

# TRANSFORMĂRI FOTOCHIMICE ALE TIUREEI ȘI CISTEINEI ÎN APELE NATURALE

ANGELA LIS

Universitatea de Stat din Moldova

**Abstract:** În lucrarea dată au fost studiate transformările fotochimice ale tioureei și cisteinei pe sisteme model. Tioureea și cisteina au fost supuse fotolizei directe și induse cu radicali  $OH\cdot$ , generați de  $H_2O_2$ , la iradiere cu diferite surse de lumină artificială, în prezența și în absența ionilor de  $Cu^{2+}$ . În urma rezultatelor obținute s-a constatat că ambii tioli se supun fotolizei directe și viteza de oxidare depinde direct proporțional de concentrația tiolului în sistem precum și de spectru de emisie a lămpii. La adăugarea  $H_2O_2$  și a ionilor de  $Cu^{2+}$  în sistem viteza de oxidare a tiolilor crește considerabil și este direct proporțională cu concentrația tiolului,  $H_2O_2$  și mai mult cu concentrația ionilor de  $Cu^{2+}$  în sistem.

**Cuvinte cheie:** tioli, cisteină, tiouree, randamentul cuantic, fotoliză directă, fotoliză indusă.

## Introducere

Apa constituie un element fundamental al mediului ambiant, fără de care este neconcepută viața pe Pământ și, totodată, o resursă naturală principală cu un rol multiplu în viața economică. În acest context devine esențială calitatea apelor naturale. Pe Terra se află o cantitate enormă de apă, și doar o parte foarte mică din ea este apă dulce, care, la nivelul tehnicii contemporane, poate fi folosită ca sursă pentru alimentare cu apă potabilă a populației și pentru alte necesități din activitatea umană. Apa este, totodată, și mediu de viață pentru hidrobionți. Deși, apa are proprietatea de a se regenera permanent, resursele de apă, totuși, au un caracter limitat. Rezervele de apă se micșorează an de an din cauza poluării apelor naturale.

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. Substanțele tiolice, care există în mediul natural acvatic, pot fi convențional divizate, după proveniența lor, în două grupe principale. Primul grup include substanțele tiolice care participă la metabolismul hidrobionților, de exemplu – cisteina și glutatoniul [1]. Cel de-al doilea grup este reprezentat de substanțele care apar în apele naturale ca rezultat al impactului antropogen asupra mediului. În calitate de astfel de substanțe pot fi tioureea ce se utilizează la sinteza diferitor 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 duce la inhibarea proceselor de autoepurare chimică a apelor.

Scopul lucrării constă în cercetarea transformărilor fotochimice ale tioureei și cisteinei în apele naturale.

## 1. Materiale și metode

Ca obiecte de studiu s-au luat doi tioli, unul de origine naturală – cisteina și unul de origine antropogenă – tioureea.

În calitate de surse de lumină artificială în lucrarea dată s-au luat:

- Lampa DRT-400 – emană radiații cu  $\lambda = 240-440$  nm;
- Lampa ce emană lumină monocromatică cu  $\lambda = 254$  nm și  $\lambda = 365$  nm;
- Simulator Solar Oriol Model 9119X, care este înzestrat cu trei filtre diferite, emana spectru radiațiilor solare în diferite condiții.

Pentru măsurarea intensității luminei, surselor date, s-a folosit actinometrul chimic ferioxalatul de potasiu,  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  [2].

Concentrațiile tiolilor s-au determinat cu ajutorul metodelor spectrofotometrice, după absorbția proprie și cu ajutorul reactivului Elman (acidul 5,5-ditio-bis-2-nitrobenzoic) care interacționează cu compușii tiolici la pH=8 cu formarea anionului n-nitrofenilic de culoare galbenă intensă ( $\epsilon = 13600$  la  $\lambda = 412$  nm) [1].

## 2. Rezultate și discuții

Pentru a demonstra prezența substanțelor tiolice în apele naturale s-a monitorizat concentrațiile grupărilor –SH în apele fl. Nistru (o porțiune) și afluenții săi de dreapta.

