

Ing. BĂBĂIȚĂ CARMEN-MIHAELA

TEZĂ DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

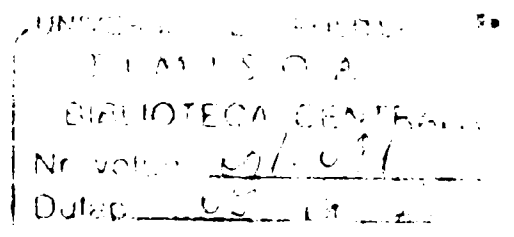
Prof.Dr.Ing. AUREL IOVI

2003

Ing. BĂBĂIȚĂ CARMEN-MIHAELA

**STUDII ASUPRA PROCESELOR DE
OBȚINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR
PRIMARE CU MICROELEMENTE DE
TIPUL PIROFOSFAȚILOR**

TEZĂ DE DOCTORAT



CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

Prof.Dr.Ing. AUREL IOVI

TIMIȘOARA

2003

CUPRINS

	Pag.
Introducere.....	6
<u>PARTEA I-ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MICROELEMENTE</u>	
<u>DE TIPUL PIROFOSFATILOR</u>	
CAPITOLUL I – ROLUL ȘI IMPORTANȚA ELEMENTELOR NUTRITIVE	
PENTRU PLANTE.....	8
1.1. <i>Caracteristici generale.....</i>	8
1.2. <i>Rolul și importanța macroelementelor pentru plante.....</i>	9
1.3. <i>Rolul și importanța microelementelor pentru plante.....</i>	10
1.4. <i>Diagnosticarea problemelor nutriționale ale plantelor.....</i>	12
CAPITOLUL II -ROLUL ȘI IMPORTANȚA FOSFORULUI ȘI A	
PIROFOSFAȚILOR ÎN SOL.....	15
2.1. <i>Rolul și importanța fosforului în sol.....</i>	15
2.1.1. <i>Ciclul fosforului în sol.....</i>	15
2.1.2. <i>Soluțiile cu fosfor din sol.....</i>	16
2.2. <i>Rolul și importanța pirofosfaților în sol.....</i>	18
2.3. <i>Hidroliza pirofosfaților.....</i>	19
2.3.1. <i>Hidroliza pirofosfaților în soluție.....</i>	19
2.3.2. <i>Hidroliza pirofosfaților în sol.....</i>	20
CAPITOLUL III – PIROFOSFAȚI. PROPRIETĂȚI. OBȚINERE	
CARACTERISTICI.....	22
3.1. <i>Anionul pirofosforic. Structură. Proprietăți.....</i>	22
3.2. <i>Obținerea pirofosfaților de sodiu.....</i>	25
3.2.1. <i>Obținerea pirofosfatului disodic.....</i>	26
3.2.2. <i>Obținerea pirofosfatului tetrasodic.....</i>	26
3.2.3. <i>Obținerea pirofosfatului trisodic.....</i>	28

3.3. Obținerea pirofosfaților cu microelemente.....	29
3.3.1. Obținerea pirofosfaților de zinc.....	30
3.3.2. Obținerea pirofosfaților de cupru.....	33
3.3.3. Obținerea pirofosfaților de mangan.....	35
3.3.4. Obținerea pirofosfaților de fier.....	37
3.3.5. Obținerea pirofosfaților de cobalt.....	40
3.4. Utilizările pirofosfaților.....	42

PARTEA A II-A CERCETĂRI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL IV – STUDII PRELIMINARE PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR CU MICROELEMENTE.....

4.1. Modul de lucru.....	45
4.2. Stabilirea gradului de separare (α) maxim a ionilor de microelemente.....	48
4.3. Studiu asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	49

CAPITOLUL V – STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE ZINC.....

5.1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	52
5.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție.....	52
5.1.2. Variația gradului de separare (α) al zincului din soluție.....	59
5.2. Studii asupra produselor solide separate.....	67
5.2.1. Studii asupra compoziției chimice.....	67
5.2.2. Studii FT-IR.....	71
5.2.3. Studii röntgenografice.....	75
5.2.4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	82
5.3. Concluzii.....	83

CAPITOLUL VI – STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE CUPRU.....

6.1. Studii asupra procesului de separare a cuprului din soluție.....	84
6.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție.....	84

6.1.2. Variația gradului de separare (α) al cuprului din soluție	91
6.2. Studii asupra produselor solide separate	98
6.2.1. Studii asupra compoziției chimice	99
6.2.2. Studii FT-IR	103
6.2.3. Studii röntgenografice	115
6.2.4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale	122
6.3. Concluzii	123
CAPITOLUL VII – STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN	
SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE MANGAN	125
7.1. Studii asupra procesului de separare a manganului din soluție	125
7.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție	125
7.1.2. Variația gradului de separare (α) al manganului din soluție	132
7.2. Studii asupra produselor solide separate	139
7.2.1. Studii asupra compoziției chimice	139
7.2.2. Studii FT-IR	142
7.2.3. Studii röntgenografice	150
7.2.4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale	156
7.3. Concluzii	157
CAPITOLUL VIII – STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN	
SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE FIER	159
8.1. Studii asupra procesului de separare a fierului din soluție	159
8.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție	159
8.1.2. Variația gradului de separare (α) al fierului din soluție	166
8.2. Studii asupra produselor solide separate	172
8.2.1. Studii asupra compoziției chimice	172
8.2.2. Studii FT-IR	176
8.2.3. Studii röntgenografice	180
8.2.4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale	182
8.3. Concluzii	183

CAPITOLUL IX – STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE COBALT	184
9.1. Studii asupra procesului de separare a cobaltului din soluție	184
9.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție	184
9.1.2. Variația gradului de separare (α) al cobaltului din soluție ...	187
9.2. Studii asupra produselor solide separate	189
9.2.1. Studii asupra compoziției chimice	189
9.2.2. Studii FT-IR	191
9.2.3. Studii röntgenografice	195
9.3. Concluzii	197
CAPITOLUL X – PROCESUL TEHNOLOGIC	198
CAPITOLUL XI – CONCLUZII	200
BIBLIOGRAFIE	206

INTRODUCERE

La ora actuală, în întreaga lume se acordă o atenție deosebită creșterii producției de hrană, datorită creșterilor demografice.

De asemenea, în ultimii ani au avut loc creșteri considerabile ale costurilor fertilizatorilor, datorate unei cereri tot mai mari de aceste produse, pentru îmbunătățirea recoltelor. Acest lucru a condus la dezvoltarea și modernizarea industriei îngrășămintelor de bază și cu microelemente, respectiv la elaborarea unor studii, care să ofere soluții pentru folosirea unor fertilizatori mai economici, cum este cazul polifosfaților, în special pirofosfaților.

Ținând cont de aceste aspecte, cercetările efectuate au urmărit:

- ***stabilirea condițiilor optime ale proceselor de obținere a îngrășămintelor primare cu microelemente, de tipul polifosfaților, în care microelementul este legat chimic de macroelementul fosfor;***
- ***valorificarea ionilor microelementelor (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}) din soluții și ape reziduale, sub formă de îngrășămintele primare solide și lichide, în vederea asigurării protecției mediului ambiant.***

PARTEA I

ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MICROELEMENTE DE TIPUL PIROFOSFAȚILOR

CAPITOLUL I

ROLUL ȘI IMPORTANȚA ELEMENTELOR NUTRITIVE PENTRU PLANTE

1.1. Caracteristici generale

Din analizele privind creșterile demografice, realizate de World Bank, reiese că populația globului este într-o continuă creștere, de la 6 bilioane în 1999 până la aproximativ 7 bilioane de locuitori în 2020. În aceste condiții, dacă nu ar fi fost știința, o mare parte a acestei populații ar fi murit de foame [1, 2, 6].

Numeroasele studii s-au îndreptat în direcția creșterii producției de hrană, dar nu adoptând proiecte de eradicare a pădurilor ci proiecte care să utilizeze sisteme agricole noi, tehnologii performante, respectiv compuși ușor asimilabili de către plante și nepoluauți. Se estimează că peste 90% din necesarul acestei creșteri, trebuie să provină de pe terenuri deja cultivate.

FAO estimează că, pe perioada 1995-1997, în jur de 790 milioane de oameni din țările în curs de dezvoltare nu au avut suficientă hrană. Numărul acestora a scăzut însă în ultimi ani, cu o rată de 8 milioane de oameni/an. Chiar în această situație dacă nu se vor lua măsuri adecvate, vor mai rămâne, aproape, 600 milioane de oameni care suferă de inaniție în 2015 [1].

Este foarte greu de estimat cu exactitate contribuțiile fertilizatorilor minerali la creșterea producției agricole, din cauza interacțiunii multor factori (de exemplu: regiunea de pe glob, felul plantei, natura solului, necesarul de elemente nutritive, etc.) [2]. Totuși, din rezultatele a mii de determinări și experiențe realizate pe terenuri agricole, sub îndrumarea FAO, pe o perioadă de 25 ani în 40 țări, a demonstrat o creștere cu aproximativ 60% a recoltelor, prin utilizarea celor mai buni fertilizatori [1, 2].

În concluzie, utilizarea fertilizatorilor nu poate fi eliminată, deoarece este alegerea naturii. Important este să se utilizeze acele tehnologii și fertilizatori care să reușească să se adapteze nevoilor solului, respectiv plantei, prin asigurarea elementelor esențiale necesare creșterii și reproducerii acestora [1, 3].

În compoziția plantelor intră un număr de 50-60 elemente, dintre care 17 (C, H, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Co, B, Cl) sunt considerate elemente de primă necesitate pentru creșterea și dezvoltarea lor normală [4-12]. În funcție de cantitatea necesară, aceste elemente se pot clasifica în:

- **macroelemente**, împărțite la rândul lor în două categorii: *primare* (N, P, K) și *secundare* (Ca, Mg, S);
- **microelemente** (Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Co, B, Cl) [1, 4, 5, 10];

Plantele își asigură necesarul de elemente din:

- *aer*, carbonul și oxigenul asimilați sub formă de CO₂;
- *apă*, hidrogenul și oxigenul;
- *sol, fertilizanți și îngrășământul natural*: azot (N), fosfor (P), potasiu (K), calciu (Ca), magneziu (Mg), sulf (S), fier (Fe), mangan (Mn), zinc (Zn), cupru (Cu), bor (B), molibden (Mo), cobalt (Co) și clor (Cl) [1, 4, 5].

Pentru creșterea plantelor, aceste substanțe trebuie să se găsească într-o formă ușor asimilabilă și în cantități suficiente. Plantele aflate sub stres nutrițional, dau recolte reduse, iar calitatea recoltei este inferioară [9]. Din aceste considerente, inadvertențele nutriționale trebuie controlate și limitate, în vederea menținerii recoltelor la nivel optim [5].

1.2. Rolul și importanța macroelementelor pentru plante

Macroelementele primare sau secundare, sunt necesare în cantități mari pentru creșterea și dezvoltarea optimă a plantelor. Conținutul lor în plante poate ajunge până la 6% [4, 5, 13]. În tabelul 1.1. este prezentat, conținutul lor în plante, forma absorbită și sursa de macroelement.

Tabelul 1.1. Caracteristici definitorii ale macroelementelor [1, 4, 5, 7, 10-13]

Macro-elementul	Conținut în plante % (subst.uscată)	Funcțiile [1,4,5,13]	Forma absorbită	Sursa [1,4,5,7,13]
Azot (N)	1-3 [5] 1-4 [1]	Întră în structura aminoacizilor, proteinelor, ARN, ADN; enzimelor, clorofilei, anumitor hormoni ai plantelor, a membranelor	NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-	Fertilizanți, îngrășământul natural, azotul fixat biologic
Fosfor (P)	0,05-1 [5] 0,1-0,4 [1]	Este esențial în procesul de fotosinteză și alte procese chimico-fiziologice din plante; intră în structura ARN, ADN, ATP, membranelor, etc.	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}	Fertilizanții (fosfați, dublu și triplu, superfos-fat), roci fosfatice
Potasiul (K)	0,3-6 [5] 1-4 [1]	Este activator a peste 60 enzime cu rol foarte important în viața plantei; facilitează încărcarea și transportul zahărului în polen; este direct implicat în deschiderea stomatală	K^+	Fertilizanți (K_2SO_4 , KCl)
Calciul (Ca)	0.1-0,35 [5]	Asigură funcționarea și integritatea membranelor, creșterea normală a meristemului; constituent al celulelor de susținere	Ca^{2+}	CaCO_3 , utilizat în limitele de pH ale solului
Sulf (S)	0,05-1,5 [5] 0,2-0,3 [1]	Constituent al unor aminoacizi esențiali (cistine, cistine, methionine) a unor proteine, vitamine (thiamine, biotin, coenzima A)	SO_4^{2-}	Fertilizanți cu conținut de sulf (sulfat de potasiu, de magneziu), gaze de la erupțiile vulcanice
Magneziu (Mg)	0,5-0,7 [5]	Constituent al clorofilei; activator al enzimelor în procesul de fotosinteză; participă împreună cu enzimele la reacțiile de transfer de energie în plante; favorizează absorbția fosforului	Mg^{2+}	Dolomita

1.3. Rolul și importanța microelementelor pentru plante

Cantitatea de microelemente prezente în plante este de ordinul miligramelor / kilogram, raportată la substanța uscată.

