

CZU: 543.3: 577.354: 574.633

FOTOLIZA DIRECTĂ A CISTEINEI ȘI TIOUREEI ÎN SOLUȚII APOASE

Angela LIS

Universitatea de Stat din Moldova

A fost studiată fotoliza directă în soluții apoase a tioureei (TU) și cisteinei pe sisteme model cu scopul de a estima rolul lor în procesele ce decurg în apele naturale. S-a constatat că atât tioureea, cât și cisteina se supun fotolizei directe la iradiere cu diferite surse de lumină artificială. Din rezultatele obținute se poate afirma că viteza de oxidare a acestor tioli depinde direct proporțional de concentrația inițială a tiolului în sistem, precum și de spectrul de emisie al lămpii. Au fost determinate randamentele cuantice ale tioureei și cisteinei cu ajutorul actinometrului chimic ferioxalatul de potasiu ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$). S-a constatat că randamentul cuantic al TU este cu mult mai mare ca unitatea, ceea ce denotă că în procesul de distrugere a tioureei doar la etapa inițială are loc reacția fotochimică, care este urmată de reacții chimice, posibil radicalice. Deci, TU poate fi inițiator al reacțiilor de autopurificare chimică în apele naturale.

Cuvinte-cheie: tioli, cisteină, tiouree, actinometru chimic, randament cuantic, fotoliză directă.

DIRECT PHOTOLYSIS OF THE CYSTEINE AND THIOUREA IN AQUEOUS SOLUTIONS

It was studied direct photolysis in aqueous solutions of the thiourea and cysteine on the model system in order to estimate their role in the processes arising in the natural waters. It has been found that both of them, thiourea and cysteine, have been subjected to direct photolysis at irradiation with different artificial light sources. From the results obtained it was found that oxidation rate of these thiols depends directly proportional to the initial concentration of thiol in the system and the emission spectrum of the lamp. There were determined quantum yields of thiourea and cysteine using chemical actinometer $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. It was found that the quantum yield of thiourea is much greater than unity, which shows that on the destruction of thiourea only at the initial stage occurs photochemical reaction, which is followed by chemical reactions, possibly radical reactions, so thiourea can be the initiator of chemical self-purification reactions in the natural waters.

Keywords: thiols, cysteine, thiourea, chemical actinometer, quantum yield, direct photolysis.

Introducere

Apa constituie un element fundamental al mediului ambiant, fără de care este de neconceput viața pe Pământ și, totodată, o resursă naturală principală cu un rol multiplu în viața economică. În acest context, prezintă un obiect de studiu extrem de important pentru cercetători din diferite domenii. Obiectele acvatice fiind mediu de viață pentru hidrobionți, deseori pot fi folosite și ca sursă pentru alimentare cu apă potabilă a populației și pentru alte necesități din activitatea umană, de aceea studiul calității apelor are un caracter atât științific, cât și aplicativ [1,2, p.118].

Apele naturale au proprietatea de a se regenera permanent, datorită capacității de autopurificare, care include totalitatea proceselor biologice, chimice și fizice, însă apele naturale sunt limitate. Rezervele de apă se micșorează an de an din cauza poluării acestora. Analiza proceselor de autopurificare chimică denotă că ele decurg mai eficient în prezența radiațiilor solare, esențiale fiind radiațiile UV. Radiațiile solare au o importanță deosebită pentru ecosistemele acvatice (în procesele biologice ca fotosinteza, sinteza nutrienților sub forme disponibile). Ele afectează ciclurile biogeochimice ale carbonului, azotului, fosforului și sulfului, precum și pot iniția diferite procese fotochimice, care duc la transformările poluanților din obiectele acvatice [3, p.317].

În compoziția apelor naturale intră un număr mare de substanțe organice dizolvate. Unele reprezintă produși organici naturali din ape, iar altele pătrund în bazinele acvatice cu apele de șiroire. Un grup de substanțe organice prezente în apele naturale sunt substanțele tiolice, care pot fi convențional divizate, după proveniența lor, în două subgrupuri principale. Primul subgrup include substanțele tiolice care participă la metabolismul hidrobionților, de exemplu – cisteina și glutatoniul [3]. Cel de-al doilea subgrup este reprezentat de substanțele care apar în apele naturale ca rezultat al impactului antropogen asupra mediului. În calitate de astfel de substanțe poate fi tioureea ce se utilizează la sinteza diferitelor substanțe, în industria fertilizanților și insecticidelor, vopselelor, coloranților și maselor plastice, precum și acidul tioglicolic care pătrunde în mediul acvatic din industria prelucrării pielii. Prezența lor în obiectele acvatice este nedorită, deoarece duc la inhibarea proceselor de autopurificare chimică a apelor [4].