**Tabelul 1.** Concentrațiile grupelor –SH libere în unele obiecte acvatice

Data prelevării  Locul prelevării	Martie 2015		Iunie 2015	Septembrie 2015	Noiembrie 2015	
	Concentrația grupelor –SH libere * 10 <sup>6</sup> M		Concentrația grupelor –SH libere * 10 <sup>6</sup> M (Apă filtrată)	Concentrația grupelor –SH libere * 10 <sup>6</sup> M (Apă filtrată)	Concentrația grupelor –SH libere * 10 <sup>6</sup> M	
	Apă filtrată	Apă nefiltrată			Apă filtrată	Apă nefiltrată
Nistru, aval Baraj Dubăsari	2,2	3,2	24,5	4,4	0,0	0,2
r. Răut	5,6	13,5	18,1	26,9	1,2	3,2
Fl. Nistru (amonte or. Criuleni)	3,4	3,7	14,4	3,9	0,2	0,5
r. Ichel	6,1	10,8	14,7	33,8	1,9	5,9
Fl. Nistru (Vadul lui Vodă)	3,2	4,4	-	3,4	2,2	2,5
Ghidighici	3,9	4,4	16,1	-	1,7	2,2
Dăniceni	4,6	8,6	19,8	6,6	1,2	2,5

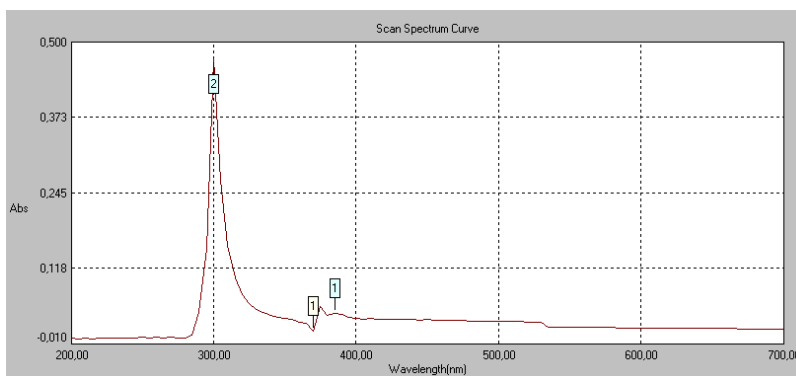
În urma analizei rezultatelor experimentale din perioada monitorizată, s-a constatat prezența grupelor –SH libere în toate obiectele acvatice monitorizate. Cele mai mari concentrații s-au atestat în râurile Răut și Ichel, respectiv fiind mai vulnerabile la modificarea stării redox a apelor. Pentru apele Nistrene și lacul Ghidighici 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. Răut și Ichel, cele mai mari concentrații de grupe –SH libere s-au înregistrat în luna septembrie, ceea ce se datorează conținutului mai scăzut de echivalenți oxidanți, respectiv oxidarea reducătorilor are loc mai lent. Cele mai mici concentrații ale grupelor –SH libere s-au înregistrat în luna decembrie și martie, datorită activității scăzute a hidrobionților.

### 2.1. Fotoliza directă a tioureei și cisteinei

Inițial, pentru a determina dacă TU potențial ar putea să se supună fotolizei directe, a fost scos spectrul de absorbție a soluției apoase de TU (Fig. 1).

