

## SOLUBILIZAREA CARBONAȚILOR METALELOR GRELE CU COMPUȘI AI AMONIULUI DIN SOLUȚII APOASE

*Elena MOȘANU, Tudor LUPAȘCU\*, Maria SANDU*

*Institutul de Ecologie și Geografie al AȘM*

*\*Institutul de Chimie al AȘM*

Compușii azotului amoniacal expun carbonații metalelor grele degradării chimice; ca rezultat, metalele solubilizate sunt spălate în apele naturale, poluându-le. Scopul investigației constă în elucidarea particularităților interacțiunii dintre carbonații metalelor și compușii amoniului, precum și în determinarea impactului acestor compuși asupra sistemelor calcaroase naturale.

**Cuvinte-cheie:** *compuși ai azotului amoniacal, carbonați, metale grele, sisteme calcaroase.*

### HEAVY METALS CARBONATES SOLUBILIZATION WITH AMMONIUM COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Ammonia nitrogen compounds expose heavy metals carbonates to chemical degradation; as a result dissolved metals are washed into natural waters, polluting them. The aim of the investigation is to elucidate the peculiarities of interaction between the metal carbonates and the ammonium compounds as well as determining the impact of these compounds on natural calcareous systems.

**Keywords:** *ammonia nitrogen compounds, carbonates, heavy metal, calcareous systems.*

Apa este elementul esențial al mediului natural și o resursă naturală cu un rol multiplu în viața economică a omenirii. Însă, activitatea antropogenă sporită din ultimele decenii ne pun în gardă referitor la nivelul de poluare cu substanțe organice, compuși ai azotului, metale grele etc., ceea ce constituie o problemă majoră pentru utilizarea ei în scopuri potabile și industriale.

În 2012, în total pe Republica Moldova (bazinele fl. Nistru, r. Prut și Dunăre) au fost evacuate 122,25 mil. m<sup>3</sup> de ape reziduale cu un conținut de 205,636 t de azot amoniacal, norma fiind de 61,124 t, de fosfor total – 109,354 t (norma – 61,124 t), de nitrați – 484,960 t (norma – 4889,916 t) [8].

Astfel, în 2011 au fost depistate 41 depășiri ale CMA de ioni de amoniu în râurile Nistru, Prut, Cogâlnic, Lunga, Răut, Bâc, Botna, Ichel, Lăpușnița și Cahul, inclusiv 11 cazuri de poluare înaltă (10-100 CMA) cu valoarea maximă de 82,5 CMA în r. Bâc, secțiunea s. Gura Bâcului [3].

Alte componente naturale ale biosferei sunt metalele grele (MG), unele fiind esențiale pentru viață, dar în concentrații mai mari toate sunt toxice. Cele mai toxice metale și metalloizi se consideră Hg, Cd, Pb și As [11].

Poluarea cu metale grele rezultă din diferite surse. În mediul ambiant metalele pot fi de origine naturală (dezagregarea naturală a rocilor și mineralelor în bazinul hidrografic) și antropică [7]. Concentrații mari ale metalelor grele în sistemele acvatice sunt rezultatul urbanizării și activității industriale. Apele reziduale și deșeurile de la întreprinderile de prelucrare chimică și electrochimică a metalelor și aliajelor, din galvanotehnică și tehnologia de printare, ce conțin metale ca cadmiu, zinc, nichel, cupru etc., sunt o sursă periculoasă de poluare a apelor freatice și a solului [13]. Efectele acumulării metalelor grele nu sunt detectate întotdeauna lângă sursa de contaminare, fiind caracteristică transportarea lor pe arii extinse [12].

Impactul substanțelor periculoase, în special al metalelor grele, asupra ecosistemelor acvatice a fost luat în calcul la începutul anilor '70 ai sec. XX, când a fost adoptată una dintre primele directive privind calitatea apei (76/464/CE). În conformitate cu Directiva Uniunii Europene 2006/11/CE, din cauza proprietăților toxice ale metalelor și compușilor lor, ele sunt incluse în lista principalilor poluanți periculoși pentru mediu. Directiva are ca obiectiv stoparea (lista I) și limitarea (lista II) deversării acestor substanțe în apele de suprafață, în lista I fiind incluși Hg și Cd și compușii lor, iar în lista II – 20 de metale și metalloizi și compușii lor.

Astfel, în ultimul timp se constată un interes sporit față de cercetarea acumulării și repartizării metalelor grele în diferite componente ale ecosistemului acvatic [1,5,6,9].