Pentru elucidarea legităților fotolizei directe a unor tioli în apele naturale au fost efectuate investigații pe sisteme model. Studiul mecanismelor de transformare a substanțelor pe sisteme-model permite a explica procesele ce au loc în ecosistemele naturale și a propune metode de diminuare a poluării acestora.

În calitate de poluanți au fost selectați doi tioli: tioureea, care pătrunde în apele naturale cu apele de șiroire și cu apele reziduale de la industria fertilizanților și insecticidelor, vopselelor, coloranților și maselor plastice, și cisteina, care se formează în mediul acvatic în rezultatul proceselor biochimice. Respectiv, este necesară evaluarea impactului acestor tioli asupra proceselor de poluare și autopurificare a apelor naturale.

În rezultatul investigațiilor a fost determinat experimental rolul acestor tioli pe sisteme modelate și estimată contribuția fotolizei directe în totalitatea proceselor de autopurificare chimică a apelor în prezența lor.

Material și metode

Ca obiecte de studiu au servit doi tioli, unul de origine autohtonă – cisteina și unul de origine alohtonă – tioureea.

În calitate de surse de lumină artificială au fost folosite următoarele lămpi:

- lampa DRT-400 – emană radiații cu $\lambda = 240-440$ nm;
- lampa ce emană radiații monocromatice cu $\lambda = 254$ nm sau $\lambda = 365$ nm;
- simulator *Solar Oriel Model 9119X*, care este înzestrat cu trei filtre diferite, emite spectrul radiațiilor solare similar diferitelor condiții reale.

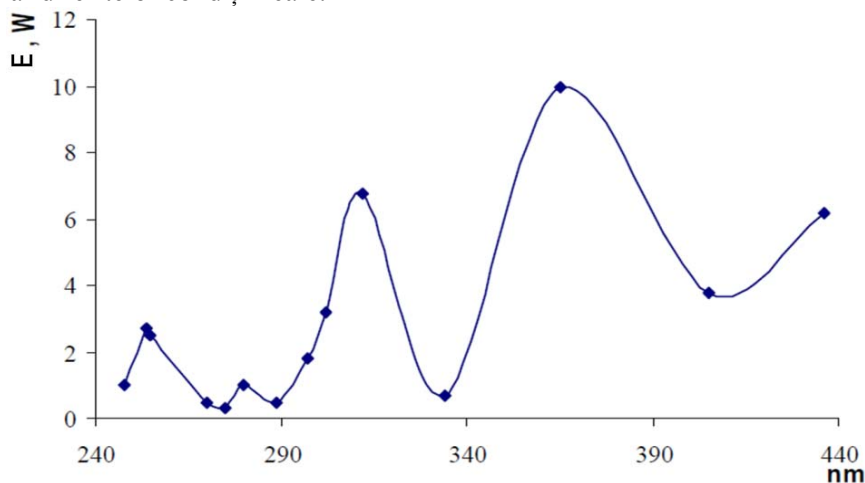


Fig.1. Spectrul de emisie al lămpii DRT-400.

În Figura 1 este prezentat spectrul de emisie al lămpii **DRT-400**, care emite radiații de la 240-440 nm, cu un maxim de emisie între 340 și 400 nm.

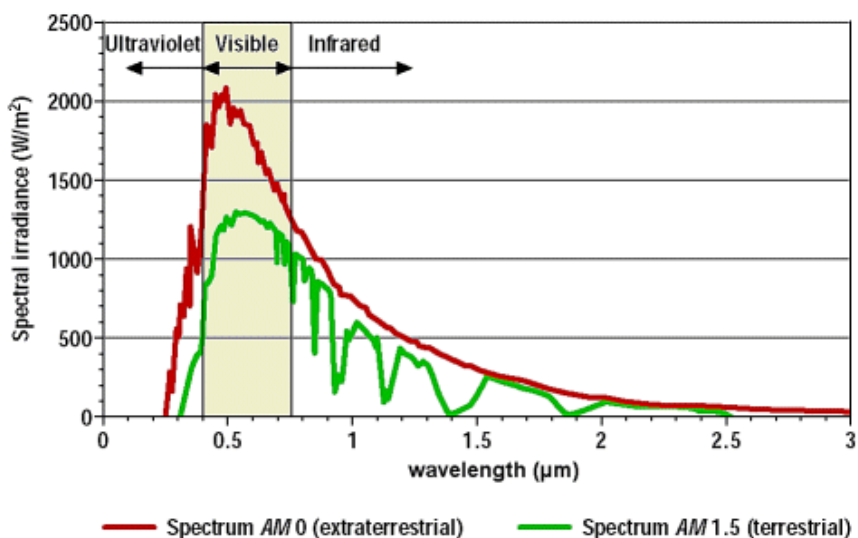


Fig.2. Spectrele de emisie ale lămpii Simulatorului Solar Oriel Model 9119X, în prezența filtrelor AM0 și AM 1.5.