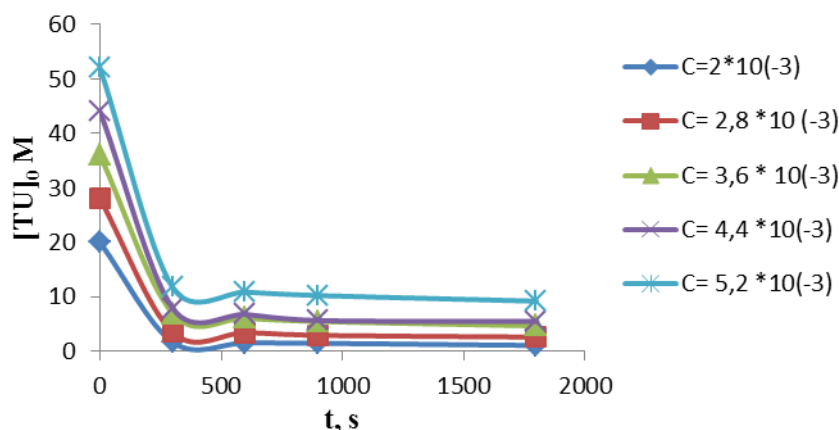
Din fig. 1 se observă ca maximum de absorbție al TU se manifestă la  $\lambda = 300$  nm, fapt ce ne indică că TU se poate supune fotolizei directe, deoarece sursele de lumină folosite în cercetarea dată, precum și spectrul solar, emană și radiații cu așa lungime de undă.

Pentru a studia procesele de fotoliză directă a tioureei a fost luat următorul sistem model (fig.2), în care s-a variat concentrația inițială a tiolului:  $\text{Tiol} + h\nu$



**Fig. 1.** Spectrul de absorbție al tioureei:  $[\text{TU}] = 1 \cdot 10^{-1}$  M,  $l = 1$  cm,  $\lambda_{\text{max}} = 300$  nm,  $A = 0,47$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ,  $T \approx 22$  °C

Sistemul dat a fost iradiat la diferite surse de radiații artificiale ca: lampa DRT-400, lampa  $\lambda = 254, 365$  nm și simulatorul solar cu trei filtre diferite.



**Fig.2.** Curbele cinetice ale procesului de fotoliză directă a soluției de TU (Sistem model iradiat la lampa DRT-400)

Din curbele cinetice, (ca în exemplul de mai sus, fig. 2), se observă că concentrația TU scade în timp, sub acțiunea razelor, tuturor surselor de lumină artificială, folosite în cercetare, ceea ce denotă că TU se supune fotolizei directe. Pentru ca o reacție fotochimică să decurgă, este nevoie ca substanța care participă la reacție (TU), să absoarbă fotonii de lumină. Respectiv, TU, avînd maxim de absorbție la 300 nm, care se încadrează în intervalul lungimilor de undă ale surselor de lumină artificială folosite, se supune fotolizei directe prin reacții fotochimice.

Pentru caracterizarea cinetică a procesului de fotoliză directă au fost calculate vitezele de oxidare.

Din rezultatele obținute s-a determinat că viteza de oxidare a TU depinde direct proporțional atât de intensitatea razelor, cât și de calitatea lor. Cea mai mare viteză s-a dovedit a fi pentru filtru UVC blocking și lampa DRT, și cea mai mică pentru lampa  $\lambda = 254$  nm. Cu toate că lampa cu  $\lambda = 254$  nm, emană radiații mai rigide, cu lungime de undă mică, adică cu energie mai mare, comparativ cu Simulatorul solar, viteza de fotoliză directă e mai mare la simulator. S-a determinat că viteza fotolizei directe a TU este de ordinal  $10^{-6}$  M.

Un alt tiol care a fost supus transformărilor fotochimice a fost cisteina. Concentrația cisteinei a fost determinată cu ajutorul reactivului Ellman. Conform cercetărilor făcute anterior se știe că cisteina ca și ceilalți tioli studiați, nu se supune oxidării cu oxigenul molecular [1], ceea ce ne indică asupra faptului că tiolii duc la consumul  $H_2O_2$  din ape.

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 ordinal  $10^{-9} - 10^{-10}$  M. Din datele experimentale se poate confirma că cisteina se supune fotolizei directe și viteza fotolizei depinde direct proporțional de concentrația ei și de calitatea și cantitatea razelor solare emise.

## 2.2. Fotoliza indusă

Un rol important în procesele de autopurificare a apelor îl au radicalii OH, care pot fi generați la distrugerea fotochimică a  $H_2O_2$ .