Metalele grele în ape pot fi sub formă dizolvată (ioni, compuși complecși cu diferiți liganzi), iar compușii insolubili (de ex., carbonații) se acumulează în sedimentele subacvatice. Deoarece anterior a fost studiat impactul compușilor amoniului asupra carbonatului de calciu [10], un interes deosebit ar prezenta evaluarea solubilității carbonaților metalelor grele în prezența compușilor azotului amoniacal, amoniacul formând cu ionii

metalelor compuși complecși solubili într-un diapazon larg al pH-ului [4]. Tipul de amiacat ce se poate forma în apă depinde de corelarea concentrației metalului cu diferite valori ale pH-ului. De exemplu, în apele reziduale pot fi prezenți următorii compuși ai zincului (în paranteză este constanta de stabilitate):  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$  ( $4,26 \cdot 10^{-3}$ );  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  ( $1,54 \cdot 10^{-5}$ );  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  ( $4,876 \cdot 10^{-8}$ );  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ( $3,46 \cdot 10^{-10}$ );  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $4,26 \cdot 10^{-3}$ ), prezenți într-un diapazon mare al pH-ului (de la 8 până la 14) [15].

### Material și metode

Pentru realizarea studiului solubilității carbonaților metalelor grele (MG) în prezența compușilor azotului amoniacal au fost utilizate săruri de calitate „pur pentru analiză”:  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{CdCO}_3$ ;  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ ;  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; apă naturală cu pH-ul 8,24 (Lacul Valea Morilor, mun. Chișinău), adusă pentru experiment la pH-ul 7,7. La fiecare 5 g de săruri au fost adăugate 500 ml soluție cu conținutul ionilor de amoniu de 0 mg/L, 10 mg/L, 500 mg/L și 1000 mg/L  $\text{NH}_4^+$ . Modelarea a fost realizată la temperatura camerei (20-22°C). Solubilitatea carbonaților a fost evaluată prin determinarea titrimetrică în soluție a conținutului ionilor de calciu, iar pentru ionii de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  a fost utilizată metoda spectroscopiei de absorbție atomică (AAS-1N) [2].

### Rezultate și discuții

Pe parcursul a 20 de zile a fost monitorizată solubilizarea carbonaților în prezența compușilor azotului amoniacal la temperatura de 20-22°C. Solubilizarea carbonatului de calciu a fost studiată anterior [10], dar pentru comparație a fost inclusă și în prezentul model de laborator. Experiența relevă creșterea solubilității carbonaților, cea mai evidentă fiind a carbonatului de calciu (Fig.1). Conținutul ionilor de calciu în soluție crește de la 25 mg/L (apa naturală) până la 178 mg/L (de cca 7 ori).

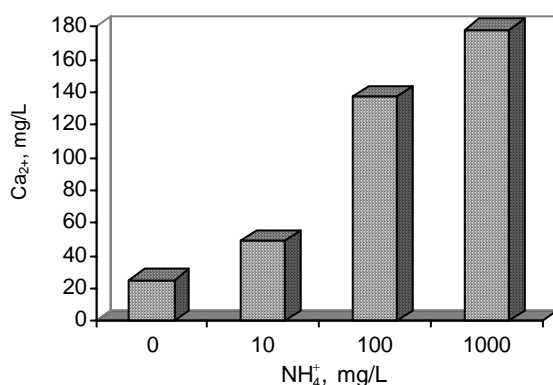
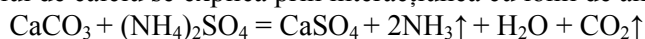


Fig.1. Solubilizarea carbonatului de calciu la acțiunea ionilor de amoniu timp de 20 de zile.

Solubilizarea carbonatului de calciu se explică prin interacțiunea cu ionii de amoniu:



Conținutul ionilor de zinc crește de la 0,19 până la 6,06 mg/L (de cca 32 ori), cel al ionilor de cadmiu se schimbă de la 0,019 până la 1,61 mg/L (de cca 85 ori), iar al ionilor de plumb – de la 0,067 până la 0,68 mg/L (de cca 10 ori). Carbonatul de plumb este cel mai puțin solubilizat. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul ca carbonatul de plumb are cel mai mic produs al solubilității –  $3,5 \cdot 10^{-14}$  [14].