Pentru modelarea sistemelor fotochimice, care să fie cât mai apropiate de condițiile naturale, ca surse de radiații se folosesc Simulatoarele Solare, care sunt înzestrate cu mai multe filtre și emit spectrul radiațiilor solare similar diferitelor condiții reale (Fig.2). În prezentul studiu a fost folosit Simulatorul Solar Oriel Model 9119X înzestrat cu trei filtre:

- ✓ Filtrul Atmospheric Attenuation (81017) – emite radiații la nivelul atmosferei și blochează radiațiile cu $\lambda \leq 290$ nm;
- ✓ Filtrul UVB/C Blocking (81050) – blochează radiațiile UVB (280-320 nm) și UVC (<280 nm).
- ✓ Filtrul UVC Blocking (81051) – blochează radiațiile UVC (<280 nm).

Sinteza actinometrului chimic

Pentru prepararea cristalelor de ferioxalat de potasiu se amestecă 3 volume de $K_2C_2O_4$ (1,5 M) și 1 volum de $FeCl_3$ (1 M). Cristalele obținute se recristalizează de trei ori la 45°C (apă caldă bidistilată); aceste cristale trebuie păstrate la întuneric. Pentru actinometru se prepară soluție de ferioxalat de potasiu de 0,006 M, 0,012 M și 0,015 M.

Pe lângă soluția de actinometru, pentru efectuarea măsurării intensității mai este nevoie de următoarele soluții:

- a) H_2SO_4 0,1N;
- b) soluție apoasă de 0,1% 1,10-fenantrolină;
- c) soluție tampon: 600 ml acetat de natriu (1N) + 360 ml H_2SO_4 (1N) + apa până la 1l.

Determinarea intensității luminoase [6]

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) și se trece într-un balon cotat cu volumul $V_3 = 25$ ml, unde se adaugă $(10 - V_2)$ ml acid sulfuric de 0,1N, 2 ml soluție apoasă de 1,10-fenantrolină de 0,1% și 5 ml soluție tampon (pregătită după punctul c)).

Volumul se aduce cu apă distilată la cotă, se agită și se lasă la întuneric timp de 30 de minute, pentru ca sistemul să vină în echilibru. În continuare se măsoară densitatea optică a soluției în care s-a format compusul complex dintre fierul bivalent și 1,10-fenantrolină.

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

$$N_{Fe^{2+}} = 10^{-3} \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot D}{V_2 \cdot \varepsilon \cdot l},$$

unde: V_1 – volumul soluției de actinometru iradiat, ml;

V_2 – volumul soluției de actinometru iradiat, ml, luat în determinare;

V_3 – volumul final, până la care se diluează V_2 , ml;

D – densitatea optică a soluției cu complex la 510 nm;

ε – coeficientul de extincție la 510 nm, egal cu $1,11 \cdot 10^4$ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$;

l – grosimea cuvei, cm.

Deci, intensitatea luminii se va calcula după formula:

$$I = 10^{-3} \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot D}{V_2 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot \Phi \cdot t},$$

unde: Φ – randamentul cuantic al ferioxalatului de potasiu.

Intervalul de iradiere (t) se ia de obicei în așa mod ca schimbarea densității optice să constituie 0,1–0,6 unități. Pentru o exactitate mai mare, de obicei, se face și proba oarbă, neiradiată.

Calculul randamentului cuantic [6]

Determinarea intensității luminoase ne permite să calculăm randamentul cuantic pentru diferite reacții fotochimice, deoarece randamentul cuantic de formare a produșilor în reacția fotochimică se determină din raportul concentrației produsului format ΔN către cantitatea luminii absorbite în timpul reacției ΔI_a într-o unitate de timp:

$$\Phi = \frac{\Delta N}{\Delta I_a \cdot t}.$$

Pentru a determina I_a foarte precis, este nevoie ca lumina cu ajutorul căreia se iradiază să fie monocromatică sau să conțină un spectru foarte îngust al lungimilor de undă. În acest caz poate fi utilizată Legea Bugher-Lamber-Berr. Astfel, intensitatea luminoasă, absorbită într-o unitate de timp t , va fi egală cu:

$$I_a = I_0 \int_0^t (1 - 10^{-D}) dt .$$

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

$$\phi = \frac{\Delta N}{I_0 \cdot t}$$

Determinarea concentrației tioureei

Tioureea interacționează cu nitratul de bismut în mediu acid, cu formarea compusului de culoare galbenă intensă. Concentrația tioureei se determină spectrofotometric, măsurând densitatea optică a amestecului la valoarea $\lambda = 400$ nm [4, p.33].