Principalele caracteristici ale acestora sunt prezentate în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Caracteristici definitorii ale microelementelor [1, 4, 5, 7, 10-13]

Micro-elementul	Conținut în plantă (mg/Kg)	Funcții [1,4, 5, 10-13]	Forma absorbită	Sursa [1, 4, 5, 7, 13,]
Fier (Fe)	10-1500 [5]	Necesar în sinteza clorofilei; constituent al unor enzime; participă la reacțiile de fotosinteză și respirație; inhibă acțiunea aminoacizilor	Fe^{2+} , Fe^{3+}	Sulfatii de fier și produșii chelatici
Bor (B)	2-75 [5]	Rolul său exact nu este cunoscut; participă la metabolismul carbohidraților; dezvoltarea pereților celulari; metabolismul ARN-ului	H_3BO_3 , [5] $H_2BO_3^-$ $B(OH)_4^-$ [5]	Fertilizanți cu conținut de bor
Zinc (Zn)	3-150 [5]	Constituent și activator al enzimelor cu rol în respirație; participă la procesele de oxido-reducere	Zn^{2+}	Sulfatul de zinc, compușii chelatici, soluțiile de la băile galvanice
Mangan (Mn)	5-1500 [5]	Participă la sinteza clorofilei; activator al multor enzime; Implicat în reacțiile de tip Hill (fotoliza în apă) și fotosinteză, în respirație și asimilarea azotului	Mn^{2+}	Sulfatii de mangan; produșii chelatici
Cupru (Cu)	2-75 [5]	Component al anumitor enzime; participă la sinteza clorofilei și metabolismul carbohidraților	Cu^{2+}	Sulfatul de cupru
Molibden (Mo)	Cantitate foarte mică	Component al enzimelor care participă la reducerea nitraților; participă la asimilarea și fixarea azotului	MoO_4^{2-}	Molibdatul de sodiu sau amoniu
Clor (Cl)	100 [5]	Participă la eliberarea oxigenului prin reacțiile Hill	Cl^-	Mediu înconjurător
Cobalt (Co)	10^{-6} - 10^{-12}	Activează enzime care măresc intensitatea procesului de fotosinteză și cantitatea de amidon; component al vitaminei B ₁₂	Co^{2+}	Săruri de cobalt

1.4. Diagnosticarea problemelor nutriționale ale plantelor

Diagnosticarea problemelor nutriționale la plante este foarte importantă deoarece, plantele aflate în stres nutrițional dau recolte reduse, iar calitatea acestora este net inferioară [5].

Insuficiența sau excesul unor elemente duce la deranjarea metabolismului normal și la apariția de schimbări pe părțile exterioare ale plantelor [10].

Nu toate plantele se comportă la fel la insuficiența sau excesul elementelor nutritive din sol. Pentru a se putea diagnostica cât mai corect problemele nutriționale trebuie să se țină cont de următoarele:

- semnele insuficienței pot apărea pe orice organ al plantei (frunze, tulpini, rădăcini, flori, semințe);
- apariția semnelor are loc la o insuficiență avansată;
- trebuie să se ia în considerare dacă semnele exterioare apar pe frunzele mai bătrâne (de la bază) sau pe cele tinere (din vârf);
- unele semne caracteristice apar și în alte cazuri, ca de exemplu: temperaturi scăzute, rănirea mecanică a plantei, atacuri de boli, insecte, exces de umiditate, aplicarea amendamentelor;
- semnele caracteristice apar pe organele exterioare și atunci când elementele nutritive se găsesc în exces;
- unele semne apar ca rezultat al insuficienței elementelor nutritive din fazele precedente de creștere și dezvoltare, ceea ce face ca uneori adăugarea de îngrășăminte să fie ineficientă [10, 5,].

Multe dintre deficiențele elementelor, pot fi diagnosticate prin simptome apărute la nivelul frunzelor. Câteva dintre simptomele caracteristice nutriției sunt prezentate în tabelul 1.3 [1, 5, 7, 8, 13, 14].

Tabelul 1.3. Simptome ale deficiențelor nutriționale la plante [1, 5, 7,8, 13, 14]

Elementul deficitar	Simptome
<i>Simptome care apar în frunzele bătrâne</i>	
Azot	Îngălbenire generală; dezvoltare prematură
Magneziu	Îngălbenire neuniformă; culori aprinse, mai ales pe margini
Potasiu	Zbârcirea marginilor; pete înconjurate de zone pale
Molibden	Marmorarea frunzelor; pigmentare slabă; curbarea și răsucirea frunzelor
Exces de sare	Margini uscate; în general fără pete
<i>Simptome care apar la frunzele tinere</i>	
Mangan	Intervalul dintre nervuri îngălbenit; vene de culoare verde pal; pete uscate, mai pronunțate pe timp noros
<i>Simptome care apar mai întâi la frunze tinere</i>	
Calciu	Înnegrire; dezvoltare anormală a frunzelor tinere; căderea frunzelor nou formate
Fier	Interval îngălbenit; vene verzi; frunze tinere aproape albe în cazuri severe
Cupru	Culoare albastră-verzui închis; încrețire; răsucire; uscare
Zinc	Frunze mici; pete de culoare galben-alb
Bor	Margini îngălbenite; înnegrire, distorsionare; cutare
Sulf	Îngălbenire; dimensiuni mici; curbarea frunzelor

Principalele deficiențe constatate la nivelul plantei, datorate carenței de fosfor, sunt [1, 5, 7, 8, 11-14]:

- încetinirea creșterii;
- este afectată formarea semințelor iar plante se maturizează mai greu;
- frunzele mai bătrâne se îngălbenesc și cad iar frunzele mai tinere sunt pigmentate de un verde mai închis;
- tulpinile sunt mai scurte și se caracterizează printr-o colorație roșietică;
- în perioada de dezvoltare incipientă a plantei, se observă o reducere a numărului de frunze pe aria de unitate, precum și o reducere a expansiunii acestora.

Excesul de fosfor stimulează creșterea rădăcinilor în detrimentul tulpinii.

O concentrație a solului de aproximativ 10^{-4} M de fosfat, este considerată ca reprezentativă și suficientă pentru a asigura conținutul de fosfor necesar plantelor.

Concentrația de $10^{-6}M$, este prea mică pentru a asigura necesarul de fosfor [1, 5, 7, 8, 11-14].

Simptomele nutriționale trebuie cunoscute pentru a le putea diferenția de altele care ar putea fi similare. Printre factorii responsabili de simptome similare cu cele de deficiență nutrițională, pot fi amintiți: toxicitatea nutrienților, boli cauzate de viruși, excesul de pesticide, salinitatea, excesul sau lipsa umidității, clima [5].

Înainte de a lua o decizie, legată de corectarea simptomelor, este foarte important, să se cunoască compoziția solului și natura recoltei ce urmează a se dezvolta.

CAPITOLUL II

ROLUL ȘI IMPORTANȚA FOSFORULUI ȘI A PIROFOSFAȚILOR ÎN SOL

2.1. Rolul și importanța fosforului în sol

2.1.1. Ciclul fosforului în sol

Fosforul în sol există în două forme: fosfor organic și fosfor anorganic. În majoritatea solurilor agricole 50-75% din fosforul total este anorganic. Conținutul total de fosfor din sol variază între 0,02-0,15% [15], respectiv 500-800 mg/Kg, în cazul solurilor fertile [10, 15-17].

Formele de fosfor anorganic sunt dominate de compuși ai calciului, în solurile alcaline și calcaroase, respectiv compuși amorfi și cristalini ai aluminiului și fierului, care domină în solurile acide și necalcaroase. Solurile minerale conțin oxizi și hidroxizi de aluminiu și fier.

Formele de **fosfor organic** includ fosfolipidele, acidul nucleic, fulvic, inositol și acid humic. Majoritatea acestor compuși se caracterizează prin structuri macromoleculare. Deși se presupune că fosforul organic este stabil în sol, acesta nu prezintă importanță deosebită în procesul de nutriție al plantelor. Se știe că fosforul din biomasă este dinamic și poate înlocui cantități semnificative de fosfor anorganic.

Odată aplicat, fosforul este fie asimilat de plante și microorganisme, fie încorporat în substanțele humice. În continuare, fosforul poate fi absorbit, într-o oarecare măsură, la suprafața oxizilor de aluminiu sau fier, carbonat de calciu și compuși hidroxidici, sau poate fi precipitat de aceste metale sub formă de minerale secundare [10, 15, 16, 17].

Fosforul din sol poate fi clasificat în trei forme diferite:

- organic și anorganic, solubil în soluțiile din sol;
- instabil (slab absorbit sub formă de fosfat anorganic);
- stabil.

Mai mult de 90% din totalul fosforului din sol se găsește sub formă stabilă, doar o cantitate mică (0,001-1 ppm), este dizolvată în soluțiile din sol.

Ciclul fosforului în sol este prezentat în figura 2.1 [15, 18].

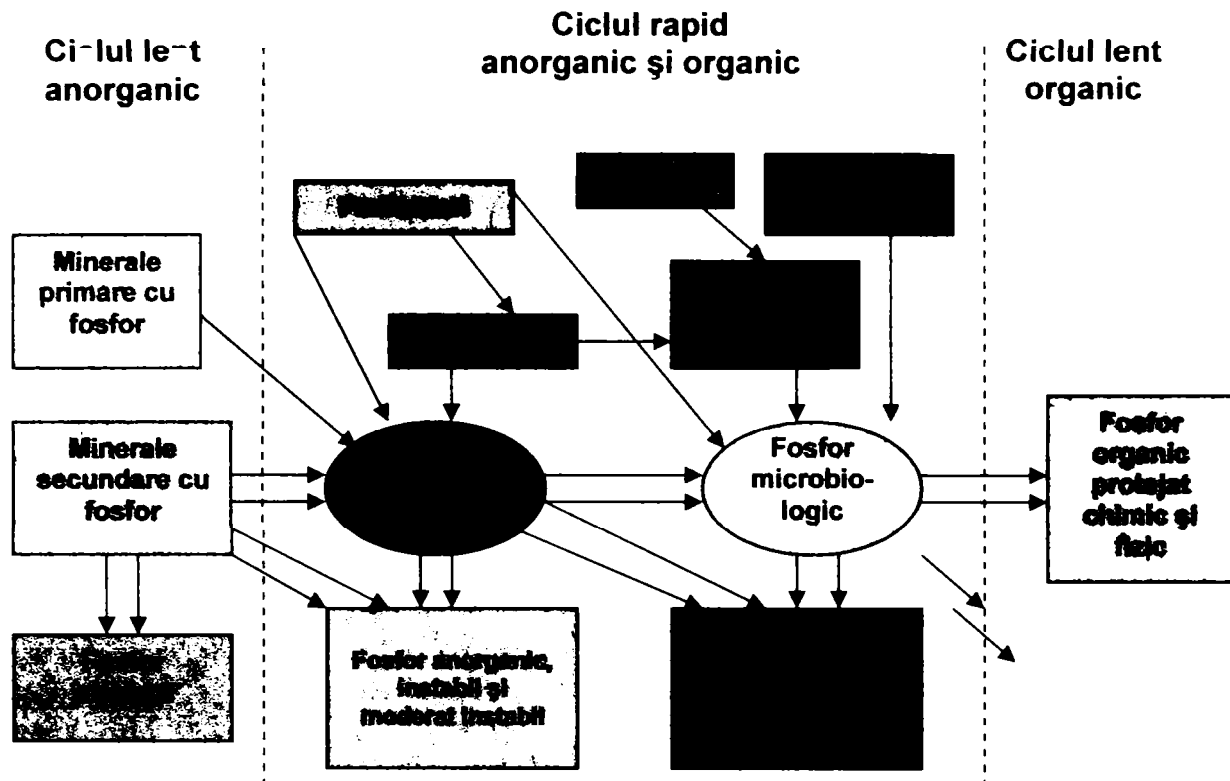


Figura 2.1. Ciclul fosforului în sol [15]

2.1.2. Soluțiile cu fosfor din sol

În soluțiile existente în sol, ionul fosfat se pare a fi în echilibru cu o anumită cantitate de fosfor anorganic instabil [10, 15-18].

Plantele își iau ionii de fosfor exclusiv din soluțiile din sol. Dacă sursele de fosfor din sol sunt epuizate, concentrația de fosfor, în acest caz, va fi asigurată de speciile mai puțin solubile cum sunt mineralele de fosfor secundar. Peste limita normală a concentrației fosforului, în solurile cultivate, raportul între fosfatul anorganic și soluțiile cu fosfor rămâne constant.

