoplanctonul) și variază în intervalul 1,0-6,0·10^{-9} M. Cele mai mari concentrații ale tiolilor au fost determinate în straturile de suprafață, iar odată cu creșterea adâncimii concentrațiile acestora scad [51]. În alte cercetări s-a determinat că concentrațiile tiolilor în apele Oceanului Atlantic de Nord sunt mai mici decât în apele Oceanului Pacific. În apele Oceanului Pacific s-a determinat că concentrațiile GSH au variat până la 1,0·10^{-9} M, iar ale Cys în intervalul 1,0·10^{-11}-6,1·10^{-10} M, care la fel au variat funcție de locul prelevării probelor, adâncime, anotimp etc. [52].

Au fost monitorizate conținutul și variațiile sezoniere ale substanțelor tiolice în unele obiecte acvatice (în straturile de suprafață) de pe teritoriul Republicii Moldova (fluviul Nistru, r. Răut, lacurile Ghidighici și Dănceni) [2]. A fost stabilit că concentrațiile tiolilor variază în

intervale largi (10^{-6}-10^{-5} M), funcție de anotimp precum și de obiectul acvatic supus monitorizării. Cele mai mari concentrații au fost înregistrate în perioada de vara, atunci când activitatea hidrobionților este maximală și cele mai mici concentrații toamna, când scade intensitatea activității acestora. Dintre obiectele acvatice monitorizate, cele mai mari concentrații au fost înregistrate în râul Răut, iar cele mai mici în fluviul Nistru [2,3].

Componenți redox în apele naturale

Sistemele acvatice reprezintă un sistem de oxido-reducere catalitic şi fotochimic de tip deschis [3-6,53]. În mare parte acest fapt se datorează componenților redox, dintre care cei mai importanți sunt: oxigenul, peroxidul de hidrogen, radiația solară, ionii și complecșii metalelor de tranziție precum și reducătorii de natură autohtonă și alohtonă [1-6,53].

Oxigenul dizolvat este cel mai răspândit component oxidativ în apele naturale și este în concentrații între 0 și 14 mg/L, care sunt determinate de două procese principale: fotosinteza și consumul biotic și abiotic [54-59]. Oxigenul a fost acea substanță chimică care a determinat schimbarea stării redox a apelor naturale de la reducătoare, la oxidantă, odată cu apariția pe Terra a organismelor autotrofe care produc și elimină oxigenul molecular în mediu acvatic [60]. Pe lângă funcția sa vitală, oxigenul mai este și un oxidant puternic, dar în condiții normale, O_2 este inert, datorită structurii sale triplet [54-59,61]. De aceea pentru antrenarea lui în procesele de oxidare acesta trebuie activat, cu ajutorul luminii solare sau substanțelor cu proprietăți reducătoare [56-59,62,63].

Unii dintre componenții deosebiți ai compoziției chimice a apelor naturale sunt ionii metalelor de tranziție [64-77]. În prezența oxigenului dizolvat, ionii metalelor se află în stare oxidată. Aceștia participă la activarea oxigenului și peroxidului de hidrogen, care apoi interacționează cu diverse substraturi și contribuie la transformarea acestora [64-78]. În rezultatul activării oxigenului molecular, în apele naturale, se formează următoarele specii active ale acestuia: $^1O_2$, $O_2^{\bullet-}$, $^{\bullet}OH$, H_2O_2 [56-59,62,63,78]. În baza măsurărilor efectuate au fost determinate intervalele concentrațiilor acestor specii în apele naturale: $[^1O_2] = 10^{-14}$-10^{-12} M; $[HO_2^{\bullet}] = 10^{-9}$ - 10^{-8} M; $[^{\bullet}OH] = 10^{-17}$-$10^{-15}$ M; $[H_2O_2] = 10^{-6}$-10^{-5} M [53,56,79-84]. Cel mai stabil produs intermediar al reducerii oxigenului este H_2O_2 [8-10,85]. Cea mai importantă sursă de H_2O_2 în apele naturale o reprezintă formarea lui în interiorul bazinului acvatic în procesele fotochimice [86-88].

Studiile referitoare la influența radiațiilor asupra procesului fotochimic de formare a H_2O_2 în apele naturale [89-92] au dovedit faptul că radiațiile din intervalul lungimilor de undă 280-315 nm (UV-B), deși ajung în cantitatea cea mai mică la suprafața Terrei, au o contribuție mare (48

%) la formarea H_2O_2. Ponderea radiațiilor 315-400 nm (UV-A) este de 24 % și restul (28 %), le revine radiațiilor din intervalul 400-700 nm (VIZ).

Reacțiile care implică substanțele organice dizolvate ce conțin grupe cromofore (SODC) și radiațiile solare reprezintă cea mai eficientă cale de formarea a H_2O_2. În aceste reacții SODC absorb un foton de lumină și trec într-o stare excitată ($SODC^*$). Trecerea acestei particule, $SODC^*$, la starea inițială, are loc prin transferul unui electron oxigenului dizolvat din apă, care formează radicalul superoxid ($O_2^{\bullet-}$), conform următorului mecanism [93]:

$$SODC + h\nu \rightarrow {}^1SODC^* \rightarrow {}^3SODC^* \quad (1.1)$$

$${}^3SODC^* + {}^3O_2 \rightarrow SODC^{\bullet+} + O_2^{\bullet-} \quad (1.2)$$

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (1.3)$$

$$HO_2^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (1.4)$$

$$HO_2^- + O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^- \quad (1.5)$$

O cantitate de peroxid de hidrogen ajunge în apele naturale cu precipitații atmosferice [10,90-92,94]. O altă sursă de H_2O_2 în apele naturale sunt procesele biologice. Se cunoaște că în procesul de fotosinteză unele alge elimină H_2O_2. O parte din peroxidul de hidrogen se descompune în celulă, sub influența fermenților (catalaze și peroxidaze), iar cealaltă parte ajunge în mediul acvatic [10,93]. De asemenea unele alge au fermenți ca diaminazele, care catalizează oxidarea compușilor organici ai azotului, până la amoniac, concomitent reducând oxigenul până la H_2O_2. O anumită cantitate de H_2O_2 se poate forma în procesele redox-catalitice cu participarea substanțelor organice de natură reducătoare (DH_2) și a metalelor de tranziție [95,96]:

$$R\text{-}CHNH_2COOH + H_2O + O_2 \rightarrow R\text{-}COCOO^- + NH_4^+ + H_2O_2 \quad (1.6)$$

$$O_2 + DH_2 \xrightarrow{Me^{2+}/Me^+} D + H_2O_2 \quad (1.7)$$

Din procesele abiotice de descompunere a H_2O_2 fac parte procesele de descompunere catalitică. Peroxidul de hidrogen din mediul acvatic natural se supune proceselor de descompunere, în condiții de valori neutre ale pH-ului, numai în prezența ionilor de cupru și complecșilor de tip chelatic ai fierului, care sunt catalizatori, ai procesului de destrucție a H_2O_2 [8,9,56,61,85,95-97]. În cazul absenței altor substanțe active, la interacțiunea Cu^+ cu H_2O_2, de la bun început se formează CuO^+, care poate fi considerat drept ionul Cu^+ hidrolizat. Mecanismul interacțiunii ionului de cupru cu peroxidul de hidrogen finalizează cu formarea radicalilor OH. În cazul ionilor de fier, în funcție de pH, se formează radicalul OH sau ionul feril (FeO^{2+}) [97,98]:

$$\begin{array}{lll} Fe^{2+} + H_2O_2 \leftrightarrow & (FeH_2O_2^{2+}) & \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\cdot} \qquad k = 76\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \\ & \Updownarrow pk = 5.4 & \\ (FeH_2O_2^{2+}) & \rightarrow FeO^{2+} + & H_2O \end{array} \quad (1.8)$$

Deoarece concentrația staționară a H_2O_2 din apele naturale este mai mică aproximativ cu două ordine, decât concentrația oxigenului dizolvat, reducătorii, ce influențează conținutul de H_2O_2 din apă, trebuie să fie oxidați de către oxigen cu o viteză mai mică cu minim două ordine, decât de către H_2O_2, pentru a nu perturba starea redox a apelor [97-99].

Astfel, în cazul în care viteza de pătrundere și formare, în apele naturale, a peroxidului de hidrogen este mai mare decât viteza de pătrundere a substanțelor reducătoare, apa se află în stare oxidantă, deoarece concentrația staționară a peroxidului de hidrogen este mai mare decât cea a reducătorilor. Dar, dacă concentrația staționară a reducătorilor este mai mare decât cea a peroxidului de hidrogen, atunci se formează starea reducătoare a mediului acvatic, ceea ce duce la diminuarea proprietăților de a se autopurifica. Această stare este temporară, fiindcă în prezența oxigenului dizolvat, în apele naturale vor decurge procese de oxidare a tuturor echivalenților de natură reducătoare, dar cu o viteză mai lentă decât în cazul peroxidului de hidrogen [8-10,85].

Procesele redox, cu participarea oxigenului, formează un sistem în care echilibrul se stabilește foarte lent, deci vitezele de oxidare a substanțelor reducătoare cu oxigenul molecular sunt mai mici decât cu peroxidul de hidrogen, care se caracterizează printr-un sistem în care echilibrul se stabilește rapid. Însă sistemul lent are unele avantaje și anume concentrația oxigenului în mediu acvatic este mult mai mare decât a peroxidului de hidrogen și atunci când apele sunt foarte poluate cu substanțe organice, care sunt eventuali reducători ai peroxidului de hidrogen, el se consumă integral, și atunci rolul de oxidant principal îi revine oxigenului. Plus la aceasta, în procesul de oxidare cu participarea oxigenului, se obțin cantități suplimentare de H_2O_2, deoarece el reprezintă un produs intermediar în procesul de reducere a oxigenului molecular până la apă [8,9,85,97,98,100]:

$$O_2 + 2H^+ \xrightarrow{+2e} H_2O_2 \xrightarrow{+2H^+ + 2e} 2H_2O \qquad (1.9)$$

Reieșind din caracteristicile termodinamice, cele mai reactive particule din ciclul biochimic al oxigenului sunt radicalii OH, concentrația cărora în apele de suprafață s-a dovedit a fi de ordinul 10^{-17}–10^{-15} M [79,80-83,95-98,101-105]. Cele mai importante surse de radicali OH din apele de suprafață se formează la fotoliza unui șir de compuși: SOD, nitrați, nitriți, peroxidul de hidrogen, alți peroxizi, monohidroxocomplexul fierului(III) etc. [101-106]:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\,^{\bullet}OH \qquad (1.10)$$

$$SOD + h\nu \rightarrow SOD^* \xrightarrow{+H_2O} SOD - H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \qquad (1.11)$$

$$NO_3^- + h\nu + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}OH + NO_2 \qquad (1.12)$$

$$NO_2^- + h\nu + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}OH + NO \qquad (1.13)$$

$$SOD + h\nu \rightarrow {}^1SOD^* \rightarrow {}^3SOD^* \qquad (1.14)$$

$^3SOD^* + H_2O \rightarrow [SOD + H]^\bullet + {}^\bullet OH$ (1.15)

$Fe^{III}\text{-}L + hv \rightarrow Fe^{2+} + L^{+\bullet}$ (1.16)

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^\bullet OH + OH^-$ $\quad k = 76\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (1.17)

$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + {}^\bullet OH$ (1.18)

$ROOH + hv \rightarrow RO^\bullet + {}^\bullet OH$ (1.19)

Studiile cu aplicarea radiațiilor solare și a luminii monocromatice au demonstrat că viteza de formare și cantitatea de radicali OH depinde direct de lungimea de undă a luminii incidente și practic nu depinde de locul amplasării bazinului acvatic [107]. Conform investigațiilor literare este cunoscut că aportul ionilor nitrit (35 %) la generarea radicalilor OH în apele naturale este comparabilă cu aportul nitraților (15 %), chiar dacă concentrația lor este cu mult mai mică [101]. A fost stabilit că aproximativ 20 % din totalul de radicali OH formați se datorează procesului Foto-Fenton (ec. (1.15,1.16)). Aceste reacții se desfășoară în ape puternic colorate, cu un conținut ridicat de compuși ai fierului și în apele acide [106-111].

O importanță deosebită pentru apele naturale, este redată de prezența în ele a metalelor de tranziție. Cele mai răspândite metale de tranziție în componența apelor naturale sunt fierul, a cărui concentrație în apele de suprafață este de $\approx 10^{-5}$ M, cuprul ($\approx 10^{-7}$ M), cobaltul, manganul, nichelul, cromul ($\approx 10^{-7}$-10^{-6} M) [9,67,68,72,74]. În dependență de valoarea pH-ului și de prezența liganzilor, ionii de fier în apele naturale se află sub diverse forme. S-a determinat că în componența apelor naturale predomină ionul de fier trivalent (Fe(III)), care formează complecși cu liganzii. Este cunoscut faptul că fotoliza hidroxocomplecșilor fierului(III) este însoțită de formarea în apă a radicalilor OH, însă odată cu creșterea pH-ului eficacitatea acestui proces se reduce [84-94]. Ionul de Fe(II) există în intervalul pH-ului 6-10, predominant în formă de $FeHPO_4$. Astfel, echilibrul $Fe^{2+} \leftrightarrows Fe^{3+}$ este larg răspândit în natură și are o importanță mare în procesele de oxido-reducere [67-77]. În afară de ionii de fier, un interes deosebit reprezintă ionii de cupru, care posedă proprietăți catalitice importante în transformările redox din mediile acvatice. În dependență de valoarea pH-ului, ionii de cupru se afla în starea Cu^{2+} (pH=6,5) și respectiv Cu^{+} (pH=6,5-7,5). Reactivitatea cuprului în transformările redox depinde de prezența în ape a substanțelor ce posedă proprietăți de inițiatori de formare a complecșilor cu Cu^{2+}. Spre deosebire de ionii de Fe(III), ionii de Cu(II) participă în reacțiile de formare a radicalilor liberi ${}^\bullet OH$ și $O_2^{\bullet -}$ [67,112].

În procesele redox ce decurg în apele naturale, pe lângă oxidanți și catalizatori, participă și diferite substanțe de natură reducătoare. Aceste substanțe pot fi de natură autohtonă (produse ale metabolismului și descompunerii hidrobionţilor, cum ar fi: acizi organici, enzime,

aminoacizi, tioli etc.) și de natură alohtonă (pesticide, metale grele, produse petroliere, metale grele etc.), care ajung în apele naturale cu apele reziduale, apele de șiroire, din precipitațiile atmosferice etc. Produsele intermediare și metaboliții acestor substanțe pot fi mai toxici decât substanțele inițiale [1,11,113-117].

1.2. Procese de poluare și autopurificare ale apelor naturale

Protecția apei are ca scop principal păstrarea și îmbunătățirea caracteristicilor fizico-chimice și biologice ale apelor naturale. Procesele de poluare și autopurificare sunt capabile să modifice sau să mențină aceste caracteristici fizico-chimice și biologice. Între procesele de poluare și autopurificare există o legătură reciprocă de cauză și efect. Dacă efectul poluării depășește capacitatea de autopurificare, atunci calitatea apei se înrăutățește. De aceea, pentru a evita perturbarea echilibrului poluare-autopurificare, o atenție deosebită trebuie să se acorde epurării apelor uzate înainte de deversarea acestora în apele naturale [23-25,118-121].

Prin poluarea apelor se subînțelege modificarea caracteristicilor fizice, chimice, bacteriologice și biologice ale acestora, produsă direct sau indirect de activitățile umane, sau pe căi naturale, care fac ca apele să devină improprii pentru folosirea normală. Poluarea apelor de suprafață în ultima perioadă are o incidență foarte frecventă și cauzează mari riscuri asupra bunăstării hidrobionților și sănătății populației [8,9,85,122]. Poluarea apelor are loc sub acțiunea a doi factori:

- factori naturali: procese de dizolvare și spălare de către apele freatice a rezervoarelor naturale de substanțe minerale și organice din scoarța terestră [8,9,61,85];

- factori antropogeni: întreprinderile industriale, orașele, complexele de creștere ale animalelor, stațiile de îmbogățire ale minereurilor, chimizarea terenurilor agricole, etc. [120-125].

Poluate se consideră apele, în care conținutul unor componenți depășește concentrația limită admisibilă impusă de normele sanitare și acele ape în care se determină substanțe străine apelor naturale (*xenobiotice*): produse petroliere, fenoli, pesticide, substanțe tensioactive etc. [8,9,61,85]. Poluarea poate fi directă și repetată. Poluarea directă are loc ca rezultat al acțiunii nemijlocite a factorilor antropici asupra unui obiectiv acvatic, adică deversarea apelor reziduale, scurgerea apelor poluate subterane, a precipitațiilor atmosferice poluate etc. [120-125]. Poluarea repetată este o urmare a celei directe [126,127].

Autopurificarea mediului acvatic reprezintă totalitatea proceselor fizice, biologice și chimice care au loc în interiorul bazinelor. Acestea contribuie la micșorarea cantității de substanțe poluante din apă până la nivelul care nu prezintă pericol pentru funcționarea

ecosistemelor [8,9,61,85]. Fiecare proces depinde de natura poluanților, viteza și volumul lor, condițiile hidrodinamice ale mediului acvatic (viteza cursului afluenților, debitul apelor, condițiile de amestecare, regimul hidrologic), compoziția chimică și starea biologică a apelor, depunerile de fund, temperatura apei, regimul de oxigen, etc. [8,9,61,85]. Din punct de vedere al proceselor ce intervin se poate de afirmat că deosebit de importante pentru autopurificarea mediului acvatic sunt:

- procesele fizice cu transport de masă: diluarea, transportul SP, evaporarea, adsorbția (pe particule în suspensie și depuneri de fund), agregarea biologică;

- transformările biologice și biochimice;

- transformarea chimică prin hidroliză, fotoliză și oxidare [8-11,61,85,113,114,128].

Implicarea organismelor vii prezente în bazinul acvatic, în special a celor autotrofe (bacterii, alge), în transformarea substanțelor, conduc la micșorarea concentrației poluanților prin intermediul proceselor metabolice și co-metabolice [8,9,61,85]. Totodată, s-a dovedit faptul că transformările fizice și chimice din apele naturale depind în mod direct și indirect de procesele biologice [129]. În ansamblu, substanțele organice poluante pot participa într-un număr restrâns de transformări chimice:

- **hidroliza** - apa participă în reacție nu numai ca solvent, dar și ca reagent;

- **fotoliza directă, sensibilizată** și **indusă** - transformări ce se realizează sub acțiunea luminii solare;

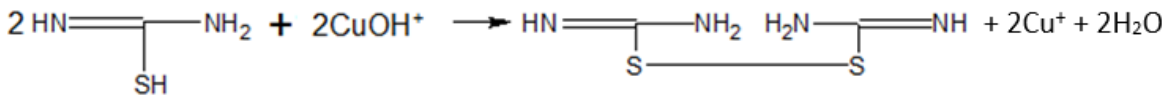
- **oxidarea** - în calitate de oxidanți participă ionii metalelor de tranziție sau radicalii liberi, ca de exemplu $^{\bullet}OH$. Oxidarea poate fi realizată *catalitic*, cu participarea O_2, H_2O_2 și a ionilor metalelor de tranziție sau *radicalic*, cu participarea radicalilor liberi $^{\bullet}OH$ [8,9, 23-25,61,85,118,119].

Procese redox cu participarea tiolilor

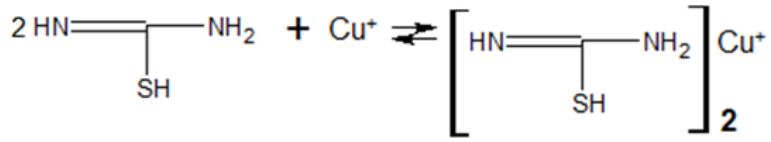
Cu toate că transformările chimice ce au loc în sistemele acvatice sunt multiple și diverse, numărul reacțiilor "tipice" care se desfășoară în cadrul proceselor elementare de transformare ale substanțelor sunt destul de limitate. Printre acestea pot fi numite reacțiile cu transfer de electron, atom de hidrogen, ruperea homolitică sau heterolitică a legăturii, reacțiile de substituție moleculare și bimoleculare. Astfel, orice proces chimic decurge după un mecanism care poate fi reprezentat ca o totalitate de transformări chimice elementare. Pornind de la aceasta, pentru orice substanță chimică, cu proprietăți fizico-chimice cunoscute, pot fi presupuse reacțiile elementare posibile în urma cercetării interacțiunii acesteia cu un reagent sau altul, luând în considerare și impactul diferiților factori ai mediului [10,27,28].

Pentru studiul detaliat al proceselor chimice de transformare a substanțelor chimice, este necesar de stabilit mecanismele acestora. Dacă este cunoscut mecanismul de transformare a

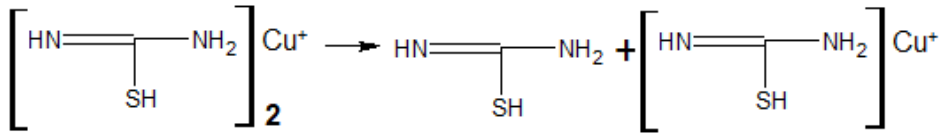
substanțelor, pot fi evaluate valorile parametrilor mediului care influențează procesul de transformare chimică [10,27,28]. Pentru stabilirea legităților reacțiilor de oxidare catalitică a substanțelor tiolice, a fost examinat procesul de oxidare necatalitică a acestora în prezența oxigenului molecular și a fost stabilit că acest proces decurge extrem de lent. Pentru a cerceta procesele ce decurg la interacțiunea tiolilor cu ioni de Cu(II) și Fe(III), au fost studiate sistemele tiol-cupru(II) și tiol-fier(III) [8]. Mecanismul de interacțiune a TU cu ioni de Cu(II) poate fi prezentat în felul următor [10,27,28]:



(1.20)



(1.21)



(1.22)

S-a demonstrat că ionii de Fe(III), în urma interacțiunii cu substanțele tiolice cercetate, trec din forma oxidată în cea redusă (Fe(III)→Fe(II)) [10,27,28]. Pentru sisteme "tiol-cupru,, și "tiol-fier,, sunt caracteristice legități similare:

- la interacțiunea ionilor metalici în forma oxidată (Cu(II), Fe(II)) cu tiolii (tioureea și cisteina) are loc trecerea acestora în stare redusă (Cu(II)→Cu(I) , Fe(III)→Fe(II));
- în urma interacțiunii substanței tiolice cu ionii de Cu^{2+} și Fe^{3+} se obține un compus complex cu formula generală $(Tiol)_2Me$;
- din componența compusului instabil $(Tiol)_2Me$ se elimină o moleculă de tiol și rămâne un compus stabil (Tiol)Me;
- procesul de interacțiune a substanțelor tiolice cu ionii de cupru decurge de 3,0-3,5 ori mai rapid decât cu ionii de fier.

În formă generală, mecanismul procesului de interacțiune a substanțelor tiolice (R-SH) cu ionii metalelor de tranziție $Me^{(n+1)+}$ poate fi prezentat în felul următor:

- reducerea formei oxidate a metalului:

$$2R\text{-}SH + 2Me^{(n+1)+} \rightarrow 2Me^{n+} + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2H^{+} \quad (1.23)$$

- formarea compusului complex instabil:

$$Me^{n+} + 2R\text{-}SH \leftrightarrow (R\text{-}SH)_2Me^{n+} \quad (1.24)$$

- eliminarea din compusul instabil a unei molecule de substanță tiolică și formarea compusului mai stabil:

$(R\text{-}SH)_2Me^{n+} \rightarrow R\text{-}SH + (R\text{-}SH)Me^{n+}$ (1.25)

În general, căile de degradare a substanțelor tiolice în sistemele acvatice pot fi diverse, și anume, ele pot fi oxidate până la disulfuri, derivați ai acizilor sulfenici, sulfinici sau sulfonici [2,3,10,18]. Schema generală la diverse trepte de oxidare a tiolilor este redată în Figura 1.1 [18].

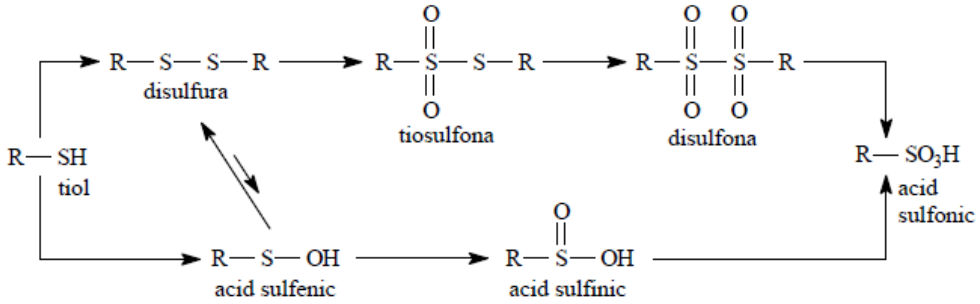


Fig. 1.1. Tiocompușii la diverse trepte de oxidare [18]

Au fost realizate multe cercetări referitoare la transformările GSH și Cys în sistemele biologice. În cadrul cercetărilor realizate au fost studiate reacțiile unor substanțe tiolice care au funcția de antioxidanți în organismele vii și decurg sub acțiunea enzimelor [130-133]:

$2GSH + ROOH \rightarrow GSSG + ROH + H_2O$ (1.26)

$2GSH + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R \rightarrow GSSG + 2RSH$ (1.27)

$2GSH + H_2O_2 \rightarrow GSSG + 2H_2O$ (1.28)

$GSSG + NADPH + H^+ \text{— } Glutathion\ reductază \text{ — } NADP^* + 2GSH$ (1.29)

Au fost studiate transformările redox ale GSH în prezența H_2O_2, în soluții apoase, la temperatura de 37 °C. Concentrațiile GSH au variat în limitele $(1{,}0\text{-}10{,}0)\cdot10^{-3}$ M, iar ale H_2O_2 $(0{,}4\text{-}8{,}8)\cdot10^{-3}$ M. În rezultatul studiului a fost stabilit că oxidarea GSH în prezența H_2O_2 decurge după un mecanism radicalic și foarte complex (forma simplificată a acestuia este descrisă în ec. (1.30-1.35)) [134]:

$GSH + H_2O_2 \rightarrow [GSH\text{-}H_2O_2];$ $k = 0.12\ M^{-1}s^{-1}$ (1.30)

$[GSH\text{-}H_2O_2] + GSH \rightarrow GSSG + 2H_2O;$ $k = 4\cdot10^{-3}\ M^{-1}s^{-1}$ (1.31)

$[GSH\text{-}H_2O_2] + GSH \rightarrow GS^{\bullet} + GS^{\bullet} + 2H_2O;$ $k = 7\cdot10^{-4}\ M^{-1}s^{-1}$ (1.32)

$GS^{\bullet} + A \rightarrow B^{\bullet};$ $k = 6\cdot10^{5}\ M^{-1}s^{-1}$ (1.33)

$B^{\bullet} + B^{\bullet} \rightarrow produse;$ $k = 2\cdot10^{8}\ M^{-1}s^{-1}$ (1.34)

$GS^{\bullet} + GS^{\bullet} \rightarrow GSSG;$ $k = 1\cdot10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$ (1.35)

unde A – este un colorant, care a fost folosit în calitate de acceptor de radicali.

A fost stabilit că în soluții apoase modelul cinetic al transformărilor redox ale GSH în prezența H_2O_2 include cel puțin 15 reacții. S-a stabilit că principalul produs al acestui proces este GSSG (glutationul oxidat, cca 95 %). Oxidarea GSH este însoțită de generarea radicalilor, care

chiar și în concentrații foarte mici, conduc la inițierea lanțului radicalic [22,35,134-136]. Mecanismul de interacțiune al GSH cu rezveratrolul (RVT) în soluție apoasă, la temperatura de 37 °C în prezența H_2O_2 este prezentat în Figura 1.2 [33,65].

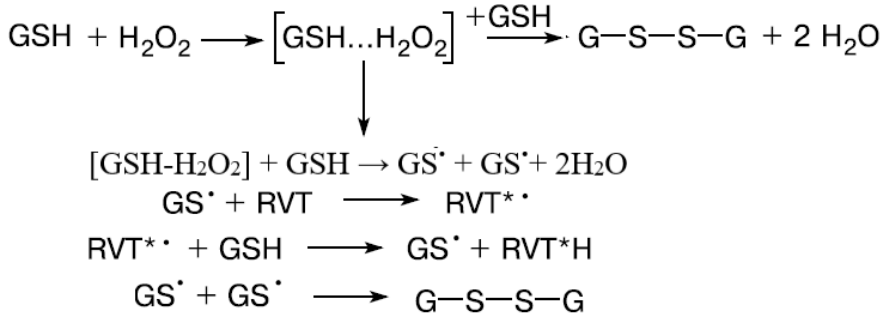


Fig. 1.2. Schema de interacțiune a GSH cu rezveratrolul (RVT) în prezența H_2O_2, în soluții apoase [136]

S-a confirmat faptul că în concentrații fiziologice (0,1-1,0·10^{-3} M) tiolii, pe exemplul GSH, formează soluții acide (pH 3-4). În aceste condiții moleculele de GSH se asociază în dimeri și greu se supun oxidării cu oxigenul molecular. Iar în prezența H_2O_2 se oxidează destul de rapid cu generarea radicalilor *tiil*. Radicalii generați, chiar dacă sunt în concentrații foarte mici, interacționează cu RVT, respectiv conduc la inițierea lanțului radicalic. Mecanismul este radicalic și foarte complex și include cel puțin 19 reacții. În condițiile fiziologice (pH 7,2-7,4) nu s-a înregistrat formarea radicalilor *tiil* la interacțiunea GSH cu H_2O_2, respectiv nu a fost constatat consum de RVT. Aceste proprietăți oferă posibilitatea de a utiliza tiolii în produsele cosmetice, farmaceutice și vinificație.

Este cunoscut faptul că sistemul Fenton este pe larg folosit la tratarea apelor reziduale, iar în apele naturale, acest proces practic nu decurge, deoarece ionii de Fe(II) la condițiile apelor naturale se oxidează până la Fe(III). În sistemul Fenton, ionii de Fe(II) la interacțiune cu H_2O_2, generează activ radicali OH, care conduc la degradarea poluanților, conform ec. (1.36):

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + {}^{\bullet}OH + OH^{-}; \qquad k = 63\ M^{-1}s^{-1} \qquad (1.36)$$

Ionii de Fe(III) nu pot cataliza procesul de generare a radicalilor OH, iar reducerea Fe(III) la Fe(II) în prezența H_2O_2 decurge foarte lent (ec. (1.37)) și viteza descrește din cauza precipitării ionilor de Fe(III) în hidroxocompuși la un pH mai mare ca 3:

$$Fe(III) + H_2O_2 \rightarrow Fe(II) + HO_2^{\bullet} + H^{+}; \qquad k = 0.002\ M^{-1}s^{-1} \qquad (1.37)$$

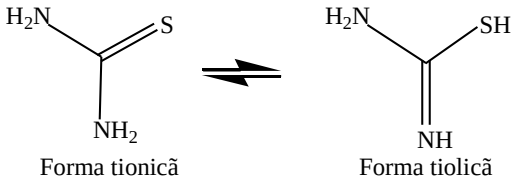
Studiile ce țin de transformările ATG denotă că acest substrat efectiv complexează ionii de Fe(III). Ca rezultat se formează un compus complex instabil, tioglicolatul de fier(III), care în prezența oxigenului imediat se descompune în ioni de Fe(II) și ditioglicolat (ec. (1.39,1.40)) [64]. Au fost studiate posibilitățile ATG de a reduce ionii de Fe(III) la Fe(II), în soluții apoase la diferite valori ale pH-lui (3,0-7,5). S-a stabilit că ATG accelerează efectiv reducerea Fe(III) la

Fe(II), astfel promovând decurgerea reacției Fenton, la un pH aproape neutru (pH-6). La fel, s-a demonstrat că ATG folosește speciile de fier și după tratament, la degradările ulterioare. Cu alte cuvinte a fost demonstrat că ATG are capacitatea de a regenera ionii de fier în sistem, astfel micșorându-se considerabil necesarul de Fe(II) la tratarea apelor reziduale. Rezultatele obținute în aceste studii au demonstrat că ATG, folosit în sistemul Fenton, nu doar mărește diapazonul de pH în care acest sistem este activ, dar și contribuie la creșterea eficienței procesului într-un interval larg de pH (între 3-7). Pentru confirmarea rezultatelor a fost testat sistemul ATG/H_2O_2/Fe(II) pe probe de apă din robinet, din lac, de la stație de epurare a apelor reziduale, fără să se ajusteze pH-ul și s-a confirmat o eficiență avansată a procesului de tratare chiar până la 100 %. În comparație sistemul H_2O_2/Fe(II) în aceste condiții a fost ineficient. Totodată s-a demonstrat că principalii produși de degradare ai ATG sunt acidul performic și ditioglicolatul, care nu sunt toxici pentru ecosistemele acvatice. A fost remarcat faptul că pentru utilizarea sistemului dat sunt necesare cantități micromolare de ATG și ioni de Fe(II) pentru degradarea eficientă și inofensivă a poluanților [64].

$$Fe(III)+HORSH \leftrightarrow [Fe(III)(ORS)]^+ + 2H^+ \quad (1.38)$$

$$2[Fe(III)(ORS)]^+ + 2H^+ \rightarrow 2Fe(II) + HORS\text{-}SROH \quad (1.39)$$

În ceea ce privește particularitățile prezenței tioureei în apele naturale, se poate de menționat următoarele. Este cunoscut că TU poate exista în două forme tautomerice (ec. (1.40)), dar în soluțiile apoase, respectiv și în obiectele acvatice, predomină forma tionică [10,70]. În studii anterioare a fost demonstrat că la iradierea soluției de TU cu raze cu lungimi de undă mai mari de 300 nm, aceasta trece în forma tiolică, ca urmare a transferului fotoindus de protoni de la unul dintre atomii de azot la atomul de sulf. De aceea, pornind de la faptul că în apele naturale ajung radiații solare cu lungimi de undă mai mari de 300 nm, se poate afirma că acest proces va decurge și în straturile de suprafață ale apelor naturale [137-140].



Forma tionicã Forma tiolicã (1.40)

A fost studiată cinetica procesului de oxidare a tioureei de către peroxidul de hidrogen în prezența ionilor de Cu(II) și de Fe(III) [10,26,28]. S-a constatat că activitatea catalitică a ionilor de Cu(II) este mai pronunțată decât a ionilor de Fe(III). Acest fapt se explica prin valorile potențialelor redox Fe^{3+}/Fe^{2+}, Cu^{2+}/Cu^{+}. În cazul prezenței complecșilor tioureei cu ionii metalelor, valoarea potențialului redox al perechilor respective scade, fenomenul fiind mai pronunțat în cazul prezenței ionilor de cupru [10,28].

Procesul de oxidare catalitică a tioureei de către oxigen cu ionii de Cu(II) poartă un caracter ion-molecular de tip activat. Pornind de la situația obiectivă, când în componența apelor naturale conținutul ionilor de cupru este foarte mic și constituie cantități incluse în intervalul concentrațiilor 10^{-8}-10^{-7} M, se consideră că aportul oxidării tioureei cu implicarea oxigenului și a doi ioni de cupru este foarte mic și deci mult mai ușor se realizează procesul de oxidare a tioureei cu peroxidul de hidrogen, proces ce implică doar un singur ion de cupru [10,28].

TU poate fi oxidată atât pe cale chimică cât și biochimică. În microzomii hepatici, monooxigenaza catalizează S-oxigenarea tioureei la acidul formamidinsulfenic și formamidinsulfinic (Figura 1.3) [45,141]. Studiile *in vitro* și *in vivo* au demonstrat că oxidarea tioureei are loc și în ficatul șobolanilor, iar în prezența glutationului, acidul formamidinsulfenic este redus rapid la tiouree cu formarea concomitentă a glutationului oxidat. Deci, s-a ajuns la concluzia că în funcție de condițiile de reacție și tipurile de oxidanți, TU se supune oxidării cu formarea diferitelor produse cum ar fi: ureea, sulfuri, oxizi de sulf și azot etc. care spre deosebire de tiol sunt netoxice și chiar utile pentru habitatele naturale [45,141,142].

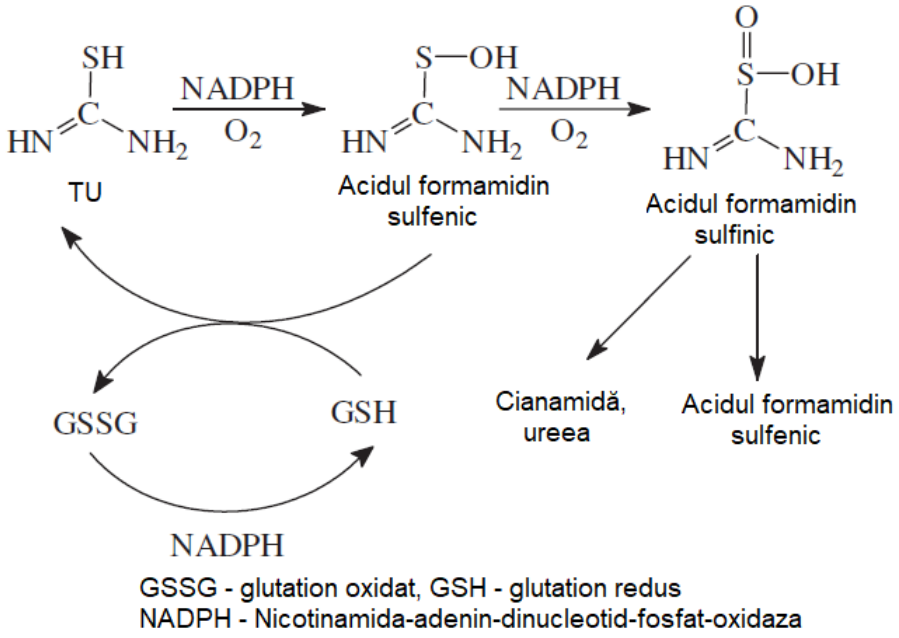


Fig. 1.3. Mecanismul de oxidare al TU în sistemele biologice [45,141,142]

În rezultatul altor studii s-a stabilit că TU este susceptibilă la oxidarea cu numeroși oxidanți, iar produsele de oxidare așa ca ureea, disulfura de tiouree ș. a. sunt benefice pentru ecosistemele naturale și se formează, conform mecanismului prezentat în Figura 1.4 [45]:

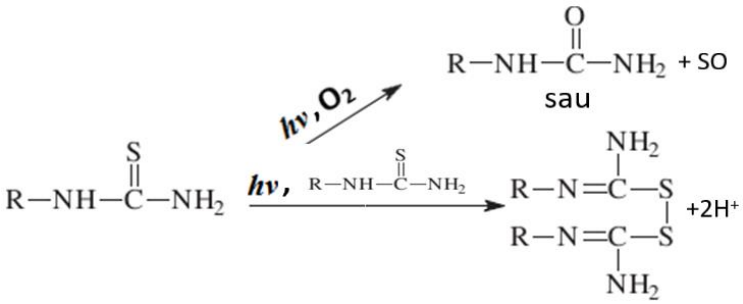


Fig. 1.4. Mecanismul general de oxidare al TU [45]

Pe exemplul Cys au fost studiate detaliat procesele de oxidare a tiolilor în sistemele biologice și s-a determinat că în rezultatul acestor reacții se formează numeroși produși (Figura 1.5). Acești produși joacă un rol cheie în ciclul redox și/sau reglarea enzimelor și factorilor de transcripție, implicați în procesele biologice de semnalizare celulară [135,143].

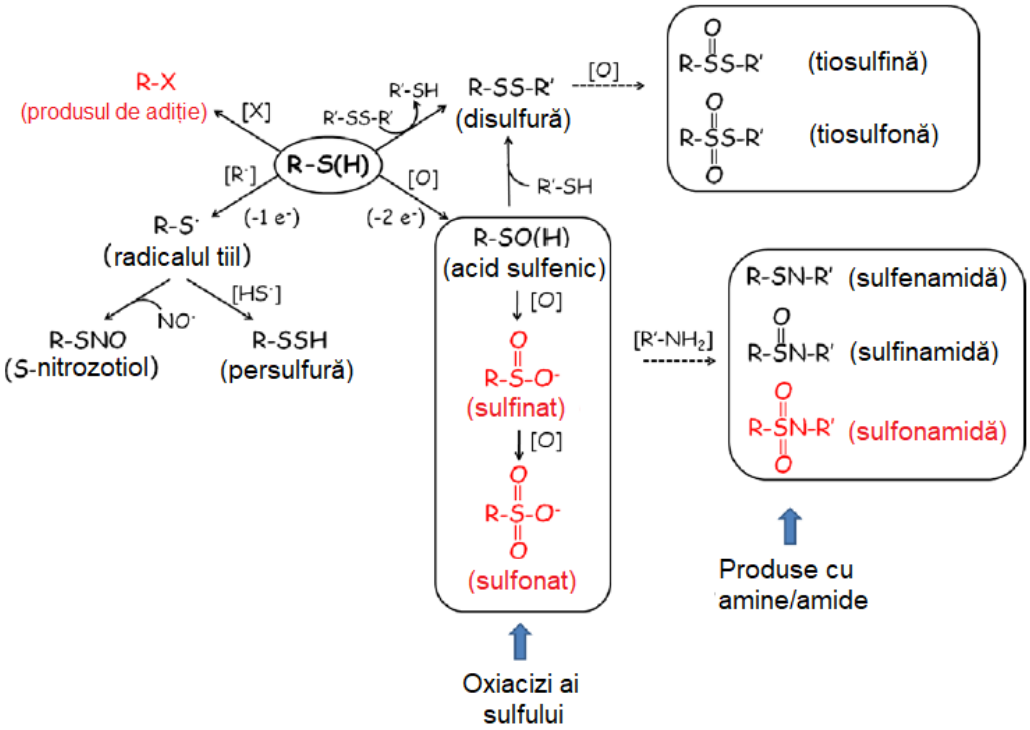


Fig. 1.5. Produșii reacțiilor de oxidare a unor tioli (cum ar fi Cys) în sistemele biologice [135]

A fost studiată detaliat cinetica transformărilor redox ale Cys în soluții apoase în prezența H_2O_2, la diferite valori ale pH-lui (4-13). S-a stabilit că la un raport molar $[H_2O_2]/[Cys]$ de la 0,01 până la 2,30 oxidarea Cys decurge după un mecanism nucleofilic, din două reacții, în care ca intermediar este acidul cistein sulfenic (CSOH), conform ec. (1.41-1.43). Cu ajutorul rezultatelor experimentale obținute, a fost demonstrat că principalul produs de oxidare al Cys în prezența H_2O_2, este cistina (CSSC) și s-a stabilit că la un raport molar $[H_2O_2]/[Cys]>10$, scade concentrația CSSC ca produs de reacție, deoarece apare competiția dintre alte căi de

transformare a acidului sulfenic. S-a demonstrat că produsele de reacție la interacțiunea Cys cu H_2O_2, sunt mult mai variate, cum ar fi: acidul sulfinic, sulfonic, tiosulfinatul și cistina (Figura 1.6) [34].

$$Cys \overset{k_a}{\Leftrightarrow} CS^- + H^+ \quad (1.41)$$

$$CS^- + H_2O_2 \overset{k_1}{\rightarrow} CSOH + OH^- \qquad k_1 = 15.2\ M^{-1}s^{-1} \quad (1.42)$$

$$CSOH + CS^- \overset{k_2}{\rightarrow} CSSC + OH^- \qquad k_2 = 720.0\ M^{-1}s^{-1} \quad (1.43)$$

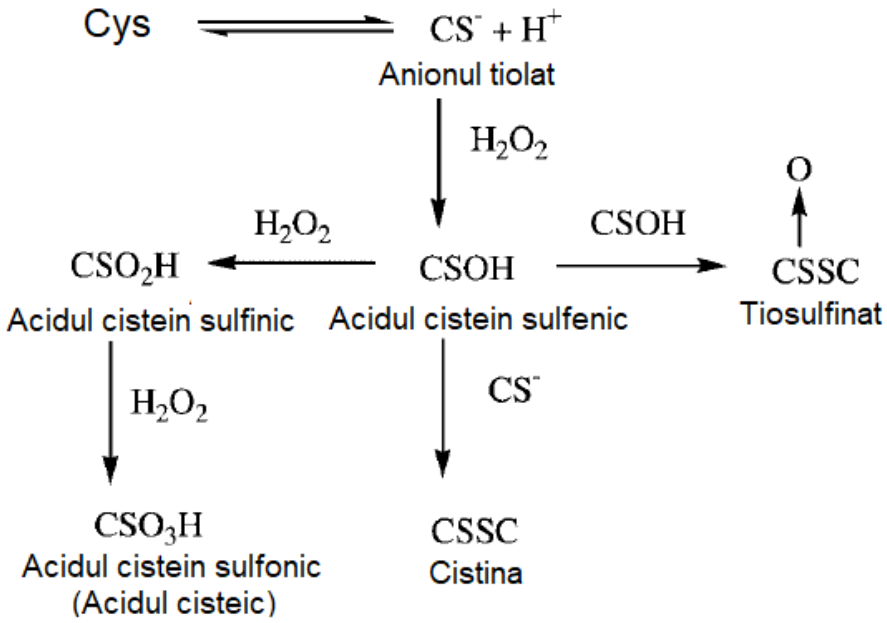


Fig. 1.6. Mecanismul de oxidare al Cys în soluții apoase în prezența H_2O_2, la un raport molar $[H_2O_2]/[Cys]$ >10 [34]

Cu toate că Cys are foarte multe funcții au fost studiate pe larg transformările ei în sistemele biologice, iar transformările abiotice sunt studiate foarte puțin. Au fost studiate transformările fotochimice și non-fotochimice ale Cys în prezența substanțelor organice dizolvate ce conțin grupe cromofore (SODC). La întuneric vitezele de transformare ale Cys sunt dependente de valoarea pH-lui și temperatură. Rezultatele experimentale obținute au demonstrat că la iradiere cu raze UVA sau cu lumină solară, vitezele de transformare ale Cys cresc cu 2 ordine. Iar cele mai întâlnite produse de transformare ale Cys s-au dovedit a fi cistina și acidul cistein sulfinic. Schema generală de oxidare a Cys în prezența SODC este prezentată în Figura 1.7, iar mecanismul general de oxidare fotochimică a Cys în prezența SODC este redat în Figura 1.8 [30]. Totodată a fost determinată contribuția oxigenului singlet, radicalilor OH, peroxidului de hidrogen și SODC în starea excitată triplet, la oxidarea fotochimică a Cys. S-a determinat că la oxidarea fotochimică a Cys în prezența SODC pe lângă sursa de iradiere, pH și temperatură, mai influențează și componenții activi, generați în procesul de iradiere. Respectiv, constantele de

fotooxidare ale Cys în prezența SODC au fost combinate într-o singură constantă de viteză de ordinul *pseudo-unu* (ec. (1.44)) [30]:

$$k_{Cys,obs.}^{SODC^{h\upsilon}} = k_{Cys,obs.}^{SODC} + k_{Cys}^{^1O_2} + k_{Cys}^{OH^{\cdot}} + k_{Cys}^{H_2O_2} + k_{Cys}^{altele} \quad (1.44)$$

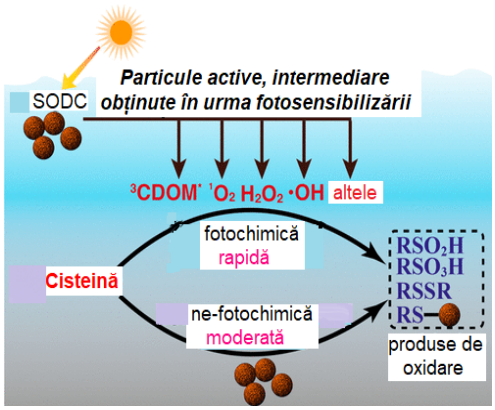


Fig. 1.7. Schema generală de oxidare a Cys în prezența SODC, la iradiere și la întuneric [30]

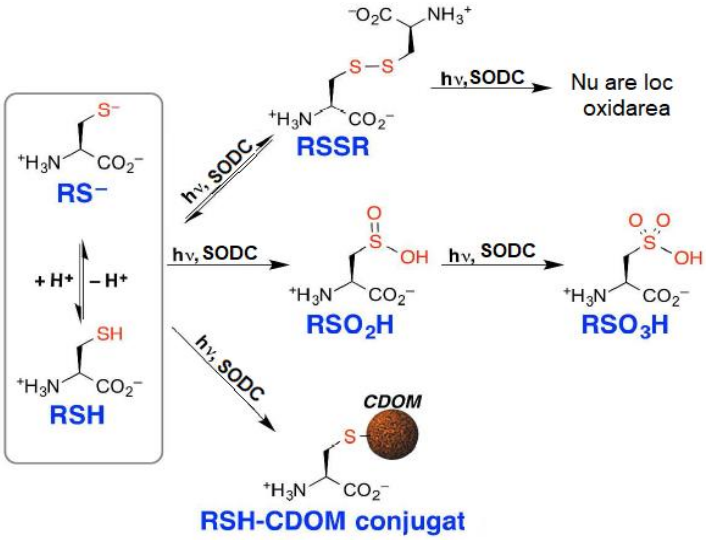


Fig. 1.8. Transformările fotochimice ale Cys în prezența SODC [30]

La fel, în cadrul unor cercetări pe microcosme s-a studiat influența TU, Cys și GSH asupra proceselor de autopurificare a apelor naturale. În rezultatul studiului s-a demonstrat că substanțele reducătoare studiate au o influență negativă asupra capacității de autopurificare a sistemelor acvatice, prin micșorarea intensității acesteia și a consumului excesiv de echivalenți oxidativi din apă, care poate conduce la stabilirea stării reducătoare [23-25,118,119]. Investigațiile privind capacitatea de autopurificare a apelor naturale în prezența substanțelor tiolice au demonstrat că procesele de oxidare ale acestora nu sunt însoțite de regenerarea radicalilor OH. Procesul redox decurge cu formarea compusului complex intermediar al tiolului cu ionii de Cu^+ (ec. (1.45,1.46)). S-a ajuns la concluzia că substanțele tiolice leagă ionii metalelor în compuși complecși. Astfel, tiolii pe de o parte exclud ionii metalelor, care au rol de catalizatori în procesele de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice. Iar pe de altă parte, complecșii formați sunt mai reactivi în raport cu radicalii OH, astfel măresc consumul lor, ceea ce conduce la micșorarea intensității proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice [10,53,79].

$$2Cu^{2+} + 2GSH \rightarrow 2Cu^{+} + GSSG + 2H^{+} \quad (1.45)$$

$$Cu^{+} + GSH \rightarrow Cu(GSH)^{+} \xrightarrow{+GSH} Cu(GSH)_2^{+} \quad (1.46)$$

Procese fotochimice din mediul acvatic

Transformările biologice ale compușilor organici din apele naturale reprezintă o cale foarte importantă pentru degradarea poluanților biodegradabili. Dar și transformările fotochimice au un rol important în transformarea preliminară a compușilor nebiodegradabili, în compuși biodegradabili, care ulterior vor fi supuși transformărilor biotice, sau se vor supune mineralizării ulterioare în procesele redox-catalitice [144-147]. Dintre transformările abiotice ale xenobioticilor, cele induse de lumina solară ocupă o importanță majoră, nu doar datorită destrucției substratului, dar și a posibilității de formare a produselor secundare care sunt mai puțin nocive decât substanțele inițiale [144,145,148]. În apele naturale, transformările fotochimice depind, pe de o parte de factorii naturali, care influențează viteza de reacție, cum ar fi schimbarea radiației solare, în fiecare zi și pe anotimpuri, iar pe de altă parte - depinde de absorbția radiației solare, fotochimic active, în volumul apei. Ceea ce ține de schimbarea activității solare în fiecare zi și pe anotimpuri precum și dependența ei de latitudine, acești factori sunt luați în considerație în continuare [1,3,144]. De regulă, intensitatea razelor UV din componența radiației solare este relativ constantă în intervalul orelor de la 10 până la ora 14, și aproximativ 70% din radiația solară se prezintă sub formă de lumină dispersată (de la cerul albastru). Factorul natural are o mare influență asupra radiației: pe timp înnorat, ploios, intensitatea radiației UV ce ajunge la suprafața pământului se micșorează de câteva ori [149].

Transformările fotochimice ale substanțelor poluate în mediu acvatic pot fi de trei tipuri: fotoliza directă, indusă și sensibilizată.

Fotoliza directă se realizează în cazurile în care substanța poluantă P, sub acțiunea razelor solare este direct supusă transformărilor chimice, conform ec. (1.47,1.48) [150,151]:

$$P \xrightarrow{h\nu} P^* \qquad (1.47)$$

$$P^* \longrightarrow \textit{produse finale} \qquad (1.48)$$

Viteza de transformare a substanței P, la fotoliza directă (*Wd*), este determinată de viteza de absorbție a cuantelor de lumină *ka(λ)* şi de randamentul cuantic al procesului *φ(λ)* [150-153]:

$$Wd = \int ka(\lambda)\varphi(\lambda)d(\lambda) \qquad (1.49)$$

Fotoliza directă reprezintă o cale foarte importantă în degradarea compușilor toxici în apele de suprafață. 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. Trebuie de menționat faptul că metaboliții fotolizei directe ai poluanților pot prezenta diferite proprietăți, uneori mai nocive decât moleculele inițiale [144,154]. Fotoliza directă a poluanților organici, cel mai efectiv este stimulată de radiația luminoasă cu λ = 290-400 nm [155]. Radiația UV, ca atare, nu este eficientă în degradarea compușilor organici din ape, dar

când aceasta este combinată cu prezența H_2O_2 sau O_3 pot fi obținute rezultate însemnate [149,153,156-159]. Fotoliza directă a compușilor în ape depinde direct proporțional de fluxul de fotoni absorbiți de poluanți. De exemplu, nitriții prezenți în apele naturale se supun fotolizei directe cu un randament cuantic de 0,068 la λ = cu 280 nm și 0,025 la λ =365 nm [3,144,156,160-164].

O altă cale de transformări fotochimice ale poluanților în mediul acvatic este **fotoliza sensibilizată**, care presupune participarea în proces a unor particule sensibilizatoare (S) [144]:

$$S \xrightarrow{h\nu} S^* \quad (1.50)$$

$$S^* + P \longrightarrow produse\ finale \quad (1.51)$$

Energia de excitare electronică, acumulată de sensibilizator se transmite, ulterior, substanțelor poluante. În apele naturale, drept sensibilizatori servesc fulvoacizii dizolvați, pentru care maximul de absorbție se găsește la 254 nm și la 365 nm [116]. În soluții oxigenate, drept particule active intermediare de natură neradicalică, pentru reacțiile fotosensibilizate, servesc particulele excitate electronic ale sensibilizatorului și oxigenul singlet [144]:

$$S + h\nu \rightleftarrows {}^1S^* \rightarrow {}^3S^* \quad (1.52)$$

$${}^3S^* + O_2 \rightarrow {}^1O_2 + S \quad (1.53)$$

$$S^* + P \rightarrow produse\ finale \quad (1.54)$$

În rezultatul investigațiilor s-a demonstrat că o mare parte din substanțele organice prezente în apele naturale, absorb radiațiile solare, respectiv pot servi în calitate de sensibilizatori [145]. Absorbția radiațiilor solare de către sensibilizatori duce la trecerea de la starea sa fundamentală, care de obicei este singlet, la o stare excitată, din care apoi prin pierdere de căldură, fluorescență sau fosforescență, are loc trecerea într-o stare excitată triplet [144,157]. Sensibilizatorul, de obicei, se reduce la interacțiunea cu poluanții, care poate fi transformat în continuare, sau reciclat până la starea sa inițială prin interacțiunea cu O_2, conform ec. (1.52). Transformările fotochimice sensibilizate cu SOD au un rol important în degradarea unor clase periculoase de poluanți cum ar fi: fenolii, fenilureea, unele antibiotice etc. [13,14,102-104,144,158,165].

Al treilea tip de transformări fotochimice ce decurg în apele naturale sunt **procesele fotoinduse,** care se caracterizează prin oxidarea P sub acțiunea radicalilor liberi, care se formează în rezultatul descompunerii moleculelor de fotoinițiator (J) sub acțiunea iradierii solare [154,155]:

$$J + h\nu \longrightarrow R^{\cdot} \quad (1.55)$$

$$R^{\cdot} + P \longrightarrow produse\ finale \quad (1.56)$$

Unul din exemplele clasice de procese fotoinduse, reprezintă descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen, cu formarea radicalilor OH**,** care interacționează cu viteză mare cu orice moleculă organică de natură reducătoare (RH): glucide, aminoacizi, acizi organici, alcooli, lipide etc. [13,26,154,155]. Radicalii care se formează în urma proceselor fotoinduse participă la transformări chimice oxidative [56,144].

Adâncimea stratului de apă, în care au loc transformările fotochimice, este mică – nu depășește câțiva metri. De aceea, transformările fotochimice ale impurităților sunt mult mai accentuate în bazinele de adâncime mică, râuri, lacuri ca și în zonele de litoral ale mărilor, lacurilor și bazinelor acvatice, astfel se limitează arealul realizării lor [157,159].

Constanta efectivă a vitezei de transformare a poluantului P sub acțiunea radicalilor (k_r) poate fi redată în forma unei sume a tuturor constantelor reacțiilor cu participarea diferitor radicali și a particulelor intermediare active, ce posedă proprietăți oxidante, conform ec. (1.57) [157,159]:

$$K_r = \sum k_r [R] \quad (1.57)$$

unde: k_r este constanta bimoleculară a interacțiunii radicalului R cu poluantul P.

O deosebită atenție a fost atrasă de către cercetători asupra unor compuși xenobiotici, cu un impact deosebit asupra mediului acvatic, cum ar fi hidrocarburile policiclice aromatice (HPA), pesticidele, produsele farmaceutice, care sunt foarte toxice, dar totodată fotosensibile și se pot supune ușor fotolizei directe [145-148,166,167]. De exemplu, fotoliza directă a naftalinei decurge prin fotoionizare/deprotonare, cu pierderea unui atom de hidrogen, urmată de oxidarea până la naftachinonă, sau prin deschiderea inelului cu formarea acizilor carboxilici monoaromatici şi aldehide [144]. În ultima perioadă, datorită progresului tehnic și tehnologic apar foarte multe pesticide, preparate farmaceutice noi, care cu apele de șiroire, industriale și menajere ajung în sistemele acvatice de suprafață. Clorfenolii sunt o clasă de compuși aromatici cu un impact negativ asupra mediului și se întâlnesc pe larg în industrie, respectiv cu apele reziduale ajung în apele de suprafață. Ei se supun fotolizei directe cu formarea fenolului sau dehidroxifenolului şi chinonei, care ulterior se supun oxidării redox-catalitice până la aldehide [144].

Din cauza persistenței și toxicității lor, pesticidele sunt supuse transformărilor fotochimice, în scopul identificării unei căi optime pentru degradarea acestora în condiții naturale. A fost demonstrat că pesticidul *Fenarimol* se supune fotolizei prin scindarea homolitică a legăturii la inelul pirimidil, urmată de recombinarea rapidă cu formarea radicalilor pirimidin și chetil [168]. S-a determinat că la degradarea insecticidului *Clorantranilprol* prin fotoliza directă, la iradiere cu simulatorul solar, SOD au o influență foarte mică și timpul de înjumătățire s-a

dovedit a fi de aproximativ 34 h [169]. Cercetările asupra fotooxidării pesticidului *Atrazin*, în prezența nitraților, au demonstrat că la fotoliza nitraților cu raze UV, se formează radicali OH, în concentrații de ordinul 10^{-12} M, care conduc la degradarea pesticidului. Deci în apele naturale pesticidul *Atrazin* se va supune atât fotolizei directe cât și celei induse cu radicali OH [170,171]. Studiile cu privire la fotoliza pesticidelor *Triadinefon* şi *Triadimenol* denotă că cea mai eficientă cale în degradarea pesticidului triadimefon este fotoliza directă, la condițiile mediului ambiant, care are un randament cuantic de 0,24 la λ = 254 nm şi 0,13 la λ = 313 nm, ceea ce se datorează faptului că acest pesticid are două maxime de absorbție la λ = 270 nm și la λ = 320 nm. Contrar, pesticidul *Triadimenol*, este mai stabil şi nu se supune fotolizei directe în condiții naturale, fotoliza decurge doar la λ = 254 nm cu un randament cuantic de 0,41. Deci degradarea fotochimică a acestor compuși depinde direct de lungimea de undă a lămpii de emisie, respectiv și de fluxul luminos al Soarelui [172,173]. Pentru erbicidul *Bentazonă*, cercetările efectuate pe sisteme model cu apă distilată și apă naturală, au demonstrat că degradarea acestuia în sistemele acvatice, decurge prioritar la fotoliza directă și mult mai lent în prezența SOD sau a unor agenți oxidanți din sistemele acvatice [150].

O altă clasă de poluanți prezenți în apele naturale sunt produsele farmaceutice și de îngrijire personală (PFP). Studiile efectuate în condiții aerobe, caracteristice apelor naturale, au demonstrat că fotodegradarea *Terbulinei* va fi controlată de starea de excitare singlet a particulelor excitate $^1P^*$, de reactivitatea și timpul de viață al acestor particule. Cel mai mare aport la transformarea *Terbulinei*, în condiții aerobe, îl are oxigenul singlet și s-a dovedit că constanta acestei reacții este $k= (7,1 \pm 0,3)\cdot 10^6$ $M^{-1}s^{-1}$, la valoarea pH=8. Contribuția oxigenului singlet la oxidarea *Terbutalinei* a constituit 19-44 %, în timp ce contribuția radicalilor OH, a constituit doar 1-7 % [174]. A fost demonstrat că degradarea *Clozapinei*, în soluție apoasă, în prezența TiO_2 decurge de 300 de ori mai rapid în comparație cu degradarea acestuia la fotoliza directă [151]. Cercetările efectuate asupra transformărilor fotochimice ale unor substanțe farmaceutice ca: N*aproxen, Diclofenac, Acidul Clofibric* şi *Diclofenat*, au demonstrat că degradarea fotochimică a poluanților depinde direct de lungimea de undă a radiațiilor emise. S-a determinat că *Diclofenacul* şi *Naproxenul* se supun fotolizei directe, datorită faptului că au maxime de absorbţie ce se încadrează în spectrul de emisie al Soarelui, pentru *Naproxen* care are trei maxime de absorbție (λ = 230 nm, λ = 273 nm și λ = 330 nm) și respectiv pentru *Diclofenac* care are doua maxime de absorbție (λ = 273 nm şi λ = 330 nm). Cercetările date denotă că în procesul de degradare a acestor substanțe farmaceutice, principalul proces constituie fotoliza directă și mai puțin fotoliza sensibilizată și indusă de radicali OH. *Acidul Clorfibric* s-a supus fotolizei directe cu o viteză foarte mică și s-a demonstrat că pe lângă fotoliza directă, are loc

fotoliza indusă cu radicali OH și alți radicali ce se formează la iradierea poluantului. *Ibuprofenul* care are un maxim de absorbție la λ = 223 nm, nu s-a supus fotolizei directe și degradarea lui a avut loc doar în procesele fotoinduse cu radicali OH, concentrația cărora s-a dovedit a fi de ordinul 10^{-14} M, ceea ce indică și formarea altor radicali activi în procesul de iradiere a *Ibuprofenului*. Deci în apele naturale, *Ibuprofenul* se va distruge cu participarea radicalilor OH și nesemnificativ în alte procese ce decurg în acestea [175].

Randamentul cuantic caracterizează probabilitatea decurgerii reacției chimice când se absoarbe o cuantă de lumină. De obicei, randamentul cuantic depinde de lungime de undă λ [166,176-179]. Pornind de la faptul că în ultima perioadă tot mai mulți cercetători studiază degradarea poluanților prin fotoliza directă, una din sarcinile principale este cuantificarea acestor transformări cu ajutorul randamentului cuantic. În acest scop au fost folosite actinometrele chimice, care sunt simple în aplicare și suficient de precise, la selectarea corectă [152,153,166,176-180]. În general, constanta efectivă a vitezei reacției de transformare a substanțelor poluante poate fi prezentată în felul următor [154,155]:

$$K_P = K_b + K_h + K_f + K_c + K_r \qquad (1.59)$$

unde: indicii b, h, f, c, r corespund căilor posibile de transformare ale poluanților: biologică, hidrolitică, fotochimică, catalitică și radicalică. Cu certitudine, nu toate căile de transformare sunt la fel de însemnate pentru aceeași substanță, caracterul acestora manifestându-se în funcție de natura ei [152-154,156,160,161,164,166,168,179-187]. Deci procesele fotochimice sunt implicate pe larg în inițierea proceselor de autopurificare a apelor naturale de diferiți poluanți.

1.3. Concluzii la Capitolul 1

1. Substanțele tiolice 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.
2. Procesele redox din apele naturale se realizează în prezența componenților oxidativi (O_2, H_2O_2, $^{\bullet}OH$, etc.), reducătorilor (DH_2), catalizatorilor ($M^{(n+1)+}/M^{n+}$) și radiației solare.
3. Transformările redox-catalitice și biochimice ale tiolilor sunt pe larg studiate, iar cercetări referitoare la procesele fotochimice ale acestora sunt limitate.
4. Procesele fotochimice ce decurg în apele naturale depind de fluxul luminos și intensitatea razelor solare.
5. 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.

6. Fotoliza directă este o cale foarte importantă în degradarea compușilor toxici în apele de suprafață. 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.
7. 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.
8. 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 acest capitol este expusă metodologia de cercetare pentru realizarea scopului și obiectivelor propuse, după cum urmează: 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), metoda de calcul a randamentului cuantic, 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.

2.1. Caracteristica aparatelor, reactivilor, obiectelor de studiu, surselor de iradiere folosite și organizarea experimentului

Pentru realizarea studiului au fost utilizate următoarele aparate și utilaje de bază:

- simulatorul Solar Oriel Model 9119X (înzestrat cu trei filtre diferite);
- lampa policromatică UV-VIZ, DRT-400;
- lampa UV, VL-215.LC, în prezența filtrului ce emite radiații monocromatice cu λ=254 nm;
- lampa UV, VL-215.LC, în prezența filtrului ce emite radiații monocromatice cu λ=365 nm;
- spectrofotometru UV-Viz, T-80+;
- pH/ion-metru de laborator CPI-502;

La realizarea cercetărilor experimentale au fost folosite următoarele substanțe chimice și soluții: cisteină, glutation, tiouree, acid tioglicolic, substanțe humice, peroxid de hidrogen, p-nitrozodimethilanilină, oxalat de potasiu (cristalohidrat), acid sulfuric, orto-fenantrolină, acetat de natriu, sulfat dublu de fier și amoniu, amoniac, nitroprusiat de sodiu, hexacianoferat(II) de potasiu, hidroxid de sodiu, nitrat de bismut, acidul 5,5-ditiobis-2-nitrobenzoic (reactivul Ellman) și piridină – produse de firmă Sigma-Aldrich (Germania); clorură de fier(III) hexahidrat, sulfat de cupru(II) pentahidrat, clorură de zinc, soluție tampon ftalat (pH-4,005), soluție tampon fosfat (pH-7,000) și soluție tampon borat ((pH-9, 180) (Chem Lab (Belgia)).

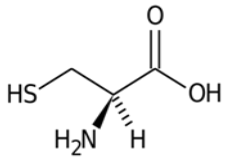
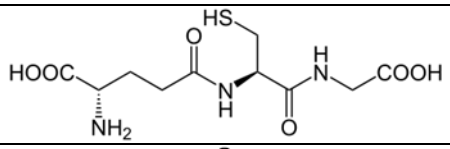
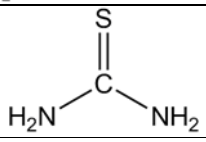
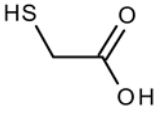
Obiecte de studiu

Au fost folosite patru substanțe din clasa tiolilor: cisteina (Cys), glutationul (GSH), tioureea (TU) și acidul tioglicolic (ATG). Formulele de structură sunt prezentate în Tabelul 2.1 [1,3].

În acest studiu ca 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), unii parametri tehnici sunt prezentați în Tabelul 2.2, iar spectrele de emisie ale unor surse sunt prezentate în Figurile A1.1-A1.3 [1,3].

Tabelul 2.1. Formulele de structură ale tiocompușilor analizați

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

Tabelul 2.2. Sursele de iradiere folosite în studiu și caracteristicile generale ale acestora

Sursa de iradiere	*Filtre*	*Spectrul de emisie, nm*	*Comentarii*
Lampa DRT-400		220-600	Se caracterizează prin 3 linii intensive la 312 nm, 365 nm și 436 nm
Lampa UV, VL-215.LC	254 nm	254	Lumină monocromatică
	365 nm	365	Lumină monocromatică
Simulator Solar, Oriel Model 9119X (SS)	Filtrul Air Mass 0 (AM0)	250-2800	Corespunde spectrului solar până a pătrunde în atmosferă; blochează o parte din razele IR
	Filtrul Air Mass 1.5 Direct (AM1.5D)	250-2800	Simulează cantitatea de energie solară și lungimea de undă a razelor UV ce ajung la suprafața solului când Soarele se găsește la 48.2º față de zenit
	Filtrul UVC blocking (UVC-bl.)	290-2800	Blochează trecerea razelor UV cu lungimile de undă mai mică de 290 nm

Organizarea experimentului

Pentru determinarea legităților de transformare fotochimică a tiolilor luați în studiu au fost modelate următoarele sisteme: *Substrat–H_2O–hυ; Substrat–H_2O–H_2O_2–hυ; Substrat–H_2O–H_2O_2– Cu(II) –hυ; Substrat–H_2O–H_2O_2– Fe(III) –hυ; Substrat–H_2O–SsH–hυ; ATG–HSs–H_2O_2–hυ; ATG–HSs–H_2O_2–Fe(III)–hυ și ATG–HSs–H_2O_2–Cu(II)–hυ.*

Soluțiile au fost preparate folosind apă distilată la pH 6,5-6,8, care a fost monitorizat periodic (înainte și după iradiere). Toate experimentele au fost efectuate în condiții de control a

temperaturii, la 25 ºC și la agitare continuă. Soluțiile au fost menținute în condiții aerobe, creând condițiile de modelare cât mai aproape de cele din sistemele acvatice naturale. Probele, 50 mL – preparate conform modelelor menționate mai sus, au fost trecute în pahare de cuarț cu pereți subțiri de 100 mL și supuse iradierii, succesiv, la toate sursele menționate. Pentru fiecare sistem modelat, pas cu pas, concentrația inițială a unui component a fost variată, iar concentrațiile inițiale ale celorlalți componenți se menținеau constante. În acest fel, fiecare probă a fost supusă iradierii timp de 60 de minute, la fiecare 5 minute, determinându-se concentrațiile substratului.

2.2. Tehnici utilizate în cercetare

a) Determinarea randamentului cuantic

Pentru măsurarea intensității luminii, surselor prezentate anterior (Tabelul 2.2), a fost folosită metoda cu ferioxalat(III) de potasiu ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$) [176-179,188,189].

Sinteza actinometrului chimic ferioxalat de potasiu

Procesul de obținere al actinometrului chimic, ferioxalat de potasiu, cuprinde câteva etape, inclusiv sinteza complexului, ferioxalat de potasiu, $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. Pentru prepararea cristalelor de ferioxalat de potasiu se amestecă 3 volume de $K_2C_2O_4$ (1,5 M) și 1 volum de $FeCl_3$ (1M), cristalele obținute se recristalizează de trei ori la 45 °C (apă caldă, bidistilată) și se păstrează la întuneric (ec. (2.1)):

$$3K_2C_2O_4 + FeCl_3 \rightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3KCl \quad (2.1)$$

Pentru actinometru se prepară soluții de ferioxalat de potasiu de: 0,006 M, 0,012 M și 0,015 M. În rezultatul sintezei s-au obținut cristale de culoare verzi (Figura A2.1) [177,178].

Determinarea intensității luminoase

Pentru determinarea intensității luminoase a surselor de iradiere a fost folosit actinometrul chimic ferioxalat(III) de potasiu. Actinometru ferioxalat de potasiu reprezintă soluție de $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ în soluție de acid sulfuric de 0,01N. Această soluție fiind supusă iradierii are loc reacția fotochimică [152,153,163] (ec. (2.2)):

$$Fe(C_2O_4)_3^{3-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + C_2O_4^{-} + 2C_2O_4^{2-} \quad (2.2)$$

$$Fe(C_2O_4)_3^{3-} + C_2O_4^{-} \rightarrow Fe^{2+} + 2CO_2 + 3C_2O_4^{2-} \quad (2.3)$$

Mecanismul acestei reacții este destul de complicat și conține și etape cu participarea radicalilor. Dependența randamentului cuantic al ferioxalatului de potasiu de lungimea de undă a luminii este prezentată în Tabelul A2.1 [152,153,177,178].

Un volum (V_1) de soluție de actinometru se iradiază într-un interval de timp (t). După aceea se ia un volum de soluție iradiată (V_2 - de obicei 1 mL) şi se trece într-un balon cotat cu

volumul V_3 = 25 mL, unde se adaugă (10 – V_2) mL acid sulfuric de 0,1 N, 2 mL soluție apoasă de 1,10 – fenantrolină de 0,1% şi 5 mL soluţie tampon acetat.

Volumul se aduce la cotă cu apă distilată, se agită şi se lasă la întuneric timp de 30 minute, pentru stabilirea echilibrului. Se măsoară absorbanța soluției în care s-a format complexul dintre fierul bivalent și 1,10 – fenantrolină.

Cantitatea ionilor de Fe^{2+} (v) formați se calculează după formula:

$$\nu_{Fe^{2+}} = 10^{-3}\frac{V_1 \cdot V_3 \cdot A}{V_2 \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (2.4)$$

unde: V_2 – volumul soluției de actinometru iradiat, mL; V_3 – volumul final, până la care se diluează V_2, mL; A – absorbanța soluţiei cu complex la 510 nm; ε - coeficientul molar de extincție la 510 nm - $1{,}11 \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$; l – grosimea cuvei, cm.

Intensitatea luminii (I) se calculează după formula:

$$I = 10^{-3}\frac{V_1 \cdot V_3 \cdot A}{V_2 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot \Phi \cdot t} \quad (2.5)$$

unde: Φ – randamentul cuantic al ferioxalatului(III) de potasiu.

Intervalul de iradiere (t), de obicei se stabilește astfel ca schimbarea absorbanței să constituie 0,1 – 0,6 unități. Pentru o exactitate mai mare, de obicei, se face și proba oarbă cu o mostră neiradiată.

Calculul randamentului cuantic, intensității (exprimate în diferite unități de măsură), fluxului de lumină și de energie al surselor de lumină folosite în studiu

Intensitatea luminoasă permite calculul randamentului cuantic pentru diferite reacții fotochimice, deoarece randamentul cuantic de formare a produșilor în reacția fotochimică (Φ) se determină din raportul concentrației produsului format (Δv), către cantitatea luminii absorbite în timpul reacției (ΔI_a), într-o unitate de timp (t) [152,153,178,179]:

$$\Phi = \frac{\Delta \nu}{\Delta I_a \cdot t} \quad (2.6)$$

Pentru determinarea mai exactă a I_a este nevoie ca lumina cu care se iradiază să fie monocromatică sau să conțină un spectru foarte îngust al lungimilor de undă. În acest caz poate fi utilizată Legea Bouguer-Lambert-Beer. Astfel, intensitatea luminoasă, absorbită într-o unitate de timp t, va fi egală cu:

$$I_a = I_0 \int_0^t (1 - 10^{-A})dt \quad (2.7)$$

În cele mai multe cazuri cantitatea de lumină absorbită rămâne constantă sau se schimbă neînsemnat în timp. Dacă lumina este absorbită totalmente atunci $I_a = I_0$, respectiv randamentul cuantic poate fi calculat conform formulei:

$$\Phi = \frac{\Delta \nu}{\Delta I_0 \cdot t} \quad (2.8)$$

Intensitatea medie a luminii emise de sursa de iradiere ($I_{med.}$) poate fi calculată conform relațiilor 2.9 și 2.10:

$$I_{med.} = \frac{\Delta\nu(Fe^{2+})}{\Delta t \cdot \Phi} \quad (2.9)$$

unde: $I_{med.}$ – intensitatea medie a luminii emise de sursa de iradiere, Enstein·s^{-1}; $\Delta\nu$ (Fe^{2+}), cantitatea de moli de Fe^{2+} care s-au format în urma iradierii, mol; Δt – timpul iradierii, s; Φ – randamentul cuantic al sursei de iradiere folosite.

$$I_{med.} = \frac{\Delta\nu(Fe^{2+})\cdot 1000}{\Delta t \cdot \Phi \cdot V_{pr.}} \quad (2.10)$$

unde: $I_{med.}$ – intensitatea medie a luminii emise de sursa de iradiere, Enstein·L^{-1}·s^{-1}; $V_{pr.}$ – volumul probei supuse iradierii, mL; *1000* – coeficient de transformare al mL în L.

$$Fluxul\ de\ lumină = \frac{I_{med.}\cdot 60}{S} \quad (2.11)$$

unde: *Fluxul de lumină* al sursei de iradiere, Einstein·cm^{-2} ·min^{-1}; *S* - aria paharului în care s-a iradiat proba; *60*- coeficient de transformare a secundelor în minute.

$$Fluxul\ de\ energie = \frac{Fluxul\ de\ lumină \cdot j \cdot h \cdot c \cdot 10^9 \cdot 100}{\lambda} \quad (2.12)$$

unde: *fluxul de energie*, J·cm^{-2}·min^{-1}; *j* – numărul de fotoni pe Einstein, 6,02·10^{23}; *h* – constanta lui Plank, 6,626·10^{-34} J·s; *c* – viteza luminii, 3·10^{8} m·s^{-1}; λ – lungimea de undă a luminii, nm.

Determinarea concentrației ionilor de Fe(II)

Pentru determinarea concentrației ionilor de Fe(II) a fost folosită metoda spectrofotometrică cu utilizarea soluției de 1,10-fenantrolină. Metoda se bazează pe formarea complexului de fier(II)-1,10-fenantrolină care este stabil în intervalul de pH 2,5-9, iar intensitatea coloraţiei lui este proporţională cu cantitatea de fier(II) prezentă. Cantitatea de fier(II) se determină în baza curbei de etalonare, folosind 7 standarde. Absorbanța soluţiilor se măsoară în raport cu apa bidistilată la lungimea de undă λ = 510 nm. Folosind datele pentru curba de etalonare, s-a construit dependența grafică $A^{510\ nm} = f(C)$ (Figura A2.2) și a fost obținută următoarea relație [152,153,178,179]:

$$C(Fe(II)) = \frac{A^{510} - 0{,}014}{0{,}1453} \quad (R^2=0{,}999) \quad (2.13)$$

b) Metode spectrofotometrice de determinare cantitativă a tiolilor analizați

În studiu au fost luați patru tioli, Cys, GSH, TU și ATG. Din toate metodele existente s-au selectat metodele spectrofotometrice pentru determinarea concentrațiilor tiolilor, deoarece sunt eficiente, rapide și ușor utilizabile pe parcursul efectuării experimentului. Au fost selectate metodele care au permis determinarea cantitativă a substanțelor tiolice mai rapid și mai efectiv, pornind de la posibilitățile existente.

Determinarea concentrației tioureei

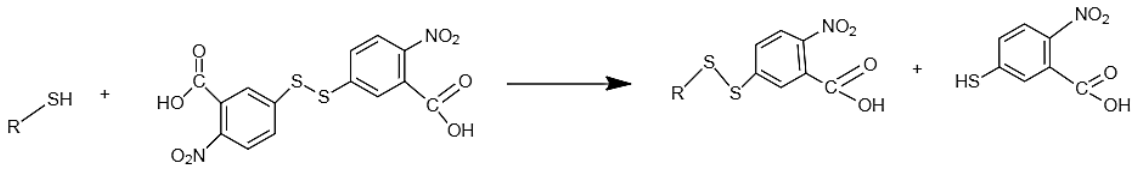
Tioureea poate fi determinată cu ajutorul metodei ce include nitroprusiatul de sodiu sau azotatul de bismut. Pentru determinarea tioureei cu ajutorul nitroprusiatului de sodiu se folosesc soluții de nitoprusiat de sodiu (10%), hexacianoferat(II) de potasiu (10%) și hidroxid de sodiu (10%) în apă distilată. Pentru analiză este necesar ca reactivul să fie oxidat, de aceea toate soluțiile se amestecă, se agită intens și se lasă 30 minute la temperatura camerei. Metoda se bazează pe formarea complexului de culoare verde dintre TU și nitroprusiatul de sodiu oxidat, cu un maxim de absorbție la lungimea de undă λ = 524 nm. Concentrațiile de TU se determină din curba de etalonare, măsurând absorbanțele soluțiilor cu diferite concentrații de TU [10].