Determinarea tiolilor (metoda Ellman)

Această metodă se folosește pentru determinarea grupărilor tiolice libere ce intră în componența cisteinei și a glutatationului redus.

Din literatură se cunoaște că bis-3-carboxi, 4-nitrofenil-disulfură (acidul 5,5-ditio-bis-2-nitrobenzoic) interacționează cu compușii tiolici la pH=8 cu formarea anionului n-nitrofenilic de culoare galbenă intensă ($\epsilon = 13600$ la $\lambda = 412$ nm) [5, p.215-216). Concentrația grupelor –SH libere se determină spectrofotometric la lungimea de undă $\lambda = 412$ nm, coeficientul molar de extincție $\epsilon = 13600$ l/mol·cm.

Rezultate și discuții

• Tiole în apele naturale

Pentru a demonstra prezența substanțelor tiolice în apele naturale au fost monitorizate concentrațiile grupărilor –SH în apele fl. Nistru (o porțiune) și afluenții săi de dreapta (Tab. 1).

Tabelul 1

Concentrațiile grupelor –SH libere în unele obiecte acvatice

Data prelevării	Martie 2015	Iunie 2015	Septembrie 2015	Noiembrie 2015	Marie 2016	Aprilie 2016	Mai 2016	Iunie 2016
Locul prelevării	Concentrația grupelor –SH libere · 10⁶ M							
Nistru, aval Baraj Dubăsari	3,20	24,50	4,40	0,20	5,50	4,90	4,70	7,40
r. Botna	13,50	18,10	26,90	3,20	5,70	9,80	13,70	30,30
fl. Nistru (amonte Criuleni)	3,70	14,40	3,90	0,50	13,80	4,40	5,50	12,70
r. Ichel	10,80	14,70	33,80	5,90	4,40	14,90	31,30	29,00
fl. Nistru (Vadul lui Vodă)	4,40	-	3,40	2,50	6,20	3,70	5,60	9,60
Ghidighici	4,40	16,10	-	2,20	9,40	7,60	5,40	3,70
Dănceni	8,60	19,80	6,60	2,50	3,50	10,30	9,10	5,90

În urma analizei rezultatelor experimentale din perioada monitorizată s-a constatat prezența grupelor –SH libere în toate obiectele acvatice monitorizate. Cele mai mari concentrații au fost atestate în râurile Botna și Ichel, respectiv fiind mai vulnerabile la modificarea stării redox a apelor. În apele nistrene și în cele din lacul Dănceni cele mai mari concentrații s-au atestat în luna iunie, atunci când activitatea hidrobionților crește și respectiv în ape pătrund tioli, care sunt metaboliți ai activității hidrobionților. Pentru r. Botna și r. Ichel cele mai mari concentrații de grupe –SH libere au fost înregistrate în luna septembrie, ceea ce se datorează conținutului

mai scăzut de echivalenți oxidanți; respectiv, oxidarea reducătorilor are loc mai lent. Concentrații sporite au fost înregistrate și în luna iunie, când activitatea hidrobionților este mai mare. Cele mai mici concentrații ale grupelor –SH libere au fost înregistrate în lunile noiembrie și martie, datorită activității scăzute a hidrobionților.

Ulterior, în rezultatul proceselor de autopurificare, substanțele tiolice pot participa și în diverse transformări fotochimice, care reprezintă o clasă importantă de transformări abiotice ce conduc la degradarea poluanților în apele naturale. Reacțiile fotochimice sunt afectate de mai mulți factori: absorbția luminii, intensitatea iradierii, compoziția chimică a apelor ș.a. În apele naturale sub influența luminii solare pot decurge mai multe tipuri de reacții fotochimice: fotoliza directă, fotoliza indusă și fotoliza sensibilizată [7, p.1699]. În lucrarea de față tiourea și cisteina au fost supuse fotolizei directe.

- **Determinarea intensității luminoase a surselor de lumină folosite cu ajutorul actinometrului chimic ferioxalat de potasiu**

Efectivitatea utilizării energiei luminii în reacțiile fotochimice este dată de *randamentul cuantic*. Randamentul cuantic de formare a produșilor în reacția fotochimică se determină din raportul concentrației produsului format ΔN și cantitatea luminii absorbite în timpul reacției ΔI_a [8], de aceea a fost necesar să se determine intensitatea radiațiilor emise de sursele de lumină folosite în studiu.

Pentru aceasta a fost sintetizat cristalohidratul de $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. În urma sintezei au fost obținute cristale de culoare verde (Fig.1).