Pentru a putea fi disponibil pentru plante, fosforul din forma de ortofosfat trebuie transformat în fosfor anorganic de către microorganismele din sol. Plantele trebuie să reacționeze cu microflora solului, pentru cantitățile mici de fosfor care sunt disponibile.

Rădăcinile plantelor sunt capabile să absoarbă fosfatul chiar și din soluțiile solului slab concentrate. S-a demonstrat că concentrația de fosfor din celulele rădăcinilor poate fi de 100 până la 1000 de ori mai mare decât în soluțiile din sol [15].

Studiile referitoare la mecanismul de eliberare al fosforului sub o formă ușor asimilabilă de către plante, au demonstrat că acesta cuprinde un proces de adsorbție și un proces de desorbție. În urma procesului de adsorbție, ionii de fosfor sunt eliberați din soluțiile din sol de către compușii solului, care-i mențin la suprafață. Adsorbția poate fi, sau nu poate fi, urmată de o reacție de adsorbție, în urma căreia fosforul se găsește într-o formă care nu poate fi utilizată de către plante [10, 15-18].

Desorbția este procesul prin care fosforul este din nou eliberat în soluțiile din sol urmând reacții chimice și biologice. Acest proces este puternic influențat de următorii factori:

- conținutul în materie organică a solului, care prin descompunere microbiană favorizează formarea CO_2 (sub forma acidului carbonic) care dizolvă anumiți compuși ai fosforului, precum apatitele. Fosforul anorganic mai poate fi eliberat de către enzime (numite fosfataze) din compușii organici cu fosfor [15];
- pH-ul solului (figura 2.2.) [10, 15-18];

Distribuția în sol

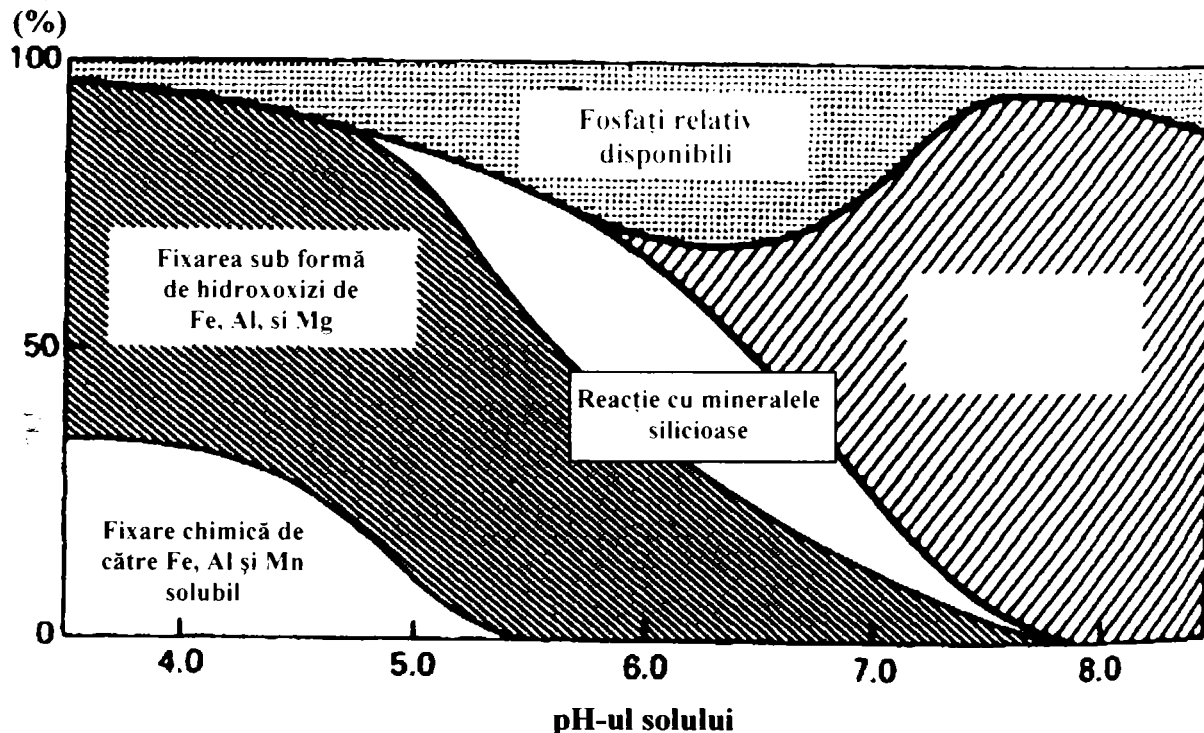
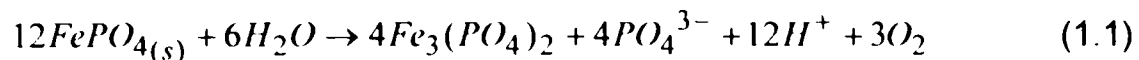


Figura 2.2. Gradul de distribuție al fosfaților în funcție de pH-ul solului [15]

6/11/08
 Universitatea Tehnică
 de Construcții și
 Arhitectură
 BUCUREȘTI

- potențialele redox de reducere a Fe^{3+} la Fe^{2+} (reacția 1.1)[15]



2.2. Rolul și importanța pirofosfaților în sol

În ultimii 50 de ani au avut loc creșteri considerabile ale costurilor fertilizatorilor, datorate unei cereri tot mai mari de aceste produse, pentru îmbunătățirea recoltelor. Acest lucru, a atras tot mai mult atenția oamenilor de știință din domeniu, care au căutat soluții pentru folosirea unor fertilizatori mai economici, cum este cazul polifosfaților, în special pirofosfații. Aceștia sunt mai economici datorită volumului mai mic și a costurilor de transport mai reduse.

Eficacitatea pirofosfaților, ca sursă de fosfor pentru plante, depinde de reacția acestuia cu constituenții solului, respectiv de gradul de distribuție al fosforului între cele două forme, orto și pirofosfați [19].

Cercetările în acest domeniu au demonstrat că pirofosfații, în ciuda solubilității lor în apă și a cantității mai mari de fosfor, nu sunt considerați a fi la fel de eficienți ca și ortofosfații în nutriția plantelor, înainte de hidroliză.

Studiile asupra acestui aspect au demonstrat că hidroliza pirofosfaților în sol este considerată o reacție complexă de natură chimică și biochimică. Această reacție poate fi intensificată de diferiți factori, cum sunt [19]:

- creșterile de temperatură;
- pH-ul;
- activitatea enzimatică;
- prezența și natura gelurilor coloidale existente în sol;
- mediul ionic în soluție;
- umiditatea, textura solului și cantitatea de materie organică.

Hidroliza pirofosfaților este catalizată de enzimele distribuite în floră, faună și sol numite pirofosfataze [19, 22, 25, 26]. Pirofosfataza anorganică solubilă, catalizează hidroliza reversibilă a pirofosfatului în două molecule de ortofosfat (figura 2.3) și reprezintă factorul cheie care controlează nivelul intracelular al ionului pirofosforic. Pirofosfatul este un produs a peste 120 de reacții enzimatice. Catalizarea hidrolizei

pirofosfatului de către pirofosfatază, asigură sinteza tuturor biopolimerilor celulari vitali. Similar cu unele enzime implicate în metabolismul fosfaților, pirofosfatazele sunt enzime metal dependente. Dintre ionii de metale bivalente (precum ionii de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) necesari pentru activitatea catalitică, ionul de Mg^{2+} are efectul cel mai puternic [32 - 40]. Activitatea acestor enzime descrește odată cu creșterea conținutului de $CaCO_3$, datorită legăturilor care se formează cu ionul de Mg^{2+} [19].

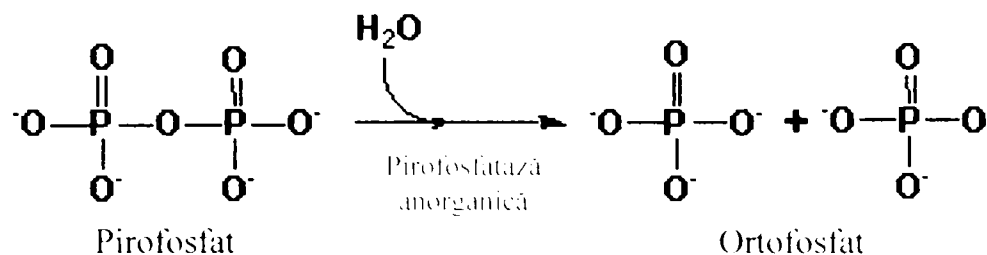


Figura 2.3. Schema mecanismului de hidroliză a pirofosfaților [19, 22]

2.3. Hidroliza pirofosfaților

2.3.1. Hidroliza pirofosfaților în soluție

Numeroasele studii, au încercat să stabilească condițiile optime de hidroliză a pirofosfaților în soluție. Astfel s-a constatat că acest proces este foarte lent și doar 1% din cantitate de pirofosfat hidrolizează după 240 zile, dacă se aplică doar soluții de pirofosfat de potasiu (care conține 1000 $\mu\text{g.P/ml}$ soluție) [19]. Viteza reacției de hidroliză crește în următoarele condiții:

- la adăugarea soluțiilor de $CaCO_3$ (de 5%), efectul de accelerare al hidrolizei chimice (până la 3,77% pirofosfat hidrolizat) este datorat ionului de Ca^{2+} , care joacă un rol important, atât în hidroliza pirofosfatului, cât și a trimetafosfatului, reacție pe care o catalizează. Ca sursă de ioni de calciu, poate fi folosit varul comercial, care are și un conținut de ioni de Mg^{2+} , deosebit de necesar activării pirofosfatului din pirofosfataze [19, 29, 21];
- la adăugarea de acizi organici (în special acizii humici obținuți prin procedee de extracție din plante) soluțiilor de pirofosfați care conțin și $CaCO_3$, accelerarea vitezei de hidroliză (până la 6,27%) este datorată efectului asupra pH-ului și/sau prezenței enzimelor, de tipul pirofosfatazelor, care catalizează reacția de

hidroliză. Se presupune că, în timpul acestui tratament, au loc ambele tipuri de hidroliză, chimică și biochimică [31];

- la adăugarea de ortofosfat (20% pirofosfat+80% ortofosfat), se obține maximum de hidroliză (28,23% pirofosfat hidrolizat), datorită accelerării hidrolizei chimice [22];
- prin ridicarea temperaturii de la 3-5°C la 35-45°C, creșterea procentului de pirofosfat hidrolizat este de la 4% la 11,96% [25];
- prin scăderea pH-ului de la 8,5 la 4,5, se obține o creștere a procentului de pirofosfat hidrolizat de la 2,7% la 15,4% [19].

2.3.2. Hidroliza pirofosfaților în sol

Studiile au demonstrat că hidroliza pirofosfaților în sol este puțin diferită de cea în soluție. În acest caz, procesul este foarte mult influențat de compoziția chimică a solului (conținut în: ioni de Ca^{2+} , Mg^{2+} , oxizi de fier, carbon organic, complecși de fier, mangan, cupru, zinc, etc.), pH-ul respectiv condițiile de umiditate.

În urma studiilor efectuate pe diferite soluri s-au stabilit următoarele:

- solurile, cu o capacitate scăzută de fixare a fosforului, pot hidroliza o cantitate mai mare de pirofosfat, deoarece adsorbția și/sau precipitarea pirofosfatului, reduce foarte mult hidroliza catalizată a enzimelor [10, 19];
- o activitate optimă de pirofosfatază apare la un nivel de pH=7-8 [24]. Solurile alcaline, par a avea atât o fosfatază alcalină cât și una acidă, iar solurile acide prezintă doar o fosfatază acidă [10, 22];
- adăugarea unui amestec de pirofosfat cu ortofosfat în sol, a condus la scăderea vitezei de hidroliză, datorată acțiunii, se pare, de inhibare a reacției de hidroliză a pirofosfatului de către ortofosfat. Mecanismul de inhibare al ortofosfatului nu este încă cunoscut. S-a demonstrat însă, că în sol există o serie de ioni, precum BO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , VO_3^{3-} care au structuri similare cu cele ale ortofosfatului, comportându-se ca și inhibitori ai pirofosfatazei în soluri [10, 30];
- dacă în sol se adaugă acizi organici împreună cu ortofosfat, viteza reacției de hidroliză crește. Acest lucru este datorat, fie creșterii activității enzimelor (pirofosfatazelor), fie acțiunii diferite a ionilor de pirofosfat, ortofosfat și organici în procesul de sorbție din soluțiile din sol, rezultând astfel o reducere a cantității de pirofosfat sorbit din cel aplicat [31];

- odată cu creșterea temperaturii de la 5°C la 45°C, se obține o accelerare a hidrolizei pirofosfatului, datorată intensificării activității enzimatice și microbiene [25];
- umiditatea solului, afectează foarte mult reacția de hidroliză. Astfel s-a constatat că hidroliza este mult mai rapidă în cazul solurilor inundate, decât în cazul în care solul prezintă o umiditate potențială de -33KPa [26]. Acest lucru se datorează schimbărilor fizico-chimice și microbiologice care au loc în aceste condiții. Schimbările includ creșteri de pH în solurile acide și creșterea solubilității manganului și fierului [19]. Mărirea solubilității metalelor poate duce la micșorarea sorbției polifosfaților liniari, lăsându-i totuși susceptibili pentru reacții de hidroliză [22]. Jumătate din timpul necesar pentru hidroliza pirofosfatului în condiții aerobe, variază între 4 - 100 zile [10, 19].