Concentrația tioureei a fost determinată spectrofotometric, cu ajutorul soluției de nitrat de bismut, care la interacțiune cu TU formează un complex de culoare galbenă și ulterior se măsoară absorbanța amestecului la lungimea de undă 400 nm [10]. Folosind datele obținute pentru curba de etalonare, a fost construită dependența grafică $A^{400} = f(C)$ (Figura A3.1) și a fost obținută următoarea relație pentru determinarea concentrației de TU (ec. (2.14)):

$$C(TU) = \frac{A^{400} - 0{,}0896}{66{,}319} \quad (R^2 = 0{,}999) \tag{2.14}$$

Determinarea concentrației grupărilor –SH libere prin metoda Ellman

Principiul metodei se bazează pe interacțiunea reactivului Ellman (acidului 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzoic) (DTNB)) cu gruparea -SH din structura tiolilor, la pH 8, cu formarea acidului 2-nitro-5-tiobenzoic (TNB), care ulterior, la valoarea pH 8 disociază, cu formarea anionului TNB^{2-}, de culoare galbenă intensă, care are maximul de absorbție la lungimea de undă λ=412 nm [3,10,190-192]:



(2.15)

Pentru determinarea concentrațiilor de Cys și GSH s-a verificat formarea compusului complex dintre aceștia și r. Ellman, respectiv au fost măsurate spectrele de absorbție ale acestor compuși (Figurile 2.1 și 2.2). A fost stabilit că maximul de absorbție al compusului complex dintre Cys și r. Ellman este la λ_{max} = 425 nm (Figura 2.1) și respectiv dintre GSH este la λ_{max} = 415 nm, adică în principiu coincid cu datele din literatură [10,192].

Concentrația grupărilor –SH se determină conform relației (2.16):

$$C = \frac{A}{\varepsilon} \cdot F \tag{2.16}$$

unde: *C* - reprezintă concentrația grupărilor –SH; *A* – absorbanța soluției la λ = 425 (415) nm; ε - coeficientul molar de extincție (13600 L/(mol·cm)); *F* – factorul de diluție.

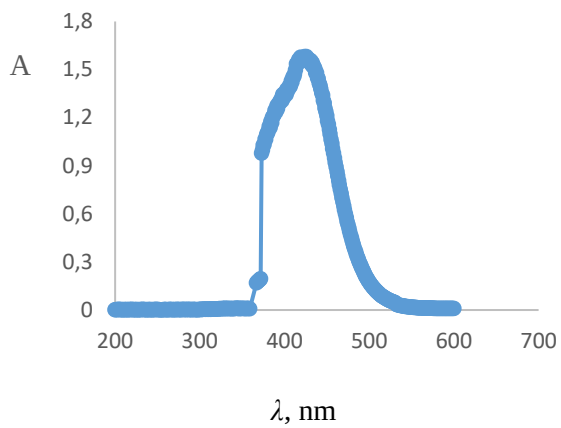


Fig. 2.1 Spectrul de absorbție al produsului de interacțiune al Cys cu r. Ellman: *[Cys] = 3·10^{-3} M, l = 1 cm*

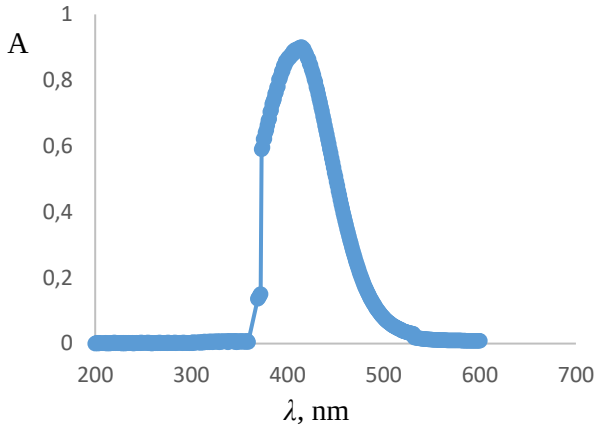


Fig. 2.2. Spectrul de absorbție al produsului de interacțiune al GSH cu r. Ellman: *[GSH] = 3·10^{-3} M, l = 1 cm*

Determinarea concentrației acidului tioglicolic

Pentru determinarea ATG a fost folosită metoda cu nitroprusiat de sodiu. Aceasta se bazează pe formarea complexului de culoare roz-violetă la interacțiunea ATG și nitroprusiatului de sodiu, cu un maxim de absorbție la 500 nm. Concentrațiile de ATG se determină din curba de etalonare, măsurând absorbanța soluțiilor cu diferite concentrații de ATG [10,193].

O altă metodă folosită se bazează pe absorbția proprie a acidului tioglicolic și constă în faptul că se determină coeficientul de extincție a ATG, care are maximul de absorbție la λ = 234 nm. Pentru determinarea concentrației ATG s-a construit dependența grafică $A^{234} = f(C)$ și s-a obținut următoarea relație (ec. (2.17)):

$$C(ATG) = \frac{A^{234} - 0{,}0465}{265{,}17} \quad (R^2 = 0{,}999) \qquad (2.17)$$

Determinarea pH-ului

Determinarea potenţiometrică a pH-ului se bazează pe diferența de potențial între o pereche de electrozi, ce constă dintr-un electrod de sticlă, sensibil la diferențele activității ionilor de hidrogen, dintre soluția probă și soluția internă și un electrod de referință, care are un potențial constant, independent de cel în care este imersat [194].

c) Determinarea capacității de inhibiție a apelor și concentrației radicalilor OH

Determinarea concentrației inițiale a peroxidului de hidrogen

Concentrația inițială a peroxidului de hidrogen se determină titrimetric sau spectrofotometric. Pentru analiză a fost selectată metoda spectrofotometrică. Amestecul format din 0,5 mL peroxid de hidrogen concentrat și 9,5 mL apă bidistilată se spectrofotometrează la lungimea de undă 300 nm în cuvă cu grosimea de l = 1 cm. Măsurarea se face în raport cu apa bidistilată. Concentrația inițială a H_2O_2 (C, mol·L^{-1}) se determină după ec. (2.18):

$$C_{H_2O_2,\ init.} = 20 \cdot A^{300} \qquad (2.18)$$

Soluțiile diluate se prepară prin diluție din soluția concentrată de H_2O_2 [3,10].

Prepararea și determinarea concentrației inițiale a soluției de p-nitrozo-N,N-dimetilanilină (PNDMA)

Se dizolvă 15 mg colorant într-un balon cotat de 200 ml. Soluția obținută se spectrofotometrează la lungimea de undă λ = 440 nm în cuvă cu grosimea de *l* = 1 cm. Concentrația inițială a soluției de colorant *[PNDMA]₀* (M) se calculează după ec. (2.19) [10]:

$$[PNDMA]_0 = \frac{n \cdot A^{440}}{l \cdot 3{,}4 \cdot 10^4} \quad (2.19)$$

unde: *n* - coeficientul de diluţie al soluţiei iniţiale; A^{440} - absorbanța soluției colorate la lungimea de undă λ = 440 nm; $3{,}4 \cdot 10^4$- coeficientul molar de extincție al PNDMA [3,10].

Determinarea capacității de inhibiție a mediului acvatic natural în raport cu agenţii-redox se bazează pe compararea vitezei de decolorare a colorantului 4-nitrozo-N,N-dimetilanilină (PNDMA), sub acțiunea radicalilor OH în apă distilată în lipsa și în prezența adaosurilor de probă de analizat. Radicalii OH se formează în urma fotolizei peroxidului de hidrogen sub acțiunea radiației surselor descrise în Tabelul 2.2. Schematic această reacție poate fi redată în felul următor (ec. (2.20)) [10,11,128,126,129]:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2\ {}^{\bullet}OH \begin{cases} \xrightarrow{kPNDMA} [PNDMA] \\ \xrightarrow{kH_2O_2} [H_2O_2] \\ \xrightarrow{ki} [S_i] \end{cases} \quad (2.20)$$

În apa distilată radicalii OH interacționează cu colorantul și peroxidul de hidrogen. Ca rezultat colorantul se decolorează, iar H_2O_2 se descompune până la oxigen și apă. În condiția $k_{PNDMA}[PNDMA] > k_{H_2O_2}[H_2O_2]$, viteza de decolorare a colorantului în apă distilată (W_{PNDMA}), coincide cu viteza de formare a radicalilor OH.

Se trasează graficul dependenței $C_{PNDMA} = f(t)$. La iradierea probei de analizat, în afară de H_2O_2, drept surse de agenţi-redox mai pot fi compușii fotosensibili ca de exemplu: compușii complecși ai fierului, substanțele organice dizolvate ș.a. Pentru a estima influența acestor surse se iradiază concomitent proba în lipsă și în prezența peroxidului de hidrogen.

Valoarea capacității de inhibiție ($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$, s^{-1}), se calculează după ec. (2.21):

$$\sum k_{iOH}[S_{iOH}] = \frac{V_{tot}}{V_{p.a.}} \cdot k_{PNDMA} \cdot [PNDMA]_0 \cdot [\frac{W_{a.d.}}{W_{p.a.}} - 1] \quad (2.21)$$

unde: $W_{a.d}$($W_{p.a.}$) – viteza inițială de decolorare a PNDMA la fotoliza peroxidului de hidrogen în apă distilată (proba de analizat); $k_{PNDMA} = 1{,}25 \cdot 10^{10}$ - constanta bimoleculară a vitezei de reacție a colorantului cu radicalii OH, $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$; *[PNDMA]₀* - concentrația inițială a PNDMA, $mol \cdot L^{-1}$; V_{tot} – volumul total al amestecului, mL; $V_{p.a.}$ – volumul de probă analizată, mL.

Concentrația staționară a radicalilor OH este determinată de viteza de inițiere a acestora (W_{iOH}) și de parametrul ce caracterizează prezența în ape a "capcanelor' (S_{iOH}) radicalilor OH - inhibitori ai proceselor de oxidare radicalică, $\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$. Concentrația staționară a radicalilor OH se calculează din ec. (2.22):

$$[\dot{O}H] = \frac{W_{iOH}}{\sum K_{iOH}[S_{iOH}]} \quad (2.22)$$

unde: W_{iOH} – viteza de inițiere a radicalilor OH, $M \cdot s^{-1}$

d) Calculul parametrilor cinetici

Calculul parametrilor cinetici de fototransformare ai tiolilor, a fost realizat după concentrația substratului (conform ec. (2.23-2.31)), din legitățile pentru reacțiile de ordinul *pseudo-unu*. În toate sistemele s-a variat consecutiv concentrația unui component, iar concentrațiile celorlalți componenți au fost menținute constante [1,3,11,18,152,153]:

$$W = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{[C]_2 - [C]_1}{t_2 - t_1} = -k[C] \quad (2.23)$$

unde, W- vitezele de fototransformare a tiolilor, $M \cdot s^{-1}$; $[C]_1$ și $[C]_2$- concentrațiile tiolilor la timpul t_1 și t_2, respectiv, M; t_1 și t_2- timpul de iradiere, s.

$$W = k[S]^{nA}[H_2O_2]^{nB} \quad (2.24)$$

unde: *W* – viteza de reacție; *k* – constanta de viteză; *[S]* – concentrația substratului (tiolului); *nA și nB* - ordinile parțiale de reacție în raport cu substratul și respectiv peroxidul de hidrogen folosit în studiu.

$$W = k[S]^{nA}[H_2O_2]^{nB}[Me^{n+}]^{nC} \quad (2.25)$$

unde: *W* – viteza de reacție; *k* – constanta de viteză; *[S]* – concentrația substratului (tiolului); $[Me^{n+}]$ – concentrația ionului metalului folosit în studiu (Cu(II) sau Fe(III));

nA, nB și *nC* - ordinile parțiale de reacție în raport cu substratul, peroxidul de hidrogen și respectiv ionul metalului folosit în studiu.

Pentru determinarea ordinilor parțiale de reacție și ale constantei de viteză s-a folosit metoda lui van't Hoff combinată cu metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale a unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți conform ec. (2.26):

$$log(W) = log(k) + nlog([R_0]) \quad (2.26)$$

unde: *W* – viteza de reacție pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților; $[R_0]$ – concentrațiile inițiale ale reactanților; *k* – constantele de viteză; *n* – ordinile parțiale de reacție.

Din regresia liniară, conform ec. (2.27) se calculează *k* și *n*:

$$\log(\frac{dC}{dt}) = f(\log[R_0]) \quad (2.27)$$

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{[C]_0}{[C]_t} \quad (2.28)$$

La fel din regresia liniară s-au determinat constantele de viteză, conform ec. (2.29):

$$ln \frac{[C]_t}{[C]_0} = f(t) \quad (2.29)$$

unde: k - constantele efective de viteză ale tiolului, s^{-1}; t – timpul de iradiere, s; $[C]_0$- concentrațiile inițiale ale tiolului, M; $[C]_t$- concentrațiile tiolului la timpul t, M.

$$k_{med.} = \frac{k_1 + k_2}{2} \quad (2.30)$$

unde: k_1- constanta de viteză calculată; k_2- constanta de viteză determinată prin metoda grafică;

$$\tau_{1/2} = \frac{ln2}{k_{med.}} \quad (2.31)$$

unde, $\tau_{1/2}$-timpul de înjumătățire a tiolului, s; $k_{med.}$ – constantele de viteză medii ale tiolului, s^{-1}.

e) Prelevarea probelor de apă din unele obiecte acvatice

Pentru monitorizarea concentrațiilor grupărilor –SH au fost prelevate probe de apă în perioada anilor 2015-2016, din 7 puncte de captare, din apele fluviului Nistru Medial, afluenții săi Ichel și Răut, precum și din lacurile de acumulare Ghidighici și Dănceni, care fac parte din bazinul hidrografic al fluviului (Figura A4.1).

2.3. Concluzii la Capitolul 2

1. Cercetările experimentale au fost efectuate pe sisteme model și sisteme reale (monitoringul substanțelor tiolice în unele obiecte acvatice).
2. Metodele aplicate fac parte din grupul analizelor hidrochimice, cinetice, chimice și fizice.
3. Toate metodele de analiză au fost preluate din surse științifice (în total au fost utilizate 11 metode de cercetare), iar unele dintre acestea au fost adaptate la specificul cercetării (determinarea TU și a ATG).
4. Determinarea concentrației tiolilor necesită efectuarea experiențelor în ziua prelevării probelor, deoarece se modifică în timp.
5. Așadar, studiul ecochimic al unor substraturi impune utilizarea unui spectru larg de metode. În cazul în care se efectuează cercetări și pe sisteme reale, este nevoie de metode analitice exacte, dar totodată, care se realizează în timp scurt și necesită procedee simple cu utilizarea numărului redus de reagenți și echipament.

3. FOTOLIZA DIRECTĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE

Sistemele acvatice naturale sunt sisteme de oxido-reducere catalitice și fotochimice de tip deschis. Este cunoscut faptul că în funcție de structura și capacitatea substanței de a absorbi fotonii de lumină dispersați pe suprafață Terrei de la Soare, aceasta se poate supune unor transformări fotochimice, așa ca fotoliza directă, care adesea este urmată de transformări chimice. Pentru cuantificarea reacțiilor fotochimice, cel mai des, se folosesc parametrii cinetici cum ar fi viteza reacției, constantele de viteză și randamentul cuantic. Pentru determinarea randamentului cuantic al reacțiilor fotochimice sunt folosite actinometrele chimice [1,3,144].

Capitolul 3 se referă la determinarea intensității luminii surselor de iradiere folosite în studiu (Tabelul 2.2), 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. 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.

3.1. Determinarea intensității luminoase a surselor de lumină

Sursele de lumină evaluate au fost: lampa DRT–400, Simulatorul Solar Oriel Model 9119X și lămpile UV, VL-215.LC cu filtre monocromatice cu λ = 254 nm și λ= 365 nm (Tabelul 2.2). Eficacitatea utilizării energiei luminii în reacțiile fotochimice este dată de *randamentul cuantic*. Randamentul cuantic de formare a produșilor în reacția fotochimică se determină din raportul numărului de moli al produsului format ΔN și cantitatea luminii absorbite în timpul reacției ΔI_a (ec. (2.6)) [152,153,166,167,179,188,189,195-202], de aceea devine necesar să se determine intensitatea radiațiilor emise de sursele de lumină folosite în studiu.

Actinometrul chimic este principalul instrument pentru determinarea fluxului de fotoni ce intră în mediul de reacție, care ulterior se folosește pentru cuantificarea reacțiilor fotochimice. Fluxul de fotoni al lămpilor folosite în lucru a fost determinat cu ajutorul actinometrului chimic ferioxalatul(III) de potasiu [$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$], Tabelul 3.1. Utilizarea actinometrului chimic ferioxalat de potasiu a fost posibilă, datorită faptului că spectrele de emisie ale surselor de iradiere (Tabelul 2.2) se încadrează în domeniul 220-600 nm, iar intervalul lungimilor de undă în care actinometrul este sensibil constituie 250-480 nm, respectiv pe tot domeniul de emisie a lămpii DRT-400 și lămpilor UV, VL-215.LC în prezența filtrelor monocromatice λ=254 nm și

λ=365 nm [154,186]. Doar Simulator Solar Oriel Model 9119X, în prezența celor 3 filtre emite radiații, care nu se încadrează în domeniul sensibilității actinometrului chimic (250-2800 nm), dar totuși calibrarea cu acest actinometru este posibilă, deoarece compușii luați în studiu sunt sensibili în mare parte în domeniul 200-400 nm. În urma iradierii actinometrului chimic $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ cu sursele de iradiere menționate, s-a calculat fluxul de fotoni, conform metodicii descrise în *Capitolul 2*. Paralel s-a monitorizat proba martor, care avea aceeași compoziție, dar nu a fost supusă iradierii [195]. A fost stabilit că în această probă nu se formează ioni de Fe(II). Rezultatele obținute indică că fluxul de fotoni al lămpii DRT-400, este aproximativ $2{,}00\cdot 10^{-6}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$. Fluxul de fotoni emis de lampa UV, VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ=254 nm constituie $7{,}90\cdot 10^{-7}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, iar în prezența filtrului monocromatic cu λ=365 nm este de două ori mai mare, $1{,}52\cdot 10^{-6}$, Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$ și sunt de același ordin ca și pentru lampa DRT-400. Valorile pentru fluxul de fotoni emis de SS în prezența celor trei filtre diferă, dar este de același ordin și se încadrează în intervalul (1,40-3,10) $\cdot 10^{-5}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, dar cu un ordin mai mari decât lampa DRT-400 și lămpile UV, VL-215.LC [202].

Tabelul 3.1. Intensitatea radiațiilor și fluxul de energie a surselor de iradiere [3]

$[K_3[Fe(C_2O_4)_3]]$	**Sursa de iradiere**	**ϕ**	**$\Delta n\ (Fe^{2+})\ /\Delta t \cdot 10^8$, mol·s^{-1}**	**I_{med} (flux de fotoni) $\cdot 10^8$, Enstein·s^{-1}**	**I_{med}(flux de fotoni) $\cdot 10^6$, Enstein· L^{-1}·s^{-1}**	**Fluxul de lumină $\cdot 10^8$, Einstein· cm^{-2}· min^{-1}**	**Fluxul de energie· 10^2, Joules· cm^{-2}· min^{-1}**
0,006 M	DRT-400	1,26	2,52	2,00	2,00	9,54	4,49
	λ=254	1,26	0,99	0,79	0,79	3,77	1,77
	λ=365	1,26	1,91	1,52	1,52	7,26	3,41
	AM0	1,26	38,90	30,90	30,90	147,00	69,00
	AM1.5D	1,26	32,90	26,10	26,10	124,00	58,00
	UVC-bl.	1,26	17,90	14,20	14,20	68,00	32,00
0,012 M	DRT-400	1,26	2,52	2,00	2,00	9,54	4,49
	λ=254	1,26	0,98	0,78	0,78	3,72	1,75
	λ=365	1,26	1,92	1,53	1,53	7,30	3,43
	AM0	1,26	39,10	31,00	31,00	147,00	69,00
	AM1.5D	1,26	32,80	26,00	26,00	124,00	58,00
	UVC-bl.	1,26	17,60	14,00	14,00	67,00	31,00
0,015 M	DRT-400	1,26	2,52	2,00	2,00	9,54	4,49
	λ=254	1,26	0,99	0,79	0,79	3,77	1,77
	λ=365	1,26	1,90	1,51	1,51	7,21	3,39
	AM0	1,26	39,20	31,10	31,10	147,00	69,00
	AM1.5D	1,26	32,80	26,00	26,00	124,00	58,00
	UVC-bl.	1,26	17,70	14,10	14,10	68,00	31,00

Valorile fluxului de fotoni a surselor de iradiere în ordinea creșterii, se aranjează în felul următor: lampa UV, VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 254 nm ($7{,}90\cdot10^{-7}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$) < lampa UV, VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 365 nm ($1{,}52\cdot10^{-6}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$) < lampa DRT-400 ($2{,}00\cdot10^{-6}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$) < SS, în prezența filtrului UVC-bl. ($1{,}41\cdot10^{-5}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-}1$) < SS, în prezența filtrului AM1.5D ($2{,}60\cdot10^{-5}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$) < SS, în prezența filtrului AM0 ($3{,}10\cdot10^{-5}$ Enstein$\cdot L^{-1}\cdot s^{-}1$).

Cunoscând suprafața supusă iradierii a fost posibil de calculat intensitatea medie a luminii emise, fluxul de lumină și fluxul de energie a surselor de iradiere (ec. (2.8-2.12)). S-a confirmat faptul că intensitatea radiațiilor emise nu depinde de concentrația inițială a actinometrului chimic și de urmele de impurități, deoarece au fost obținute aceleași rezultatele, la trei concentrații diferite ale ferioxalatului(III) de potasiu, dar este influențată de spectrul de emisie al fiecărei surse de iradiere în parte [152,153,188]. Deci, actinometrul poate fi acceptat pentru cercetările date. Rezultatele obținute pot fi folosite pentru determinarea randamentului cuantic al reacțiilor fotochimice, cu implicarea tiolilor luați în studiu.

3.2. Fotoliza directă a tiolilor analizați

În ultimii ani, foarte multe cercetări se fac cu implicarea proceselor de fototransformare a poluanților din sistemele acvatice, datorită dezvoltării avansate a industriei chimice și a sintezei de substanțe noi, care în mare parte nu sunt biodegradabile și sunt xenobiotici pentru acestea. Fotoliza directă se realizează în cazurile în care substanța poluantă P, sub acțiunea razelor solare, absoarbe fotonii de lumină și este direct supusă transformărilor chimice [1-8,53-59].

Pentru a studia procesele de fotoliză directă a tiolilor menționați a fost modelat următorul sistem, în care a fost variată concentrația inițială a tiolului: *S–H_2O–hυ*. Sistemul dat a fost iradiat cu diferite surse de radiații artificiale care au fost menționate anterior (Tabelul 2.2). Concentrațiile tiolilor au fost selectate reieșind din sensibilitatea metodei și din concentrațiile ce se întâlnesc în sistemele acvatice (10^{-6}-10^{-5} M) [2,3,33]. Paralel a fost monitorizată concentrația acestora într-o probă neiradiată și s-a constatat că fără iradiere concentrația acestora nu se modifică în timp.

Fotoliza directă a tioureei

Inițial, pentru a determina dacă TU ar putea să se supună fotolizei directe, a fost înregistrat spectrul de absorbție al soluției apoase de TU. Din Figura 3.1 se observă ca maximul de absorbție al TU se manifestă la λ= 300 nm, fapt ce ne indică că TU se poate supune fotolizei

directe, deoarece sursele de lumină folosite în cercetarea dată, precum și Soarele în condiții naturale emit radiații cu așa lungime de undă [3,203-207].

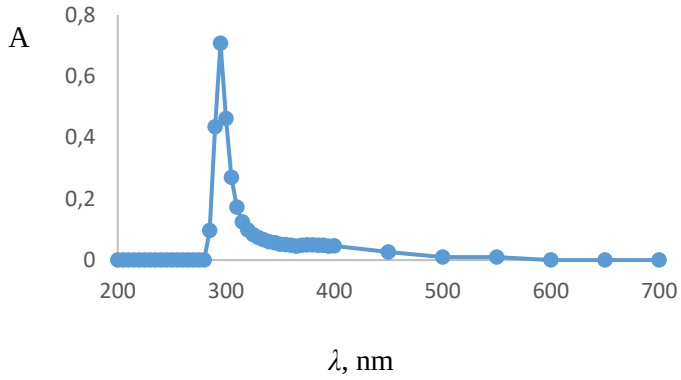


Fig. 3.1. Spectrul de absorbție al tioureei: *[TU] = 1·10^{-1} M, l = 1 cm* [207]

Concentrațiile inițiale ale tiouree în sistem au fost în intervalul (2,0·10^{-3}-5,2·10^{-3} M) și au fost selectate pornind de la sensibilitatea metodei folosite, deși în sistemele acvatice naturale se întâlnesc concentrații mult mai mici, de ordinul 10^{-8}-10^{-6} M. Curbele cinetice ale procesului de oxidare fotochimică ale TU sunt prezentate în Figura 3.2. În paralel a fost monitorizată concentrația TU într-o probă neiradiată și s-a constatat că fără iradiere concentrația TU nu se modifică esențial în timp. Din curbele cinetice, se observă că sub acțiunea luminii emise concentrația TU scade în timp. Legități similare au fost stabilite și pentru celelalte surse de iradiere folosite în cercetare (Tabelul 2.2). Datorită faptului că spectrele de emisie ale lămpilor se suprapun cu spectrul de absorbție al TU, substanța se supune fotolizei directe. Deci putem constata că reacția fotochimică are loc.

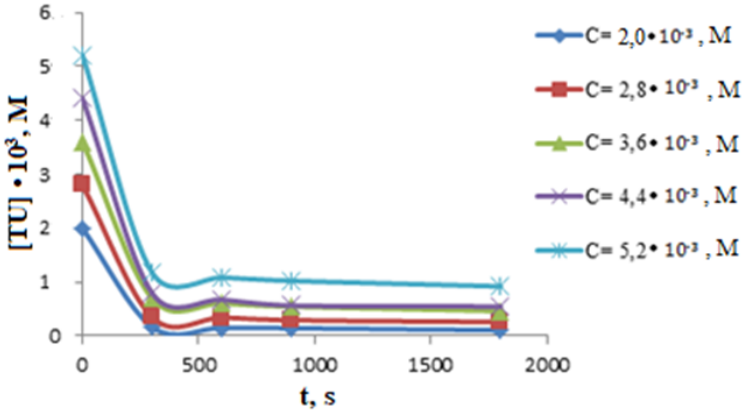


Fig. 3.2. Curbele cinetice ale procesului de fotoliză directă a soluției de TU, *pH=6,8, t=25* ºC *(Sursa de iradiere - lampă policromatică DRT-400)*

Pentru caracterizarea cinetică a procesului de fotoliză directă a TU, pentru toate sursele de iradiere, în baza rezultatelor obținute, au fost calculate vitezele de reacție și s-au construit dependențele grafice ale vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a TU în sistemul analizat (-dC/dt) = f([TU]$_0$) (Figura 3.3).

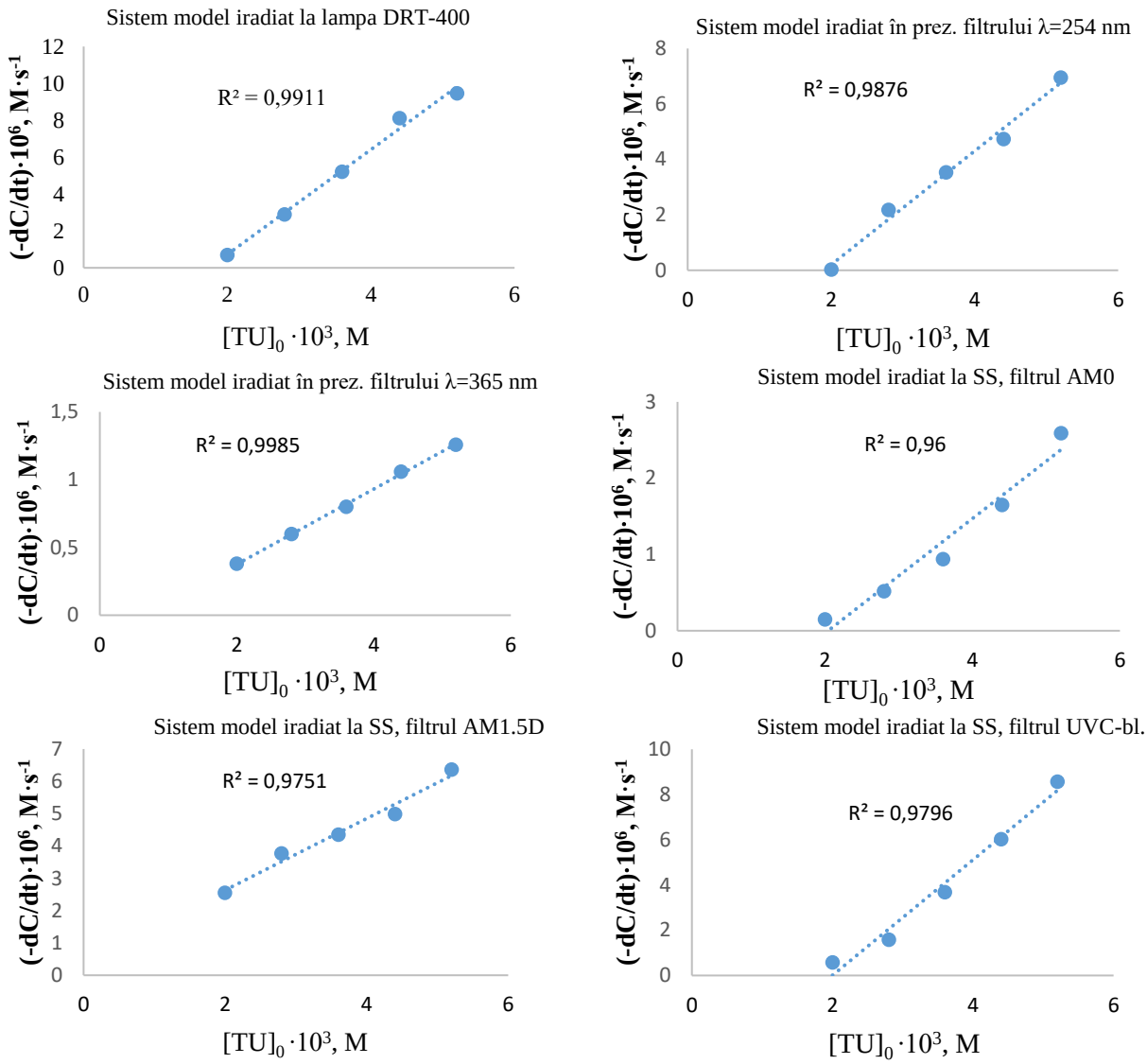


Fig. 3.3. Variația vitezelor de fotoliză directă ale TU în funcție de concentrația acesteia, la diferite surse de iradiere, *pH=6,8, t=25 ºC* [207]

Din rezultatele practice s-a constatat că TU se supune fotolizei directe la toate sursele de iradiere și viteza de fotoliză directă a TU depinde direct proporțional de concentrația inițială a TU în sistem. Astfel, pentru concentrațiile luate în studiu ($2{,}0\cdot10^{-3}$ -$5{,}2\cdot10^{-3}$ M) valorile vitezelor de fotoliză directă ale TU se încadrează în intervalul $2{,}0\cdot10^{-8}$-$8{,}6\cdot10^{-6}$ $M\cdot s^{-1}$. La fel se observă că viteza de fotoliză directă a TU depinde atât de intensitatea radiațiilor emise, cât și de calitatea acestora. Astfel, cea mai mare viteză de fotoliză directă a TU s-a dovedit a fi pentru SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. și lampa policromatică DRT-400, deoarece spectrul de emisie al acestor surse de iradiere se suprapune cel mai bine cu spectrul de absorbție al TU. Iar cea mai mică – pentru SS, înzestrat cu filtrul AM0 şi lampa monocromatică cu λ = 254 nm, deoarece spectrul de emisie al acestor surse de iradiere, cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al TU. Cu toate că lampa monocromatică cu λ = 254 nm emite radiații mai rigide, cu lungime de undă mai mică

(adică, cu energie mai mare comparativ cu Simulatorul Solar), viteza fotolizei directe este mai mică, dar totuși decurge, deoarece spectrul de absorbție al TU se încadrează în diapazonul 260-360 nm cu un maximum de absorbție la 300 nm. Totodată, se cunoaște că în soluțiile apoase, predomină forma tionică a TU [10,138], care este mai stabilă. A fost demonstrat că la iradierea soluției de TU cu raze cu $\lambda > 300$ nm, TU va trece în forma sa tiolică, care se produce prin transferul fotoindus de protoni de la unul dintre atomii de azot la atomul de sulf [137]. Reieșind din faptul că în sistemele acvatice ajung radiații solare cu $\lambda > 300$ nm, putem constata că acest proces va decurge și în sistemele modelate și în apele naturale [137-139,206,207]. Din cele expuse se poate de concluzionat că TU se va supune ușor fotolizei directe în condiții naturale, deoarece absoarbe radiații ce se încadrează în spectrul de emisie al Soarelui.

Pentru un tablou mai complet au fost calculați parametrii cinetici ai reacțiilor fotochimice, cum sunt vitezele inițiale (-dC/dt), constantele efective ale proceselor (k), randamentul cuantic (Φ) şi timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) ai TU (Tabelul 3.2) [207].

Tabelul 3.2. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă a TU în funcție de sursa de iradiere [207]

Parametrii cinetici	**Sursa de iradiere**					
	DRT-400	λ = 254 nm	λ = 365 nm	SS, AM0	SS, AM1.5D	SS, UVC-bl.
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
$-dC/dt \cdot 10^6$, $M \cdot s^{-1}$	0,69	0,02	0,38	0,15	2,55	0,58
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	2,90	4,52	3,78	3,36	3,98	6,71
Φ	0,345	0,08	0,72	0,01	0,29	0,12
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
$-dC/dt \cdot 10^6$, $M \cdot s^{-1}$	2,89	2,18	0,60	0,52	3,77	1,59
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	5,00	2,97	2,69	2,48	3,16	4,48
Φ	4,33	8,32	1,13	0,05	0,43	0,34
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60
$-dC/dt \cdot 10^6$, $M \cdot s^{-1}$	5,21	3,53	0,80	0,94	4,35	3,69
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	5,10	3,48	2,86	2,18	3,20	3,49
Φ	7,81	13,47	1,51	0,09	0,50	0,78
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40	4,40
$-dC/dt \cdot 10^6$, $M \cdot s^{-1}$	8,11	4,73	1,06	1,65	4,99	6,03
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	6,4	2,67	2,78	2,23	3,03	3,59
Φ	12,16	18,05	2,01	0,16	0,57	1,28
$[TU]_0 \cdot 10^3$, M	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20
$-dC/dt \cdot 10^6$, $M \cdot s^{-1}$	9,46	6,95	1,26	2,59	6,37	8,57
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	4,30	2,83	2,46	2,35	2,76	3,48
Φ	14,18	26,52	2,39	0,25	0,73	1,82
$k_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}	4,74	3,29	2,91	2,52	3,23	4,35
$\tau_{1/2}$	24 min 37 s	35 min 11 s	40 min	45 min 50 s	35 min 46 s	26 min 33 s

Rezultatele obținute denotă că randamentul cuantic în cazul TU depinde direct proporțional de concentrația acesteia în sistem și este mai mare ca 1, pentru sursele de iradiere

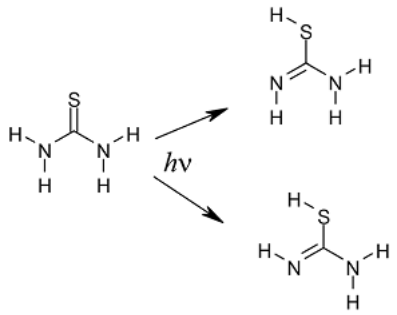
lampa DRT-400 și lampa VL-215.LC în prezența filtrelor monocromatice cu λ = 254 nm și λ = 365, nm ceea ce denotă faptul că în procesul de fotoliză directă al TU doar la etapa inițială are loc o reacție fotochimică, care este urmată de reacții chimice [152,153], posibil radicalice, respectiv, TU poate fi inițiator al proceselor de autopurificare chimică. Pentru SS, randamentul cuantic este subunitar, ceea ce se explică prin faptul că fluxul de fotoni în domeniul în care absoarbe TU este mult mai mic. Acest flux nu asigură inițierea proceselor radicalice, cu atât mai mult că în soluții are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului. Deci în condiții reale, care sunt comparative cu sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului UVC-bl., randamentul cuantic, ca și viteza reacțiilor, depinde direct proporțional de concentrația inițială a TU în sistem, precum și de intensitatea radiațiilor emise și, totodată, oxidarea fotochimică a TU va decurge după mecanisme radicalice. Constantele de viteză sunt de ordinul 10^{-4} s^{-1} şi variază în dependenţă de spectrul de emisie și de fluxul de fotoni emis de aceste surse. Timpul de înjumătățire variază de la o lampă la alta și este în intervalul de la cca. 25 min (pentru lampa DRT-400) până la 45 min (pentru SS, în prezența filtrului AM0).

$$TU \xrightarrow{h\nu} TU^* \qquad (3.1)$$

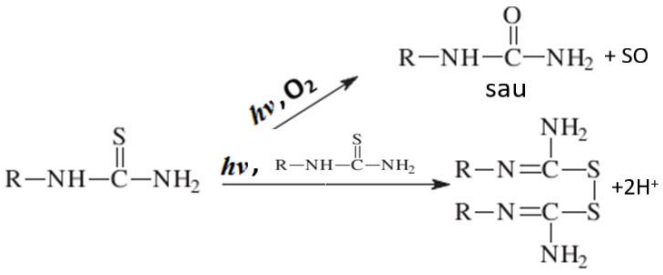
$$TU^* \longrightarrow P, \qquad (3.2)$$

unde: *P*- produși de reacție

Reieșind din cele expuse mai sus, putem presupune că TU se va supune fotolizei directe conform mecanismului descris de ec. (3.1,3.2), iar produșii de reacție cei mai probabili, vor fi cei prezentați în ec. (3.3,3.4) [45,140].



(3.3)



(3.4)

Așadar, printre produsele de reacție se enumeră: doi izomeri ai formei tiolice ai tioureei, ureea, disulfura de tiouree etc. [207].

Fotoliza directă a cisteinei

Un alt tiol care a fost supus fotolizei directe în acest studiu este cisteina (Cys). La fel ca și în cazul TU, inițial, a fost înregistrat spectrul de absorbție al soluției de Cys (Figura 3.4). S-a constatat că Cys absoarbe în domeniul λ = 190-260 nm [3,207,208]. Deci spectrul de absorbție al Cys mai puțin, comparativ cu TU, se suprapune cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere folosite în studiu, deci se așteaptă că fotoliza directă a Cys va decurge cu viteze mult mai mici.

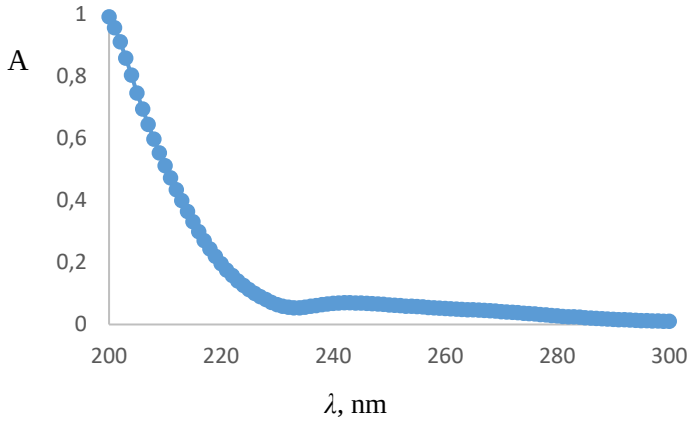
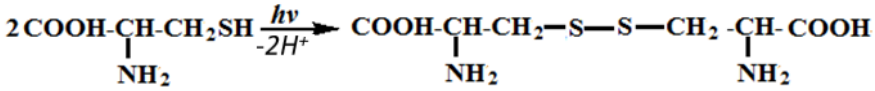


Fig. 3.4. Spectrul de absorbție al Cys: *[Cys] = 1·10^{-1} M, l = 1 cm* [207]

Rezultatele obținute au fost folosite la trasarea curbelor cinetice, din care au fost calculate vitezele de fotoliză directă ale Cys (Figura 3.5) [207]. Din rezultatele obținute se observă că la concentrațiile luate în studiu, vitezele inițiale ale fotolizei directe ale cisteinei, s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-9} – 10^{-10} M·s^{-1}. S-a constatat că viteza de oxidare a acesteia crește odată cu creșterea concentrației ei în sistem și variază în funcție de sursa de iradiere. Deci cele mai mari viteze s-au înregistrat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 ((1,1-7,2)·10^{-9} M·s^{-1}) și lampa UV în prezența filtrului monocromatic cu λ = 254 nm ((0,4-5,3)· 10^{-9} M·s^{-1}), iar cele mai mici pentru sistemele iradiate cu SS ((0,1-5,3)·10^{-9} M·s^{-1}). Din datele experimentale se poate confirma că Cys se supune fotolizei directe, dar vitezele de fotoliză sunt foarte mici și depind direct proporțional de concentrația acesteia și de calitatea și cantitatea razelor emise. Din rezultatele obținute se presupune că Cys se va supune fotolizei directe conform mecanismului prezentat în ec. (3.5-3.7):

$$Cys + h\nu \rightarrow Cys^* \quad (3.5)$$

$$Cys^* \rightarrow P \quad (3.6)$$



(3.7)

Principalul produs în rezultatul fotolizei directe a Cys, va fi cistina [207].

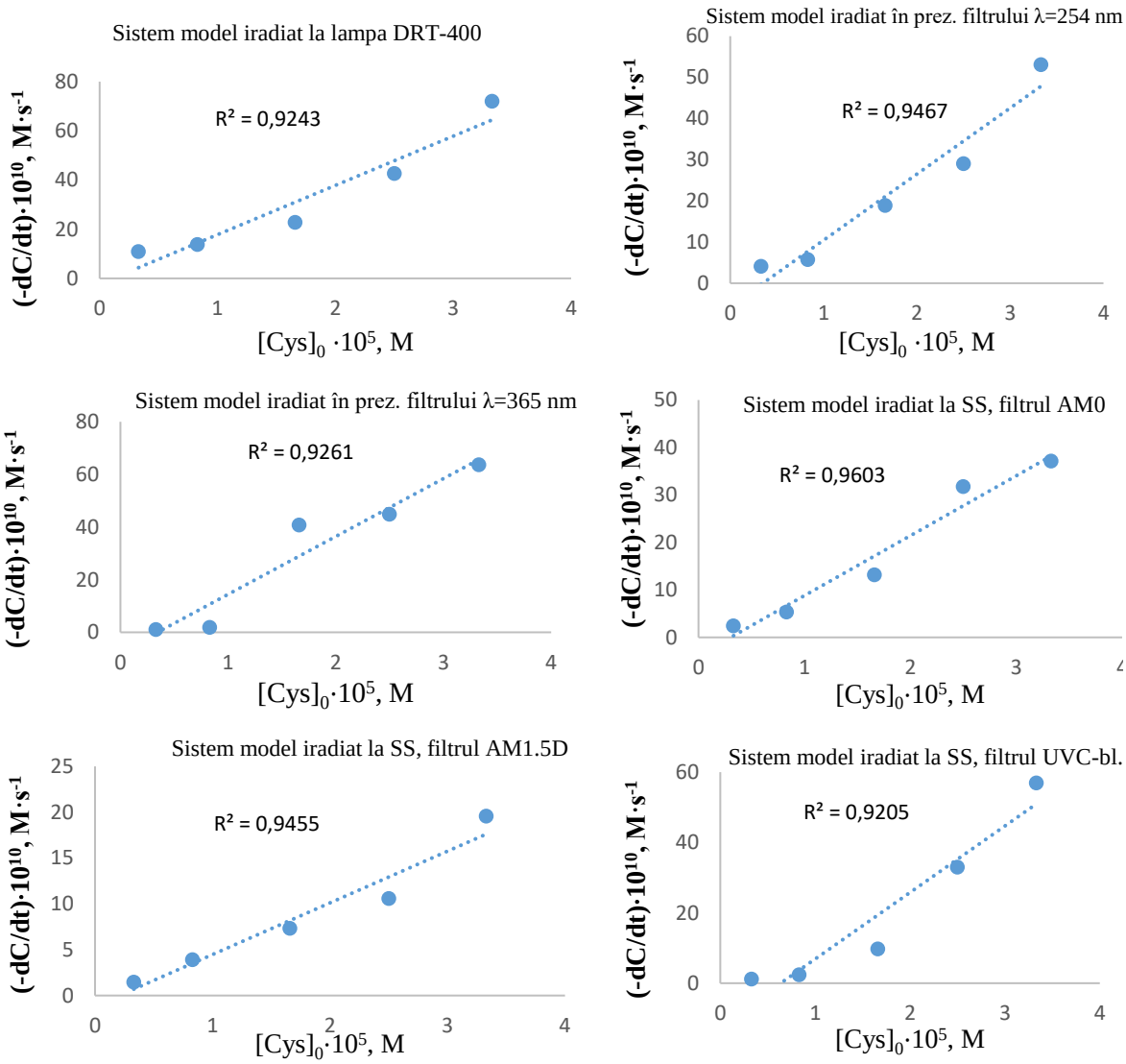


Fig. 3.5. Variația vitezelor de fotoliză directă ale Cys în funcție de concentrația acesteia, la diferite surse de iradiere, *pH=6,8, t=25 ºC* [207]

Ulterior s-au calculat constantele de viteză și randamentele cuantice ale procesului fotolitic, pentru toate sursele de iradiere. S-a determinat că pentru concentrațiile selectate constantele efective de viteză ale procesului de fotoliză directă ale Cys sunt de ordinul 10^{-5}-10^{-4} s^{-1} și variază în funcție de sursa de iradiere. Constantele de viteză medii ale fotolizei directe ale Cys, descresc în funcție de sursa de iradiere, în șirul: lampa DRT-400 ($2{,}59\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > lampa UV, VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 254 nm ($1{,}64\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > SS, în prezența filtrului AM0 ($1{,}47\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > lampa UV, VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ=365 nm ($8{,}9\cdot10^{-5}$ s^{-1})>SS, în prezența filtrului AM1.5D ($5{,}5\cdot10^{-5}$ s^{-1})>SS, în prezența filtrului UVC-bl. ($3{,}8\cdot10^{-5}$ s^{-1}). Această ordine se datorează faptului că domeniul de absorbție al Cys se încadrează în intervalul λ = 190-260 nm [207,208] și respectiv acest interval cel mai bine se suprapune cu spectrul de emisie al lămpii DRT-400 și al lămpii VL-215.LC în prezența filtrului

monocromatic cu λ = 254 nm și cel mai puțin se suprapune cu SS, în prezența filtrelor AM1.5D și UVC-bl. precum și lampa VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ=365 nm. Pentru caracterizarea probabilității decurgerii fotolizei directe pentru toate sistemele modelate au fost determinate randamentele cuantice (Tabelul 3.3). După rezultatele obținute a fost stabilit că randamentul cuantic al fotolizei directe al cisteinei este mult subunitar, ceea ce poate fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată (10^{-5} M) și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului [152,153]. Sursele de iradiere folosite în studiu, s-au divizat în două categorii: surse care asigură desfășurarea mai eficientă a fotolizei directe a Cys-lampa DRT-400, lampa VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 254 nm și λ = 365 nm, pentru care randamentul cuantic este de ordinul 10^{-3} și surse mai puțin eficiente în desfășurarea fotolizei directe a Cys-SS în prezența celor trei filtre, 10^{-5}-10^{-4}. După valorile randamentului cuantic putem constata că în condițiile sistemelor acvatice fotoliza directă a Cys practic poate fi neglijată, deoarece probabilitatea desfășurării acesteia este foarte mică. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cercetările anterioare [30,144]. Pentru toate sistemele model s-a calculat timpul de înjumătățire (Tabelul 3.5) și s-a constatat că acesta depinde de calitatea și cantitatea radiațiilor emise.

Tabelul 3.3. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă ai cisteinei [207]

Parametrii cinetici	**Sursa de iradiere**					
	DRT-400	λ = 254 nm	λ = 365 nm	SS, AM0	SS, AM1.5D	SS, UVC-bl.
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M·s^{-1}	10,90	4,08	1,06	1,47	1,17	2,45
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	3,83	0,29	0,40	1,08	1,11	0,29
$\Phi \cdot 10^3$	1,63	1,56	0,20	0,01	0,01	0,05
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M·s^{-1}	13,80	5,7	1,96	3,92	2,45	5,39
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	2,14	0,71	0,31	3,39	0,50	0,32
$\Phi \cdot 10^3$	2,06	2,17	0,37	0,04	0,03	0,11
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M·s^{-1}	22,80	18,90	40,80	7,35	9,80	13,20
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	1,73	1,59	0,61	0,22	0,27	0,42
$\Phi \cdot 10^3$	3,42	7,21	7,74	0,07	0,11	0,28
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M·s^{-1}	42,60	29,00	44,90	10,60	33,00	31,80
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	2,20	0,73	1,27	0,53	0,63	0,19
$\Phi \cdot 10^3$	6,38	11,07	8,52	0,10	0,38	0,67
$[Cys]_0 \cdot 10^5$, M	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, M·s^{-1}	72,00	53,10	63,70	19,60	57,00	37,20
$k \cdot 10^4$, s^{-1}	3,06	4,90	1,89	2,15	0,24	0,67
$\Phi \cdot 10^3$	10,79	20,26	12,08	0,19	0,66	0,79
$k_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}	2,59	1,64	0,89	1,47	0,55	0,38
$\tau_{1/2}$	44 min 37 s	1 h 10 min 26 s	2 h 9 min 48 s	1 h 18 min 58 s	3 h 30 min 4 s	5 h 4 min

Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în șirul: lampa DRT-400 (44 min 36 s) < lampa VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 254 nm (1 h 10 min 26 s) < SS, în prezența filtrului AM0 (1 h 18 min 58 s) < lampa VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 365 nm (2 h 9 min 48 s) < SS, în prezența filtrului AM1.5D (3 h 30 min 4 s) < SS, în prezența filtrului UVC-bl. (5 h 4 min 1 s).

Fotoliza directă a glutationului

Pentru a avea un tablou mai clar despre procesele din apele naturale a fost supus transformărilor fotochimice și glutationul (GSH), care este un tripeptid cu numeroase funcții fiziologice. Mecanismele de transformare ale GSH ca și ale Cys au fost pe larg studiate de către cercetătorii din întreaga lume [31,32,209-211].

La fel ca și în cazurile precedente, inițial, pentru a determina dacă GSH potențial ar putea să se supună fotolizei directe a fost măsurat spectrul de absorbție al soluției de GSH (Figura 3.6) [207]. A fost stabilit că GSH absoarbe în domeniul 190-380 nm, deci putem presupune că GSH se va supune fotolizei directe, deoarece spectrul de absorbție se suprapune cu spectrul de emisie al surselor de iradiere și viteza fotolizei directe va fi mai mare comparativ cu cea a Cys.

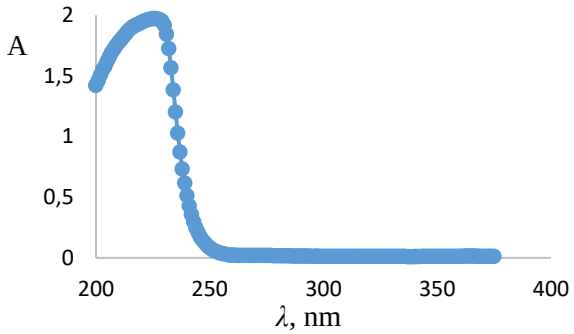


Fig. 3.6. Spectrul de absorbție al GSH: *[GSH] = 1·10^{-1} M, l = 1 cm* [207]

În baza rezultatelor obținute, au fost trasate curbele cinetice, din care au fost calculate vitezele de transformare fotochimică ale GSH și au fost construite dependențele grafice ale vitezei de oxidare în funcție de concentrația inițială a acestuia în sistem, supusă iradierii la diferite surse. Din Figura 3.7 se observă că GSH se supune fotolizei directe și că vitezele de fotoliză directă ale acestuia sunt de ordinul 10^{-10}-10^{-9} M·s^{-1}, de același ordin ca și Cys. Spre deosebire de Cys, vitezele de fotoliză directă ale GSH se încadrează într-un domeniu de valori mai restrâns, pentru toate sursele de iradiere. Cele mai mari valori ale vitezelor de fotoliză directă ale GSH au fost înregistrate pentru lampa DRT-400 ($2{,}4\cdot10^{-10}$-$2{,}3\cdot10^{-9}$ M·s^{-1}), ceea ce se explică prin faptul că spectrul de emisie al acesteia se suprapune cel mai bine cu spectrul de absorbție al GSH. Cele mai mici valori ale vitezelor de fotoliză directă ale GSH au fost înregistrate pentru SS, în prezența celor trei filtre, pentru care valorile s-au încadrat în domeniul

(0,3-7,2)·10^{-10} M·s^{-1}, datorită faptului că spectrul de emisie al acestor surse de lumină cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al GSH.

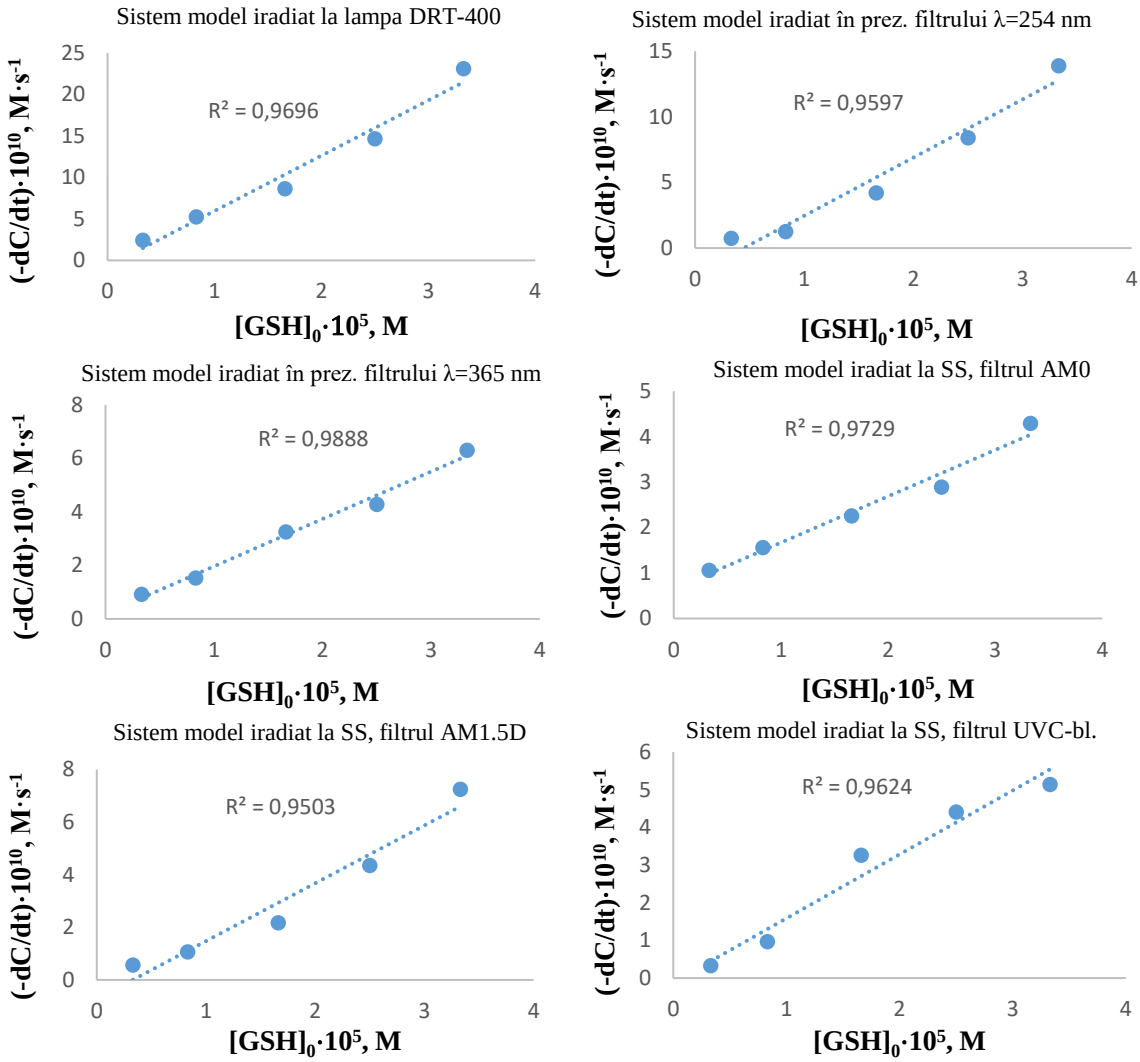


Fig. 3.7. Variația vitezelor de fotoliză directă ale GSH în funcție de concentrația inițială a acestuia, la diferite surse de iradiere, *pH=6,8, t=25 ºC* [207]

Reieșind din rezultatele obținute putem concluziona că în condițiile reale, vitezele de fotoliză directă ale GSH, vor fi apropiate de rezultatele obținute pentru SS, în prezența celor cele trei filtre, spectrele de emisie ale cărora sunt cele mai apropiate de spectrul de emisie al Soarelui. Pentru un tablou mai complet, pentru toate sistemele model au fost calculate constantele de viteză și timpul de înjumătățire (Tabelul 3.4). Pentru determinarea probabilității desfășurării fotolizei directe în sistemele modelate, au fost calculate randamentele cuantice ale fotolizei directe ale GSH, pentru toate sursele de iradiere. Rezultatele prezentate în Tabelul 3.4 denotă faptul că și constantele de viteză, la fel ca vitezele de fotoliză, variază în funcție de sursa de iradiere, adică depinde de fluxul de fotoni și spectrul de emisie al sursei de iradiere folosite. Constantele de viteză, ca și vitezele de fotoliză directă ale GSH, comparativ cu cele ale Cys, sunt

mai mici și de ordinul 10^{-5}-10^{-4} s^{-1}. Aceasta se datorează faptului că GSH are o structură mult mai complexă ca a Cys, în compoziția căreia intră trei aminoacizi, inclusiv Cys. Deci cel mai efectiv procesul de fotoliză directă al GSH se desfășoară la lampa DRT-400, spectrul de emisie al acestei lămpi include tot spectrul de absorbție ale GSH [212].

Tabelul 3.4. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă a GSH [207]

Parametrii cinetici	Sursa de iradiere					
	DRT-400	**λ=254**	**λ=365**	**SS, AM0**	**SS, AM1.5D**	**SS, UVC-bl.**
$[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, $M \cdot s^{-1}$	2,44	0,73	0,92	1,06	0,57	0,33
$k \cdot 10^5$, s^{-1}	9,48	6,19	11,3	7,21	2,74	3,86
$\Phi \cdot 10^3$	1,22	2,79	1,75	0,10	0,06	0,07
$[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, $M \cdot s^{-1}$	5,24	1,25	1,53	1,56	1,07	0,97
$k \cdot 10^5$, s^{-1}	10,92	4,52	9,25	6,16	4,24	2,16
$\Phi \cdot 10^3$	2,62	4,77	2,90	0,15	0,12	0,20
$[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, $M \cdot s^{-1}$	8,66	4,20	3,26	2,26	2,17	3,26
$k \cdot 10^5$, s^{-1}	7,60	4,07	10,4	5,45	4,16	11,7
$\Phi \cdot 10^3$	4,33	16,00	6,19	0,22	0,25	0,69
$[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, $M \cdot s^{-1}$	14,66	8,40	4,29	2,89	4,35	4,41
$k \cdot 10^5$, s^{-1}	13,16	9,80	8,21	4,83	4,13	8,42
$\Phi \cdot 10^3$	7,33	32,10	8,14	0,28	0,51	0,94
$[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
$-dC/dt \cdot 10^{10}$, $M \cdot s^{-1}$	23,11	13,90	6,31	4,29	7,25	5,14
$k \cdot 10^5$, s^{-1}	12,01	20,40	8,78	6,31	10,2	9,72
$\Phi \cdot 10^3$	11,6	53,10	12,00	0,41	0,83	1,09
$k_{med.} \cdot 10^5$, s^{-1}	10,63	8,90	9,60	6,00	5,09	7,17
$\tau_{1/2}$	1 h 48 min 39 s	2 h 9 min 46 s	2 h 18 s	3 h 12 min 30 s	3 h 46 min 54 s	2 h 41 min 5 s

Dacă să ne referim la sistemele acvatice reale, putem presupune că procesul de fotoliză directă al GSH se va desfășura comparativ cu sistemele model iradiate la SS, în prezența filtrului UVC-bl., care are spectrul de emisie cel mai apropiat de cel al Soarelui. Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 (1 h 48 min 39 s) < lampa VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 365 nm (2 h 18 s) < lampa VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 254 nm (2 h 9 min 46 s) < SS, în prezența filtrului UVC-bl. (2 h 41 min 5 s) < SS, în prezența filtrului AM0 (3 h 12 min 30 s) < SS, în prezența filtrului AM1.5D (3 h 46 min 54 s).

Pentru caracterizarea probabilității decurgerii fotolizei directe pentru toate sistemele model au fost calculate randamentele cuantice ale GSH. După rezultatele obținute a fost stabilit că randamentul cuantic al fotolizei directe al GSH analog Cys este mult subunitar, ceea ce poate

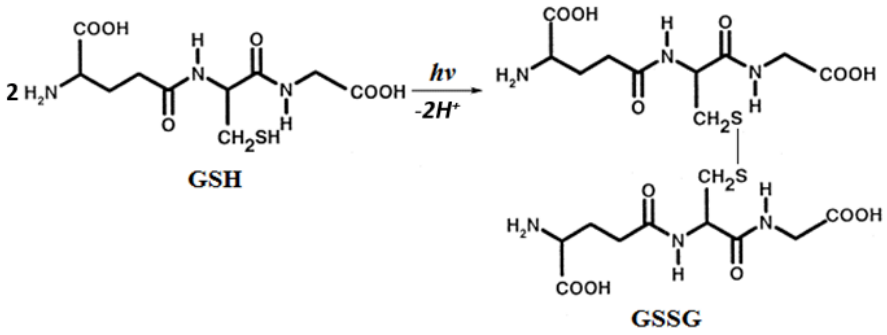
fi explicat prin faptul că procesul are loc în soluție diluată și în acest caz are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic, în urma ciocnirii cu moleculele solventului [152,153]. A fost stabilit că randamentul cuantic al GSH depinde direct proporțional de concentrația acestuia în sistem. Totodată, s-a constatat că randamentul cuantic depinde de calitatea și cantitatea radiațiilor emise și pentru sursele de iradiere folosite în studiu s-au divizat în două categorii: surse care asigură desfășurarea mai eficientă a fotolizei directe a GSH- lampa VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu λ = 254 nm și λ = 365 nm și lampa DRT-400, pentru care randamentul cuantic este de ordinul 10^{-3}-10^{-1}, și surse mai puțin eficiente în desfășurarea fotolizei directe a GSH - SS în prezența celor trei filtre, pentru care randamentul cuantic s-a dovedit a fi de ordinul 10^{-5}-10^{-3}. Cu toate că randamentul cuantic al GSH este mult subunitar, totuși comparativ cu cel al Cys este cu 2 ordine mai mare, datorită faptului că are un spectru de absorbție mult mai larg (190-380 nm) și respectiv spectrul de acțiune al surselor de iradiere este mult mai larg. După valorile randamentului cuantic, se poate de constatat că în condiții reale, fotoliza directă a GSH analog Cys poate fi neglijată, deoarece probabilitatea desfășurării fotolizei directe a acestuia este foarte mică. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cercetările anterioare [30,144].

Reieșind din rezultatele obținute se poate de presupus că fotoliza directă a GSH va decurge conform mecanismului descris de ec. (3.8-3.10):

$$GSH + h\nu \rightarrow GSH^* \tag{3.8}$$

$$2GSH^* \rightarrow GSSG + 2H^+ \tag{3.9}$$

Din mecanismul prezentat în ec. (3.8-3.10) s-a constatat că principalul produs la fotoliză directă al GSH va fi glutationul oxidat (glutation-disulfură).



(3.10)

Fotoliza directă a acidul tioglicolic

Spre deosebire de Cys și GSH, ATG (acidul tioglicolic) analog TU are proveniență antropogenă și totodată are influență negativă directă asupra organismelor vii [47]. Pentru a determina influența ATG asupra sistemelor acvatice, ca și în cazurile anterioare au fost studiate procesele de fototransformare a acestuia pe sisteme model. La fel ca în cazurile precedente, inițial, pentru a determina dacă ATG potențial ar putea să se supună fotolizei directe, a fost

măsurat spectrul de absorbție al soluției de ATG (Figura 3.8). Se observă că ATG are un maxim de absorbție λ_{max}=234 nm, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [213]. Dacă suprapunem spectrul de absorbție al ATG, cu spectrele de emisie ale lămpilor folosite în studiu, se presupune că ATG nu se va supune fotolizei directe, deoarece spectrele acestora nu se suprapun. Absorbția maximă a ATG este la 234 nm, iar sursele de iradiere folosite în lucrarea dată, au spectre de emisie începând cu 240 nm, pentru lampa DRT-400. Analog în sistemele acvatice, ATG nu se va supune fotolizei directe, deoarece pe suprafața terestră ajung foarte puține radiații cu λ<290 nm.

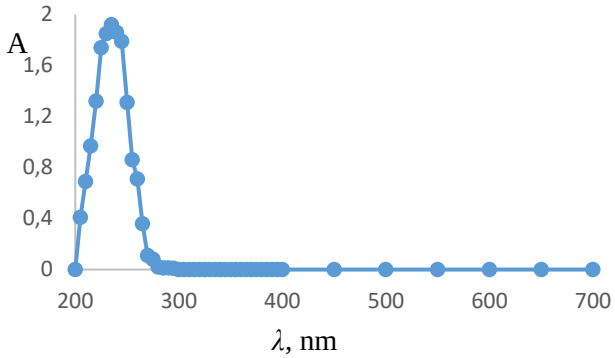


Fig. 3.8. Spectrul de absorbție al acidului tioglicolic: *[ATG]= 1·10^{-3} M, l=1 cm* [207]

Ca să confirmăm sau să infirmăm ipotezele înaintate sistemele model ale ATG au fost supuse iradierii cu sursele menționate în Tabelul 2.2. A fost stabilit că în rezultatul iradierii la sursele de lumină selectate, concentrația acestuia nu se modifică în timp. Acest fapt confirmă ipoteza că ATG nu se supune fotolizei directe și pentru transformările acestuia în sistemele acvatice e nevoie de condiții mai rigide.

$$ATG + h\nu \not\rightarrow \qquad (3.11)$$

Deci din cele relatate s-a constatat că ATG, la iradiere, se comportă diferit de ceilalți tioli luați în studiu, deoarece nu se supune fotolizei directă [207].

3.3. Concluzii la Capitolul 3

1. S-a constatat că actinometrul chimic, ferioxalat(III) de potasiu, este eficient pentru determinarea fluxului de fotoni emise de sursele de iradiere folosite și s-a confirmat că acesta nu depinde de concentrațiile actinometrului și de urmele de impurități.
2. S-a calculat fluxul de fotoni, cu ajutorul actinometrului chimic, ferioxalat de potasiu, pentru toate sursele folosite în studiu.

3. S-a stabilit că TU, Cys și GSH se supun fotolizei directe, la iradiere cu toate sursele folosite în studiu, datorită faptului că spectrele de absorbție ale substratelor se suprapun mai mult sau mai puțin cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere.
4. Vitezele de fotoliză directă ale tiolilor analizați depind direct proporțional de concentrația substratului în sistem precum și de fluxul de fotoni și spectrul de emisie al surselor de iradiere.
5. S-a constatat că ATG nu se supune fotolizei directe la iradiere cu sursele folosite, din cauză că spectrul de absorbție al acestuia nu se suprapune cu spectrele de emisie ale surselor de iradiere.
6. S-au calculat constantele de viteză, timpul de înjumătățire și randamentele cuantice pentru substratele care s-au supus fotolizei directe și s-a constatat că acești parametri cinetici depind de fluxul de fotoni și de spectrul de emisie al surselor de iradiere.
7. S-a stabilit că randamentul cuantic al TU la concentrațiile studiate ($(2,0\text{-}5,2)\cdot10^{-3}$ M), pentru sursele de iradiere lampa DRT-400 și lampa UV, lampa VL-215.LC în prezența filtrului monocromatic cu $\lambda = 254$ nm și $\lambda = 365$ nm, este mai mare ca unitate, ceea ce denotă faptul că în procesul de fotoliză directă al TU doar la etapa inițială are loc o reacție fotochimică, iar apoi reacții chimice, posibil radicalice.
8. La iradierea TU cu radiațiile emise de SS, randamentul cuantic este subunitar, ceea ce se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestora mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al substratului și totodată în soluții are loc dezactivarea moleculelor excitate fotochimic ca urmare a ciocnirii cu moleculele solventului.
9. S-a constatat că chiar dacă TU, Cys și GSH se supun fotolizei directe, dar probabilitatea inițierii acestor transformări în condițiile sistemelor acvatice reale este foarte mică, fapt confirmat prin randamentele cuantice.

4. FOTOLIZA INDUSĂ A UNOR SUBSTANȚE TIOLICE

Este cunoscut faptul că la iradierea soluției de peroxid de hidrogen are loc descompunerea fotolitică a acestuia cu formare de radicali $HO_2^{\cdot}$, $O_2^{\cdot -}$ şi $OH^{\cdot}$ [11,44,56,128]:

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^{\cdot} \quad (4.1)$$

$$H_2O_2 + OH^{\cdot} \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \qquad k = 2{,}7 \cdot 10^7\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \quad (4.2)$$

Activitatea radicalilor $HO_2^{\cdot}$ şi $O_2^{\cdot -}$ este de 4-7 ordine mai mică în comparație cu activitatea radicalilor $OH^{\cdot}$, iar forma protonată ($HO_2^{\cdot}$) are proprietăţi de oxidant mult mai pronunţate în comparaţie cu forma disociată ($O_2^{\cdot -}$) [11,44,56,128]. Cercetările realizate anterior confirmă faptul că tiolii sunt substanțe greu oxidate de oxigen și mult mai ușor de H_2O_2 [10]. Rezultatele prezentate în *Capitolul 3*, denotă faptul că în sistemele acvatice, probabilitatea desfășurării fotolizei directe a Cys și GSH, este foarte mică (după valorile randamentului cuantic) și respectiv este neglijabilă, ATG nu se supune fotolizei directe și doar TU ar putea să se supună proceselor de fotoliză directă în condiții reale.

În *Capitolul 4* a fost studiată fotoliza indusă a TU, Cys, GSH și ATG, cu utilizarea aceloraşi surse de iradiere ca și la fotoliza directă. Tot în acest capitol au fost studiate și transformările fotocatalitice, catalizate de ionii de Cu(II) și Fe(III). În rezultatul studiului au fost determinați parametrii cinetici ai fotolizei induse a tiolilor menționați: vitezele de fototransformare, constantele efective ale vitezelor de reacție, timpul de înjumătățire, ecuațiile matematice ale vitezelor de reacție precum și mecanismele posibile de fototransformare a tiolilor vizați.

Pentru a evalua procesele ce decurg în sistemele acvatice în prezența tiolilor menționați, ca și în cazul fotolizei directe, au fost folosite sistemele model în condiții de laborator. Legitățile de transformare ale tiolilor supuși cercetărilor în condiții de laborator, vor putea fi folosite la explicarea celor ce decurg în condiții reale. Pentru studierea procesului de oxidare fotochimică indusă a tiolilor luați în studiu au fost modelate sisteme, unde înafară de substrat s-a adăugat H_2O_2, ca sursă de radicali OH, iar apoi sistemele s-au complicat prin adăugarea ionilor de Cu(II) și Fe(III) în calitate de catalizatori. Iradierea s-a realizat la sursele de radiații menționate anterior (Tabelul 2.2). Reieșind din faptul că lampa VL-215.LC în prezența filtrelor monocromatic cu λ=254 nm și λ=365, nu sunt caracteristice sistemelor acvatice naturale, rezultatele pentru aceste lămpi au fost prezentate la anexe (Anexele 5-8 și 33). Pentru a modela sisteme cât mai apropiate de sistemele acvatice naturale în lucrare sunt prezentate rezultatele pentru sursele de iradiere policromatice, care sunt caracteristice acestora. Pentru determinarea parametrilor cinetici, pentru

fiecare sistem pe rând s-a variat concentrația unui component, iar concentrațiile celorlalți componenți au fost menținute constante. Astfel, au fost modelate următoarele sisteme:
S-H_2O_2-hv; S-H_2O_2-Cu(II)-hv; S-H_2O_2-Fe(III)-hv.

4.1. Fotoliza indusă a tiolilor de origine autohtonă pe exemplul Cys și GSH

Fotoliza indusă a Cys în prezența H_2O_2

Pornind de la faptul că studiile anterioare [3,161] au arătat că vitezele de fotoliză directă ale Cys sunt foarte mici, au fost făcute studii asupra procesului de fotoliză indusă a acesteia cu radicali OH. Din curbele cinetice obținute au fost calculate vitezele inițiale de oxidare ale Cys în prezența H_2O_2 (Figurile 4.1-4.2). Oxidarea Cys decurge după un mecanism radicalic și complex, descris în ec. (4.3-4.8) [214-216]. Vitezele de fotoliză indusă ale Cys s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-7}-10^{-9} M·s^{-1}. Din Figura 4.1 se observă că viteza de fotooxidare a Cys în prezența H_2O_2 a crescut aproximativ cu 2 ordine în comparație cu fotoliza directă și sunt de ordinul 10^{-10}-10^{-11} M·s^{-1} și cresc, odată cu creșterea concentrației inițiale de Cys în sistem [3]. Creșterea vitezei de fotooxidare a Cys, în prezența H_2O_2, demonstrează că mecanismul de fotooxidare al Cys este radicalic, adică în sistem în urma procesului de fotoliză indusă, se formează radicali ce induc oxidarea acesteia. Din rezultatele practice se observă că intensitatea proceselor fotochimice depinde direct de intensitatea radiațiilor și de spectrul de emisie, atestându-se cele mai mari viteze la iradierea cu lampa policromatică DRT-400 ($6{,}6\cdot10^{-8}$-$3{,}5\cdot10^{-7}$ M·s^{-1}), care pe lângă faptul că asigură generarea unei cantități de radicali OH la descompunerea fotolitică a H_2O_2, spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al Cys (absoarbe în domeniul 190-260 nm) [207]. Cele mai mici viteze au fost determinate la iradierea cu SS, în prezența filtrul AM1.5D și sunt aproximativ cu un ordin mai mici ($1{,}8\cdot10^{-9}$-$2{,}3\cdot10^{-8}$ M·s^{-1}). Acesta emite o cantitate mai mică de raze UV, respectiv se generează o cantitate mai mică de radicali OH și totodată, spectrul de emisie al acestuia cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al Cys. Dar, totodată, spectrul de emisie al acestui filtru este cel mai aproape de spectrul de emisie al Soarelui, respectiv rezultatele obținute la iradierea cu acesta descriu cel mai bine transformările ce decurg în condiții naturale.

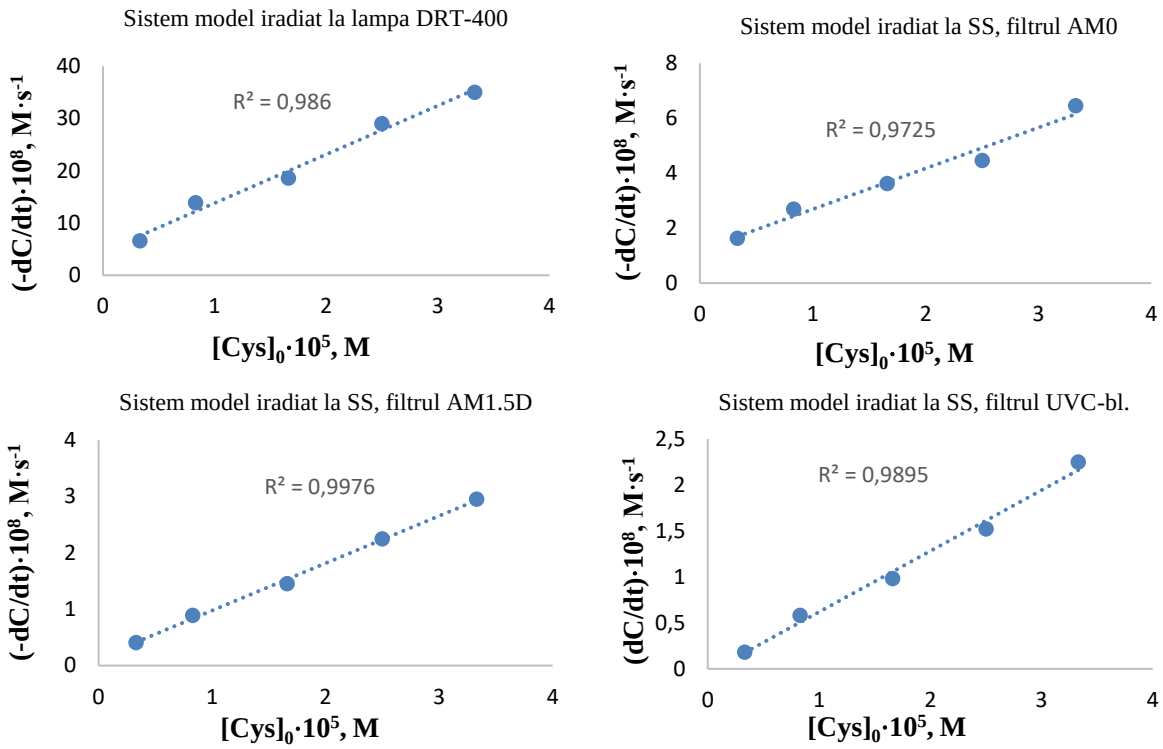


Fig. 4.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația acesteia, la iradiere cu diferite surse, $[H_2O_2]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 6,8, t=25 ºC

Din Figura 4.2 se observă că viteza de oxidare a Cys crește odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 în sistem și este de 2-3 ori mai mare decât în cazul variației concentrației de Cys, ceea ce se datorează aportului considerabil al radicalilor OH, obținuți în urma procesului de iradiere al H_2O_2, în oxidarea poluanților din mediul acvatic. Similar procesului pentru TU, se observă că fotooxidarea Cys are loc cel mai efectiv la lampa DRT-400 ($5{,}4 \cdot 10^{-8}$-$3{,}9 \cdot 10^{-7}$ M·s^{-1}). Iar cele mai mici viteze, ca în cazul precedent, au fost stabilite pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5D, care la fel s-au dovedit a fi mult mai mici analog sistemelor iradiate la lampa policromatică DRT-400 ($1{,}3 \cdot 10^{-8}$-$5{,}6 \cdot 10^{-8}$ M·s^{-1}).

Reieșind din cele expuse putem presupune că oxidarea fotochimică a Cys decurge după un mecanism radicalic și complex, descris de ec. (4.3-4.8) [37,135,143].

$$HO_2CCH(NH_2)CH_2\text{-}SH + O_2^{-\bullet} \rightarrow HO_2CCH(NH_2)CH_2(SO_2H)^{-\bullet} \rightarrow HO_2CCH(NH_2)CH_2SO^{-} + HO^{\bullet} \quad (4.3)$$

$$HO_2CCH(NH_2)CH_2\text{-}SH + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO_2CCH(NH_2)CH_2S^{\bullet} + H_2O_2 \quad (4.4)$$

$$HO_2CCH(NH_2)CH_2\text{-}SH + HO\text{–}OH \rightarrow HO_2CCH(NH_2)CH_2S^{\bullet} + H_2O + OH^{-} \quad (4.5)$$

$$HO_2CCH(NH_2)CH_2\text{-}SH + HO\text{–}OH \rightarrow HO_2CCH(NH_2)CH_2SOH + H_2O \quad (4.6)$$

$$HO_2CCH(NH_2)CH_2\text{-}SH + {\bullet}OH \rightarrow HO_2CCH(NH_2)CH_2S^{\bullet} + H_2O \quad (4.7)$$

$$HO_2CCH(NH_2)CH_2\text{-}SH + {}^1O_2 \rightarrow HO_2CCH(NH_2)CH_2S^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad (4.8)$$

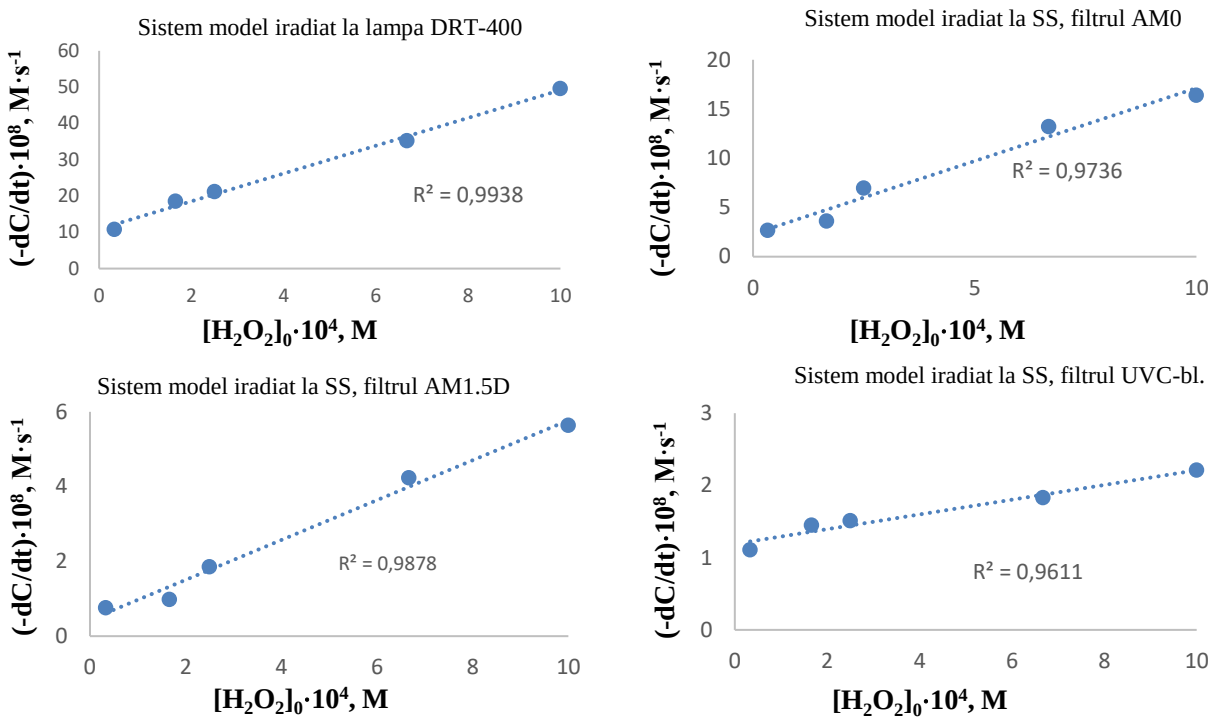


Fig. 4.2. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse, *$[Cys]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-5}$ M, pH =6,8, t=25 ºC*

Rezultatele obținute pentru parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al Cys sunt prezentate în Tabelul 4.1. Din calculele efectuate a fost determinat că atât ordinul parțial de reacție după Cys, cât și după peroxidul de hidrogen sunt fracționare. Respectiv, din punct de vedere al mecanismului, acest comportament se poate interpreta ca o concurență între două procese, iar contribuția acestora depinde de concentrațiile reactanților și de sursa de iradiere. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele din literatură, dovedind încă o dată că Cys se supune oxidării după un mecanism radicalic, conform ec. (4.3-4.8). Ordinile globale de reacție s-au încadrat între unu și doi și pe lângă faptul că depinde de concentrațiile Cys și ale peroxidului de hidrogen, mai depinde și de fluxul de lumină și intensitatea radiațiilor emise.