Fig.2. Cristalohidratul de $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

Din cristalohidratul de $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ sintetizat au fost preparate soluții cu concentrația de 0,006 M, 0,012 M și 0,015 M, care ulterior au fost iradiate la lampa DRT-400, Simulator Solar Oriel Model 9119X (cu trei filtre diferite) și la lampa monocromatică ce emite radiații cu $\lambda = 254$ nm și $\lambda = 365$ nm. Cu ajutorul rezultatelor obținute au fost calculate intensitățile surselor de lumină folosite în studiu.

În urma iradierii actinometrului chimic $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ la lampa DRT-400 și efectuării calculului respective s-a constatat că intensitatea absolută a luminii emise de lampa DRT-400 constituie aproximativ $2,0 \cdot 10^{-8}$ enstein/s (Tab.2). S-a demonstrat că această intensitate a fluxului de fotoni poate asigura desfășurarea reacțiilor fotochimice.

Tabelul 2

Intensitatea radiațiilor în cazul folosirii Lămpii DRT-400 în funcție de concentrația actinometrului

$[K_3[Fe(C_2O_4)_3]]$	ϕ	τ , s	$I_{med} \cdot 10^8$, enstein/s
0,006 M	1,26	1200	2,0
0,012 M	1,26	1200	2,0
0,015 M	1,26	1200	2,0

În urma iradierii actinometrului chimic $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, la Simulator Solar Oriel Model 9119X s-a constatat că intensitatea absolută a luminii emise de aceste filtre este de la $1,4 \cdot 10^{-7}$ până la $3,1 \cdot 10^{-7}$ enstein/s (Tab.3). Această intensitate a fluxului de fotoni poate asigura desfășurarea reacțiilor fotochimice.

În urma iradierii actinometrului chimic $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, la lampa ce emite radiații monocromatice cu $\lambda = 254$ nm și $\lambda = 365$ nm au fost obținute rezultate care ne-au permis calculul intensității luminii. S-a determinat că intensitatea absolută a luminii emise de lampa monocromatică cu $\lambda = 254$ nm este de $7,9 \cdot 10^{-9}$ enstein/s și, respectiv, la cea cu $\lambda = 365$ nm este de $1,5 \cdot 10^{-8}$ enstein/s (Tab.4). Această intensitate a fluxului de fotoni poate asigura desfășurarea reacțiilor fotochimice.

Tabelul 3

**Intensitatea radiațiilor în cazul folosirii Simulatorului Solar Oriel Model 9119X
în funcție de concentrația actinometrului**

[K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]]	Filtrul folosit	ϕ	τ , s	$I_{med} \cdot 10^7$, enstein/s
0,006 M	81017	1,26	230	3,09
	81050	1,26	170	2,61
	81051	1,26	170	1,42
0,012 M	81017	1,26	230	3,10
	81050	1,26	170	2,60
	81051	1,26	170	1,40
0,015 M	81017	1,26	230	3,11
	81050	1,26	170	2,60
	81051	1,26	170	1,41

Tabelul 4

**Intensitatea radiațiilor în cazul folosirii lămpii monocromatice ce emite radiații
cu $\lambda = 254$ nm și $\lambda = 365$ nm în funcție de concentrația actinometrului**

[K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]]	λ	ϕ	τ , s	$I_{med} \cdot 10^8$, enstein/s
0,006 M	254	1,26	1500	0,79
	365	1,26	1500	1,52
0,012 M	254	1,26	1500	0,78
	365	1,26	1500	1,53
0,015 M	254	1,26	1500	0,79
	365	1,26	1500	1,51

Din rezultatele obținute (Tab.2-4) putem concluziona că intensitatea luminii nu depinde de concentrația soluției de actinometru folosită, ceea ce se demonstrează prin faptul că au fost supuse iradierii soluții cu 3 concentrații diferite și intensitatea a fost aproximativ aceeași.

• **Fotoliza directă a tioureei și cisteinei**

Fotoliza directă se realizează în cazurile în care substanța poluată P, sub acțiunea razelor solare, este direct supusă transformărilor chimice [8].

Pentru a studia procesele de fotoliză directă a tiolilor menționați a fost modelat următorul sistem, în care s-a variat concentrația inițială a tiolului: H₂O (dist.)-Tiol. Sistemul dat a fost iradiat cu diferite surse de radiații artificiale care au fost menționate anterior.

Au fost modelate 5 sisteme în care s-a variat concentrația inițială a tioureei (TU) și cisteinei (Cys). Concentrația substratului a fost verificată peste fiecare 5 minute. Ca rezultat, au fost obținute curbele cinetice, în baza cărora au fost calculate vitezele inițiale ale procesului de fotoliză a TU și Cys (Fig.3,4).