CAPITOLUL III

PIROFOSFAȚI

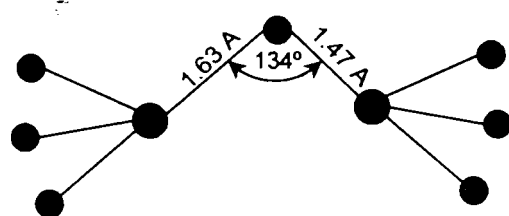
PROPRIETĂȚI. OBȚINERE. UTILIZĂRI

3.1. Anionul pirofosforic. Structură. Proprietăți

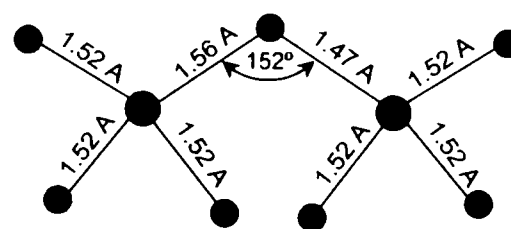
Anionul pirofosforic, este primul termen din seria polifosfaților liniari condensati, căruia îi corespunde formula generală $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$, unde $n=2$ [12, 41- 47].

Unitatea structurală de bază este un tetraedru regulat, al cărui centru este ocupat de un atom de fosfor tetracoordinat, prin legături de tip σ , la cei patru atomi de oxigen situați în vârfurile acestuia. Această dispunere corespunde hibridizării sp^3 a atomului de fosfor, pentru legătura σ . Legăturile de tip π , de natură covalentă, ale structurii P-O-P, se formează prin suprapunerea orbitalilor 3d ai fosforului cu 2p ai oxigenului [12, 41].

Structura anionului pirofosforic a fost stabilită, încă din 1935, prin studii de raze X și verificată prin spectre Ramon. Structurile atribuite sunt prezentate în figurile 3.1 și 3.2 [12].



● Atom de fosfor



● Atom de oxigen

Figura 3.1. Structura anionului $P_2O_7^{4-}$
după MacArthur și Beevens

Figura 3.2. Structura anionului $P_2O_7^{4-}$
după Van Wazer

Pentru a se putea stabili structura pe care o au în soluție acidul pirofosforic și anionii $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ și $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, s-au efectuat o serie de calcule teoretice de orbitali moleculari bazate pe modelul de polarizare [48] și s-au utilizat metode de calcul ale chimiei cuantice bazate pe teoria câmpului auto-consistent [49, 50]. Din aceste modele rezultă că legătura P-O-P nu este liniară, iar unghiul corespunzător legăturii variază după cum urmează[47- 51]:

- pentru acid [117-121,5°];
- pentru anionul $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ [117-129,9°];
- pentru anionul $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ [109,5-148°];
- pentru anionul $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [134-152°][41].

Dintre toți acizii polifosforici nu s-a reușit să se izoleze în starea de cristal decât acidul pirofosforic $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [48, 52]. Acesta este un acid tetrabazic, care este mai tare decât acidul ortofosforic [48, 52, 53]. Constantele de disociere acidă a acidului pirofosforic în funcție de tăria ionică, sunt prezentate în tabelul 3.1 [8, 12], iar distribuția speciilor acidului pirofosforic în funcție de pH, sunt prezentate în figura 3.3 [8, 12]. Din această distribuție se poate observa că la pH= 3-5 în soluție predomină anionul $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, iar la pH= 6-7 anionul $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$.

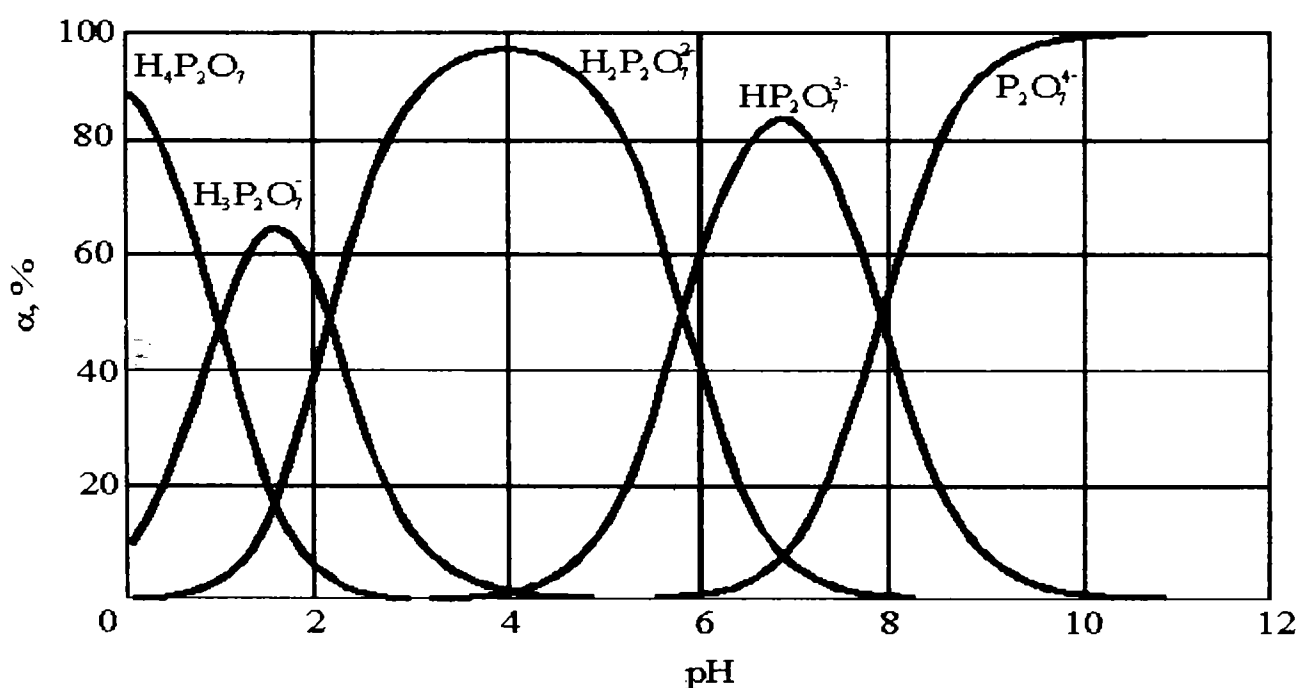


Figura 3.3. Distribuția speciilor acidului pirofosforic în funcție de pH [8, 12, 42]

Tabelul 3.1. Constantele de disociere acidă ale acidului pirofosforic [8, 12, 52-77]

Nr. crt.	Tăria ionică	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	Sursa bibliografică
1	0	-	-	-	9,5	[52]
	0,1	2,5	2,7	6,0	8,3	
	0,1	8,5	2,5	6,1	8,5	
	0,1	-	2,1	6,4	9,0	
	0,1	-	2,2	6,4	9,1	
	1,0	1,7	1,8	6,0	8,7	
	1,0	0,8	1,8	6,1	8,9	
	2,0	1,0	1,5	5,6	7,8	
2	1 (Me ₄ NCl)	0,82	1,81	6,76	8,93	[54]
	0		2,64	6,13	9,42	
3	0 (18°C)	0,85	1,96	6,68	9,39	[55]
	0			6,57	9,62	
4	0	1,52	2,64	6,70	9,37	[56]
5	0,2			6,26	8,81	[57]
	0,2 (37°C)			6,33	8,92	
6	0	0,86	1,50	5,76	8,21	[58]
	1 (KCl)	0,46	1,18	5,31	7,69	
	3	0,59	1,24	5,38	7,28	
7	0,5 (Me ₄ NCl)	1,38	1,88	5,97	8,46	[59]
8	0	0,85	1,49	5,77	8,46	[60]
9	0,5 (KCl)	1,38	1,89	5,59	7,63	[61]
	0,5 (NaCl)	1,38	1,89	5,54	7,45	
10	3 (NaCl)	0,70	1,35			[62]
11	0	1,52	2,36	6,60	9,25	[63]
12	0,25 (Me ₄ NCl)	0,71	1,88	6,10	8,77	[64]
	0,25 (KCl)	0,68	1,65	5,83	8,06	
	0,25 (NaCl)	0,72	1,66	5,69	7,84	
	0	0,89	2,29	6,72	9,60	
13	0,44 (60°C)	1,0	2,0	5,6	9,4	[65]
14	0		2,28	6,70	9,37	[66]
15	0	1,0	1,5	5,8	8,2	[67]
16	0	0,97	2,27	6,54	9,29	[68]
17	1	1,7	1,75	5,98	8,74	[69]
18	0	0,97	2,12	5,84	8,01	[70]
19		0,8	1,8	6,1	8,9	[71]
20	0	0,85	1,96	6,54	8,46	[72]
21	0	- 0,44	2,64	6,76	9,41	[73]
22	0	1,09	2,33			[74]
23	0,1			6,02	8,36	[75]
24	0	0,70	2,19	6,80	9,59	[76]
25	0,2 (22°C)			5,76	8,04	[77]

Echilibrele care există între anionii acidului pirofosforic sunt prezentate în figura 3.4.

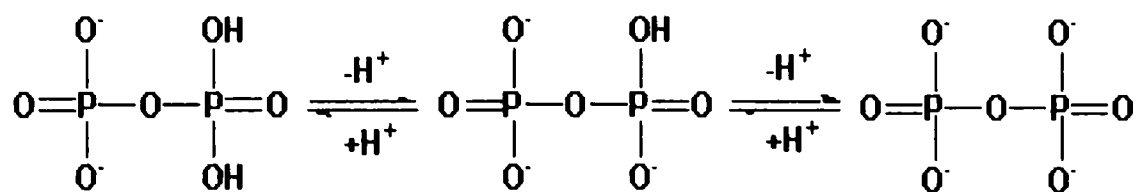


Figura 3.4. Relațiile de legătură între anionii acidului pirofosforic [19]

La fierberea soluțiilor de acid pirofosforic, acesta se transformă în acid ortofosforic. Constanta de viteză a reacției de hidroliză, este calculată cu ajutorul ecuației reacției de ordinul I (relația 3.1), și este proporțională cu concentrația ionului pirofosforic ($K_r \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$) [52, 48].

$$v = K_r [P_2O_7^{4-}] \quad (3.1)$$

Viteza reacției de hidroliză poate fi mărită în prezența altor acizi [52, 47].

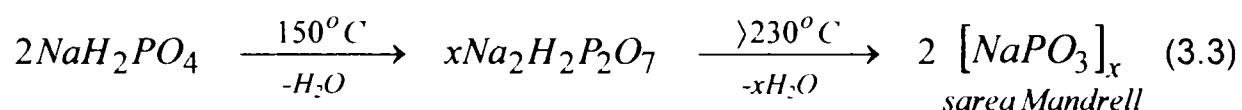
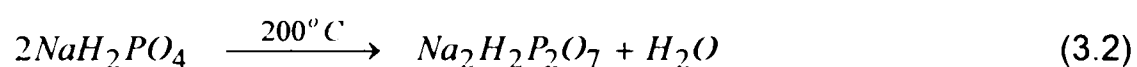
Sărurile acide ale acidului pirofosforic, pirofosfații de tipul $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, sunt ușor solubile în apă. Soluțiile lor prezintă o reacție slab acidă. Sărurile medii $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$, sunt slab solubile, cu excepția sărurilor de sodiu și potasiu. Soluțiile lor dau o reacție slab alcalină [48, 52, 53].

3.2. Obținerea pirofosfaților de sodiu

La ora actuală, se cunosc și sunt obținuți la scară industrială, următorii pirofosfați de sodiu: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \times 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ [4].

3.2.1. Obținerea pirofosfatului disodic

Unul dintre procedeele de obținere a pirofosfatului disodic se bazează pe tratarea termică a fosfatului monosodic, la temperatura de 200 -220°C, în cuptoare rotative, unde temperatura este realizată cu ajutorul gazelor de ardere prin contact direct sau indirect. (reacția 3.2) [4]. Este deosebit de important ca temperatura să nu depășească această valoare deoarece, la temperaturi mai mari se formează sarea Mandrell (forma insolubilă a metafosfatului de sodiu), iar la temperaturi mai mici în produsul final rămâne ortofosfat nereacționat (reacția 3.3) [4, 53].