Tabelul 4.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al Cys

Sursa de iradiere	$k_{med.} \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa DRT-400	8,21	12 min 58 s	$W = k_{med.}[Cys]^{0.7} \cdot [H_2O_2]^{0.6}$
SS, AM0	2,55	45 min 17 s	$W = k_{med.}[Cys]^{0.9} \cdot [H_2O_2]^{0.5}$
SS, AM1.5D	1,69	1 h 8 min 20 s	$W = k_{med.}[Cys]^{0.8} \cdot [H_2O_2]^{0.2}$
SS, UVC-bl.	1,02	1 h 53 min 14 s	$W = k_{med.}[Cys]^{0.5} \cdot [H_2O_2]^{0.5}$

Constantele efective de viteză s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-4} s^{-1} pentru toate sistemele. Aceasta încă o data denotă faptul că spectrul de emisie al acestei lămpi, cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al Cys. Cele mai mici constante de viteză au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu SS în prezența celor trei filtre, ceea ce se explică prin faptul că

spectrul de emisie al acestora este limitat, razele cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, fiind foarte puține sau lipsesc, respectiv spectrele de emisie ale acestor surse cel mai puțin se suprapun cu spectrele de absorbție ale Cys și H_2O_2. S-a demonstrat că timpul de înjumătățire pentru toate sistemele variază de la o sursă de iradiere la alta. Respectiv, în condițiile date, timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în următoarea ordine: DRT-400 (12 min 58 s) < SS, AM1.5D (45 min 17 s) < SS, UVC-bl. (1 h 8 min 20 s) < SS, AM0 (1 h 53 min 14 s).

Fotoliza indusă a GSH în prezența H_2O_2

Pornind de la faptul că GSH este un compus tiolic prezent în organismele vii și în plante, el are un rol foarte important de captator al radicalilor liberi [32,35,37,40,134-136,143,209-211,217-223]. În studiile anterioare a fost stabilit că concentrațiile GSH variază în timp și spațiu [2]. Deși în organismele vii acest tiol are o importanță majoră pozitivă, ajungând în sistemele acvatice poate avea o influență negativă asupra proceselor de autopurificare chimică ale sistemelor acvatice, prin consumul peroxidului de hidrogen și a radicalilor liberi care contribuie la transformarea poluanților din sistemele acvatice. Există foarte multe studii cu referire la transformările și aportul acestui tiol în organismele vii [32,35,37,40,134-136,143,209-211,217-221], pe când studiile referitoare la transformarea GSH în sistemele acvatice sunt limitate. În studiile descrise în *Capitolul 3,* s-a constatat că probabilitatea desfășurării fotolizei directe ale GSH, este foarte mică (reieșind din valorile pentru randamentele cuantice). De aceea ne-am propus ca sarcină studiul transformărilor fotoinduse ale acestui tiol în prezența H_2O_2.

Au fost calculate vitezele inițiale de oxidare a GSH în prezența H_2O_2 și au fost construite dependențele grafice ale vitezelor în funcție de concentrația GSH și a peroxidului de hidrogen adăugate în sistem. Vitezele de fotooxidare ale GSH, s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-8}-10^{-7} $M \cdot s^{-1}$ (Figurile 4.3-4.4). Din Figura 4.3 se observă că viteza de fotooxidare a GSH în prezența H_2O_2 a crescut aproximativ cu 1-2 ordine în comparație cu fotoliza directă, sunt de ordinul 10^{-10}-10^{-9} $M \cdot s^{-1}$ și crește, odată cu creșterea concentrației inițiale de GSH în sistem. Creșterea vitezei de fotooxidare a GSH, în prezența H_2O_2, demonstrează că mecanismul de fotooxidare al GSH similar Cys este radicalic, adică în sistem în urma procesului de fotoliză indusă, se formează radicali ce duc la oxidarea acestuia [222]. Similar studiilor precedente, se observă că intensitatea proceselor fotochimice, depinde direct de intensitatea radiațiilor și de spectrul de emisie, atestându-se cele mai mari viteze, la iradierea cu lampa policromatică DRT-400 ($2{,}04 \cdot 10^{-8}$-$5{,}60 \cdot 10^{-7}$ $M \cdot s^{-1}$) și sunt aproximativ de două ori mai mari decât în cazul fotooxidării Cys în aceleași condiții. Aceasta se datorează faptului că la iradierea cu această lampă se generează o cantitate mai mare de radicali OH la descompunerea fotolitică a H_2O_2 și totodată spectrul de

emisie al acesteia cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al GSH (care are 2 maxime de absorbție la λ_{max}= 225 nm și la λ_{max} = 362 nm).

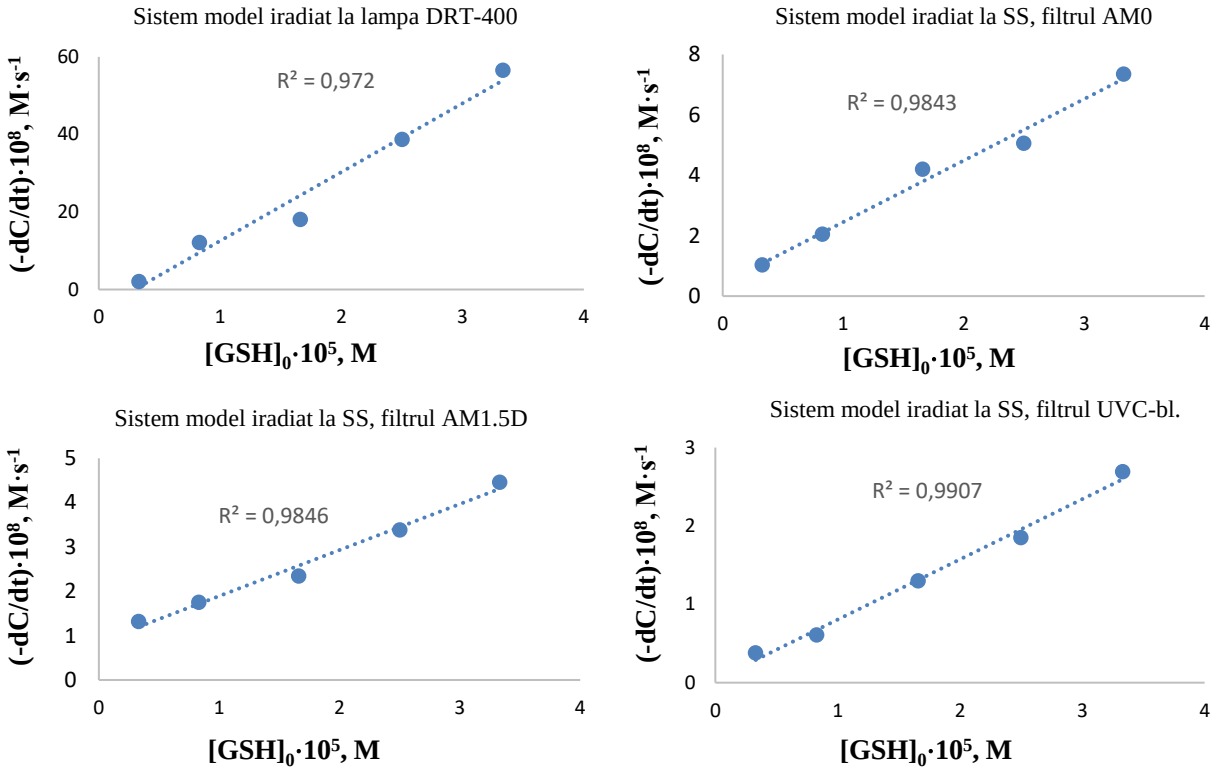


Fig. 4.3. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația acestuia, la iradiere cu diferite surse, *$[H_2O_2]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 6,8, t=25 °C*

Cele mai mici viteze au fost determinate la iradiere cu SS, în prezența filtrului UVC-bl. ($3{,}8 \cdot 10^{-9}$-$2{,}6 \cdot 10^{-8}$ $M \cdot s^{-1}$), care blochează razele cu λ≤ 290 nm și respectiv se generează o cantitate mai mică de radicali OH și totodată spectrul de emisie al acestui filtru cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al GSH. Spectrul de emisie al SS, în prezența filtrului UVC-bl. este cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui, respectiv rezultatele obținute la iradierea cu acesta sunt cele mai apropiate de condițiile naturale. S-a determinat că viteza de oxidare a GSH crește odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 în sistem (Figura 4.4) și este de 2-4 ori mai mare decât în cazul variației concentrației de GSH, ceea ce încă o dată demonstrează aportul considerabil al radicalilor OH, generați la descompunerea fotolitică a H_2O_2 [56]. Similar Cys, se observă că cel mai efectiv, fotooxidarea GSH are loc la iradierea cu lampa policromatică DRT-400 ($4{,}1 \cdot 10^{-8}$-$7{,}9 \cdot 10^{-7}$ $M \cdot s^{-1}$) și sunt de 2 ori mai mari decât în cazul fotooxidării Cys în aceleași condiții. Cele mai mici viteze au fost stabilite la iradiere cu SS, în prezența filtrului UVC-bl., care sunt mult mai mici decât pentru sistemele iradiate la lampa policromatică DRT-400 ($3{,}7 \cdot 10^{-9}$-$8{,}9 \cdot 10^{-8}$ $M \cdot s^{-1}$), dar care sunt aproximativ de două ori mai mari decât în cazul fotooxidării Cys.

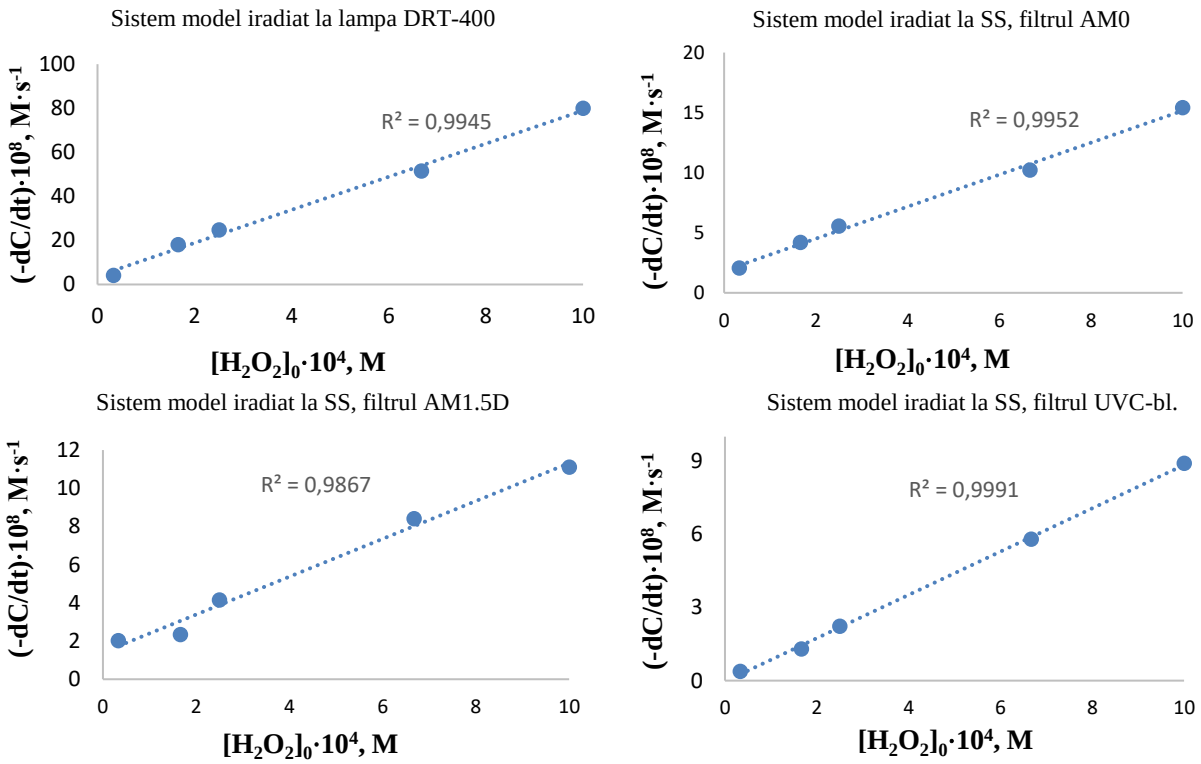


Fig. 4.4. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH, în funcție de concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse, *$[GSH]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-5}$ M, pH =6,8, t=25 ºC*

Reieșind din cele expuse s-a presupus că oxidarea fotochimică a GSH, în prezența peroxidului de hidrogen, va decurge după un mecanism radicalic și foarte complex, descris de ec. (4.9-4.20) [134,135,213,216,227]:

$$G\text{-}SH + O_2^{\cdot -} \rightarrow G(SO_2H)^{\cdot -} \rightarrow GSO^{-} + {}^{\cdot}OH \quad (4.9)$$

$$G\text{-}SH + HO_2^{\bullet} \rightarrow GS^{\bullet} + H_2O_2 \quad (4.10)$$

$$G\text{-}SH + H_2O_2 \rightarrow GS^{\bullet} + H_2O + OH^{-} \quad (4.11)$$

$$GS^{\bullet} + GS^{\bullet} \rightarrow GSSG \quad (4.12)$$

$$GS^{\bullet} + GSH \rightarrow GSSG^{\cdot -} + H^{+} \quad (4.13)$$

$$2G\text{-}SH + H_2O_2 \rightarrow GSSG + 2H_2O \quad (4.14)$$

$$G\text{-}SH + H_2O_2 \rightarrow GSOH + H_2O \quad (4.15)$$

$$GSOH + GSH \rightarrow GSSG + H_2O \quad (4.16)$$

$$G\text{-}SH + {}^{\cdot}OH \rightarrow GS^{\bullet} + H_2O \quad (4.17)$$

$$G\text{-}SH + {}^{1}O_2 \rightarrow GS^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad (4.18)$$

$$G\text{-}SH + {}^{1}O_2 \rightarrow GSOOH \quad (4.19)$$

$$G\text{-}SH + 2{}^{1}O_2 \rightarrow GSO_3H + [O] \quad (4.20)$$

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al GSH sunt prezentați în Tabelul 4.2. Din calculele efectuate a fost determinat că atât ordinul parțial de reacție după GSH, cât și după peroxidul de hidrogen sunt fracționare. Respectiv, din punct de vedere al mecanismului, acest

comportament se poate interpreta ca o concurență între două procese, contribuția acestora depinzând de concentrațiile reactanților și de sursa de iradiere. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele din literatură, demonstrând încă o dată că GSH se supune oxidării după un mecanism radicalic și doar la etapa inițială are loc o reacție fotochimică urmată de reacții chimice, conform ec. (4.9-4.20). Ordinile globale de reacție pentru lampa DRT-400 s-au încadrat între doi și trei, iar pentru SS, în prezența celor trei filtre ordinul total de reacție este între unu și doi și au variat în funcție de sursa de iradiere, ceea ce încă o dată demonstrează că mecanismul de oxidare fotochimică al GSH este unul foarte complex cu mecanism radicalic, în concordanță cu datele din literatură [134,135,217,220,224] și pe lângă faptul că depinde de concentrațiile de GSH și H_2O_2, mai depinde și de fluxul de lumină și de intensitatea radiațiilor emise. Constantele efective de viteză s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-3} s^{-1} pentru lampa DRT-400 și 10^{-4} s^{-1} pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre. Aceasta încă o dată denotă faptul că degradarea GSH depinde de spectrul de emisie al lămpilor și spectrul de absorbție al substratului și al celorlalți componenți din sistem, care pot iniția reacții chimice, posibil, radicalice. Acest fapt este confirmat și de ordinile globale de reacție, care pentru lampa DRT-400 s-a încadrat între doi și trei, fapt ce indică că la iradierea cu aceasta mecanismul de degradare a GSH este mult mai complex. Cele mai mici constante de viteză au fost stabilite pentru sistemele iradiate cu SS în prezența celor trei filtre. Aceasta se explică prin faptul că spectrul de emisie al SS este limitat, razele cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, fiind foarte puține sau lipsesc, respectiv, spectrele de emisie ale acestor surse cel mai puțin se suprapun cu spectrele de absorbție ale GSH și H_2O_2, respectiv, în sistem se generează o cantitate mai mică de radicali, care contribuie la degradarea GSH. Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: DRT-400 (6 min 33 s)<SS, AM0 (44 min 35 s)<SS, AM1.5D (1 h 37 min 52 s)<SS, UVC-bl. (1 h 59 min 4 s).

Tabelul 4.2. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al GSH

Sursa de iradiere	$k_{med.}$ 10^4, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa DRT-400	17,60	6 min 33 s	$W= k_{med.}[GSH]^{1.3}\cdot[H_2O_2]^{0.8}$
SS, AM0	2,59	44 min 35 s	$W= k_{med.}[GSH]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.6}$
SS, AM1.5D	1,18	1 h 37 min 52 s	$W= k_{med.}[GSH]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.9}$
SS, UVC-bl.	0,97	1 h 59 min 4 s	$W= k_{med.}[GSH]^{0.5}\cdot[H_2O_2]^{0.5}$

Dacă comparăm fotoliza indusă a Cys și GSH, ambii tioli de origine autohtonă, care au fost studiați în aceleași condiții, se constată că acestea se vor supune fotolizei induse după aceleași legități. Vitezele de fotoliză și eficacitatea desfășurării proceselor diferă în funcție de sursele de iradiere folosite în studiu. Atât pentru Cys cât și pentru GSH cel mai eficient procesul

de fotooxidare se desfășoară în cazul iradierii cu lampa policromatică DRT-400, care are un spectru larg și respectiv, se suprapune cel mai bine cu spectrele de absorbție ale Cys și GSH. Dacă analizăm rezultatele obținute pentru sistemele iradiate cu SS, care emite radiații cele mai apropiate de radiațiile solare constatăm că totuși Cys se va supune mai efectiv degradării decât GSH, ceea ce se datorează structurii chimice mai complexe a GSH, comparativ cu cea a Cys.

4.2. Fotoliza indusă a tiolilor de origine alohtonă pe exemplul TU și ATG

Fotoliza indusă a TU în prezența H_2O_2

În baza rezultatelor obținute, au fost trasate curbele cinetice și au fost calculate vitezele de oxidare fotochimică a TU în prezența H_2O_2 (Figurile 4.5-4.6). Din Figura 4.5 se observă că vitezele inițiale de oxidare fotochimică ale TU cresc odată cu creșterea concentrației inițiale și sunt de ordinul 10^{-5}-10^{-6} $M \cdot s^{-1}$ ele fiind de 2-10 ori mai mari ca în cazul fotolizei directe, cu excepția soluțiilor iradiate la SS, în prezența filtrului UVC-bl. Aceasta se explică prin faptul că în prezența radicalilor OH, care se formează în urma procesului de fotodisociere a H_2O_2 (ec. (4.1,4.2)), TU, în forma tionică, este oxidată de către aceștia după un mecanism radicalic (ec. (4.21-4.24)).

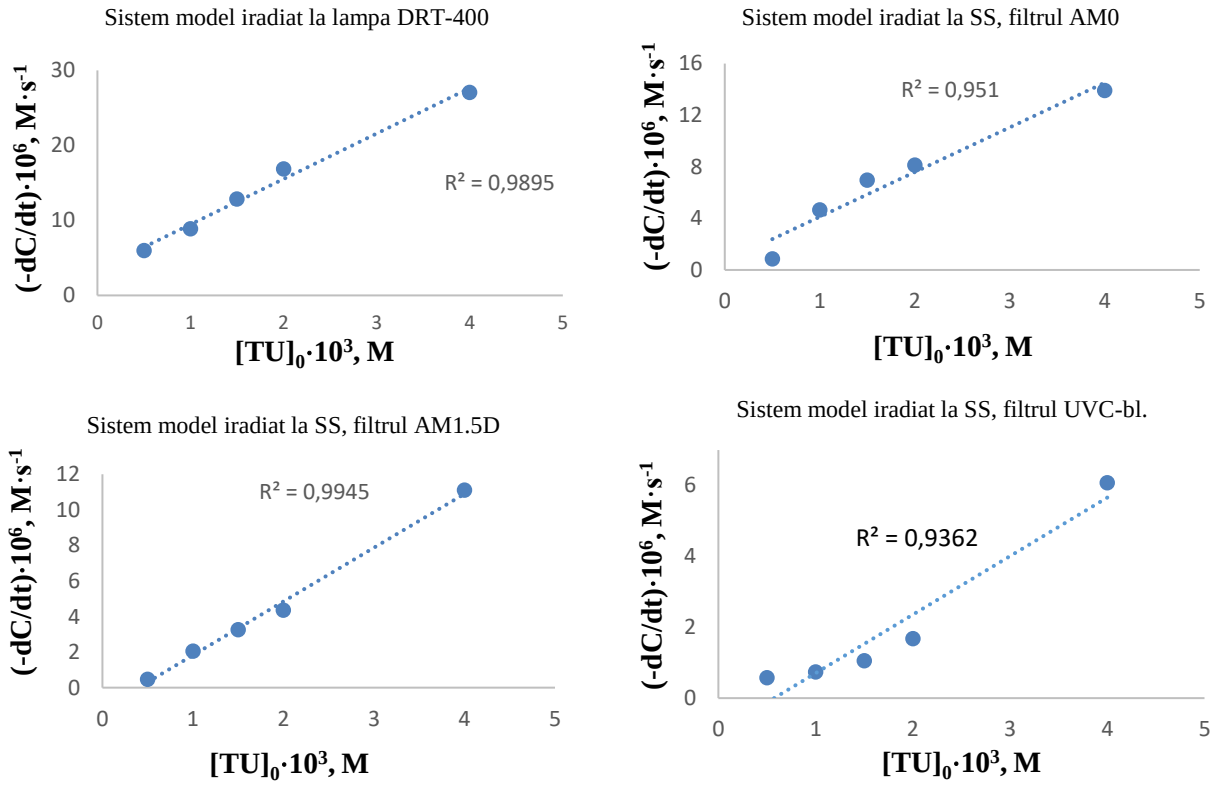
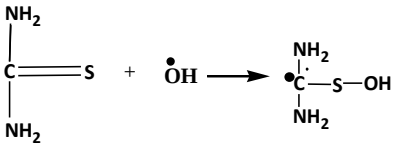
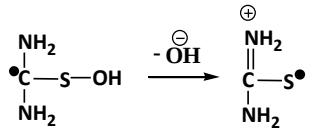


Fig. 4.5. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația acesteia, *$[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ M, pH = 6,8, t=25 °C*

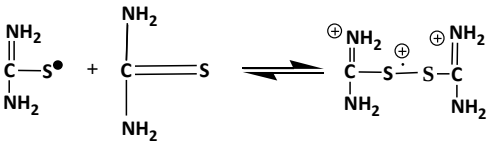
Astfel, pe lângă radicalii OH generați la fotoliza peroxidului de hidrogen, se formează și alți radicali care accelerează procesul de oxidare [225]:



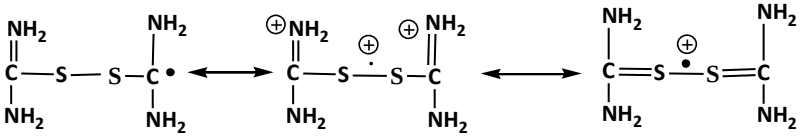
(4.21)



(4.22)



(4.23)



(4.24)

Paralel TU se supune oxidării cu peroxidul de hidrogen existent în sistem. Hoffmann ș.a. [226] au stabilit că în condiții neutre (condițiile apelor naturale) TU la interacțiune cu H_2O_2 formează apă și dioxidul de TU:

$$(NH_2)_2CS + 2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + (NH_2)_2CSO_2 \quad (4.25)$$

La creșterea concentrației inițiale a H_2O_2 în sistem (Figura 4.6) se observă o majorare importantă a vitezelor de oxidare fotochimică a TU, acestea sunt de 2-4 ori mai mari față de cazul variației concentrației inițiale ale TU, ceea ce încă o dată ne demonstrează importanța peroxidului de hidrogen şi a radicalilor OH în oxidarea poluanților în sistemele acvatice.

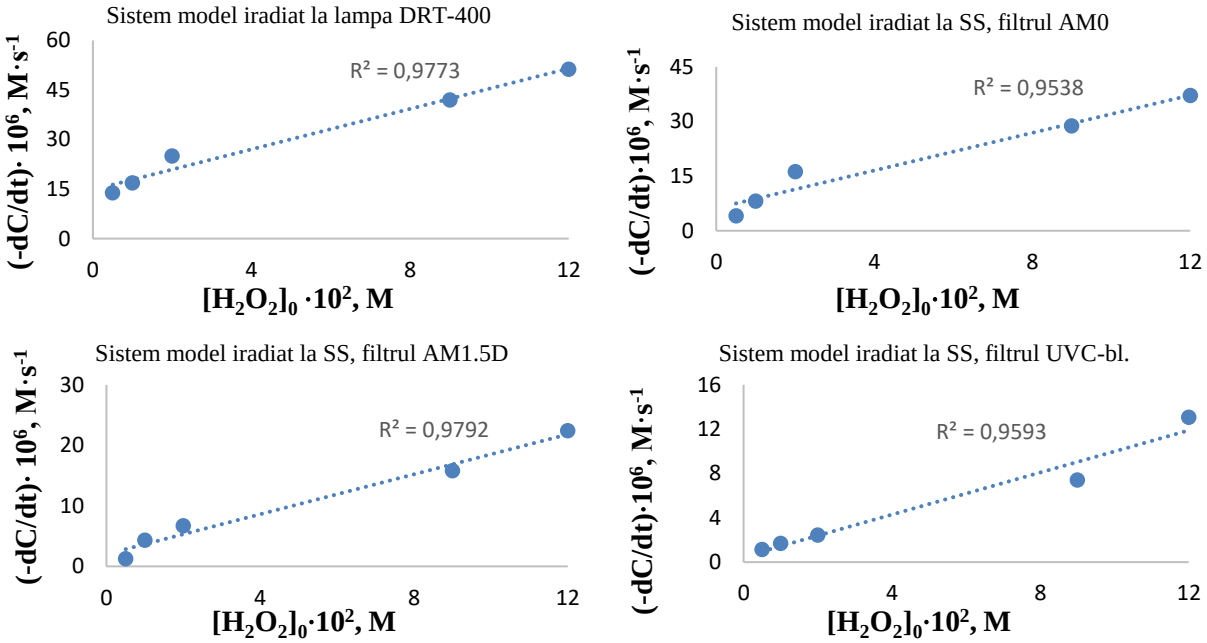


Fig. 4.6. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația H_2O_2, *$[TU]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 6,8, t=25 °C*

La iradierea TU cu raze cu lungimi de undă mai mari de 300 nm, aceasta va trece în forma tiolică [137-140,206], iar speciile reactive, care s-au format în urma iradierii H_2O_2 (ec. (4.1,4.2)), vor interacționa cu forma tiolică a TU, după următorul mecanism (ec. (4.26-4.31)) [227,228]:

$$NH_2(NH)C\text{-}SH + O_2^{-\bullet} \rightarrow NH_2(NH)C(SO_2H)^{-\bullet} \rightarrow NH_2(NH)CSO^{-} + HO^{\bullet} \quad (4.26)$$

$$NH_2(NH)C\text{-}SH + HO_2^{\bullet} \rightarrow NH_2(NH)CS^{\bullet} + H_2O_2 \quad (4.27)$$

$$NH_2(NH)C\text{-}SH + HO\text{–}OH \rightarrow NH_2(NH)CS^{\bullet} + H_2O + OH^{-} \quad (4.28)$$

$$NH_2(NH)C\text{-}SH + HO\text{–}OH \rightarrow NH_2(NH)CSOH + H_2O \quad (4.29)$$

$$NH_2(NH)C\text{-}SH + {\bullet}OH \rightarrow NH_2(NH)CS^{\bullet} + H_2O \quad (4.30)$$

$$NH_2(NH)C\text{-}SH + {}^1O_2 \rightarrow NH_2(NH)CS^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad (4.31)$$

Analizând rezultatele practice se observă că vitezele de oxidare fotochimică ale TU mai depind direct proporțional și de intensitatea radiațiilor emise, precum și de spectrul de emisie al surselor de iradiere folosite. Cele mai mari viteze de oxidare fotochimică ale TU s-au dovedit a fi, pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400, care are un spectru de emisie larg și cea mai mare intensitate a radiațiilor. Cele mai mici viteze de oxidare fotochimică ale TU s-au înregistrat pentru sistemul iradiat cu SS, în prezența filtrului UVC-bl. Aceasta se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestui filtru, cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al componenților din sistemul model. Din aceleași figuri se mai observă că după impact sursele de iradiere formează două categorii: mai eficiente (lampa DRT-400 > SS, filtrul AM0) și mai puțin eficiente (SS, filtrul AM1.5D > SS, filtrul UVC-bl.). Din rezultatele date putem deduce că în condițiile apelor naturale TU se va supune fotolizei induse cu radicali OH, după ambele mecanisme descrise anterior, dar intensitatea acestor procese va fi mică, deoarece spectrul de emisie al Soarelui este cel mai apropiat de spectrul de emisie al SS, în prezența filtrelor AM1.5D și UVC-bl. Din rezultatele obținute se poate concluziona că TU se supune mult mai eficient fotooxidării, în prezența H_2O_2. Viteza de oxidare fotochimică depinde de concentrația inițială a TU în sistem, dar mai mult de concentrația H_2O_2. Viteza de oxidare fotochimică depinde și de intensitatea și calitatea radiațiilor emise.

Ulterior pentru toate sistemele, au fost calculate ordinile parțiale de reacție, constantele efective de viteză și timpul de înjumătățire al substratului. Din calculele efectuate s-a determinat că atât ordinul parțial de reacție după TU, cât și după peroxidul de hidrogen, sunt fracționare. Din punct de vedere al mecanismului, acest comportament se poate interpreta ca o concurență între două procese, contribuția acestora depinzând de concentrațiile reactanților și de sursa de iradiere. Ordinile globale de reacție s-au încadrat în intervalul între 1 și 2, și au variat în funcție de sursa de iradiere, ceea ce încă o dată demonstrează că mecanismul de oxidare fotochimică al TU este

unul complex [18,152,153] și pe lângă faptul că depinde de concentrațiile substratului și a peroxidului de hidrogen, mai depinde de fluxul de lumină, intensitatea radiațiilor emise și de alți factori. Constantele efective ale vitezei de reacție (Tabelul 4.3) s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-4} s^{-1} pentru sistemele iradiate cu SS în prezența celor trei filtre și de ordinul 10^{-3} s^{-1} pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400.

Tabelul 4.3. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai TU

Sursa de iradiere	$k_{med.} \cdot 10^3$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa DRT-400	1,88	6 min 8 s	$W= k_{med.}[TU]^{0.7} \cdot [H_2O_2]^{0.3}$
SS, AM0	0,15	1 h 17 min	$W= k_{med.}[TU]^{0.7} \cdot [H_2O_2]^{0.5}$
SS, AM1.5D	0,53	21 min 47 s	$W= k_{med.}[TU]^{1.2} \cdot [H_2O_2]^{0.6}$
SS, UVC-bl.	0,27	42 min 46 s	$W= k_{med.}[TU]^{1.5} \cdot [H_2O_2]^{0.8}$

Constantele de viteză sunt în concordanță cu vitezele de reacție și au confirmat faptul că fotoliza indusă a TU, depinde atât de concentrațiile inițiale ale reactanților din sistem, cât și de calitatea și intensitatea radiațiilor emise. Cele mai mici constante de viteză au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu SS, ceea ce se explică prin faptul că intensitatea acestor surse de iradiere este cea mai mică și spectrul de emisie este limitat, razele cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, fiind foarte puține sau lipsesc (filtrul UVC-bl). Dacă comparăm cele trei filtre folosite, constatăm că pentru sistemul iradiat cu SS, în prezența filtrului AM0, s-a stabilit cea mai mică constantă efectivă de viteză, deși el permite trecerea radiațiilor similare cu cele emise de Soare până la pătrunderea în atmosferă. Deci, SS înzestrat cu acest filtru, comparativ cu filtrul AM1.5D și UVC-bl., emite o cantitate de radiații cu lungimi de undă $\lambda \leq 290$ nm, respectiv în sistemele iradiate cu acesta, o cantitate mai mare de TU, va fi în forma tionică, care este mai stabilă și se supune mai greu transformărilor. Ordinile parțiale de reacție față de ambii componenți din sistemele model sunt fracționare, ceea ce încă o dată demonstrează că procesul de fotoliză indusă al TU la iradiere cu aceste surse este foarte complex și radicalic. Raportul molar [TU]:[H_2O_2] este practic 2:1, pentru sistemele iradiate cu toate sursele. Timpul de înjumătățire pentru toate sistemele variază de la o sursă de iradiere la alta. În condițiile date, timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 (6 min 8 s) < SS, AM1.5D (21 min 47 s) < SS, UVC-bl. (42 min 46 s) < SS, AM0 (1 h 17 min).

Fotoliza indusă a ATG în prezența H_2O_2

Pornind de la faptul că ATG nu se supune fotolizei directe s-a studiat fotoliza ATG, indusă cu radicali OH. Ca sursă de radicali OH, la fel, a fost folosit H_2O_2.

Și în acest caz, au fost trasate curbele cinetice și au fost calculate vitezele de oxidare fotochimică ale ATG în prezența H_2O_2 (Figurile 4.7-4.8). Din Figura 4.7 constatăm că vitezele de oxidare fotochimică ale ATG, la variația concentrației acestuia în sistem ((1,66-4,16)·10^{-4} M), în prezența peroxidului de hidrogen, sunt de ordinul 10^{-9}-10^{-8} M·s^{-1} și descresc odată cu creșterea concentrației de ATG în sistem. Această legitate s-a atestat pentru sistemele iradiate cu toate sursele de lumină. Aceasta se datorează faptului că spectrul de absorbție al ATG, nu se suprapune cu spectrele de emisie ale lămpilor folosite în studiu și pentru degradare acesta consumă particulele active generate la fotoliza peroxidului de hidrogen (ec. (4.1,4.2)). Deci ATG are o influența negativă asupra sistemelor acvatice, deoarece el conduce la consumul peroxidului de hidrogen și a particulelor active, astfel contribuie la micșorarea capacității de autopurificare a sistemelor acvatice.

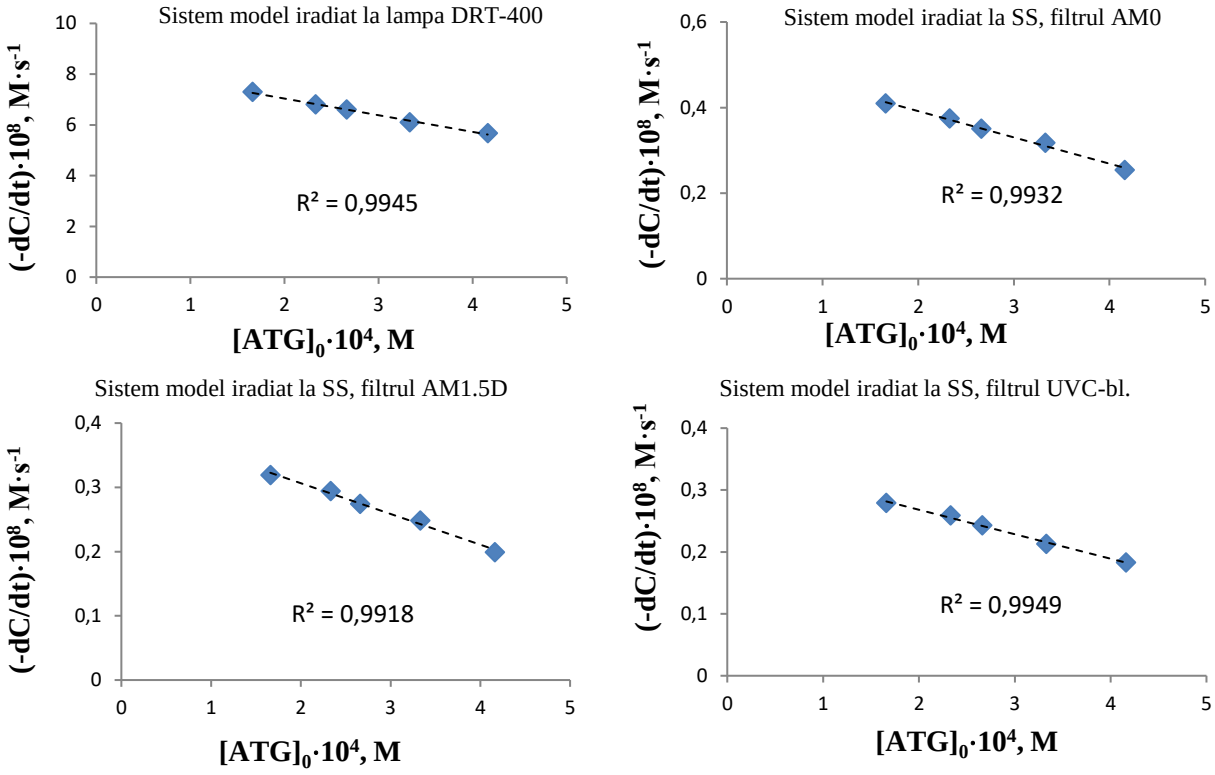


Fig. 4.7. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, la iradiere cu diferite surse, *[H_2O_2]$_0$ =1·10^{-3} M, pH = 6,8, t=25 ºC*

Cu toate că vitezele de oxidare ale ATG scad odată cu creșterea concentrației acestuia în sistem, s-a observat că acestea depind de fluxul de lumină și de spectrul de emisie al lămpilor. Aceasta se explică prin faptul că degradarea fotolitică a H_2O_2 cu generare de particule active, la fel, depinde de spectrul de emisie al lămpii. Este cunoscut că H_2O_2 are un domeniu larg de absorbție (190-400 nm), dar coeficientul molar de extincție scade odată cu creșterea lungimii de undă [146,229-231]. Acest fapt este demonstrat de rezultatele obținute: cele mai mari viteze de degradare ale ATG au fost înregistrate la iradierea cu lampa DRT-400 (7,3·10^{-8} M·s^{-1}), care

emite radiații cu cele mai mici lungimi de undă, respectiv la această lampă se va descompune cea mai mare cantitate de H_2O_2 cu generarea de particule active [232]. Cele mai mici viteze au fost determinate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre ($(2,8\text{-}4,1)\cdot10^{-9}$ $M\cdot s^{-1}$) care emite radiații cu lungimi de undă mai mari, respectiv, se va descompune o cantitate mai mică de H_2O_2 și se va genera o cantitate mai mică de radicali, care contribuie la degradarea ATG.

Pentru a determina influența H_2O_2 asupra procesului de degradare al ATG, au fost trasate dependențele grafice ale vitezelor de degradare în funcție de concentrațiile H_2O_2 adăugat în sistem. Din Figura 4.8 se observă că viteza de degradare a ATG crește odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 în sistem, ceea ce demonstrează aportul considerabil al H_2O_2 la degradarea poluanților din sistemele acvatice. La fel, a fost stabilită o diferență între vitezele de degradare ale ATG în funcție de sursele de iradiere folosite în studiu.

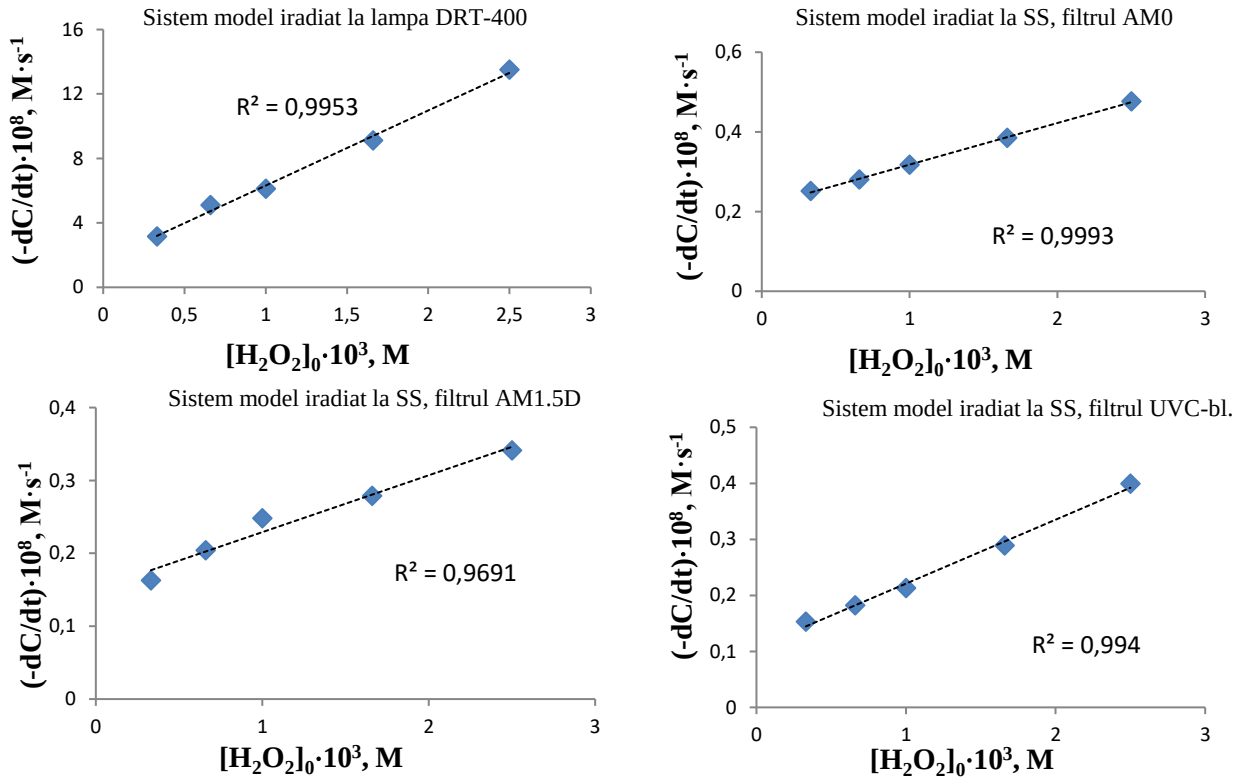


Fig. 4.8. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG, în funcție de concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse, *$[ATG]_0 = 3,33\cdot10^{-4}$ M, pH =6,8, t=25 °C*

Cele mai mari viteze de degradare ale ATG au fost înregistrate la iradiere cu lampa policromatică DRT-400 ($3,1\cdot10^{-8}$-$1,4\cdot10^{-7}$ $M\cdot s^{-1}$), deoarece ea emite radiații cu cele mai mici lungimi de undă. Respectiv, la iradierea sistemelor cu această lampă se va descompune cea mai mare cantitate de H_2O_2 cu generarea de radicali (ec. (4.1,4.2)), care contribuie activ la degradarea ATG. Cele mai mici viteze au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre ($(1,5\text{-}4,7)\cdot10^{-9}$ $M\cdot s^{-1}$). Acestea emit radiații cu lungimi de undă mai mari, respectiv, la iradierea sistemelor cu aceste filtre se va descompune o cantitate mai mică de H_2O_2 și se va

genera o cantitate mai mică de radicali, care contribuie la degradarea ATG. Totodată, radiațiile emise de SS, sunt cele mai apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv, vitezele de degradare ale ATG în condiții reale vor fi mai apropiate de cele obținute pentru sistemele iradiate cu SS.

Reieșind din cele expuse s-a presupus că ATG interacționează cu radicalii generați la descompunerea peroxidului de hidrogen și se supune transformărilor conform mecanismului descris de ec. (4.32-4.37) [64-66]:

$$CO_2HCH_2SH + O_2^{-\bullet} \rightarrow CO_2HCH_2(SO_2H)\bullet \rightarrow CO_2HCH_2SO\bullet + HO^- \quad (4.32)$$

$$CO_2HCH_2SH + HO_2^{\bullet} \rightarrow CO_2HCH_2S^{\bullet} + H_2O_2 \quad (4.33)$$

$$CO_2HCH_2SH + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2HCH_2S^{\bullet} + H_2O \quad (4.34)$$

$$CO_2HCH_2SH + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2HCH_2S(OH)H^{\bullet} \rightarrow CO_2HCH_2S^{\bullet} + H_2O \quad (4.35)$$

$$CO_2HCH_2SH + HO–OH \rightarrow CO_2HCH_2SOH + H_2O \quad (4.36)$$

$$CO_2HCH_2SH + {}^1O_2 \rightarrow CO_2HCH_2S^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad (4.37)$$

unde: CO_2HCH_2SH - *ATG*

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al ATG sunt prezentați în Tabelul 4.4. Din calculele efectuate s-a stabilit că ordinul parțial de reacție după ATG este negativ, ceea ce ne demonstrează că viteza de degradare este invers proporțională cu concentrațiile acestuia. Similar celorlalte cazuri a fost stabilit că ordinile parțiale de reacție după ATG și după peroxidul de hidrogen sunt fracționare, iar ordinul global de reacție pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu este mai mic de unu. Respectiv, din punct de vedere al mecanismului, acest comportament se poate interpreta ca o concurență între două procese, iar contribuția acestora depinde de concentrațiile reactanților și de sursa de iradiere. Acest fapt încă o dată demonstrează că mecanismul de oxidare fotochimică al ATG, analog celorlalți tioli, este unul complex și radicalic, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [64-66] și pe lângă faptul că depinde de concentrațiile substratului și a peroxidului de hidrogen, depinde și de fluxul de lumină și de intensitatea radiațiilor emise.

Tabelul 4.4. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai ATG

Sursa de iradiere	$\mathbf{k_{med.}\ 10^5,\ s^{-1}}$	$\boldsymbol{\tau_{1/2}}$	**Formula matematică a vitezei de reacție**
Lampa DRT-400	19,30	59 min 50 s	$W = k_{med.} \cdot \frac{[H_2O_2]^{0.7}}{[ATG]^{0.3}}$
SS, AM0	1,21	15 h 54 min 32 s	$W = k_{med.} \cdot \frac{[H_2O_2]^{0.3}}{[ATG]^{0.5}}$
SS, AM1.5D	0,90	21 h 23 min 20 s	$W = k_{med.} \cdot \frac{[H_2O_2]^{0.4}}{[ATG]^{0.5}}$
SS, UVC-bl.	0,85	22 h 38 min 49 s	$W = k_{med.} \cdot \frac{[H_2O_2]^{0.5}}{[ATG]^{0.5}}$

Constantele efective de viteză în funcție de sursa de iradiere, spre deosebire de ceilalți tioli, s-au plasat într-un domeniu foarte larg de valori ($8{,}5\cdot10^{-6}$-$1{,}9\cdot10^{-4}$ s^{-1}). Cele mai mari constante de viteză au fost stabilite pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400 ($1{,}9\cdot10^{-4}$ s^{-1}). Cele mai mici constante au fost stabilite pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrelor AM1.5D și UVC-bl. (10^{-6} s^{-1}). Aceasta demonstrează că degradarea ATG depinde de spectrul de emisie al lămpilor și spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen din sistem, produșii de fotodegradare care pot iniția reacții chimice radicalice.

Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: DRT-400 (59 min 50 s) < SS, AM0 (15 h 54 min 32 s) < SS, AM1.5D (21 h 23 min 20 s) < SS, UVC-bl. (22 h 38 min 49 s).

4.3. Influența ionilor de Cu(II) și Fe(III) asupra procesului de fotoliză indusă al Cys, GSH, TU și ATG

În procesele 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) [67,128]. În prezența oxigenului dizolvat în apă, ionii metalelor se află în stare oxidată, participă la activarea oxigenului și peroxidului de hidrogen, care apoi interacționează cu diverse substraturi [53] și contribuie la transformarea acestora. În formă generală, mecanismul procesului de interacțiune al substanțelor tiolice (R-SH) cu ionii metalelor de tranziție $Me^{(n+1)+}$ poate fi prezentat în felul următor [126]:

a) reducerea formei oxidate a metalului:

$$2R\text{-}SH + 2Me^{(n+1)+} \rightarrow 2\,Me^{n+} + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + 2H^{+} \quad (4.38)$$

b) formarea complexului instabil:

$$Me^{n+} + 2R\text{-}SH \leftrightarrow (R\text{-}SH)_2Me^{n+} \quad (4.39)$$

c) eliminarea din complexul instabil a unei molecule de substanță tiolică și formarea compusului mai stabil:

$$(R\text{-}SH)_2Me^{n+} \rightarrow R\text{-}SH + (R\text{-}SH)Me^{n+} \quad (4.40)$$

Cuplul Cu^{2+}/Cu^{+} exercită acțiune catalitică asupra multor sisteme redox. Ușurința cu care Cu^{2+} primește un electron și trece în Cu^{+}, pe de o parte, şi instabilitatea speciei Cu^{+} în soluţie, pe de altă parte, fac din cupru un bun catalizator [18]. La fel, este cunoscut faptul că compușii complecși ai Cu(II) la iradiere formează particule excitate care pot contribui la oxidarea substratelor, conform ec. (4.41) [73]:

$$Cu(II)\text{-}L + h\nu \rightarrow Cu(II) - L^{*} \rightarrow Cu(I) + L^{+} \quad (4.41)$$

Totodată, ionii de Cu(I), formați în ec. (4.38-4.41), contribuie la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH, conform ec. (4.42) [53,67,73]:

$$Cu(I) + H_2O_2 \rightarrow Cu(II) + {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (4.42)$$

Un aport deosebit în procesele de oxido-reducere din apele naturale îl au și ionii de Fe(III), care sunt particule proprii apelor naturale, fiind în concentrații de ordinul 10^{-7}–10^{-8} M și posedă rolul de catalizator. Din studiile anterioare se cunoaște că speciile dominante ale ionilor de fier la pH-ul apelor naturale sunt $Fe(OH)^{2+}$, iar aceste particule nu sunt fotostabile [214]. O sursă suplimentară de radicali OH în apele naturale se obține la iradiere în prezența compușilor de Fe(III) conform ec. (4.43) [214]:

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH + H^+ \quad (4.43)$$

De aceea, au fost studiate legitățile cinetice al 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 prin utilizarea condițiilor pentru reacții de ordinul *pseudo-unu*. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelele 4.5-4.12.

Influența ionilor de Cu(II) și Fe(III) asupra procesului de fotoliză indusă al Cys

Pentru determinarea aportului fiecărui component din sistem au fost trasate dependențele variațiilor vitezelor de degradare ale Cys în raport cu concentrațiile fiecărui component din sistem (Figurile A15.1-A20.1). Din Figurile A15.1-A17.1 s-a constatat că Cys se supune degradării după aceleași legități. S-a stabilit că vitezele de degradare ale Cys în prezența ionilor de Cu(II), sunt de ordinul 10^{-9}-10^{-7} $M \cdot s^{-1}$ și cresc odată cu creșterea concentrațiilor de Cys, H_2O_2 și mai evident ale ionilor de Cu(II) sau Fe(III) în sistem. Totodată, a fost stabilit că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), la concentrații mici de ioni de metale, vitezele de degradare ale Cys sunt de 1,2-2,0 ori mai mici decât în absența acestora, ceea ce se datorează faptului că Cys coordinează 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 metalici în procesul de degradare fotolitică al H_2O_2, cât și prin formarea suplimentară a radicalilor OH la iradierea compușilor de Cu(II) și în special de Fe(III), conform ec. (4.41 și 4.43). Deci, la etapa inițială, are loc formarea complecșilor, care ulterior la iradiere degradează cu formarea particulelor active care conduc la degradarea substratului [53,67,73,214]. Acest fapt încă o dată demonstrează că ionii de Cu(II), sunt catalizatori eficienți, în generarea radicalilor în procesul de degradarea fotolitică [10,53,67,73]. La fel, a fost stabilit că vitezele de degradare ale Cys, analog cazurile precedente, depinde de spectrul de emisie al lămpilor folosite. A fost stabilit că la iradierea cu lampa policromatică DRT-400, în prezența

ionilor de Cu(II), vitezele de degradare ale Cys sunt cele mai mari, ceea ce se explică prin faptul că această lampă emite radiații care cel mai bine se suprapun cu spectrul de absorbție al Cys, H_2O_2 și al complecșilor de Cu(II). Respectiv, la iradierea cu această sursă se generează o cantitate mai mare de particule active, care conduc la degradarea Cys. La iradierea cu SS, în prezența celor trei filtre s-a constata că vitezele de degradare ale Cys, în prezența ionilor de Cu(II), sunt cele mai mici. Motivul este că aceste filtre permit trecerea radiațiilor care mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al Cys, H_2O_2 și al complecșilor de Cu(II).

În prezența ionilor de Fe(III) (Figurile A18.1-A20.1), degradarea Cys decurge după legități similare. Totuși, vitezele de degradare în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1,5-3,5 ori mai mici, decât în prezența ionilor de Cu(II). Aceasta se explică prin faptul că ionii de Cu(II), la pH-ul apelor naturale (6,5-8,5), la interacțiunea cu peroxidul de hidrogen generează radicali OH, pe când ionii de Fe(III), catalizează acest proces doar la pH acid, care nu este caracteristic pentru apele naturale. Totodată compușii Fe(III) la iradiere generează o cantitate suplimentară de radicali OH, care respectiv, conduc la degradarea poluanților acvatici, inclusiv a Cys. Reieșind din cele expuse putem concluziona că compușii Fe(III), cu toate că catalizează mai puțin efectiv procesul de degradare al Cys, comparativ cu compușii Cu(II), sunt catalizatori destul de eficienți, reieșind și din abundența acestora în sistemele acvatice [73,74,214-216]. Analog sistemelor model cu conținut de ioni de Cu(II), a fost stabilit că vitezele de degradare ale Cys, în prezența ionilor de Fe(III) depinde și de sursa de iradiere, deoarece vitezele de degradare depind de spectrul de emisie al lămpii. Cele mai mari viteze de degradare au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400, care cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al Cys (190-260 nm) și al compușilor de Fe(III) (care absorb în domeniul 300-400 nm) [73,74,214-216], precum și al H_2O_2 care absoarbe în domeniul 190-400 nm [146,229-231]. Cele mai mici viteze de degradare ale Cys au fost determinate pentru sistemele model iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre. Spectrele de emisie ale acestora cel mai puțin coincid cu spectrele de absorbție ale Cys, compușilor de Fe(III), precum și al H_2O_2.

În tabelul 4.5 sunt prezentați parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al Cys în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu. Din Tabelul 4.5 putem constata că ordinile parțiale de reacție, în cazul Cys, analog TU, în raport cu toți reactanții sunt fracționare, pentru toate sistemele modelate. Respectiv, din punct de vedere al mecanismului, acest comportament se poate interpreta ca o concurență între mai multe procese, paralele și succesive, contribuția cărora depinde de concentrațiile reactanților și de sursa de iradiere. Ordinul parțial de reacție după Cys, s-a dovedit a fi fracționar pentru toate sursele de iradiere și este mai mic ca unu, ceea ce ne sugerează formarea mai multor tipuri de intermediari

cu ionii de Cu(II) și Fe(III) în raport molar ([Cys]:[Cu(II)/[Fe(III)]) de 1:1, 1:2 și 2:1 conform ec. (4.38-4.40). Ordinile parțiale de reacție în raport cu toți reactanții sugerează că mecanismul de fotooxidare al Cys este unul foarte complex și radicalic. Din mecanismul propus a fost stabilit că în rezultatul fotooxidării Cys predominant se formează cistina. Ordinile globale de reacție sunt aproximativ doi, pentru toate sistemele iradiate la toate sursele folosite în studiu.

Constantele efective de viteză sunt de ordinul 10^{-4} s^{-1} și descresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 ($4{,}38\cdot10^{-4}$, s^{-1}) > SS, filtrul UVC-bl. ($3{,}23\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM1.5D ($2{,}24\cdot10^{-4}$, s^{-1}) > SS, filtrul AM0 ($1{,}13\cdot10^{-4}$, s^{-1}). Comparând rezultatele obținute pentru sistemele model în absența ionilor de Cu(II) (Tabelul 4.1) și în prezența ionilor de Cu(II) (Tabelul 4.5) constatăm că constantele de viteză, în prezența ionilor de Cu(II), au scăzut de 1.2-2 ori, cu excepția sistemelor iradiate la SS, filtrul UVC-bl (au crescut de 2 ori), ceea ce se explică prin faptul că la etapa inițială Cys leagă ionii de Cu(II) în complecși stabili, care ulterior se oxidează sub acțiunea particulelor oxidative, cele mai active fiind radicalii OH. Totuși a fost stabilit că la mărirea concentrațiilor inițiale ale ionilor de Cu(II) în sistem se atestă o tendință de creștere a vitezelor. Deci, ionii de Cu(II) necomplexați catalizează procesul de generare a radicalilor OH. Din cele menționate putem concluziona că Cys are un efect negativ asupra proceselor de autopurificare al apelor naturale. Acest fapt se manifestă prin excluderea ionilor de Cu(II) din sistem, care au rolul de catalizatori în sistemele acvatice, precum și prin consumul radicalilor OH, care sunt cele mai active particule în procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice. Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) al Cys crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 (26 min 24 s) < SS, filtrul UVC-bl. (35 min 45 s) < SS, filtrul AM1.5D (51 min 34 s) < SS, filtrul AM0 (1 h 42 min 14 s).

Tabelul 4.5. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al Cys în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Sursa de iradiere	$k_{med.}\ 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa DRT-400	4,38	26 min 24 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.5}\cdot[Cu(II)]^{0.5}$
	3,58	46 min 33 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]\cdot[H_2O_2]^{0.3}\cdot[Fe(III)]^{0.2}$
SS, AM0	1,13	1 h 42 min 14 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.7}\cdot[Cu(II)]^{0.6}$
	0,83	2 h 19 min 11 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.3}\cdot[Fe(III)]^{0.4}$
SS, AM1.5D	2,24	51 min 34 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.9}\cdot[H_2O_2]^{0.5}[Cu(II)]^{0.6}$
	1,58	1 h 13 min 7 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.3}\cdot[Fe(III)]^{0.3}$
SS, UVC-bl.	3,23	35 min 45 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.3}\cdot[H_2O_2]\cdot[Cu(II)]^{0.5}$
	1,83	1 h 3 min 7 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.5}\cdot[H_2O_2]^{0.6}\cdot[Fe(III)]^{0.2}$

La adăugarea în sistemele model a ionilor de Fe(III), au fost atestate legități similar celor în prezența ionilor de Cu(II). Totuși, constantele de viteză în prezența ionilor de Fe(III) sunt de aproximativ 1,2-2,4 ori mai mici decât în prezența ionilor de Cu(II), iar timpul de înjumătățire de

1,5-2,2 ori mai mare. Deci, putem afirma că ionii de Fe(III) și ionii de Cu(II) vor fi excluși din sistem prin legarea acestora în complecși de către Cys.

Influența ionilor de Cu(II) și Fe(III) asupra procesului de fotoliză indusă al GSH

Pentru determinarea aportului fiecărui component din sistem au fost trasate dependențele variațiilor vitezelor de degradare în raport cu concentrațiile fiecărui component din sistem (Figurile A21.1-A26.1). Din Figurile A21.1-A23.1 s-a constatat că GSH se supune degradării după legități similar celorlalți tioli. A fost determinat că vitezele de degradare ale GSH în prezența ionilor de Cu(II), sunt de ordinul 10^{-8}-10^{-6} $M \cdot s^{-1}$ și cresc odată cu creșterea concentrațiilor de GSH, a ionilor de Cu(II) sau Fe(III), și mai evident cu creșterea concentrațiilor de H_2O_2 în sistem. Totodată s-a constatat că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), la concentrații mici ale ionilor de metale, vitezele de degradare ale GSH odată cu creșterea concentrațiilor acestuia în sistem cresc mai puțin evident și chiar sunt mai mici decât în absența acestora. Aceasta se datorează faptului că GSH analog Cys leagă ionii metalelor în complecși, respectiv dezactivându-i. Totodată, s-a constatat că la creșterea concentrațiilor ionilor de metale, vitezele de degradare cresc, pe de o parte ionii de Cu(II) catalizează procesul de degradare fotolitică a H_2O_2, iar pe de altă parte, compușii Cu(II) și mai ales compușii Fe(III), formați la interacțiunea cu GSH, la iradiere generează o cantitate suplimentară de radicali OH, conform ec. (4.41 și 4.43). Deci, inițial are loc formarea complecșilor, care la iradiere degradează cu formarea particulelor active care conduc la degradarea substratului [53,67,73,214]. Acest fapt încă o dată demonstrează că ionii de Cu(II), au rolul de catalizatori, la generarea radicalilor în procesul de degradare fotolitică a H_2O_2 [10,53,67,73]. S-a stabilit că vitezele de degradare ale GSH, analog celorlalți tioli, depind de spectrul de emisie al lămpilor folosite. S-a constatat că la iradiere cu lampa policromatică DRT-400 în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), vitezele de degradare ale GSH sunt cele mai mari, ceea ce se explică prin faptul că această lampa are un spectru de emisie destul de larg (240-440 nm) respectiv acesta cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al GSH, al H_2O_2 precum și al complecșilor de Cu(II) și Fe(III). Spre deosebire de Cys, GSH se supune degradării fotocatalitice mult mai efectiv la SS, în special în prezența filtrului AM0, deși cantitatea și intensitatea radiațiilor cu lungimi de undă mici este foarte mică. Totodată, spectrul de emisiei al acestei lămpi se suprapune cu spectrele de absorbție ale tuturor componenților din sistem. Cele mai mici viteze de degradare ale GSH, în prezența ionilor de Cu(II) au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului UVC-bl., care blochează razele cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, respectiv, cantitatea de particule active generate în urma iradierii va fi destul de mică. Totodată, spectrul de emisie al acestui filtru cel mai bine se

suprapune cu spectrul de emisie al Soarelui, deci în sistemele acvatice naturale, GSH se va supune degradării după legitățile și vitezele similare acestuia.

În prezența ionilor de Fe(III) (Figurile A24.1-A26.1) degradarea GSH decurge după legități similare, dar vitezele de degradare sunt de 1,5-15 ori mai mici, decât în prezența ionilor de Cu(II). Cele mai mici viteze de degradare ale GSH au fost înregistrate pentru sistemele model iradiate la SS, în prezența filtrului UVC-bl. Se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestuia puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al complecșilor de Fe(III). Cele mai mari viteze de degradare au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400 și SS, filtrul AM0, spectrele de emisie ale cărora cel mai bine se suprapun cu spectrul de absorbție al complecșilor de Fe(III).

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai GSH în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu sunt prezentați în Tabelul 4.6. Deci s-a constatat că ordinile parțiale de reacție, ale GSH, în raport cu toți reactanții sunt fracționare, pentru toate sistemele model. Respectiv, din punct de vedere al mecanismului, acest comportament poate fi interpretat ca o concurență între mai multe procese paralele și succesive, contribuția cărora depinde de concentrațiile reactanților și de sursa de iradiere. La modificarea succesivă a concentrației de GSH, H_2O_2 sau a ionilor de metal, la fel s-au găsit dependențe complexe, care denotă că degradarea GSH decurge după mecanisme radicalice. Ordinile parțiale de reacție sugerează formarea mai multor tipuri de intermediari cu ionii de Cu(II) și Fe(III) în raport molar ([GSH]:[Cu(II)]/[Fe(III)]) de 1:1, 1:2 și 2:1 conform ec. (4.38-4.40). Analog Cys, ordinile globale de reacție sunt aproximativ doi, pentru toate sistemele. Constantele efective ale vitezelor de reacție sunt de ordinul 10^{-4}-10^{-3} s^{-1}. În prezența ionilor de Cu(II) ordinea descreșterii constantelor este: lampa DRT-400 ($2{,}86\cdot10^{-3}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM0 ($2{,}30\cdot10^{-3}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM1.5D ($5{,}22\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > SS, filtrul UVC-bl. ($3{,}35\cdot10^{-4}$ s^{-1}). În prezența ionilor de Fe(III) ordinea descreșterii constantelor efective este: lampa policromatică DRT-400 ($3{,}82\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM0 ($1{,}66\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM1.5D ($1{,}21\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > SS, filtrul UVC-bl. ($0{,}72\cdot10^{-4}$ s^{-1}). În condițiile date, în prezența ionilor de Cu(II), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 (4 min 2 s) < SS, filtrul AM0 (4 min 58 s) < SS, filtrul AM1.5D (22 min 10 s) < SS, filtrul UVC-bl. (34 min 35 s). În prezența ionilor de Fe(III), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 (30 min 14 s) < SS, filtrul AM0 (1 h 9 min 48 s) < SS, filtrul AM1.5D (1 h 35 min 28 s) < SS, filtrul UVC-bl. (2 h 41 min 34 s).

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele cu conținut de GSH și peroxid de hidrogen în absența (Tabelul 4.2) și în prezența ionilor de Cu(II) (Tabelul 4.6) s-a constatat că

constantele de viteză, în prezența ionilor de Cu(II), au crescut de 1,3-2,3 ori, pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400, iar pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre, au crescut de 3,4-9,0 ori.

Tabelul 4.6. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al GSH

Sursa de iradiere	$k_{med.}\ 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa DRT-400	28,65	4 min 2 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.9}\cdot[Cu(II)]^{0.4}$
	3,82	30 min 14 s	$W= k_{med.}\cdot[GSH]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.7}\cdot[Fe(III)]^{0.3}$
SS, AM0	23,33	4 min 58 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.7}\cdot[Cu(II)]^{0.7}$
	1,66	1 h 9 min 48 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.4}\cdot[H_2O_2]^{0.7}\cdot[Fe(III)]^{0.4}$
SS, AM1.5D	5,22	22 min 10 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.7}\cdot[Cu(II)]^{0.5}$
	1,21	1 h 35 min 28 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Fe(III)]^{0.4}$
SS, UVC-bl.	3,35	34 min 35 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.3}\cdot[Cu(II)]^{0.6}$
	0,72	2 h 41 min 34 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Fe(III)]^{0.3}$

Comparând fotoliza necatalitică a GSH cu cea catalitică în prezența ionilor de Fe(III), constatăm că constantele de viteză sunt de 5 ori mai mici, pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400, iar pentru sistemele model iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre, sunt de 1,5-2,0 ori mai mici, deci GSH leagă foarte activ ionii de Fe(III) în complecși. Acest fapt conduce la dezactivarea acestora, pe de o parte și formarea complecșilor mai stabili care degradează mai greu, pe de altă parte. Creșterea concentrației de complecși ai Fe(III) în sistem conduce la creșterea probabilității de absorbție a fotonilor de către aceștia, care conduce la degradarea lor cu generarea de radicali OH. Din cele menționate putem concluziona că GSH analog Cys are un efect negativ asupra proceselor de autopurificare ale sistemelor acvatice, fapt ce se manifestă prin excluderea ionilor de Cu(II) și Fe(III) din sistem, care au rolul de catalizatori în sistemele acvatice precum și consumul radicalilor OH, care sunt cele mai active particule în procesele de autopurificare chimică ale sistemelor acvatice.

Influența ionilor de Cu(II) și Fe(III) asupra procesului de fotoliză indusă al TU

Pentru stabilirea aportului fiecărui component din sistem au fost trasate dependențele variațiilor vitezelor de degradare în raport cu concentrațiile fiecărui component din sistem (Figurile A9.1-A14.1). Din Figurile A9.1-A11.1, s-a constatat că TU se supune fotodegradării catalitice după aceleași legități. S-a determinat că vitezele de degradare ale TU în prezența ionilor de Cu(II), sunt de ordinul 10^{-6}-10^{-4} $M\cdot s^{-1}$ și cresc odată cu creșterea concentrațiilor de TU, H_2O_2 și, mai evident, ale ionilor de Cu(II) în sistem. Acest fapt demonstrează că ionii de Cu(II), foarte efectiv servesc în calitate de catalizatori, la generarea radicalilor în procesul de degradare fotolitică a H_2O_2 [53,67,73,126]. La fel, a fost stabilit că vitezele de degradare ale TU, analog cazurile precedente, depind de spectrul de emisie al lămpilor folosite. S-a constatat că la iradiere cu lampa policromatică DRT-400, în prezența ionilor de Cu(II), vitezele de degradare ale TU au

crescut de 5-10 ori, ceea ce se explică prin faptul că această lampă emite radiații care se suprapun cu spectrul de absorbție al TU, H_2O_2 și al complecșilor de Cu(II). Respectiv, la această sursă de iradiere se generează o cantitate mai mare de particule active care contribuie la degradarea TU. La iradierea cu SS, în prezența celor trei filtre s-a constata că vitezele de degradare ale TU, în prezența ionilor de Cu(II), au crescut de 2-4 ori, din cauză că aceste filtre permit trecerea radiațiilor care mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al TU, H_2O_2 și al complecșilor de Cu(II).

În prezența ionilor de Fe(III), Figurile A12.1-A14.1, degradarea TU decurge după aceleași legități, dar vitezele de degradare în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1,5-3,5 ori mai mici, decât în cazul ionilor de Cu(II). Aceasta se explică prin faptul că ionii de Cu(II), la pH-ul apelor naturale (6,5-8,5), la interacțiunea cu H_2O_2 generează radicali OH, pe când ionii de Fe(III), catalizează acest proces doar la pH acid, ceea ce nu este caracteristic pentru apele naturale. Totodată este cunoscut că compușii Fe(III), în prezența tiolilor (reduc Fe(III) la Fe(II) chiar și la pH neutru), iar la iradiere regenerează o cantitate suplimentară de radicali OH, care conduc la degradarea poluanților acvatici, inclusiv a TU. Reieșind din cele expuse s-a concluzionat că compușii Fe(III), cu toate că catalizează mai puțin efectiv procesul de degradare al TU, comparativ cu compușii Cu(II), sunt catalizatori destul de efectivi, reieșind din abundența acestora în sistemele acvatice [73,74,218-220]. Similar sistemelor model ce conțin ioni de Cu(II), s-a determinat că vitezele de degradare ale TU, în prezența ionilor de Fe(III) depinde și de sursa de iradiere, datorită faptului că vitezele de degradare depind de spectrul de emisie al lămpii. Cele mai mari viteze de degradare au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400, deoarece spectrul de emisie al acestuia se suprapune cel mai bine cu spectrul de absorbție al complecșilor de Fe(III), care absorb în domeniul 300-400 nm [73,74,214-216], precum și al H_2O_2 care absoarbe în domeniul 190-400 nm [146,229-231]. Cele mai mici viteze de degradare ale TU au fost determinate pentru sistemele model iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre, spectrele de emisie ale căror mai puțin se suprapun cu spectrele de absorbție al complecșilor de Fe(III), H_2O_2 și TU.

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă ai TU în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu sunt prezentate în Tabelul 4.7. Din Tabelul 4.7 s-a constatat că ordinile parțiale de reacție ale fotodegradării catalitice, ale TU în raport cu toți reactanții sunt fracționare, pentru toate sistemele modelate. Respectiv, din punct de vedere al mecanismului, acest comportament se poate interpreta ca o concurență între mai multe procese, paralele și succesive, contribuția cărora depinde de concentrațiile reactanților și de sursa de iradiere. La modificarea succesivă a concentrației de TU, peroxid de hidrogen sau ionii de

metal, s-au găsit de asemenea dependențe complexe, care denotă că oxidarea TU decurge după mecanisme radicalice. Ordinul fracționar după TU, care pentru toate sursele de iradiere au avut un raport molar de 2:1:1 ([TU]:[H_2O_2]:[Cu(II)]), sugerează formarea intermediarilor în mare parte de forma $(TU)_2Cu^+$, conform ec. (4.39,4.40). Excepție de la această regulă a făcut sistemul iradiat cu SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl., pentru care ordinile parțiale de reacție au fost în raport molar de 1:1:1 ([TU]:[H_2O_2]:[Cu(II)]), care sugerează că la iradierea cu acest filtru, TU se va supune predominant fotooxidării conform mecanismului descris de ec. (4.26-4.31) și va prevala intermediarul de forma $(TU)Cu^+$. Reieșind din faptul că acest filtru emite radiații cele mai apropiate de radiațiile solare, putem presupune că în condițiile apelor naturale, TU se va supune fototransformărilor după același mecanism, în care predomină forma tiolică, pe timp însorit și conform mecanismului descris de ec. (4.21-4.24), în lipsa Soarelui, deoarece TU va fi în forma tionică [137]. Ordinile globale de reacție sunt aproximativ doi, pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400. Pentru sistemele model iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre, sunt trei și mai mult, ceea ce încă o dată demonstrează că mecanismul de oxidare fotochimică al TU este unul complex [135,143,228]. Procesul de oxidare fotocatalitică al TU depinde de concentrațiile acesteia, a peroxidului de hidrogen, de fluxul de lumină și de intensitatea radiațiilor emise. Constantele efective de viteză s-au dovedit a fi de ordinul 10^{-3} s^{-1} pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400 și SS în prezența filtrului AM0, și de ordinul 10^{-4} s^{-1}, pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrelor AM1.5 D și UVC-bl. Constantele efective de viteză descresc în funcție de sursa de iradiere folosită, în ordinea: lampa DRT-400 ($4{,}83\cdot10^{-3}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM0 ($1{,}24\cdot10^{-3}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM1.5D ($0{,}90\cdot10^{-3}$ s^{-1}) > SS, filtrul UVC-bl. ($0{,}48\cdot10^{-3}$ s^{-1}). Timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 (2 min 24 s) < SS, filtrul AM0 (9 min 19 s) < SS, filtrul AM1.5D (12 min 50 s) < SS, filtrul UVC-bl. (24 min 18 s). Comparând rezultatele obținute pentru sistemele model în absența ionilor de Cu(II) (Tabelul 4.3) și în prezența ionilor de Cu(II) (Tabelul 4.7) constatăm că constantele efective de viteză, în prezența ionilor de Cu(II), au crescut de 2-3 ori, cu excepția sistemelor iradiate la SS, filtrul AM0 (a crescut de 8 ori). Aceasta se explică prin faptul că în prezența ionilor de Cu(II) se generează o cantitate mai mare de radicali OH, care vor oxida chiar și forma tionică a TU, care prevalează în sistemele model iradiate cu aceste surse. Rezultatele date încă o dată demonstrează aportul considerabil al ionilor de Cu(II) la oxidarea poluanților din sistemele acvatice.

Tabelul 4.7. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al TU în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Sursa de iradiere	$k_{med.} \cdot 10^3, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa DRT-400	4,83	2 min 24 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{1.1}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Cu(II)]^{0.4}$
	4,28	2 min 42 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{1.1}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Fe(III)]^{0.6}$
SS, AM0	1,24	9 min 19 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{1.6}\cdot[H_2O_2]^{0.8}\cdot[Cu(II)]^{0.9}$
	0,95	12 min 9 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{1.4}\cdot[H_2O_2]\cdot[Fe(III)]$
SS, AM1.5D	0,90	12 min 50 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{1.4}\cdot[H_2O_2]\cdot[Cu(II)]^{1.1}$
	0,31	37 min 30 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{1.1}\cdot[H_2O_2]^{0.6}\cdot[Fe(III)]^{0.8}$
SS, UVC-bl.	0,48	24 min 18 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{0.9}\cdot[H_2O_2]^{0.9}\cdot[Cu(II)]^{0.9}$
	0,23	49 min 21 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Fe(III)]^{0.7}$

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) comparativ cu sistemele în care au fost prezenți ionii de Cu(II) sunt aproximativ de 1,2-3,0 ori mai mici, iar timpul de înjumătățire de 1,2-3,0 ori mai mare. Deci putem afirma că ionii de Fe(III) sunt efectivi în calitate de catalizatori în procesele de oxidare fotochimică ale TU, totodată reieșind și din faptul că, compușii Fe(III) sunt cei mai răspândiți în sistemele acvatice, comparativ cu celelalte metale de tranziție [67,73,74,214-216].

Influența ionilor de Cu(II) și Fe(III) asupra procesului de fotoliză indusă al ATG

În scopul determinării aportului fiecărui component din sistem au fost trasate dependențele variațiilor vitezelor de degradare în raport cu concentrațiile fiecărui component din sistem (Figurile A27.1-A32.1). Din Figurile A27.1-A29.1 s-a determinat că vitezele de degradare ale ATG în prezența ionilor de Cu(II), sunt de ordinul 10^{-9}-10^{-7} $M\cdot s^{-1}$ și cresc odată cu creșterea concentrațiilor de ATG, H_2O_2 și mai evident ale ionilor de Cu(II) sau Fe(III) în sistem. Deși în paragraful 4.4 s-a determinat că vitezele de degradare ale ATG scad odată cu creșterea concentrației acestuia în sistem (Figura 4.7) la adăugarea ionilor de Cu(II) și Fe(III) în sistem s-a constatat că vitezele de degradare ale ATG cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestuia în sistem (Figurile A27.1-A32.1). Aceasta se explică prin faptul că ATG ca ceilalți tioli formează complecși cu metalele de tranziție, iar compușii Cu(II) la iradiere formează particule reactive care oxidează ATG, conform ec. (4.41) [73]. Pe de altă parte, ATG are capacitatea de a reduce ionii de Cu(II) la Cu(I), iar Cu(I) în prezența H_2O_2 generează radicali OH, cele mai reactive particule din apele naturale [53,64,67,73,215].

Pentru sistemele date au fost determinate cele mai mari viteze de degradare ale ATG. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu studiile anterioare, care arată că ionii de Cu(II) catalizează efectiv procesul de fotooxidare al tiolilor [66]. Totodată, a fost stabilit că vitezele de degradare ale ATG, analog celorlalți tioli depinde de spectrul de emisie al lămpilor folosite. A

fost stabilit că la fotoliza catalitică în prezența ionilor de Cu(II), cel mai efectiv, ATG se supune degradării la iradiere cu lampa policromatică DRT-400 ceea ce se explică prin faptul că spectrele de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrele de absorbție ale compușilor de Cu(II) și/sau H_2O_2. Respectiv, la iradierea sistemelor model cu această lampă se generează o cantitate mai mare de particule active care conduc la degradarea ATG. Cele mai mici viteze de degradare ale ATG, în prezența ionilor de Cu(II) au fost determinate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre. Spectrele de emisie ale acestor filtre cel mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al H_2O_2 și al compușilor de Cu(II), deci în aceste sisteme se generează o cantitate mult mai mică de particule active care conduc la degradarea ATG.

În prezența ionilor de Fe(III) (Figurile A30.1-A32.1) degradarea ATG decurge după legități similare, dar vitezele de degradare în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1,5-4,0 ori mai mici, decât în prezența ionilor de Cu(II). Totodată, a fost demonstrat că ATG în prezența H_2O_2 are capacitatea de a reduce Fe(III) la Fe(II) chiar la un pH neutru, care este caracteristic pentru apele naturale și respectiv generează particule active, ca radicalii OH, care conduc la oxidarea ATG conform ecuațiilor [64]:

$$Fe(III)+HORSH \leftrightarrow [Fe(III)(ORS)]^+ + 2H^+ \quad (4.44)$$

$$2[Fe(III)(ORS)]^+ + 2H^+ \rightarrow 2Fe(II) + HORS\text{-}SROH \quad (4.45)$$

unde: *HORSH este ATG*

Analog ionilor de Cu(II), în prezența ionilor de Fe(III) a fost stabilită o dependență a vitezelor de degradare a ATG în funcție de sursa de iradiere. A fost stabilit că cel mai efectiv, ATG se supune degradării la iradiere cu lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestei lămpi se suprapune cel mai bine cu spectrele de absorbție ale compușilor de Fe(III) și/sau al H_2O_2. Cele mai mici viteze de degradare ale ATG, în prezența ionilor de Fe(III) au fost atestate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre. Spectrele de emisie ale acestora cel mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al H_2O_2 și al compușilor de Fe(III). Dacă comparăm vitezele de degradare ale ATG la fotoliza necatalitică (Figurile 4.7-4.8 și Tabelul 4.4) cu cea catalitică (Figurile A27.1-A32.1 și Tabelul 4.8), constatăm că vitezele de degradare ale ATG în prezența ionilor de Cu(II) au crescut de 1,2-10,0 ori, iar în prezența ionilor de Fe(III) de 1,1-9 ori. Acest fapt demonstrează aportul considerabil al ionilor de Cu(II) și Fe(III) la cataliza procesului de degradare al poluanților acvatici, inclusiv a ATG.