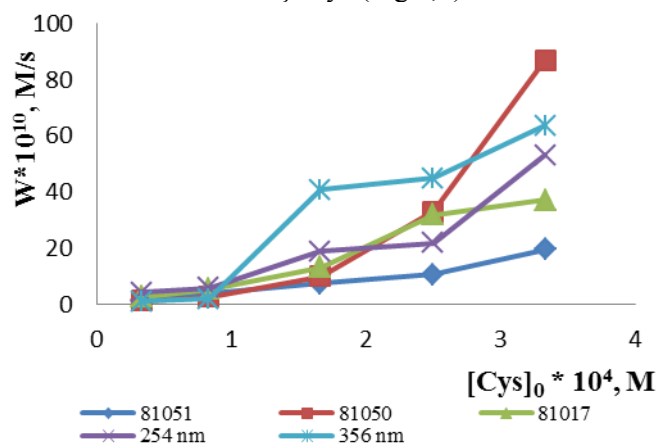
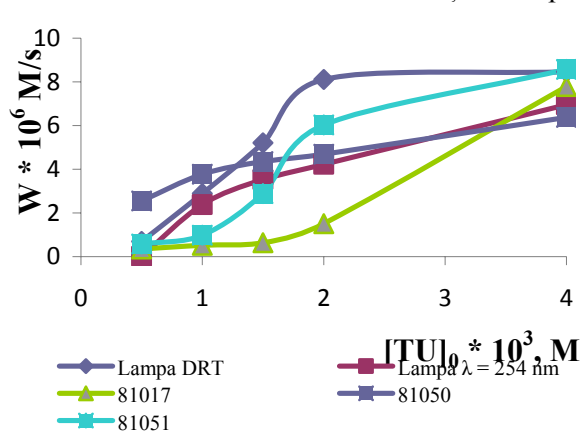


Fig.3. Vitezele fotolizei directe a tioureei, pH=6, t=25°C. **Fig.4.** Vitezele fotolizei directe a cisteinei, pH=6, t=25°C.

Rezultatele obținute denotă că TU și Cys se supun fotolizei directe la iradierea cu sursele de lumină folosite. Din figurile 3 și 4 observăm că vitezele de oxidare a substratelor cresc odată cu creșterea concentrațiilor inițiale ale acestora în sistem.

Viteza de oxidare fotolitică a TU (Fig.1) depinde direct proporțional atât de intensitatea razelor, cât și de calitatea lor. Cea mai mare viteză s-a dovedit a fi pentru filtrul UVC blocking și lampa DRT-400, iar cea mai mică – pentru Simulatorul Solar (SS) cu filtrul 81017 și lampa monocromatică cu $\lambda = 254$ nm. Cu toate că lampa cu $\lambda = 254$ nm emite radiații mai rigide, cu lungime de undă mică (adică, cu energie mai mare comparativ cu Simulatorul Solar), viteza fotolizei directe e mai mare la simulator, deoarece TU are maximul de absorbție la 300 nm [9], radiații care se încadrează în spectrul de emisie al SS, dar nu se încadrează în spectrul de emisie al lămpii monocromatice cu $\lambda = 254$ nm. S-a stabilit că vitezele fotolizei directe a TU sunt de ordinul 10^{-6} M/s.

Din cele expuse mai sus putem concluziona că TU se va supune ușor fotolizei directe în condiții naturale, deoarece absoarbe radiații ce se încadrează în spectrul de emisie al Soarelui.

Un alt tiol care a fost supus transformărilor fotochimice a fost cisteina. Concentrația cisteinei a fost determinată cu ajutorul reactivului Ellman [5, p.215-216]. Conform cercetărilor efectuate anterior, se știe că cisteina, ca și ceilalți tioli studiați, nu se supune oxidării cu oxigenul molecular în absența catalizatorilor [4], ceea ce indică asupra faptului că la oxidarea tiolilor are loc consumul H_2O_2 din apă.

În urma iradierii s-a determinat că cisteina, ca și tiourea, se supune fotolizei directe, deoarece la iradiere scade concentrația ei în timp. Ulterior au fost calculate vitezele inițiale ale fotolizei directe a cisteinei, care s-au dovedit a fi de ordinul $10^{-9} - 10^{-10}$ M/s (Fig.4). Ca și în cazul TU, vitezele de oxidare fotolitică a Cys variază în funcție de sursa de lumină folosită și s-au dovedit a fi cele mai mari pentru lampa monocromatică cu $\lambda = 365$ nm și cele mai mici pentru SS, cu filtrul 81051, și lampa monocromatică cu $\lambda = 254$ nm.