Pentru determinarea parametrilor cinetici ai procesului de oxidare fotochimică a TU și cisteinei s-a modelat un alt sistem, în care s-a adăugat  $H_2O_2$ , ca sursă de radicali OH:  $Tiol - H_2O_2 - hv$  și  $Tiol - H_2O_2 - Cu^{2+} - hv$ .

**Tabelul 2.** Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă a tioureei

	$K_{calc} * 10^4, s^{-1}$	$K_{graf}, s^{-1}$	Formula matematică a vitezei
Lampa DRT	2,69	2,29	$V = \chi[TU]^{0,66} * [H_2O_2]^{0,33}$
Lampa $\lambda = 365$ nm	1,34	2,58	$V = \chi[TU]^{0,56} * [H_2O_2]^{0,43}$
Lampa $\lambda = 254$ nm	4,23	4,17	$V = \chi[TU]^{1,64} * [H_2O_2]^{0,94}$
SS (81017)	4,24	5,31	$V = \chi[TU]^{1,47} * [H_2O_2]^{0,72}$
SS (81050)	1,19	2,35	$V = \chi[TU]^{1,15} * [H_2O_2]^{0,45}$
SS (81051)	2,09	2,1	$V = \chi[TU]^{1,11} * [H_2O_2]^{0,61}$

**Tabelul 3.** Parametrii cinetici ai procesului de fotoliză indusă a Cisteinei (Cys)

	$K_{\text{calc}} * 10^4, \text{s}^{-1}$	$K_{\text{graf}} * 10^4, \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2},$ minute	Formula matematică a vitezei
Lampa $\lambda = 365 \text{ nm}$	0,70	0,58	199	$V = \chi[\text{Cys}]^{0,6*}[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,6*}[\text{Cu}^{2+}]^{0,4}$
Lampa $\lambda = 254 \text{ nm}$	29,23	30,40	4	$V = \chi[\text{Cys}]^{0,4*}[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,9*}[\text{Cu}^{2+}]^{0,7}$
SS(81017)	1,24	1,02	113	$V = \chi[\text{Cys}]^{0,6*}[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,7*}[\text{Cu}^{2+}]^{0,6}$
SS(81050)	2,19	2,29	51	$V = \chi[\text{Cys}]^{0,9*}[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,5*}[\text{Cu}^{2+}]^{0,6}$
SS (81051)	3,09	3,37	34	$V = \chi[\text{Cys}]^{0,3*}[\text{H}_2\text{O}_2]^{1,0*}[\text{Cu}^{2+}]^{0,5}$

### Concluzii

Ferioxalatul de potasiu  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  s-a dovedit a fi un actinometru chimic eficient pentru sursele de lumină utilizate în cercetare. Cu ajutorul lui s-a determinat intensitatea luminei pentru lampa DRT-400, Simulatorul Solar Oriel Model 9119X (cu trei filter diferite) și Lampa ce emană radiații  $\lambda = 254 \text{ nm}$  și  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ;

S-a constatat că TU și cisteina se supun fotolizei directe, iar viteza reacției depinde direct proporțional de concentrația inițială a substratului, de intensitatea luminei și de spectrul fluxului luminos; S-au determinat constantele efective de viteză și  $\tau_{1/2}$  a TU și Cys.

S-a determinat ordinile parțiale a reactanților și ecuațiile matematice a vitezei de oxidare fotochimică a TU și Cys în prezența  $\text{H}_2\text{O}_2$  și ionilor de cupru (II).

S-a constatat că la fotoliza indusă, viteza reacției de oxidare fotochimică crește odată cu creșterea concentrației inițiale de substrat și mai efectiv odată cu creșterea concentrației de  $\text{H}_2\text{O}_2$  și ioni de cupru (II).

### Bibliografie

1. Duca, Gh., Gladchi, V., Romanciuc, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: Centrul editorial al USM, 2002. – 145 p.
2. Lis, A. *Aplicarea actinometrelor chimice în evaluarea proceselor fotochimice*. In: Mater. Conf. științ. “Integrare prin cercetare și inovare, USM, Chișinău, 2013, p. 77-79.