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al ATG în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu sunt prezentate în Tabelul 4.8. Rezultatele prezentate indică asupra faptului că ordinile parțiale de reacție, ale ATG, în raport cu

toți reactanții sunt fracționare, pentru toate sistemele model. Respectiv, din punct de vedere al mecanismului, acest comportament se poate interpreta ca o concurență între mai multe procese paralele și succesive, contribuția cărora depinde de concentrațiile reactanților și de sursa de iradiere. Totodată, ordinile parțiale de reacție sugerează formarea mai multor tipuri de intermediari cu ionii de Cu(II) și Fe(III) în raport molar ([ATG]:[Cu(II)]/[Fe(III)]) de 1:1, 1:2 și 2:1 și indică asupra faptului că mecanismul de fotooxidare al ATG este radicalic și foarte complex. Ordinile globale de reacție sunt între doi și trei pentru sistemele model în prezența ionilor de Cu(II), și între unu și doi pentru sistemele model în prezența ionilor de Fe(III). Constantele efective de viteză sunt de ordinul 10^{-5}-10^{-4} s^{-1}. În prezența ionilor de Cu(II), constantele efective de viteză ale ATG descresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 ($2{,}6\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM0 ($4{,}0\cdot10^{-5}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM1.5D ($2{,}5\cdot10^{-5}$ s^{-1}) > SS, filtrul UVC-bl. ($1{,}7\cdot10^{-5}$ s^{-1}). În prezența ionilor de Fe(III), constantele efective de viteză ale ATG descresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 ($2{,}2\cdot10^{-4}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM0 ($3{,}6\cdot10^{-5}$ s^{-1}) > SS, filtrul AM1.5D ($2{,}0\cdot10^{-5}$ s^{-1}) > SS, filtrul UVC-bl. ($1{,}2\cdot10^{-5}$ s^{-1}).

Comparând rezultatele obținute pentru sistemele model cu ATG și H_2O_2 în absența ionilor de Cu(II) (Tabelul 4.4) și în prezența ionilor de Cu(II) (Tabelul 4.8) se constată că constantele efective de viteză, în prezența ionilor de Cu(II), au crescut de 1,4-3,3 ori, pentru toate sistemele, iar în prezența ionilor de Fe(III), acestea sunt de 1,2-2,9 ori mai mari. În condițiile date, în prezența ionilor de Cu(II), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) al ATG crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 (43 min 48 s) < SS, filtrul AM0 (4 h 45 min 14 s) < SS, filtrul AM1.5D (7 h 33 min 2 s) < SS, filtrul UVC-bl. (11 h 19 min 33 s).

Tabelul 4.8. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al ATG

Sursa de iradiere	$k_{med.}$ 10^4, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa DRT-400	2,63	43 min 48 s	$W = k_{med.}\cdot[ATGT]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.9}\cdot[Cu(II)]^{0.5}$
	2,22	52 min 2 s	$W = k_{med.}\cdot[ATG]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Fe(III)]^{0.2}$
SS, AM0	0,40	4 h 45 min 14 s	$W = k_{med.}\cdot[ATGT]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Cu(II)]^{0.9}$
	0,36	5 h 16 min 30 s	$W = k_{med.}\cdot[ATG]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.2}\cdot[Fe(III)]^{0.8}$
SS, AM1.5D	0,25	7 h 33 min 2 s	$W = k_{med.}\cdot[ATGT]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.3}\cdot[Cu(II)]^{0.9}$
	0,20	9 h 37 min 37 s	$W = k_{med.}\cdot[ATG]^{0.5}\cdot[H_2O_2]^{0.2}\cdot[Fe(III)]^{0.7}$
SS, UVC-bl.	0,17	11 h 19 min 33 s	$W = k_{med.}\cdot[ATGT]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.3}\cdot[Cu(II)]$
	0,12	15 h 24 min 11 s	$W = k_{med.}\cdot[ATG]^{0.9}\cdot[H_2O_2]^{0.2}\cdot[Fe(III)]^{0.8}$

În prezența ionilor de Fe(III), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) al ATG crește în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 (52 min 2 s) < SS, filtrul AM0 (5 h 16 min 30 s) < SS, filtrul AM1.5D (9 h 37 min 37 s) < SS, filtrul UVC-bl. (15 h 24 min 11 s). Sistemele model în prezența ionilor de Fe(III), au demonstrat legități similare în prezența ionilor de Cu(II). Constantele efective de viteză în prezența ionilor de Fe(III) comparativ cu sistemele în care au

fost prezenți ionii de Cu(II) sunt de aproximativ 1,1-1,4 ori mai mici. Deci, se poate afirma că ionii de Fe(III) analog ionilor de Cu(II) catalizează destul de efectiv procesul de degradare al ATG reieșind și din abundența acestuia în sistemele acvatice.

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 acvatici, 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 și activitatea hidrobionților ș.a.).

4.4. Concluzii la *Capitolul 4*

1. S-a stabilit că TU, Cys, GSH și ATG se supun fotolizei induse cu H_2O_2 și vitezele de fotoliză ale acestora depind direct proporțional de concentrația substratului și mai mult a H_2O_2 în sistem, precum și de fluxul de fotoni și spectrul de emisie a surselor de iradiere.
2. S-a constatat că TU, Cys, GSH și ATG se supun fotolizei induse cu H_2O_2, mult mai efectiv în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) și vitezele de fotoliză indusă a acestora depind direct proporțional de concentrația substratului și mai mult a H_2O_2, a ionilor de Cu(II) și Fe(III) în sistem precum și de fluxul de fotoni și spectrul de emisie ale surselor de iradiere.
3. Au fost determinate constantele efective de viteză și timpul de înjumătățire, pentru toate substratele care s-au supus fotolizei induse necatalitice și catalitice și s-a constatat că acești parametri cinetici depind de fluxul de fotoni și de spectrul de emisie al surselor de iradiere precum și de spectrele de absorbție ale tuturor componenților din sistem.

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. În capitolele anterioare s-a studiat fotoliza directă și indusă cu H_2O_2 în absența și în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III). În capitolul dat ne-am propus să studiem 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 [12-17,115,116,144,233-239]. În apele naturale, substanțele organice dizolvate cum ar fi SsH, au rolul de fotosensibilizatori, absorbind lumina solară, trec în stare excitată, apoi, interacționând cu oxigenul dizolvat din apă, generează intermediari reactivi care conduc la degradarea poluanților conform ecuațiilor 5.1-5.8 [12-17,115,116,144,232-246]:

$$SsH \overset{h\upsilon}{\Rightarrow} SsH^* \quad (5.1)$$

$$SsH^* \leftrightarrow Ss[H^{+\bullet} + e^-] \quad (5.2)$$

$$[H^{+\bullet} + e^-] \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\Longleftrightarrow}} H^{+\bullet} + e^-_{aq} \quad (5.3)$$

$$O_2 + e^-_{aq} \rightarrow O_2^- \quad (5.4)$$

$$SsH \overset{h\upsilon}{\Rightarrow} {}^1SsH^* \rightarrow {}^3SsH^* \quad (5.5)$$

$${}^3SsH^* + O_2 \rightarrow {}^1SsH + {}^1O_2 \quad (5.6)$$

$$O_2 + e^-_{aq} \rightarrow O_2^{-\bullet} \quad (5.7)$$

$${}^3SsH^* + {}^3O_2 \rightarrow {}^1SsH^{+\bullet} + O_2^{-\bullet} \quad (5.8)$$

Pentru a determina influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al tiolilor au fost modelate următoarele sisteme: *S–SsH–hv.* Calculul parametrilor cinetici ai fotolizei sensibilizate, a substanțelor tiolice, au fost realizate după reacția de ordinul *pseudo-unu*, după concentrația substratului. 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 (Tabelul 2.2), în aceleași condiții, în pahare de cuarț de aceeași dimensiune, timp de o oră, periodic măsurându-se absorbanța soluției iradiate. Reieșind din faptul că lampa VL-215.LC în prezența filtrelor monocromatic cu λ = 254 nm și λ = 365, nu sunt caracteristice sistemelor acvatice naturale, rezultatele pentru aceste lămpi au fost prezentate în anexe (Anexele 36 și 37). Pentru a modela sisteme cât mai apropiate de sistemele acvatice naturale în lucrare sunt prezentate rezultatele pentru sursele de iradiere policromatice, care sunt caracteristice acestora.

Din rezultatele practice au fost determinate vitezele inițiale de fotoliză sensibilizată ale tiolilor în funcție de timpul de iradiere la diferite concentrații de SsH în sistem (ca în exemplul prezentat în Figura A34.1). Ulterior au fost determinate constantele de fotoliză sensibilizată ale tiolilor (conform exemplului dat în Figura A35.1). Paralel au fost modelate sisteme martor, care au fost identice cu celelalte, dar nu au fost supuse iradierii și s-a determinat că concentrațiile tiolilor practic nu se modifică în timp, deci este posibil de confirmat că decurge fotoliza sensibilizată.

5.1. Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată a unor tiolil autohtoni

Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al Cys

Pentru a determina influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al Cys au fost trasate dependențele vitezelor inițiale funcție de concentrația SsH adăugate în sistem, la iradiere cu sursele luate în studiu. Din Figura 5.1 se observă că Cys se supune fotolizei sensibilizate cu SsH, iar vitezele de oxidare cresc odată cu creșterea concentrațiilor inițiale de SsH în sistem, datorită faptului că în procesul de iradiere a SsH se formează specii active, care conduc la degradarea acesteia [240]. La fel s-a constatat că vitezele de degradare ale Cys, cresc până la o anumită concentrație de SsH adăugate în sistem, iar apoi încep să scadă. Explicațiile sunt similare fotolizei sensibilizate ale TU. Analog celorlalte cazuri, s-a determinat că vitezele de degradare ale Cys depind și de sursa de iradiere. Din rezultatele experimentale obținute putem constata că vitezele de fotoliză sensibilizată ale Cys cu SsH sunt de ordinul 10^{-8} M·s^{-1} pentru sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400 și de ordinul 10^{-9} M·s^{-1} pentru sistemul iradiat cu SS înzestrat cu cele trei filtre. Dacă analizăm spectrul de emisie al lămpii DRT-400, care este o lampă policromatică și emite radiații în domeniul 220-600 nm și comparăm cu spectrele de absorbție al SsH, care absorb radiații în domeniul 220-365 nm și au 2 maxime de absorbție, unul la lungimea de undă 254 nm și altul la 365 nm [3], constatăm că ele se suprapun forte bine, respectiv excitarea SsH va fi mare și vitezele de degradare ale poluanților cresc. Spectrele de emisie ale SS, în prezența celor trei filtre, mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al SsH, reieșind din faptul că radiații cu $\lambda \geq 290$ nm sunt foarte puține, sau lipsesc, filtrul UVC-bl. Dar totuși fotoliza sensibilizată decurge și la iradiere cu aceste surse, deoarece SsH au un maxim de absorbție la 365 nm, lungimea de undă care se conține în spectrele de emisie ale celor trei filtre ale SS. Vitezele de fotoliză sensibilizată ale Cys în prezența SsH descresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: $(-\frac{dC}{dt})$ (DRT-400, (0,2-4,2) $\cdot 10^{-8}$ M·s^{-1}) > $(-\frac{dC}{dt})$(SS, AM0, (0,7-8,9)$\cdot 10^{-9}$ M·s^{-1}) > $(-\frac{dC}{dt})$(SS, AM1.5D, (0,9-8,2)$\cdot 10^{-9}$ M·s^{-1}) > $(-\frac{dC}{dt})$(SS, UVC-bl., (1,3-5,8)$\cdot 10^{-9}$ M·s^{-1}).

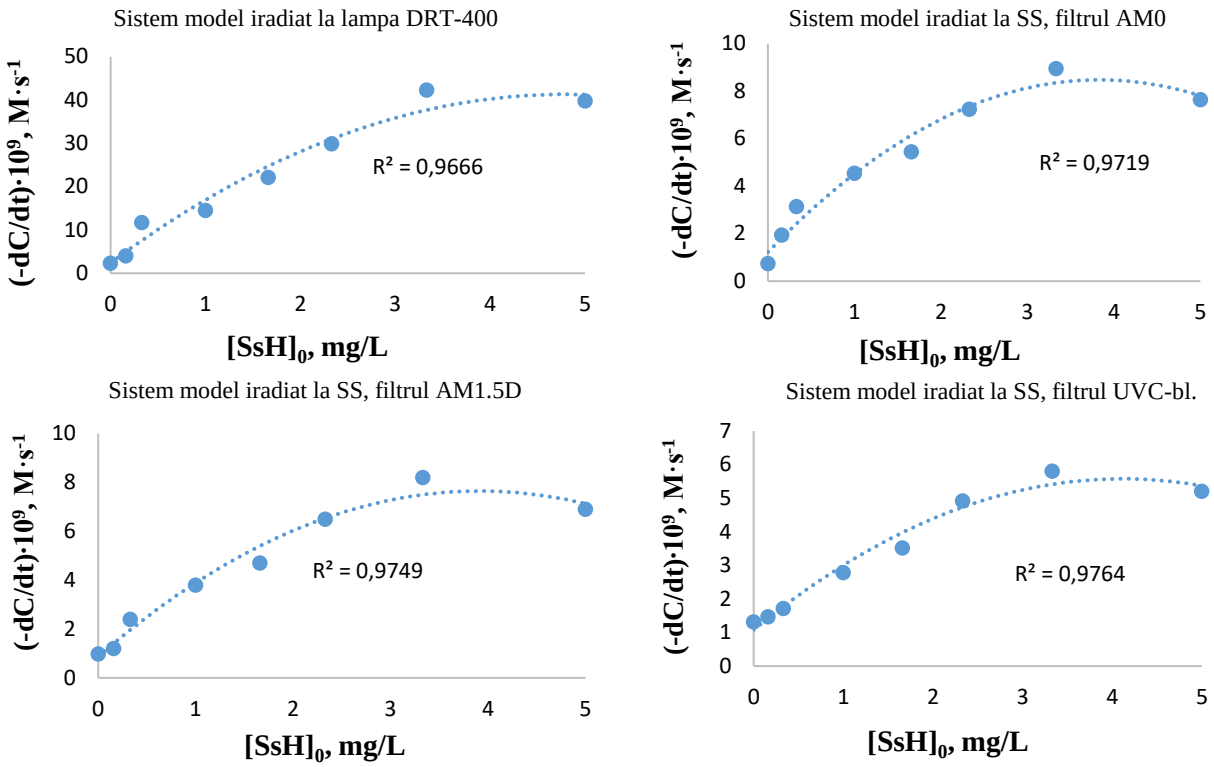


Fig. 5.1. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată ale Cys în funcție de concentrația SsH în sistem, la diferite surse de iradiere, *[Cys]$_0$=1,67·10^{-5} M, pH=6,8, t=25 ºC*

Ulterior pentru a înțelege mai bine cinetica fotolizei sensibilizate a Cys, similar TU, au fost determinate constantele efective de viteză în funcție de concentrația SsH și timpul de înjumătățire pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu. Din Tabelul 5.1, pentru Cys, se constată legități similare TU, concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem. Din rezultatele experimentale obținute s-a constatat că constantele de viteză, ale fotolizei sensibilizate ale Cys sunt de ordinul 10^{-4} s^{-1} pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu. Cele mai mari constante de viteză au fost atestate pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400, respectiv, la iradierea cu această lampă se formează cea mai mare cantitate de particule excitate, care ulterior conduc la degradarea Cys. Cele mai mici constante de viteză au fost determinate pentru sistemul iradiat cu SS, în prezența celor trei filtre, și sunt de 1,4-4,0 ori mai mici comparativ cu celelalte surse de iradiere folosite în studiu. Aceasta se explică prin faptul că SS blochează radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, dar totuși are un spectru foarte larg de lungimi de undă în care se include și 365 nm, lungimea de undă la care SsH au un maxim de absorbție. Dar totuși cantitatea acestor radiații este mult mai mică, comparativ cu lampa policromatică DRT-400. Din rezultatele practice s-a determinat că oxidarea Cys decurge și în lipsa SsH în sistem, adică se supune și fotolizei directe, fapt demonstrat în Capitolul 3, dar constanta efectivă a vitezei de reacție este mult mai mică în comparație cu sistemele în care se

adaugă SsH. La compararea constantelor efective ale fotolizei directe cu cele ale fotolizei sensibilizate cu SsH constatăm că în prezența SsH constantele de viteză cresc de 1,2-25,0 ori pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400 și de 1,8-30,0 ori pentru sistemele iradiate cu SS înzestrat cu cele trei filtre. S-a constatat că constantele efective ale vitezei de fotoliză sensibilizată ale Cys depind de concentrația inițială a SsH în sistem, precum și de intensitatea radiațiilor și spectrul de emisie al sursei de iradiere.

Tabelul 5.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al Cys la diferite surse de iradiere, *$[Cys]_0=1,67\cdot10^{-5}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

[SsH], mg/L / **Sursa de iradiere**	**$k\cdot10^4$, s^{-1}**								**$k_{med.}\cdot10^4$, s^{-1}**	**$\tau_{1/2}$**
	0,0	0,2	0,3	1,0	1,7	2,3	3,3	5,0	-	-
DRT-400	1,7	2,1	3,5	5,2	5,8	6,5	8,4	7,3	5,1	22 min 39 s
SS, AM0	0,2	1,2	1,9	2,8	3,4	4,6	5,8	4,9	3,1	37 min 15 s
SS, AM1.5D	0,3	0,5	1,2	1,9	2,4	4,1	5,9	4,6	2,6	44 min 25
SS, UVC-bl	0,4	0,9	1,1	1,7	2,2	3,1	3,7	3,3	2,0	57 min 45 s

Cu toate că procesele de fotoliză sensibilizată cu SsH la iradierea cu SS, în prezența celor trei filtre decurg cel mai lent, spectrele de emisie ale acestora sunt cele mai apropiate de spectrul de emisie al Soarelui. Respectiv legitățile de transformare ale Cys în condițiile sistemelor acvatice, sunt apropiate de cele determinate la iradiere cu SS.

Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al GSH

Pentru a determina influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al GSH au fost trasate dependențele vitezelor inițiale în funcție de concentrația SsH adăugate în sistem, la iradiere cu sursele de iradiere luate în studiu. Din Figura 5.2 se constată că GSH se supune fotolizei sensibilizate cu SsH, iar vitezele de oxidare ale acestuia cresc odată cu creșterea concentrațiilor inițiale de SsH în sistem. Reieșind din afirmațiile anterioare concluzionăm că SsH pot fi considerate ca sensibilizatori în procesul de oxidare al GSH, analog tiolilor analizați anterior. S-a constatat că vitezele de degradare ale GSH cresc până la o anumită concentrație de SsH adăugate în sistem, iar apoi încep să scadă, explicație similară TU. Rezultatele prezentate în Figura 5.3 denotă faptul că vitezele de degradare ale GSH depind în mare măsură și de sursa de iradiere. Din rezultatele experimentale obținute s-a stabilit că vitezele de fotoliză sensibilizată ale GSH analog Cys sunt de ordinul 10^{-8} $M\cdot s^{-1}$ pentru lampa policromatică DRT-400 și de ordinul 10^{-9} $M\cdot s^{-1}$ pentru SS în prezența celor trei filtre. Cea mai mare viteză de degradare a GSH a fost stabilită pentru sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400. Această lampă este foarte rigidă și are un spectru destul de larg (240-440 nm) care include toate maximele de absorbție ale SsH și respectiv, ale GSH. Deci, vitezele mai mari ale fotolizei sensibilizate ale GSH se

datorează faptului că spectrul de emisie al acesteia cel mai bine se suprapune cu spectrele de absorbție ale SsH și GSH. Cele mai mici viteze de degradare ale GSH au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu SS în prezența celor trei filtre. Spectrele de emisie ale SS în prezența celor trei filtre, mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al SsH, dar totuși fotoliza sensibilizată decurge, deoarece SsH au un maxim de absorbție la 365 nm, lungimea de undă care se conține în spectrele de emisie ale celor trei filtre. Vitezele de fotoliză sensibilizată ale GSH în prezența SsH descresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: $(-\frac{dC}{dt})$ (DRT-400, (0,9-4,5)·10^{-8} M·s^{-1}) > $(-\frac{dC}{dt})$ (SS, AM0, (2,2-13,4)·10^{-9} M·s^{-1}) > $(-\frac{dC}{dt})$ (SS, AM1.5D, (2,2-7,0)·10^{-9} M·s^{-1}) > $(-\frac{dC}{dt})$ (SS, UVC-bl., (3,3-5,1)·10^{-9} M·s^{-1}).

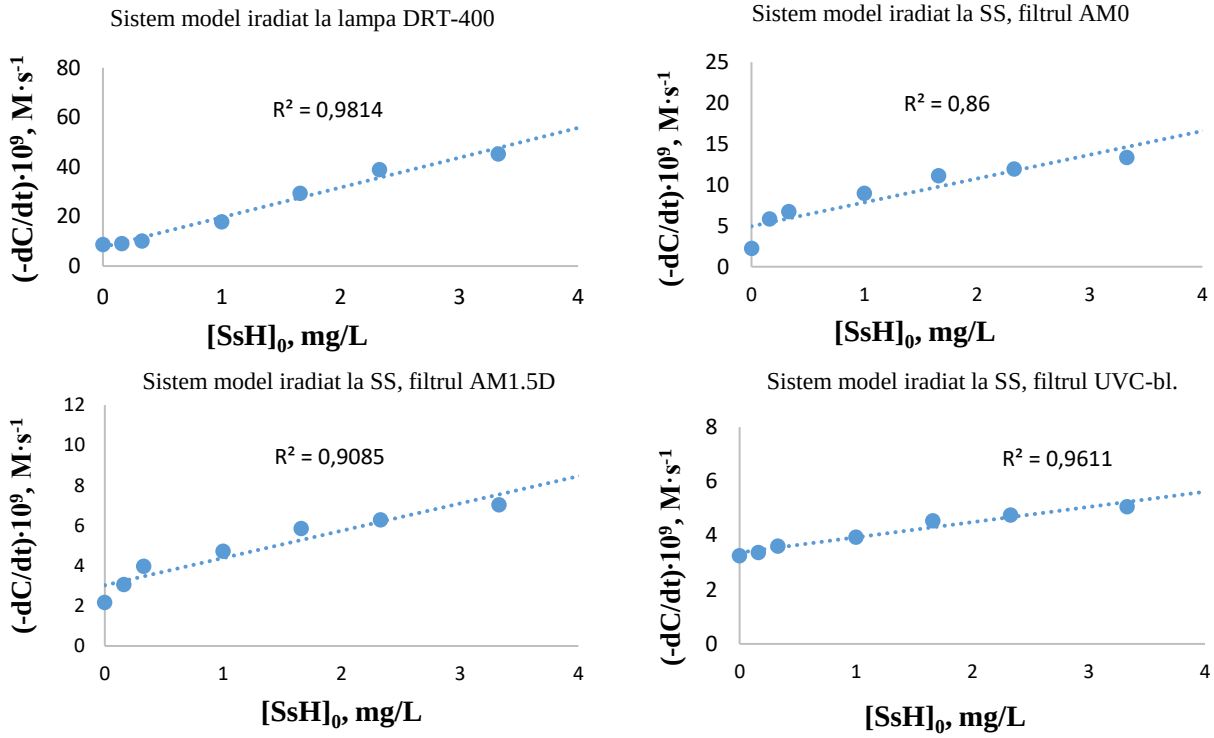


Fig. 5.2. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată ale GSH în funcție de concentrația SsH în sistem, la diferite surse de iradiere, *[GSH]₀= 1,67·10⁻⁵ M, pH=6,8, t=25 ºC*

La compararea rezultatelor obținute pentru Cys și GSH, care au fost supuse iradierii în condiții egale, sunt ambii de origine naturală și au fost luate aceleași concentrații de SsH și substrat, se constată că vitezele fotolizei sensibilizate nu diferă foarte mult. Deci s-a ajuns la concluzia că viteza de fotoliza sensibilizată a tiolilor depinde mai mult de concentrația SsH, substratului, de sursa de iradiere și mai puțin de natura substratului.

Pentru a explica mai bine cinetica transformărilor fotochimice ale GSH, pentru toate concentrațiile de SsH adăugate în sistem au fost determinate constantele efective de reacție și timpul de înjumătățire. Din Tabelul 5.2 a fost constatat că concentrațiile SsH adăugate în sistem

influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale GSH și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem. Din rezultatele experimentale a fost stabilit că constantele de viteză, ale fotolizei sensibilizate ale GSH sunt de ordinul 10^{-3} s^{-1} pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400. Cele mai mari constante de viteză sunt pentru sistemele iradiate cu această lampă, datorită faptului că SsH absorb activ radiații în domeniul 220-400 nm [116], respectiv, spectrul de emisie a acestei lămpi se suprapune cel mai bine cu spectrul de absorbție al SsH și cu spectrul de absorbție al GSH. Dacă comparăm constantele de viteză, determinate pentru această lampă, ale GSH și Cys (Tabelul 5.2), care s-au supus iradierii în condiții similare, ambii tioli sunt de origine naturală și au fost adăugate aceleași concentrații de SsH și substrat, se constată că constanta medie de viteză a GSH este de 4,5 ori mai mare decât a Cys. La iradierea GSH cu lampa DRT-400, acesta se supune fotolizei sensibilizată mult mai activ comparativ cu Cys, ceea ce se poate explica 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 celor trei filtre și sunt de ordinul 10^{-4} s^{-1}, 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 foarte larg de lungimi de undă 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. La fel s-a determinat că oxidarea GSH decurge și în lipsa SsH în sistem, adică se supune și fotolizei directe, dar constanta efectivă a vitezei de reacție este mult mai mică în comparație cu sistemele în care se adaugă SsH. Dacă comparăm constantele efective ale fotolizei directe [3] cu cele ale fotolizei sensibilizată cu SsH (Tabelul 5.2) constatăm că în prezența SsH constantele de viteză sunt de 20,0 de ori mai mari pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400 și de 2,0-11,9 ori mai mari pentru sistemele iradiate cu SS în prezența celor trei filtre.

Tabelul 5.2. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al GSH la diferite surse de iradiere, *$[GSH]_0=1,67\cdot10^{-5}$ M, pH=6,8, t=25 ºC*

[SsH], mg/L / Sursa de iradiere	$k\cdot10^4$, s^{-1}								$k_{med.}\cdot10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
	0,0	0,2	0,3	1,0	1,7	2,3	3,3	5,0	-	-
DRT-400	0,8	5,9	6,6	12,9	24,9	37,2	55,9	41,9	23,3	4 min 57 s
SS, AM0	0,5	3,7	4,3	5,9	7,4	8,1	9,2	8,3	5,9	19 min 34 s
SS, AM1.5D	0,4	1,6	2,3	2,6	3,5	4,0	4,9	4,3	3,0	38 min 30 s
SS, UVC-bl	1,2	2,1	2,2	2,4	2,8	3,0	3,2	3,1	2,5	46 min 12 s

S-a stabilit că constantele efective ale vitezei de fotoliză sensibilizată ale GSH depind de concentrația inițială a SsH în sistem, de intensitatea radiațiilor și de spectrul de emisie al sursei de iradiere. Deși procesele de fotoliză sensibilizată cu SsH la iradierea cu SS, în prezența celor trei filtre decurg cel mai lent, totuși spectrele de emisie ale acestora sunt cele mai apropiate de spectrul de emisie al Soarelui. Respectiv, legitățile de transformare ale GSH în condițiile sistemelor acvatice, sunt cele mai apropiate de legitățile determinate pentru sistemele iradiate cu SS.

5.2. Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată a unor tiolil alohtoni

Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al TU

Pentru a determina influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al TU au fost trasate dependențele vitezelor inițiale funcție de concentrația SsH adăugate în sistem, la iradiere cu sursele luate în studiu. Din Figura 5.3 s-a constatat că TU se supune fotolizei sensibilizate cu SsH și vitezele de oxidare cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem, ceea ce denotă faptul că în procesul de iradiere, SsH generează specii active, care conduc la degradarea substratului, deci SsH pot fi considerate ca sensibilizatori la degradarea TU. Totodată, din Figura 5.3 putem constata că vitezele de oxidare cresc până la o anumită concentrație de SsH adăugate în sistem, după care încep să scadă. Aceasta se poate explica prin faptul că odată cu creșterea concentrației de SsH în sistem, crește și turbiditatea, ceea ce interferă determinarea corectă a concentrației de TU, care se determină spectrofotometric. În același timp, cu creșterea concentrației de SsH în sistem, cresc și concentrațiile de specii active ale oxigenului, ceea ce poate conduce la degradarea în sine a SsH, care au o structură foarte complexă. S-a constatat că vitezele de degradare ale TU mai depind și de sursa de iradiere. Din rezultatele practice putem constata că vitezele de fotoliză sensibilizată ale TU în prezența SsH sunt de ordinul 10^{-7} M·s^{-1} pentru sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400 și de ordinul 10^{-8} M·s^{-1} pentru sistemul iradiat cu SS, în prezența celor trei filtre. Această diferență se datorează faptului că SsH absorb radiații în domeniul 220-365 nm și au 2 maxime de absorbție, unul la lungimea de undă 254 nm și altul la 365 nm [116], respectiv spectrul de emisie al lămpii policromatice DRT-400 cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al SsH. Spectrele de emisie ale SS, în prezența celor trei filtre, mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al SsH, dar totuși fotoliza sensibilizată decurge, deoarece acestea emit radiații cu lungimea de undă 365 nm, care se include în spectrul de absorbție al SsH. Vitezele de fotoliză sensibilizată cu SsH descresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: $(-\frac{dC}{dt})$ (lampa DRT-400, (0,92-3,11)·10^{-7} M· s^{-1}) > $(-\frac{dC}{dt})$(SS, filtrul AM0,

(1,95-7,32)·10^{-8} M·s^{-1}) > ($-\frac{dC}{dt}$)(SS, filtrul AM1.5D, (2,60-6,47)·10^{-8} M·s^{-1}) > ($-\frac{dC}{dt}$)(SS, filtrul UVC-bl., (0,82-5,15)·10^{-8} M·s^{-1}).

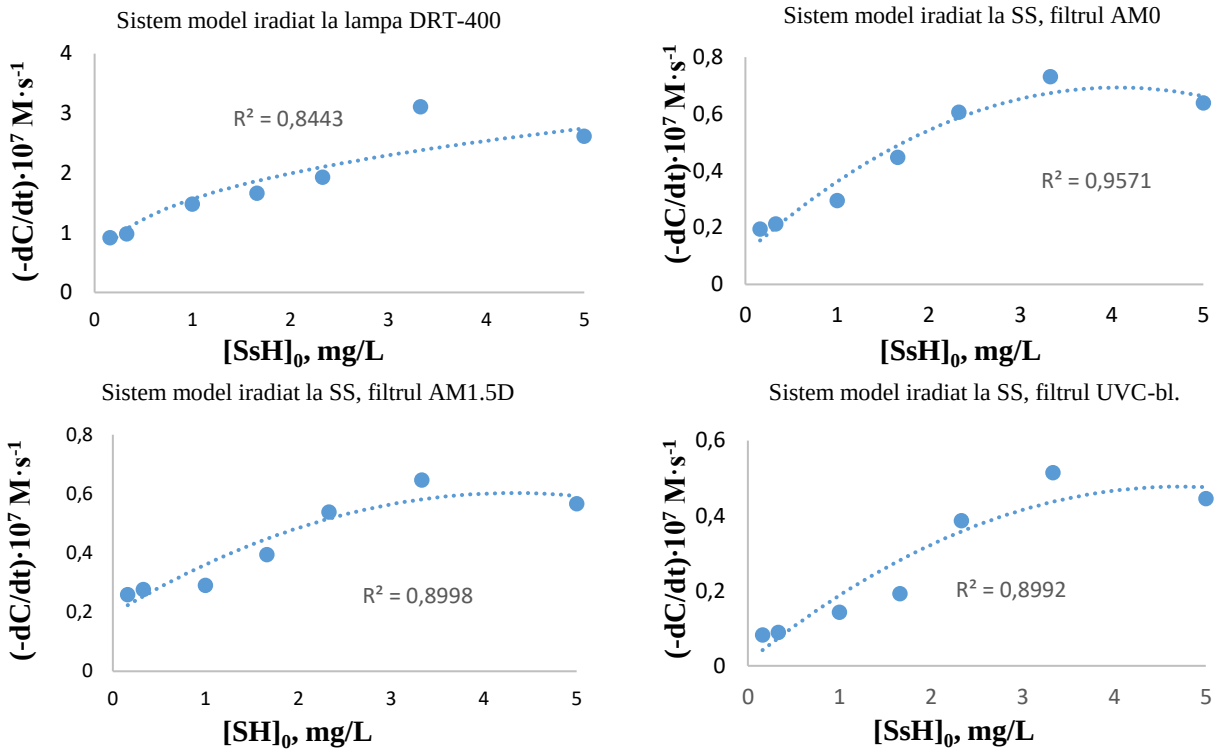


Fig. 5.3. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată ale TU în funcție de concentrația SsH în sistem, la diferite surse de iradiere, *[TU]₀=2,0·10⁻³ M, pH=6,8, t=25 ºC*

Ulterior pentru a înțelege mai bine cinetica fotolizei sensibilizate a TU, au fost determinate constantele efective de viteză în funcție de concentrația SsH și timpul de înjumătățire pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu. Din Tabelul 5.3 se observă că concentrațiile SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem. S-a constatat că constantele de viteză sunt de ordinul 10^{-3} s^{-1} pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400 și de ordinul 10^{-4} s^{-1}, cu aproximativ un ordin mai mici, pentru sistemele iradiate la SS în prezența cu celor trei filtre. La fel din Tabelul 5.3 se observă că oxidarea TU decurge și în lipsa SsH în sistem, deci TU se supune și fotolizei directe (rezultatele sunt prezentate în Capitolul 3), dar constantele efective ale vitezelor de reacție sunt mult mai mici. Dacă comparăm constantele efective ale fotolizei directe [3] cu cele ale fotolizei sensibilizate cu SsH constatăm că în prezența SsH constantele de viteză au crescut de 1,2-12,0 ori pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400 și de 1,2-8,0 ori pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre. S-a constatat că constantele efective de viteză depind de concentrația inițială a SsH în sistem, precum și de intensitatea radiațiilor și de spectrul de emisie al sursei de iradiere. Astfel, cele mai mari constante de viteză au fost atestate pentru sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400, datorită faptului că

spectrele de absorbție ale TU și SsH cel mai bine se suprapun cu spectrele de emisie ale acestor surse de iradiere. Cele mai mici constante de viteză au fost atestate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre, din cauză că spectrele de absorbție ale TU și SsH mai puțin se suprapun cu spectrele de emisie ale acestor surse de iradiere, care sunt limitate. Respectiv, pentru aceste surse de iradiere radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 290 nm fiind foarte puține sau lipsesc (filtrul UVC-bl.), iar intensitatea acestor surse este cea mai mică (în domeniul necesar).

Tabelul 5.3. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al TU la diferite surse de iradiere, *$[TU]_0 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$, M, pH=6,8, t=25 °C*

[SsH], mg/L / Sursa de iradiere	$k \cdot 10^4$, s^{-1}								$k_{med.} \cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
	0,0	0,2	0,3	1,0	1,7	2,3	3,3	5,0	-	-
DRT-400	2,9	3,6	3,8	7,9	13,4	19,9	35,1	10,0	12,1	9 min 32 s
SS, AM0	0,8	0,9	1,1	1,5	2,3	3,2	3,9	3,4	2,1	55 min
SS, AM1.5D	1,2	1,3	1,4	1,5	2,0	2,8	3,4	2,9	2,0	57 min 45 s
SS, UVC-bl	0,3	0,4	0,5	0,7	1,0	1,9	2,7	2,3	1,2	1 h 36 min 16 s

Cu toate că procesele de fotoliză sensibilizată cu SsH la iradierea cu SS, în prezența celor trei filtre decurg cel mai lent, totuși spectrele de emisie ale acestor surse sunt cele mai apropiate de spectrul de emisie al Soarelui, respectiv legitățile de transformare ale TU în condițiile naturale ale sistemelor acvatice, sunt cele mai apropiate de legitățile determinate la iradiere cu aceste surse.

Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al ATG

Din rezultatele prezentate în *Capitolul 3* s-a determinat că ATG spre deosebire de ceilalți tioli luați în studiu, nu se supune fotolizei directe. De aceea, spre deosebire de ceilalți tioli, pentru ATG în prezența SsH, au fost modelate patru sisteme: *ATG–SsH–hv; ATG–SsH–H_2O_2–hv; ATG–SsH–H_2O_2–Fe(III)–hv și ATG–SsH–H_2O_2–Cu(II)-hv.*

Primul sistem, cel mai simplu, a fost identic cu ceilalți tioli. Deci, pentru determinarea influenței SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al ATG au fost trasate dependențele vitezelor inițiale în funcție de concentrația SsH adăugate în sistem, dar și de concentrația ATG, la iradiere cu sursele luate în studiu. Din Figura 5.4 (a) și b)) se observă că ATG se supune fotolizei induse în prezența SsH și vitezele de fotoliză indusă, depind de concentrația inițială a ATG în sistem, precum și de calitatea radiațiilor emise. Valorile vitezelor de fotoliză indusă cu SsH, sunt de ordinul 10^{-11}- 10^{-8} $M \cdot s^{-1}$. Cele mai mari valori au fost înregistrate la iradierea cu lampa DRT-400, ceea ce se datorează faptului că spectrul de emisie al acesteia cel mai mult se suprapune cu spectrul de absorbție al SsH, care absorb activ radiații în domeniul 220-365 nm

[115,116]. Sistemele iradiate cu SS, au demonstrat valori mai mici ale vitezelor de fotoliză indusă, acestea fiind diferite pentru filtrele utilizate. Cele mai mari valori au fost determinate la utilizarea filtrului AM0, care permite trecerea celei mai mari cantități de radiații cu $\lambda \leq 290$ nm, comparativ cu celelalte filtre folosite. Cele mai mici valori au fost înregistrate la utilizarea filtrului AM1.5 D, care blochează radiațiile cu $\lambda < 290$ nm, precum și micșorează intensitatea celorlalte raze emise, respectiv spectrul de absorție al SsH mai puțin se suprapune cu spectrul de emisie al SS, în prezența acestui filtru, dar totodată acest filtru, emite radiații cele mai apropiate de radiațiile emise de Soare.

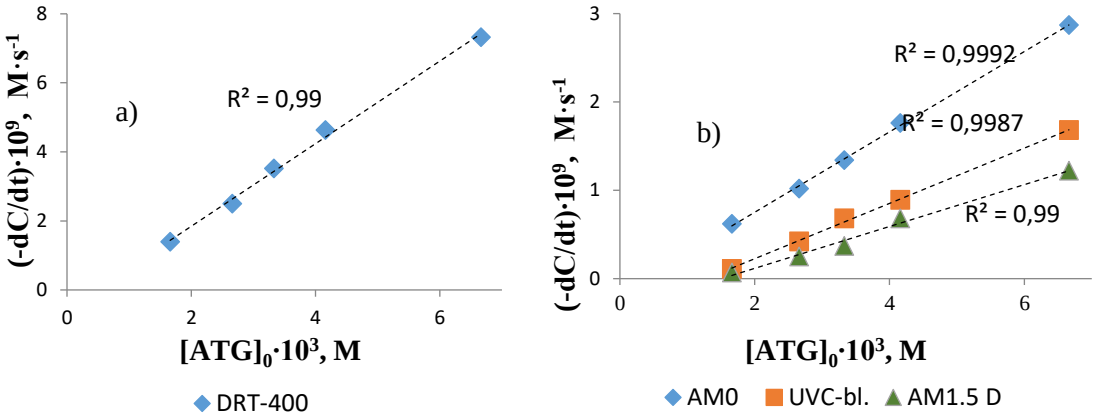


Fig. 5.4. Dependențele vitezelor de fotoliză sensibilizată ale ATG, în funcție de concentrația acestuia, *[SsH]₀=1 mg/L, pH=6,5, t=25 ºC* [1]

Așadar, pentru apele naturale în aceste condiții, valorile vitezelor de fotoliză sensibilizată cu SsH, ar fi de ordinul 10^{-10} – 10^{-11} $M \cdot s^{-1}$. Pentru a confirma că transformările decurg la iradiere, paralel au fost studiat un sistem identic celui sus menționat, dar la întuneric și s-a constatat că concentrațiile ATG nu se modifică în timp. Deci, a fost confirmat că SsH participă în calitate de sensibilizatori la iradiere, absorb radiații și trec într-o stare excitată, astfel energia se transmite ATG, care ulterior se distruge. Pe de altă parte în proces de fotoliză sensibilizată se formează particule active (ex.: $O_2^{-\bullet}$, $^{\cdot}OH$, $^1O_2$, H_2O_2, $^3SsH^*$) care la interacțiune cu ATG contribuie la degradarea acestuia [237, 241].

Din Figura 5.5 (a și b) se observă că vitezele fotolizei induse ale ATG, pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu depind de concentrația inițială a SsH în sistem, ceea ce încă o dată denotă faptul că în procesul de iradiere al SsH se formează specii active, care conduc la degradarea ATG, deci SsH pot fi considerate ca sensibilizatori la degradarea ATG.

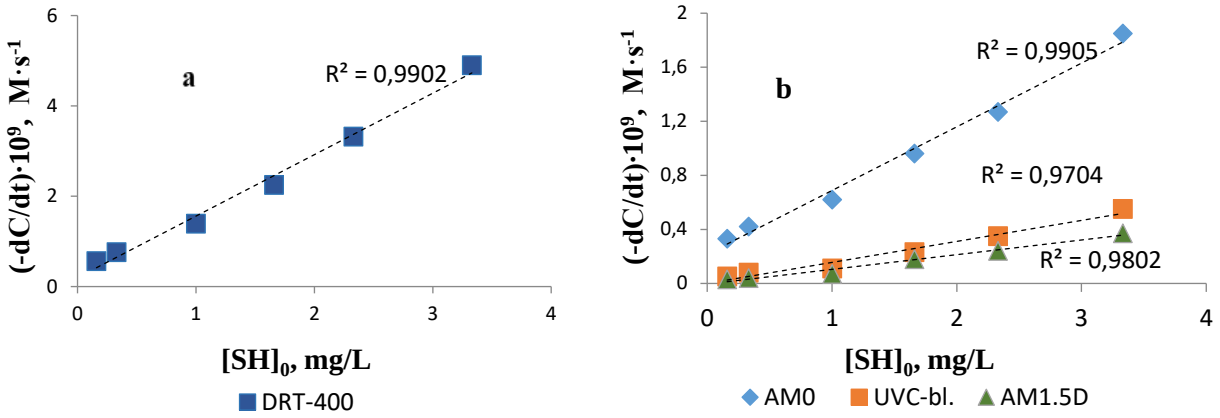


Fig. 5.5. Dependențele vitezelor de fotoliză sensibilizată ale ATG, în funcție de concentrația SsH, *[ATG]$_0$=1,66·10^{-3} M, pH=6,5, t=25 ºC* [1]

Valorile vitezelor de fotoliză sensibilizată ale ATG, la variația SsH în sistem, sunt de ordinul 10^{-11}-10^{-8} M·s^{-1} și la fel depind de calitatea radiațiilor emise. Cele mai mari valori au fost atestate pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400. Cele mai mici valori ale vitezelor de degradare ale ATG au fost determinate pentru sistemele iradiate cu SS în prezența filtrului AM1.5 D. Deși SS emite o parte de radiații care se suprapun cu spectrul de absorbție al SsH, vitezele de transformare ale ATG sunt mult mai mici, deoarece cantitatea radiațiilor UVB și UVC, este foarte mică, până la 10-20 % din totalul radiațiilor emise de SS, cea mai mare parte a radiațiilor emise fiind în domeniul vizibil și infraroșu.

Influența H_2O_2 asupra procesului de fotoliză sensibilizată al ATG cu SsH

Pentru a *complica* sistemul, a fost adăugat H_2O_2 care este un component prezent în apele naturale, în concentrații 10^{-7} – 10^{-5} M [4-6,114,242]. Sistemele cu adaos de peroxid au fost iradiate de aceleași surse de iradiere în aceleași condiții, doar că succesiv au fost variate concentrațiile inițiale ale fiecărui component, iar concentrațiile celorlalți au fost menținute constante. Din rezultatele experimentale au fost trasate dependențele grafice ale vitezelor de fotooxidare ale ATG Figurile 5.6-5.8. Din Figurile 5.6-5.8 a fost stabilit că la adăugarea H_2O_2 în sistem, vitezele de fotoliză sensibilizată ale ATG cresc de 3-5 ori, ceea ce se datorează faptului că H_2O_2 la iradiere generează radicali OH, care sunt cele mai reactive particule din apele naturale [115].

Vitezele de fotoliză sensibilizată ale ATG sunt dependente de concentrațiile tuturor componenților din sistem, precum și de calitatea și cantitatea radiațiilor emise. S-a constatat că vitezele de fotoliză sensibilizată în prezența H_2O_2, cresc o dată cu creșterea concentrației inițiale a ATG în sistem și sunt de ordinul 10^{-10} – 10^{-8} M·s^{-1} (Figura 5.6). Analog sistemului fără H_2O_2, cele mai mari viteze de fotoliză ale ATG au fost înregistrate pentru sistemele iradierea la lampa DRT-400. Cele mai mici valori ale vitezelor de fotoliză ale ATG au fost determinate pentru

sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1.5 D. La variația concentrațiilor de SsH în sistem (Figura 5.7), vitezele de fotoliză sensibilizată ale ATG cresc odată cu creșterea concentrației acestora, ceea ce demonstrează că fotoxidarea ATG decurge prin două căi, prima fiind oxidarea acestuia cu radicali OH, generați la descompunerea fotolitică a H_2O_2 adăugat în sistem, și a doua - fotoliza sensibilizată cu SsH [247]. Valorile vitezelor de fotooxidare ale ATG sunt în intervalul 10^{-10}–10^{-8} $M \cdot s^{-1}$ și analog cazurilor precedente, cele mai mari valori au fost atestate pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 și cele mai mici pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care permite trecerea radiațiilor similare cu cele naturale.

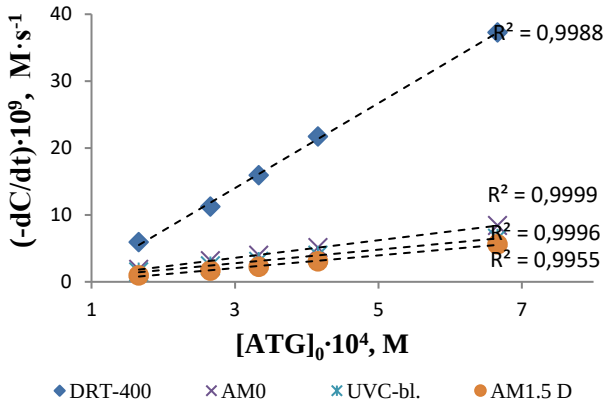


Fig. 5.6. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, *$[SsH]_0$=1 mg/L, $[H_2O_2]_0$=1·10^{-3} M, pH = 6,5, t= 25 °C* [1]

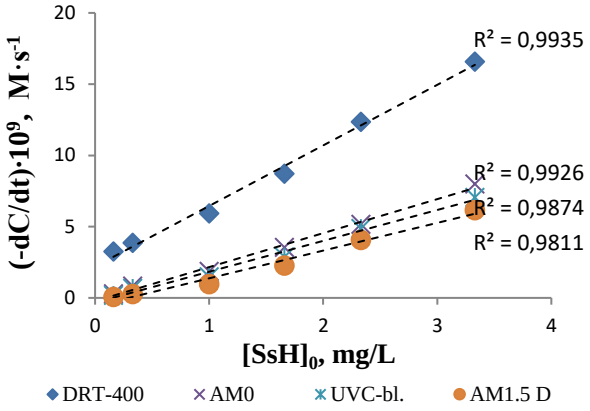


Fig. 5.7. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația SsH, *$[ATG]_0$=1,66·10^{-4} M, $[H_2O_2]_0$=1·10^{-3} M, pH = 6,5, t= 25 °C* [1]

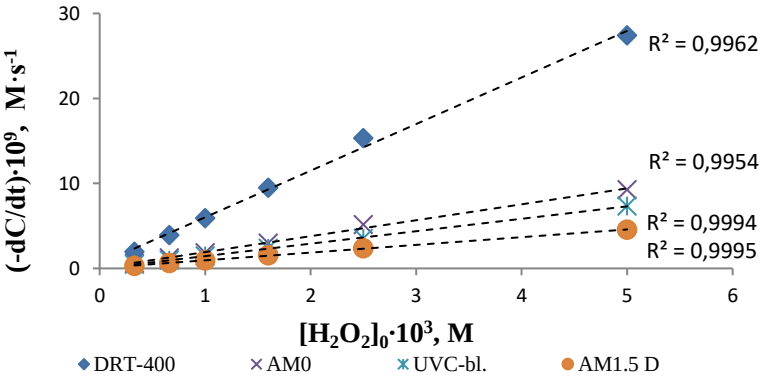


Fig. 5.8. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *$[ATG]_0$=1,66·10^{-4} M, $[SsH]_0$=1 mg/L, pH = 6,5, t=25 °C* [1]

În sistemele în care a fost variată concentrația inițială a H_2O_2 valorile vitezelor de fotooxidare ale ATG sunt în intervalul 10^{-10}–10^{-8} $M \cdot s^{-1}$. În aceste sisteme vitezele de fotoliză sunt cele mai mari și depind de concentrația H_2O_2 în sistem, atestîndu-se legități similare. Cele mai mari valori ale vitezelor de fotooxidare ale ATG au fost determinate la iradierea cu lampa DRT-400 și cele mai mici valori pentru sistemele iradiate la SS, în prezența filtrului AM1.5 D. Deci, fotoliza sensibilizată a ATG în prezența H_2O_2 cu SsH se realizează prin 2 procese paralele

- degradarea directă a ATG la interacțiunea acestuia cu SsH în stare excitată, precum și degradarea lui la interacțiunea cu particule active intermediare, precum radicali OH, generate la descompunerea fotolitică a H_2O_2.

Influența ionilor Cu(II) și Fe(III) asupra procesului de fotoliză sensibilizată ale ATG

Dintre metalele de tranziţie prezente în sistemele acvatice, o importanță deosebită se acordă ionilor de Cu(II) și Fe(III) [10,67]. În prezența oxigenului dizolvat în apă, ionii metalelor se află în stare oxidată și participă la activarea oxigenului și a peroxidului de hidrogen, care apoi interacționează cu diverse substraturi [53], contribuind la degradarea acestora. Pornind de la aceasta, a fost studiată cinetica fotolizei sensibilizate a ATG în prezența ionilor de Fe(III) și Cu(II). Din rezultatele experimentale au fost trasate dependențele grafice ale vitezelor de fotooxidare ale ATG în prezența ionilor de Fe(III) Figurile 5.9-5.12.

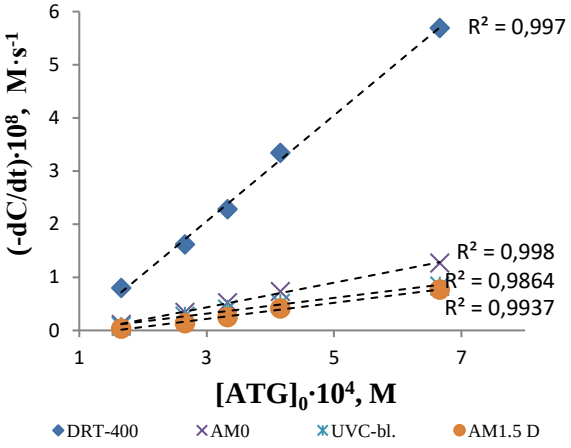


Fig.5.9. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, *[SsH]₀=1 mg/L, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, [Fe(III)]₀ =1·10⁻⁵ M, pH=6,5, t=25 ºC* [1]

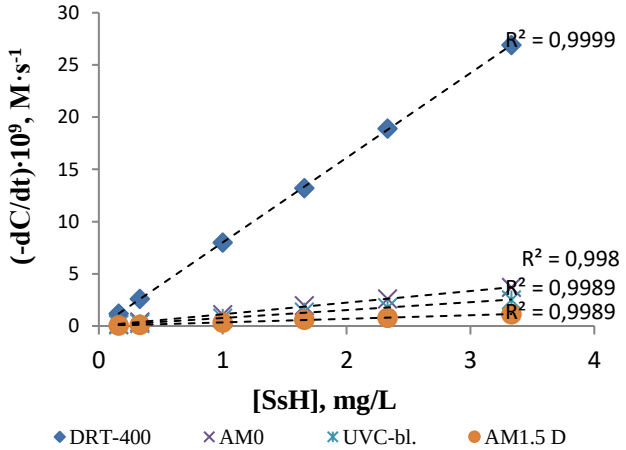


Fig.5.10. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația SsH, *[ATG]₀ =1,66·10⁻⁴ M, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, [Fe(III)] =1·10⁻⁵ M, pH=6,5, t=25 ºC* [1]

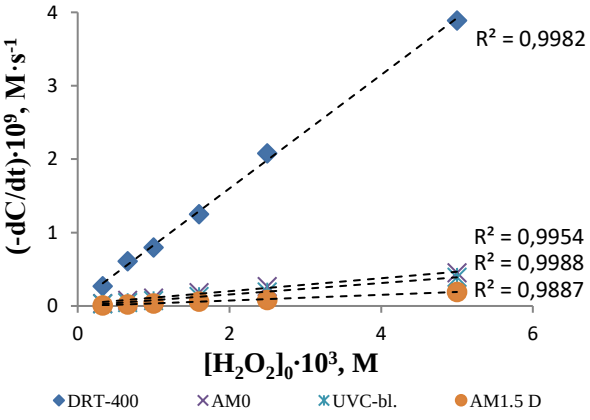


Fig. 5.11. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *[ATG]₀ =1,66 ·10⁻⁴ M, [SsH]₀ =1 mg/L, [Fe(III)]₀ =1·10⁻⁵ M, pH = 6,5, t=25 ºC* [1]

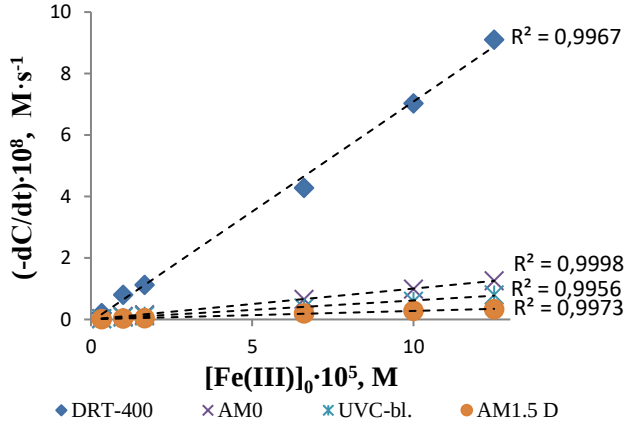


Fig. 5.12. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația ionilor de Fe(III), *[ATG]₀ = 1,66·10⁻⁴ M, [SsH]₀ =1 mg/L, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, pH= 6,5, t=25 ºC* [1]

Pentru a elucida aportul ionilor de Fe(III), care în sistemele acvatice sunt în concentrații de ordinul 10^{-7}–10^{-8} M, asupra procesului de fotoliză, sensibilizată cu SsH, al ATG, sistemul *s-a complicat* prin adăugarea acestora. Din studiile anterioare se cunoaște că speciile de fier sunt foarte mult dependente de pH-ul sistemelor acvatice. Speciile dominante a ionilor de fier la pH-ul apelor naturale sunt $Fe(OH)^{2+}$, dar aceste particule sunt fotostabile. În mediul acid, speciile fierului la iradiere generează radicali OH, care participă activ la oxidarea poluanților din mediul acvatic [243-248]. Respectiv, s-a constatat că valorile vitezelor de fotooxidare ale ATG în prezența ionilor de Fe(III) cresc aproximativ de 2-4 ori și sunt de ordinul 10^{-10}-10^{-8} $M \cdot s^{-1}$. Aceasta se explică prin faptul că ATG în prezența H_2O_2 are capacitatea de a reduce Fe(III) la Fe(II) chiar și la un pH neutru, care este caracteristic pentru sistemele modelate și totodată pentru apele naturale și respectiv, generează particule active, ca radicalii OH, care oxidează ATG conform ecuațiilor [246]:

$$Fe(III)+HORSH \leftrightarrow [Fe(III)(ORS)]^{+} + 2H^{+} \quad (5.9)$$

$$2[Fe(III)(ORS)]^{+} + 2H^{+} \rightarrow 2Fe(II) + HORS\text{-}SROH \quad (5.10)$$

unde: HORSH este ATG

Acest fapt nu a fost confirmat pentru alți tioli, cum ar fi glutationul (GSH) [2,10,140].

Totodată se cunoaște că la iradierea SOD (în cazul dat SsH), în prezența ionilor de Fe(III), la fel se generează radicali OH conform ec. (5.11-5.17) [243-248]:

$$Fe(C_2O_4)_n^{(3-2n)} + h\nu \rightarrow Fe(C_2O_4)_{n-1}^{(4-2n)} + C_2O_4^{-\bullet} \quad (5.11)$$

$$C_2O_4^{-\bullet} \rightarrow CO_2 + CO_2^{-\bullet} \quad (5.12)$$

$$C_2O_4^{-\bullet} + O_2 \rightarrow 2CO_2 + O_2^{-\bullet} \quad (5.13)$$

$$O_2^{-\bullet} + H^{+} \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (5.14)$$

$$HO_2^{\bullet} / O_2^{-\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \quad (5.15)$$

$$HO_2^{\bullet} / O_2^{-\bullet} + Fe^{3+} + H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + 2H^{+} \quad (5.16)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {\bullet}OH + OH^{-} \quad (5.17)$$

Legitățile de fotoliză sensibilizată ale ATG sunt similare celorlalte sisteme. Valorile vitezelor de fotooxidare ale ATG cresc odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale SsH, ATG, H_2O_2 și mai evident ale ionilor de Fe(III) în sistem. Totodată, s-a stabilit că similar celorlalte sisteme studiate valorile vitezelor de fotooxidare ale ATG depind de calitatea și cantitatea radiațiilor emise. Cele mai mari valori au fost stabilite pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400, care emite radiații într-un domeniu mai larg de valori (220-600 nm) și respectiv cel mai bine se suprapune cu spectrele de absorbție ale SsH, H_2O_2 precum și al compușilor de Fe(III). Cele mai mici valori au fost înregistrate pentru sistemul iradiat la SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care emite radiații identice cu cele ce ajung la suprafața solului de la Soare. Deci s-a ajuns la

concluzia că la fotoliza sensibilizată a ATG cu SsH în prezența H_2O_2 și a ionilor de Fe(III), se formează particule active care conduc la fotooxidarea ATG și ionii de Fe(III) au proprietatea de catalizatori în procesul de generare al acestora.

Cuprul este un element esențial, care participă în procesele biochimice, de aceea prezența lui în apele naturale este evidentă. Concentrațiile cuprului în apele naturale sunt de ordinul 10^{-7} M, fiind prezent în diferite forme (solubile, coloidale şi suspendate). Foarte multe studii au demonstrat că ionii de cupru, spre deosebire de ionii de fier, participă activ în calitate de catalizatori în procesele de transformare ale poluanților în mediul acvatic [4-6,10,114]. Pornind de la aceasta, s-a studiat influența ionilor de Cu(II) asupra procesului de fotoliză sensibilizată cu SsH al ATG, în prezența H_2O_2 și la iradiere cu aceleași surse de lumină. Din rezultatele experimentale au fost trasate dependențele grafice ale vitezelor de fotooxidare ale ATG în prezența ionilor de Cu(II) Figurile 5.13-5.16.

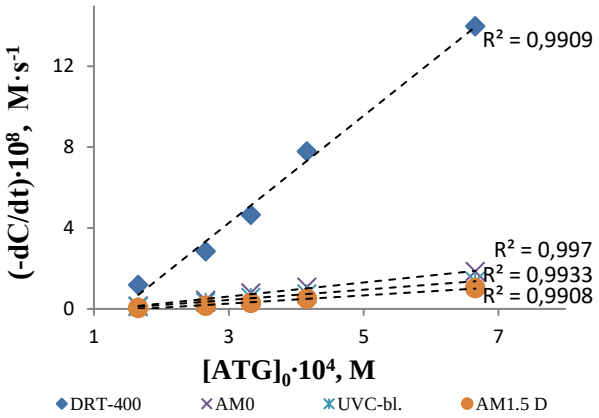


Fig. 5.13. Dependența vitezei de oxidare fotochimică a ATG în funcție de concentrația lui, *[SsH]₀=1 mg/L, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, [Cu(II)]₀=1·10⁻⁵ M, pH=6,5, t=25 ºC* [1]

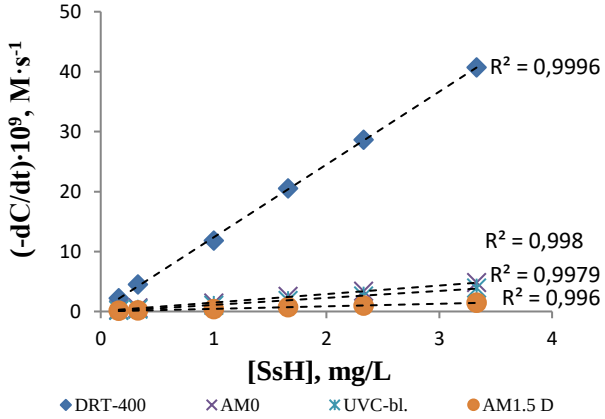


Fig. 5.14. Dependența vitezei de oxidare fotochimică a ATG în funcție de concentrația SsH, *[ATG]₀=1,66·10⁻⁴ M, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, [Cu(II)]₀ =1·10⁻⁵ M, pH= 6,5, t=25 ºC* [1]

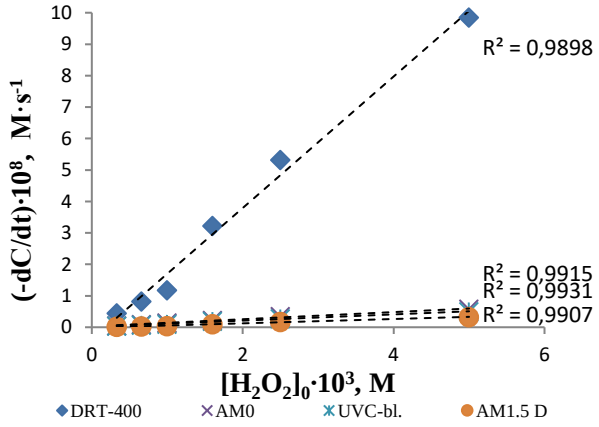


Fig. 5.15. Dependența vitezei de oxidare fotochimică a ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *[ATG]₀ =1,66·10⁻⁴ M, [SsH]₀=1 mg/L, [Cu(II)]₀=1·10⁻⁵ M, pH=6,5, t=25 ºC* [1]

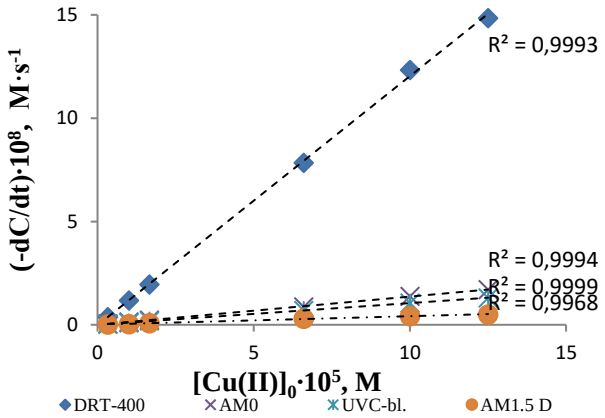


Fig. 5.16. Dependența vitezei de oxidare fotochimică a ATG în funcție de concentrația ionilor de Cu(II), *[ATG]₀=1,66·10⁻⁴ M, [SsH]₀=1 mg/L, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, pH=6,5, t=25 ºC* [1]

Pentru sistemele în care au fost adăugați ionii de Cu(II), au fost stabilite cele mai mari valori ale vitezelor de fotoliză ale ATG, de ordinul 10^{-10}–10^{-7} $M \cdot s^{-1}$, cu unu-două ordine mai mari decât în absența lor. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu studiile anterioare, care arată că ionii de Cu(II) catalizează efectiv procesul de fotooxidare a tiolilor [66].

S-a determinat că vitezele de fotooxidare ale ATG în prezența ionilor de Cu(II) depind direct proporțional și cresc odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale SsH, ATG, H_2O_2 și mai evident cu creșterea concentrațiilor acestora în sistem [247]. Aceasta se explică prin faptul că compușii Cu(II) la iradiere formează particule reactive care oxidează ATG, conform ec. (5.18) [74]:

$$Cu(II)\text{-}L + hv \rightarrow Cu(II) - L^* \rightarrow Cu(I) + L^+ \quad (5.18)$$

Pe de altă parte, tiolii au capacitatea de a reduce Cu(II) la Cu(I) [247,248], iar Cu(I) în prezența H_2O_2 generează radicali OH, cele mai reactive particule din sistemele acvatice, conform ec. (5.19) [73,249]:

$$Cu(I) + H_2O_2 \rightarrow Cu(II) + {}^{\cdot}OH + OH^- \quad (5.19)$$

Pentru sistemul dat au fost stabilite legități similare cazurilor precedente, doar că vitezele de fotooxidare ale ATG au fost mult mai mari. S-a dovedit că vitezele de fotooxidare ale ATG la fel depind de cantitatea și calitatea radiațiilor emise. Cele mai mari valori ale vitezelor de fotooxidare ale ATG, au fost înregistrate pentru sistemul iradiat la lampa DRT-400, care emite radiații în domeniul 240-440 nm. Cele mai mici valori au fost pentru sistemul iradiat cu SS, în prezența filtrului AM1.5 D, care blochează radiațiile cu $\lambda<290$ nm, dat totodată radiațiile emise sunt cele mai apropiate de condițiile naturale.

Pentru a analiza mai bine cinetica fotolizei sensibilizate a ATG cu SsH, au fost calculate constatele efective de viteză și timpul de înjumătățire ale ATG, pentru sistemele sus menționate. Din Tabelul 5.4 se observă că constantele efective de viteză, ale procesului de fotoliză sensibilizată al ATG în prezența SsH, în calitate de sensibilizatori, sunt de ordinul 10^{-7}-10^{-5} s^{-1}. Similar vitezelor, constantele efective de viteză sunt direct dependente de concentrațiile inițiale ale tuturor componenților din sistem, precum și de calitatea radiațiilor emise.

Cele mai mici valori ale constantelor au fost determinate pentru sistemul cel mai simplu, în care au fost adăugați doar ATG și SsH și au fost de ordinul 10^{-7}-10^{-6} s^{-1}. Cea mai mare valoare a constantei de viteză este caracteristică pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400-$1{,}18 \cdot 10^{-6}$ s^{-1} și cea mai mică–la iradierea cu SS, în prezența filtrului AM1,5 D–$1{,}40 \cdot 10^{-7}$ s^{-1}. La adăugarea în sistem a H_2O_2, 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 duc la degradarea ATG, are loc generarea radicalilor OH în rezultatul descompunerii

fotolitice a peroxidului de hidrogen din sistem, care la fel conduc la degradarea ATG [244]. Pentru sistemul dat au fost stabilite legități similare. Cea mai mare valoare a constantei de viteză a fost determinată pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400–$5{,}42 \cdot 10^{-6}$, care a fost de 4,5 ori mai mare decât pentru sistemul fără H_2O_2. Cea mai mică–la iradierea cu SS, în prezența filtrului AM1,5 D ($2{,}83 \cdot 10^{-7}$ s^{-1}) și a fost de 2,0 ori mai mare comparative cu sistemul fără H_2O_2.

Tabelul 5.4. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al ATG, *$[ATG]_0$= (1,66-6,66)·10^{-4} M, $[SsH]_0$=0,16-3,33 mg/L, $[H_2O_2]_0$=(0,33-5,00)·10^{-3} M, $[Cu(II)]_0$=(0,33-12,50)·10^{-5} M, $[Fe(III)]_0$=(0,33-12,50)·10^{-5} M, pH=6,5, t=25 °C* [1]

Sursa de iradiere	***ATG-SsH***		***ATG-SsH-H_2O_2***		***ATG-SsH-H_2O_2-Fe(III)***		***ATG-SsH-H_2O_2-Cu(II)***	
	$k_{med} \cdot 10^7$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k_{med} \cdot 10^6$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k_{med} \cdot 10^6$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k_{med} \cdot 10^6$ s^{-1}	$\tau_{1/2}$
DRT-400	11,80	6 zile 19 h 10 min 12 s	5,42	1 zi 11 h 31 min 26 s	11,40	16 h 53 min 22 s	21,60	8 h 54 min 50 s
AM0	4,75	16 zile 21 h 20 min 57 s	1,77	4 zile 12 h 46 min 48 s	2,26	3 zile 13 h 11 min 42 s	2,29	3 zile 11 h 58 min 4 s
UVC-bl.	1,58	50 zile 18 h 36 min 46 s	0,89	9 zile 20 min 17 s	1,18	6 zile 19 h 10 12 s	1,75	4 zile 14 h 1 min 24 s
AM1.5D	1,40	57 zile 7 h 17 min 31 s	0,28	28 zile 8 h 21 min 23 s	0,58	13 zile 16 h 34 min 5 s	0,83	9 zile 15 h 58 min 37 s

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 H_2O_2 [246,248]. Analog cazurilor precedente cea mai mare valoare a constantei a fost pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 ($1{,}14 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}), fiind de 2 ori mai mare comparative cu sistemul fără ioni de Fe(III). Cea mai mică valoare a constantei-pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1,5 D ($5{,}86 \cdot 10^{-7}$ s^{-1}), 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 constatelor 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 importanță ionilor de Cu(II), în formarea radicalilor OH, și degradarea poluanților din sistemele acvatice. Cea mai mare valoare a constantei de viteză a fost înregistrată pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 ($2{,}16 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}), 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 estimată pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1,5 D ($8{,}30 \cdot 10^{-7}$ s^{-1}), valorile fiind de 3 ori mai mari comparativ cu sistemul fără ioni de Cu(II). Pentru toate sistemele a fost calculat timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) al ATG.

Din cele relatate în Capitolul 5, s-a ajuns la concluzia că tiolii studiați se supun fotolizei sensibilizate pe două căi principale. Pe de o partre 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 5.20-5.22 [116]:

$$^{3}SsH^{*} + Tiol \rightarrow SsH + Tiol^{*} \quad (5.20)$$

$$Tiol^{*} \rightarrow Produse\ finale \quad (5.21)$$

$$^{3}SsH^{*} + Tiol \rightarrow SsH^{-\bullet} + Tiol^{+\bullet} \quad (5.22)$$

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 5.23-5.24, care conduc la oxidarea tiolilor studiați, conform ecuațiilor 5.12-5.13 [15,98,99,106]:

$$O_2^{-\bullet} + Tiol \rightarrow produse\ finale \quad (5.23)$$

$$^{1}O_2 + Tiol \rightarrow produse\ finale \quad (5.24)$$

În procesul de iradiere al SsH se formează și alte specii active, care conduc la degradarea tiolilor, deci SsH pot fi considerate ca sensibilizatori la degradarea substratelor, care poate decurge conform ecuațiilor 5.25-5.35 [33]:

$$R\text{-}SH + O_2^{-\bullet} \rightarrow R(SO_2H)^{\cdot} \rightarrow RSO^{\cdot} + HO^{-} \quad (5.25)$$

$$R\text{-}SH + HO_2^{\cdot} \rightarrow RS^{\cdot} + H_2O_2 \quad (5.26)$$

$$R\text{-}SH + HO^{\cdot} \rightarrow RS^{\cdot} + H_2O \quad (5.27)$$

$$R\text{-}SH + HO^{\cdot} \rightarrow RS(OH)H^{\cdot} \rightarrow RS^{\cdot} + H_2O \quad (5.28)$$

$$R\text{-}SH + HO\text{–}OH \rightarrow RSOH + H_2O \quad (5.29)$$

$$R\text{-}SH + {}^{1}O_2 \rightarrow RS^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \quad (5.30)$$

$$R\text{-}SH + {}^{3}SsH^{*} \rightarrow RSH^{*} + SsH \quad (5.31)$$

unde: R-SH – tiolii luați în studiu

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 acvatici, condițiile mediului (temperatură-odată cu creșterea temperaturii crește activitatea hidrobionților, nebulozitate-scade intensitatea radiațiilor ce ajung în sistemele acvatice, timpul diurn-noaptea radiațiile solare lipsesc, iar pe parcursul zilei variază, anotimp-influențează temperatura, intensitatea radiațiilor și activitatea hidrobionților ș.a).

5.3. Concluzii la Capitolul 5

1. S-a constatat că TU, Cys, GSH și ATG se supun fotolizei sensibilizate cu SsH.
2. S-a determinat că vitezele de oxidare a substratelor studiate depind direct de concentrațiile SsH în sistem, structura substratului, prezența, intensitatea și spectrul de emisie. Cel mai efectiv se desfășoară procesele de fotooxidare ale substratelor la iradierea cu lampa policromatică DRT-400, care emite radiații în domeniul 220-600 nm și mai puțin efectiv la iradierea cu SS, în prezența celor trei filtre, care simulează cantitatea de energie solară şi lungimea de undă a razelor UV ce ajung la suprafața solului de la Soare.
3. Substanțele humice prezente în sistemele acvatice, la iradiere cu razele solare vor contribui la accelerarea procesului de degradare al TU, Cys, GSH și ATG pe două căi principale, în primul rând transmițând energia de excitare substratelor și pe de altă parte, transmit energia de excitare electronică oxigenului dizolvat din apă, cu formarea particulelor active, care ulterior pot conduce la oxidarea substratelor.
4. S-a constatat că SsH adăugate în sistem influențează constantele efective ale vitezelor de reacție ale TU, Cys, GSH și ATG și cresc odată cu creșterea concentrațiilor acestora.
5. În prezența H_2O_2 valorile constantelor de viteză ale fotooxidării ATG sunt de 4-6 ori mai mari, datorită generării suplimentare de radicali OH, la descompunerea fotolitică a peroxidului de hidrogen.
6. S-a demonstrat că ionii de Fe(III) și Cu(II) catalizează efectiv procesul de fotoliză al ATG, prin mărirea aportului de generare a speciilor reactive ($O_2^{-\bullet}$, $^{\bullet}OH$, $^1O_2$, H_2O_2, $^3SH^*$), reactivitatea mai avansată fiind caracteristică pentru ionii de Cu(II). Constantele de viteză în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 2-3 ori mai mari, datorită faptului că ATG reduce Fe(III) la Fe(II), respectiv crește rata de formare a radicalilor OH. În prezența ionilor de Cu(II), valorile constantelor de fotoliză ale ATG sunt cele mai mari și s-au încadrat în domeniul 10^{-6} –10^{-5} s^{-1}.
7. S-a constatat că în condițiile sistemelor acvatice, după parametrul timpul de înjumătățire, tiolii studiați se vor supune fotolizei sensibilizate cu SsH, în ordinea: $\tau_{1/2}(GSH)$ - 39-47 min < $\tau_{1/2}(Cys)$ - 45-58 min < $\tau_{1/2}(TU)$ - 1h-1h 40 min < $\tau_{1/2}(ATG)$ - 10-14 zile, valoare care va depinde și de condițiile fizice ale mediului (temperatură, nebulozitate, timpul diurn, anotimpul).

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

6.1. Răspândirea substanțelor tiolice în obiecte acvatice naturale

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) [2,3]. 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) [2,3,33,134]. A fost demonstrat că unii tioli precum Cys, TU, ATG prezintă toxicitate pentru microorganisme [3,141,247].

Pentru a demonstra prezența substanțelor tiolice în apele naturale 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 [250,251]. Din rezultatele experimentale obținute în perioada monitorizată (Figurile 6.1 și 6.2), a fost demonstrată prezența tiolilor în toate obiectele acvatice monitorizate. Cele mai mari concentrații au fost atestate în apele râurilor Răut ($3{,}2\cdot10^{-6}$-$3{,}0\cdot10^{-5}$ M) și Ichel ($4{,}4\cdot10^{-6}$-$3{,}3\cdot10^{-5}$ 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, 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 ($5{,}9\cdot10^{-6}$-$2{,}4\cdot10^{-5}$ 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 ($(0{,}2\text{-}2{,}5)\cdot10^{-6}$ M, Figura 6.1), ceea ce se datorează activității scăzute a hidrobionților și indică asupra faptului că capacitatea de autopurificare a acestor ape este satisfăcătoare. Comparativ cu anul 2015, în anul 2016 (Figura 6.2), cele mai mici concentrații de tioli în apele nistrene au fost atestate în luna septembrie ($(0{,}2\text{-}3{,}2)\cdot10^{-6}$ M), iar în noiembrie aceste valori au crescut ($(3{,}7\text{-}7{,}6)\cdot10^{-6}$ M, Figura 6.2), fapt ce indică asupra unei poluări antropogene. În apele lacurilor Ghidighici și Dănceni, în anul 2016, cele mai mici valori au fost înregistrat în luna martie și septembrie ($(3{,}5\text{-}4{,}6)\cdot10^{-6}$ M, Figura 6.2) 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 ($(1{,}5\text{-}3{,}0)\cdot10^{-5}$ M, Figurile 6.1 și 6.2) datorită creșterii intense a activității hidrobionților și septembrie ($(2{,}7\text{-}3{,}3)\cdot10^{-5}$ M, Figurile

6.1 și 6.2), din cauza conținutului mai scăzut de echivalenți oxidativi, respectiv, oxidarea reducătorilor, așa cum sunt substanțele tiolice, are loc mai lent, aceste ape caracterizându-se printr-o capacitate de autopurificare mai joasă și totodată indică asupra poluării antropogene. Cele mai mici concentrații ale tiolilor în afluenții Nistrului au fost determinate în luna noiembrie 2015 ((3,2-5,9)·10^{-6} M, Figura 6.1) și în luna martie a anului 2016 ((4,4-5,7)·10^{-6} M, Figura 6.2), datorită activității scăzute a hidrobionților și lipsa poluării antropogene. Rezultatele prezentate confirmă prezența și concentrațiile (de ordinul 10^{-6}-10^{-5} M) tiolilor în apele naturale. S-a stabilit că concentrația acestora în apele naturale variază în funcție de anotimp, de compoziția obiectului acvatic precum și de influența antropogenă [252,253].

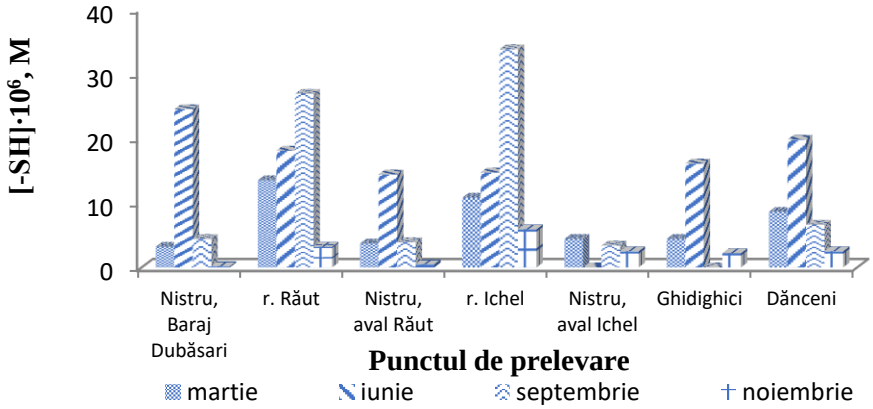


Fig. 6.1. Concentrația grupărilor –SH libere, pe parcursul anului 2015, în unele obiecte acvatice din Republica Moldova

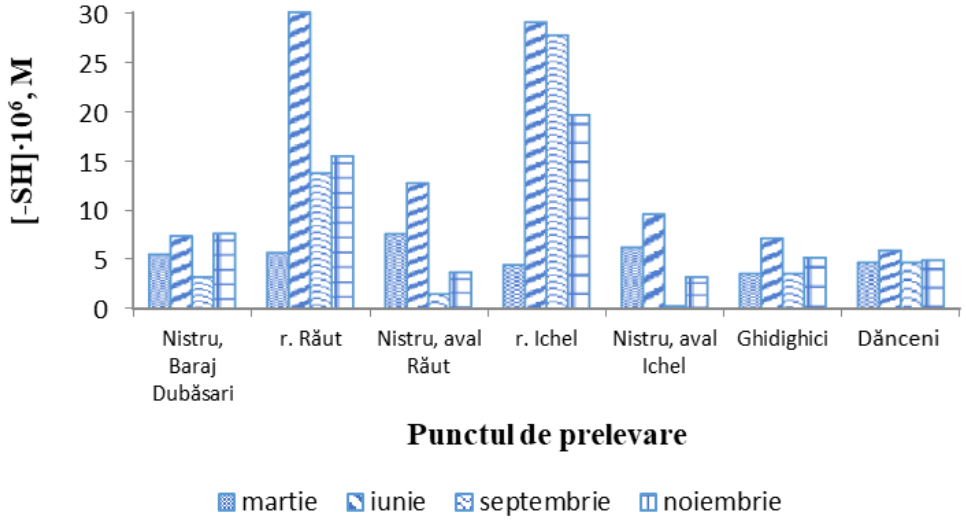


Fig. 6.2. Concentrația grupărilor –SH libere, pe parcursul anului 2016, în unele obiecte acvatice din Republica Moldova

Tiolii din apă, printre care se regăsesc tioureea (TU), cisteina (Cys), glutationul (GSH) și acidul tioglicolic (ATG) în cadrul proceselor de autopurificare, pot participa şi în diverse transformări fotochimice, care reprezintă un grup important de transformări abiotice și care

conduc la degradarea poluanților în apele naturale. Transformările fotochimice ale poluanților în mediul acvatic sunt influențate de mai mulți factori, printre care se enumeră capacitatea substanței de a absorbi lumina (din spectrul de emisie al sursei de iradiere), intensitatea radiațiilor, compoziția chimică a obiectelor acvatice ș.a [254-256]. În procesele de autopurificare a sistemelor acvatice, sub influența luminii solare, pot decurge mai multe tipuri de reacții fotochimice: fotoliza directă, fotoliza indusă și fotoliza sensibilizată [3,257].