Așadar, din datele experimentale se poate confirma că TU și Cys se supun fotolizei directe și viteza fotolizei depinde direct proporțional de concentrația lor în sistem și de calitatea și cantitatea razelor emise (Fig.3-4). Ambele substraturi se vor supune fotolizei directe în condiții naturale, deoarece Soarele emite radiații care pot iniția transformările fotochimice ale acestora.

Pentru un tablou mai complet au fost calculați parametrii cinetici ai reacțiilor fotochimice, cum sunt vitezele inițiale (W), constantele efective ale proceselor (k), randamentul cuantic (Φ) și timpul de înjumătățire (τ) a TU (Tab.5) și Cys (Tab.6).

Tabelul 5

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă a tioureei în funcție de sursa de iradiere

Sursa de iradiere	DRT-400	$\lambda = 254$ nm	$\lambda = 365$ nm	SS, 81017	SS, 81050	SS, 81051
$[TU]_0 \cdot 10^3, M$	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
$W \cdot 10^6, M/s$	0,69	0,02	0,38	0,35	2,55	0,58
$K \cdot 10^4, s^{-1}$	2,90	4,52	3,78	3,36	3,98	6,71
Φ	35,00	251,00	2,19	6,05	7,64	15,47
$[TU]_0 \cdot 10^3, M$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$W \cdot 10^6, M/s$	2,89	2,38	0,60	0,52	3,77	0,99
$K \cdot 10^4, s^{-1}$	5,00	2,97	2,69	2,48	3,16	4,48
Φ	145,00	315,00	135,00	7,41	9,36	20,47
$[TU]_0 \cdot 10^3, M$	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
$W \cdot 10^6, M/s$	5,21	3,53	0,80	0,64	4,35	2,89
$K \cdot 10^4, s^{-1}$	5,10	3,48	2,86	2,18	3,20	3,49
Φ	260,00	420,00	147,00	9,14	12,26	24,13

$[TU]_0 \cdot 10^3, M$	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
$W \cdot 10^6, M/s$	8,11	4,23	1,06	1,51	4,69	6,03
$K \cdot 10^4, s^{-1}$	6,4	2,67	2,78	2,23	3,03	3,59
ϕ	390,00	474,00	173,00	11,40	15,00	29,52
$[TU]_0 \cdot 10^3, M$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
$W \cdot 10^6, M/s$	8,46	6,95	1,16	7,79	6,37	8,57
$K \cdot 10^4, s^{-1}$	4,30	2,83	2,46	2,35	2,76	3,48
ϕ	421,67	574	244	13,51	16,75	34,68
$K_{med} \cdot 10^4, s^{-1}$	4,74	3,29	2,91	2,52	3,23	4,35
$\tau_{1/2}, secunde$	1477,00	2111,00	2400,00	2750,00	2146,00	1593,00

Din datele prezentate în Tabelul 5 observăm ca randamentul cuantic al TU este cu mult mai mare ca 1, ceea ce denotă că în procesul de fotoliză a tioureei doar la etapa inițială are loc o reacție fotochimică, care este urmată de reacții chimice [8], posibil radicalice; respectiv, TU poate fi inițiator al proceselor de autopurificare chimică. Randamentul cuantic, ca și viteza reacțiilor, depinde direct proporțional de concentrația inițială a TU în sistem, precum și de intensitatea radiațiilor emise. Cel mai mic randament cuantic s-a atestat pentru SS, dar totuși este mai mare ca 1, ceea ce denotă că chiar în condițiile apelor naturale oxidarea TU va decurge după mecanisme radicalice. Constantele de viteză sunt de ordinul $10^{-4} s^{-1}$ și variază în dependență de fluxul luminos. Cu toate că timpul de înjumătățire a sistemelor iradiate la utilizarea Simulatorului Solar este mai mare, totuși s-a constatat că TU se va supune fotolizei directe și în condiții naturale. Timpul de înjumătățire variază de la o lampă la alta și este în diapazonul de la cca 25 min. (pentru lampa DRT-400) la 45 min. (pentru SS, cu filtrul 81017).