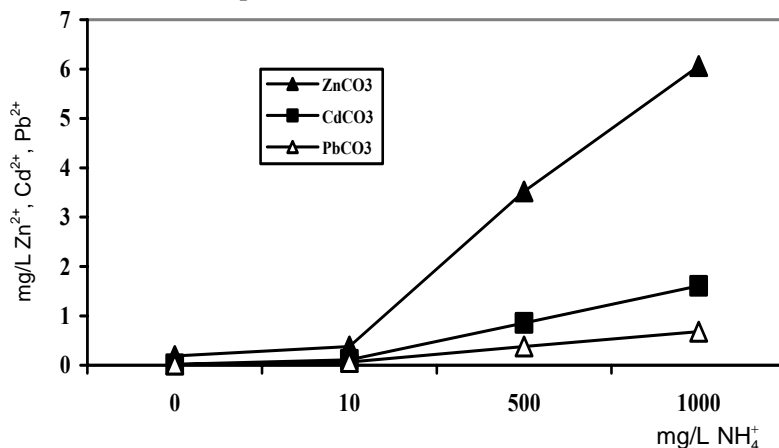


Fig.2. Solubilizarea carbonaților metalelor grele la acțiunea ionilor de amoniu (20 de zile).

Viteza medie de solubilizare a carbonaților studiați cu ionii de amoniu variază pentru  $\text{CaCO}_3$  de la 1,35 mg/L/zi (10 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ) la 7,05 mg/L/zi (1000 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ); pentru  $\text{CdCO}_3$  – de la 0,0042 (10 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ) la 0,0665 mg/L/zi (1000 mg/L  $\text{NH}_4^+$ );  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – de la 0,011 (10 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ) la 0,295 mg/L/zi (1000 mg/L  $\text{NH}_4^+$ );  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$  – de la 0,0053 (10 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ) la 0,044 mg/L/zi (1000 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ); (Tab.1).

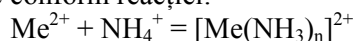
Tabelul 1

**Viteza medie de solubilizare a  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$  și  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cu ionii de amoniu**

mg/L $\text{NH}_4^+$	Media – mg/L/zi			
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
10	1,35	0,011	0,0042	0,0053
500	4,47	0,068	0,0282	0,0114
1000	7,05	0,295	0,0665	0,044

Experimentul efectuat denotă că viteza medie de solubilizare a carbonaților crește în funcție de concentrația ionilor de amoniu de cca 5 ori pentru  $\text{CaCO}_3$ , de 27 de ori – pentru  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , de 15 ori – pentru  $\text{CdCO}_3$  și de cca 8 ori – pentru  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ .

Solubilizarea carbonaților MG are loc conform reacției:



Sinteza influenței factorului de solubilizare a carbonaților cu compușii amoniului și acumulării ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  și  $\text{Pb}^{2+}$  în soluție a fost efectuată folosind metoda analizei corelative cu nivelul acceptabil al lui  $R^2$  de 0,05. Funcția liniară și valorile numerice ale indicelui corelării de rang R denotă o corelație înaltă ( $R^2 = 0,9146-0,9949$ ) pentru toți ionii de metale grele (Tab.2).

Tabelul 2

**Funcția liniară și valoarea credibilității aproximării cantității ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  din soluție**

Ionii de	Concentrația ionilor $\text{NH}_4^+$ în soluție, mg/L	Funcția aproximării liniare a conținutului de $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	Valoarea credibilității aproximării
$\text{Ca}^{2+}$	0; 10; 500; 1000;	$y = 51,63x - 24,3$	$R^2 = 0,9949$
$\text{Zn}^{2+}$	0; 10; 500; 1000;	$y = 2,075x - 0,65$	$R^2 = 0,9146$
$\text{Cd}^{2+}$	0; 10; 500; 1000;	$y = 0,5521x - 0,73$	$R^2 = 0,9218$
$\text{Pb}^{2+}$	0; 10; 500; 1000;	$y = 0,2311x - 0,2925$	$R^2 = 0,9336$

Deci, în baza rezultatelor analizei corelaționale se poate concluziona că solubilizarea carbonaților metalelor din natură cu compuși ai amoniului are loc intens. Luând în considerare complexitatea proceselor de transformare a compușilor amoniului și a carbonaților metalelor (nitrificarea, evaporarea, formarea de compuși complecși etc.) ce au loc în natură, studiul descris poate fi considerat doar ca unul dintre factorii ce cauzează solubilizarea metalelor grele din sedimente și poluarea apelor.