Pirofosfatul disodic este stabil în intervalul de temperatură 169 - 343°C și în sistemul în care raportul $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1$, iar cantitatea de apă este variabilă [4].

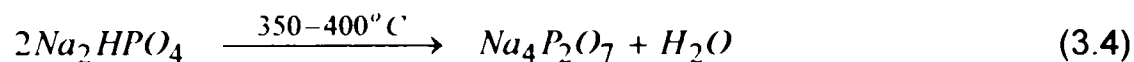
O altă metodă de obținere a pirofosfatului de sodiu, constă în uscarea rapidă a soluțiilor concentrate de fosfat monosodic, cu diferite adausuri de K_2O și Al_2O_3 , urmată de încălzirea produsului la 225 – 235°C în atmosferă umedă [4].

Literatura menționează și metode de obținere a pirofosfatului disodic la temperaturi mai ridicate, însă cu respectarea strictă a următoarelor condiții de reacție: timp scurt de staționare în aparat și menținerea unei presiuni de vapori bine determinate. Respectarea acestor condiții duce la obținerea unui produs fără impurități de metafosfat [4].

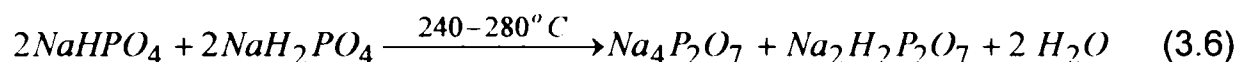
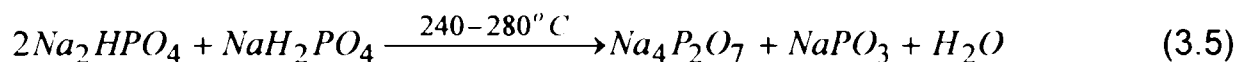
3.2.2. Obținerea pirofosfatului tetrasodic

Literatura indică pentru obținerea acestui compus mai multe procedee. Unul dintre cele mai utilizate procedee se bazează pe deshidratarea moleculară a fosfatului disodic (reacția 3.4) [4], la temperaturi cuprinse între 350 - 400°C (unele surse indică temperatura de 500°C) [80,81], în cuptoare rotative, turnuri cu pulverizare sau cuptoare

cu strat fluidizat. Prin adăugare unor cantități mici de NaH_2PO_4 , NaHSO_4 , sau 1% NH_4NO_3 , se obține o accelerare a procesului [4].

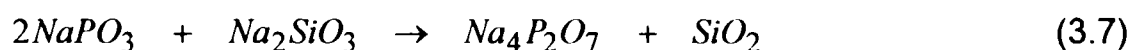


Un alt procedeu se bazează pe calcinarea amestecului de fosfat mono și disodic, la temperaturi cuprinse între $240-280^\circ\text{C}$ și o durată a încălzirii de 1-2 h [52]. Prin acest procedeu se formează, în funcție de condițiile de reacție și corelația amestecului de reacție, un amestec de pirofosfat disodic și tetrasodic (reacțiile 3.5 și 3.6) [52].

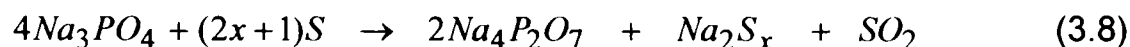


Amestecul este utilizat în industria alimentară deoarece, soluțiile de concentrație 1% au pH-ul cuprins între 7 - 7,5 [52].

Un alt procedeu de obținere a pirofosfatului de sodiu, prezentat în literatură [78], este interacțiunea metafosfaților cu metasilicații metalelor alcaline. Reacția termodinamic posibilă este prezentată prin ecuația 3.7 [78].

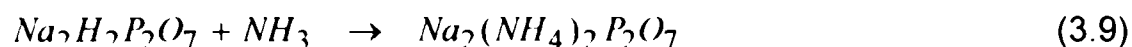


În urma studierii interacțiunii dintre monofosfatul de sodiu și vaporii de sulf [79], la încălzire până la 1100°C , s-a stabilit că în intervalul $400 - 900^\circ\text{C}$, are loc formarea, pe lângă polisulfuri cu $x = 2,5 - 7$, a pirofosfatului tetrasodic, conform reacției (3.8).

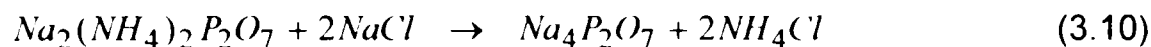


Pirofosfatul tetrasodic se mai poate obține utilizând ca materie primă, pirofosfat disodic. Procesul se desfășoară în trei etape [4]:

- neutralizarea cu amoniac a suspensiei de pirofosfat disodic în apă, la $45 - 55^\circ\text{C}$ (reacția 3.9);



- adăugarea de clorură de sodiu la soluția care conține dizolvat pirofosfatul dublu de sodiu și amoniu (reacția 3.10).



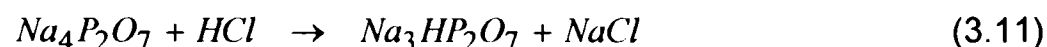
- răcirea amestecului la 20°C și agitarea timp de două ore, duce la obținerea pirofosfatului decahidrat, care se separă, se spală și se usucă [4].

Alte procedee industriale, de obținere a pirofosfatului tetrasodic, regăsite în literatura de specialitate [4, 52, 80 - 82], sunt:

- calcinarea tripolifosfaților cu săruri de sodiu;
- neutralizarea parțială sau totală a acidului fosforic, utilizând carbonat de sodiu sau hidroxid de sodiu;
- evaporarea soluțiilor obținute în domenii de temperatură în care hidrații sunt stabili.

3.2.3. Obținerea pirofosfatului trisodic

Pirofosfatul trisodic se formează în urma tratării soluției de pirofosfat tetrasodic cu acid clorhidric, la 35°C, în prezența apei al cărei debit se calculează pornind de la necesitatea obținerii unei soluții cu 30-40% $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ (reacția 3.11) [4, 52, 82].



În condiții de laborator [52], pirofosfatul trisodic se poate obține, prin tratarea pirofosfatului disodic cu o soluție de NaOH 47%, la temperatura de 100°C. La scăderea temperaturii sub 50°C, se formează o suspensie densă care, sub raportul componentelor, corespunde pirofosfatului $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \times 4\text{H}_2\text{O}$, care se centrifughează și usucă. Dacă răcirea continuă până la 23°C, se formează $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \times 9\text{H}_2\text{O}$, care se separă prin centrifugare.

În condiții obișnuite, pirofosfatul trisodic hidrolizează slab (la pH = 7 și t = 30°C, perioada de semihidroliză atinge 3,5 ani), pentru ca la 75°C viteza de hidroliză să crească considerabil [52].

Cristalohidratul $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în aer pierde apă și trece în monohidrat stabil. La 105°C, pierderea apei de cristalizare durează trei ore. Pierderea totală a apei de cristalizare se petrece la 200°C după o oră [52].

Pirofosfatul trisodic rezultă și în urma procesului de neutralizare a acidului fosforic cu hidroxid sau carbonat de sodiu [4, 80, 81], obținându-se o soluție cu raportul Na:P = 1,49 - 1,54. Soluția se încălzește și se evaporă. Precipitatul se calcinează la 260°C, când rezultă un amestec de pirofosfat di- și tetra sodic. Prin încălzirea acestuia, în prezența vaporilor de apă, la 120–180°C, rezultă pirofosfatul trisodic.

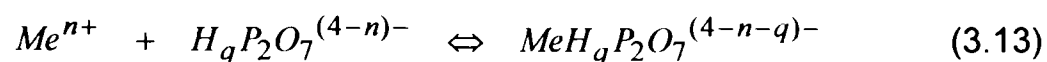
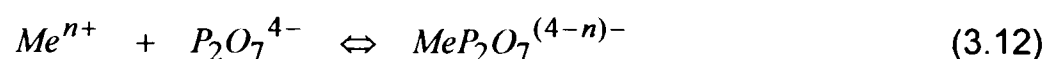
3.3. Obținerea pirofosfaților cu microelemente

Microelementele reacționează cu soluții apoase de pirofosfat, formând precipitate insolubile, care se dizolvă în exces de pirofosfat, cu formare de ioni complecși, microelement - pirofosfat. Acest lucru este posibil datorită capacității acidului pirofosforic de a sechestra ionii metalici în inele chelatice de 6 atomi, în care anionul pirofosfat este un ligand bidentat [12, 42, 85].

În acești complecși, hexacoordinarea metalului este cea mai importantă configurație pentru elementele blocului d (d^1 - d^9), căruia aparțin aceste microelemente [12, 42, 85]. Pentru fier (la starea de oxidare +3), este comună heptacoordinarea [85].

Microelementele formează, în funcție de raportul metal/ligand, doi anioni complecși [12, 85]:

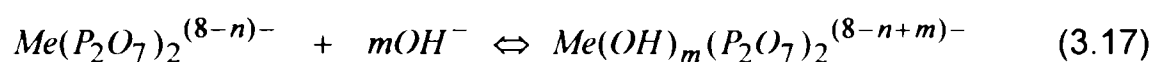
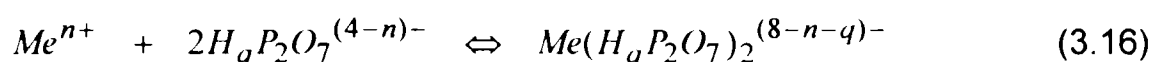
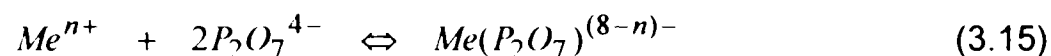
- **anioni mono-pirofosfato-metalici**, la raport Me : L = 1 : 1, a căror formare este redată prin echilibrele din reacțiile 3.12 – 3.14:





unde $q = 1, 2$

- **anioni bis-pirofosfato-metalici**, la raport $Me : L = 1: 2$, care se formează conform echilibrelor din reacțiile 3.15 - 3.17:



unde $q = 1, 2$

3.3.1. Obținerea pirofosfaților de zinc

Procesele de obținere a pirofosfaților simpli sau dubli de zinc, depind foarte mult de condițiile de lucru: concentrația reactanților, pH și raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$.

Literatura indică pentru obținerea acestor compuși două procedee și anume: precipitarea din soluții de pirofosfat de amoniu, potasiu sau sodiu (mai puțin) și săruri de zinc, respectiv descompunerea termică a fosfaților de zinc amoniu.

Pirofosfatul de zinc pentahidrat ($Zn_2P_2O_7 \times 5H_2O$) [86 - 92], poate fi obținut prin precipitarea din soluții de concentrații 0,125M, la raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \geq 2:1$ și la pH situat în domeniul acid ($pH = 4 - 5$) [86, 89, 93]. În cazul în care, se modifică raportul de combinare al reactanților, iar pH-ul trece în domeniul bazic (raport 1:1 și $pH = 9,5 - 12$ respectiv raport 1:2 și $pH = 7,5 - 12$), din sistem precipită produsul amorf $KZn_2(OH)P_2O_7 \times 3H_2O$ [87]. Literatura indică de asemenea obținerea acestui compus din soluțiile apoase de sulfat de zinc de 0,25M și pirofosfat de potasiu 0,5M, în raport $K_4P_2O_7/ZnSO_4 = 0,5$, la $pH = 4,83$ și uscarea cristalelor obținute la temperatura

camerei. Pirofosfatul anhidru $Zn_2P_2O_7$, se poate obține prin calcinarea pentahidratului la 500°C , timp de 30 minute [4]. În pirofosfat, zincul este hexacoordinat [54].

Dacă se folosește ca materie primă soluții de pirofosfat de amoniu sau potasiu și săruri de zinc, se pot obține, în funcție de condițiile de reacție, o serie de pirofosfați dubli insolubili, în care raportul de combinare este de 3:2, 1:1 și 1:2 [12] Acești compuși, precum și condițiile de obținere sunt prezentați în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. *Produșii obținuți prin precipitare din soluții de concentrații bine determinate de pirofosfat de amoniu, potasiu și săruri de zinc*

Produșii obținuți		Condiții de reacție	
Pirofosfați de zinc-amoniu	Pirofosfați de zinc-potasiu	pH	Raport Zn : L
$(NH_4)_2Zn_3(P_2O_7)_2 \times 2H_2O$ [94-96]	$K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \times qH_2O$ $q=3$ [87, 89, 93], $q=2,5$ [91]	8,6-9,3	1:1 [87] <1:3 [93]
$(NH_4)_2ZnP_2O_7 \times H_2O$ [94-96]	$K_2ZnP_2O_7 \times 2H_2O$ [87,89,93] $KHZnP_2O_7 \times 3H_2O$ [87]	8,9-9,5 2,1-2,4	<1:4[93] 1:1[87]
$(NH_4)_6Zn(P_2O_7)_2 \times 6H_2O$ [94]	$K_6Zn(P_2O_7)_2 \times 10H_2O$ [87,89]	9,4-12,0	<1:5
$(NH_4)_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \times 2H_2O$ [95,96]	$K_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \times 4H_2O$ [87]	1-2	1:1

Datele din literatură indică faptul că, ionul de zinc formează cu anionul pirofosfat complecși cu raport de combinare Zn:L = 1:1 și 1:2. În tabelul 3.4. sunt prezentate constantele de formare, metoda de determinare și condițiile de formare pentru principalii complecși ai zincului [8, 12].