Tabelul 6

Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză directă a cisteinei în funcție de sursa de iradiere

Sursa de iradiere	DRT-400	$\lambda = 254 \text{ nm}$	$\lambda = 365 \text{ nm}$	SS, 81051	SS, 81050	SS, 81017
$[Cys]_0 \cdot 10^4, M$	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
$W \cdot 10^{10}, M/s$	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
ϕ	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01
$[Cys]_0 \cdot 10^4$	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
$W \cdot 10^{10}, M/s$	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
ϕ	0,07	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01
$[Cys]_0 \cdot 10^4, M$	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
$W \cdot 10^{10}, M/s$	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
ϕ	0,11	0,24	0,27	0,01	0,01	0,01
$[Cys]_0 \cdot 10^4, M$	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
$W \cdot 10^{10}, M/s$	42,60	21,80	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
ϕ	0,21	0,28	0,29	0,01	0,02	0,01
$[Cys]_0 \cdot 10^4, M$	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
$W \cdot 10^{10}, M/s$	72,00	53,10	63,70	19,60	87,00	37,20

$K \cdot 10^4, s^{-1}$	3,06	4,90	1,89	2,15	0,24	0,67
ϕ	0,36	0,67	0,42	0,02	0,03	0,02
$K_{med} \cdot 10^4, s^{-1}$	2,59	1,64	0,89	1,47	0,55	0,38
$\tau_{1/2}, secunde$	2676,00	4226,00	7788,00	4738,00	12604,00	18241,00

Din Tabelul 6 observăm că randamentul cuantic la fotoliza directă a cisteinei este 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 [8]. Constantele de viteză sunt de ordinul $10^{-5} - 10^{-4} s^{-1}$. Timpul de înjumătățire s-a dovedit a fi cel mai mic pentru lampa DRT-400 (≈ 44 minute) și cel mai mare pentru SS, cu filtrul 81017 (≈ 300 min.). Spre deosebire de TU, Cys nu inițiază procese fotochimice radicalice.

Așadar, tiolii studiați se supun fotolizei directe după schema:



Concluzii

Tiourea și cisteina se supun fotolizei directe la iradierea cu razele UV, de aceea pot fi fotooxidate sub influența radiației solare în bazinele acvatice, în care pătrunde o cantitate mică de radiații UV, de la Soare. A fost calculat timpul de înjumătățire la iradierea cu diferite surse de lumină și s-a demonstrat că acesta variază de la o lampă la alta și este în diapazonul de la cca 25 min. (lampa DRT-400) la 45 min. (SS, cu filtrul 81017) pentru TU și, respectiv, de la cca 44 min. (lampa DRT-400) la 300 min. (SS, cu filtrul 81017) pentru Cys.

Randamentul cuantic al TU este cu mult mai mare ca unitate, ceea ce demonstrează că la iradiere se formează radicali destul de activi, care pot conduce ulterior la oxidarea chimică a poluanților din mediul acvatic. Reieșind din aceasta, poate fi propusă metoda de pretratare a apelor reziduale cu conținut de TU, prin iradiere, care ar fi o metodă ieftină și foarte efektivă.

Referințe:

1. DUCA, Gh., SCURLATOV, Iu., MISSITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂȚEANU, M. *Chimie ecologică*. Chișinău: CE USM, 2003. 303 p.
2. GLADCHI, V., DUCA, Gh., GOREACEVA, N., BUNDUCHI, E. Procese de autopurificare chimică și fotochimică a sistemelor acvatice în prezența colorantului albastru reactiv direct. În: *Revista științifică „Studia Universitatis”*, 2013, nr.1(61), p.118-123. ISSN 1814-3237
3. NEIL, V., BARBARA, S. Impact of photochemical processes in the hydrosphere. In: *Aquatic Sciences* (Dusendorf), 2003, vol.65. p.317-319. ISSN 1015-1621 (Print), 1420-9055 (Online)
4. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 2002. 145 p.
5. ELLMAN, G.L. Tissue sulfhydryl groups. In: *Arch. Biochem. Biophys.*, 1959, no.82, p.215-216.
6. LIS, A. Aplicarea actinometrelor chimice în evaluarea proceselor fotochimice. În: *Materialele Conferinței științifice „Integrare prin cercetare și inovare”*, USM, Chișinău, 2013, p.77-79.
7. MARCO, M., VALTER, M., CLAUDIO, M. and DAVIDE, V. 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*, 2013, vol.93, no.15, p.1698-1717. ISSN 0306-7319 (Print), 1029-0397 (Online)
8. МЕЛЬНИКОВ, М.Я., ИВАНОВ, В.Л. *Экспериментальные методы химической кинетики*. Москва: Изд-во Московского университета, 1985. 325 с.
9. LIS, A., GLADCHI, V. Transformări fotochimice ale tioureei și cisteinei în apele naturale. În: *Rezumatetele comunicărilor la Conferința tehnico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților, 26-28 noiembrie 2015, Universitatea Tehnică a Moldovei*. Chișinău: Tehnica-UTM, 2016, p.84-87. ISBN 978-9975-45-442-1

Notă: Cercetările au fost realizate în cadrul Proiectului instituțional „Elaborarea procedeelelor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de Jos”, cifrul 15.817.02.35A.

Prezentat la 14.07.2016