Cercetările realizate anterior (Capitolul 2-5) au demonstrat că tiolii studiați se supun transformărilor fotochimice, dar viteza acestor procese depinde de foarte mulți factori. Totodată s-a constatat că tiolii studiați se supun transformărilor fotochimice după mecanisme radicalice și foarte complexe. Radicalii liberi, care se formează în sistemele acvatice, datorită reactivității înalte, au un rol major în autopurificarea chimică și stabilirea compoziției sistemelor acvatice. Pentru estimarea capacității de autopurificare a sistemelor acvatice în prezența tiolilor studiați s-au folosit parametrii precum capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH. Pentru determinarea acestor parametri a fost folosită metoda capcanelor de PNDMA (p-nitrozo-dimetilanilină) [10].

Pentru a determina influența tiolilor asupra procesului de autopurificare a sistemelor acvatice au fost modelate câteva sisteme cu utilizarea capcanei PNDMA, care permite determinarea capacității de inhibiție și concentrația radicalilor OH în sistemele modelate. În acest scop au fost modelate următoarele sisteme: *S-H_2O_2-PNDMA-hυ; S-H_2O_2-PNDMA-Cu(II)-hυ; S-H_2O_2-PNDMA-Fe(III)-hυ.*Toate sistemele model au fost supuse iradierii la sursele de lumină artificială, descrise în Tabelul 2.2.

Reieșind din faptul că lămpile VL-215.LC în prezența filtrelor monocromatic cu λ = 254 nm și λ=365, nu sunt caracteristice sistemelor acvatice naturale, rezultatele pentru aceste lămpi au fost prezentate în anexe (Anexele 38-40). Pentru a modela sisteme cât mai apropiate de sistemele acvatice naturale în Capitolul 6 sunt prezentate rezultatele pentru sursele de iradiere policromatice, care sunt caracteristice acestora.

6.2. Influența tiolilor autohtoni, pe exemplul Cys și GSH, asupra proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice

Influența Cys asupra proceselor de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice

Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de Cys în sistem sunt prezentate în Figura 6.3. Din rezultatele prezentate se constată că creșterea concentrației de Cys conduce la micșorarea capacității de inhibiției și

creșterea concentrațiilor staționare de radicali OH în sistem, la toate sursele de iradiere. Acest fapt demonstrează că Cys conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH în sistem, ceea ce este un factor favorabil pentru sitemele acvatice și sunt în concordanță cu datele prezentate în literatură ec. (6.1) [10]:

$$SH - CH_2 - (NH_2)CH - COOH \xrightarrow{h\upsilon} SH - CH_2 - (NH_2)CH - CO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \quad (6.1)$$

Totodată s-a determinat că în prezența Cys valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^5 s^{-1} pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul 10^6 s^{-1} pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Deci se concluzionează că Cys, având proprietăți puternic reducătoare, conduce la consumul unei cantități însemnate de radicali OH pe de o parte, ceea ce demonstrează valorile mari ale capacității de inhibiție și valorile mici de radicali OH în sistem (Figura 6.3). Iar pe de altă parte conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH, ceea ce conduce la intensificarea proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice. Tot din Figura 6.3 s-a constatat că valorile capacității de inhibiție depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen (ec. (4.1)) și viteza de generare a lor depinde de spectrul de emisie al lămpii folosite. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție, s-au determinat pentru sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400 ($(7,1\text{-}2,9)\cdot 10^5$ s^{-1}), ceea ce se explică prin faptul că această lampă emite cea mai mare cantitate de radiații cu lungimi de undă mai mici și într-un domeniu de valori destul de larg (240-440 nm). Deci, spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrele de absorbție ale peroxidului de hidrogen și Cys. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre, care au luat valori cuprinse între ($0,9\text{-}5,6\cdot 10^6$ s^{-1}) și sunt de 3-8 ori mai mari decât valorile obținute pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrele folosite blochează sau permit trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci spectrul de emisie al SS, în prezența celor trei filtre se suprapune mai puțin cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen.

Un alt parametru foarte important folosit la determinarea capacității de autopurificare radicalică a sistemelor acvatice este concentrația staționară a radicalilor OH. În rezultatul cercetărilor efectuate s-a constatat că odată cu creșterea concentrațiilor de Cys în sistem, concentrația radicalilor OH crește, și au fost de ordinul 10^{-18} M, pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul 10^{-19} M pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre. S-a

constatat că concentrația radicalilor OH depinde de sursa de iradiere, ceea ce demonstrează valorile diferite obținute pentru diferite surse de iradiere.

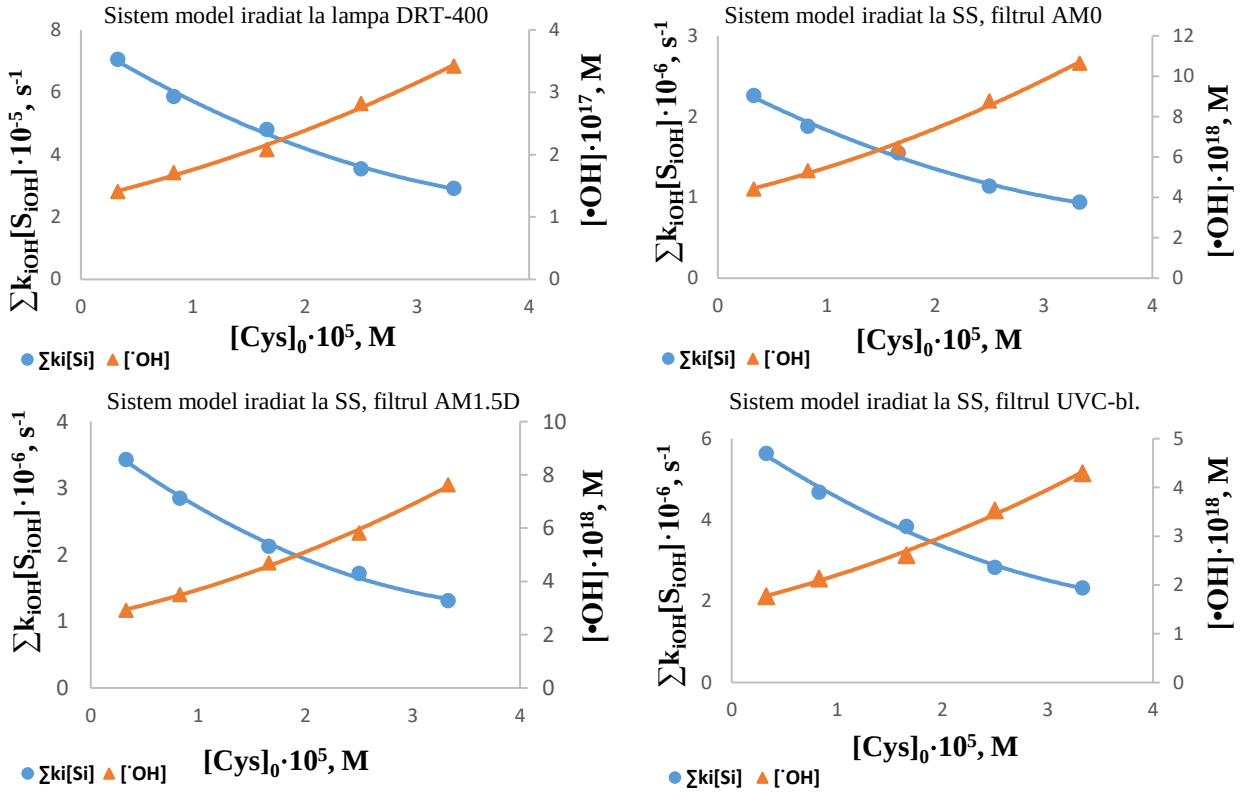


Fig. 6.3. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația Cys, la diferite surse de iradiere, *$[PNDMA]_0$=1,1·10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$=1·10^{-2} M, pH=6,8, t=20 ºC*

S-a stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH se micșorează în funcție de sursa de iradiere în ordinea: lampa policromatică DRT-400 ((1,4-3,4)·10^{-17} M) > SS, filtrul AM0 ((4,4-10,6)·10^{-18} M) > SS, filtrul AM1.5D ((2,9-7,6)·10^{-18} M) > SS, filtrul UVC-bl. ((1,8-4,3)·10^{-18} M). Din rezultatele obținute s-a ajuns la concluzia că la concentrații de Cys de ordinul 10^{-5} M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația staționară a radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor poluate și foarte poluate [258].

Influența Cys asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Valorile capacității de inhibiție ($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$) în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Figura 6.4, iar concentrațiile radicalilor OH în Tabelele 6.1-6.2.

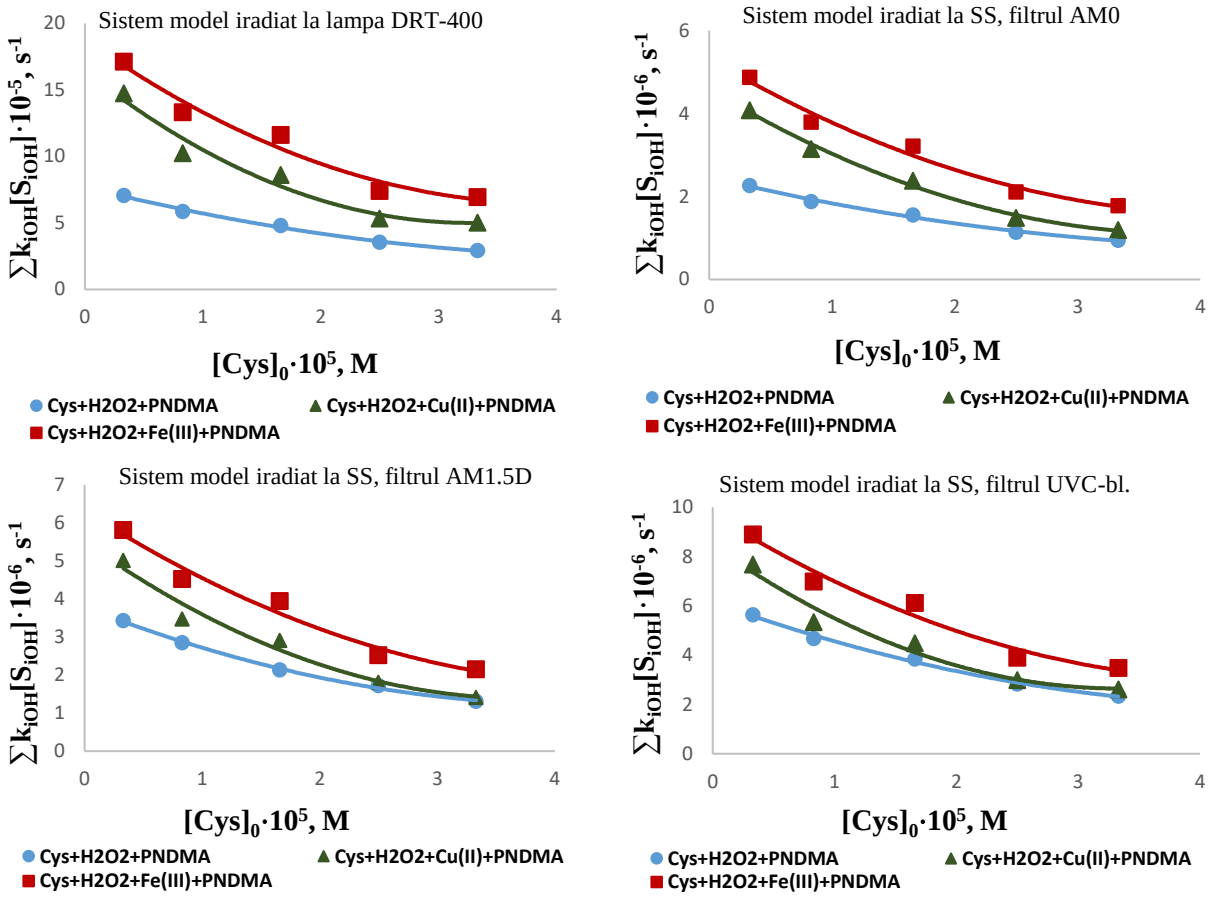


Fig. 6.4. Variația capacității de inhibiție funcție de concentrația Cys, la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$=1,1·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-2} M, [Cu(II)]$_0$=5·10^{-6} M, [Fe(III)]$_0$=5·10^{-6} M, pH=6,8, t=20 ºC*

Din rezultatele practice s-a determinat că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește situația brusc. Valorile capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1,2-2,1 ori și depind de concentrația Cys adăugată în sistem precum și de sursa de iradiere folosită. Iar în prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 1,5-2,5 ori și la fel depind atât de concentrația Cys cât și de sursa de iradiere folosită. Deci putem presupune că acesta se datorează faptului că Cys leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, fapt demonstrat și în literatura de specialitate, conform mecanismelor descrise în ec. (6.2-6.5) [10,37,135,141]:

$$2Cys + 2Cu(II) \rightarrow 2Cu^{+} + CySS + 2H^{+} \quad (6.2)$$

$$Cu^{+} + 2Cys \rightarrow (Cys)_2Cu^{+} \quad (6.3)$$

$$2Cys + 2Fe(III) \rightarrow 2Fe^{2+} + CySS + 2H^{+} \quad (6.4)$$

$$Fe^{2+} + 2Cys \rightarrow (Cys)_2Fe^{2+} \quad (6.5)$$

unde: Cys- cisteina, CySS- cistina

Compușii $(Cys)_2Cu^+$ și $(Cys)_2Fe^{2+}$ formați posedă o reactivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu Cys și conduc la consumul mai evident al acestora (ec. (6.6,6.7)) [10,37,135,141]:

$$(Cys)_2Cu^+ + {}^{\bullet}OH \rightarrow Cu^+ + CySS + H_2O + H^+ \quad (6.6)$$

$$(Cys)_2Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{2+} + CySS + H_2O + H^+ \quad (6.7)$$

Deci se concluzionează că Cys, în condiții reale a sistemelor acvatice, are o influență dublă asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă radicalii OH din sistemele acvatice, la oxidarea sa. Totodată, conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH. La fel leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, astfel neutralizează capacitatea lor de catalizatori în procesele de generare a radicalilor OH. Deci putem concluziona că în sistemele în care sunt prezenți ionii de Cu(II) și Fe(III) preponderent are loc interacțiunea Cys cu aceștia, ca rezultat formându-se complecșii care au o influența negativă asupra capacității de autopurificare a sistemelor acvatice. Dacă analizăm valorile capacității de inhibiție pentru diferite surse de iradiere, se constată legități similare, dar valorile capacității de inhibiție diferă foarte mult de la o sursă la alta. S-a determinat că valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de Cys în sistem, dar totuși sunt de ordinul 10^6 s^{-1}, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ s-au atestat pentru sistemele iradiate la lampa DRT-400 -$1{,}5\cdot10^6$ - $5{,}0\cdot10^5$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și $1{,}7\cdot10^6$-$6{,}9\cdot10^5$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Ceea ce se datorează faptului că această lampă are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al H_2O_2. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ s-au atestat pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului UVC-bl. - $(7{,}7\text{-}2{,}6)\cdot10^6$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și $(8{,}9\text{-}3{,}5)\cdot10^6$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Aceasta se poate explica prin faptul că acest filtru blochează radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, respectiv spectrul de emisie al acestui filtru cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H_2O_2. Cu toate că intensitatea proceselor de autopurificare la iradierea cu filtru UVC-bl. este cea mai mică, spectrul de emisie al acestui filtru 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 reale. După parametru capacitatea de inhibiție a Cys în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), valorile cresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 > SS, înzestrat cu filtrul AM0 > SS, înzestrat cu filtrul AM1.5D > SS, înzestrat cu filtrul UVC-bl. S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de Cys, ceea ce demonstrează că Cys conduce la regenerarea suplimentară

a radicalilor OH în sistem, dar totuși 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 și dacă extrapolăm rezultatele obținute pentru sistemele model la sistemele acvatice naturale, se constată că Cys încetinește procesele de autopurificare chiar și la concentrațiile (0,33-3,33)·10^{-5} M [258].

Din rezultatele obținute s-a constatat că Cys are o influență mai puțin negativă asupra sistemelor acvatice, reieșind din faptul că pe lângă consumul de radicali OH în procesul său de oxidare, se regenerează o cantitate suplimentară de radicali. Pentru a confirma aceste teorii au fost calculate și concentrațiile staționare ale radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), rezultatele sunt prezentate în Tabelele 6.1-6.2.

Tabelul 6.1. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de Cys, în prezența ionilor de Cu(II), ***[PNDMA]$_0$=1,1·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-2} M, [Cu(II)]$_0$=5·10^{-6} M, pH=6,8, t=20 ^{o}C***

[˙OH]$_0$ · 10^{18}, M				
Sursa de iradiere / [Cys]$_0$ ·10^5, M	***DRT-400***	***AM0***	***AM1.5 D***	***UVC-bloc.***
0,33	6,67	2,45	1,99	1,31
0,83	9,75	3,18	2,88	1,88
1,66	11,61	4,20	3,43	2,23
2,50	18,72	6,76	5,52	3,35
3,33	19,92	8,41	7,09	3,83

Concentrația staționară a radicalilor OH este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție, și s-a determinat că crește odată cu creșterea concentrației de Cys în sistem. În prezența ionilor de Cu(II) s-a constatat că concentrația radicalilor OH sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru toate sistemele, cu excepția sistemului iradiat cu lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile au fost de ordinul 10^{-18}-10^{-17} M, valori caracteristice sistemelor acvatice naturale. Dacă analizăm rezultatele obținute, se constată că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat și sunt de 1,2-2,1 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă odată confirmă faptul că complecșii Cys cu ionii de Cu(II) au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH [258]. La fel s-a determinat 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 UVC-bl. Respectiv, concentrația radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II) se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400

($6{,}67\cdot10^{-18}$-$1{,}92\cdot10^{-17}$ M) > SS, filtrul AM0 ($(2{,}4\text{-}8{,}4)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM1.5D ($(1{,}9\text{-}7{,}1)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul UVC-bl. ($(1{,}3\text{-}3{,}8)\cdot10^{-18}$ M).

În mod similar s-a studiat influența ionilor de Fe(III) asupra concentrațiilor staționare de radicali OH din sistemele analizate, rezultatele sunt prezentate în Tabelul 6.2. S-a constatat că pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile legități similare celor în prezența ionilor de Cu(II), dar concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1,2-1,5 ori mai mici. S-a stabilit că complecșii ionilor de Cu(II) și Fe(III) formați la interacțiune cu Cys, au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH, respectiv consumă o cantitate mai mare de radicali OH, comparativ cu Cys esențială.

Tabelul 6.2. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de Cys, în prezența ionilor de Fe(III), *$[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Fe(III)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 °C*

$[^{\cdot}OH]_0\cdot10^{18}$, M				
Sursa de iradiere / $[Cys]_0\cdot10^5$, M	***DRT-400***	***AM0***	***AM1.5 D***	***UVC-bloc.***
0,33	5,84	2,05	1,72	1,12
0,83	7,50	2,64	2,21	1,43
1,66	8,60	3,11	2,53	1,64
2,50	13,49	4,74	3,97	2,57
3,33	14,39	5,62	4,65	2,87

Concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III), se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 ($5{,}8\cdot10^{-18}$-$1{,}4\cdot10^{-17}$ M) > SS, filtrul AM0 ($(2{,}1\text{-}5{,}6)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM1.5D ($(1{,}7\text{-}4{,}6)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul UVC-bl. ($(1{,}1\text{-}2{,}9)\cdot10^{-18}$ M).

Influența GSH asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice

Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de GSH în sistem sunt prezentate în Figura 6.5. S-a determinat că GSH, deși este un compus autohton ca Cys, are un comportament diferit. Din Figura 6.5 este evident că creșterea concentrației de GSH în sistem conduce la creșterea capacității de inhibiției, pentru sistemele iradiate la toate sursele. S-a determinat că valorile capacității de inhibiție în prezența GSH, care s-a adăugat în concentrații $(0{,}33\text{-}3{,}33)\cdot10^5$ M, sunt de ordinul 10^6 s^{-1}. După parametrul capacitatea de inhibiție pentru toate sursele de iradiere sistemele se clasifică ca ape foarte poluate, cu excepția sistemului iradiat la lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile au fost de ordinul 10^5 s^{-1} și s-au clasificat ca ape poluate [259].

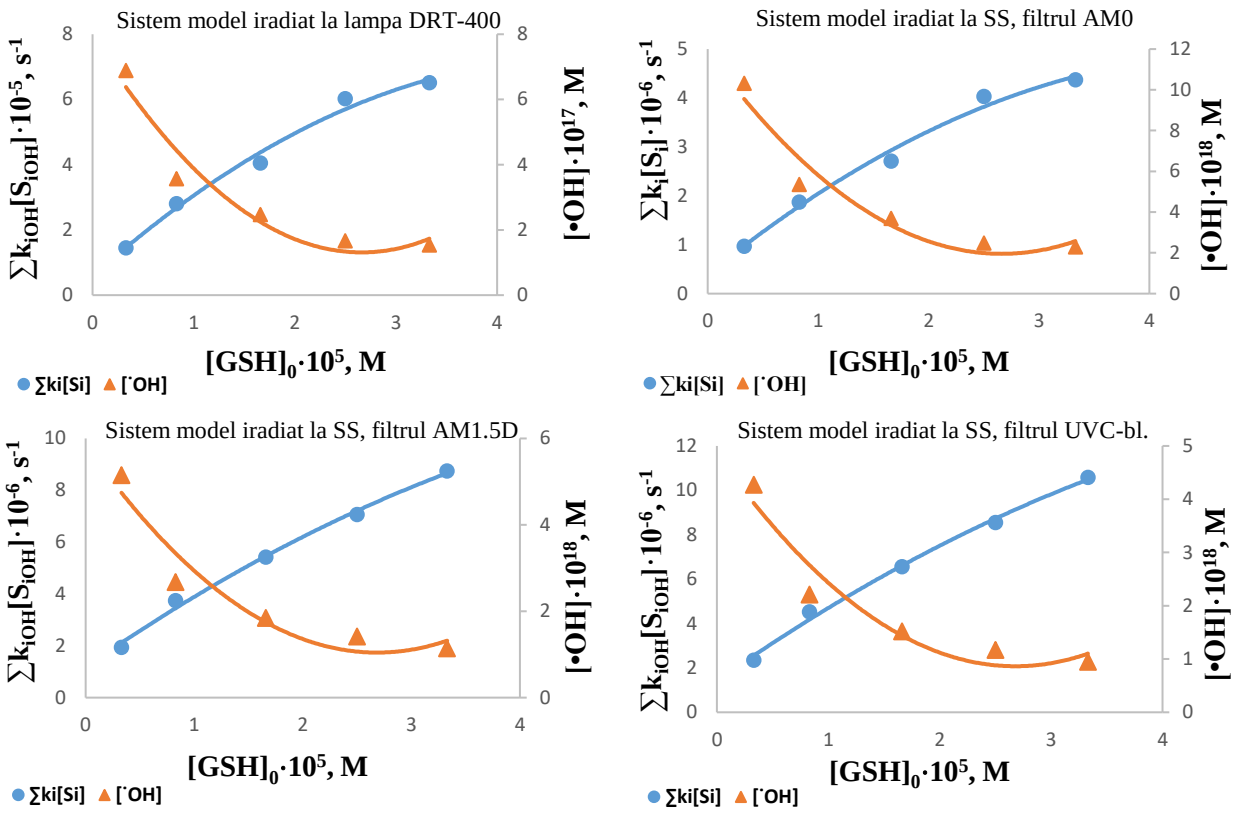


Fig. 6.5. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația GSH, la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$=1,1·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-2} M, pH=6,8, t=20 °C*

Deci, s-a stabilit că GSH are influență negativă asupra sistemelor acvatice și respectiv conduce la micșorarea capacității de autopurificare a acestora. Conținutul de GSH în sistem conduce la consumul radicalilor OH, conform ec. (6.8,6.9), ceea ce este în concordanță cu studiile anterioare [10]:

$$G\text{-}SH + {}^{\bullet}OH \rightarrow GS^{\bullet} + H_2O \quad (6.8)$$

$$2GS^{\bullet} \rightarrow GSSG \quad (6.9)$$

S-a constatat că valorile capacității de inhibiție depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică peroxidului de hidrogen (ec. (4.1)) și viteza de generare a acestora depinde de suprapunerea spectrului de emisie al lămpii cu spectrul de absorbție al H_2O_2. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție s-au determinat pentru sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400 ($(1,4\text{-}6,5)\cdot10^5$ s^{-1}) și după acest parametru se clasifică ca ape poluate. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție s-au determinat pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre ($9,7\cdot10^5$ -$1,1\cdot10^7$ s^{-1}) și sunt practic cu un ordin mai mari comparativ cu sistemele iradiate cu lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrele folosite blochează sau permit trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu

lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci, spectrul de emisie al SS, înzestrat cu cele trei filtre mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen.

Analog Cys au fost determinate concentrațiile staționare ale radicalilor OH. S-a stabilit că odată cu creșterea concentrațiilor de GSH în sistem, concentrația radicalilor OH scade și sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru toate sistemele, cu excepția sistemelor iradiate cu lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile au fost de ordinul 10^{-17} M, valori caracteristice sistemelor acvatice naturale. Concentrația radicalilor OH se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 ($(6,9\text{-}1,5)\cdot10^{-17}$ M) > SS, filtrul AM0 ($(10,3\text{-}2,3)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM1.5D ($(5,1\text{-}1,1)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul UVC-bl. ($(4,3\text{-}0,9)\cdot10^{-18}$ M). Deci, s-a concluzionat că la concentrații de GSH de ordinul 10^{-5} M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH, sistemele acvatice se clasifică ca ape poluate și foarte poluate. S-a stabilit că în prezența GSH, în sistemele acvatice, intensitatea proceselor de autopurificare scade considerabil și depinde de concentrația GSH precum și de spectrul de emisie și intensitatea razelor solare [259].

Influența GSH asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Influența GSH asupra valorilor capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Figura 6.6, iar concentrațiile radicalilor OH în Tabelele 6.3-6.4. Din Figura 6.6 se constată că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește brusc capacitatea de autopurificare a sistemelor acvatice, care se manifestă prin mărirea valorilor capacității de inhibiție. Valorile capacității de inhibiției în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1,3-3,5 ori și depind de concentrația GSH, precum și de sursa de iradiere. În prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 1,5-5,3 ori și la fel depind atât de concentrația GSH cât și de sursa de iradiere.

Deci rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele din literatură, GSH leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși conform mecanismelor descrise în ec. (6.10-6.13) [10,37,135,141]:

$$2GSH + 2Cu(II) \rightarrow 2Cu^{+} + G\text{-}S\text{-}S\text{-}G + 2H^{+} \quad (6.10)$$

$$Cu^{+} + 2GSH \rightarrow (GSH)_2Cu^{+} \quad (6.11)$$

$$2GSH + 2Fe(III) \rightarrow 2Fe^{2+} + G\text{-}S\text{-}S\text{-}G + 2H^{+} \quad (6.12)$$

$$Fe^{2+} + 2GSH \rightarrow (GSH)_2Fe^{2+} \quad (6.13)$$

Din rezultatele experimentale se constată că complecșii $(GSH)_2Cu^{+}$ și $(GSH)_2Fe^{2+}$, posedă o reactictivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu sistemele în care este prezent GSH esențial și conduc la consumul acestora conform ec. (6.14,6.15), fapt demonstrat

prin mărirea valorilor capacității de inhibiție, care sunt în concordanță cu datele din literatură [10,37,135,141]:

$$(GSH)_2Cu^+ + {}^{\bullet}OH \rightarrow Cu^+ + G\text{-}S\text{-}S\text{-}G + H_2O + H^+ \quad (6.14)$$

$$(GSH)_2Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{2+} + G\text{-}S\text{-}S\text{-}G + H_2O + H^+ \quad (6.15)$$

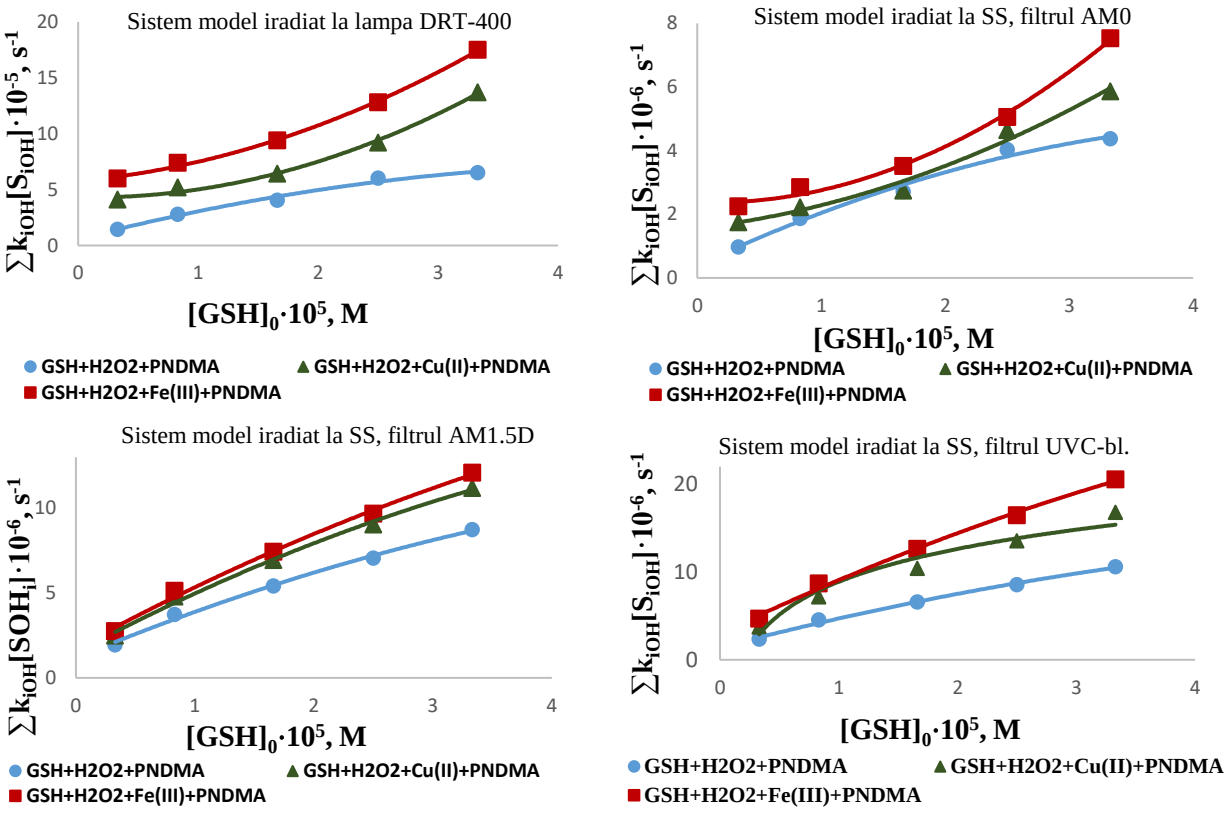


Fig. 6.6. Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația GSH, la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$ = 1,1·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$= 1·10^{-2} M, [Cu(II)]$_0$= 5·10^{-6} M, [Fe(III)]$_0$= 5·10^{-6} M, pH = 6,8, t=20 ºC*

S-a stabilit că GSH, în condiții reale a sistemelor acvatice, are o influență negativă asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă agenții oxidativi din sistemele acvatice, pe de altă parte, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, care consumă mai intens radicalii OH. S-au stabilit legități similare pentru toate sursele de iradiere, dar valorile capacității de inhibiție diferă foarte mult. Valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației de GSH în sistem și sunt de ordinul 10^6 s^{-1}, pentru toate sistemele cu excepția sitemelor iradiate la lampa policromatică DRT-400, pentru aceasta valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^5 s^{-1}. După acest parametru sistemele sunt clasificate ca ape poluate și foarte poluate. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ s-au atestat pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400 ($4{,}1\cdot10^5$-$1{,}4\cdot10^6$ s^{-1}) – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și ($5{,}9\cdot10^5$-$1{,}7\cdot10^6$ s^{-1}) - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Ceea ce se datorează faptului că spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se

suprapune cu spectrul de absorbție al H_2O_2. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție *($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$)* s-au atestat pentru sistemele iradiate cu SS, filtrul UVC-bl. Valorile sunt cuprinse între $3{,}72\cdot10^5$-$1{,}68\cdot10^6$ s^{-1} – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și $4{,}69\cdot10^5$-$2{,}05\cdot10^6$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Aceasta se explică prin faptul că acest filtru blochează radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, respectiv spectrul de emisie al acestui filtru cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H_2O_2, respectiv la iradierea sistemelor cu acesta, se formează o cantitate mai mică de radicali OH. Totodată, spectrul de emisie al filtrului UVC-bl. este cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui, deci procesele ce decurg la iradierea cu acest filtru caracterizează cel mai bine procesele ce decurg în sistemele acvatice naturale. După parametrul capacitatea de inhibiție a GSH în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), valorile cresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 < SS, filtrul AM0 < SS, filtrul AM1.5D < SS, filtrul UVC-bl. S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție depind de calitatea radiațiilor emise și GSH inhibă procesele de autopurificare a apelor naturale, iar la concentrații de ordinul 10^{-5} M, consumul H_2O_2 de către acesta poate să creeze o situație de ”*redox-toxicitate*” [259].

Concentrația staționară a radicalilor OH scade odată cu creșterea concentrației de GSH în sistem (Tabelele 6.3-6.4). În prezența ionilor de Cu(II) concentrația radicalilor OH este de ordinul 10^{-18} M, pentru toate sistemele, cu excepția sistemului iradiat cu lampa policromatică DRT-400 pentru care valorile sunt de ordinul 10^{-17}-10^{-18} M. La analiza rezultatelor prezentate în Tabelul 6.3 și cele prezentate în Figura 6.6 s-a constatat că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat brusc și sunt de 2-4 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce confirmă faptul complecșii GSH cu ionii de Cu(II) au o reactivitatea mai înaltă în raport cu radicalii OH. Concentrația staționară a radicalilor OH generați în sistemele analizate depinde și de sursa de iradiere [260].

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 UVC-bl. Concentrația radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II), se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 ($2{,}4\cdot10^{-17}$ -$7{,}3\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM0 (($5{,}7$-$1{,}7)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM1.5D ($4{,}0\cdot10^{-18}$-$8{,}9\cdot10^{-19}$ M) > SS, filtrul UVC-bl. ($2{,}7\cdot10^{-18}$-$6{,}0\cdot10^{-19}$ M).

Tabelul 6.3. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de GSH, în prezența ionilor de Cu(II), *$[PNDMA]_0=1,1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{18}$, M				
Sursa de iradiere / $[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	*DRT-400*	*AM0*	*AM1.5 D*	*UVC-bloc.*
0,33	24,40	5,71	4,03	2,69
0,83	19,30	4,50	2,09	1,39
1,66	15,60	3,65	1,44	0,96
2,50	10,90	2,16	1,11	0,74
3,33	7,30	1,71	0,89	0,60

În mod similar s-a studiat influența GSH asupra concentrațiilor staționare de radicali OH, în prezența ionilor de Fe(III), rezultatele sunt prezentate în Tabelul 6.4. Din rezultatele prezentate, pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III), sunt valabile legități similare ca în cazul ionilor de Cu(II). Totodată, s-a stabilit că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1,2-1,8 ori mai mici în comparație cu cele în prezența ionilor de Cu(II).

Tabelul 6.4. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de GSH, în prezența ionilor de Fe(III), *$[PNDMA]_0=1,1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Fe(III)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{18}$, M				
Sursa de iradiere / $[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	*DRT-400*	*AM0*	*AM1.5 D*	*UVC-bloc.*
0,33	16,70	4,44	3,62	2,13
0,83	13,50	3,51	1,95	1,15
1,66	10,60	2,84	1,34	0,79
2,50	7,80	1,98	1,03	0,61
3,33	5,70	1,33	0,83	0,49

Concentrația radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III), se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 ($1,7\cdot10^{-17}$-$5,7\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM0 ($(4,4\text{-}1,3)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM1.5D ($3,6\cdot10^{-18}$-$8,3\cdot10^{-19}$ M) > SS, filtrul UVC-bl. ($2,1\cdot10^{-18}$ -$4,9\cdot10^{-19}$ M).

6.3. Influența tiolilor alohtoni, pe exemplul TU și ATG, asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice

Influența TU asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice

Pentru determinarea influenței TU asupra capacității de autopurificare ale sistemelor acvatice s-a variat concentrația inițială a TU, iar concentrațiile celorlalți componenți au fost menținute constante. Rezultatele practice au fost folosite la determinarea capacității de inhibiție

și concentrațiile radicalilor OH. Din rezultatele prezentate în Figura 6.7 este evident că creșterea concentrației de TU în sistem conduce la creșterea capacității de inhibiției, 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.

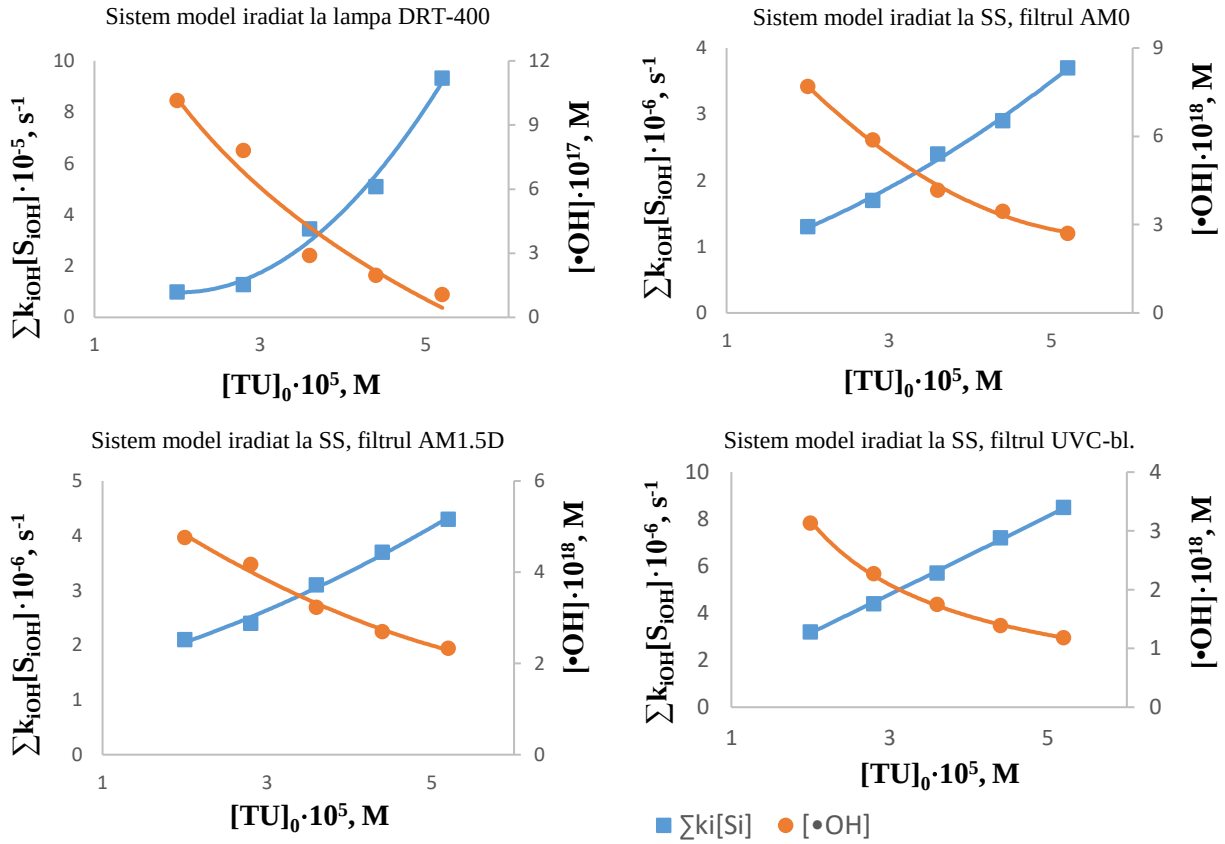


Fig. 6.7. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația TU, la diferite surse de iradiere, *$[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

Deci TU, analog GSH, are o influență negativă asupra sistemelor acvatice și respectiv conduce la micșorarea capacității de autopurificare a acestora, deoarece consumă o cantitate de radicali OH pentru oxidarea sa, conform ec. (6.16,6.17), ceea ce este în concordanță cu studiile anterioare [10,11,53,128,223]:

$$NH_2(NH)C\text{-}SH + {}^{\bullet}OH \rightarrow NH_2(NH)CS^{\bullet} + H_2O \quad (6.16)$$

$$NH_2(NH)CS^{\bullet} + NH_2(NH)CS^{\bullet} \rightarrow NH_2(NH)CS\text{-}SC(NH)NH_2 \quad (6.17)$$

Deși peroxidul de hidrogen are un spectru destul de larg de absorbție (190-400 nm), viteza de descompunere a acestuia, cu generarea radicalilor OH este mai mare la lungimi de undă mai mici [4-6,56,113,114]. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400 ($(0{,}9\text{-}9{,}3)\cdot10^5$ s^{-1}), ceea ce se explică

prin faptul că această lampă emite cea mai mare cantitate de radiații cu lungimi de undă mai mici și într-un domeniu destul de larg (240-600 nm), deci spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost înregistrate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre, care au luat valori între ($(1,3\text{-}8,5)\cdot10^6$ s^{-1}) și sunt practic cu un ordin mai mari comparativ cu sistemul iradiat la lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv, filtrele folosite blochează sau permit trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci spectrele de emisie ale SS, în prezența celor trei filtre cel mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen și respectiv la iradiere se vor genera cele mai mici cantități de radicali OH [4-6,56,113,114].

Un alt parametru foarte important folosit la determinarea capacității de autopurificare chimică a sistemelor acvatice este concentrația staționară a radicalilor OH, care este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție. În rezultatul cercetărilor efectuate s-a constatat că odată cu creșterea concentrației de TU, concentrația radicalilor OH scade și au fost de ordinul 10^{-18} M, pentru toate sistemele, cu excepția sistemului iradiat la lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile au fost de ordinul 10^{-17} M. Concentrația radicalilor OH se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 ($(10,1\text{-}1,1)\cdot10^{-17}$ M) > SS, în prezența filtrului AM0 ($(7,7\text{-}2,7)\cdot10^{-18}$ M) > SS, în prezența filtrului AM1.5D ($(4,8\text{-}2,3)\cdot10^{-18}$ M) > SS, în prezența filtrului UVC-bl. ($(3,1\text{-}1,2)\cdot10^{-18}$ M). Deci, din rezultatele obținute s-a concluzionat că la concentrații de TU de ordinul 10^{-5} M, după parametrul capacitatea de inhibiție și concentrația radicalilor OH, sistemele acvatice se vor include în categoria apelor poluate și foarte poluate [258].

Influența TU asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Pornind de la faptul că ionii de Fe(III) și Cu(II) joacă un rol foarte important în generarea radicalilor OH și respectiv în procesele de autopurificare ale sistemelor acvatice [10,11,53,56,128,223], s-a studiat influența TU în prezența acestora asupra proceselor de autopurificarea chimică a apelor. Valorile capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Figura 6.8, iar concentrațiile radicalilor OH în Tabelele 6.5,6.6. Din Figura 6.8 s-a stabilit că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește brusc capacitatea de autopurificare a sistemelor

acvatice, prin mărirea valorilor capacității de inhibiție, care în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1,6-5,7 ori, iar în prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 1,9-7,3 ori.

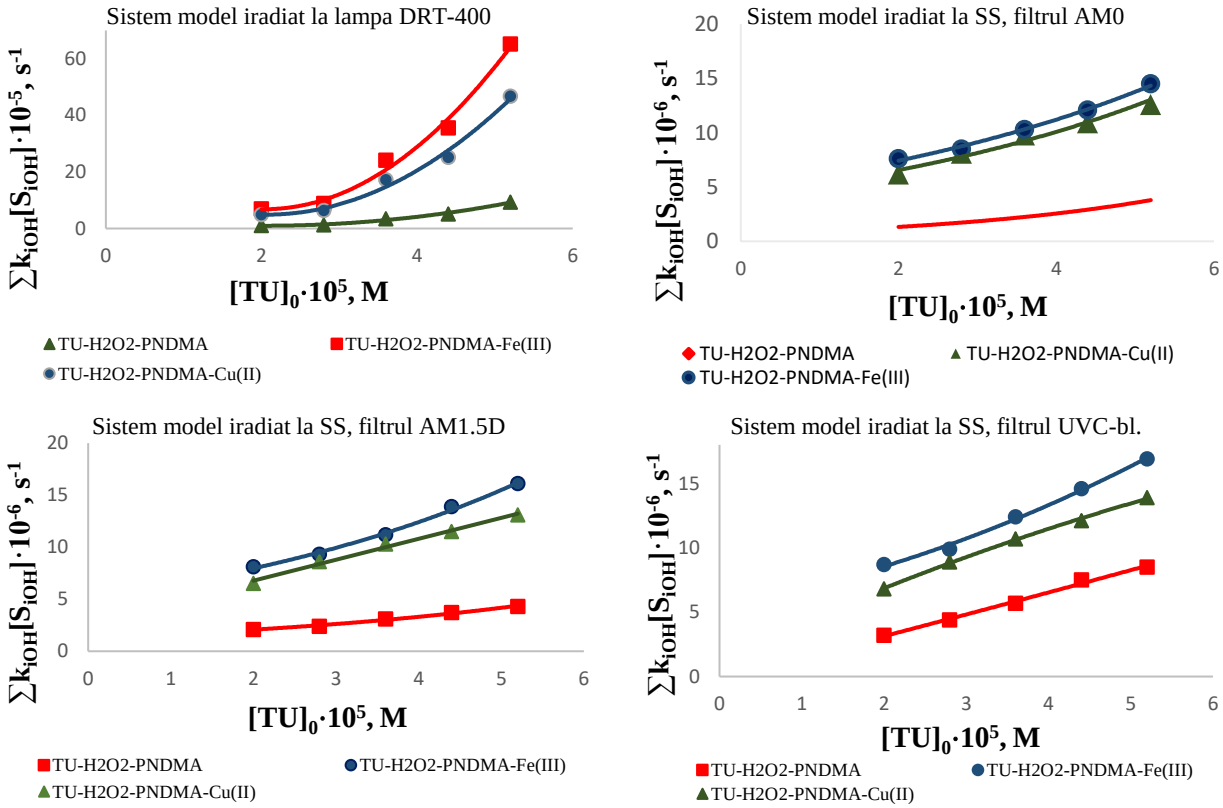


Fig. 6.8. Variația capacității de inhibiție funcție de concentrația TU, la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$=1,1·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-2} M, [Cu(II)]$_0$=5·10^{-6} M, [Fe(III)]$_0$=5·10^{-6} M, pH=6,8, t=20 ºC*

Deci se confirmă faptul că TU, analog celorlalți tioli studiați, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în compuși complecși, cei mai probali fiind $(TU)_2Cu^+$ și $(TU)_2Fe^{2+}$, conform mecanismelor descrise în ec. (6.18-6.21), care posedă o reactictivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu TU și sunt în conformitate cu datele prezentate în literatura de specialitate [10]:

$$2TU + 2Cu(II) \rightarrow 2Cu^+ + (TU)_2 + 2H^+ \quad (6.18)$$

$$Cu^+ + 2TU \rightarrow (TU)_2Cu^+ \quad (6.19)$$

$$2TU + 2Fe(III) \rightarrow 2Fe^{2+} + (TU)_2 + 2H^+ \quad (6.20)$$

$$Fe^{2+} + 2TU \rightarrow (TU)_2Fe^{2+} \quad (6.21)$$

Compușii $(TU)_2Cu^+$ și $(TU)_2Fe^{2+}$ formați, posedă o reactictivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu TU și conduc la consumul acestora conform ec. (6.20,6.21) [10]:

$$(TU)_2Cu^+ + {}^{\bullet}OH \rightarrow Cu^+ + (TU)_2 + H_2O + H^+ \quad (6.22)$$

$$(TU)_2Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{2+} + (TU)_2 + H_2O + H^+ \quad (6.23)$$

Deci s-a concluzionat că TU, similat GSH, în condiții reale ale sistemelor acvatice, are o influență negativă asupra proceselor de autopurificare radicalică. Pe de o parte consumă agenții oxidativi din sistemele acvatice, pe de altă parte, leagă ionii de Cu(II) și Fe(III) în complecși, astfel neutralizează capacitatea lor de catalizatori în procesele de generare a radicalilor OH [258]. La analiza valorilor capacității de inhibiție obținute ca urmare a iradierii cu toate sursele, se atestă legități similare, dar valorile capacității de inhibiție diferă foarte mult. S-a stabilit că valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației de TU în sistem și sunt de ordinul 10^6 s^{-1}, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ au fost stabilite pentru sistemele iradiate cu lampa policromatică DRT-400, care s-au încadrat în domeniul $6{,}9\cdot10^5$-$6{,}5\cdot10^6$ s^{-1} – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III) și $4{,}9\cdot10^5$-$4{,}7\cdot10^6$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II). Aceasta se datorează faptului că această lampă are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al H_2O_2. Respectiv, la iradierea cu această lampă se formează cea mai mare cantitatea de radicali OH și totodată spectrul de emisie se suprapune și cu spectrul de absorbție al TU, care este predominant în forma sa tiolică (deoarece această lampă emite radiații cu lungimi de undă mai mari de 300 nm) [137-139]. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ au fost determinate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului UVC-bl., care au luat valori cuprinse între $6{,}9\cdot10^5$-$6{,}5\cdot10^6$ s^{-1} – sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III) și $4{,}9\cdot10^5$ - $4{,}7\cdot10^6$ s^{-1} - sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II). Aceasta se poate explica prin faptul că acest filtru blochează radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 290 nm, respectiv spectrul de emisie al acestui filtru mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H_2O_2 și la iradierea sistemelor cu acesta, se va forma o cantitate mai mică de radicali OH care se vor consuma pentru oxidarea substratului. Totodată, spectrul de emisie al filtrului UVC-bl. este cel mai apropiat de spectrul de emisie al Soarelui, deci procesele ce decurg la iradierea cu acest filtru caracterizează cel mai bine procesele ce decurg în sistemele acvatice reale. Deci, după parametru capacitatea de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), valorile cresc în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 < SS, filtrul AM0 < SS, filtrul AM1.5D < SS, filtrul UVC-bl.

S-a demonstrat că valorile capacității de inhibiție cresc odată cu creșterea concentrației substratului în sistem și 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 și dacă extrapolăm rezultatele obținute pe sistemele model la sistemele acvatice naturale, se constată că TU încetinește evident procesele de autopurificare și la

concentrațiile (2,0-5,2)·10^{-5} M, va conduce la consumul total de H_2O_2, creând premise pentru o situație de ”redox-toxicitate”.

Concentrațiile staționare ale radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), la iradierea TU sunt prezentate în Tabelele 6.5-6.6. Concentrația staționară a radicalilor OH este invers proporțională cu capacitatea de inhibiție și s-a determinat că scade odată cu creșterea concentrației de TU în sistem. În prezența ionilor de Cu(II), concentrațiile radicalilor OH sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru toate sistemele, cu excepția sistemului iradiat cu lampa policromatică DRT-400, pentru care valorile au fost de ordinul 10^{-18}-10^{-17} M. La analiza rezultatelor prezentate în Tabelul 6.5 și în Figura 6.7, s-a constatat că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat brusc și sunt de 2-6 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă odată confirmă faptul că complecșii de TU cu ionii de Cu(II) au o reactivitate mult mai înaltă în raport cu radicalii OH, consumând o cantitate mai mare. A fost stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH generați în sistemele analizate depinde și de sursa de iradiere. Cele mai mari concentrații de radicali OH se formează la iradierea sistemului cu lampa DRT-400, iar cele mai mici concentrații se generează în sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului UVC-bl. Concentrația radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II), se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 (2,0·10^{-17}-2,1·10^{-18} M) > SS, filtrul AM0 (1,6·10^{-18}-7,9·10^{-19} M) > SS, filtrul AM1.5D (1,5·10^{-18}-7,6·10^{-19} M) > SS, filtrul UVC-bl. (1,5·10^{-18}-7,6·10^{-19} M).

Tabelul 6.5. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de TU, în prezența ionilor de Cu(II), *$[PNDMA]_0$=1,1·10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$=1·10^{-2} M, $[Cu(II)]_0$=1·10^{-6} M, pH=6,8, t=20 ºC*

	$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{18}$, M			
Sursa de iradiere / $[TU]_0 \cdot 10^5$, M	***DRT-400***	***AM0***	***AM1.5 D***	***UVC-bloc.***
2,00	20,40	1,61	1,54	1,47
2,80	15,60	1,23	1,16	1,12
3,60	5,81	1,02	0,97	0,93
4,40	3,98	0,92	0,87	0,83
5,20	2,14	0,79	0,76	0,76

Din rezultatele prezentate în Tabelul 6.6 s-a constatat că 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). Analog complecșilor de Cu(II), complecșii de Fe(III) cu TU au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH, respectiv consumă o cantitate mai mare decât tiolul esențial. Astfel, concentrația radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III), se micșorează în

funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 ($1{,}4\cdot10^{-17}$-$1{,}5\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM0 ($1{,}3\cdot10^{-18}$-$6{,}9\cdot10^{-19}$ M) > SS, filtrul AM1.5D ($1{,}2\cdot10^{-18}$-$6{,}2\cdot10^{-19}$ M) > SS, filtrul UVC-bl. ($1{,}1\cdot10^{-18}$-$5{,}9\cdot10^{-19}$ M).

Tabelul 6.6. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de TU, în prezența ionilor de Fe(III), *$[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Fe(III)]_0=1\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{18}$, M				
Sursa de iradiere / $[TU]_0 \cdot 10^5$, M	*DRT-400*	*AM0*	*AM1.5 D*	*UVC-bloc.*
2,00	14,49	1,32	1,23	1,15
2,80	11,23	1,18	1,08	1,01
3,60	4,14	0,97	0,89	0,81
4,40	2,80	0,83	0,72	0,68
5,20	1,53	0,69	0,62	0,59

Influența ATG asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice

Rezultatele practice pentru capacitatea de inhibiție și concentrațiile radicalilor OH la variația concentrației de ATG în sistem sunt prezentate în Figura 6.9. Din rezultatele prezentate s-a constatat că sistemele în care a fost adăugat ATG similar Cys, creșterea concentrației acestuia conduce la micșorarea capacității de inhibiției și creșterea concentrațiilor staționare de radicali OH în sistem, la iradierea cu toate sursele. Acest fapt ne demonstrează că ATG ca și Cys la iradiere conduce la regenerarea unei cantități suplimentare de radicali OH în sistem, conform ec. (6.24), ceea ce este în concordanța cu datele din literatură [10,203]:

$$SH-CH_2-COOH + H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} SH-CH_2-CO^{\cdot} + 3^{\cdot}OH \qquad (6.24)$$

Deci, din Figura 6.9 se constată că, în prezența ATG, valorile capacității de inhibiție sunt de ordinul 10^4 s^{-1} pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 (valori caracteristice apelor curate) și de ordinul 10^5-10^6 s^{-1} pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența celor trei filtre (valori caracteristice apelor poluate). Tot din Figura 6.9 putem constata că valorile capacității de inhibiție, depind și de sursa de iradiere, ceea ce se datorează faptului că radicalii OH sunt generați forțat la degradarea fotolitică a peroxidului de hidrogen (ec. (4.1)) și viteza de generare a lor depinde de spectrul de emisie al lămpii folosite. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție, pentru concentrațiile ATG în domeniul $(1{,}7\text{-}6{,}7)\cdot10^{-4}$ M, au fost determinate pentru sistemul iradiat cu lampa policromatică DRT-400 ($(5{,}4\text{-}3{,}0)\cdot10^4$ s^{-1}), ceea ce se explică prin faptul că spectrul de emisie al acestei lămpi cel mai bine se suprapune cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen [4-6,56,113,114]. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție au fost determinate pentru sistemele iradiate la SS, în prezența celor trei filtre și acestea au luat valori

între ((7,3-0,3)·10^6 s^{-1}) și sunt cu două ordine mai mari decât valorile sistemului iradiat cu lampa DRT-400. Aceasta se explică prin faptul că SS, emite radiații care sunt foarte apropiate de radiațiile emise de Soare, respectiv filtrele folosite blochează sau permit trecerea unei cantități foarte mici de radiații cu lungimi de undă mai mici de 290 nm. Deci, spectrul de emisie al SS, în prezența celor trei filtre cel mai puțin se suprapun cu spectrul de absorbție al peroxidului de hidrogen. Concentrațiile staționare ale radicalilor OH sunt prezentate în Figura 6.9. S-a constatat că odată cu creșterea concentrațiilor de ATG în sistem, concentrația radicalilor OH crește, și sunt de ordinul 10^{-16} M, pentru sistemul iradiat cu lampa DRT-400 și de ordinul 10^{-17}-10^{-18} M pentru sistemele iradiate la SS, în prezența celor trei filtre. Totodată, s-a constatat că concentrația radicalilor OH depinde și de sursa de iradiere, ceea ce ne demonstrează valorile acestora. Din Figura 6.9 se constată că concentrația staționară a radicalilor OH se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa DRT-400 ((1,8-3,3)·10^{-16} M) > SS, filtrul AM0 ((0,3-3,3)·10^{-17} M) > SS, filtrul UVC-bl. ((0,2-2,5)·10^{-17} M) > SS, filtrul AM1.5D ((0,1-2,0)·10^{-17} M).

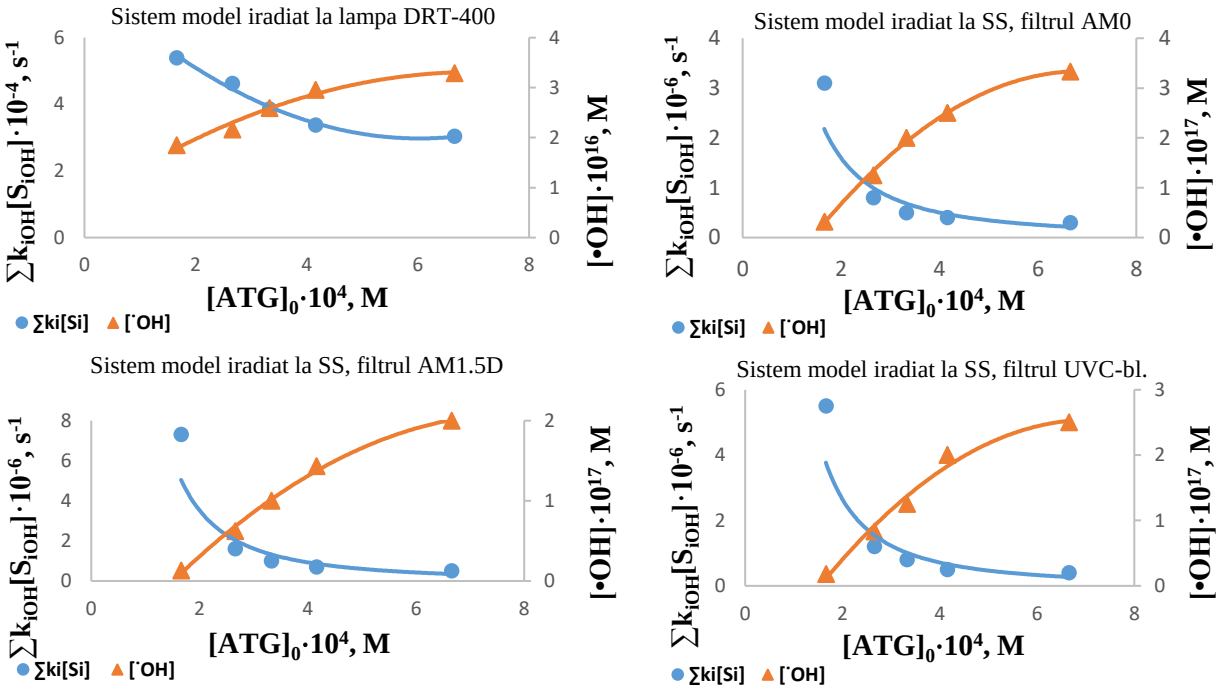


Fig. 6.9. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația ATG, la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$ = 1,1·10^{-5} M, [H_2O_2]$_0$=1·10^{-2} M, pH=6,8, t=20 ºC*

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

Influența ATG asupra proceselor de autopurificare radicalică ale sistemelor acvatice în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Valorile capacității de inhibiție *($\sum k_{iOH}[S_{iOH}]$),* la variația concentrației de ATG și în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) sunt prezentate în Figura 6.10, concentrațiile staționare ale radicalilor OH în Tabelele 6.7-6.8. Din Figura 6.10 se constată că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), pentru toate sursele de iradiere folosite în studiu, valorile capacității de inhibiție scad, ceea ce ne indică asupra faptului că la mărirea concentrației de ATG în sistem procesele de autopurificare a sistemelor acvatice se intensifică. Aceasta se explică prin faptul că ATG în prezența H_2O_2 are capacitatea de a reduce ionii de Cu(II) la Cu(I) și ionii de Fe(III) la Fe(II) chiar și la un pH neutru (pH=6,5-7,0), care este caracteristic pentru apele naturale. Respectiv la iradiere se generează particule active, ca radicalii OH, conform ec. (6.25-6.30) [247,248]:

$$SH - CH_2 - COOH + Cu(II) \leftrightarrow [Cu(II)(OOC - CH_2 - S)]^+ + 2H^+ \quad (6.25)$$

$$2[Cu(II)(OOC - CH_2 - S)]^+ \xrightarrow{+2H^+} HOOC - CH_2 - S - S - CH_2 - COOH + 2Cu(I) \quad (6.26)$$

$$Cu(I) + H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} CuOH^+ + {}^{\cdot}OH \quad (6.27)$$

$$SH - CH_2 - COOH + Fe(III) \leftrightarrow [Fe(III)(OOC - CH_2 - S)]^+ + 2H^+ \quad (6.28)$$

$$2[Fe(III)(OOC - CH_2 - S)]^+ \xrightarrow{+2H^+} HOOC - CH_2 - S - S - CH_2 - COOH + 2Fe(II) \quad (6.29)$$

$$Fe(II) + H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} FeOH^{2+} + {}^{\cdot}OH \quad (6.30)$$

Dar totodată, la fel din Figura 6.10, se constată că la introducerea în sistem a ionilor de Cu(II) și mai evident a ionilor de Fe(III) se înrăutățește situația, comparativ cu absența acestora. Valorile capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) cresc de 1,5-3,6 ori și depind de concentrația ATG, adăugat în sistem precum și de sursa de iradiere folosită. În prezența ionilor de Fe(III) valorile capacității de inhibiție cresc de 2,7-6,5 ori și la fel depind atât de concentrația ATG cât și de sursa de iradiere folosită. Deci putem confirma faptul că complecșii ATG cu ionii de Cu(II) și Fe(III) posedă o reactictivitate mult mai înaltă față de radicalii OH comparativ cu ATG esențial, conform mecanismelor descrise în literatură (ec. (6.31,6.32)) [10,247,248,261]:

$$2SH - CH_2 - COOH + Cu(I) \rightarrow (SH - CH_2 - COOH)_2Cu^+ + 2H^+ \quad (6.31)$$

$$2SH - CH_2 - COOH + Fe(II) \rightarrow (SH - CH_2 - COOH)_2Fe^{2+} + 2H^+ \quad (6.32)$$

Mărirea valorilor capacității de inhibiție în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III) demonstrează faptul că preponderent are loc reacțiile de interacțiune ale ATG cu ionii de Cu(I) și Fe(II), iar compușii $(ATG)_2Cu^+$ și $(ATG)_2Fe^{2+}$ formați posedă o reactictivitate mult mai înaltă față de radicalii OH conform mecanismelor descrise în literatură (ec. (6.33,6.34)):

$$(SH - CH_2 - COOH)_2Cu^+ + {}^{\cdot}OH \rightarrow HOOC - CH_2 - S - S - CH_2 - COOH + Cu^+ + H_2O + H^+ \quad (6.33)$$

$$(SH - CH_2 - COOH)_2Fe^{2+} + {}^{\cdot}OH \rightarrow HOOC - CH_2 - S - S - CH_2 - COOH + Fe^{2+} + H_2O + H^+ \quad (6.34)$$

După valorile capacității de inhibiție pentru diferite surse de iradiere (Figura 6.10), se constată aceeași legitate pentru toate sursele, dar valorile capacității de inhibiție diferă foarte mult de la o sursă la alta. Valorile capacității de inhibiție se micșorează odată cu creșterea concentrației de ATG în sistem și sunt de ordinul 10^5-10^6 s^{-1}, valori caracteristice apelor poluate și foarte poluate. Cele mai mici valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ s-au atestat pentru sistemele iradiate cu lampa DRT-400, valori cuprinse între $(1,9\text{-}1,1)\cdot10^5$ s^{-1} – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și $(3,5\text{-}1,9)\cdot10^5$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Ceea ce se datorează faptului că această lampă are spectrul de emisie cel mai apropiat de spectrul de absorbție al H_2O_2. Respectiv, lampa DRT-400 are cel mai mare spectru de acțiune și la iradierea cu această lampă se formează cea mai mare cantitatea de radicali OH. Cele mai mari valori ale capacității de inhibiție $(\sum k_{iOH}[S_{iOH}])$ au fost atestate pentru sistemele iradiate cu SS, în prezența filtrului AM1.5 D și au fost cuprinse între $1,1\cdot10^7$-$7,0\cdot10^5$ s^{-1} – pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Cu(II) și $2,7\cdot10^7$-$2,4\cdot10^6$ s^{-1} - pentru sistemul în care au fost prezenți ionii de Fe(III). Aceasta se poate explica prin faptul că spectrul de emisie al acestui filtru cel mai puțin se suprapune cu spectrul de absorbție al H_2O_2, respectiv, la iradierea sistemelor cu acesta se va forma o cantitate mai mică de radicali OH, care se vor consuma pentru oxidarea substratului.

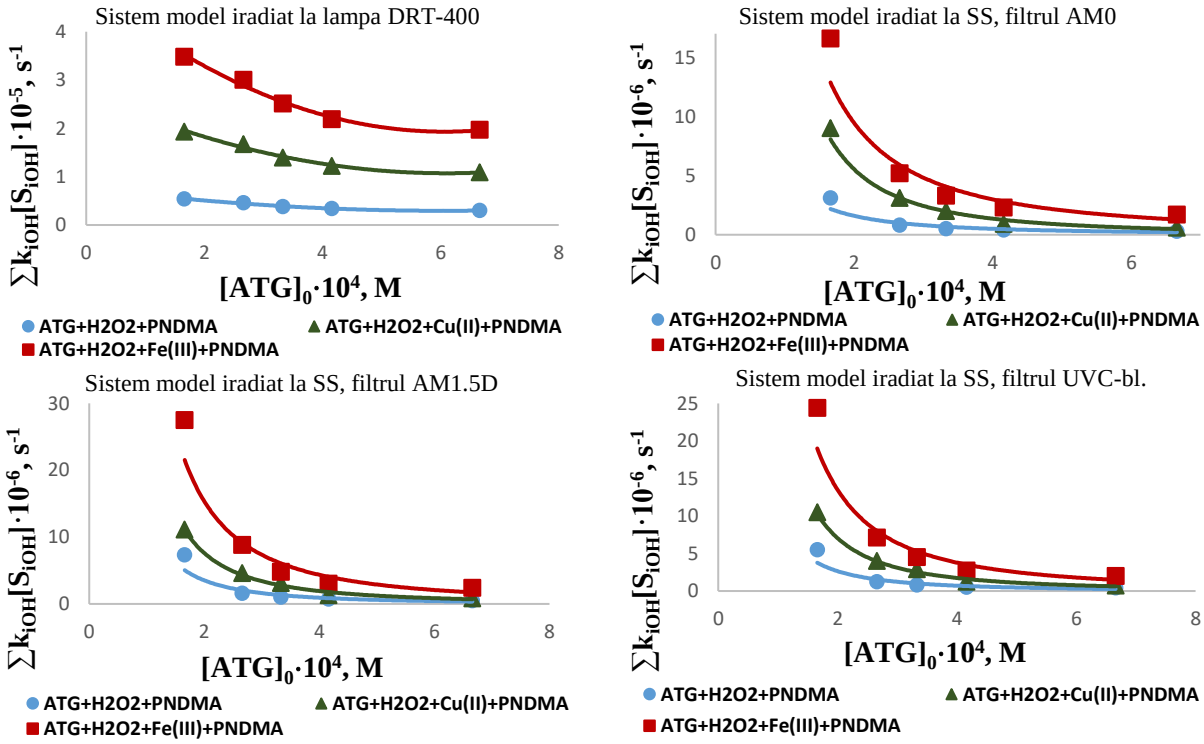


Fig. 6.10. Variația capacității de inhibiție în funcție de concentrația ATG, la diferite surse de iradiere, *$[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

Concentrația staționară a radicalilor OH crește odată cu creșterea concentrației de ATG în sistem (Tabelele 6.7-6.8). În prezența ionilor de Cu(II) s-a constatat că concentrația radicalilor OH sunt de ordinul 10^{-18} M, pentru toate sistemele, cu excepția sistemului iradiat cu lampa policromatică DRT-400 și sunt de ordinul 10^{-18}-10^{-17} M. S-a stabilit că concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Cu(II) s-au micșorat și sunt de 1,5-3,6 ori mai mici, în prezența acestora, ceea ce încă odată confirmă faptul că complecșii acestora au o reactivitate mai înaltă în raport cu radicalii OH. Totodată, a fost stabilit că concentrația staționară a radicalilor OH generați în sistemele analizate depinde și de sursa de iradiere. 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. Astfel, concentrația radicalilor OH, în prezența ionilor de Cu(II), se micșorează în funcție de sursa de iradiere în ordinea: lampa policromatică DRT-400 ($(5,2\text{-}9,1)\cdot10^{-17}$ M) > SS, filtrul AM0 ($(0,1\text{-}1,7)\cdot10^{-17}$ M) > SS, filtrul UVC-bl. ($(0,1\text{-}1,4)\cdot10^{-17}$ M) > SS, filtrul AM1.5D ($(0,1\text{-}1,2)\cdot10^{-17}$ M).

Tabelul 6.7. Dinamica concentrațiilor de radicali OH, generați în sistem, la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de Cu(II), *$[PNDMA]_0=1,1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{17}$, M				
Sursa de iradiere / $[ATG]_0 \cdot 10^4$, M	***DRT-400***	***AM0***	***AM1.5 D***	***UVC-bloc.***
1,66	5,17	0,11	0,09	0,09
2,66	6,00	0,32	0,21	0,25
3,33	7,19	0,50	0,32	0,34
4,16	8,22	1,10	0,77	0,83
6,66	9,14	1,67	1,25	1,43

Din rezultatele prezentate în Tabelul 6.8 putem constata că pentru sistemele în care au fost prezenți ionii de Fe(III) sunt valabile legități similare ionilor de Cu(II), dar concentrațiile radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III) sunt de 1,7-2,2 ori mai mici în comparație cu cele în prezența ionilor de Cu(II).

Tabelul 6.8. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de Fe(III), *$[PNDMA]_0=1{,}1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Fe(III)]_0=5\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

$[^{\cdot}OH]_0 \cdot 10^{17}$, M				
Sursa de iradiere / $[ATG]_0 \cdot 10^4$, M	*DRT-400*	*AM0*	*AM1.5 D*	*UVC-bloc.*
1,66	2,87	0,06	0,04	0,04
2,66	3,33	0,19	0,11	0,14
3,33	3,99	0,30	0,21	0,22
4,16	4,57	0,43	0,33	0,37
6,66	5,08	0,59	0,42	0,50

Astfel, concentrația radicalilor OH în prezența ionilor de Fe(III), se micșorează în funcție de sursa de iradiere, în ordinea: lampa policromatică DRT-400 ($(2{,}9\text{-}5{,}1)\cdot10^{-17}$ M) > ($(0{,}6\text{-}1{,}1)\cdot10^{-17}$ M) > SS, filtrul AM0 ($(0{,}6\text{-}5{,}9)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul UVC-bl. ($(0{,}4\text{-}5{,}0)\cdot10^{-18}$ M) > SS, filtrul AM1.5D ($(0{,}4\text{-}4{,}2)\cdot10^{-18}$ M).

6.4. Concluzii la Capitolul 6

1. S-a confirmat prezența tiolilor în apele naturale în concentrațiile de ordinul 10^{-6}-10^{-5} M și s-a constatat că concentrația acestora variază în funcție de anotimp, de compoziția obiectului acvatic precum și de sursele de poluare.
2. S-a demonstrat că substanțele tiolice, după comportamentul său în procesele de autopurificare a sistemelor acvatice, se împart în două grupe: TU și GSH, care sunt acceptori efectivi de radicali OH, respectiv conduc la diminuarea intensității proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice și Cys și ATG, care regenerează o cantitate suplimentară de radicali OH, la iradiere în prezența peroxidului de hidrogen.
3. S-a demonstrat faptul că în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), complecșii cu tiolii sunt mult mai reactivi în raport cu radicalii OH în comparație cu tiolii esențiali.
4. S-a demonstrat că substanțele tiolice studiate, având un caracter puternic reducător conduc la consumul echivalenților oxidativi din sistemele acvatice, astfel diminuează intensitatea proceselor de autopurificare a sistemelor acvatice.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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) Oriel 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 ecologică în evaluarea persistenței substraturilor studiați 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 ($5{,}0\cdot10^{-5}$-

$8{,}3 \cdot 10^{-4}$), 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 ($\tau_{1/2}$=21min 47s), iar cel mai persistent – ATG ($\tau_{1/2}$=21h 23min 20s) *(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 proprietăţilor 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 timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$), tiolii studiați se vor supune transformărilor fotochimice sensibilizate în apele naturale în ordinea creșterii valorilor: TU (25-50 min) < Cys (40 min - 1 h 5 min) < GSH (40 min - 2 h 40 min) < ATG (10-14 zile). Timpul de înjumătățire v-a depinde și de condițiile fizice ale mediului (temperatură, nebulozitate, timpul diurn, anotimpul) *(capitolul 5, pp. 99-117, [1, 240, 241]).*
8. În pemieră 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 ($2{,}0 \cdot 10^{-7}$ M – $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ M), de macro-componenții 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 $2 \cdot 10^{-5}$ M pentru prevenirea impactului negativ al acesteia asupra proceselor de autopurificare a apelor naturale.

BIBLIOGRAFIE

1. **LIS, A**., GLADCHI, V., DUCA, GH., TRAVIN, S. Sensitized photolysis of thioglycolic acid in aquatic environment. In: *Chemistry Journal of Moldova.* 2021, 16(1), pp. 46-59. DOI: dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.796.
2. 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.
3. **LIS, A.** Fotoliza directă a cisteinei și tioureei în soluții apoase. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale şi ale naturii”*. 2016, 6(96), pp. 133-141. ISSN 1814-3237.
4. GLADCHI, V., GOREACEVA, N., DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., ROMANCIUC, L., MARDARI, I., BORODAEV, R. The study of redox conditions in the Dniester river. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2008, 3(1), pp. 70-76. ISSN 1857-1727 eISSN 2345-1688.
5. DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L., GOREACEVA, N. Estimation of the natural water self-purification capacity from the kinetic standpoint. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2008, 3(1), pp. 10-12. ISSN: 1857-1727 eISSN 2345-1688.
6. BUNDUCHI, E., DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N., MARDARI, I. Assessment of kinetic parameters in the waters of the Nistru course in the section Naslavcea – Dubasari. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2006, 1(1), pp. 56-59. doi: 10.19261/cjm.2006.01(1).08.
7. ДУКА, Г., БЛОНСКИ, В., ГЛАДКИ, В., ТРАВИН, С. Фотохимические превращения тиолов на примере цистеина и их влияние на формирование редокс состояния природных вод. В: *Экологическая химия*, 2021, 30(2), сс. 94-100. ISSN 0869-3498.
8. DUCA, Gh., SKURLATOV, I., MIZITI, A. MACOVEANU, M., SURPĂȚEANU, M. Chimia ecologică. Chișinău: *CE USM*, 2003. 303 p. ISBN 9975-70-255-4
9. MUNTEANU, C., DUMITRAŞCU, M., ILIUŢĂ, R.A. Ecologie şi protecţia calităţii mediului. București: *Editura Balneară*, 2011. 80 p. ISBN 978-606-92826-9-4.
10. 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.

11. GLADCHI, V., BUNDUCHI, E., ROMANCIUC, L. Ecological Chemistry of the Natural Waters. In: *Handbook of Research on Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry*. IGI Global, SUA [online]. 2020, pp. 197-211. Disponibil: doi: 10.4018/978-1-7998-1241-8.ch009.
12. CHEN, Y., LIU, L., SU, J., LIANG, J., WU, B., ZUO, J., ZUO, Y. Role of humic substances in the photodegradation of naproxen under simulated sunlight. In: *Chemosphere* [online]. 2017, 187, pp. 261–267. Disponibil: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.08.110.
13. ZHANG, Y., WANG, J., CHEN, J., ZHOU, C., XIE, Q. Phototransformation of 2,3-Dibromopropyl-2,4,6-tribromophenyl ether (DPTE) in Natural Waters: Important Roles of Dissolved Organic Matter and Chloride Ion. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2018, 52(18), pp. 10490–10499. Disponibil: doi:10.1021/acs.est.8b03258.
14. ZHANG, P., SHAO, Y., XU, X., HUANG, P., SUN, H. Phototransformation of biochar-derived dissolved organic matter and the effects on photodegradation of imidacloprid in aqueous solution under ultraviolet light. In: *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 724, 137913. Disponibil: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137913.
15. 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.
16. REN, D., HUANG, B., XIONG, D., HE, H., MENG, X., PAN, X. Photodegradation of 17α-ethynylestradiol in dissolved humic substances solution: Kinetics, mechanism and estrogenicity variation. In: *Journal of Environmental Sciences Pollut Res* [online]. 2017, 54, pp. 196–205. Disponibil: doi:10.1016/j.jes.2016.03.002.
17. HONG, R., ZHANG, L., ZHU, W., GU, C. Photo-transformation of atrazine in aqueous solution in the presence of Fe^{3+}-montmorillonite clay and humic substances. In: *Science of The Total Environment* [online]. 2019, 652, pp. 224-233. Disponibil: doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.199.
18. SABOU, D.M. Studiul cinetic al oxidării tiolilor și mercaptoacizilor cu ioni ai unor metale tranziționale: rezumatul tezei de dr. în științe chimice [online]. Cluj-Napoca, 2011. 55 p. Disponibil: file:///C:/Users/User/Downloads/SABOU_DANA_MARIA_RO.pdf

19. EMÍDIO, E.S., CALISTO, V., DE MARCHI, M.R.R., ESTEVES, V.I. Photochemical transformation of zearalenone in aqueous solutions under simulated solar irradiation: Kinetics and influence of water constituents. In: *Chemosphere* [online]. 2017, 169, pp. 146–154. Disponibil: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.11.042.
20. LI, W., XU, X., LYU, B., TANG, Y., ZHANG, Y., CHEN, F., KORSHIN, G. Degradation of typical macrolide antibiotic roxithromycin by hydroxyl radical: kinetics, products, and toxicity assessment. In: *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2019, 26(14), pp. 14570-14582. Disponibil: doi:10.1007/s11356-019-04713-1.
21. CHUNG, K.Y., LEE, S.J., CHUNG, S.M., LEE, M.Y., BAE, O.N., CHUNG, J.H. Generation of free radical by interaction of iron with thiols in human plasma and its possible significance. In: *Thrombosis Research* [online]. 2005, 116(2), pp. 157–164. Disponibil: doi:10.1016/j.thromres.2004.11.021.
22. ZINATULLINA, K.M., KHRAMEEVA, N.P., KASAIKINA, O.T., KUZMIN, V.A. Interaction of natural thiols and catecholamines with reactive oxygen species. In: *Bulgarian Chemical Communications* [online]. 2018, 50(C), pp. 25-29. Disponibil: http://bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_50_Special_C_2018/pdf/BCC-50-C-2018-25-29-Zinatullina-38.pdf.
23. БОРОДАЕВ, Р., BUNDUCHI, Е. О процессах самоочищения природных вод с участием пероксида водорода и продуктов активации растворенного кислорода. In: *Scientific Collection "InterConf", 41, 6-8 februarie 2021, Tokyo*. Tokyo, Japan: Otsuki Press, 2021, pp. 838-842. ISBN 978-4-272-00922-0.
24. БОРОДАЕВ, Р., BUNDUCHI, Е. Оценка процессов самоочищения воды Данченского водохранилища методом «Правила Нернста» в условиях модельных систем. В: *Академику Л.С. Бергу – 145 лет: Сборник научных статей. 1 februarie 2021, Bender*. Bender: Arconteh, 2021, pp. 298-300. ISBN 978-9975-3404-9-6.
25. BUNDUCHI, E., BORODAEV, R. Evaluarea capacităţii de autopurificare a apelor lacului Dănceni în condiţiile de creştere a concentraţiei de cisteină. În: *Integrare prin cercetare şi inovare, 10-11 noiembrie 2020, Chişinău*. Chisinau: *CEP USM*, 2020, pp. 251-254. ISBN 978-9975-152-50-1.
26. GLADCHI, V. Transformările chimice ale unor substanţe tiolice în mediul acvatic. În: *Bilanţul activităţii ştiinţifice a USM pe anii 1998/99. Ştiinţe chimico-biologice: Conferinţa corpului didactico-ştiinţific, 27 septembrie – 2 octombrie 2000, Chişinău*. Chișinău, 2000, pp. 39–40.