Studiile, privind procesul de cristalizare și purificare a fosfaților anhidrii în prezența unei faze gazoase, au permis stabilirea condițiilor optime de obținere a pirofosfatului de zinc anhidru de puritate avansată. Acesta poate fi obținut prin încălzire la temperaturi mai mari de 900°C , în creuzete de cuarț, utilizând ca substanțe de transport H_2 (la presiunea de 0,2 atm măsurat la 298 K) sau NH_4Cl (în cantitate de 10 mg/creuzet) [104]. Indiferent de substanța de transport utilizată, în momentul în care se observă un transport chimic reversibil, are loc o transformare a fosfaților datorită unei reacții endoterme. În intervalul de temperatură $920 - 820^\circ\text{C}$, la o rată de transport ≤ 10 mg/h, se obțin cristale bine conturate de $Zn_2P_2O_7$ [104, 105].

Din cercetările privind descompunerea termică a fosfaților, respectiv cele referitoare la stabilitatea termică a fosfaților de zinc în sistemul ternar Zn/P/O [105, 106],

rezultă că, la temperaturi de 650°C, se formează $Zn_3(PO_4)_2$ [108], $Zn_2P_2O_7$ [105] $Zn(PO_3)_2$ [109] și ZnP_4O_{11} [110, 111].

Tabelul 3.4. Constantele de formare ale ionilor complecși ai zincului cu ionul pirofosfat.

Nr. crt.	Anionul complex	pK	Tăria ionică (temp.)	pH	Metoda de studiu	Sursa bibliografică
1	$ZnP_2O_7^{2-}$	6,45	0,2 (25°C) (40°C) (30°C) 0,5 (25°C)	3 - 9	Potent.	[73]
		7,36		< 8	Potent.	[97]
		8,5		8	Amperom.	[98]
		9,11		7,5 - 9,6	Potent.	[99]
		4,3		10	Spect.; Pol.	[61]
6,43				[100]		
2	$ZnHP_2O_7^-$	4,49	0,2 (25°C)	3 - 6	Potent.	[97]
				10	Spect.; Pol.	[100]
3	$Zn(OH)P_2O_7^{3-}$	4,4	(25°C)	3 - 9	Potent.	[97]
		5,63	0,2 (25°C)	> 8	Potent.	[98]
		3,7	(40°C)	> 9,5	Electrodep.	[101]
			> 10,5	Electrodep.	[102]	
4	$Zn(P_2O_7)_2^{6-}$	6,48	0	9 - 10	Potent.	[98]
		3,0	(40°C)	7,5 - 9,6	Potent.	[61]
		7,7	0,5 (25°C)	7 - 10,5	Electrodep.	[101]
			< 9,5	Electrodep.	[102]	
5	$Zn(P_2O_7)_3^{10-}$		Soluție diluată	6,5 - 10		[103]

Pirofosfatul de zinc, $Zn_2P_2O_7$, mai poate fi obținut prin procedeul distilării prin evaporare a soluțiilor omogene de $Zn(NO_3)_2$ și $(NH_4)_2HPO_4$ (ca sursă de P_4O_{10}) [111, 112]. În urma procesului se mai formează $Zn_3(PO_4)_2$, $Zn(PO_3)_2$ și ZnP_4O_{12} [105]. Studiile au demonstrat că, pentru a obține o transformare completă, după pulverizare, este necesară menținerea amestecului la temperatura de 200 – 300°C, timp de 1-2 zile. Cristalizarea fosfaților stabili, necesită un tratament termic mai îndelungat [105].

Pirofosfatul dublu de zinc și potasiu, $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \times 3 H_2O$, se poate obține prin cristalizarea din soluții de sulfat de zinc și pirofosfat de potasiu de concentrații 0,25M, la raport molar 1 și pH \approx 8,2. Precipitatul se spală cu alcool, se usucă la temperatura camerei și apoi la 45°C timp de 4-5 ore [4].

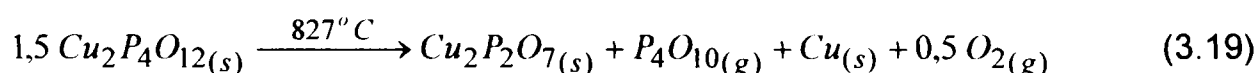
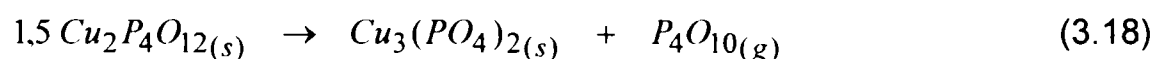
În urma studierii relațiilor care există în sistemul $Na_2ZnP_2O_7 - Zn_2P_2O_7$, s-a stabilit formarea unui compus intermediar $Na_8Zn_6(P_2O_7)_5$, caracteristic punctului de eutectic al acesteia [113]. Pirofosfatul dublu de zinc, $Na_2ZnP_2O_7$ utilizat, este foarte bine caracterizat structural [114].

3.3.2. Obținerea pirofosfatului de cupru

Datele din literatură arată că, în soluție, ionul de Cu^{2+} , formează cu anionul $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ un număr mare de complecși cu raporturi molare de combinare 4:1, 2:1, 1:1, 2:3 și 1:2, în schimb compușii insolubili care se separă din sistem sunt doar cei în raport molar de combinare 2:1 și 3:2 [12]. În tabelul 3.5 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cuprului [8,12]

Pirofosfatul de cupru $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0$, $n=3$ [115], $n=5$ [116]), poate fi obținut prin precipitare din soluții izomolare de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, la raport molar $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Cu}^{2+} = 0,05 - 0,55$ [117] și $\text{pH} = 3,5 - 5,5$ [86, 115].

O altă metodă de obținere a pirofosfatului de cupru se bazează pe principiul efuziei al lui Knudsen [118]. În urma cercetărilor privind procesul de descompunere termică a ciclotetrafosfatului de cupru (II), la temperatura de 1100 K (evaporarea producându-se în camere de platină și la un curent ionic al lui $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, stabilit la 100), s-a ajuns la concluzia că procesul poate decurge conform reacțiilor 3.18 sau 3.19, în funcție de faza în care are loc procesul de dizolvare al cuprului în platină [118].



Din analiza produșilor de reacție, obținuți prin procedeul distilării prin evaporare a soluțiilor omogene de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ca sursă de P_4O_{10}), s-au obținut, pe lângă $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, și următorii fosfați: $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [130 - 134]. Studiile au demonstrat că, pentru a obține o transformare completă, după pulverizare, este necesară menținerea amestecului la temperatura de 200 – 300°C, timp de 1-2 zile. Cristalizarea fosfaților stabili, necesită un tratament termic mai îndelungat [105].

Studiile, privind procesul de cristalizare și purificare a fosfaților anhidrii în prezența unei faze gazoase, au permis stabilirea condițiilor optime de obținere a pirofosfatului de cupru anhidru de puritate avansată. Acesta poate fi obținut prin încălzire la temperaturi ridicate (1000°C), în creuzete de cuarț, utilizând ca substanță de transport iodul (I_2) în amestec cu CuP_2 . În momentul în care, se observă un transport chimic reversibil, are loc o transformare a fosfaților datorită unei reacții endoterme.

Tabelul 3.5.. Constante de formare pentru combinațiile complexe ale cuprului cu ionul pirofosfat

Nr. crt	Ionul complex	pK	Tăria ionică (temp.)	pH	Metoda de studiu	Sursa bibliografică
1	$[Cu_4(P_2O_7)]^{4+}$		0; (25°C)	4	Heterom.	[119]
2	$Cu_2P_2O_7$		1 0; (25°C)	7	Spectr.	[120] [119]
3	$[Cu(P_2O_7)]^{2-}$	4,2	1; (25°C)	5 - 7	Spectr.	[120]
		9,07		Potent.	[121]	
		5,56	0,1; (25°C)	< 8,6	Spectr.	[122]
		6,02	0,5; (25°C)	8	Potent.	[123]
		4,98		Amperom.	[99]	
7,91	0,2; (25°C)		Potent.	[60]		
4	$[CuH(P_2O_7)]^-$	5,25	1; (25°C)	3,6 - 5,0	Pol.	[120]
		4,06		2 - 3	Spectr.	[120]
		4,71	0,2; (25°C)	9	Potent.	[121]
					Spectr.	[124]
					Potent.	[60]
5	$[CuH_2(P_2O_7)]$	3,31	1; (25°C)		Potent.	[121]
6	$[Cu(OH)(P_2O_7)]^{3-}$			> 10	Potent.	[121]
7	$[Cu_2(P_2O_7)_3]^{8-}$		(25°C)		Heterom	[123]
8	$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$	7,3	1; (25°C)	> 7	Spectr.	[120]
		2,3		8,5	Pot. Cond	[123]
		4,58		Potent.	[121]	
		3,9	0,1; (25°C)		Potent.	[123]
			0; (25°C)	7 - 9,5		[119]
				3,5 - 6,5		[125]
		7,3	0,5; (25°C)	7,5 - 9,6	Potent.	[61]
		4,21	0,2; (25°C)		Potent.	[60]
		3,45		10	Spectr.	[100]
				7 - 10	RMN	[126]
		8,5 - 9	Electrored.	[127]		
9	$[CuH(P_2O_7)_2]^{5-}$	6,76	1; (25°C)	8 - 10	Sch. ionic Potent.	[128] [121]
10	$[CuH_2(P_2O_7)_2]^{4-}$	5,78	1; (25°C)	2 - 3	pectr.	[120]
		3,87		0,2; (25°C)	4 - 5	Sch. ionic
					Potent.	[121]
				acid	Potent.	[60]
			Pol.	[100]		
11	$[CuH_3(P_2O_7)_2]^{3-}$	4,4	1; (25°C)	2 - 3	Potent. Sch. ionic	[128] [121]
12	$[CuH_4(P_2O_7)_2]^{2-}$	3,21	1; (25°C)		Potent. Spectr. el.	[121] [129]
13	$[CuH_5(P_2O_7)_2]^-$			1	Sch. ionic	[128]

În intervalul de temperatură 1000 – 900°C, la o rată de transport ≤ 10 mg/h, se obțin cristale bine conturate de $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [131, 135].

Din cercetările privind descompunerea termică a fosfaților de cupru în sistemul ternar Cu/P/O [131, 134], la 1000°C, rezultă caracterul nobil al acestui element manifestat prin evoluția liniilor de echilibru. Toți fosfații, inclusiv P_4O_{10} , se află în echilibrul termic cu cuprul elementar, iar în sistem pe lângă $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ se mai formează $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [137], $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [138], $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [133], $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [140], $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ [141, 142].

Din categoria pirofosfaților dublii de cupru și sodiu au fost obținuți următorii compuși, utilizați ca pigmenți: $\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 16\text{H}_2\text{O}$ [114] (de culoare albastru închis); $\text{Na}_{32}\text{Cu}_{14}(\text{P}_2\text{O}_7)_{15} \times 13\text{H}_2\text{O}$ (de culoare albastru deschis); $\text{Na}_4\text{Cu}_8(\text{P}_2\text{O}_7)_5 \times 17\text{H}_2\text{O}$ (albastru deschis) [4, 151].

Pirofosfatul $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ sintetic cu structură stratificată, a fost determinat ca un punct de eutectic într-un flux de halogenură [104, 136] și bine caracterizat structural [114].

3.3.3. Obținerea pirofosfaților de mangan

Datele din literatură arată că, în soluție, ionul de mangan formează cu ionul $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ complecși la raportul de combinare Mn:L = 1:1 și 1:2, care la un pH corespunzător domeniului acid, sunt protonați [12]. În tabelul 3.6 [8, 12] sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare a diferiților complecși cu ionul pirofosfat, în concordanță cu datele din literatură [59, 100, 126, 143, 144].

În complexul $[\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$, hexacoordinarea Mn^{2+} se realizează cu patru molecule de apă, deoarece anionul $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ este un ligand bidentat.

Spectrele RMN ^{31}P , efectuate asupra produșilor de reacție, au demonstrat că gradul de complexare depinde foarte mult de pH-ul mediului și raportul molar ligand/metal. Astfel:

- la pH = 8, complexarea nu este completă nici la raport L:Mn = 100:1;
- la pH > 8, complexarea este completă și se formează, la raport L:Mn = 10:1, și complexul $[\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$ alături de $[\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$;
- la pH > 10, se formează doar complexul $[\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$.