**Concluzii**

1. Solubilizarea carbonaților studiați cu ionii de amoniu are loc cu o viteza medie ce variază pentru  $\text{CaCO}_3$  de la 1,35 la 7,05 mg/L/zi; pentru  $\text{CdCO}_3$  – de la 0,0042 la 0,0665 mg/L/zi; pentru  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – de la 0,011 la 0,295 mg/L/zi și pentru  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$  – de la 0,0053 (10 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ) la 0,044 mg/L/zi (1000 mg/L  $\text{NH}_4^+$ ).

2. În baza rezultatelor analizei corelaționale se consideră că solubilizarea carbonaților metalelor din natură cu compuși ai amoniului are loc intens.

3. Pe lângă faptul ca apele pot fi poluate cu metale grele, în rezultatul deversărilor apelor reziduale de la diferite tipuri de activități industriale, procesul de solubilizare a carbonaților metalelor grele cu compuși amoniacali poate fi un factor ce ar spori concentrația lor în obiectele mediului înconjurător, unde compușii azotului amoniacal întrec cu mult CMA.

**Bibliografie:**

1. ADAMIEC, E., HELIOS-RYBICKA, E. Distribution of Pollutants in the Odra River System Part IV. Heavy Metal Distribution in Water of the Upper and Middle Odra River, 1998-2000. In: *Polish Journal of Environmental Studies*, 2002, vol.11, no.6, p.669-673.
2. ALLEN, H., MINEAR, R. METALLIC, I. In: *Examination of Water for Pollution Control*, a reference Handbook, Suess M. (ed), Oxford – New York Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: World Health Organization, Regional Office for Europe, 1 st Edition, Pergamon Press, 1982, vol.2, p.43-168.
3. BOIAN I., GÎLCĂ, G. Rezultatele expediției ecologice complexe „Nistru 2011”. În: *Mediul Ambiant*, 2011, nr.3(57), p.44-48.
4. COVALIOV, V., COVALIOVA, O. Tehnologii electrochimice ecologice moderne în galvanotehnică. Partea 1. Procedee selective de tratare a apei și extragere a metalelor grele. În: *Ecologie Industrială*. București: ICTCM. 2006, an. XIII, vol.1-2, p.75-80.
5. DUMBRAVA, A., BIRGHILA, S. Analysis of some metal levels in Danube river water In: *Environmental Engineering and Management Journal*, 2009, vol.8, no.2, p.219–224.
6. GUTIÉRREZ, L., RUBIO-ARIAS, H., QUINTANA, R., ORTEGA, J., GUTIERREZ, M. Heavy metals in water of the San Pedro River in Chihuahua, Mexico and its potential health risk In: *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2008, vol.5, no.2, p.91-98.
7. MECRAY, E., KING, J., APPLEBY, P., HUNT, A. Historical trace metal accumulation in the sediments of an urbanized region of the lake Champlain watershed, Burlington, Vermont. In: *Water, Air and Soil Pollution*, 2001, vol.125, p.201-230.
8. Raport Cadastrul Apelor 2014. <http://www.dpga.md/RaportCadastrulApelor2014.pdf>
9. RUSU, V., LUPASCU, T., REVENCO, M. Heavy metals partitioning in sediments from River Prut. In: *Environmental Engineering and Management Journal*, 2004, vol.3, no.4, p.675-682.
10. SANDU, M., LUPASCU, T., SPĂTARU, P. Solubilizarea carbonaților cu compuși ai amoniului – factor perturbator al echilibrului ionilor de calciu în apele naturale. În: *Mediul Ambiant*, 2012, nr.5(5), p.8-12.
11. VRACIU, S., NISTOR, D. Biotehnologii de epurare a apelor uzate cu conținut de metale grele În: *Mediul și Industria. Materialele simpozionului*. București, România, 2003 (CD).
12. *Water Quality for Ecosystem and Human Health*. United Nations Environment Programme, Global Environment Monitoring System (GEMS)/Water Programme, 2nd edition, 2008. 120 p.
13. КОВАЛЕВ, В.В., КОВАЛЕВА, О.В. *Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды*. Кишинэу: ИПЦ Молд ГУ, 2003. 415 с.
14. ЛУРЬЕ, Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. 4-е изд., перераб. и доп. Москва: Химия, 1971. 453 с.
15. ЯЦИМИРСКИЙ, К.Б., ВАСИЛЬЕВ, В.П. *Константы нестойкости комплексных соединений*. Москва: Изд-во АН СССР, 1959. 207 с.

*Prezentat la 14.05.2015*