27. GLADCHI, V. Transformări catalitice și starea redox a mediului ambiant. Chișinău: CEP USM, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.
28. GLADCHI, V. Procese de transformare chimică a poluanţilor şi rolul substanţelor tiolice în mediul acvatic. În: *Anale ştiinţifice ale USM, seria Ştiinţe chimico-biologice*. Chișinău, 2000, pp. 334–337. ISSN 1857-3665.
29. DUCA, Gh., BUNDUCHI, E. The study of self-purification capacity of natural waters in model systems. In: *Ecological Chemistry, 3rd, May 20-21 2005, Chisinau*. Chișinău, Republica Moldova: Tipografia Academiei de Ştiinţe a Moldovei, 2005, p. 88. ISBN 9975-62-133-3.
30. CHU, C., ERICKSON, P.R., LUNDEEN, R.A., STAMATELATOS, D., ALAIMO, P.J., LATCH, D. E., MCNEILL, K. Photochemical and Nonphotochemical Transformations of Cysteine with Dissolved Organic Matter. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2016, 50(12), pp. 6363–6373. Disponibil: doi:10.1021/acs.est.6b01291.
31. LEE, S., LI, J., ZHOU, X., YIN, J., YOON, J. Recent progress on the development of glutathione (GSH) selective fluorescent and colorimetric probes. In: *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2018, 366, pp. 29–68. Disponibil: doi:10.1016/j.ccr.2018.03.021.
32. HAN, X., SONG, X., YU, F., CHEN, L. A ratiometric fluorescent probe for imaging and quantifying anti-apoptotic effects of GSH under temperature stress. In: *Chemical Science* [online]. 2017, 8(10), pp. 6991–7002. Disponibil: doi:10.1039/c7sc02888a.
33. ЗИНАТУЛЛИНА, К.М., КАСАИКИНА, 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.
34. LUO, D., SMITH, S.W., ANDERSON, B.D. Kinetics and Mechanism of the Reaction of Cysteine and Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2005, 94(2), pp. 304–316. Disponibil: doi:10.1002/jps.20253.
35. ZINATULLINA, K.M., KASAIKINA, O.T., KUZMIN, V.A., KHRAMEEVA, N.P. Pro- and antioxidant characteristics of natural thiols. In: *Russian Chemical Bulletin* [online]. 2018, 67(4), pp. 726–730. Disponibil: doi:10.1007/s11172-018-2129-0.
36. TANG, D., HUNG, C.C., WARNKEN, K.W., SANTSCHI, P.H. The distribution of biogenic thiols in surface waters of Galveston Bay. In: *Limnology and Oceanography* [online]. 2000 45(6), pp. 1289–1297. Disponibil: doi:10.4319/lo.2000.45.6.1289.

37. 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.
38. MODIRI-GHAREHVERAN, M., HAIN, E., BLANEY, L., SHAH, A. Influence of Dissolved Organic Matter on Carbonyl Sulfide and Carbon Disulfide Formation from Cysteine During Sunlight Photolysis. In: *Environmental Science: Processes & Impacts* [online]. 2020, 22, pp. 1852-1864. Disponibil: doi:10.1039/d0em00219d.
39. SOCHA, K., KOCHANOWICZ, J., KARPIŃSKA, E., SOROCZYŃSKA, J., JAKONIUK, M., MARIAK, Z., BORAWSKA, M.H. Dietary habits and selenium, glutathione peroxidase and total antioxidant status in the serum of patients with relapsing-remitting multiple sclerosis. In: *Nutrition Journal* [online]. 2014, 13(1). Disponibil: doi:10.1186/1475-2891-13-62.
40. CHEN, Y., HAN, M., MATSUMOTO, A., WANG, Y., THOMPSON, D.C., VASILIOU, V. Glutathione and Transsulfuration in Alcohol-Associated Tissue Injury and Carcinogenesis. In: *Alcohol and Cancer* [online]. 2018, 1032, pp. 37–53. Disponibil: doi:10.1007/978-3-319-98788-0_3.
41. SONTHALIA S, DAULATABAD D, SARKAR R. Glutathione as a skin whitening agent: Facts, myths, evidence and controversies. In: *Indian J Dermatol Venereol Leprol* [online]. 2016, 82(3), pp. 262-272. Disponibil: doi: 10.4103/0378-6323.179088.
42. SONTHALIA, S., JHA, A., LALLAS, A., JAIN, G., JAKHAR, D. Glutathione for skin lightening: a regnant myth or evidence-based verity? In: *Dermatology Practical & Conceptual* [online]. 2018, 8(1), pp. 15–21. Disponibil: doi:10.5826/dpc.0801a04.
43. DILOKTHORNSAKUL, W., DHIPPAYOM, T., DILOKTHORNSAKUL, P. The clinical effect of glutathione on skin color and other related skin conditions: A systematic review. In: *Journal of Cosmetic Dermatology* [online]. 2019, 18(3), pp. 728-737. Disponibil: doi:10.1111/jocd.12910.
44. СЫЧЕВ, А.Я., ДУКА, Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы. Кишинэу: *CE USM*, 2002, 442 с. ISBN 9975-70-109-4.
45. SAHU, S., SAHOO, P.R., PATEL, S., MISHRA, B.K. Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review. In: *Journal of Sulfur Chemistry* [online]. 2011, 32(2), pp. 171–197. Disponibil: doi:10.1080/17415993.2010.550294.

46. NAIK, R. M., AGARWAL, A., PRASAD, S., VERMA, A. K. Trace determination of thiosulphate and thioglycolic acid using novel inhibitory kinetic spectrophotometric method. In: *Microchemical Journal* [online]. 2009, 93(1), pp. 43–48. Disponibil: doi:10.1016/j.microc.2009.04.006.
47. VINCOLI, J.W. Risk Management for Hazardous Chemicals, vol. II. Fl.: *CRC Press*. 1997, p. 2883. ISBN 1-56670-200-3.
48. TANG, D., SHAFER, M.M., KARNER, D.A., OVERDIER, J., ARMSTRONG, D.E. Factors Affecting the Presence of Dissolved Glutathione in Estuarine Waters. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2004, 38(16), pp. 4247–4253. Disponibil: doi:10.1021/es030669g.
49. LIEM-NGUYEN, V., BOUCHET, S., BJÖRN, E. Determination of Sub-Nanomolar Levels of Low Molecular Mass Thiols in Natural Waters by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry after Derivatization with p-(Hydroxymercuri) Benzoate and Online Preconcentration. In: *Analytical Chemistry* [online]. 2014, 87(2), pp. 1089–1096. Disponibil: doi:10.1021/ac503679y.
50. HU, H., MYLON, S.E., BENOIT, G. Distribution of the thiols glutathione and 3-mercaptopropionic acid in Connecticut lakes. In: *Limnology and Oceanography* [online]. 2006, 51(6), pp. 2763–2774. Disponibil: doi:10.4319/lo.2006.51.6.2763.
51. DUPONT, C.L., MOFFETT, J.W., BIDIGARE, R.R., AHNER, B.A. Distributions of dissolved and particulate biogenic thiols in the subartic Pacific Ocean. In: Deep Sea Research Part I: *Oceanographic Research Papers* [online]. 2006, 53(12), pp. 1961–1974. Disponibil: doi:10.1016/j.dsr.2006.09.003.
52. SWARR, G.J., KADING, T., LAMBORG, C.H., HAMMERSCHMIDT, C.R., BOWMAN, K.L. Dissolved low-molecular weight thiol concentrations from the U.S. GEOTRACES North Atlantic Ocean zonal transect. In: *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* [online]. 2016, 116, pp. 77–87. Disponibil: doi:10.1016/j.dsr.2016.06.003.
53. BUNDUCHI, E. Transformări redox catalitice ale hidrochinonei şi acidului glioxalic în mediul acvatic: rezumatul tezei de doctor în ştiinţe chimice. Chişinău, 2010.
54. АЛЕКИН, О. Основы гидрохимии. Ленинград: *Гидрометеоиздат*, 1970. 443 с. УДК 551.49.
55. НИКАНОРОВ, А.М. Гидрохимия. Санкт-Петербург: *Гидрометеоиздат*, 2001. 446 с. ISBN 6-286-01282-5.

56. DUCA, Gh., TRAVIN, S. Reactions' mechanisms and applications of hydrogen peroxide. In: *American Journal of Physical Chemistry* [online]. 2020, 9(2), pp. 36-44. Disponibil: DOI: 10.11648/j.ajpc.20200902.13.
57. SONG, H., WIGNALL, P. B., SONG, H., DAI, X., CHU, D. Seawater Temperature and Dissolved Oxygen over the Past 500 Million Years. In: *Journal of Earth Science* [online]. 2019, 30(2), pp. 236–243. Disponibil: doi:10.1007/s12583-018-1002-2.
58. SCHMIDTKO, S., STRAMMA, L., VISBECK, M. Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades. In: *Nature* [online]. 2017, 542(7641), pp. 335–339. Disponibil: doi:10.1038/nature21399.
59. LIU, Y., GUO, H., ZHANG, Y., TANG, W., CHENG, X., LI, W. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite Bi 25 FeO 40: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin. In: *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, 343, pp. 128–137. Disponibil: doi:10.1016/j.cej.2018.02.125.
60. ANDRONIC, I., FRUNZE, M., DUŞCEAC, V. Unele aspecte fizice ale fotosintezei. In: *Fizica şi tehnologiile moderne* [online]. 2007, 5(1-2), pp. 1-7. Disponibil: https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Unele%20aspecte%20fizice%20ale%20fotosintezei.pdf.
61. СЫЧЕВ, А.Я., ТРАВИН, С.О., ДУКА, Г.Г., СКУРЛАТОВ, Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кишинёв: *Штиинца*, 1983. 272 с. УДК 541.128-502.7.
62. LARSON, R.A., MCCORD, J.M. Environmental chemistry of reactive oxygen species. In: *CRC Critical Reviews in Environmental Control* [online]. 1977, 8(1-4), pp. 197–246. Disponibil: doi:10.1080/10643387709381663.
63. WANG, H., ZHOU, H., MA, J., NIE, J., YAN, S., SONG, W. Triplet Photochemistry of Dissolved Black Carbon and Its Effects on the Photochemical Formation of Reactive Oxygen Species. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2020, 54(8), pp. 4903-4911. Disponibil: doi:10.1021/acs.est.0c00061.
64. SUBRAMANIAN, G., MADRAS, G. Remarkable enhancement of Fenton degradation at wide pH range promoted by thioglycolic acid. In: *Chemical Communications* [online]. 2017, 53, pp. 1136-1139. Disponibil: doi.org/10.1039/C6CC09962A.
65. Lo CONTE, M., CARROLL, K.S. The Chemistry of Thiol Oxidation and Detection. In book: *Oxidative Stress and Redox Regulation* [online], 2013, pp.1-42. Disponibil: doi: 10.1007/978-94-007-5787-5_1.

66. Chu, C., STAMATELATOS, D., MCNEILL, K. Aquatic indirect photochemical transformations of natural peptidic thiols: impact of thiol properties, solution pH, solution salinity and metal ions. In: *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, pp. 1518–1527. Disponibil: doi: 10.1039/c7em00324b.
67. BORODAEV, R. Studierea 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.
68. SUN, C., CHEN, C., MA, W., ZHAO, J. Photodegradation of organic pollutants catalyzed by iron species under visible light irradiation. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2011, 13(6), pp. 1957–1969. Disponibil: doi:10.1039/c0cp01203c.
69. SERAGHNI, N., GHOUL, I., DEKKICHE, B. A., BOUAZIZ, C., DEBBACHE, N., SEHILI, T. Effect of Fe(III)-bicarboxylic complexes in removal pollutant under UV and sunlight in aqueous solutions. In: *Environmental Technology* [online]. 2021, pp. 1–8. Disponibil: doi:10.1080/09593330.2021.1891142.
70. OUYANG, Z., YANG, C., HE, J., YAO, Q., ZHANG, B., WANG, H., DANG, Z. Homogeneous photocatalytic degradation of sulfamethazine induced by Fe(III)-carboxylate complexes: Kinetics, mechanism and products. In: *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, 402. Disponibil: doi:10.1016/j.cej.2020.126122.
71. YIN, R., CHEN, Y., HU, J., LU, G., ZENG, L., CHOI, W., ZHU, M. Complexes of Fe(III)-organic pollutants that directly activate Fenton-like processes under visible light. In: *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2021, 283. Disponibil: doi:10.1016/j.apcatb.2020.119663.
72. WANG, Z., ZHU, K., CHEN, J., ZHANG, G., DUO WU, W., SUN, S.P. Oxone activation by UVA-irradiated FeIII-NTA complex: Efficacy, radicals formation and mechanism on crotamiton degradation. In: *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, 408. Disponibil: doi:10.1016/j.cej.2020.127324.
73. MANSILLA-RIVERA, I., NRIAGU, J.O. Copper Chemistry in Freshwater Ecosystems: An Overview. In: *Journal of Great Lakes Research* [online]. 1999, 25(4), pp. 599–610. Disponibil: doi:10.1016/s0380-1330(99)70765-3.
74. RODRÍGUEZ, M., KIRCHNER, A., CONTRERAS, S., CHAMARRO, E., ESPLUGAS, S. Influence of H_2O_2 and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2000, 133(1-2), pp. 123–127. Disponibil: doi:10.1016/s1010-6030(00)00223-9.

75. REN, H., JIN, X., LI, C., LI, T., LIU, Y., ZHOU, R. Rosmarinic acid enhanced Fe(III)-mediated Fenton oxidation removal of organic pollutants at near neutral pH. In: *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 736. Disponibil: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139528.
76. LIN, H.H., LIN A.Y. Solar photo-Fenton oxidation of cytostatic drugs via Fe(III)-EDDS at circumneutral pH in an aqueous environment. In: *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2021, 41. Disponibil: doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102066.
77. REN, H., HE, F., LIU, S., LI, T., ZHOU, R. Enhancing Fenton–like process at neutral pH by Fe(III)–GLDA complexation for the oxidation removal of organic pollutants. In: *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, 416. Disponibil: doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126077.
78. SUN, H., HE, F., CHOI, W. Production of Reactive Oxygen Species by the Reaction of Periodate and Hydroxylamine for Rapid Removal of Organic Pollutants and Waterborne Bacteria. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2020, 54(10), pp. 6427–6437. Disponibil: doi:10.1021/acs.est.0c00817.
79. MILL, T., HENDRY, D.G., RICHARDSON, H. Free-Radical Oxidants in Natural Waters. In: *Science* [online]. 1980, 207(4433), pp. 886–887. Disponibil: doi:10.1126/science.207.4433.886.
80. PATTERSON, C.O.P., MYERS, J. Photosynthetic Production of Hydrogen Peroxide by Anacystis nidulans. In: *Plant Physiology* [online]. 1973, 51(1), pp. 104–109. Disponibil: doi:10.1104/pp.51.1.104.
81. ZEPP, R.G., CLINE, D.M. Rates of direct photolysis in aquatic environment. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 1977, 11(4), pp. 359–366. Disponibil: doi:10.1021/es60127a013.
82. WONG, G. T.F., DUNSTAN, W.M., KIM, D.B. The decomposition of hydrogen peroxide by marine phytoplankton. In: *Oceanologica Acta* [online]. 2003, 26(2), pp. 191–198. Disponibil: doi:10.1016/s0399-1784(02)00006-3.
83. СКУРЛАТОВ, Ю., ДУКА, Г., ЭРНЕСТОВА, Л.С. Процессы токсикации и механизмы самоочищения природной воды в условиях антропогенных воздействий. В: *Известия АН МССР, Известия Академии наук. Серия химическая*. 1983, 5, сс. 3-21. ISSN 0002-3353.
84. YUAN, S., LIU, X., LIAO, W., ZHANG, P., WANG, X., TONG, M. Mechanisms of electron transfer from structrual Fe(II) in reduced nontronite to oxygen for production of

hydroxyl radicals. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2018, 223, pp. 422–436. Disponibil: doi:10.1016/j.gca.2017.12.025.

85. DUCA, GH., SKURLATOV, I., MIZITI, A. MACOVEANU, M., SURPĂȚEANU, M. Chimie Ecologică. Bucureşti: *Matrix Rom*, 1999. 314 p. ISBN 973-685-016-1.
86. GARCIA, P.E., GEREA, M., DIÉGUEZ, M. Natural levels of hydrogen peroxide (H_2O_2) in deep clear South temperate lakes: Field and laboratory evidence of photo- and biotic production. In: *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 727, 138641. Disponibil: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138641.
87. FUJII, M., OTANI, E. Photochemical generation and decay kinetics of superoxide and hydrogen peroxide in the presence of standard humic and fulvic acids. In: *Water Research* [online]. 2017, 123, pp. 642–654. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2017.07.015.
88. YOON, H., KIM, H.C., KIM, S. Long-term seasonal and temporal changes of hydrogen peroxide from cyanobacterial blooms in fresh waters. In: *Journal of Environmental Management* [online]. 2021, 298, 113515. Disponibil: doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113515.
89. COOPER, W.J., SHAO, C., LEAN, D.R.S., GORDON, A.S., SCULLY, F.E. Factors Affecting the Distribution of H_2O_2 in Surface Waters. In: *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs* [online]. 1994, 237, pp. 391–422. Disponibil: doi:10.1021/ba-1994-0237.ch012.
90. HÄKKINEN, P.J., ANESIO, A.M., GRANÉLI, W. Hydrogen peroxide distribution, production, and decay in boreal lakes. In: *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* [online]. 2011, 61(8), pp. 1520–1527. Disponibil: doi:10.1139/f04-098.
91. GERRINGA, L.J.A., RIJKENBERG, M.J.A., TIMMERMANS, R., BUMA, A.G.J. The influence of solar ultraviolet radiation on the photochemical production of H_2O_2 in the equatorial Atlantic Ocean. In: *Journal of Sea Research* [online]. 2004, 51(1), pp. 3–10. Disponibil: doi:10.1016/j.seares.2003.03.002.
92. GARCÍA, P.E., QUEIMALIÑOS, C., DIÉGUEZ, M.C. Natural levels and photo-production rates of hydrogen peroxide (H_2O_2) in Andean Patagonian aquatic systems: Influence of the dissolved organic matter pool. In: *Chemosphere* [online]. 2018, 217, pp. 550-557. Disponibil: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.179.
93. RICHARD, L.E., PEAKE, B.M., RUSAK, S.A., COOPER, W.J., BURRITT, D.J. Production and decomposition dynamics of hydrogen peroxide in freshwater. In:

Environmental Chemistry [online]. 2007, 4(1), pp. 49-54. Disponibil: doi:10.1071/en06068.

94. COOPER, W.J., ZIKA, R.G., PETASNE, R.G., PLANE, J.M. Photochemical formation of hydrogen peroxide in natural waters exposed to sunlight. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 1988, 22(10), pp. 1156–1160. Disponibil: doi:10.1021/es00175a004.
95. SHTAMM, E.V., PURMAL', A.P., SKURLATOV, Y.I. The role of hydrogen peroxide in natural aquatic media. In: *Russian Chemical Reviews* [online]. 1991, 60(11), pp. 1228–1248. Disponibil: http://mi.mathnet.ru/eng/rcr982.
96. ШТАММ, Е., ПУРМАЛЬ, А. СКУРЛАТОВ, Ю. Роль пероксида водорода в природной водной среде. В: *Успехи химии*, 1991, 60(11), сс. 2373-2411. Disponibil: doi.org/10.1070/RC1991v060n11ABEH001141.
97. GLADCHI, V. Transformările catalitice şi starea redox a mediului ambiant. Chişinău: *CEP USM*, 2018. 212 p. ISBN 978-9975-71-996-4.
98. DUCA, GH, ZANOAGĂ, C., DUCA, M., GLADCHI, V. Procese redox în mediul ambiant. Chişinău: *CE USM*, 2001. 382 p. ISBN 9975-70-076-4.
99. BOULE, P. (Ed.). Environmental Photochemistry. The Handbook of Environmental Chemistry, 2(L) [online]. Germany: *Springer*, Berlin Heidelberg New York. 1999. 359 p. Disponibil: doi:10.1007/978-3-540-69044-3.
100. ДУКА, Г., БЛОНСКИ, В., ГЛАДКИ, В., ТРАВИН, С. Фотохимические превращения тиолов на примере цистеина и их влияние на формирование редокс состояния природных вод. В: Экологическая химия. 2021, 30(2), сс. 93-100. ISSN: 0869-3498.
101. VIONE, D., FALLETTI, G., MAURINO, V., MINERO, C., PELIZZETTI, E., MALANDRINO, M., ARSENE, C. Sources and Sinks of Hydroxyl Radicals upon Irradiation of Natural Water Samples. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2007, 40(12), pp. 3775–3781. Disponibil: doi:10.1021/es052206b.
102. BREZONIK, P. L., FULKERSON-BREKKEN, J. Nitrate-Induced Photolysis in Natural Waters: Controls on Concentrations of Hydroxyl Radical Photo-Intermediates by Natural Scavenging Agents. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 1998, 32(19), pp. 3004–3010. Disponibil: doi:10.1021/es9802908.
103. GONG, S., DING, CH., LIU, J., FU, K., PAN, Y., SHI, J., DENG, H. Degradation of Naproxen by UV-irradiation in the presence of nitrate: Efficiency, mechanism,

products, and toxicity change. In: *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, 133016. ISSN 1385-8947. Disponibil: doi.org/10.1016/j.cej.2021.133016.

104. BU, L., ZHU, N., LI, C., HUANG, Y., KONG, M., DUAN, X., DIONYSIOU, D.D. Susceptibility of atrazine photo-degradation in the presence of nitrate: Impact of wavelengths and significant role of reactive nitrogen species. In: *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, 388, 121760. Disponibil: doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121760.

105. SONG, C., LIU, H.Y., GUO, S., WANG, S.G. Photolysis mechanisms of tetracycline under UV irradiation in simulated aquatic environment surrounding limestone. In: *Chemosphere* [online]. 2020, 244, 125582. Disponibil: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125582.

106. SOUTHWORTH, B.A., VOELKER, B.M. Hydroxyl Radical Production via the Photo-Fenton Reaction in the Presence of Fulvic Acid. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2003, 37(6), pp. 1130–1136. Disponibil: doi:10.1021/es020757l.

107. VAUGHAN, P.P., BLOUGH, N.V. Photochemical Formation of Hydroxyl Radical by Constituents of Natural Waters. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 1998, 32(19), pp. 2947–2953. Disponibil: doi:10.1021/es9710417.

108. WHITE, E.M., VAUGHAN, P.P., ZEPP, R.G. Role of the photo-Fenton reaction in the production of hydroxyl radicals and photobleaching of colored dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States. In: *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* [online]. 2003, 65(4), pp. 402–414. Disponibil: doi:10.1007/s00027-003-0675-4.

109. BRINKMANN, T., SARTORIUS, D., FRIMMEL, F. H. Photobleaching of humic rich dissolved organic matter. In: *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* [online]. 2003, 65(4), pp. 415–424. Disponibil: doi:10.1007/s00027-003-0670-9.

110. LUO, Y., ZHANG, Y., LANG, M., GUO, X., XIA, T., WANG, T., ZHU, L. Identification of sources, characteristics and photochemical transformations of dissolved organic matter with EEM-PARAFAC in the Wei River of China. In: *Frontiers of Environmental Science & Engineering* [online]. 2021, 15(5). Disponibil: doi:10.1007/s11783-020-1340-z.

111. BONDAREVA, L., KUDRYASHEVA, N. Direct and Indirect Detoxification Effects of Humic Substances. In: *Agronomy* [online]. 2021, 11(2), 198. Disponibil: doi:10.3390/agronomy11020198.

112. БОРОДАЕВ, Р., ДУКА, Г. Формы миграции железа и меди в водохранилище Валя Морилор и их роль в процессах радикального самоочищения. In: *Abstract book*

of The Third International Conference Ecological Chemistry, May 20-21, 2005, Chisinau. Chisinau, 2005. pp. 61-62. ISBN 9975-62-133-3.

113. 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.

114. GLADCHI, V., GOREACEVA, N., DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., ŞURÎGHINA, O., **LIS, A.** Chemical compozition of right bank tributaries of Nistru river and their general impact. In*: Management of Water Quality in Moldova*. *SPRINGER*. Part IV, 2014, Chapter 6, pp. 81-96. ISSN 0921-092x, ISBN 978-3-319-02707-4.

115. 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.

116. 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.

117. HAQUE, R. Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals. Michigan: *CRC Press*, 1980. ISBN 978-0250-4030-11.

118. BUNDUCHI, E., GLADCHI, V. Evaluarea, în baza produselor de activare ale oxigenului, a poluării şi a autopurificării prin procese redox a unor ape naturale. In: *Studia universitatis moldaviae*. 2020, 1(131), pp. 48-52. ISSN 1814-3237.

119. BUNDUCHI, E., GLADCHI, V. Evoluția capacității de autopurificare radicalică a unor ape naturale (aa. 2015-2018). În: *Integrare prin cercetare și inovare, 7-8 noiembrie 2019, Chișinău*. Chișinău: CEP USM, 2019, pp. 191-193. ISBN 978-9975-149-46-4.

120. BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., DUCA, Gh. Natural water auto purification capacity through the redox process. In: *Achievements and perspectives of modern chemistry, 9-11 octombrie 2019, Chisinau*. Chisinau: Tipografia Academiei de Ştiinţe a Moldovei, 2019, p. 161. ISBN 978-9975-62-428-2.

121. BUNDUCHI, E., GLADCHI, V., GOREACEVA, N. Monitorizarea proceselor redox de autopurificare a unor ape naturale. În: *Integrare prin cercetare și inovare, 9-10 noiembrie 2018, Chișinău*. Chișinău: CEP USM, 2018, pp. 187-190. ISBN 978-9975-142-49-6.

122. ISSAKHOV, A., ALIMBEK, A., ZHANDAULET, Y. The assessment of water pollution by chemical reaction products from the activities of industrial facilities: Numerical study. In: *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, 282, 125239. Disponibil: doi:10.1016/j.jclepro.2020.125239.

123. CHENG, D., NGO, H. H., GUO, W., CHANG, S. W., NGUYEN, D. D., LIU, Y., WEI, D. A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches. In: *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2019, 387, 121682. Disponibil: doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121682.

124. HE, X., LI, P. Surface Water Pollution in the Middle Chinese Loess Plateau with Special Focus on Hexavalent Chromium (Cr^{6+}): Occurrence, Sources and Health Risks. In: *Exposure and Health* [online]. 2020, 12, pp. 385–401. Disponibil: doi:10.1007/s12403-020-00344-x.

125. KUMAR, V., SHARMA, A., KUMAR, R., BHARDWAJ, R., KUMAR THUKRAL, A., RODRIGO-COMINO, J. Assessment of heavy-metal pollution in three different Indian water bodies by combination of multivariate analysis and water pollution indices. In: *Human and Ecological Risk Assessment*: *An International Journal* [online]. 2018, pp. 1–16. Disponibil: doi:10.1080/10807039.2018.1497946.

126. DUCA, Gh., SCURLATOV, Y., SYCHEV, A. Redox catalysis and ecological chemistry. Chisinau: *Publishing Centre M.S.U*., 2002. 316 p. ISBN 9975-70-170-1.

127. GOREACEVA N., ROMANCIUC L., DUCA GH. Problemele apelor de suprafață ale RM. În: *Analele Științifice ale USM*. Chișinău, 2000, pp. 367-373. ISSN 1857-3665.

128. 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.

129. OSTROUMOV, S. A. Biocontrol of water quality: Multifunctional role of biota in water self-purification. In: *Russian Journal of General Chemistry* [online]. 2010, 80(13), pp. 2754–2761. doi:10.1134/s1070363210130086.

130. WU, G., FANG, Y.Z., YANG, S., LUPTON, J.R., TURNER, N.D. Glutathione Metabolism and Its Implications for Health. In: *The Journal of Nutrition* [online]. 2004, 134(3), pp. 489–492. Disponibil: doi:10.1093/jn/134.3.489.

131. TOWNSEND, D.M., TEW, K.D., TAPIERO, H. The importance of glutathione in human disease. In: *Biomedicine & Pharmacotherapy* [online]. 2003, 57(3-4), pp. 145–155. Disponibil: doi:10.1016/s0753-3322(03)00043-x.

132. KENNEDY, L., SANDHU, J.K., HARPER, M.E., CUPERLOVIC-CULF, M. Role of Glutathione in Cancer: From Mechanisms to Therapies. In: *Biomolecules* [online]. 2020, 10(10), 1429. Disponibil: doi:10.3390/biom10101429.

133. ZALACHORAS, I., HOLLIS, F., RAMOS-FERNÁNDEZ, E., TROVO, L., SONNAY, S., GEISER, E. MORATÓ, L. Therapeutic potential of glutathione-enhancers in stress-related psychopathologies. In: *Neuroscience & Biobehavioral Reviews* [online]. 2020, 114, pp. 134–155. Disponibil: doi: 10.1016/j.neubiorev.2020.03.015.

134. ZINATULLINA, K.M., KASAIKINA, O.T., KUZMIN, V.A., KHRAMEEVA, N.P. Interaction of Glutathione with Hydrogen Peroxide: A Kinetic Model. In: *Kinetics and Catalysis* [online]. 2019, 60(3), pp. 266–272. Disponibil: doi:10.1134/s0023158419030169.

135. 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.

136. ZINATULLINA, K.M., KHRAMEEVA, N.P., KASAIKINA, O.T. SHAPIRO, B.I., KUZMIN, V.A. Kinetic characteristics of the reaction of resveratrol with peroxyl radicals and natural thiols in aqueous medium. In: *Russ Chem Bull* [online]. 2017, 66, pp. 2145–2151. Disponibil: doi.org/10.1007/s11172-017-1995-1.

137. ROSTKOWSKA, H., LAPINSKI, L., KHVOROSTOV, A., NOWAK, M.J. Proton-Transfer Processes in Thiourea: UV Induced Thione → Thiol Reaction and Ground State Thiol → Thione Tunneling. In: *The Journal of Physical Chemistry A* [online]. 2003, 107(33), pp. 6373–6380. Disponibil: doi:10.1021/jp034684j.

138. SMIRNOVA, O.V., GREBENYUK, A.G., ZUB, Yu.L. Influence of nanosilicasurface on thione-thiol tautomerism of grafted thiourea groups. In: *Surface* [online]. 2015, 7(22), pp. 62-69. ISSN 2617-5983. Disponibil: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/148458.

139. SMIRNOVA, O.V., GREBENYUK, A.G., NAZARCHUK, G.I., ZUB, Yu.L. Thione-thiol tautomerism of thiourea ligands on silica surface. In: *Chemistry, Physics and Technology of Surface* [online]. 2015, 6(2), pp. 224-233. Disponibil: https://www.researchgate.net/publication/282571134_THIONE-THIOL_TAUTOMERISM_OF_THIOUREA_LIGANDS_ON_SILICA_SURFACE.

140. ROSTKOWSKA, H., LAPINSKI, L., NOWAK, M.J. Hydrogen-atom tunneling through a very high barrier; spontaneous thiol → thione conversion in thiourea isolated in

low-temperature Ar, Ne, H2 and D2 matrices. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2018, 20(20), pp. 13994–14002. Disponibil: doi:10.1039/c8cp01703d.

141. THIOUREA. Concise International Chemical Assessment Document. OMS, Geneva, 2003. ISBN 92-4-153049-9; ISSN 1020-6167.

142. SHUBHA, J.P., PUTTASWAMY. Oxidative conversion of thiourea and N-substituted thioureas into formamidine disulfides with acidified chloramine-T: a kinetic and mechanistic approach. In: *Journal of Sulfur Chemistry* [online]. 2009, 30(5), pp. 490–499. Disponibil: doi:10.1080/17415990902725725.

143. 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.

144. VIONE, D. Photochemical reactions in sunlit surface waters. In: *Applied Photochemistry*. 2016, 92, pp. 343-376. Disponibil: doi:10.1007/978-3-319-31671-0_7.

145. GRABNER, G., RICHARD, C. Mechanisms of Direct Photolysis of Biocides Based on Halogenated Phenols and Anilines. In: *Environmental Photochemistry Part II* [online]. 2005, pp. 161–192. Disponibil: doi:10.1007/b138183.

146. CANO, P.A., JARAMILLO-BAQUERO, M., ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H., LONDOÑO, Y.A., PEÑUELA, G.A. Use of simulated sunlight radiation and hydrogen peroxide in azithromycin removal from aqueous solutions: Optimization & mineralization analysis. In: *Emerging Contaminants* [online]. 2020, 6, pp. 53–61. Disponibil: doi:10.1016/j.emcon.2019.12.004.

147. BAENA-NOGUERAS, R.M., GONZÁLEZ-MAZO, E., LARA-MARTÍN, P.A. Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation. In: *Science of The Total Environment* [online]. 2017, 590-591, pp. 643–654. Disponibil: doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.015.

148. PAGNI, R. M., DABESTANI, R. Recent Developments in the Environmental Photochemistry of PAHs and PCBs in Water and on Solids. In: *Environmental Photochemistry Part II* [online]. 2005, pp. 193–219. Disponibil: doi:10.1007/b138184.

149. OLIVEIRA, J.L., BOROSKI, M., AZEVEDO, J.C.R., NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. In: *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* [online]. 2006, 34(6), pp. 608–617. Disponibil: doi:10.1002/aheh.200400659.

150. CARENA, L., FABBRI, D., PASSANANTI, M., MINELLA, M., PAZZI, M., VIONE, D. The role of direct photolysis in the photodegradation of the herbicide

bentazone in natural surface waters. In: *Chemosphere* [online]. 2019, 125705. Disponibil: doi: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125705.

151. TRAWIŃSKI, J., SKIBIŃSKI, R. Rapid degradation of clozapine by heterogeneous photocatalysis. Comparison with direct photolysis, kinetics, identification of transformation products and scavenger study. In: *Science of The Total Environment* [online]. 2019, 665, pp. 557–567. Disponibil: doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.124.

152. МЕЛЬНИКОВ, М.Я., ИВАНОВ, В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Москва: Изд-во Московского Университета [online], 1985. 325 с. Disponibil: http://chemnet.ru/rus/teaching/kinetics-exp/

153. 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/.

154. BRIGANTE, M., DELLAGRECA, M., PREVITERA, L., RUBINO, M., TEMUSSI, F. Degradation of hydrochlorothiazide in water. In: *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2005, 2(4), pp. 195–198. Disponibil: doi:10.1007/s10311-004-0096-1.

155. OSSOLA, R., JÖNSSON, O.M., MOOR, K., MCNEILL, K. Singlet Oxygen Quantum Yields in Environmental Waters. In: *Chemical Reviews* [online]. 2021, 121(7), pp. 4100–4146. Disponibil: doi:10.1021/acs.chemrev.0c00781.

156. LI, Y., QIN, H., LI, Y., LU, J., ZHOU, L., CHOVELON, J.M., JI, Y. Trace level nitrite sensitized photolysis of the antimicrobial agents parachlormetaxylenol and chlorophene in water. In: *Water Research* [online]. 2021, 200, 117275. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2021.117275.

157. CALVERT, J.G., PITTS, J.N. Photochemistry (1st ed.). New York: John Wiley & Sons, 1966. 730 p. ISBN 978-0471130901.

158. GERECKE, A.C., CANONICA, S., MÜLLER, S.R., SCHÄRER, M., SCHWARZENBACH, R.P. Quantification of Dissolved Natural Organic Matter (DOM) Mediated Phototransformation of Phenylurea Herbicides in Lakes. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2001, 35(19), pp. 3915–3923. Disponibil: doi:10.1021/es010103x.

159. STEFAN, MI. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications. London: IWA Publishing Aliance House. 2018. 710 p. ISBN 9781780407197.

160. **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.

161. **LIS, A**. Transformări fotochimice ale tioureei și cisteinei în apele naturale. În: *Rezumatele comunicărilor la Conferința Tehnico-Ştiinţifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților, 26-28 noiembrie, 2015, Chișinău*. Chișinău: UTM, 2016, pp. 84-87. ISBN 978-9975-45-442-1.

162. XU, H., LI, Y., LIU, J., DU, H., DU, Y., SU, Y., JIANG, H. Photogeneration and steady-state concentration of hydroxyl radical in river and lake waters along middle-lower Yangtze region, China. In: *Water Research* [online]. 2020, 176, 115774. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2020.115774.

163. WU, Y., BU, L., DUAN, X., ZHU, S., KONG, M., ZHU, N., ZHOU, S. Mini review on the roles of nitrate/nitrite in advanced oxidation processes: Radicals transformation and products formation. In: *Journal of Cleaner Production* [online]. 2020, 273, 123065. Disponibil: doi:10.1016/j.jclepro.2020.123065.

164. GAO, X., LU, J., JI, Y., CHEN, J., YIN, X., ZHOU, Q. Nitrite-mediated photodegradation of sulfonamides and formation of nitrated products. In: *Chemosphere* [online]. 2021, 282, 130968. Disponibil: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130968.

165. СЕКИ, Х. Органические вещества в водных экосистемах. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1986. 198 с.

166. LADÁNYI, V., DVOŘÁK, P., AL ANSHORI, J., VETRÁKOVÁ, Ľ., WIRZ, J., HEGER, D. Azobenzene photoisomerization quantum yields in methanol redetermined. In: *Photochemical & Photobiological Sciences* [online]. 2017, 16(12), pp. 1757–1761. Disponibil: doi:10.1039/c7pp00315c.

167. RADJAGOBALOU, R., BLANCO, J.F., DIAS DA SILVA FREITAS, V., SUPPLIS, C., GROS, F., DECHY-CABARET, O., LOUBIÈRE, K. A revised experimental protocol for implementing the actinometry method with the Reinecke's salt. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2019, 382, 111934. Disponibil: doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111934.

168. DA SILVA, J.P., MATEUS, M.C.D.A., DA SILVA, A.M., VIEIRA FERREIRA, L.F., BURROWS, H.D. Solution and surface photochemistry of fenarimol: A comparative study. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*

[online]. 2007, 186(2-3), pp. 278–282. Disponibil: doi:10.1016/j.jphotochem.2006.08.018.

169. REDMAN, Z.C., ANASTASIO, C., TJEERDEMA, R.S. Quantum Yield for the Aqueous Photochemical Degradation of Chlorantraniliprole and Simulation of its Environmental Fate in a Model California Rice Field. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. 2020, 39(10), pp. 1929-1935. Disponibil: doi:10.1002/etc.4827.

170. STUMM, W. Aquatic chemical kinetics: reaction rates of processes in natural waters. New York: Wiley, 1990. 545 p. ISBN 9780471510291.

171. SHARPLESS, C.M., SEIBOLD, D.A., LINDEN, K.G. Nitrate photosensitized degradation of atrazine during UV water treatment. In: *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* [online]. 2003, 65(4), pp. 359–366. Disponibil: doi:10.1007/s00027-003-0674-5.

172. DA SILVA, J. Aqueous photochemistry of pesticides triadimefon and triadimenol. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2003, 154(2-3), pp. 293–298. Disponibil: doi:10.1016/s1010-6030(02)00328-3.

173. МЕДЯНИК, Н., ГУРЕЕВА, Н., СТОРОЖОК, Н., ПОЗДНЯКОВ, И. Кинетика и Механизм Фотохимических Реакций N-Замещенного Амида Салициловой Кислоты. В: *Журнал Известия Томского политехнического университета*. 2011, 318(3), сс. 116-120. ISSN 1684-8519.

174. YANG, W., BEN ABDELMELEK, S., ZHENG, Z., AN, T., ZHANG, D., SONG, W. Photochemical transformation of terbutaline (pharmaceutical) in simulated natural waters: Degradation kinetics and mechanisms. In: *Water Research* [online]. 2013, 47(17), pp. 6558–6565. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2013.08.029.

175. PACKER, J.L., WERNER, J.J., LATCH, D.E., MCNEILL, K., ARNOLD, W.A. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. In: *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* [online]. 2003, 65(4), pp. 342–351. Disponibil: doi:10.1007/s00027-003-0671-8.

176. BOUILLON, R.C., MILLER, W.L. Determination of apparent quantum yield spectra of DMS photo-degradation in an in situ iron-induced Northeast Pacific Ocean bloom. In: *Geophysical Research Letters* [online]. 2004, 31(6). Disponibil: doi:10.1029/2004gl019536.

177. KUHN, H.J., BRASLAVSKY, S.E., SCHMIDT, R. Chemical actinometry. In: *Pure and Applied Chemistry* [online]. 1989, 61(2), pp. 187–210. Disponibil: doi:10.1351/pac198961020187.

178. HATCHARD, C.G., PARKER, C.A. 1956. A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* [online]. 1956, 235(1203), pp. 518-536. Disponibil: http://www.jstor.org/stable/99919.

179. OMADOKO, O., SCOTT, D.W., HICKMAN, R., MYERS, D. Simple Photoreduction of Carbon Dioxide to Formic Acid and True Quantum Yield. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2020, 8(22), pp. 4632-4639 Disponibil: doi:10.1039/c9cp06707h.

180. KRAL, A.E., PFLUG, N.C., MCFADDEN, M.E., LEFEVRE, G.H., SIVEY, J.D., CWIERTNY, D.M. Photochemical Transformations of Dichloroacetamide Safeners. In: *Environmental Science & Technology* [online]. 2019, 53(12), pp. 6738-6746. Disponibil: doi:10.1021/acs.est.9b00861.

181. TOOLE, D.A., SLEZAK, D., KIENE, R.P., KIEBER, D.J., SIEGEL, D.A. Effects of solar radiation on dimethylsulfide cycling in the western Atlantic Ocean. In: *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* [online]. 2006, 53(1), pp. 136–153. Disponibil: doi:10.1016/j.dsr.2005.09.003.

182. BOLDESCU, V., GLADCHI, V. Pătrunderea şi transformările chimice ale substanţelor antibacteriene în mediul înconjurător. În: *Mediul Ambiant*. 2005, 1(18), pp. 10-14. ISSN 1810-9551.

183. ZEPP, R.G., WOLFE, N.L., BAUGHMAN, G.L., HOLLIS, R.C. Singlet oxygen in natural waters. In: *Nature* [online]. 1977, 267(5610), pp. 421–423. Disponibil: doi:10.1038/267421a0.

184. WANG, M., XIANG, X., ZUO, Y., PENG, J., LU, K., DEMPSEY, C., GAO, S. Singlet oxygen production abilities of oxidated aromatic compounds in natural water. In: *Chemosphere* [online]. 2020, 127308. Disponibil: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127308

185. POWELL, R. T., WILSON-FINELLI, A. Photochemical degradation of organic iron complexing ligands in seawater. In: *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* [online]. 2003, 65(4), pp. 367–374. Disponibil: doi:10.1007/s00027-003-0679-0.

186. SATO, M., OGATA, N., WONG, K.H., OBATA, H., TAKEDA, S. Photodecomposition of natural organic metal-binding ligands from deep seawater. In: *Marine Chemistry* [online]. 2021, 230, 103939. doi:10.1016/j.marchem.2021.103939.

187. LUEDER, U., JORGENSEN, B.B., KAPPLER, A., SCHMIDT, C. Photochemistry of iron in aquatic environments. In: *Environmental Science: Processes & Impacts* [online]. 2020, 22, pp. 12-24. Disponibil: doi:10.1039/c9em00415g.

188. ASENATH-SMITH, E., AMBROGI, E. K., MOORES, L. C., NEWMAN, S. D., BRAME, J. A. Leveraging chemical actinometry and optical radiometry to reduce uncertainty in photochemical research. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* [online]. 2019, 372, pp. 279–287. Disponibil: doi:10.1016/j.jphotochem.2018.12.024.

189. LI, WENTAO, LI, MENGKAI, QIANG, ZHIMIN. Principles and application of chemical actinometry in the research of UV technology for water treatment. In: *Environmental Chemistry* [online]. 2020, 2 pp. 326-333. Disponibil: doi: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019031502.

190. ELLMAN, G.L. Tissue sulfhydryl groups. In: *Archives of Biochemistry and Biophysics* [online]. 1959, 82(1), pp. 70–77. Disponibil: doi:10.1016/0003-9861(59)90090-6.

191. ЛУРЬЕ, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1989. 448 с. ISBN 5-7245-0000-0.

192. REGISTER, U.D., BARTLETT, R.G. Relationship of Adrenalin to Tissue Sulfhydryl Compounds. In: *Science* [online]. 1954, 120(3107), pp. 109–110. Disponibil: doi:10.1126/science.120.3107.109.

193. POHLOUDEK-FABINI, R., PAPKE, K. Uber einen Nachweis von Mercaptoverbindungen. In: *Mikrochimica Acta* [online]. 1964, 52(5), pp. 876–881. Disponibil: doi:10.1007/bf01215735.

194. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA N. Lucrări practice la Chimia apelor naturale. Chișinău: *CEP USM*, 2007, 108 p. ISBN 978-9975-70-140-2.

195. CERULLO, G., OGILVIE, J., KÄRTNER, F., KHALIL, M., LI, R. The femtochemistry of the ferrioxalate actinometer. In: *XXI International Conference on Ultrafast Phenomena 2018*. Hamburg, Germany, EPJ Web of Conferences, 2018, 205, ID.05016 [online]. Disponibil: doi: 10.1051/epjconf/201920505016.

196. WRIEDT, B., ZIEGENBALG, D. Application Limits of the Ferrioxalate Actinometer. In: *ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage* [online]. 2021. Disponibil: https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/cptc.202100122.

197. JI, Y., DIROCCO, D.A., HONG, C.M., WISMER, M.K., REIBARKH, M. Facile Quantum Yield Determination via NMR Actinometry. In: *Organic Letters* [online]. 2018, 20(8), pp. 2156–2159. Disponibil: doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00391.

198. LASZAKOVITS, J.R., BERG, S.M., ANDERSON, B.G., O'BRIEN, J.E., WAMMER, K.H., SHARPLESS, C.M. p-Nitroanisole/Pyridine and p-Nitroacetophenone/Pyridine Actinometers Revisited: Quantum Yield in Comparison to Ferrioxalate. In: *Environmental Science & Technology Letters* [online]. 2016, 4(1), pp. 11–14. Disponibil: doi:10.1021/acs.estlett.6b00422.

199. RABANI, J., MAMANE, H., POUSTY, D. BOLTON, J.R. Practical Chemical Actinometry – A Review. In: *Photochem Photobiol* [online]. 2021, 97(5), pp. 873-902. Disponibil: doi.org/10.1111/php.13429.

200. ROIBU, A., FRANSEN, S., LEBLEBICI, M.E., MEIR, G., VAN GERVEN, T., KUHN, S. An accessible visible-light actinometer for the determination of photon flux and optical pathlength in flow photo microreactors. In: *Scientific Reports* [online]. 2018, 8(1). Disponibil: doi:10.1038/s41598-018-23735-2.

201. STADLER, E., EIBEL, A., FAST, D., FREIßMUTH, H., HOLLY, C., WIECH, M., GESCHEIDT, G. A versatile method for the determination of photochemical quantum yields via online UV-Vis spectroscopy. In: *Photochemical & Photobiological Sciences* [online]. 2018, 17(5), pp. 660–669. Disponibil: doi:10.1039/c7pp00401j.

202. **LIS, A**. Aplicarea actinometrelor chimice în evaluarea proceselor fotochimice. În: *Integrare prin cercetare şi inovare, 26-28 septembrie 2013, Chișinău*. Chișinău: USM, 2013, pp. 77-79. ISBN 978-9975-71-417-4.

203. GONTA, M., **LIS, A.,** MOCANU, L. Apeducte, sisteme de canalizare şi staţii de epurare în Republica Moldova. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale şi ale naturii".* 2014, 6 (76), pp. 137-144. ISSN 1814-3237.

204. **LIS, A.,** BUNDUCHI, E. Evaluarea stabilității la acidulare a apelor Nistrului. În: *Materialele Conferinței ştiințifice a masteranzilor şi doctoranzilor "Cercetare şi inovare – perspective de evoluție și integrare europeană"*, USM, Chișinău, 2009, pp. 77-78. ISBN 978-9975-70-863-0.

205. 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.

206. BOSHAALA, A., SAID, M.A., ASSIREY, E.A., ALBORKI, Z.S., ALOBAID, A.A., ZARROUK, A., WARAD, I. Crystal structure, MEP/DFT/XRD, thione ⇔ thiol tautomerization, thermal, docking, and optical/TD-DFT studies of (E)-methyl 2-(1-phenylethylidene)-hydrazinecarbodithioate ligand. In: *Journal of Molecular Structure* [online]. 2021, 1238, 130461. ISSN 0022-2860. Disponibil: doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130461.

207. **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.

208. SCHMID, F.X. Biological Macromolecules: UV-visible Spectrophotometry. In: *Encyclopedia of Life Sciences* [online]. 2001. Disponibil: doi:10.1038/npg.els.0003142.

209. URSINI, F., MAIORINO, M. Lipid peroxidation and ferroptosis: The role of GSH and GPx4. In: Free Radical Biology and Medicine. 2020, 152, pp. 175-185. Disponibil: doi:10.1016/j.freeradbiomed.2020.02.027.

210. YIN, C.X., XIONG, K.M., HUO, F.J., SALAMANCA, J.C., STRONGIN, R.M. Fluorescent Probes with Multiple Binding Sites for the Discrimination of Cys, Hcy, and GSH. In: *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2017, 56(43), pp. 13188–13198. Disponibil: doi:10.1002/anie.201704084.

211. XIONG, K., HUO, F., CHAO, J.B., ZHANG, Y., YIN, C. Colorimetric and NIR fluorescence probe with multiple binding sites for distinguishing detection of Cys/Hcy and GSH in vivo. In: *Analytical Chemistry* [online]. 2019, 91(2), pp. 1472–1478. Disponibil: doi:10.1021/acs.analchem.8b04485.

212. **LIS, A**. Transformări fotochimice ale glutationului în ape. În*: Integrare prin cercetare și inovare, 28-29 septembrie, 2016, Chișinău*. Chișinău, Republica Moldova: CEP USM, 2016, pp. 218-221. ISBN 978-9975-71-814-1.

213. ATTAR, A.R., BLUMLING, D.E., KNAPPENBERGER, K.L. Photodissociation of thioglycolic acid studied by femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy. In: *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2011, 134(2), 024514. Disponibil: doi:10.1063/1.3526746.

214. 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 ˙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.

215. MOSTOFA, K.M., LIU, C., SAKUGAWA, H., VIONE, D., MINAKATA, D., SAQUIB, M., MOTTALEB, M.A. Photoinduced Generation of Hydroxyl Radical in Natural Waters. In: *Environmental Science and Engineering* [online]. 2013, pp. 209–272. Disponibil: doi:10.1007/978-3-642-32223-5_3.

216. ARSLAN-ALATON, I., GURSES, F. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2004, 165(1-3), pp. 165–175. Disponibil: doi:10.1016/j.jphotochem.2004.03.016.

217. ZINATULLINA, K.M., KASAIKINA, O.T., KHRAMEEVA, N.P., INDEYKINA, M.I., KONONIKHIN, A.S. Interaction between Glutathione and Resveratrol in the Presence of Hydrogen Peroxide: A Kinetic Model. In: *Kinetics and Catalysis* [online]. 2021, 62, pp. 255–263. Disponibil: doi.org/10.1134/S0023158421020130.

218. KHEIRABADI, R., IZADYAR, M. Computational Modeling of the Catalytic Cycle of Glutathione Peroxidase Nanomimic. In: *The Journal of Physical Chemistry A* [online]. 2016, 120(51), pp. 10108–10115. Disponibil: doi:10.1021/acs.jpca.6b11437.

219. KRITZINGER, E.C., BAUER, F.F., du TOIT, W.J. Role of Glutathione in Winemaking: A Review. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2012, 61(2), pp. 269–277. Disponibil: doi:10.1021/jf303665z.

220. MIROŃCZUK-CHODAKOWSKA, I., WITKOWSKA, A.M., ZUJKO, M.E. Endogenous non-enzymatic antioxidants in the human body. In: *Advances in Medical Sciences* [online]. 2018, 63(1), pp. 68–78. Disponibil: doi:10.1016/j.advms.2017.05.005.

221. PIECHOWIAK, T. Effect of ozone treatment on glutathione (GSH) status in selected berry fruit. In: *Phytochemistry* [online]. 2021, 180. Disponibil: doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112767.

222. BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., **LIS, A**. Study on the impact of some local thiols on the water self-purification capacity of Danceni lake. In: *Ecological and environmental chemistry - 2022. Ediția 7(1), 3-4 martie 2022, Chisinau*. Chisinau: CEP USM, 2022, p. 79. ISBN 978-9975-159-06-7.

223. **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, Chisinau. Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova, 2017, p. 53. ISBN 978-5-00189-092-8.

224. ABEDINZADEH, Z., GARDÉS-ALBERT, M., FERRADINI, C. Reactions of $OH^{\cdot}$ and $Br_2^{\cdot}$ radicals with glutathione. A radiolysis study. In: *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 1992, 40(6), pp. 551–558. Disponibil: doi:10.1016/1359-0197(92)90223-3.

225. WANG, W., SCHUCHMANN, M.N., SCHUCHMANN, H.P., KNOLLE, W., von SONNTAG, J., von SONNTAG, C. Radical Cations in the OH-Radical-Induced Oxidation of Thiourea and Tetramethylthiourea in Aqueous Solution. In: Journal of the American Chemical Society [online]. 1999, 121(1), pp. 238–245. Disponibil: doi:10.1021/ja983275b.

226. HOFFMANN, M., EDWARDS, J.O. (1977). Kinetics and mechanism of the oxidation of thiourea and N,N'-dialkylthioureas by hydrogen peroxide. In: Inorganic Chemistry [online]. 1977, 16(12), 3333–3338. Disponibil: doi:10.1021/ic50178a069.

227. FÜLÖP, A., BAUSBACHER, T., RIZZO, S., ZHOU, Q., GILLANDT, H., HOPF, C., RITTNER, M. New Derivatization Reagent for Detection of free Thiol-groups in Metabolites and Proteins in Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry Imaging. In: Analytical Chemistry [online]. 2020, 92(9), pp. 6224–6228. Disponibil: doi:10.1021/acs.analchem.9b05630.

228. НАНОБАШВИЛИ, Е.М., ЧИРАКАДЗЕ, Г.Г., ПАНЧВИДЗЕ, М.В., ГВИЛАВА, С.Е., ХИДЕШЕЛИ, Г.И. Радиолиз сернистых соединений, часть вторая. Институт неорганической химии и электрохимии АН ГССР [online]. Тбилиси: Мецниереба, 1973. 181 с. УДК 546.22661.21. Disponibil: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/08/337/8337117.pdf.

229. UREY, H.C., DAWSEY, L.H., RICE, F.O. (1929). The absorption spectrum and decomposition of hydrogen peroxide by light. In: *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1929, 51(5), pp. 1371–1383. Disponibil: doi:10.1021/ja01380a011.

230. RUBIO-CLEMENTE, A., CARDONA, A., CHICA, E., PEÑUELA, G.A. Sensitive spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in aqueous samples from advanced oxidation processes: Evaluation of possible interferences. In: *Afinidad*, [online]. 2017, 74(579), pp. 161-168. Disponibil: https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/328470.

231. TAYLOR, R.C., CROSS, P.C. Light Absorption of Aqueous Hydrogen Peroxide Solutions in the Near Ultraviolet Region. In: *Journal Of The American Chemical Society* [online]. 1949, 71(6), pp. 2266–2268. Disponibil: doi:10.1021/ja01174a529.

232. **LIS, A**., Gladchi, V. Transformări fotochimice ale acidului tioglicolic în ape. În: *Integrare prin cercetare şi inovare, 9-10 noiembrie, 2017, Chişinău*. Chișinău, Republica Moldova: CEP USM, 2017, pp. 151-154. ISBN 978-9975-71-701-4.

233. GE, L., ZHANG, P., HALSALL, C., LI, Y., CHEN, C.E., LI, J., YAO, Z. The importance of reactive oxygen species on the aqueous phototransformation of sulfonamide antibiotics: Kinetics, pathways, and comparisons with direct photolysis. In: *Water Research* [online]. 2019, 149, pp. 243-250. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2018.11.009.

234. LOUREIRO dos LOUROS, V., SILVA, C. P., NADAIS, H., OTERO, M., ESTEVES, V.I., LIMA, D.L.D. Photodegradation of sulfadiazine in different aquatic environments – Evaluation of influencing factors. In: *Environmental Research* [online]. 2020, 188, 109730. Disponibil: doi:10.1016/j.envres.2020.109730.

235. TRUBETSKOI, O.A., PATSAEVA, S.V., TRUBETSKAYA, O.E. Photochemical Degradation of Organic Pollutants in Solutions of Soil Humic Acids. In: *Eurasian Soil Science* [online]. 2019, 52(9), pp. 1075–1080. Disponibil: doi:10.1134/s1064229319090102.

236. SON, M.H., GONG, J., SEO, S., YOON, H., CHANG, Y.S. Photosensitized diastereoisomer-specific degradation of hexabromocyclododecane (HBCD) in the presence of humic acid in aquatic systems. In: *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2019, 369, pp. 171–179. Disponibil: doi:10.1016/j.jhazmat.2019.02.035.

237. LI, Y., LIU, X., ZHANG, B., ZHAO, Q., NING, P., TIAN, S. Aquatic photochemistry of sulfamethazine: multivariate effects of main water constituents and mechanisms. In: *Environmental Science: Processes & Impacts* [online]. 2018, 20(3), pp. 513–522. Disponibil: doi:10.1039/c7em00548b.

238. ГЛАДКИЙ, В., ГОРЯЧЕВА, Н., БУНДУКИ, Е., **ЛИС, А**. Органические вещества в водах притоков Днестра. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale şi ale naturii”*. 2013, 1(61), pp. 131-135. ISSN 1814-3237.

239. DUCA, Gh., GLADCHI, V., GOREACEVA, N., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., **LIS, A**., ANGHEL, L., ŞURÎGHINA, O., ROMANCIUC, L. Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. În:

Studia Universitatis, seria „Ştiinţe reale şi ale naturii”. 2010, 1(31), pp. 146-153. ISSN 1814-3237.

240. **LIS, A.,** GLADCHI, V., DUCA, Gh. Influența substanțelor humice asupra fotolizei cisteinei și glutationului în sisteme acvatice. În: *Integrare prin cercetare și inovare, 10-11 noiembrie 2021, Chișinău*. Chișinău, Republica Moldova: CEP USM, 2021, pp. 143-145. ISBN 978-9975-152-48-8.

241. **LIS, A.,** Gladchi, V., Duca, Gh. Participarea substanțelor humice la fotoliza acidului tioglicolic în mediul acvatic. În: *Integrare prin cercetare și inovare, 10-11 noiembrie, 2020, Chişinău.* Chișinău, Republica Moldova: CEP USM, 2020, pp. 225-228. ISBN 978-9975-152-50-1.

242. COOPER, W. J., ZIKA, R. G., PETASNE, R. G., FISCHER, A. M. Sunlight-Induced Photochemistry of Humic Substances in Natural Waters: Major Reactive Species. In: *Advances in Chemistry* [online]. 1988, 22, pp. 333–362. Disponibil: doi:10.1021/ba-1988-0219.ch022.

243. MAHVI, A. H., MALEKI, A., REZAEE, R., SAFARI, M. Reduction of humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation. In: *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* [online]. 2009, 6(4), pp. 233-240. Disponibil: file:///C:/Users/User/Downloads/se09034.pdf.

244. WANG, G.S., LIAO, C.H., WU, F.J. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. In: *Chemosphere* [online]. 2009, 42(4), pp. 379–387. Disponibil: doi:10.1016/s0045-6535(00)00153-3.

245. YAN, S., LIU, Y., LIAN, L., LI, R., MA, J., ZHOU, H., SONG, W. Photochemical formation of carbonate radical and its reaction with dissolved organic matters. In: *Water Research* [online]. 2019, 161, pp. 288-296. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2019.06.002.

246. 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.

247. ШВЫДКИЙ, В., ТРАВИН, С., ШТАММ, Е., СЕМЕНЯК, Л., **ЛИС, А**. Экологические аспекты окислительно-восстановительных (редокс) состояния природных вод. В: *Экологическая химия: история и достижения: Академик Георгий Дука, 70 лет со дня рождения: Монография*. Кишинев: ПИЦ ГУМ, 2022, сс. 362-373. ISBN 978-9975-159-05-0.

248. JOO, M.S., TOURILLON, G., SAYERS, D. E., THEIL, E. C. Rapid reduction of iron in horse spleen ferritin by thioglycolic acid measured by dispersive X-ray absorption spectroscopy. In: *Biology of Metals* [online]. 1990, 3(3-4), pp. 171–175. Disponibil: doi:10.1007/bf01140575.

249. PROSDOCIMI, T., De GIOIA, L., ZAMPELLA, G., BERTINI, L. On the generation of OH· radical species from H_2O_2 by Cu(I) amyloid beta peptide model complexes: a DFT investigation. In: *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* [online]. 2015, 21(2), pp. 197–212. Disponibil: doi:10.1007/s00775-015-1322-y.

250. 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 International 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, p. 158. ISBN 978-9975-62-371-1.

251. 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 Chestry", March 2-3, 2012, Chisinau*. Chisinau, Republic of Moldova: Academy of Sciences of Moldova, 2012, pp. 41. ISBN 978-9975-51-810-9.

252. 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. ISBN 978-9975-62-258-5.

253. ГОРЯЧЕВА, Н., ГЛАДКИЙ, В., БУНДУКИ, Е., **ЛИС, А.** Оценка состояния водного стока трансграничного участка Днестра. În: *Integrare prin cercetare și inovare, 28-29 septembrie, 2016, Chișinău*. Chișinău, Republica Moldova: CEP USM, 2016, pp. 228-232. ISBN 978-9975-71-814-1.

254. ГОРЯЧЕВА, Н., ГЛАДКИЙ, В., БУНДУКИ, Е., **ЛИС, А.** Анализ буферных свойств и уязвимости к закислению вод Среднего Днестра. În: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale şi ale naturii*". 2015, 1(81), pp. 224-229. ISSN 1814-3237.

255. **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.

256. 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, p. 31. ISBN 978-9975-51-810-9.

257. MINELLA, M., MAURINO, V., MINERO, C., VIONE, D. Modelling photochemical transformation of emerging organic pollutants in surface waters: effect of water level fluctuations following outflow or evaporation, relevant to arid and semi-arid environments. In: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* [online]. 2013, 93(15), pp. 1698–1717. Disponibil: doi:10.1080/03067319.2013.803284.

258. **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.

259. BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., **LIS, A**. Dinamica capacității de autopurificare a apelor lacului Dănceni în prezenţa glutationului. În*: Integrare prin cercetare și inovare, 10-11 noiembrie 2021, Chișinău*. Chișinău, Republica Moldova: CEP USM, 2021, pp. 140-142. ISBN 978-9975-152-48-8.

260. SUN, J., DU, K., DIAO, J., CAI, X., FENG, F., WANG, S. GSH and H2O2 Co-Activatable Mitochondria-Targeted Photodynamic Therapy under Normoxia and Hypoxia. In: *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2020, 59(29), pp. 12122-12128. Disponibil: doi.org/10.1002/anie.202003895.

261. YUAN, C., CHIN, Y.P., WEAVERS, L.K. Photochemical acetochlor degradation induced by hydroxyl radical in Fe-amended wetland waters: Impact of pH and dissolved organic matter. In: *Water Research* [online]. 2018, 132, pp. 52–60. Disponibil: doi:10.1016/j.watres.2017.11.056

Anexa 1. Spectre de emisie ale unor surse de lumină artificiale

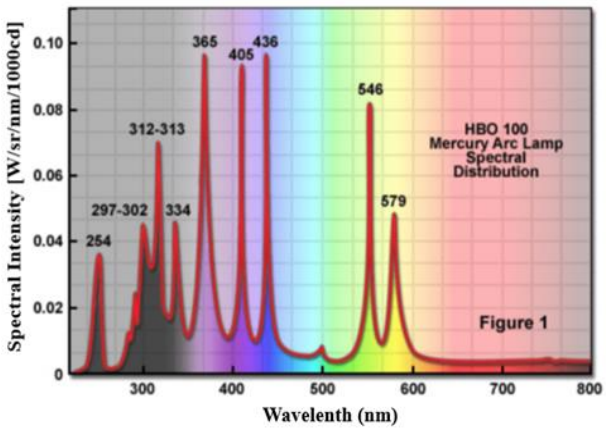


Fig. A1.1. Spectrul de emisie al lămpii DRT-400

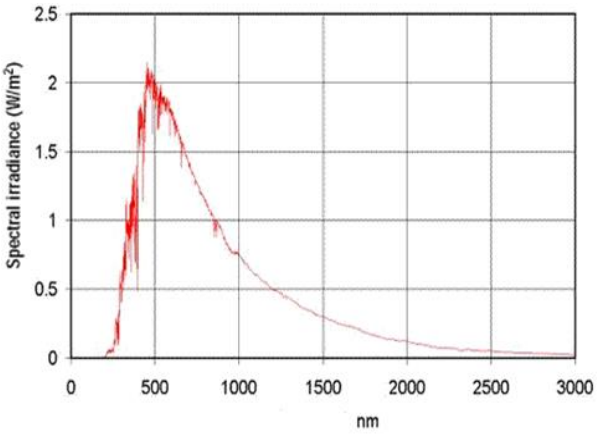


Fig. A1.2. Spectrul de emisie al lămpii Simulatorului Solar Oriel Model 9119X, în prezența filtrului Air Mass 0 (AM0)

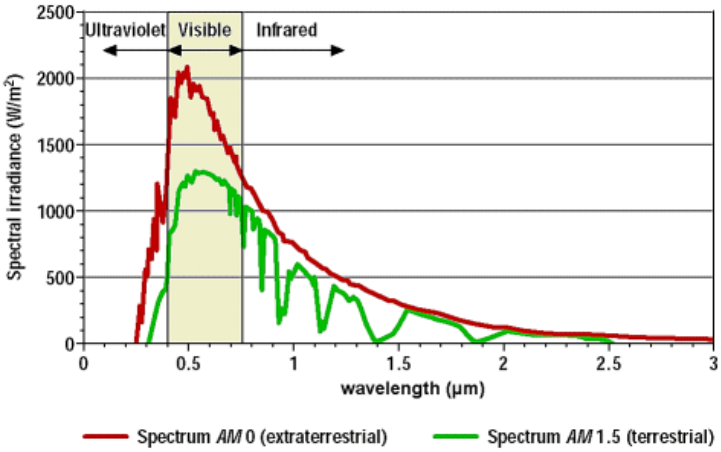


Fig. A1.3. Spectrele de emisie a Simulatorului Solar, Oriel Model 9119X, în prezența filtrelor AM0 şi AM1.5 D

Anexa 2. Randamentul cuantic



Fig. A2.1. Cristalohidratul ferioxalat de potasiu sintetizat ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$)

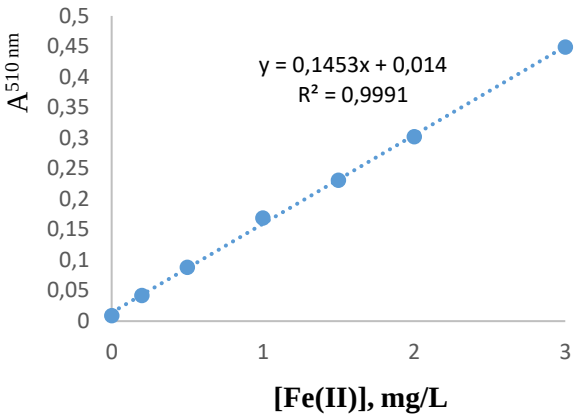
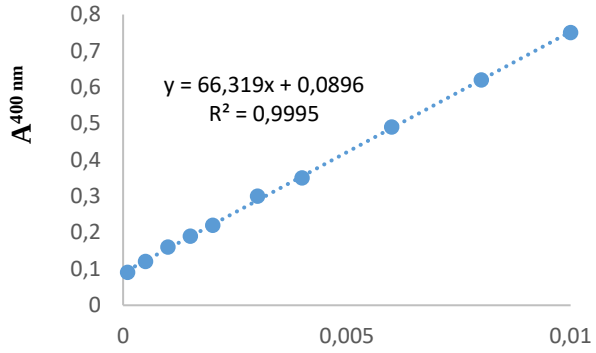


Fig. A2.2. Curba de etalonare pentru determinarea concentrației de Fe(II)

Tabelul A2.1. Partea de lumină absorbită şi randamentul cuantic al reacţiei de fotoliză a $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ la diferite lungimi de undă

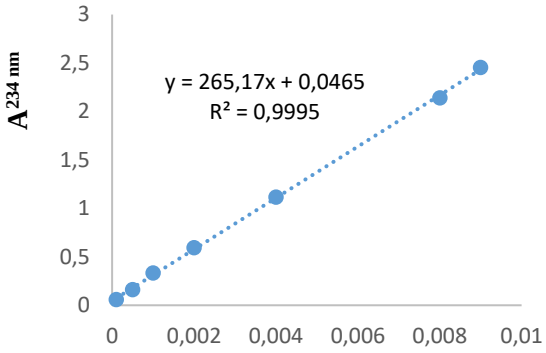
Concentraţia soluției $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$, M	Lungimea de undă, nm	Partea de lumină absorbită	Randamentul cuantic
0,006	254	1,0	1,25
0,006	302	1,0	1,24
0,006	313	1,0	1,24
0,006	334	1,0	1,23
0,006	366	1,0	1,21

Anexa 3. Curbe de etalonare pentru determinarea concentrațiilor TU și ATG



[TU], M

Fig. A3.1. Curba de etalonare pentru determinarea concentrației de TU cu ajutorul nitratului de bismut



[ATG], M

Fig. A3.2. Curba de etalonare pentru determinarea concentrației de ATG după absorbția proprie

Anexa 4. Prizele de captare ale probelor de apă

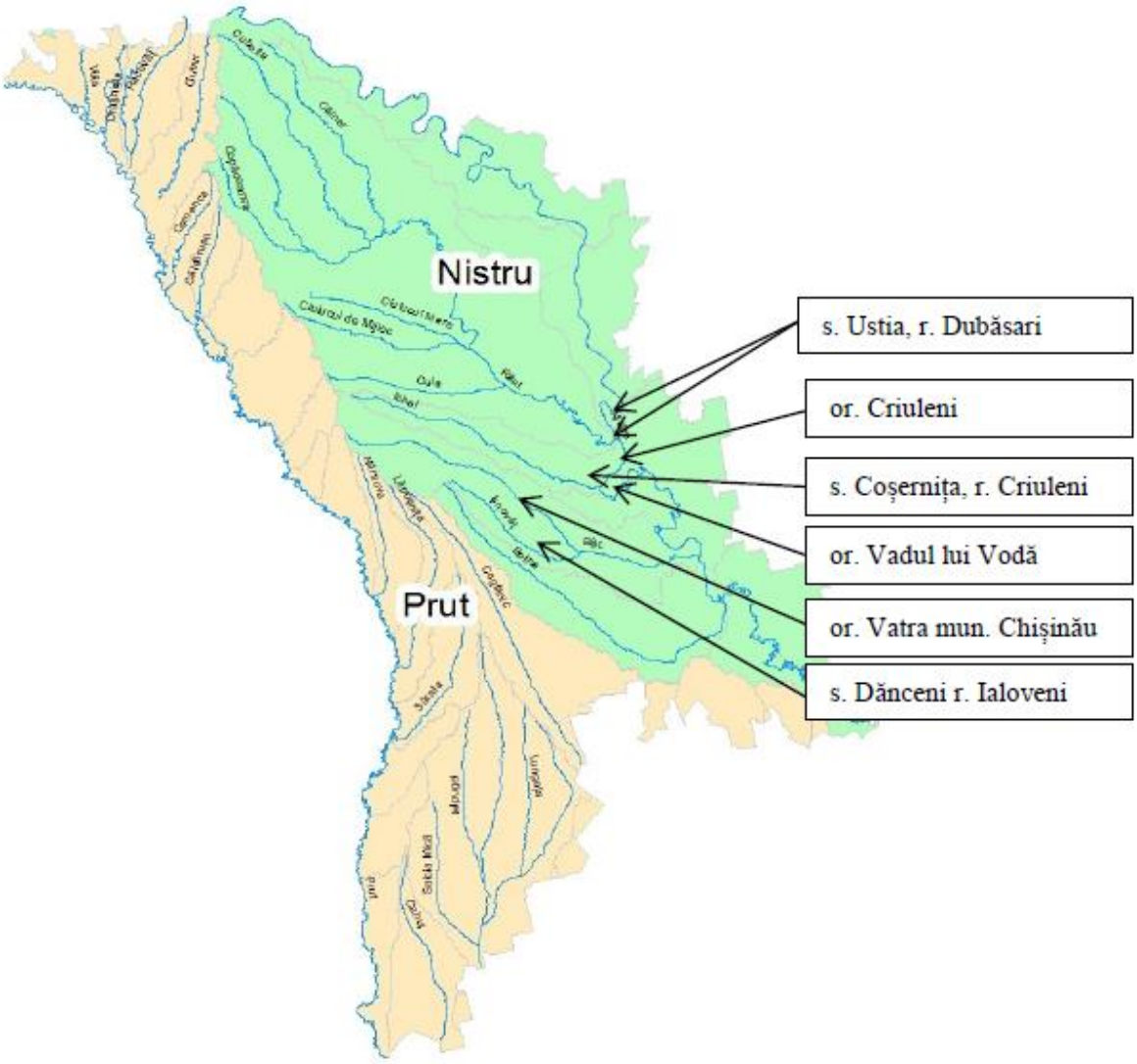


Fig. A4.1. Prizele de captare ale probelor de apă

Anexa 5. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică și parametrii cinetici ai TU în prezența H_2O_2

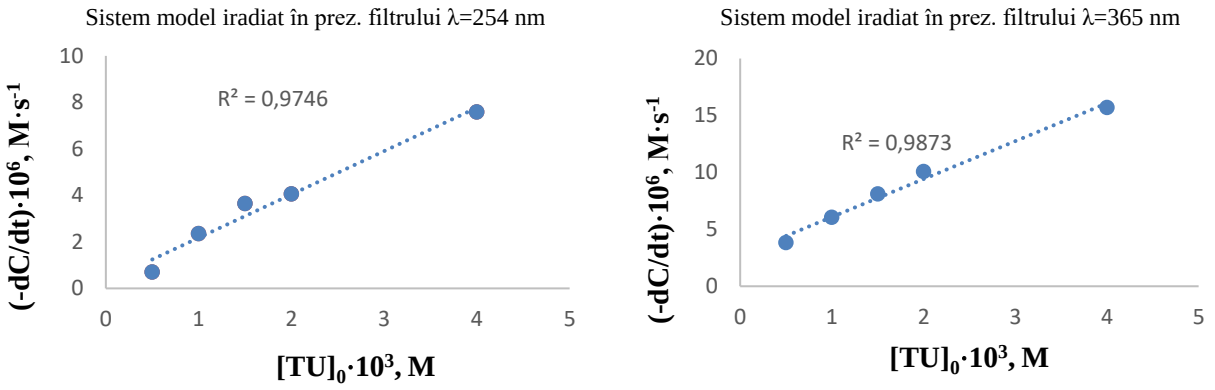


Fig. A5.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația acesteia, *$[H_2O_2]_0$= 1·10^{-2} M, pH = 6,8, t=25 ºC*

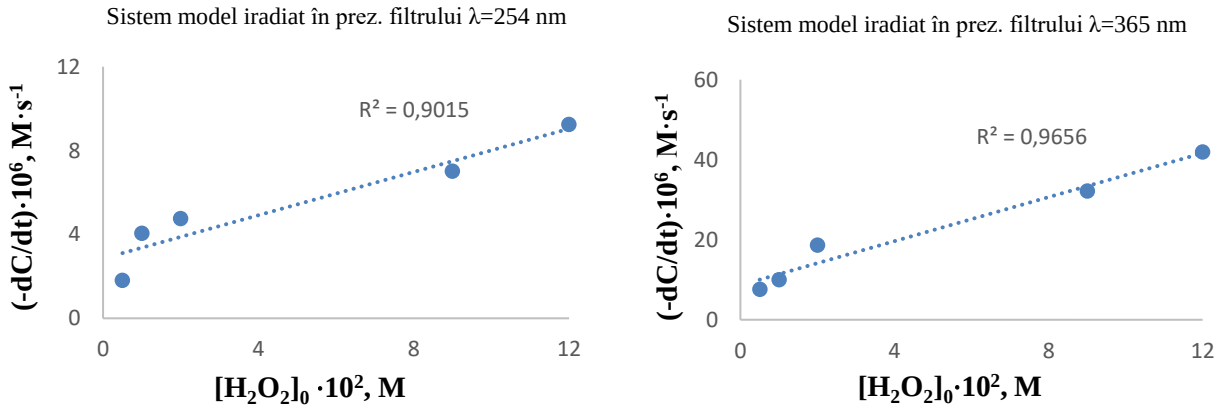


Fig. A5.2. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația H_2O_2, *$[TU]_0$ =2·10^{-3} M, pH = 6,8, t=25 ºC*

Tabelul A5.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al TU

Sursa de iradiere	$k_{med.}$ ·10^3, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm	0,20	57 min 45 s	$W= k_{med.}[TU]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.7}$
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=365 nm	0,86	13 min 25 s	$W=k_{med.}[TU]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.4}$

Anexa 6. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică și parametrii cinetici ai Cys în prezența H_2O_2

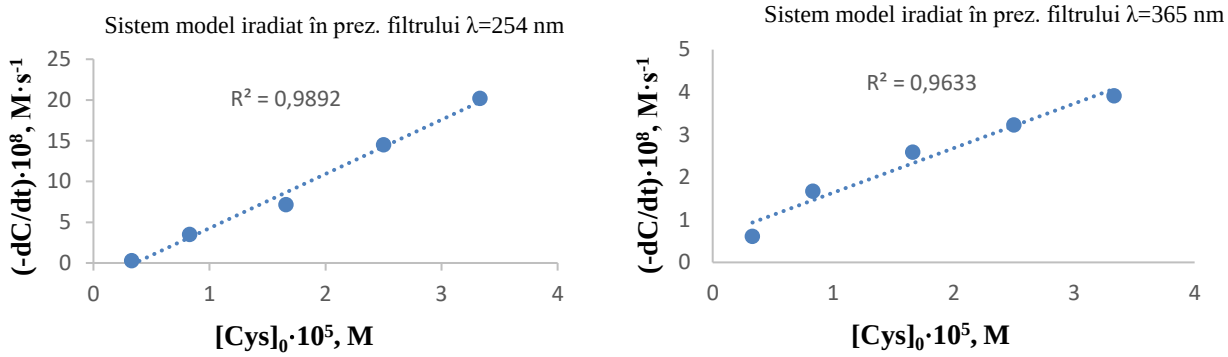


Fig. A6.1. Dependețele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația acesteia, la iradiere cu diferite surse, *$[H_2O_2]_0$ =1,66·10^{-4} M, pH = 6,8, t=25 ºC*

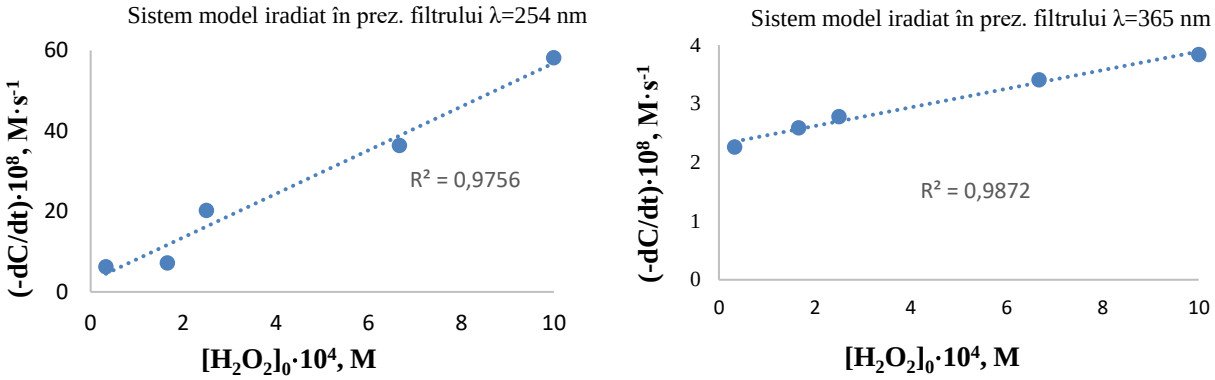


Fig. A6.2. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse, *$[Cys]_0$ =1,66·10^{-5} M, pH = 6,8, t=25 ºC*