Tabelul 3.6. Constantele de formare pentru combinațiile complexe ale manganului cu ionul pirofosfat [8, 12]

Nr. crt.	Anionul complex	pK	Tăria ionică (temp.)	pH	Metoda de studiu	Sursa bibliografică
1	$[Mn(P_2O_7)]^{2-}$	6,40	0,2 (25°C) 0,5 (22°C)	7 - 10 7 - 10	Potenț. Solub. RMN	[59] [143] [126]
2	$[MnH(P_2O_7)]^-$	3,65	0,2 (25°C)		Potenț.	[59]
3	$[Mn(P_2O_7)_2]^{6-}$	2,41 1,79	0,2 (25°C) 0,5 (22°C)	6,7 - 9,4 7 - 10 10	Potenț. Polarog. Potenț. Solub. Spect. Pol.	[144] [59] [143] [100]
4	$[MnH_2(P_2O_7)_2]^{4-}$			Puternic acid	Spect. Pol.	[100]

Studiile efectuate în sistemul $Mn^{2+} - P_2O_7^{4-} - H_2O$, au confirmat și existența unor compuși insolubili la raport de combinare $Mn^{2+}: P_2O_7^{4-} = 2:1, 3:2$ și $1:1$ [12].

Pentru obținerea pirofosfatului de mangan pentahidrat, $Mn_2P_2O_7 \times 5H_2O$, pot fi folosite ca materii prime soluții de pirofosfat de potasiu, amoniu, sodiu și săruri de mangan. Gradul maxim de separare se obține, la un raport molar $P_2O_7^{4-}:Mn^{2+} = 1:2$, la $pH = 4$ (din soluții de $K_4P_2O_7$), la $pH = 5$ (din soluții de $(NH_4)_4P_2O_7$), la $pH = 6$ (din soluții de $Na_4P_2O_7$) [145].

La raportul molar $P_2O_7^{4-}:Mn^{2+} > 2:3$, din sistem precipită pirofosfații dublii $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$ sau $(NH_4)_2Mn_3(P_2O_7)_2 \times nH_2O$ [144].

Dacă raportul molar de combinare $P_2O_7^{4-}:Mn^{2+}$ este de $1:1$, din sistem au putut fi precipitați și identificați următorii compuși insolubili [145]:

- $NH_4HMnP_2O_7 \times H_2O$, la $pH = 8$;
- $K_2MnP_2O_7 \times 3H_2O$, la $pH = 9$;
- $Na_2MnP_2O_7 \times 4H_2O$, la $pH = 10$;
- $NaHMnP_2O_7$, prin metoda hidrotermă [146].

Un procedeu indicat de literatura de specialitate prin care se obține pirofosfatul de mangan $Mn_2P_2O_7$, se bazează pe tratarea termică a fosfatului de mangan amoniu $(NH_4MnPO_4 \times 6 H_2O)$ [105].

În urma cercetărilor efectuate asupra proceselor de transport chimic al fosfaților, sub acțiunea unei faze gazoase, în vederea cristalizării și purificării acestora, au putut fi

stabilite condițiile optime de obținere a pirofosfatului de mangan. Studiile au stabilit că cel mai bun agent de transport, în cazul fosfaților de mangan, este iodul în combinație cu fosforul, ca substanță reducătoare, datorită formării unui echilibru care este influențat de faza gazoasă. La o rată de transport mai mare de 10 mg/h și $750^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1050^{\circ}\text{C}$, se obțin cristale bine conturate de $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [104, 147].

Din analiza produșilor de reacție, obținuți prin procedeul distilării prin evaporare a soluțiilor omogene de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ca sursă de P_4O_{10}), s-au obținut, pe lângă $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, și următorii fosfați: $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [147].

Din cercetările efectuate, asupra stabilității termice a fosfaților de mangan (la cele două stări de oxidare 2+ și 3+), reiese că stabilitate termică a fosfaților de mangan (3+) este mică în comparație cu cea a fosfaților de mangan la (2+) [105]. La temperatura de 900°C , se formează fosfații $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ [147], $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [148], $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [149], precum și fosfidele Mn_3P , Mn_2P și MnP , ca și elemente de bază în echilibru [105, 147].

Din categoria pirofosfaților dublii de mangan, în literatură au fost întâlniți și următorii compuși utilizați ca pigmenți: $\text{NaMnP}_2\text{O}_7 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (de culoare galben roșcat); $\text{KMnP}_2\text{O}_7 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (de culoare violet); $\text{KMnP}_2\text{O}_7 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (de culoare roșie) [4, 151].

Pigmentul insolubil violet $\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$, poate fi obținut prin încălzirea la 300°C a unui amestec format din acid fosforic, bioxid de mangan și fosfat monoamoniacal [4].

3.3.4. Obținerea pirofosfaților de fier

Fierul poate fi întâlnit în combinațiile sale la cele două stări de oxidare (+2) și (+3).

În literatură există puține date referitoare la formarea complexilor din sistemul $\text{Fe}^{2+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-} - \text{H}_2\text{O}$. Astfel au fost identificați următorii complecși la starea de oxidare (+2):

- $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$, care are constanta de formare $\text{pK} = 5,2$ la $\text{pH} = 0,3 - 3$ [152];
- $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, care are constanta de formare $\text{pK} = 5,08$ la $\text{pH} = 10$ [100].

Complecșii la starea de oxidare (2+), sunt instabili față de aer, datorită oxidării acestuia la fier (3+) sub acțiunea oxigenului din aer. Viteza reacției poate fi mărită în prezența unor liganzi. Acest lucru poate fi explicat prin labilizarea unuia sau mai multor locuri de coordinare de la atomul de fier central [153 - 155].

În cazul ionului Fe^{3+} , s-a observat formarea complexilor la raport molar de combinare $Fe^{3+} : P_2O_7^{4-}$ de 2:1, 1:1 și 1:2, respectiv a compușilor insolubili cu raport molar de combinare $Fe^{3+} : P_2O_7^{4-} = 4:3, 3:2$ și 1:1 [12]. Date referitoare la constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru complexii fierului cu ionul pirofosfat sunt prezentate în tabelul 3.7 [100, 156 - 162].

Din spectrul Moessbauer [160] s-a putut stabili formarea a doi complecși, în funcție de pH-ul mediului, și anume:

- $H[Fe(H_2P_2O_7)_2(H_2O)_2] \times 3H_2O$ corespunzător domeniului acid;
- $Na_5[Fe(P_2O_7)_2(H_2O)] \times 3H_2O$, corespunzător domeniului bazic [160].

De asemenea, s-a observat că, în intervalul de pH = 3 – 4,5, în soluție predomină anionul complex $[H_2P_2O_7]^{2-}$ care determină formarea complexului protonat $FeH_2(P_2O_7)_2^{3-}$. Odată cu scăderea pH-ului (pH<3), în soluție mai există și complexii $FeH_3(P_2O_7)_2^{2-}$, respectiv $FeH_4(P_2O_7)_2^-$ [160].

Tabelul 3.7. Constantele de formare pentru combinațiile complexe ale fierului cu ionul pirofosfat

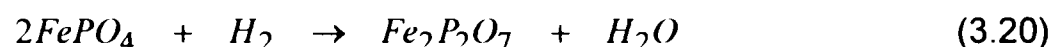
Nr. crt	Ionul complex	pK	Tăria ionică (temp.)	pH	Metoda de studiu	Sursa bibliografică
1	$[Fe_2(P_2O_7)]^{2+}$		(25°C)		Potenț.	[156]
2	$Fe_2P_2O_7(OH)_2$			9 - 10	Potenț.	[156]
3	$[Fe(P_2O_7)]^-$		0,2		Solubilit. Amperom.	[157]
4	$[FeH_2(P_2O_7)]^+$	6,62		0,8 - 3,5	Potenț.	[158]
5	$[FeH_3(P_2O_7)]^{2+}$	6,43 6,05		1,5 - 1,8 0,8 - 3,5	Cinetică Potenț.	[159] [158]
6	$[Fe(P_2O_7)_2]^{5-}$	5,08		10 Alcalin 8	Spectr. Solubilit. Sp. Moessb. Potenț.	[100] [157] [160] [161]
7	$[FeH_2(P_2O_7)_2]^{3-}$			6 - 9	Amperom.	[162]
8	$[FeH_4(P_2O_7)_2]^-$	12,1		0,3 - 3,0 Acid	Potenț. Sp. Moessb.	[158] [160]
9	$[FeH_6(P_2O_7)_2]^+$	11,2 5		0,8 - 3,5	Potenț.	[158]

Produsul insolubil cu formula $Fe_4(P_2O_7)_3 \times 17H_2O$, poate fi obținut prin precipitare din soluții diluate, la raportul $P_2O_7^{4-}/Fe^{3+} = 0,7 - 0,9$ [163]. De asemenea a mai fost caracterizat structural și pirofosfatul cu formula $Fe_2P_2O_7 \times 2H_2O$ [164].

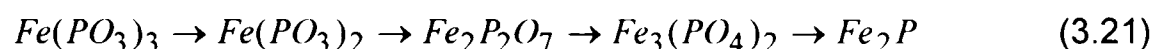
Din soluții diluate de concentrație 0,02M, s-au separat, în funcție de valoarea raportului $P_2O_7^{4-}/Fe^{3+}$, următorii compuși [161]:

- $Fe_3(P_2O_7)_2(OH) \times 12H_2O$, la raport 0,3-0,6;
- $KFeP_2O_7 \times 4H_2O$, la raport 1,1;
- $K_2FeP_2O_7(OH) \times 2,5H_2O$, la raport 2,6-4.

Pirofosfatul feros se poate obține prin reducerea ortofosfatului feric cu hidrogen. Procesul se desfășoară conform reacției 3.20 [4, 151].



O serie de autori, acordând un interes deosebit procesului de interacțiune a polifosfaților de fier cu carbonul, la temperaturi de până la 1250°C și analizând produșii de reacție formați, au reușit să stabilească că mecanismul de reducere urmează schema 3.21 [165].



Deoarece în procesul de oxido-reducere participă atât fosforul cât și fierul, produsul final conține fosfor elementar și fosfura de fier. Viteza reacției de reducere este influențată de natura carbonului (o viteză de ≈3 ori mai mare se obține la utilizarea ca sursă de carbon a cărbunelui activ față de grafit) și temperatură (la 1100°C și un timp de reducere de 90 minute se reduce doar 60% din polifosfatul inițial, iar la 1250°C reducerea este totală și se încheie în 10 minute) [147].

Din studiile privind desfășurarea proceselor de transport chimic al fosfaților, sub acțiunea unei faze gazoase, în vederea cristalizării și purificării acestora, au put fi stabilite condițiile optime de obținere a pirofosfatului de fier. Acesta se formează în cazul utilizării ca agent de transport iodul (I_2) în prezența FeP. Echilibrul este foarte mult influențat de faza gazoasă. La o rată de transport mai mică de 10 mg/h și temperatura de 900°C - 800°C, se obțin cristale bine conturate de $Fe_2P_2O_7$ [166, 167].

Cercetările efectuate, asupra stabilității termice a fosfaților de fier, la 900°C, în sistemul ternar Fe/P/O, au permis stabilirea condițiilor de obținere a $Fe_2P_2O_7$ [167 - 169], alături următorii fosfați $Fe_3O_3(PO_4)$, $FePO_4$, $Fe_4(P_2O_7)_3$, $Fe(PO_3)$, $Fe_2P_4O_{12}$ și FeP_4O_{11} [105, 111, 167 - 169, 170].

În cazul acestui element literatura indică și obținerea unui compus, caracterizat structural, cu formula $Na_{3,12}Fe_{2,44}(P_2O_7)_2$ [171].

3.3.5. Obținerea pirofosfaților de cobalt

În cazul cobaltului, studiile efectuate în sistemul $Co^{2+} - P_2O_7^{4-} - H_2O$, au permis obținerea condițiilor privind obținerea de complecși cu raportul molar de combinare co:1 și 1:2 respectiv separarea unor compuși insolubili cu raportul de combinare 2:1, 3:2, 1:1 și 1:2 [8, 12]. Tabelul 3.8. conține date referitoare la constantele de formare și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cobaltului cu ionul pirofosforic, conform datelor din literatură [59, 61, 172 - 174].