Tabelul A6.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al Cys

Sursa de iradiere	$k_{med.}$·10^4, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm	352,00	19 s	W= $k_{med.}$[Cys]$^{1.8}$·[H_2O_2]$^{0.6}$
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=365 nm	1,37	1 h 24 min 18 s	W=$k_{med.}$ [Cys]$^{0.8}$·[H_2O_2]$^{0.2}$

Anexa 7. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică și parametrii cinetici ai GSH în prezența H_2O_2

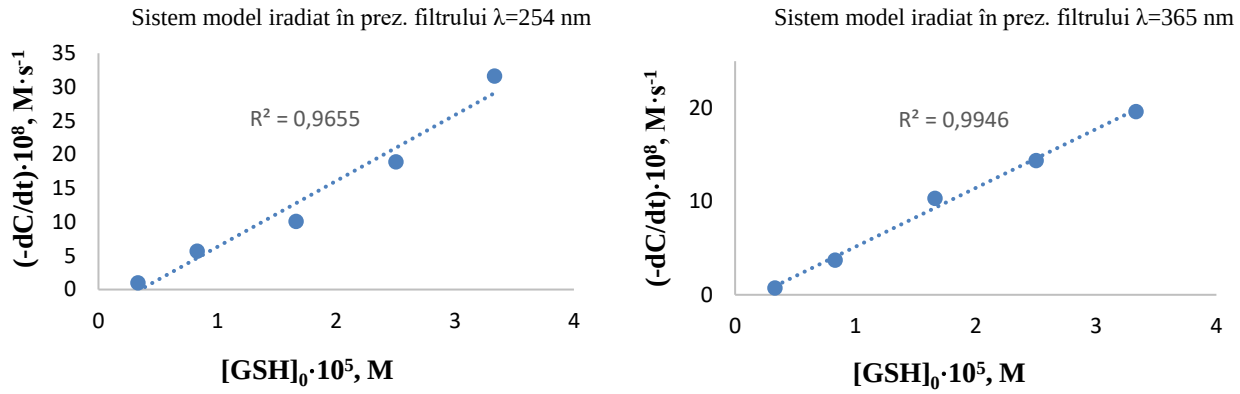


Fig. A7.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația acestuia, la iradiere cu diferite surse, *$[H_2O_2]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 6,8, t=25 ºC*

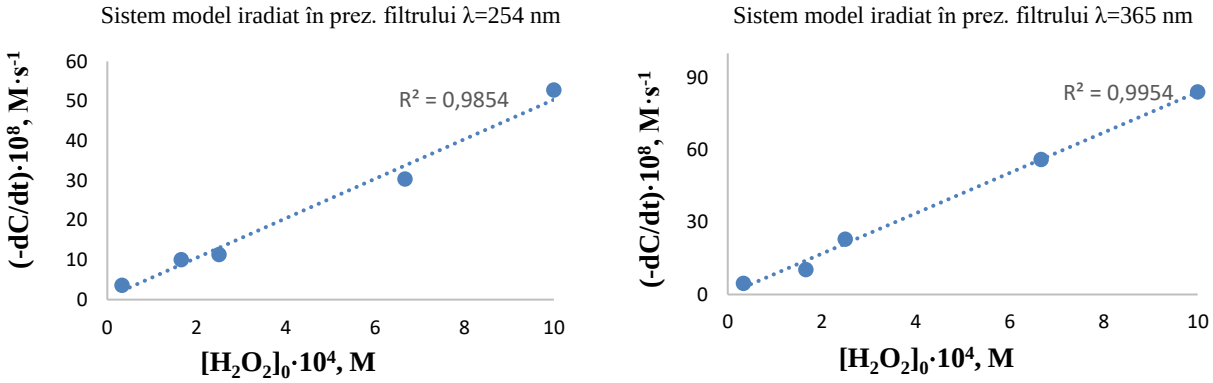


Fig. A7.2. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH, în funcție de concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse, *$[GSH]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-5}$ M, pH =6,8, t=25 ºC*

Tabelul A7.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al GSH

Sursa de iradiere	$k_{med.}\ 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm	10,50	11 min	$W = k_{med.}[GSH]^{1.4} \cdot [H_2O_2]^{0.7}$
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=365 nm	5,80	19 min 54 s	$W = k_{med.}\ [GSH]^{1.3} \cdot [H_2O_2]^{0.8}$

Anexa 8. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică și parametrii cinetici ai ATG în prezența H_2O_2

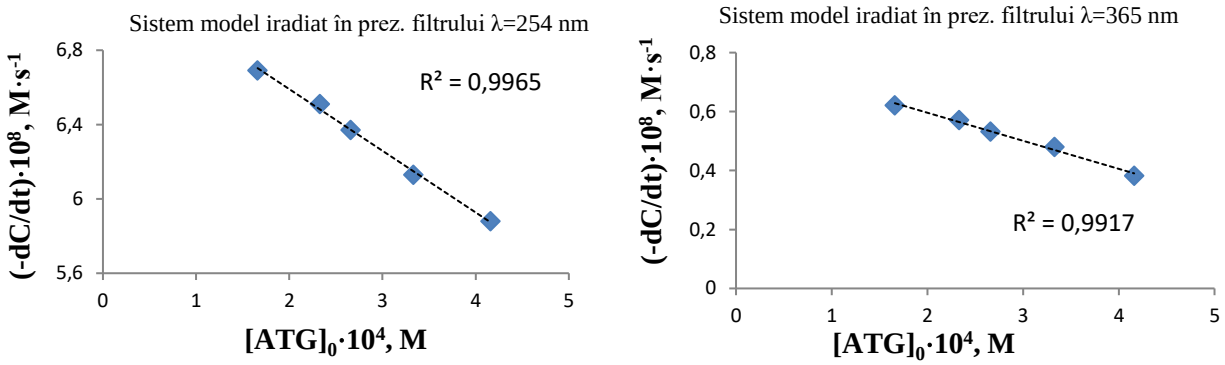


Fig. A8.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, la iradiere cu diferite surse, *$[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 6,8, t=25 ºC*

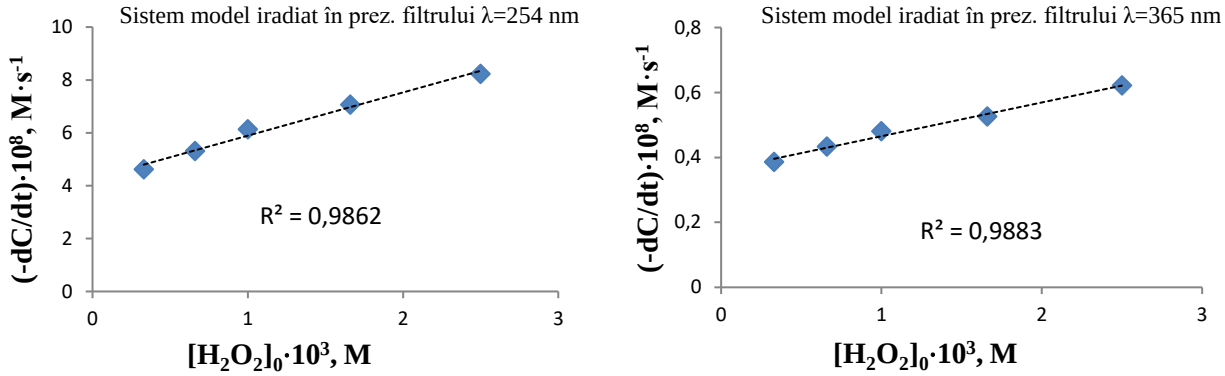


Fig. A8.2. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG, în funcție de concentrația H_2O_2, la iradiere cu diferite surse, *$[ATG]_0 = 3{,}33 \cdot 10^{-4}$ M, pH =6,8, t=25 ºC*

Tabelul A8.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al ATG

Sursa de iradiere	$k_{med.}$ 10^5, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm	10,30	1 h 52 min 8 s	$W = k_{med.} \cdot \frac{[H_2O_2]^{0.3}}{[ATG]^{0.2}}$
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=365 nm	1,79	10 h 45 min 15 s	$W = k_{med.} \cdot \frac{[H_2O_2]^{0.2}}{[ATG]^{0.5}}$

Anexa 9. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația acesteia

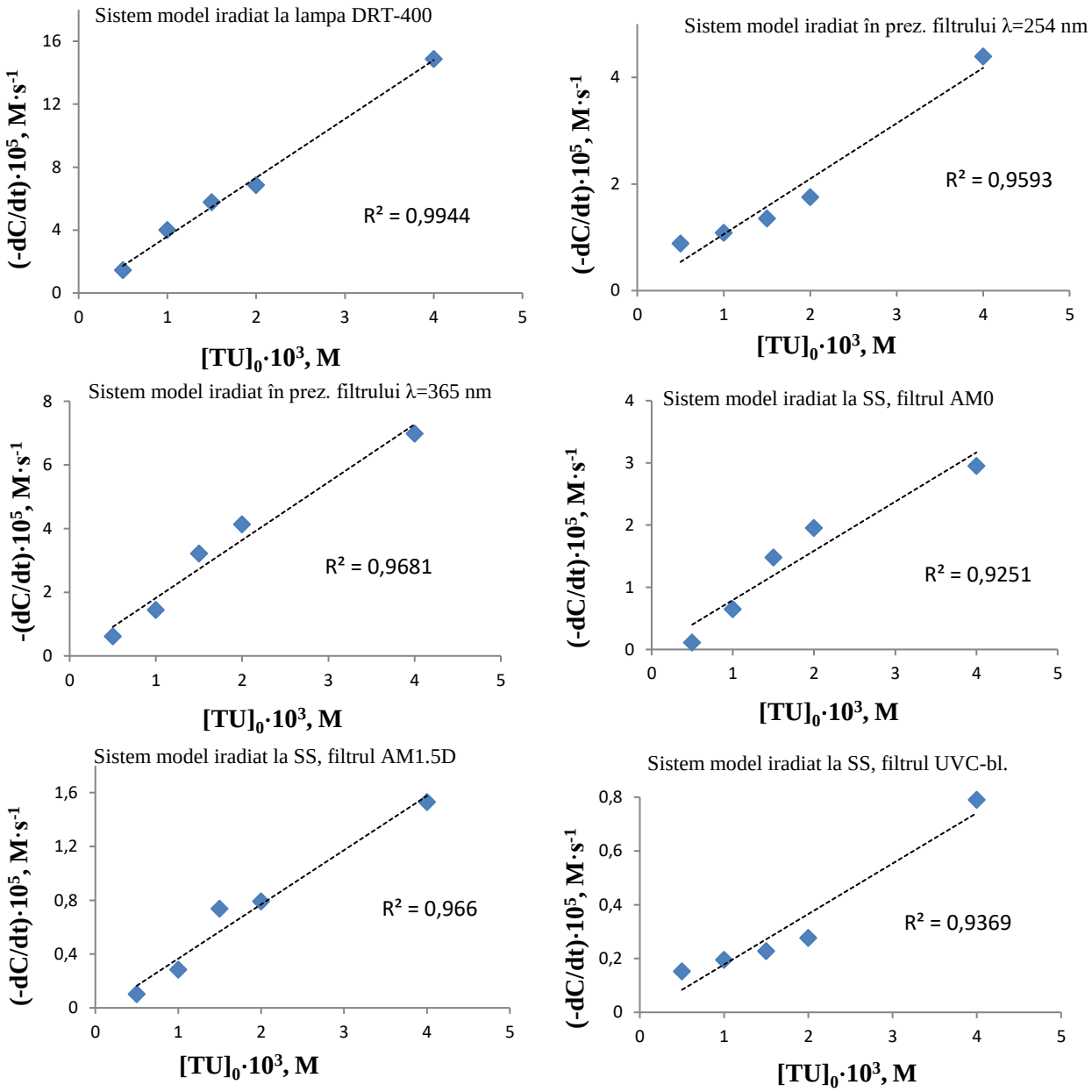


Fig. A9.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația acesteia, la diferite surse de iradiere, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M
$[Cu(II)]_0=1\cdot10^{-5}$ M, pH = 6,8, t=25 ºC

Anexa 10. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația H_2O_2

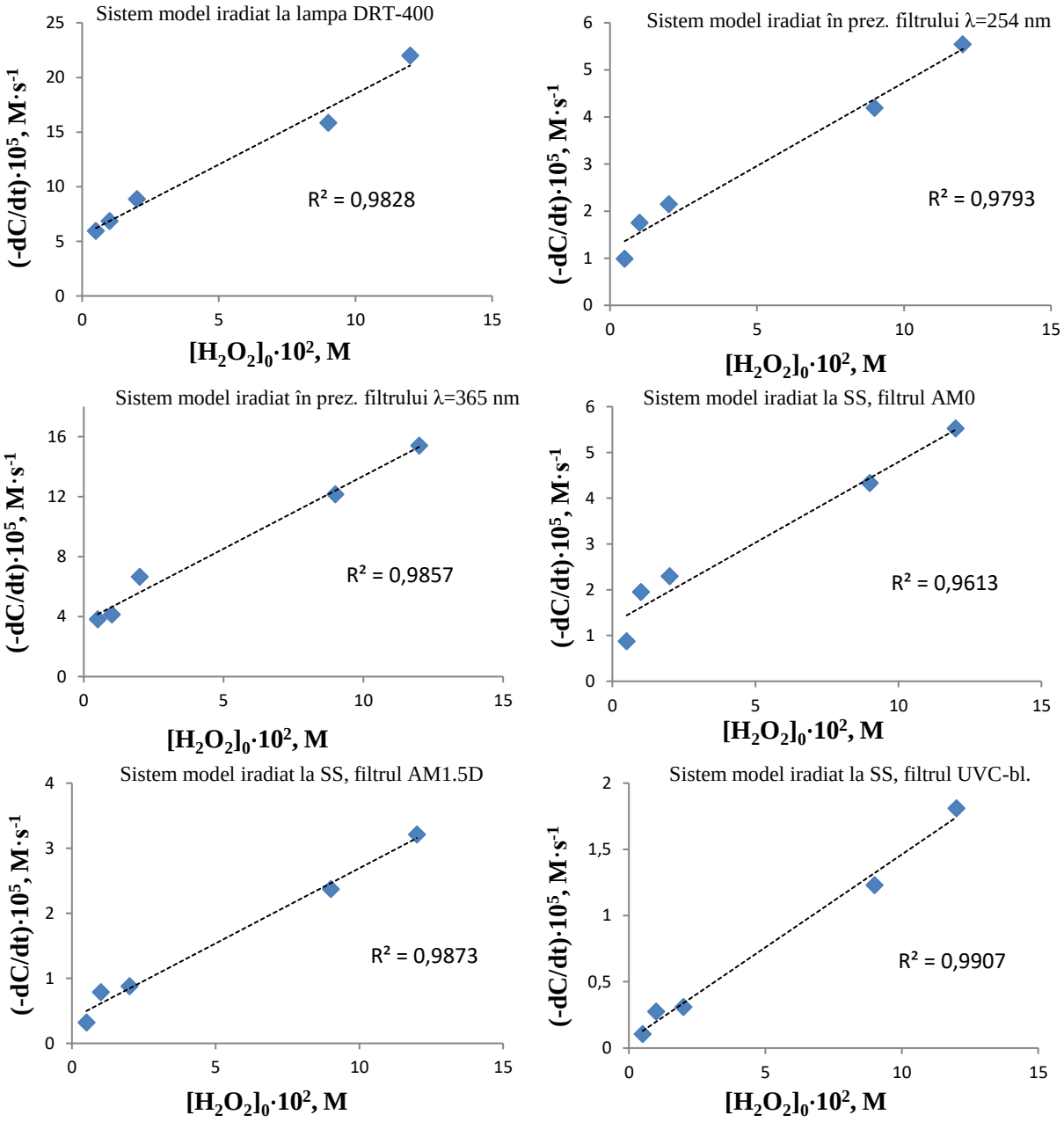


Fig. A10.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația H_2O_2, la diferite surse de iradiere, *$[TU]_0=2\cdot10^{-3}$ M, $[Cu(II)]_0=1\cdot10^{-5}$ M, pH = 6,8, t=25 °C*

Anexa 11. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația ionilor de Cu(II)

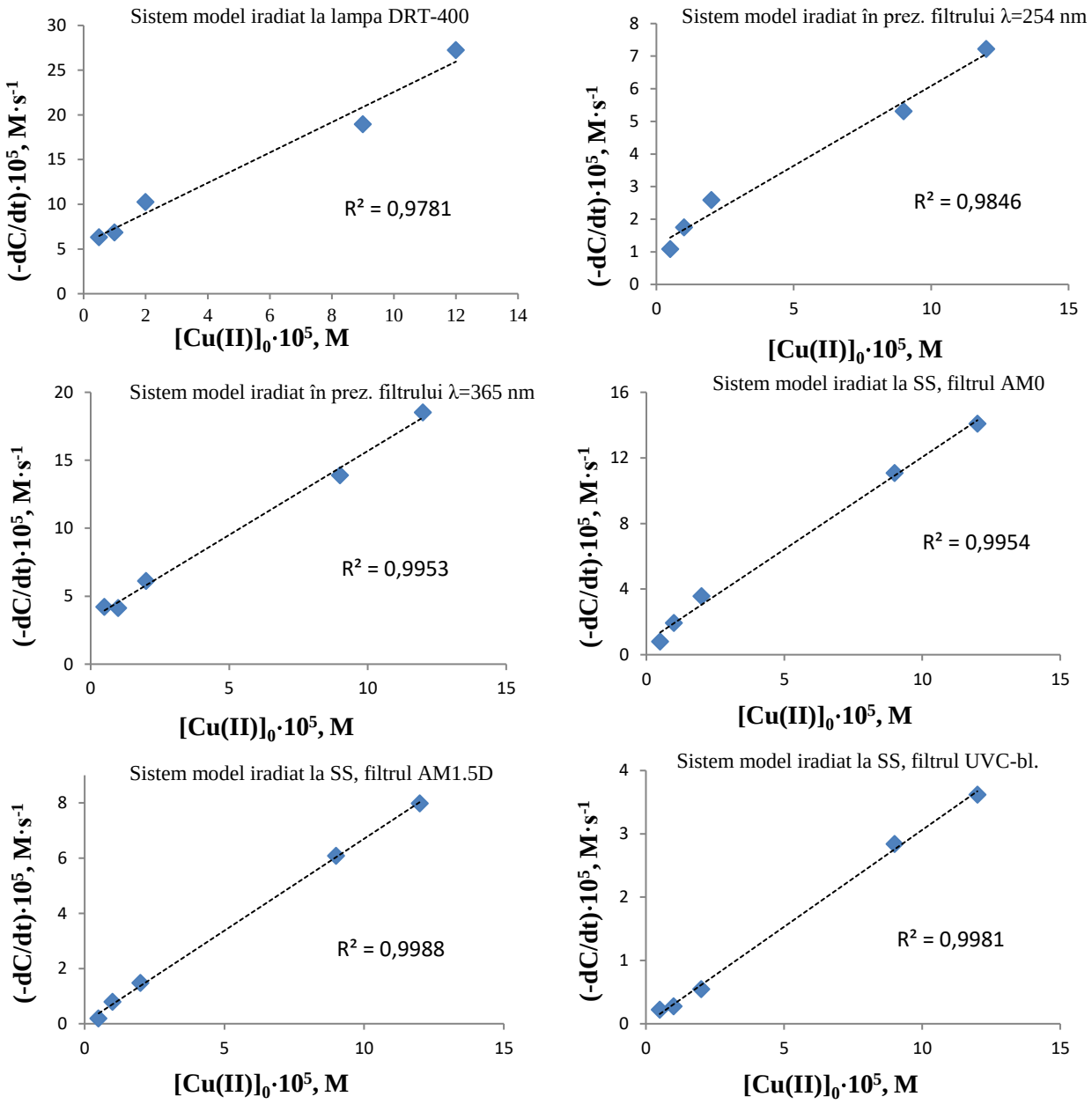


Fig. A11.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația ionilor de Cu(II), la diferite surse de iradiere, *$[TU]_0$= 2·10⁻³ M, $[H_2O_2]_0$=1·10⁻² M, pH = 6,8, t=25 °C*

Anexa 12. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația acesteia

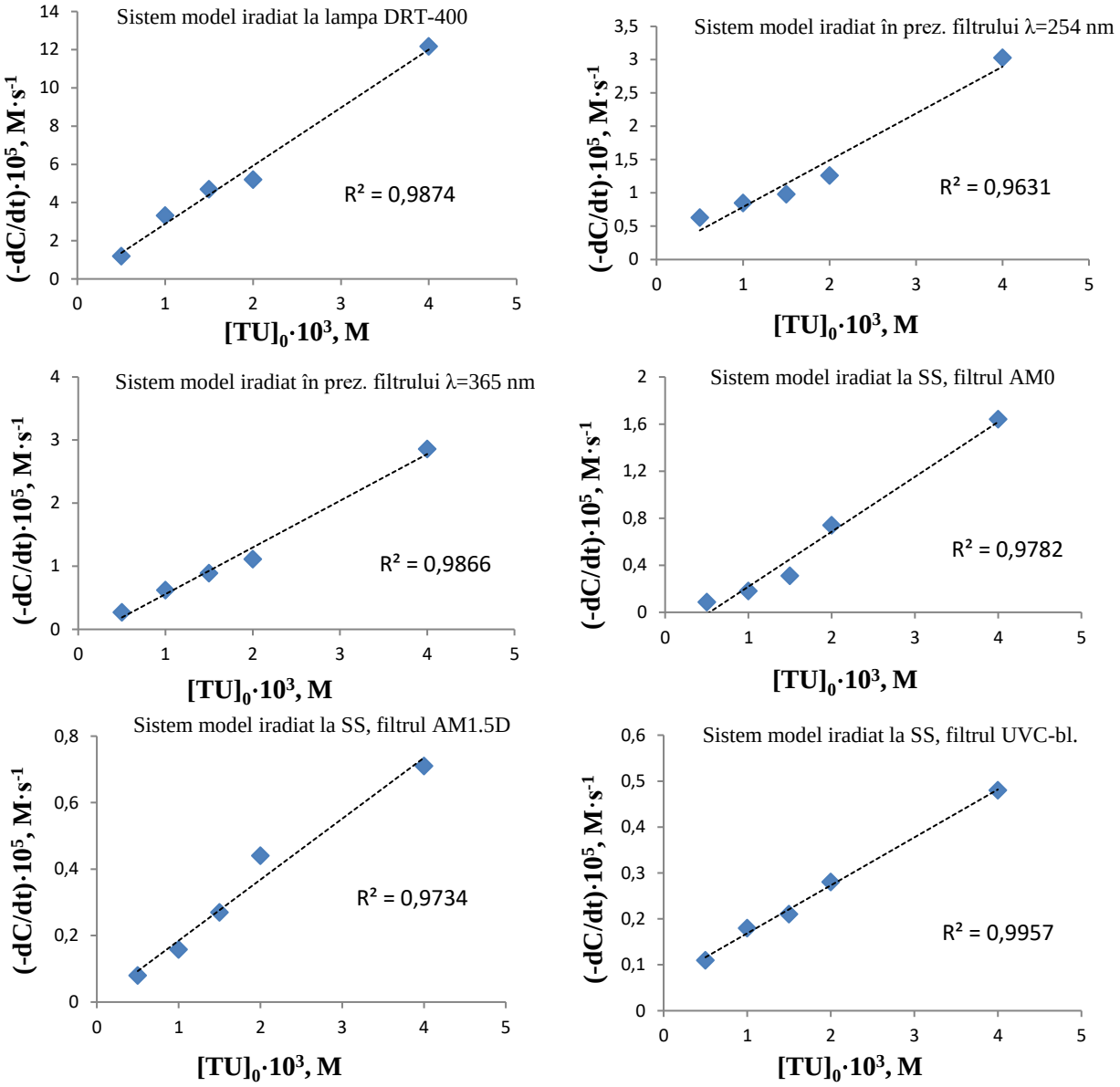


Fig. A12.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația acesteia, la diferite surse de iradiere, *$[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Fe(III)]_0=1\cdot10^{-5}$ M, pH=6,8, t=25 ºC*

Anexa 13. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația H_2O_2

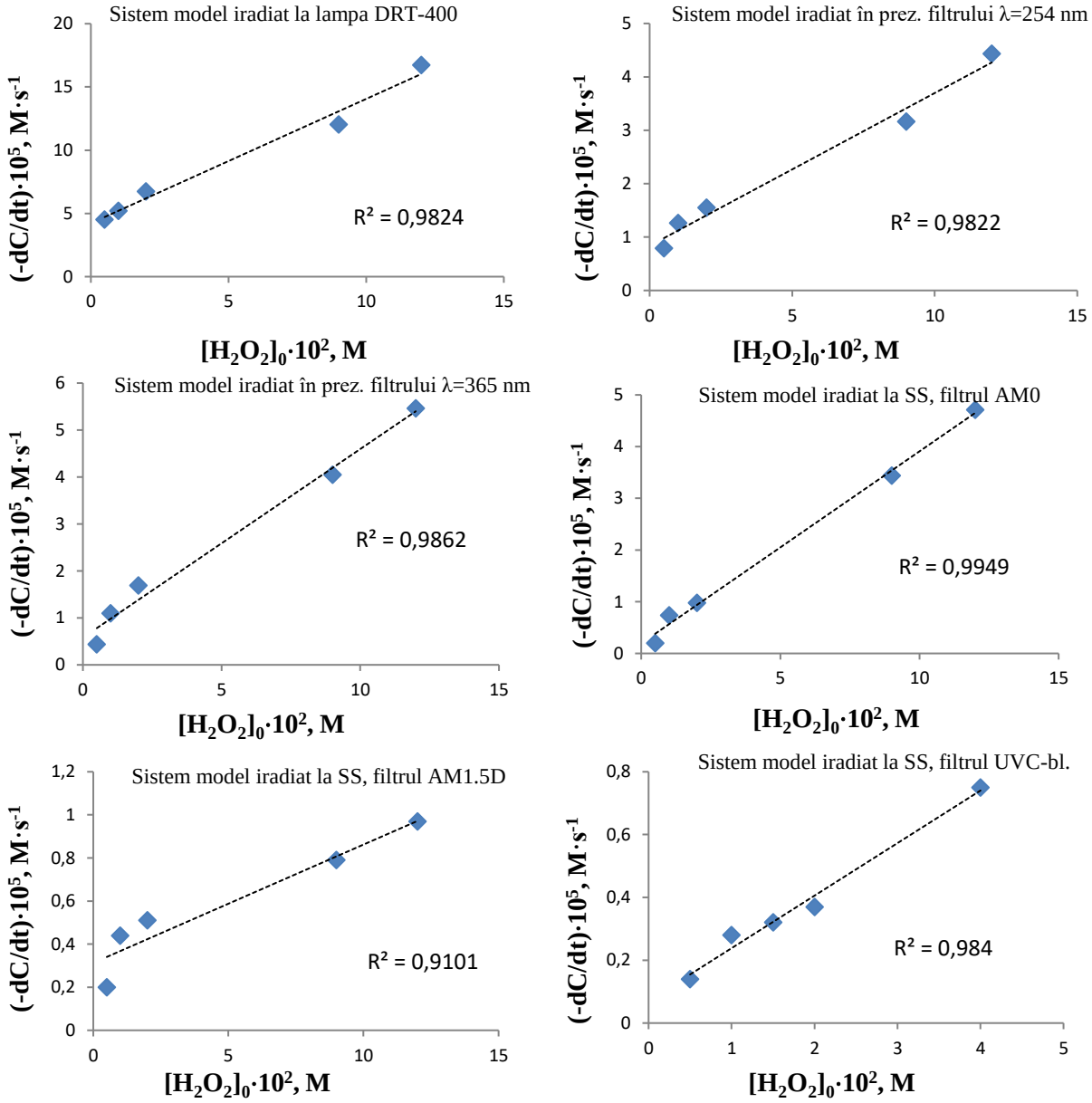


Fig. A13.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația H_2O_2, la diferite surse de iradiere, *$[TU]_0=2\cdot10^{-3}$ M, $[Fe(III)]_0=1\cdot10^{-5}$ M, pH = 6,8, t=25 ºC*

Anexa 14. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația ionilor de Fe(III)

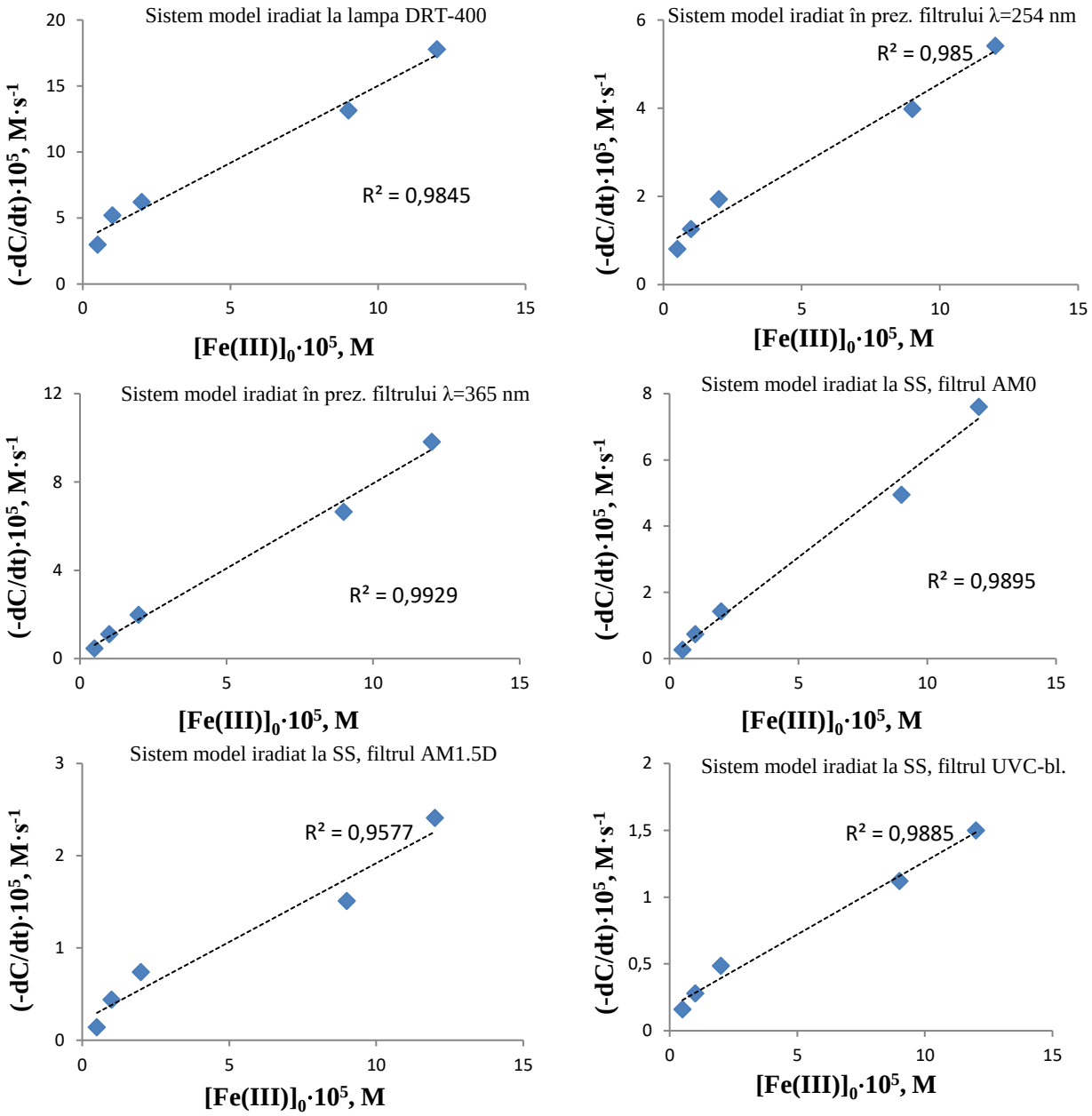


Fig. A14.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale TU în funcție de concentrația ionilor de Fe(III), la diferite surse de iradiere, *$[TU]_0=2\cdot10^{-3}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, pH = 6,8, t=25 °C*

Anexa 15. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația acesteia

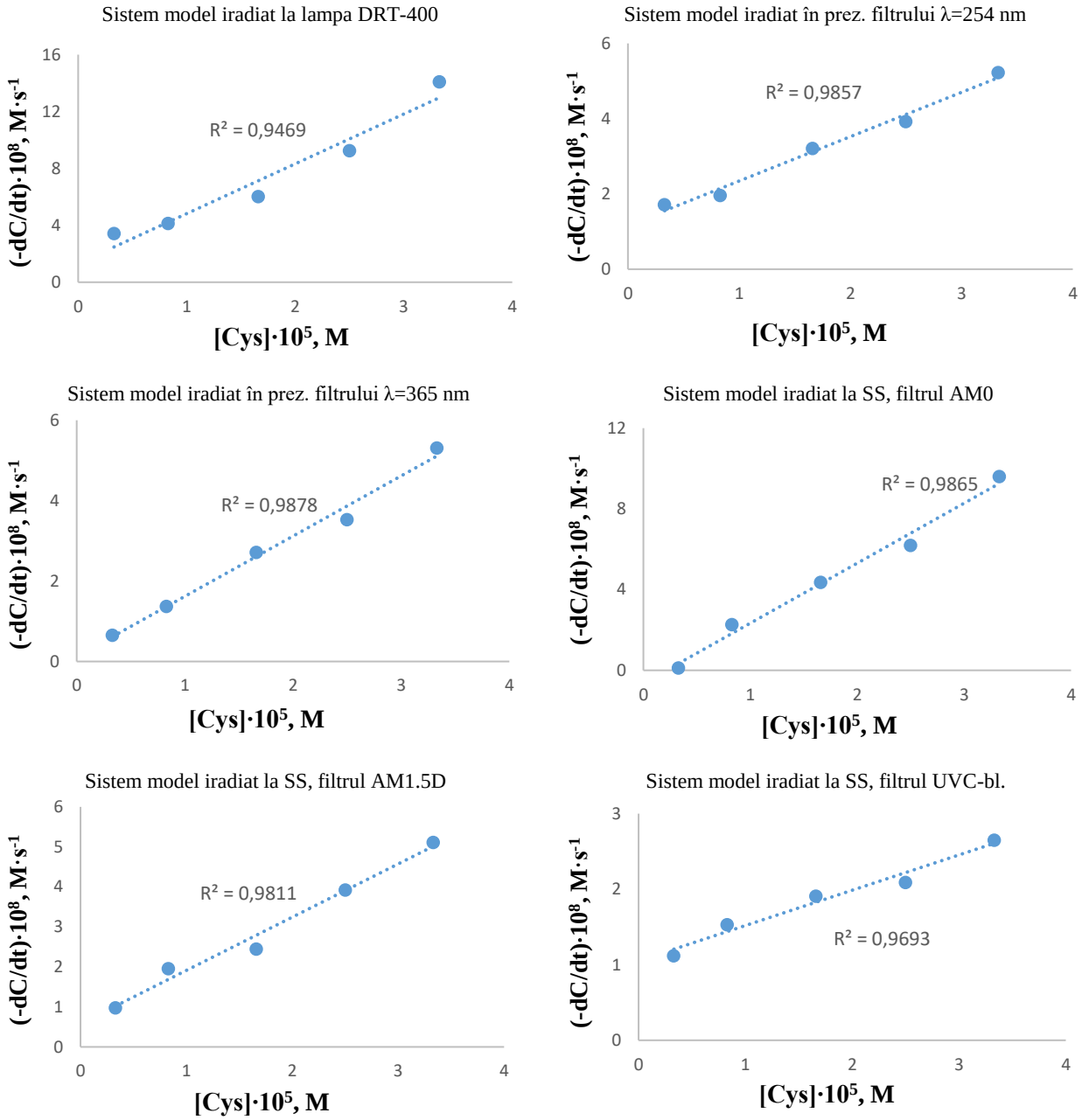


Fig. A15.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația acesteia, la diferite surse de iradiere, *$[H_2O_2]_0=1,66\cdot10^{-4}$ M, $[Cu(II)]_0=0,33\cdot10^{-6}$ M, pH = 6,8, t=25 °C*

Anexa 16. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația H_2O_2

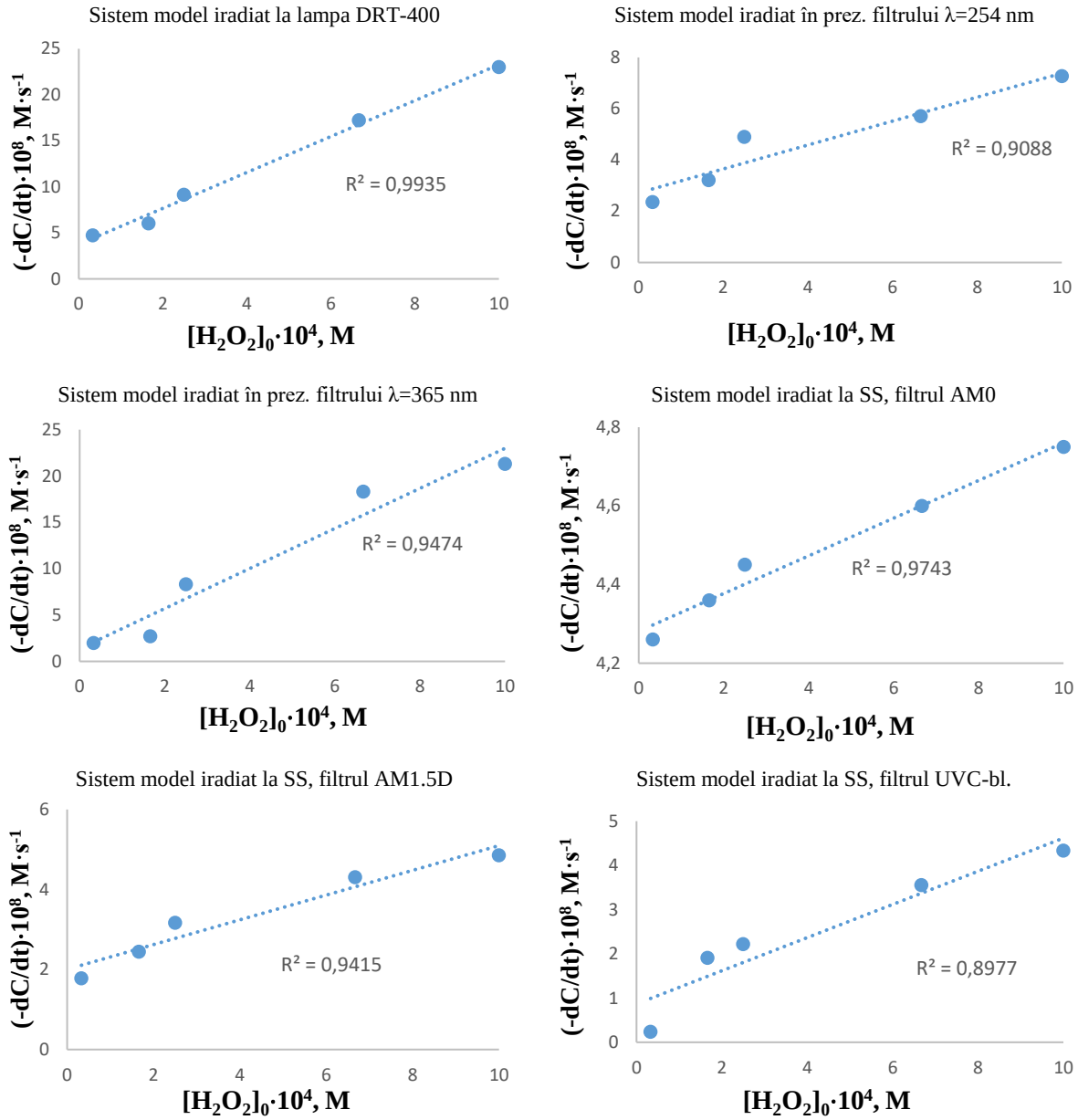


Fig. A16.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația H_2O_2, la diferite surse de iradiere, $[Cys]_0=1,66\cdot10^{-5}$ M, $[Cu(II)]_0=0,33\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=25 °C

Anexa 17. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația ionilor de Cu(II)

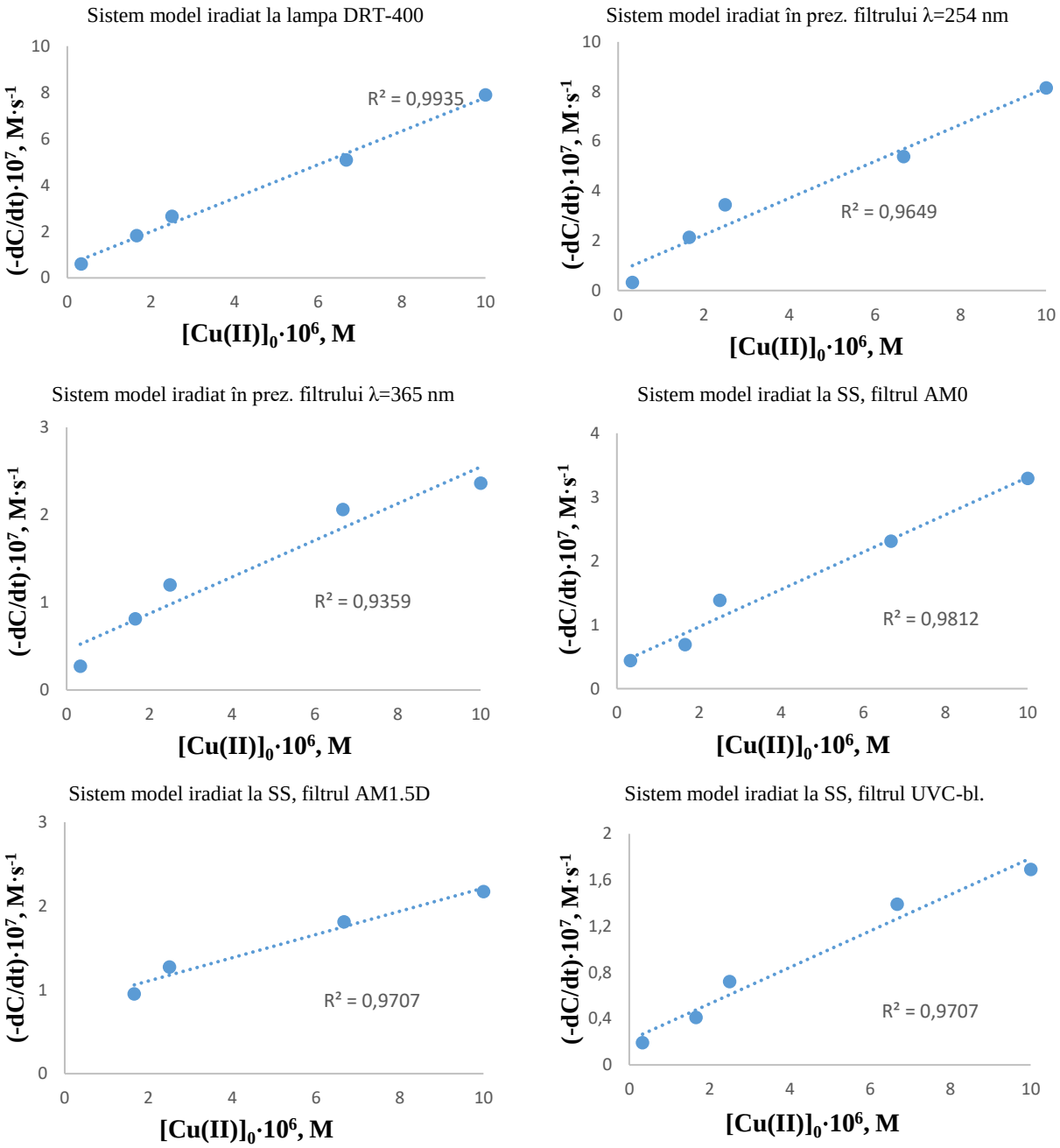


Fig. A17.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația ionilor de Cu(II), la diferite surse de iradiere, *$[Cys]_0=1,66\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1,66\cdot10^{-4}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 18. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația acesteia

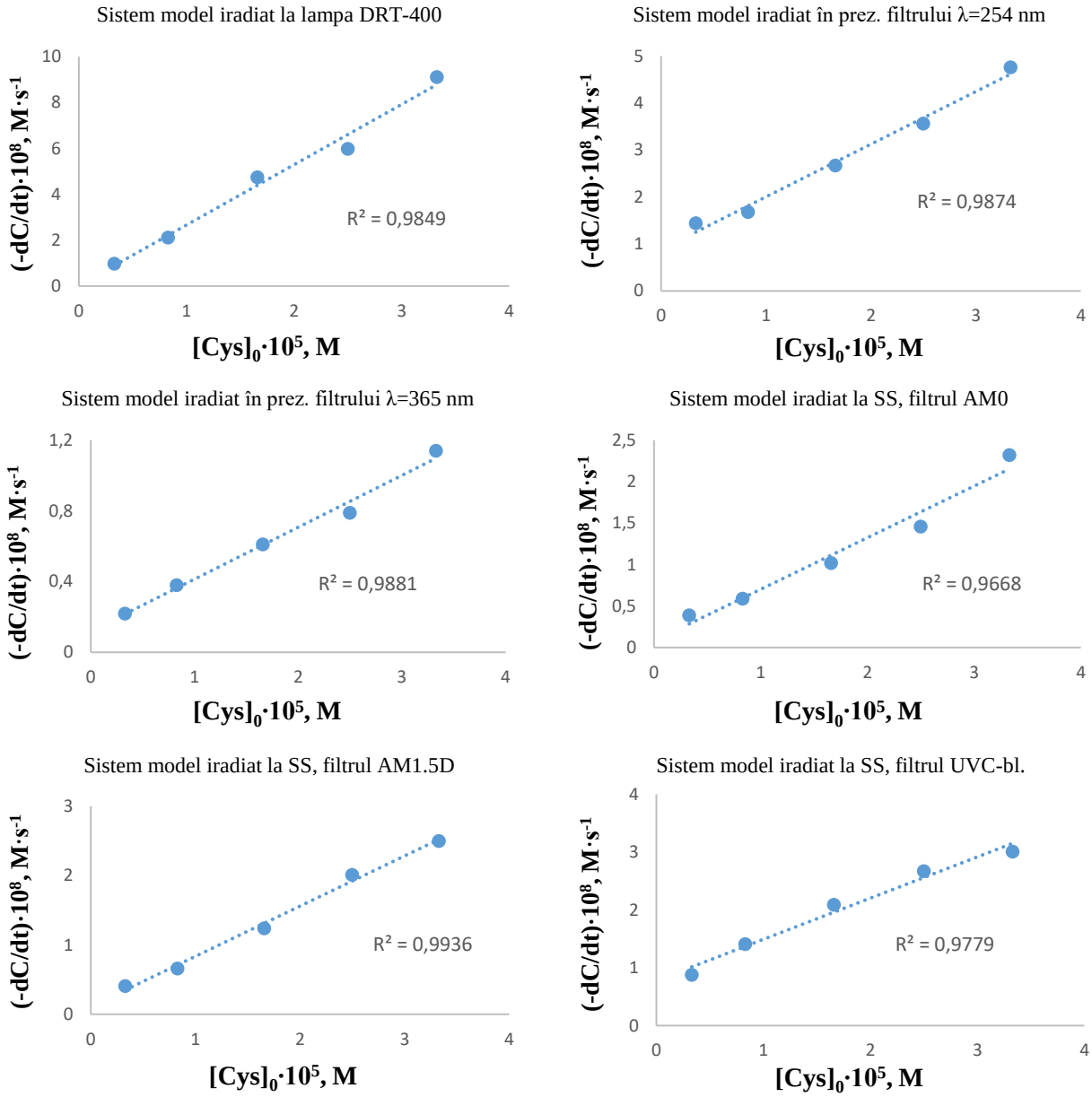


Fig. A18.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația acesteia, la diferite surse de iradiere, *$[H_2O_2]_0=1,66\cdot10^{-4}$ M, $[Fe(III)]_0=0,33\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 19. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația H_2O_2

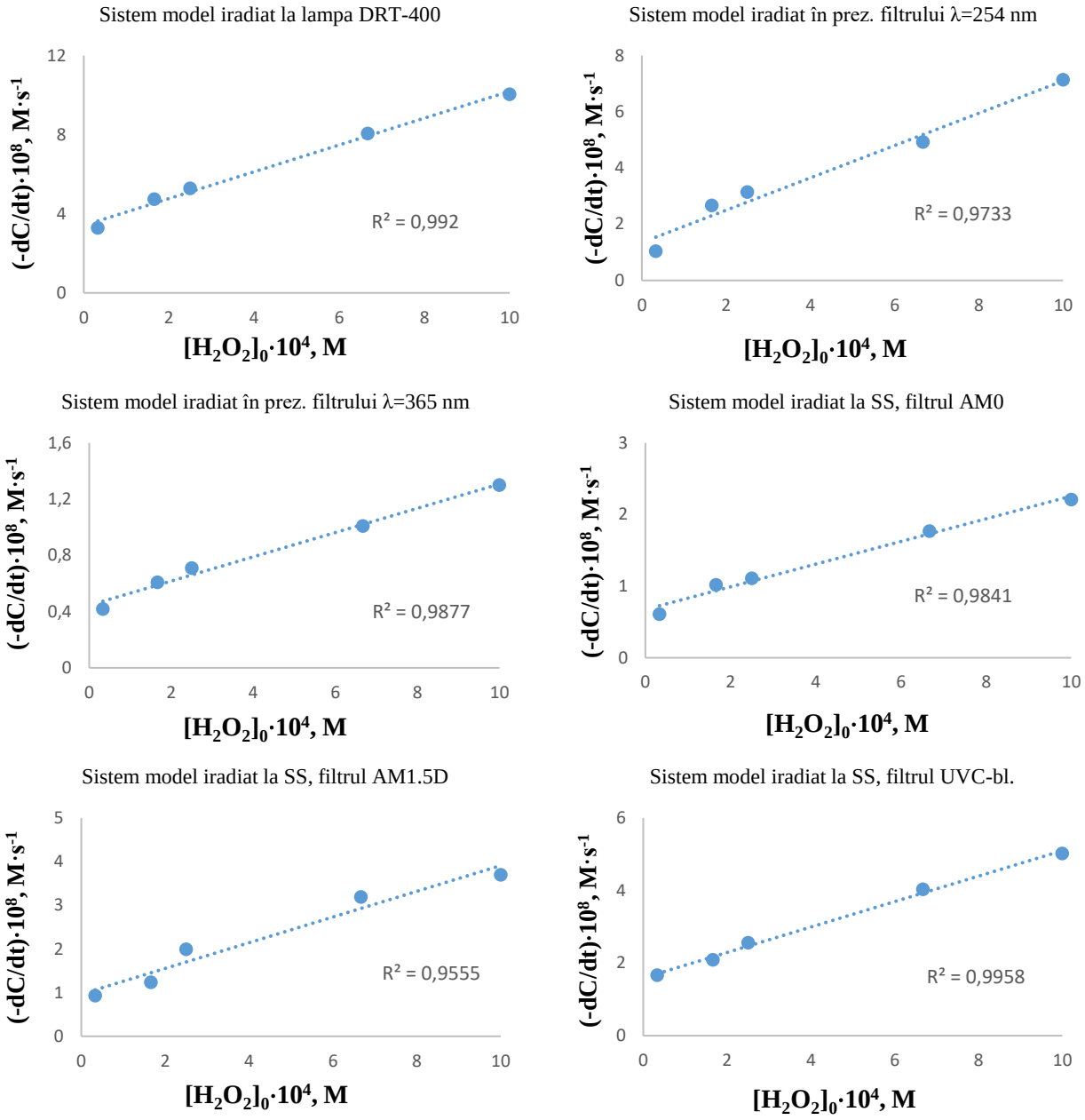


Fig. A19.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația H_2O_2, la diferite surse de iradiere, *$[Cys]_0=1,66\cdot10^{-5}$ M, $[Fe(III)]_0=0,33\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 20. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația ionilor de Fe(III)

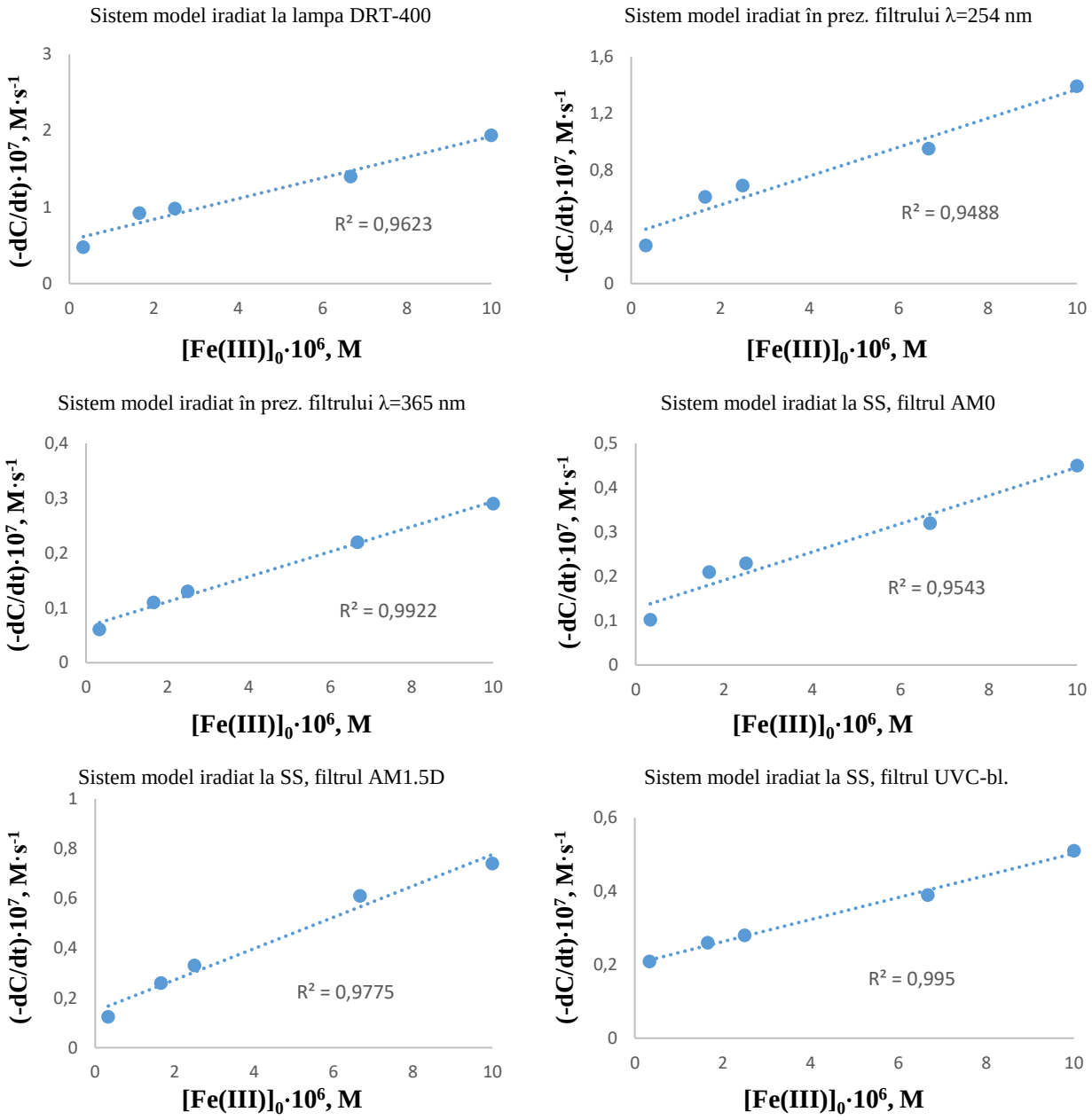


Fig. A20.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale Cys în funcție de concentrația ionilor de Fe(III), la diferite surse de iradiere, *$[Cys]_0=1,66\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1,66\cdot10^{-4}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 21. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația acestuia

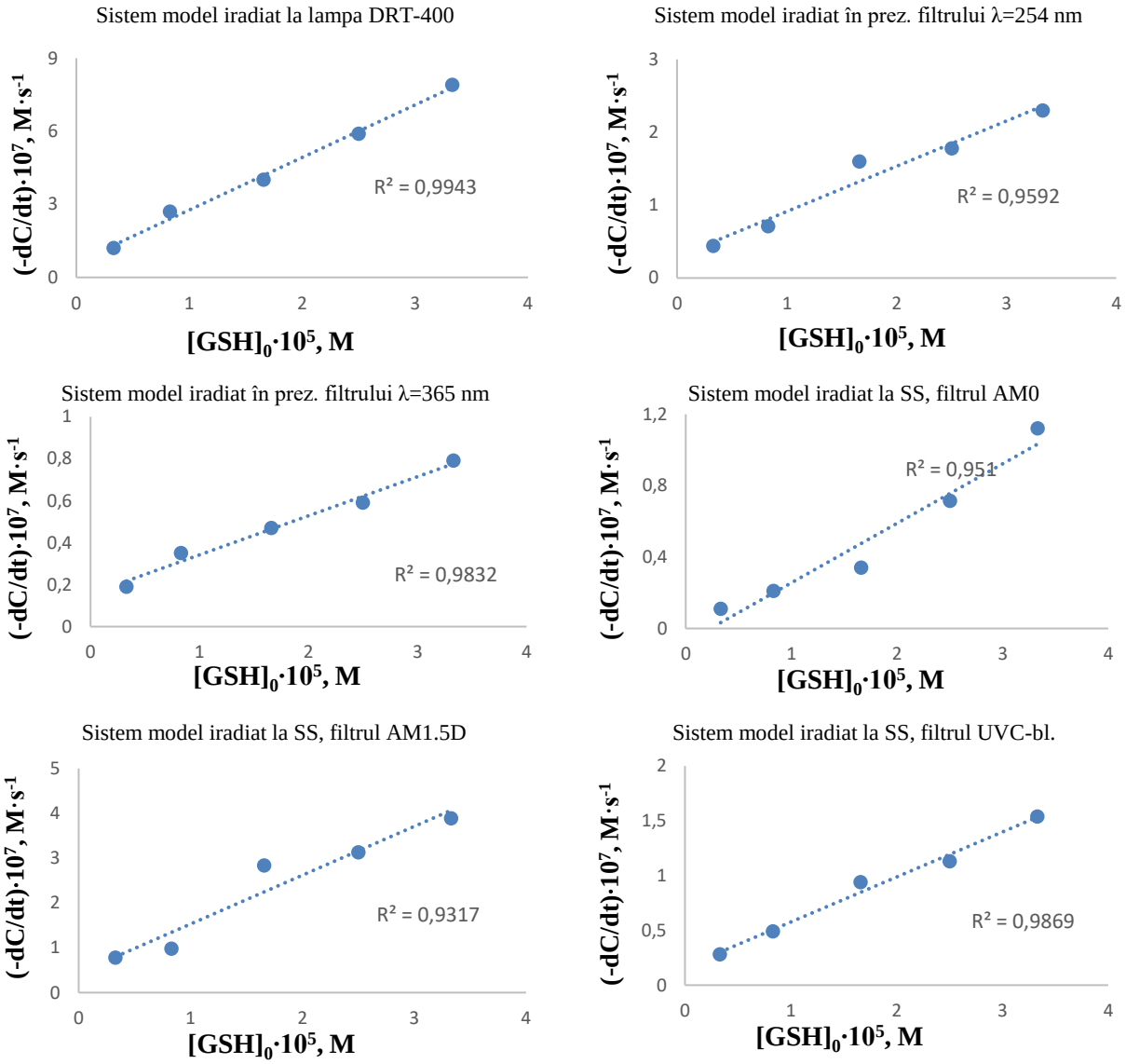


Fig. A21.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația acestuia, la diferite surse de iradiere, *$[H_2O_2]_0=1,66\cdot10^{-4}$ M, $[Cu(II)]_0=0,33\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 22. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația H_2O_2

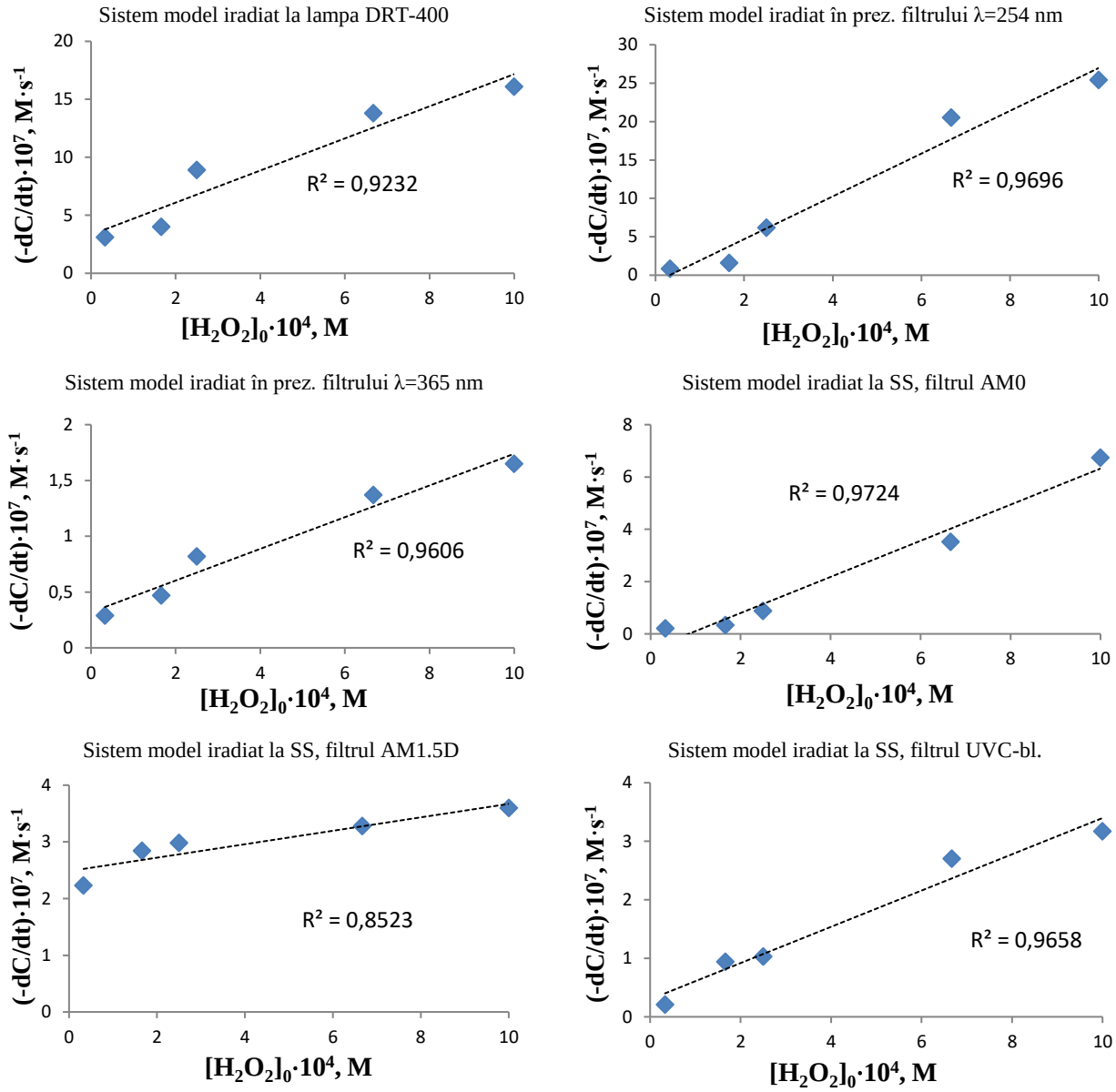


Fig. A22.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația H_2O_2, la diferite surse de iradiere, *$[GSH]_0=1,66\cdot10^{-5}$ M, $[Cu(II)]_0=0,33\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=25 ºC*

Anexa 23. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația ionilor de Cu(II)

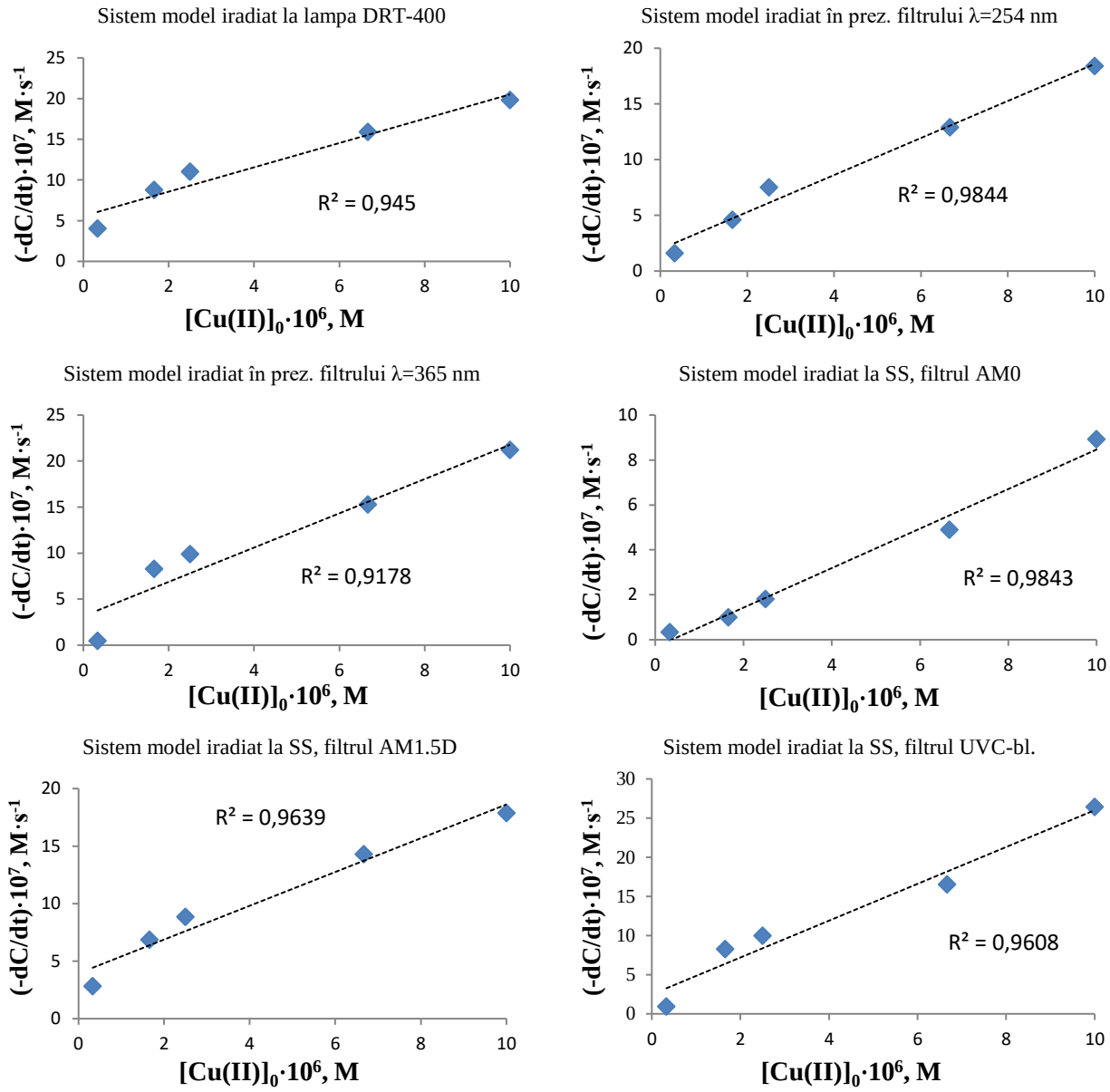


Fig. A23.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația ionilor de Cu(II), la diferite surse de iradiere, *$[GSH]_0=1,66\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1,66\cdot10^{-4}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 24. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația acestuia

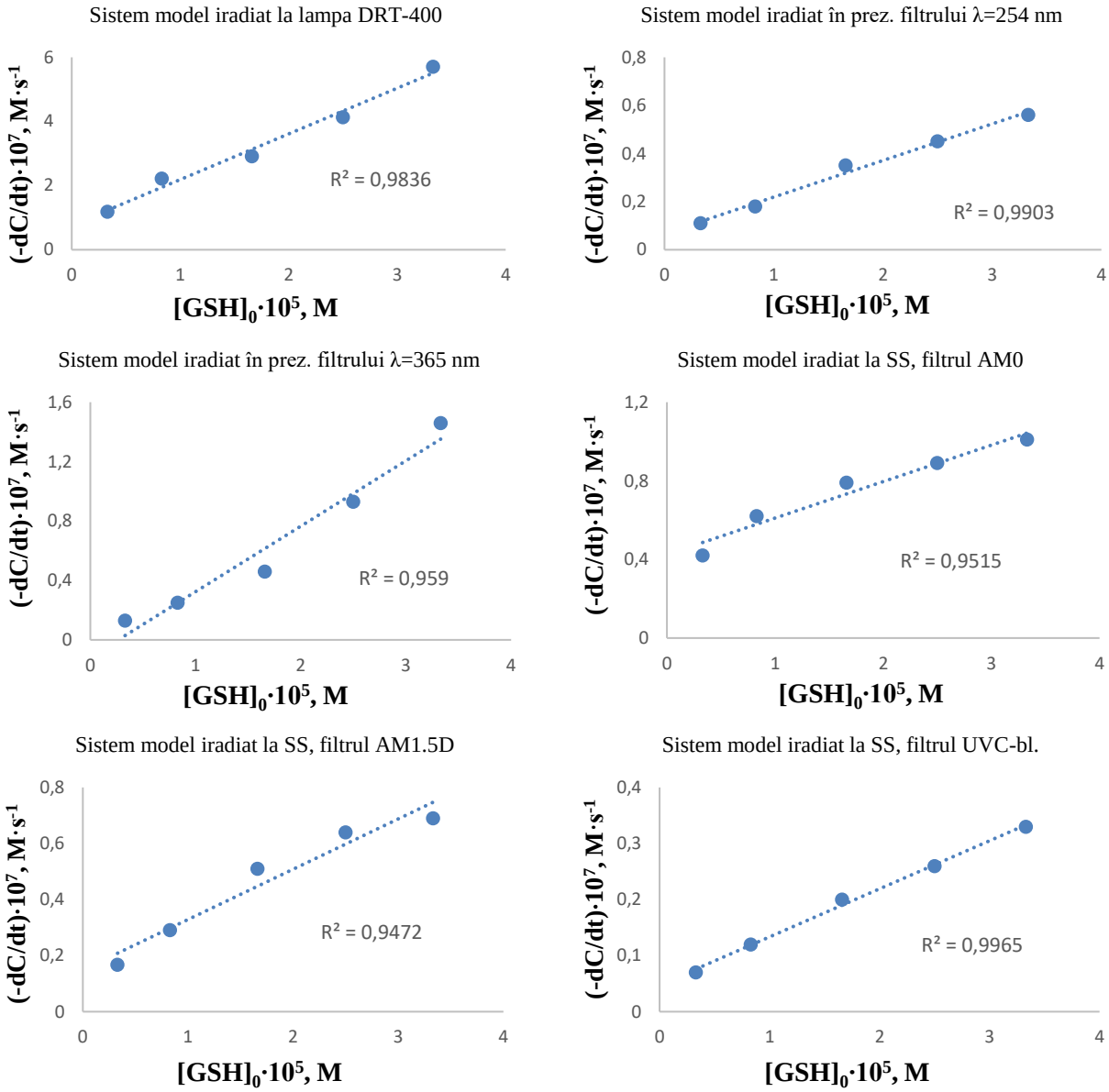


Fig. A24.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația acestuia, la diferite surse de iradiere, *$[H_2O_2]_0=1,66\cdot10^{-4}$ M, $[Fe(III)]_0=0,33\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 25. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația H_2O_2

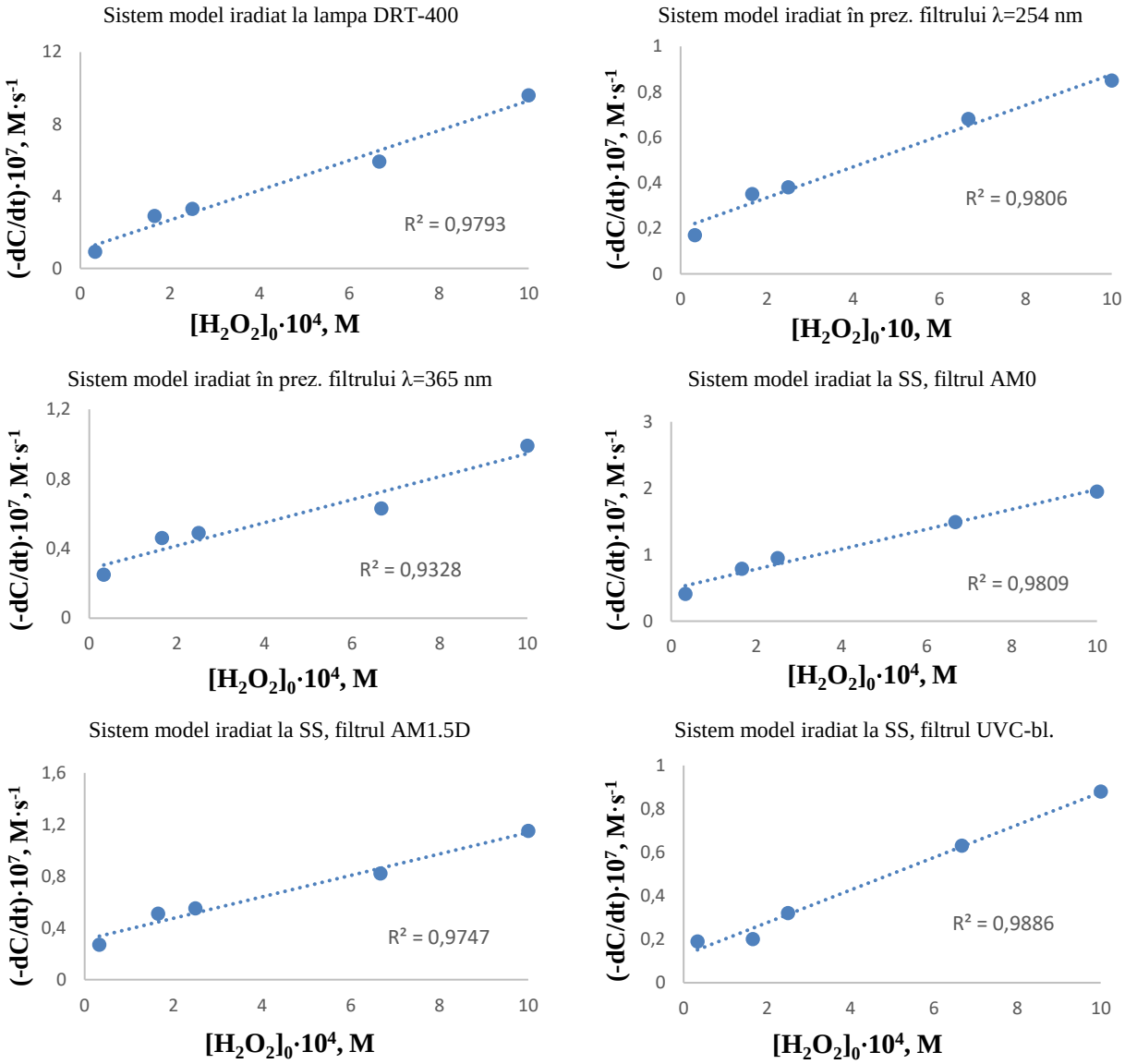


Fig. A25.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația H_2O_2, la diferite surse de iradiere, *$[GSH]_0=1,66\cdot10^{-5}$ M, $[Fe(III)]_0=0,33\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 26. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația ionilor de Fe(III)

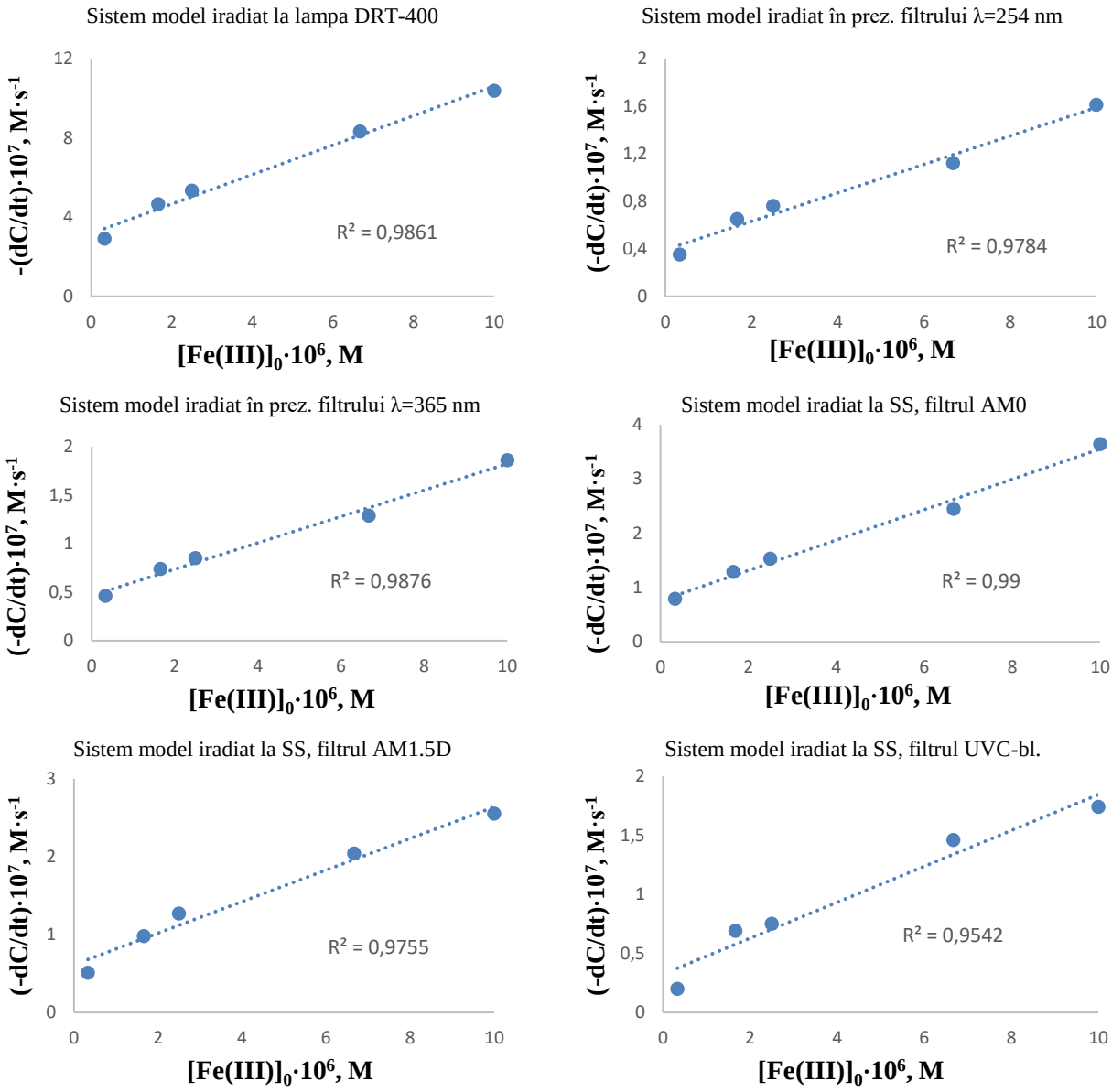


Fig. A26.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale GSH în funcție de concentrația ionilor de Fe(III), la diferite surse de iradiere, *$[GSH]_0=1,66\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1,66\cdot10^{-4}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 27. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia

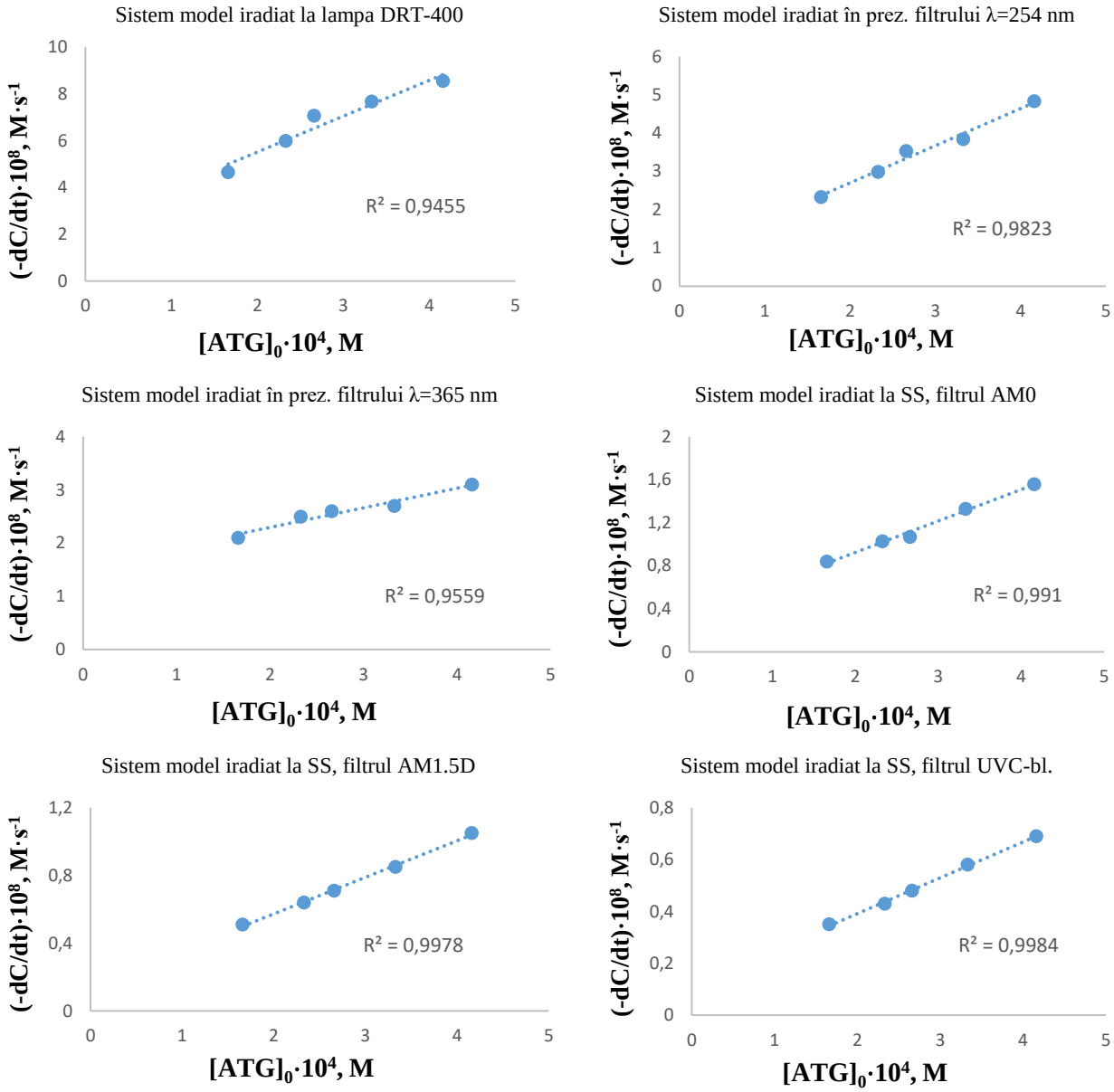


Fig. A27.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, la diferite surse de iradiere, *$[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-3}$ M, $[Cu(II)]_0=1\cdot10^{-5}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 28. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2

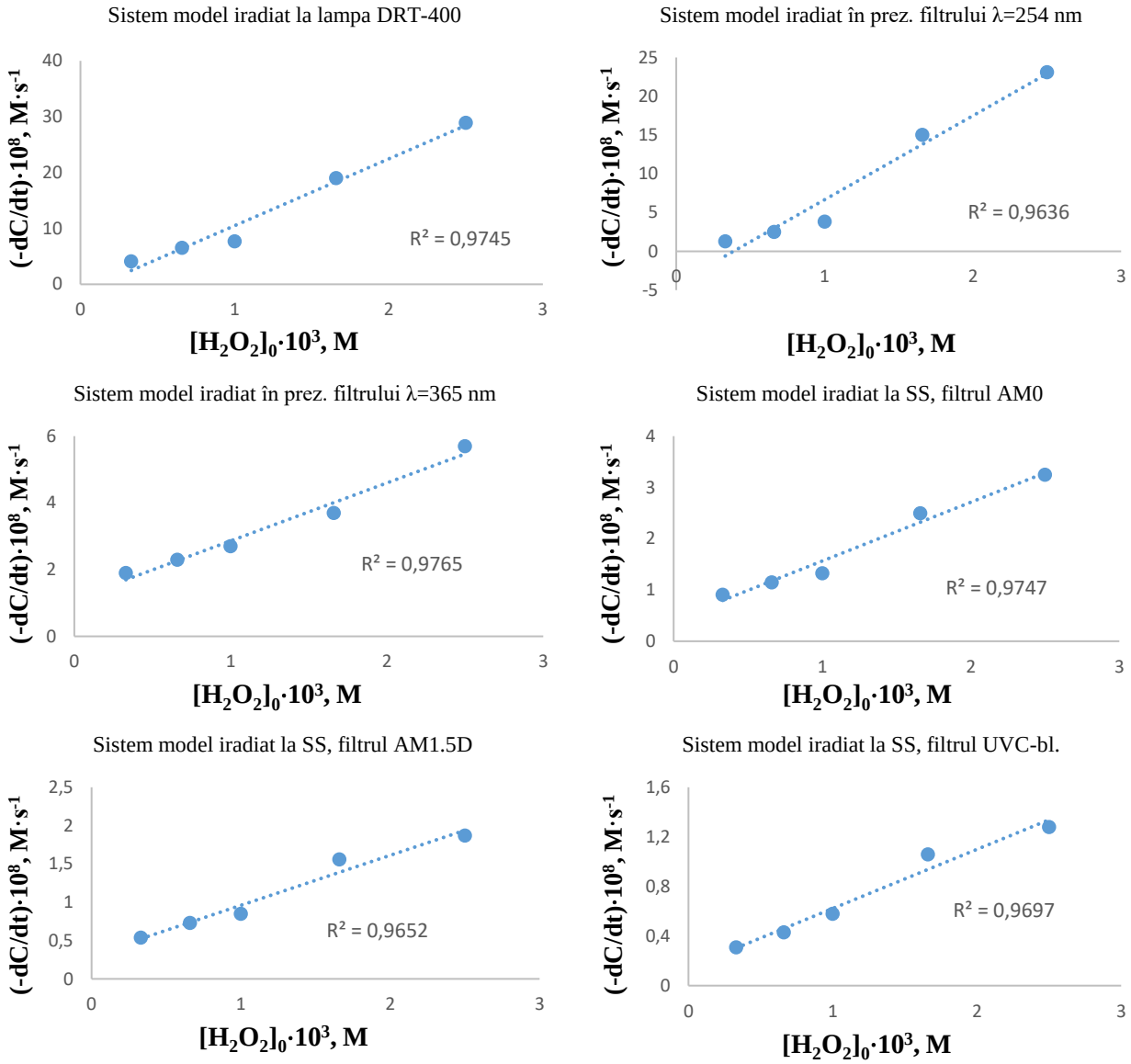


Fig. A28.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, la diferite surse de iradiere, *$[ATG]_0=3,33\cdot10^{-4}$ M, $[Cu(II)]_0=1\cdot10^{-5}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 29. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația ionilor de Cu(II)

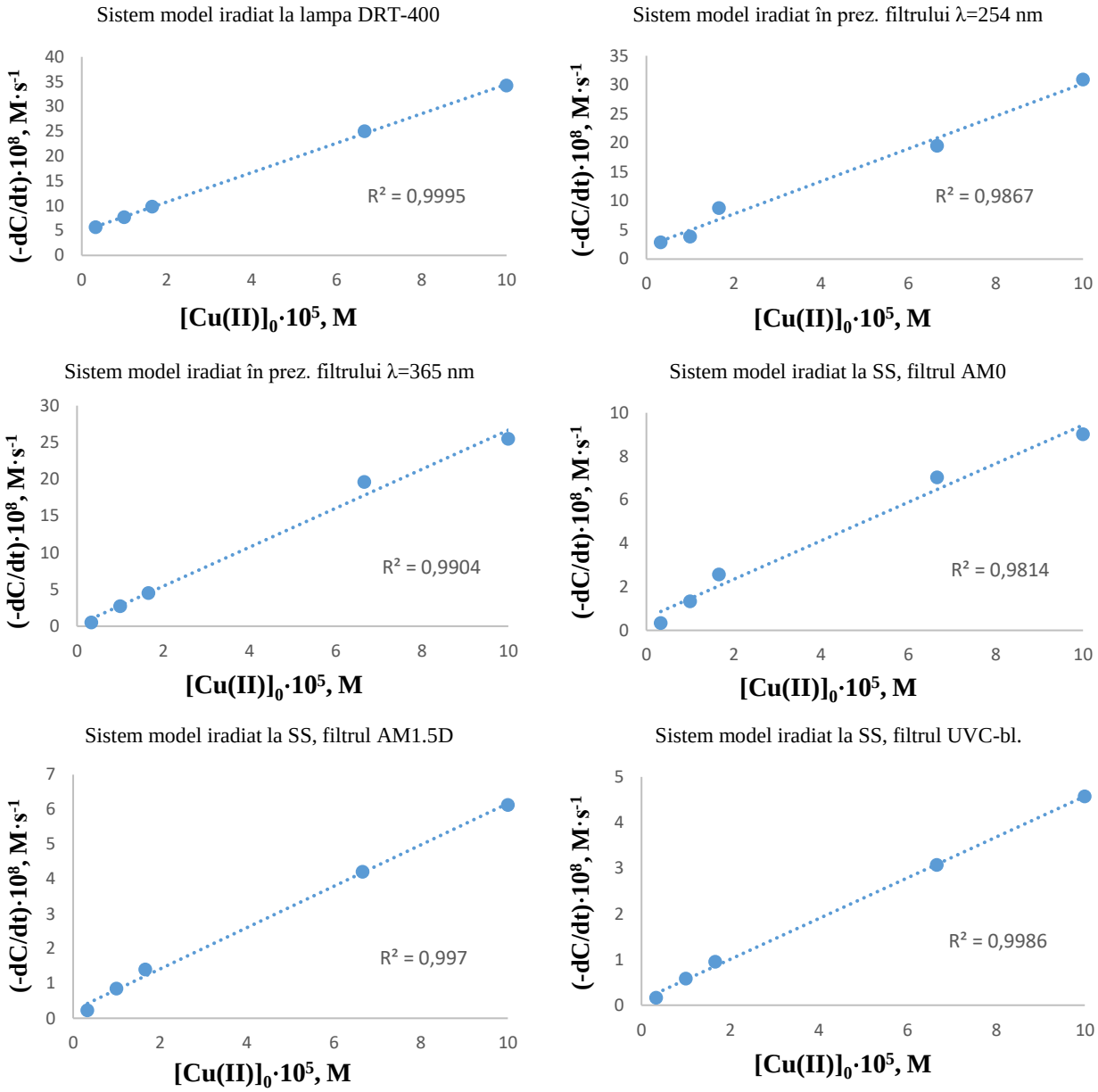


Fig. A29.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația ionilor de Cu(II), la diferite surse de iradiere, *$[ATG]_0=3,33\cdot10^{-4}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-3}$ M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 30. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia

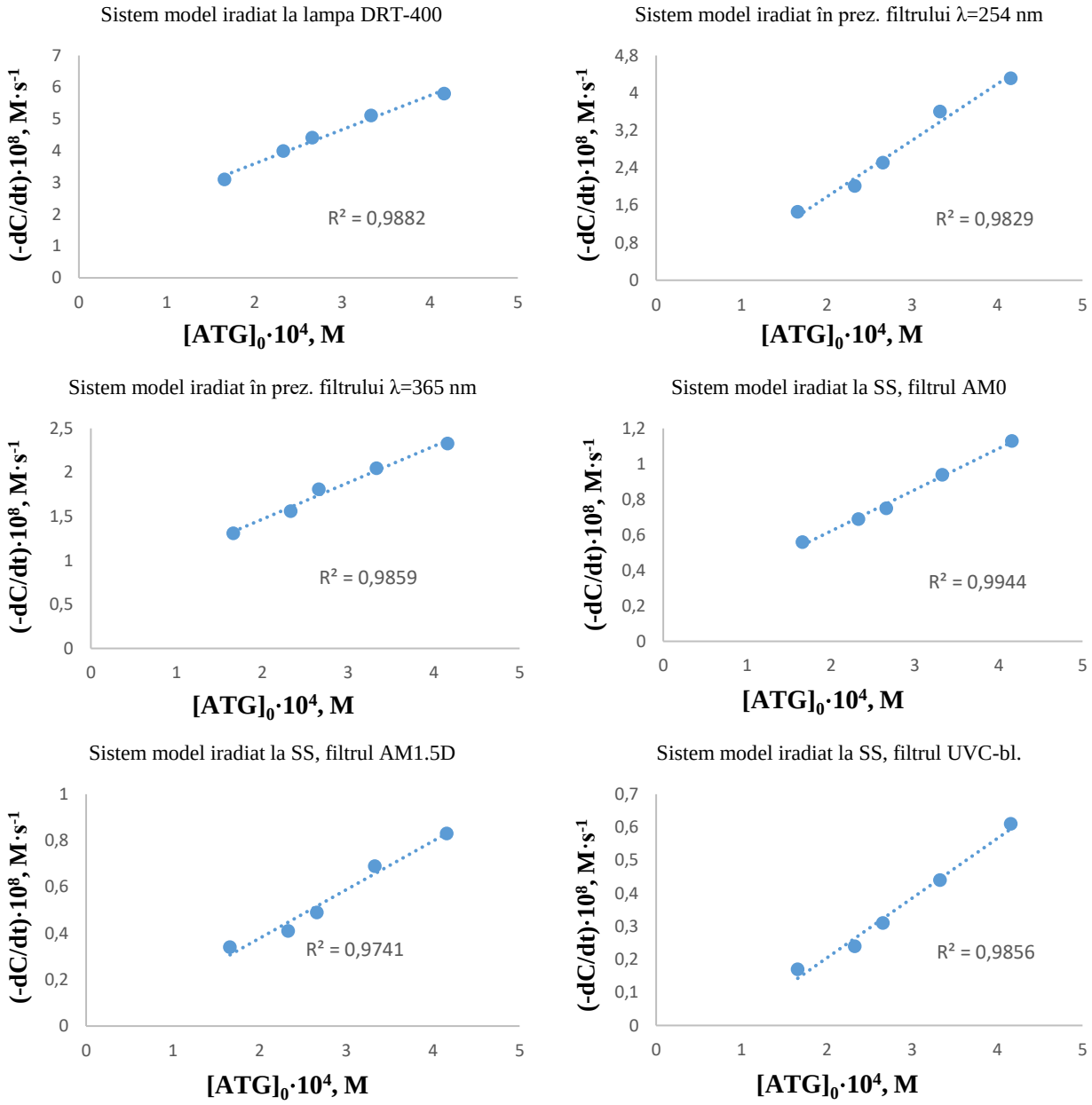


Fig. A30.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, la diferite surse de iradiere, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-3}$ M, $[Fe(III)]_0=1\cdot10^{-5}$ M, pH=6,8, t=25 °C

Anexa 31. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2

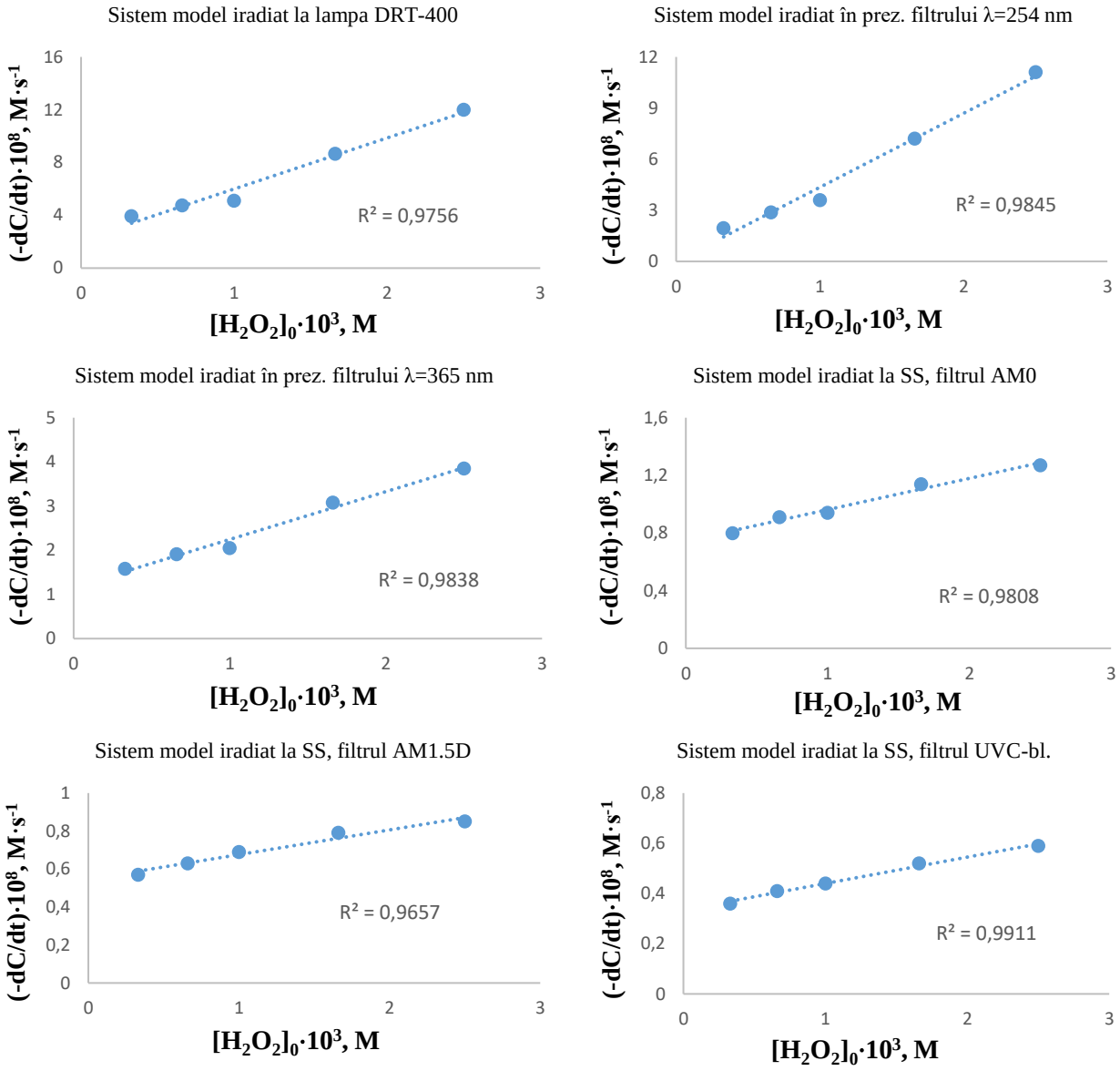


Fig. A31.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, la diferite surse de iradiere, *$[ATG]_0=3,33\cdot10^{-4}$ M, $[Fe(III)]_0=1\cdot10^{-5}$ M, pH=6,8, t=25 ºC*

Anexa 32. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația ionilor de Fe(III)

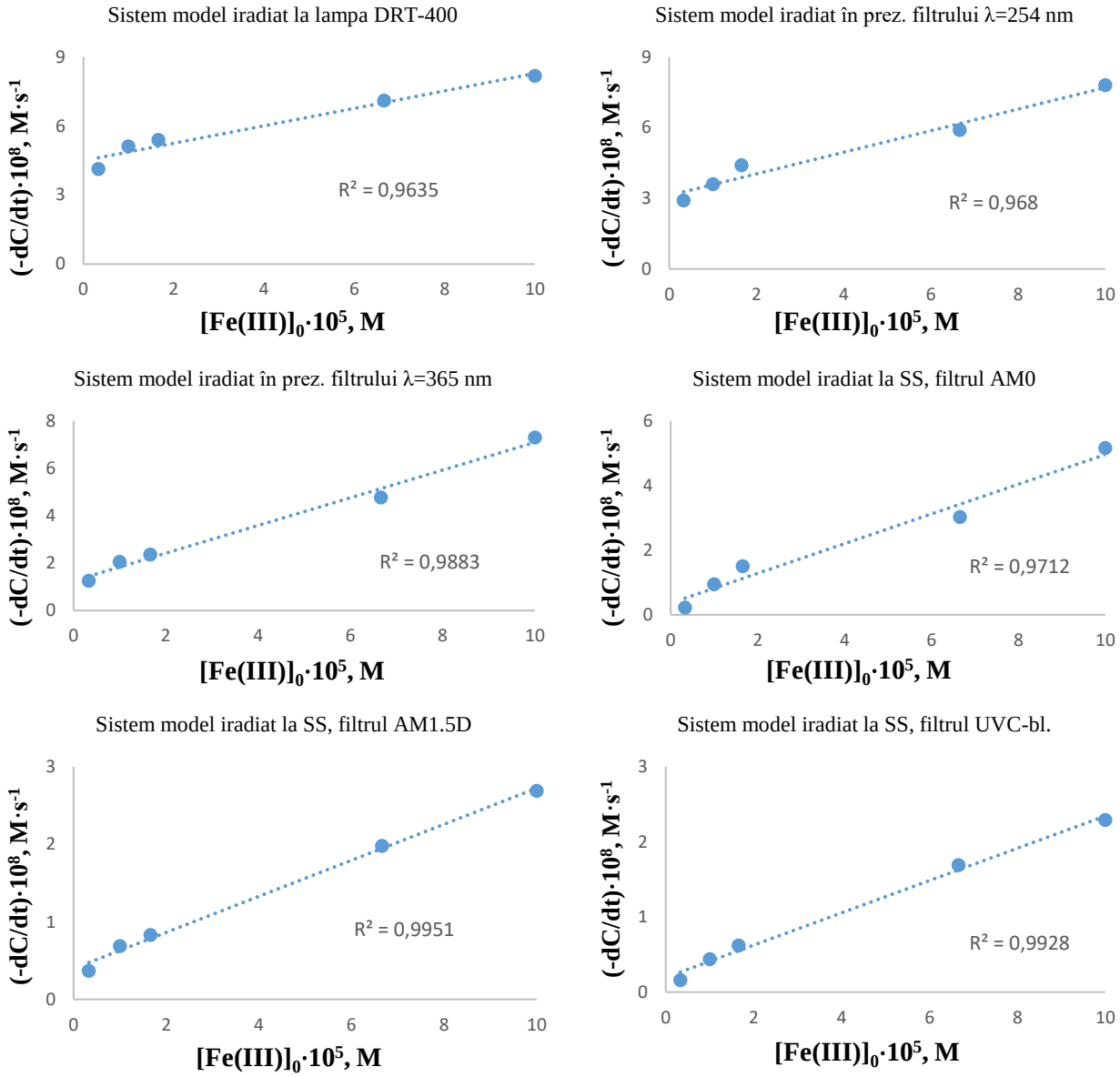


Fig. A32.1. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația ionilor de Fe(III), la diferite surse de iradiere, *$[ATG]_0=3{,}33\cdot10^{-4}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-3}$ M, pH=6,8, t=25 ºC*

Anexa 33. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al tiolilor luați în studiu în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III), sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

Tabelul A33.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al TU în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Sursa de iradiere	$k_{med.} \cdot 10^3, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm	1,79	6 min 27 s	$W=k_{med}\cdot[TU]\cdot[H_2O_2]^{0.5}\cdot[Cu(II)]^{0.6}$
	1,39	8 min 19 s	$W=k_{med}\cdot[TU]\cdot[H_2O_2]^{0.5}\cdot[Fe(III)]^{0.6}$
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=365 nm	3,29	3 min 40 s	$W=k_{med}\cdot[TU]^{1.2}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Cu(II)]^{0.5}$
	1,41	8 min 11 s	$W=k_{med}\cdot[TU]\cdot[H_2O_2]^{0.8}\cdot[Fe(III)]^{0.9}$

Tabelul A33.2. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al Cys în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Sursa de iradiere	$k_{med.} \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm	3,66	31 min 33 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.4}\cdot[H_2O_2]^{0.9}\cdot[Cu(II)]^{0.7}$
	2,01	57 min 28 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.5}\cdot[H_2O_2]^{0.6}\cdot[Fe(III)]^{0.5}$
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=365 nm	0,64	3 h 30 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.6}\cdot[Cu(II)]^{0.4}$
	0,26	7 h 24 min 19 s	$W = k_{med.}\cdot[Cys]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Fe(III)]^{0.3}$

Tabelul A33.3. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al GSH în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Sursa de iradiere	$k_{med.} 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm	24,67	4 min 40 s	$W= k_{med.}\cdot[GSH]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.8}\cdot[Cu(II)]^{0.3}$
	1,77	1 h 5 min 16 s	$W= k_{med.}\cdot[GSH]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.5}\cdot[Fe(III)]^{0.4}$
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=365 nm	7,71	14 min 59 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.8}\cdot[Cu(II)]^{0.5}$
	1,04	1 h 52 min 9 s	$W = k_{med.}\cdot[GSH]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Fe(III)]^{0.4}$

Tabelul A33.4. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă al ATG în prezența ionilor de Cu(II) și Fe(III)

Sursa de iradiere	$k_{med.} \cdot 10^4, s^{-1}$	$\tau_{1/2}$	Formula matematică a vitezei de reacție
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm	1,95	59 min 14 s	$W= k_{med.}\cdot[ATGT]^{0.8}\cdot[H_2O_2]^{0.9}\cdot[Cu(II)]^{0.6}$
	1,77	1 h 5 min 16 s	$W= k_{med.}\cdot[ATG]^{0.9}\cdot[H_2O_2]^{0.8}\cdot[Fe(III)]^{0.3}$
Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=365 nm	0,59	3 h 15 min 48 s	$W= k_{med.}\cdot[ATGT]^{0.7}\cdot[H_2O_2]^{0.5}\cdot[Cu(II)]^{1.2}$
	0,49	3 h 53 min 22 s	$W= k_{med.}\cdot[ATG]^{0.6}\cdot[H_2O_2]^{0.4}\cdot[Fe(III)]^{0.9}$

Anexa 34. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată ale TU în funcție de timpul de iradiere

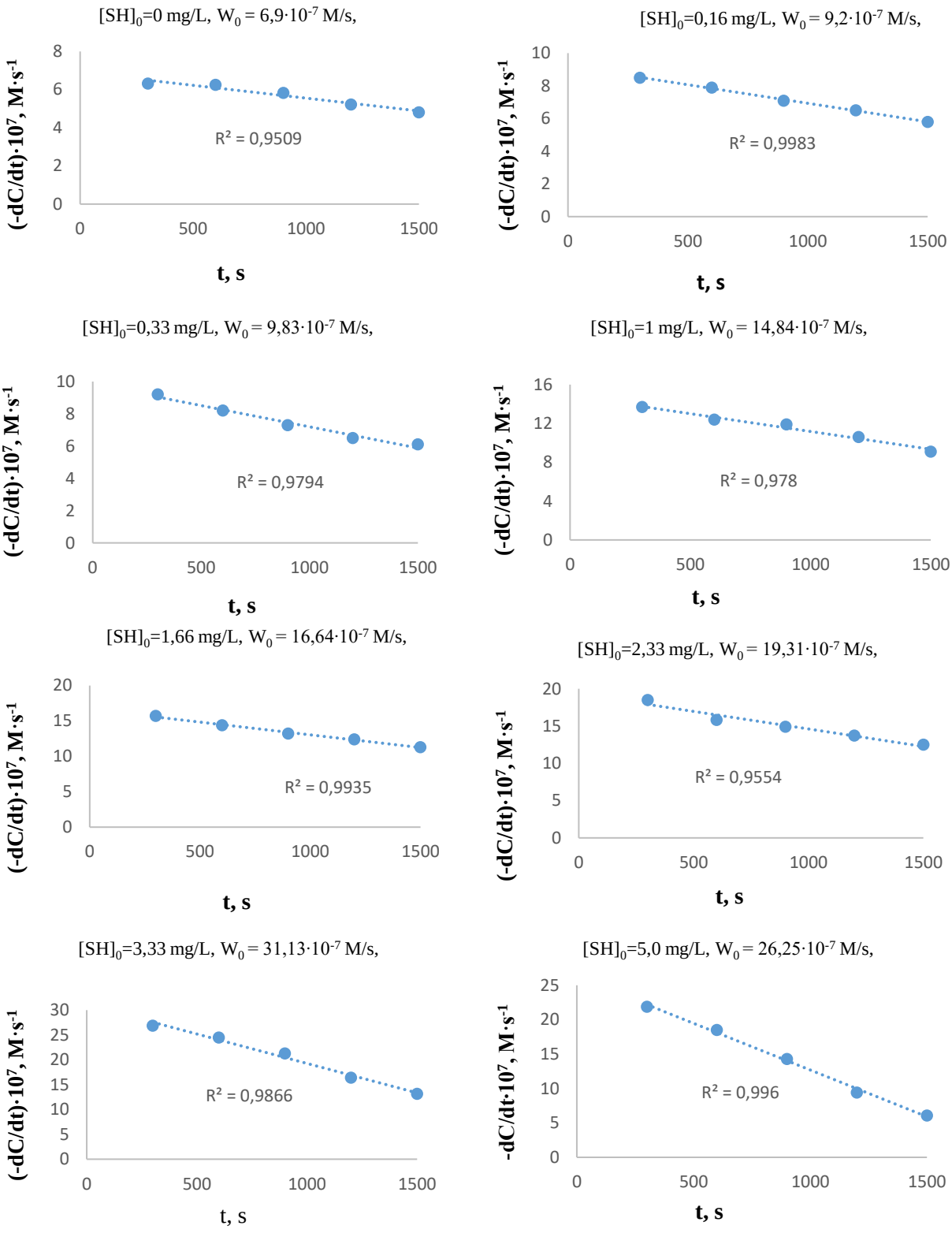


Fig. A34.1. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată ale TU în funcție de timpul de iradiere, sistem model iradiat la lampa DRT-400, *[TU]$_0$=2,0·10^{-3} M, pH=6,8, t=25 ºC*

Anexa 35. Variația constantelor de viteză ale fotolizei induse ale TU în funcție de concentrația SsH în sistem

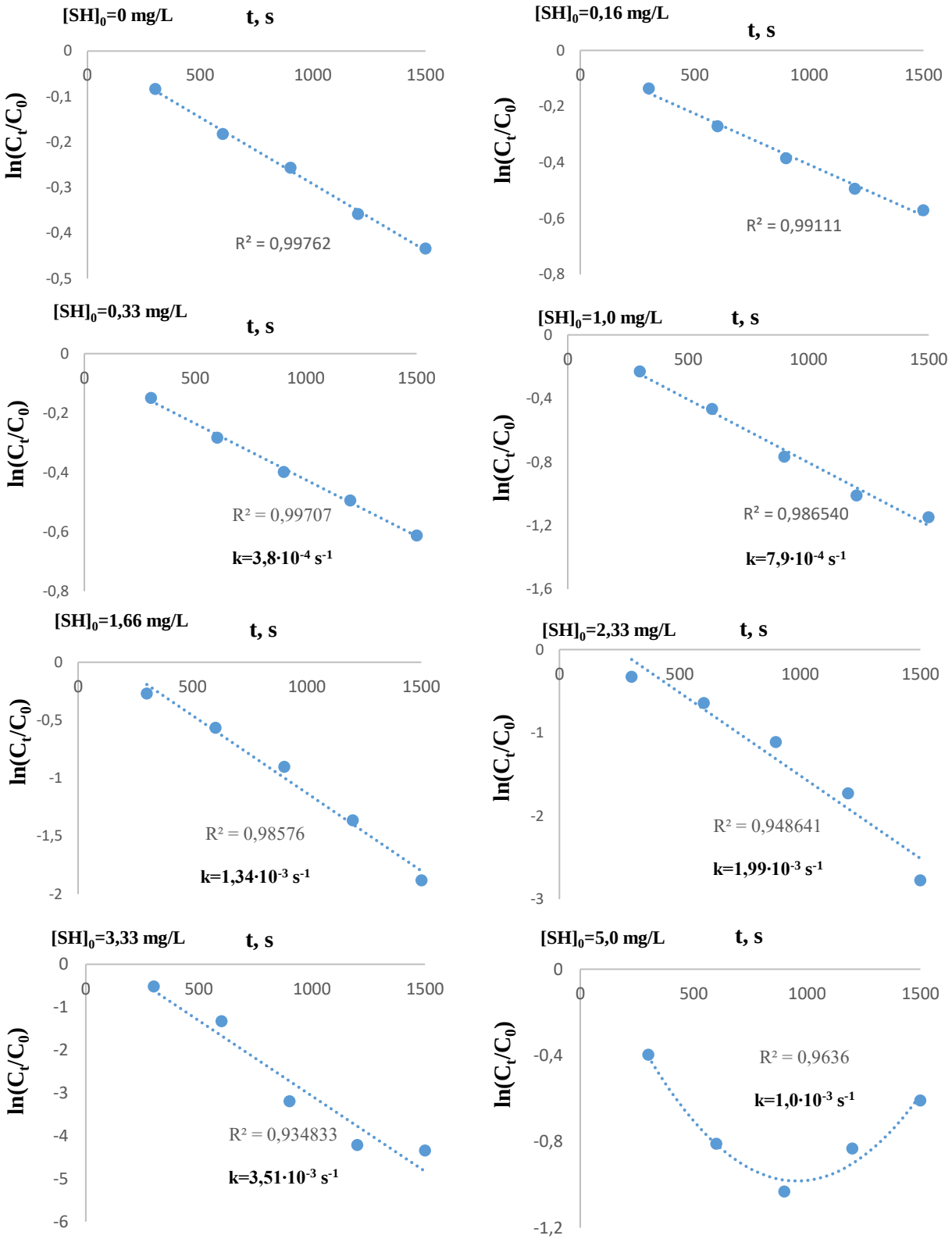


Fig. A35.1. Constantele efective ale fotolizei induse ale TU la diferite concentrații de SsH în sistem, sistem model iradiat la lampa DRT-400, *[TU]$_0$=2,0·10^{-3} M, pH=6,8, t=25 °C*

Anexa 36. Influența SsH asupra procesului de fotoliză sensibilizată al TU, Cys, GSH și ATG, sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

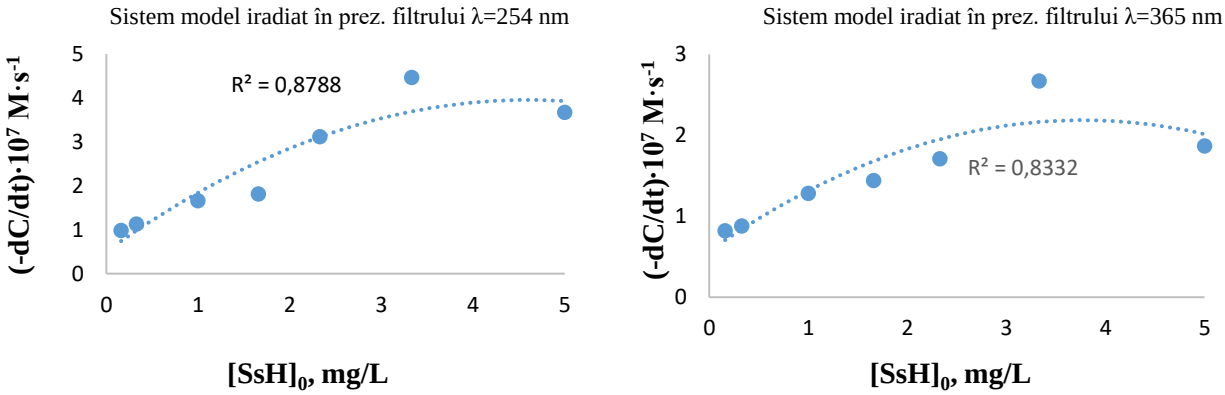


Fig. A36.1. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată cu SsH ale TU în funcție de concentrația acestora în sistem, la diferite surse de iradiere,
[TU]₀=2,0·10⁻³ M, pH=6,8, t=25 ºC

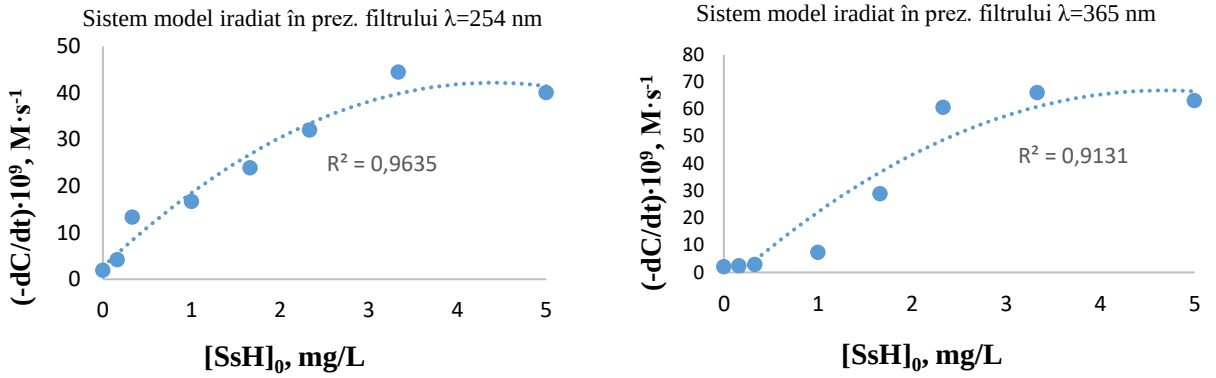


Fig. A36.2. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată cu SsH ale Cys în funcție de concentrația SsH în sistem, la diferite surse de iradiere, *[Cys]₀=1,67·10⁻⁵ M, pH=6,8, t=25 ºC*

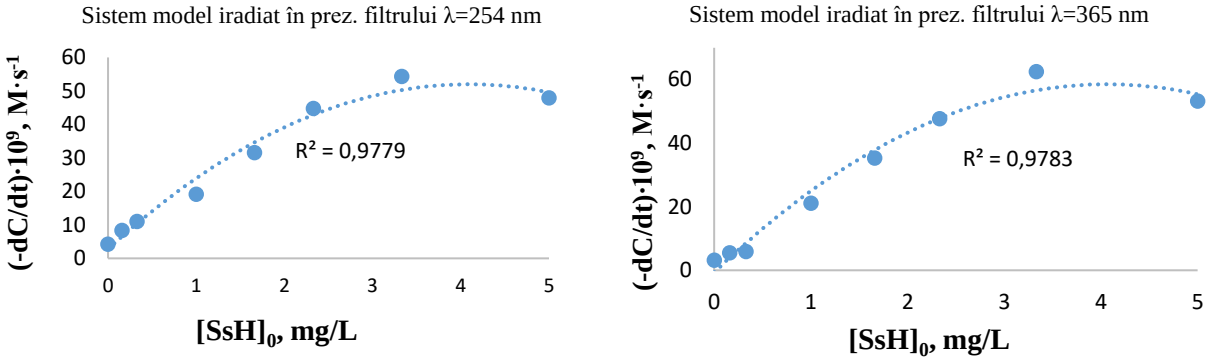


Fig. A36.3. Variația vitezelor de fotoliză sensibilizată cu SsH ale GSH în funcție de concentrațiile SsH în sistem, la diferite surse de iradiere,
[GSH]₀= 1,67·10⁻⁵ M, pH=6,8, t=25 ºC

Anexa 37. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al TU, Cys și GSH și ATG, sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

Tabelul A37.1. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al TU, *$[TU]_0$ =2,0·10^{-3} M, pH=6,8, t=25 ºC*

[SsH], mg/L / Sursa de iradiere	k·10^4, s^{-1}								$k_{med.}\cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
	0,0	0,2	0,3	1,0	1,7	2,3	3,3	5,0	-	-
254 nm	4,5	5,3	6,2	9,5	10,6	21,0	37,0	26,7	15,1	7 min 39 s
365 nm	3,8	4,4	4,7	7,1	8,1	9,9	17,1	11,0	8,3	13 min 55 s

Tabelul A37.2. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al Cys, *$[Cys]_0$=1,67·10^{-5} M, pH=6,8, t=25 ºC*

[SsH], mg/L / Sursa de iradiere	k·10^4, s^{-1}								$k_{med.}\cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
	0,0	0,2	0,3	1,0	1,7	2,3	3,3	5,0	-	-
254 nm	1,6	2,4	3,8	5,7	6,1	7,2	8,6	7,7	5,3	21 min 47 s
365 nm	0,6	1,5	1,8	3,3	7,2	13,5	15,1	11,4	6,8	16 min 59 s

Tabelul A37.3. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al GSH la diferite surse de iradiere, *$[GSH]_0$=1,67·10^{-5} M, pH=6,8, t=25 ºC*

[SsH], mg/L / Sursa de iradiere	k·10^4, s^{-1}								$k_{med.}\cdot 10^4$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
	0,0	0,2	0,3	1,0	1,7	2,3	3,3	5,0	-	-
254 nm	0,4	5,4	7,3	14,0	27,9	54,1	123,6	65,6	37,3	3 min 5 s
365 nm	1,0	3,5	3,7	15,9	33,5	64,8	109,7	75,9	38,5	3 min

Tabelul A37.4. Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză sensibilizată al ATG

Sursa de iradiere	***ATG-SsH***		***ATG-SsH-H_2O_2***		***ATG-SsH-H_2O_2-Fe(III)***		***ATG-SsH-H_2O_2-Cu(II)***	
	$k_{med}\cdot 10^{-7}$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k_{med}\cdot 10^{-6}$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k_{med}\cdot 10^{-6}$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$	$k_{med}\cdot 10^{-5}$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$
254 nm	5,64	14 zile 5 h 23 min 4 s	3,29	2 zile 10 h 31 min 23 s	6,30	1 zi 6 h 33 min 43 s	1,33	14 h 28 min 36 s
365 nm	7,58	10 zile 14 h 42 s	2,37	3 zile 9 h 14 min 27 s	3,76	2 zile 3 h 12 min 27 s	0,59	1 zi 8 h 8 min 37 s

Anexa 37. Dependența vitezei de fotoliză sensibilizată ale ATG în funcție de diferiți parametri. Sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

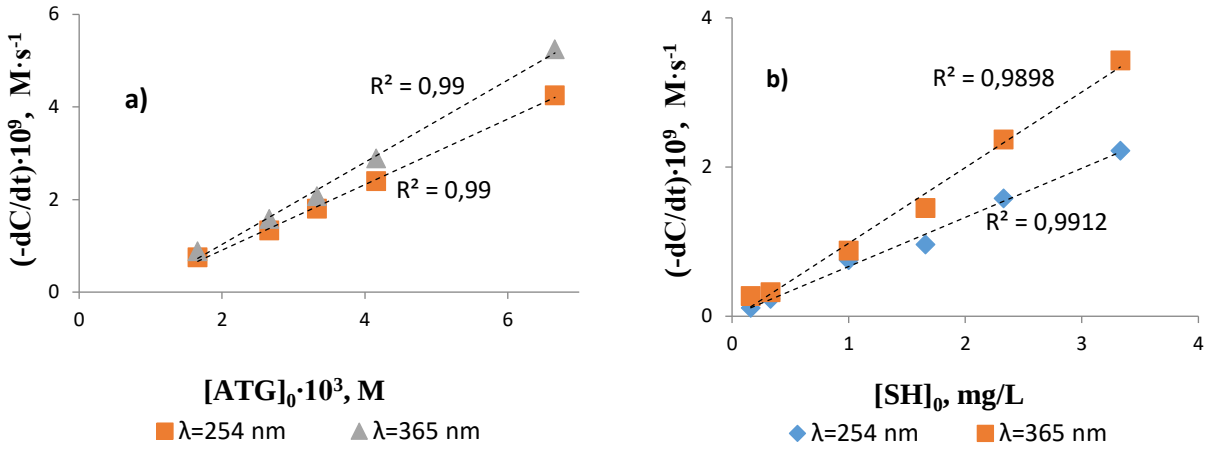


Fig. A37.1. Dependența vitezei de fotoliză sensibilizată ale ATG, a) în funcție de concentrația acestuia, $[SsH]_0$=1 mg/L; b) în funcție de concentrația SsH, *$[ATG]_0=1{,}66\cdot10^{-3}$ M, pH=6,5, t=25 ºC*

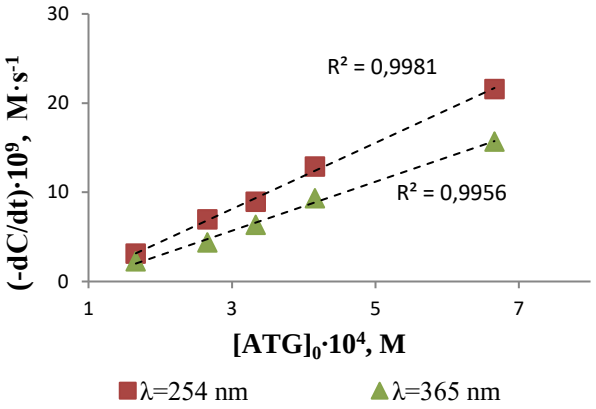


Fig. A37.2. Dependențele vitezelor de fotoliză indusă ale ATG în funcție de concentrația acestuia, *$[SsH]_0$=1 mg/L, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-3}$ M, pH = 6,5, t= 25 ºC*

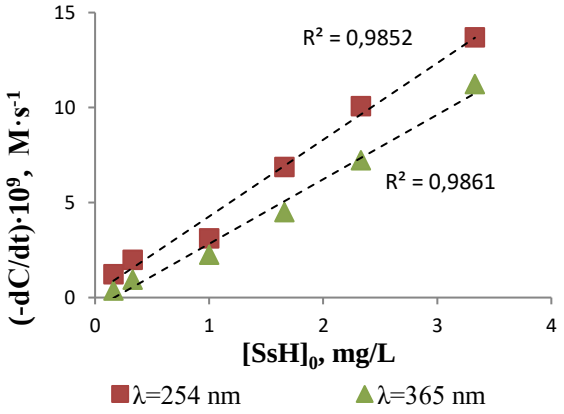


Fig. A37.3. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația SsH, *$[ATG]_0=1{,}66\cdot10^{-4}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-3}$ M, pH = 6,5, t= 25 ºC*

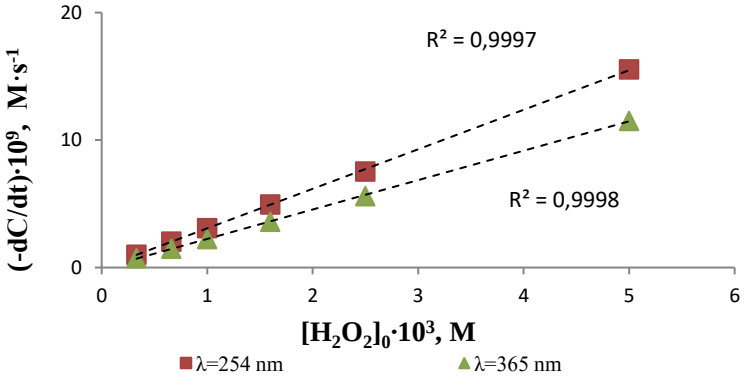


Fig. A37.4. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *$[ATG]_0=1{,}66\cdot10^{-4}$ M, $[SsH]_0$=1 mg/L, pH = 6,5, t=25 ºC*

Anexa 37 (continuare). Dependența vitezei de fotoliză sensibilizată ale ATG în funcție de diferiți parametri. Sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

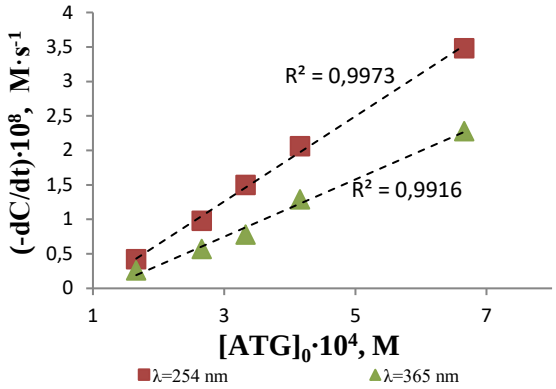


Fig. A37.5. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, *[SsH]₀=1 mg/L, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, [Fe(III)]₀ =1·10⁻⁵ M, pH=6,5, t=25 ºC*

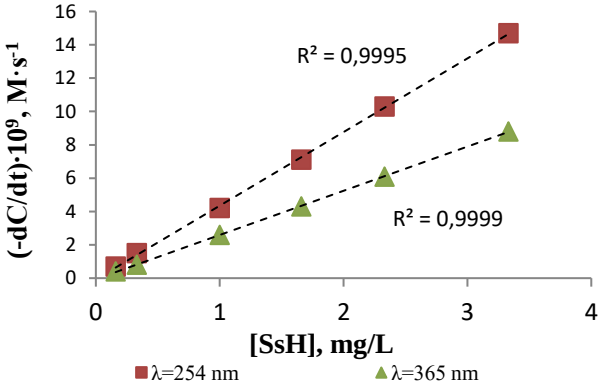


Fig. A37.6. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația SsH, *[ATG]₀ =1,66·10⁻⁴ M, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, [Fe(III)] =1·10⁻⁵ M, pH=6,5, t=25 ºC*

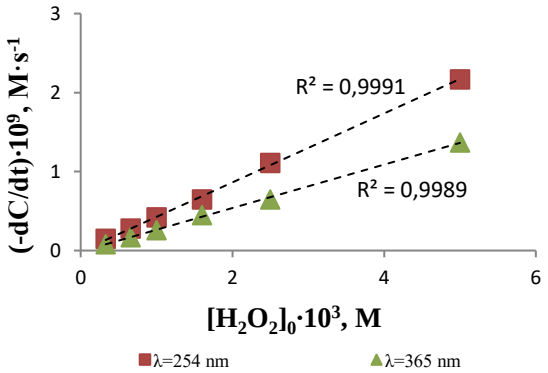


Fig. A37.7. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *[ATG]₀ =1,66 ·10⁻⁴ M, [SsH]₀ =1 mg/L, [Fe(III)]₀ =1·10⁻⁵ M, pH = 6,5, t=25 ºC*

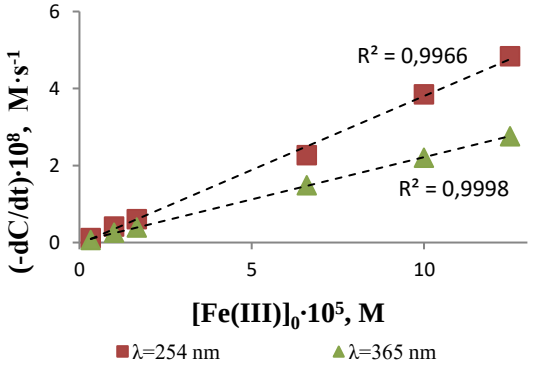


Fig. A37.8. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația ionilor de Fe(III), *[ATG]₀ = 1,66·10⁻⁴ M, [SsH]₀ =1 mg/L, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, pH= 6,5, t=25 ºC*

Anexa 37 (continuare). Dependența vitezei de fotoliză sensibilizată ale ATG în funcție de diferiți parametri. Sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

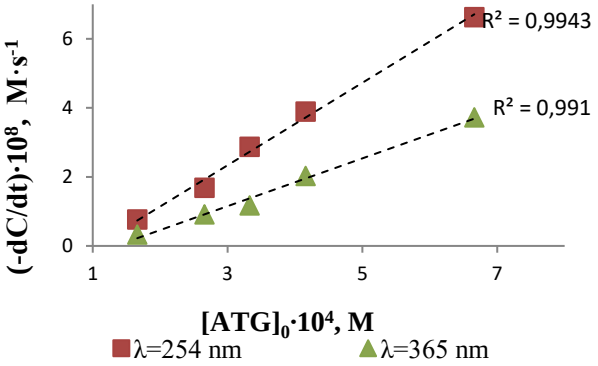


Fig. A37.9. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația acestuia, *[SsH]₀=1 mg/L, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, [Cu(II)]₀=1·10⁻⁵ M, pH=6,5, t=25 ºC*

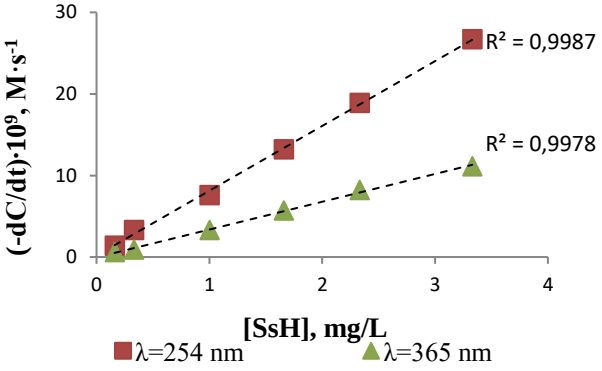


Fig. A37.10. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația SsH, *[ATG]₀=1,66·10⁻⁴ M, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, [Cu(II)]₀ =1·10⁻⁵ M, pH= 6,5, t=25 ºC*

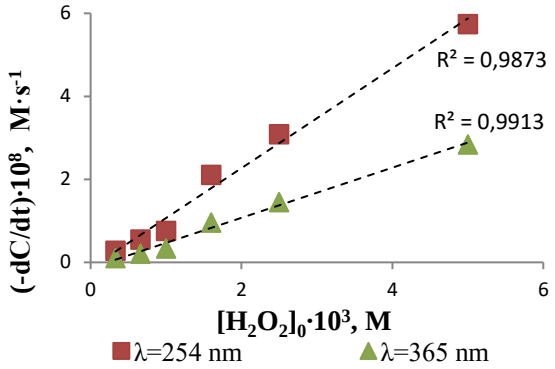


Fig. A37.11. Dependențele vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația H_2O_2, *[ATG]₀ =1,66·10⁻⁴ M, [SsH]₀=1 mg/L, [Cu(II)]₀=1·10⁻⁵ M, pH=6,5, t=25 ºC*

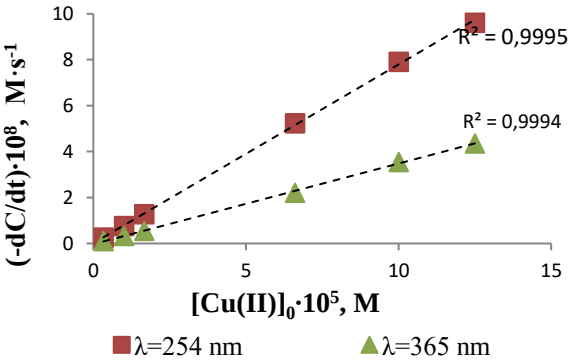


Fig. A.37.12. Dependența vitezelor de oxidare fotochimică ale ATG în funcție de concentrația ionilor de Cu(II), *[ATG]₀=1,66·10⁻⁴ M, [SsH]₀= 1 mg/L, [H₂O₂]₀=1·10⁻³ M, pH=6,5, t=25 ºC*

Anexa 38. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația TU și în funcție de diferiți parametri. Sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

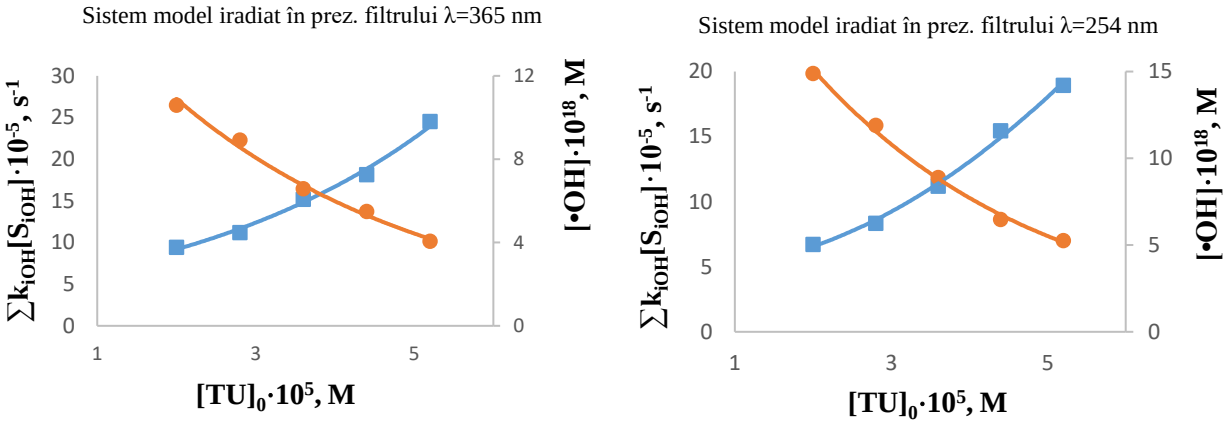


Fig. A38.1. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația TU, la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$=1,1·10^{-5} M; [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-2} M, pH=6,8, t=20 ºC*

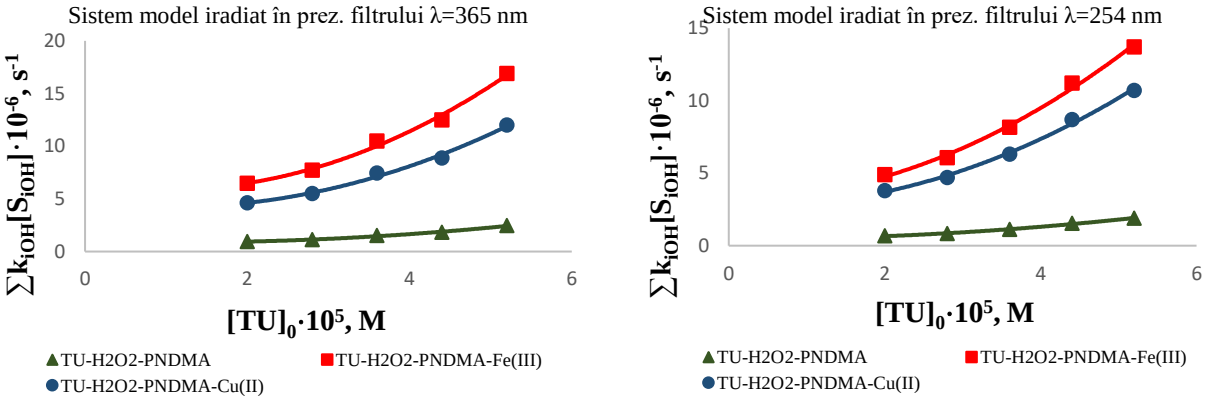


Fig. A38.2. Variația capacității de inhibiție funcție de concentrația TU, la diferite surse de iradiere, *[PNDMA]$_0$=1,1·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-2} M, [Cu(II)]$_0$=5·10^{-6} M, [Fe(III)]$_0$=5·10^{-6} M, pH=6,8, t=20 ºC*

Tabelul A38.1. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de TU, în prezența ionilor de: a) Cu(II), b) Fe(III), *[PNDMA]$_0$=1,1·10^{-5} M, [H$_2$O$_2$]$_0$=1·10^{-2} M, [Cu(II)/Fe(III)]$_0$=1·10^{-6} M, pH=6,8, t=20 ºC*

[˙OH]$_0$ · 10^{18}, M		
Sursa de iradiere / [TU]$_0$ ·10^5, M	*254 nm*	*365 nm*
2,00	2,63	2,17
2,80	2,12	1,82
3,60	1,58	1,34
4,40	1,15	1,12
5,20	0,93	0,83

a)

[˙OH]$_0$ · 10^{18}, M		
Sursa de iradiere / [TU]$_0$ ·10^5, M	*254 nm*	*365 nm*
2,00	2,04	1,54
2,80	1,65	1,29
3,60	1,22	0,95
4,40	0,89	0,80
5,20	0,73	0,59

b)

Anexa 39. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația GSH și în funcție de diferiți parametri. Sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

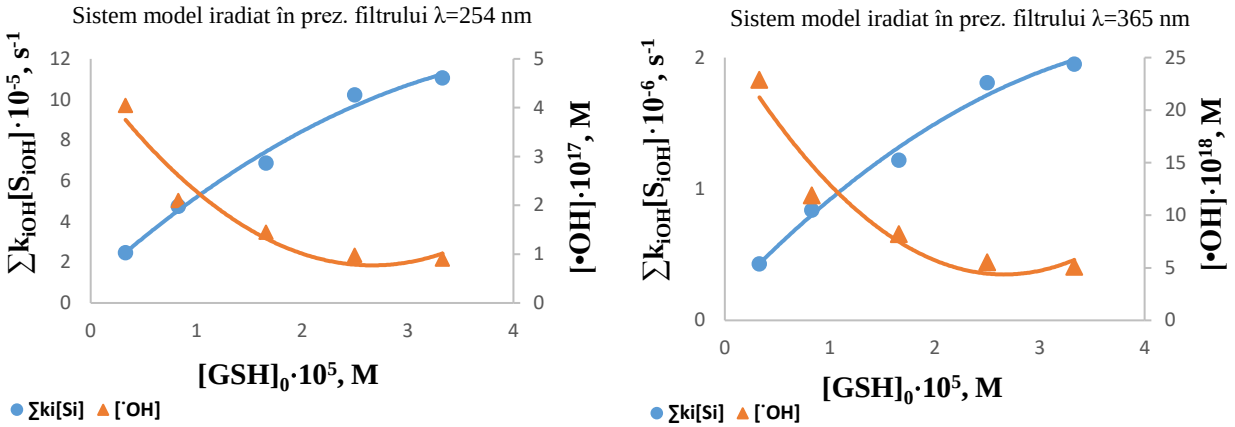


Fig. A39.1. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația GSH, la diferite surse de iradiere, *$[PNDMA]_0=1,1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

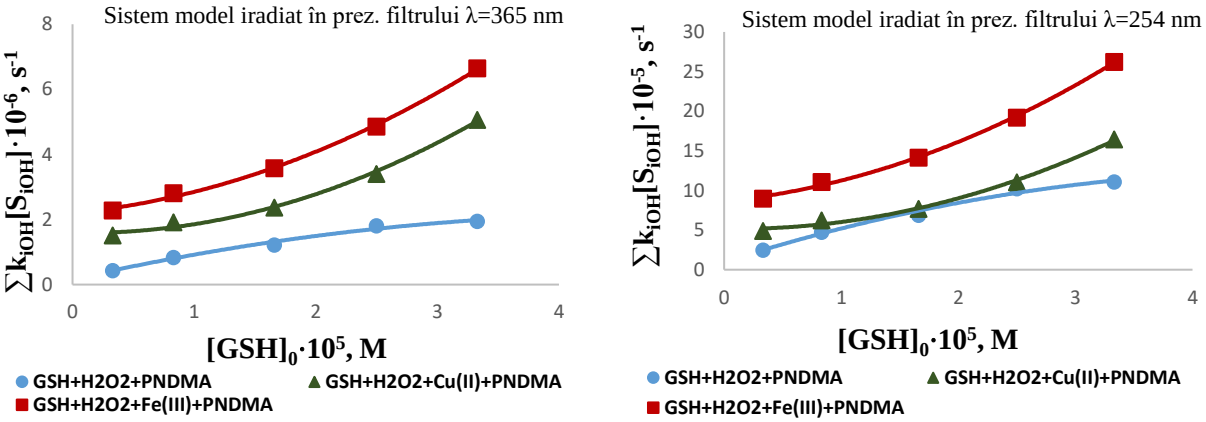


Fig. A39.2. Variația capacității de inhibiție funcție de concentrația GSH, la diferite surse de iradiere. *$[PNDMA]_0 = 1,1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0= 1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)]_0= 5\cdot10^{-6}$ M, $[Fe(III)]_0= 5\cdot10^{-6}$ M, pH = 6,8, t=20 ºC*

Tabelul A39.1. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de GSH, în prezența ionilor de: a) Cu(II), b) Fe(III), *$[PNDMA]_0=1,1\cdot10^{-5}$ M, $[H_2O_2]_0=1\cdot10^{-2}$ M, $[Cu(II)/Fe(III)]_0=1\cdot10^{-6}$ M, pH=6,8, t=20 ºC*

$[\dot{O}H]_0 \cdot 10^{18}$, M		
Sursa de iradiere / $[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	*254 nm*	*365 nm*
0,33	20,41	6,61
0,83	16,05	5,20
1,66	13,00	4,21
2,50	9,06	2,93
3,33	6,08	1,97

a)

$[\dot{O}H]_0 \cdot 10^{18}$, M		
Sursa de iradiere / $[GSH]_0 \cdot 10^5$, M	*254 nm*	*365 nm*
0,33	11,13	4,39
0,83	9,02	3,65
1,66	7,06	2,79
2,50	5,21	2,06
3,33	3,81	1,50

b)

Anexa 40. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația ATG și în funcție de diferiți parametri. Sisteme model iradiate la Lampa VL-215.LC, în prezența filtrului λ=254 nm și λ=365 nm

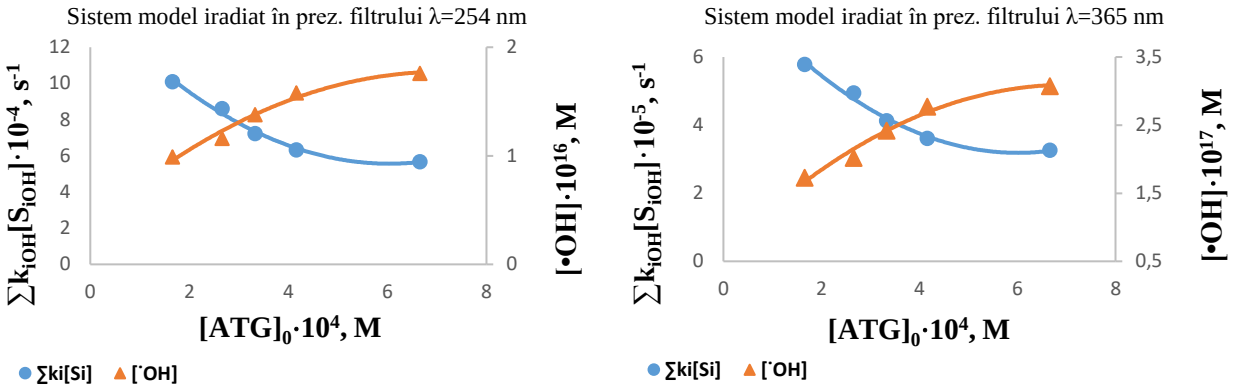


Fig. A40.1. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH în funcție de concentrația ATG, la diferite surse de iradiere, *$[PNDMA]_0$ = 1,1·10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$=1·10^{-2} M, pH=6,8, t=20 ºC*

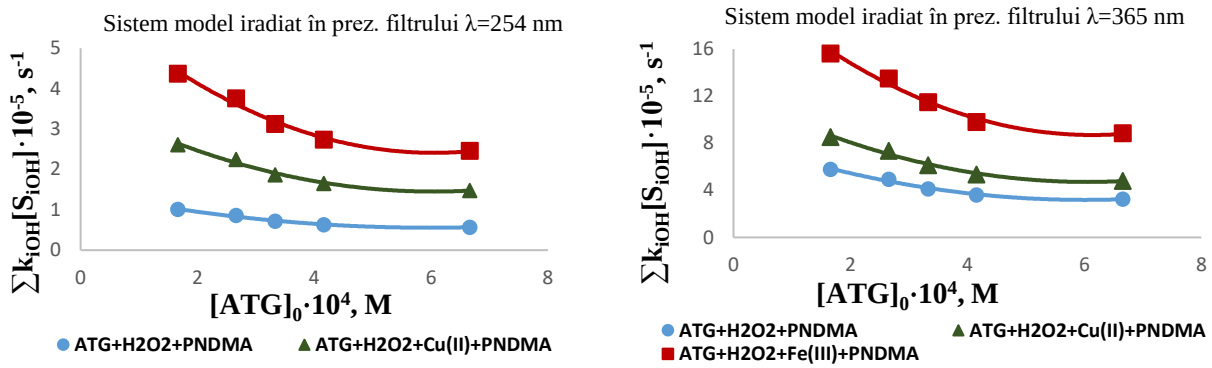


Fig. A40.2. Variația capacității de inhibiție funcție de concentrația ATG, la diferite surse de iradiere, *$[PNDMA]_0$=1,1·10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$=1·10^{-2} M, $[Cu(II)]_0$=5·10^{-5} M, $[Fe(III)]_0$=5·10^{-5} M, pH=6,8, t=20 ºC*

Tabelul A40.1. Concentrațiile radicalilor OH, generați în sistem, la variația concentrației de ATG, în prezența ionilor de: a) Cu(II), b) Fe(III), *$[PNDMA]_0$=1,1·10^{-5} M, $[H_2O_2]_0$=1·10^{-2} M, $[Cu(II)/Fe(III)]_0$=1·10^{-5} M, pH=6,8, t=20 ºC*

$[˙OH]_0 \cdot 10^{17}$, M		
Sursa de iradiere / $[ATGT]_0 \cdot 10^4$, M	*254 nm*	*365 nm*
1,66	3,83	1,17
2,66	4,43	1,36
3,33	5,35	1,63
4,16	6,07	1,87
6,66	6,77	2,08

a)

$[˙OH]_0 \cdot 10^{17}$, M		
Sursa de iradiere / $[ATG]_0 \cdot 10^4$, M	*254 nm*	*365 nm*
1,66	2,29	0,64
2,66	2,66	0,74
3,33	3,19	0,87
4,16	3,65	1,02
6,66	4,06	1,13

b)

Anexa 41. Actul de implementare a activității științifice în practică din 17.05.2019, încheiat între Universitatea de Stat din Moldova, LCȘ Chimie ecologică și Primăria satului Ustia, raionul Dubăsari

Actul
de implementare a activităţii ştiinţifice în practică

s. Ustia, r. Dubăsari „17„ 05 2019

Primăria satului Ustia, raionul Dubăsari
Locul implementării: denumirea instituţiei, întreprinderii, organizaţiei

În persoana primarului, **dnei Urîtu Aurica**, pe de o parte, şi a Universităţii de Stat din Moldova, LCŞ "Chimie ecologică" în persoana conducătorului subproiectului *„Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanţi greu bipodegradabili şi compoziţia, autopurificarea chimică, posibilităţi de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos"*, dna dr., conf. univ. **Viorica Gladchi** pe de altă parte, au întocmit prezentul act şi menţionează că elaborarea **evaluarea compoziţiei chimice a apelor r. Răut şi influenţa acestuia asupra fluviului Nistru** (executor – LCŞ Chimie ecologică) a fost implementată pe parcursul perioadei mai 2018 – mai 2019.

LCŞ Chimie ecologică a Universităţii de Stat din Moldova a transmis **PRIMĂRIEI satului USTIA, raionul Dubăsari, informaţia, concluziile şi recomandările privind:**

a) Caracteristica bazinelor hidrografice ale r. Răut şi fl. Nistru;
b) Descrierea metodelor de determinare a compoziţiei chimice a apelor de suprafaţă;
c) Compoziţia chimică a apelor r. Răut în regiunea s. Ustia la gura de vărsare în fl. Nistru;
d) Poluanţi specifici a apelor;
e) Influenţa apelor r. Răut asupra compoziţiei chimice a fl. Nistru;
f) Posibilităţi de utilizare a apelor r. Răut pentru irigare;
g) Posibilităţi de implicare a comunităţii satului în protecţia apelor r.Răut şi fl. Nistru, având un efect social semnificativ.

În crespundere cu cele menţionate, ambele părţi au ajuns la concluzia că implementarea privind **evaluarea compoziţiei chimice a apelor r. Răut şi influenţa acestuia asupra fluviului Nistru** (executor – LCŞ Chimie ecologică) pe parcursul perioadei mai 2018 – mai 2019 a luat sfârşit.

Primarul s. Ustia, r. Dubăsari
Urîtu Aurica _____

Conducătorul subproiect
Dr., conf.univ. Viorica Gladchi _____

Anexa 42. Actul de implementare a activității științifice în practică din 25.05.2019, încheiat între Universitatea de Stat din Moldova, LCȘ Chimie ecologică și Primăria satului Dănceni, raionul Ialoveni

Actul
de implementare a activităţii ştiinţifice în practică

s. Dănceni, r. Ialoveni „25" 05. 2019

Primăria satului Dănceni, raionul Ialoveni
Locul implementării: denumirea instituţiei, întreprinderii, organizaţiei

În persoana primarului, **dlui Vîrlan Andrei**, pe de o parte, şi a Universităţii de Stat din Moldova, LCŞ "Chimie ecologică" în persoana conducătorului subproiectului *„Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanţi greu bipodegradabili şi compoziţia, autopurificarea chimică, posibilităţi de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos"*, dna dr., conf. univ. **Viorica Gladchi** pe de altă parte, au întocmit prezentul act şi menţionează că elaborarea **evaluarea compoziției chimice a apelor din lacul de acumulare Dănceni (ANII 2018-2019)** (executor – LCŞ Chimie ecologică) a fost implementată pe parcursul perioadei mai 2018 – mai 2019.

LCŞ Chimie ecologică a Universităţii de Stat din Moldova a transmis **PRIMĂRIEI satului Dănceni, raionul Ialoveni, informaţia, concluziile şi recomandările privind:**

a) Caracteristica generală a apelor de suprafaţă;
b) Descrierea metodelor de determinare a compoziţiei chimice a apelor de suprafaţă;
c) Compoziţia chimică a apelor lacului Dănceni în perioada anilor 2018-2019;
d) Poluanţi specifici a apelor lacului;
e) Posibilităţi de implicare a comunităţii satului în protecţia apelor l. Danceni, având un efect social semnificativ.

În corespundere cu cele menţionate, ambele părţi au ajuns la concluzia că implementarea privind **evaluarea compoziției chimice a apelor din lacul de acumulare Dănceni (ANII 2018-2019)** (executor – LCŞ Chimie ecologică) pe parcursul perioadei mai 2018 – mai 2019 a luat sfârşit.

Primarul s. Dănceni, r. Ialoveni
Vîrlan Andrei

Conducătorul subproiect
Dr., conf.univ. Viorica Gladchi

Anexa 43. Actul de implementare a activității științifice în practică din 15.06.2021, încheiat între Universitatea de Stat din Moldova, LCȘ Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne și grupul-client, satul Hagimus, raionul Căușeni

Actul
de implementare a activității științifice în practică

s. Hagimus, r. Căușeni „15" iunie 2021

GȚ "Bunduchi Sergiu", GȚ „Novac Tifoei", GȚ "Luliuca Andrei", GȚ "Gherghelegiu Serghei", satul Hagimus, raionul Căușeni
Locul implementării: denumirea instituției, întreprinderii, organizației

În persoana reprezentantului grupului-client, **dlui Bunduchi Sergiu**, pe de o parte, și a Universității de Stat din Moldova, LCȘ "Chimie ecologică și tehnologiile chimice moderne" în persoana conducătorului echipei de la USM a proiectului *20.80009.5007.27 Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu,* dna dr., conf. univ. **Viorica Gladchi** pe de altă parte, au întocmit prezentul act și menționează că elaborarea **evaluarea compoziției chimice a apelor fluviului Nistru** a fost implementată pe parcursul perioadei februarie 2020-mai 2021.

LCȘ *Chimie ecologică și tehnologiile chimice moderne* a Universității de Stat din Moldova a transmis grupului-client **informația, concluziile și recomandările privind:**

a) Caracteristica bazinului hidrografic a fl. Nistru;
b) Compoziția chimică a apelor fl. Nistru în regiunea s. Hagimus, r. Căușeni;
c) Poluanți specifici ai apelor;
d) Posibilități de utilizare a apelor fl. Nistru pentru irigare.

Această informație va fi folosită de grupul-client pentru aplicarea în proiecte, finanțate de UCIP-IFAD (Finanțare Rurală și Dezvoltare a Întreprinderilor Mici), privind construcția stațiilor de pompare moderne și a sistemelor de irigare.

GȚ "Bunduchi Sergiu"
Bunduchi Sergiu

Conducătorul echipei USM
Dr., conf.univ. Viorica Gladchi

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnata, Lis Angela, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Data Lis Angela

Semnătura

CV-ul candidatului

INFORMAŢII PERSONALE

Lis Angela Serghei



Chișinău / Botanica, str. Decebal 91/2, ap. 54, R. Moldova

069737563 069737563

angelalis85@yahoo.com

Sexul feminin | Data nașterii 24.08.1985 | Naționalitatea Moldoveancă

Experienţa Profesională

Septembrie 2020 – prezent	Asistent universitar USM, cercetător științific stagiar, Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea Chimie și Tehnologie Chimică, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică
Noiembrie 2018 – august 2020	Aparatist la epurarea chimică a apelor la centralele electrice, S.A. "Termoelectrica"
Septembrie 2008- august 2017	Lector USM, cercetător științific stagiar, Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea Chimie şi Tehnologie Chimică, Departamentul Chimie Industrială şi Ecologică
Tipul sau sectorul de activitate	Învățământ și educație

EDUCAŢIE ŞI FORMARE

2014-2016	Modulul psiho-pedagogic
2013-2016	Studii de doctorat, USM, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică
2008-2010	Studii de masterat, Departamentul Chimie Industrială şi Ecologică; USM
2004-2008	Studii de licență, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, USM
2001-2004	Studii liceale, Liceul Teoretic „Ştefan cel Mare" Rezina
1992-2001	Studii gimnaziale, Gimnaziul Ciorna

Sfera intereselor științifice

- Chimia apelor
- Capacitatea de tamponare a unor ape naturale
- Calitatea apelor de suprafață
- Transformări fotochimice ale poluanților de mediu în sistemele acvatice
- Capacitatea de autopurificare a apelor naturale

Limba(i) maternă(e): Limba română

Alte limbi străine cunoscute

INTELEGERE		VORBIRE		SCRIERE
Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
Rusă	C1	C1	C1	C1	C1
Engleză	B2	B2	B2	B2	B2
Franceză	B1	B2	B2	B2	B1

Competențe personale

Competențe de comunicare
- Spirit de echipă; comunicare zilnică cu studenții și colegii. Participare activă la activitățile colectivului.

Competențe organizatorice
- Organizator la „Botezul chimiștilor” și alte activități din cadru USM.
- Responsabilă de practica tehnologică.
- Participarea la conferințe
- Moderator conferințe
- Responsabil de organizarea conferințelor

Competențe informatice: O bună cunoaștere a instrumentelor Microsoft Office™: Word, Excel, Power Point; Internet

Permis de conducere: Categoria B

Participări în proiecte naționale:

2009 – 2010 – “Rolul afluenților asupra formării calității apelor fluviului Nistru și studiul calității apei izvoarelor/cișmelelor din bazinul Nistru ca sursă de alimentare cu apă și pentru irigare”
2011-2012 – “Rolul afluenților în formarea compoziției chimice a apelor fl. Nistru și izvoarelor din bazinul Nistrului ca ecosisteme natural și surse de ape potabile și pentru irigare.
2011-2014 – “Procese redox catalitice în tehnologii mai pure și mediul ambiant”
2015 – 2017 - Elaborarea procedeelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu bipodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos”
2021-2023 - Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu

Participări în proiecte internaționale

2013- 2014 - Project 31 coordinator for the region Ukraine, Moldova, South- Eastern Europe, Central Asia and Caucasus "Network of universities and institutes for raising awareness on dual-use concerns of chemical materials"

2014- 2015 – CisWastewater – Continous improvement strategy for increasing the efficiency of wastewaters treatment facilities in the Black Sea coastal states.

Merite

Vara 2014 - diplomă de participare la școala doctorală
2014 – bursa de Excelență a Guvernului pe anul 2015
2015 – bursa de Excelență a Federației mondiale a savanților

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI DE DOCTORAT

1. Articole în monografii internaționale

1. GLADCHI, V., GOREACEVA, N., DUCA, Gh., BUNDUCHI, E., BORODAEV, R., ŞURÎGHINA, O., **LIS, A.** Chemical Compozition 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 şi 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. In: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale şi 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. In: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale şi ale naturii* ". 2015, 1(81), pp. 224-229. ISSN 1814-3237
3. GONTA, M., **LIS, A.,** MOCANU, L. Apeducte, sisteme de canalizare şi staţii de epurare în Republica Moldova. *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe reale şi 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. In: *Studia Universitatis Moldaviae, seria „Ştiinţe reale şi 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., ŞURÎGHINA, O., ROMANCIUC, L. Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. In: *Studia Universitatis, seria „Ştiinţe reale şi 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 тиомочевины на процессы самоочищения водных систем. In: *Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, Ломоносов-2021, 12-23 апреля, "Секция Химия"*. Москва, 2021, cc. 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 Chestry" 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 Chestry", 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 glutationului în sisteme acvatice. In: *Integrare prin cercetare şi inovare, "ştiinţe ale naturii şi 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 capacităţii de autopurificare a apelor lacului Dănceni în prezenţa glutationului. In*: Integrare prin cercetare şi inovare, "ştiinţe ale naturii şi 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. In: *Integrare Prin Cercetare Şi Inovare, "ştiinţe ale naturii şi 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. In: *Integrare Prin Cercetare Şi Inovare, "Ştiinţe ale naturii şi 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 glutationului în ape. In*: Integrare Prin Cercetare Şi Inovare, "ştiinţe ale naturii şi 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. In: *Integrare prin cercetare şi inovare, "ştiinţe ale*

naturii şi exacte", 28-29 septembrie, 2016, Chişinău. 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. In: *Rezumatele comunicărilor la Conferința Tehnico-Ştiinţifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor şi Studenţilor, 26-28 noiembrie, 2015, Chişinău*. 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. In*: Rezumatele comunicărilor la Conferința ştiințifică 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. In: *Rezumatele comunicărilor la Conferința ştiințifică 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. In: *Integrare prin cercetare şi inovare, "ştiinţe ale naturii și exacte", 26-28 septembrie 2013, Chişinău*. Chisinau: USM, 2013, pp. 77-79.
11. **LIS, A.,** BUNDUCHI, E. Evaluarea stabilităţii la acidulare a apelor Nistrului. In: *Materialele Conferinţei ştiinţifice a masteranzilor şi doctoranzilor "Cercetare şi inovare – perspective de evoluţie şi integrare europeană"*, USM, Chişinău, 2009, pp. 77-78.