Tabelul 3.8.. Constantele de formare pentru combinațiile complexe ale cobaltului cu ionul pirofosfat

Nr. crt	Anionul complex	pK	Tăria ionică (temp.)	pH	Metoda de lucru	Sursa bibliografică
1	$[Co_3(P_2O_7)_2]^{2-}$		(25°C)	7,5	Potent.	[172]
2	$[Co(P_2O_7)]^{2-}$	7,36 6,53 6,70	0,1; (25°C) 0,2; (25°C) 0,5; (25°C)	7 -10 8	Potent. Potent. Potent. Potent.	[172] [173] [59] [61]
3	$[CoH(P_2O_7)]^-$	4,07 3,70	0,1; (25°C) 0,2; (25°C)		Potent. Potent.	[173] [59]
4	$[Co(P_2O_7)_2]^{6-}$	2,18 2,82 6,05	0,5; (25°C) 0,2; (25°C) 0,5; (25°C)	9,6	Spectr. Potent. Potent.	[174] [59] [61]

Pirofosfatul de cobalt $Co_2P_2O_7 \times 5H_2O$, poate fi obținut prin precipitare din soluții de concentrație 0,5M, la un raport molar de combinare $P_2O_7^{4-} / Co^{2+}$ cuprins între 0,05 – 0,55. Dacă raportul este cuprins între 0,67 – 3, din sistem precipită pirofosfatul dublu $K_2Co_3(P_2O_7)_2 \times 4H_2O$ [175].

Prin procedeul de precipitare din soluții de concentrații bine determinate, mai pot fi obținuți următorii pirofosfați dublii de cobalt:

- $K_2CoP_2O_7 \times 4H_2O$, din soluții de concentrație 1,5M, la un raport de combinare 3 [176];
- $(NH_4)_2CoP_2O_7 \times 4 H_2O$, din soluții de concentrație 1M, la un raport de combinare 1,5 [177];
- $Na_2Co(H_2P_2O_7)_2 \times H_2O$, din soluții de $Na_2H_2P_2O_7$ și săruri de cobalt de concentrații 0,2M [129].

Un procedeu indicat de literatura de specialitate [178] prin care se obține pirofosfatul de cobalt $Co_2P_2O_7$, se bazează pe tratarea termică a fosfatului de cobalt amoniu $NH_4CoPO_4 \times 6 H_2O$.

Un compus având formula $HNaCoP_2O_7$, a fost obținut prin metode hidrotermice la $t = 250^\circ C$ și $p = 100 \text{ atm}$ [179].

În urma cercetărilor efectuate asupra proceselor de transport chimic al fosfaților, sub acțiunea unei faze gazoase, pentru obținerea pirofosfatului de cobalt s-a folosit, ca agent de transport clorul (Cl_2) la presiune de o atmosferă și un amestec de fosfor și iod. La o rată de transport mai mare de 10 mg/h și temperaturi de 1100 - 1000°C (în cazul clorului) respectiv 1000 – 900°C (dacă se utilizează amestecul de fosfor și iod), se obțin cristale bine conturate de $Co_2P_2O_7$ [104, 166, 180, 181].

Din analiza produșilor de reacție, obținuți prin procedeul distilării prin evaporare în sistemul lichid-solid-gaz-gaz, a soluțiilor omogene de $Co(NO_3)_2$ și $(NH_4)_2HPO_4$ (ca sursă de P_4O_{10}), s-au obținut, pe lângă $Co_2P_2O_7$, și următorii fosfați: $Co_3(PO_4)_2$, $Co_2P_4O_{12}$ [182].

Din cercetările privind descompunerea termică a fosfaților, respectiv cele referitoare la stabilitatea termică a fosfaților de cobalt în sistemul ternar Co/P/O [105], rezultă că la temperaturi de 900°C, sub linia de echilibru quasi-binară CoO/P_4O_{10} se formează, $Co_2P_2O_7$ [184, 185, 186] alături de $Co_3(PO_4)_2$ [183], $Co_2P_4O_{12}$ [187] și CoP_4O_{11} [188]. Din analizele röntgenografice ale fosfaților anhidrii, rezultă că pirofosfatul de cobalt poate fi obținut în trei forme α , β , γ - $Co_2P_2O_7$ [182, 184, 185].

3.4. Utilizările pirofosfaților

Primele studii legate de utilizarea polifosfaților cu lanț scurt, incluzând pirofosfații, datează din 1916 [80,81], și se referă la interacțiunea acestora asupra proteinelor. Primele întreprinderi industriale încep să apară din 1920. Din 1940, apar primele aplicări comerciale a polifosfaților, legate de utilizarea acestora sub forma unor proteine vegetale polifosfatice, în procesele de obținere a alimentelor [80].

Polifosfații de sodiu pot fi utilizați:

- în industria săpunurilor grase, la obținerea preparatelor de curățire și spălare în industrie și pentru uz casnic [52, 189, 209];
- în procesul de flotație și în alte procedee de prelucrare a diferitelor minereuri [52];
- în industria alimentară unde se caracterizează printr-o utilizare specifică și anume ca soluție tampon (ca aditivi fosfatici) în procesul de obținere a preparatelor din carne, cereale și produse de patiserie [80,81]. De asemenea mai pot fi folosiți la obținerea suplimentelor dietetice, afânatorilor și emulgatorilor (în general pirofosfații interacționează cu proteinele (de exemplu cazeina) funcționând ca emulgatori și pentru a prevenii separarea grăsimilor și a apei din brânzeturi). Pirofosfații sunt foarte buni segreganți pentru cupru și fier care adeseori catalizează procesele de oxidare a fructelor și sucurilor de fructe [52, 80, 81, 189, 190 – 193, 208].
- în industria fotografică;
- la rafinarea produselor petroliere și la obținerea de cauciuc și mase plastice;
- în amestecurile detergente, împreună cu alți fosfați condensati, împiedică întărirea la depozitare a detergenților sintetici și are acțiune stabilizantă asupra substanțelor de înălbire cu oxigen (perborat) [4, 52, 189];
- la obținerea unor lichide lubrefiante răcitoare și de tăiere, datorită proprietăților antirid superioare, pentru prelucrarea mecanică a metalelor, îndeosebi în condițiile unor regimuri înalte de tăiere, sfredelire (etc.) [2, 52, 209, 210];
- la epurarea apelor urbane și industriale, în vederea prevenirii depunerilor de sedimente și a corodării conductelor [2, 4];

- în industria pielăriei (la tăbăcirea pieilor) și textilă (pentru spălarea lânii, mătăsii, fibrei de vâscoză precum și la vopsirea diferitelor materiale textile) [2, 4, 52].

Utilizările altor pirofosfați

- Pirofosfatul feric se utilizează ca agent de ignifugare și pigment [194]. De asemenea poate fi utilizat la obținerea unor catalizatori (de exemplu catalizatori care conțin α - sau β - $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 + \text{Fe}_2\text{PO}_3(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7$, folosiți în procesul de dehidrogenare a acidului izobutiric) [195].
- Pirofosfatul de calciu alături de ortofosfatul de calciu, se utilizează mai ales în medicină, în procesele de calcifiere patologică a țesutului osos [196 - 203], respectiv, ca ingredient ai pastelor de dinți cu utilizare specială (pentru protecția cavității bucale sau controlul tartrului dentar) [2, 197].
- Pirofosfatul de cupru $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 3\text{H}_2\text{O}$, dizolvat în soluție de pirofosfat de potasiu, se utilizează în galvanoplastia circuitelor imprimate precum și în galvanoplastia generală, pe plastic, etc.[2, 204]. Mai poate fi utilizat în procesele electrolitice, la obținerea de electroliți pe bază de pirofosfați de cupru (cele mai utilizate conținând $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) [204].
- Pirofosfatul de zinc, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, poate fi utilizat la obținerea sticlelor fosfatice din sistemul $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [205 - 207].

PARTEA II

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL IV

STUDII PRELIMINARE PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR CU MICROELEMENTE

4.1. Modul de lucru

În studiu experimental sau utilizat următorii reactivi pentru prepararea soluțiilor de concentrații bine determinate:

- **$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$** care are solubilitatea în apă la 0°C de 0,316 g/l, la 25°C de 6,7 g/l, fiind insolubil în alcool;
- **$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$;**

$\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$. Dependența solubilității în apă este prezentată în tabelul 4.1 [8, 212].

În soluția de pirofosfat de sodiu de concentrație bine stabilită și pH inițial aproximativ 10,1, aflată la temperatura de studiu, s-a adăugat, sub agitare continuă, soluțiile de sulfatați ai microelementelor cu pH inițial determinat ($\text{pH}_{\text{CuSO}_4} \approx 3,8$, $\text{pH}_{\text{ZnSO}_4} \approx 5,5$, $\text{pH}_{\text{MnSO}_4} \approx 2,8$, $\text{pH}_{\text{CoSO}_4} \approx 6,4$, $\text{pH}_{\text{FeSO}_4} \approx 3$), în proporții care să ducă la obținerea rapoartelor molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MeSO}_4$ (unde $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) bine determinate.

Temperatura a fost menținută la valori constante, prin termostatare, pe toată durata procesului. La sfârșitul procesului, masei de reacție rezultate i s-a determinat pH-ul final și a fost supusă observației calitative din punct de vedere al aspectului, culorii, vitezei de sedimentare și decantare.

Tabelul 4.1. Dependența solubilității în apă a $ZnSO_4 \times 7H_2O$; $CuSO_4 \times 5H_2O$; $MnSO_4 \times 4H_2O$; $CoSO_4 \times 7H_2O$; $FeSO_4 \times 7H_2O$, cu temperatura [8,212]

SOLUBILITATEA (g/100g H ₂ O)				
Reactivi	Temperatura (C)			
	30	60	80	100
$ZnSO_4 \times 7H_2O$	61,3	76,5	66,7	60,5
$CuSO_4 \times 5H_2O$	25,5	39,1	53,6	73,6
$MnSO_4 \times 4H_2O$	63,0	58,6	45,5	35,5
$CoSO_4 \times 7H_2O$	42,9	55,0	53,8	38,9
$FeSO_4 \times 7H_2O$	33,0	54,9	43,8	31,6

Produsul precipitat, separat din soluție prin filtrare la vid, a fost spălat cu alcool etilic, uscat la temperatura camerei și apoi la 45°C timp de 4-5 ore [4].

În filtrat s-a determinat conținutul de metal, iar produsul solid a fost supus unui studiu complex care cuprinde: analiză chimică, analiză röntgenografică, analiză FT-IR și analiză termogravimetrică.

Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat pH-metrul OP20 1/1 RADELKIS [213, 214].

Conținutul de metale a fost determinat pe spectrofotometrul de absorbție atomică VARIAN SPECTRA AA 110 [213, 214].

Analiza ionului pirofosforic s-a realizat spectrofotometric sub formă de P_2O_5 utilizând metoda cu vanadomolibdat [224 - 226], pe spectrofotometrul CARY 50 la $\lambda = 460$ nm.

Spectrele FT-IR s-au înregistrat la un spectrofotometru NICOLET 510, în intervalul de frecvență 400-4000 cm^{-1} , folosind metoda pastilării cu KBr [213, 214]. Pentru a putea stabili structura corectă a produselor solide obținute, datele din spectrele FT-IR obținute practic, au fost comparate cu datele din literatură [215 - 223], care atribuie benzilor de absorbție unități structurale din moleculă (tabelul 4.13).

Tabelul 4.2. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele IR [215 - 223]

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm ⁻¹)
P = O	1140-1300, 1250-1300 (fosfați)
O - P - O	1190-1310
PO₂	1030-1100
ν_{as} PO₂	1215 (trifosfat), 1243-1252 (tetrafosfat), 1200-1300 (polifosfați)
ν_s PO₂	1112 (trifosfat), 1126 (tetrafosfat), 1100-1170 (polifosfați)
ν_{as} POP	915 (difosfat), 888-953 (trifosfat), 885-1020 (tetrafosfat), 850-1050 (polifosfați)
ν_s POP	730 (difosfat), 692-760 (trifosfat), 680-770 (tetrafosfat), 650-800 (polifosfați)
δ PO₂	537 (trifosfat), 534 (tetrafosfat), 500-600 (polifosfați)
δ POP	334 (difosfat), 319 (trifosfat), 300 (tetrafosfat), 250-350 (polifosfați)
P - O - P	750
P₂O₇⁴⁻	720 și 930
PO₄³⁻	958-1200 (slab), 780-830 (intens), 650-700 (larg)
PO₄	530-580
Me-OH	1000, 580-1100
P - OH	ν_{OH} 2550-2700, 2100-2350 (mediu, larg); 2650-2700 (larg) ν_{P-O} 910-1040 (intens), 1230 (scurt) γ_{P-OH} 900 (slab),

Spectrele de raze X au fost înregistrate la un difractometru DRON 3 la U= 40kV, I= 30mA, tubul de cupru cu $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,54178 \text{ \AA}$, viteza detectorului 2°/min, viteza hârtiei 720 mm/hr [213, 214].

Derivatogramele au fost realizate pe MOM Q-1000 Derivatograph [213, 214, 227] Temperatura maximă de încălzire a fost 500°C cu o viteză de 5°C/min. Probele supuse analizei au fost de 100 mg. Sensibilitatea balanței 100 mg, sensibilitatea DTA a fost de 1/3, iar sensibilitatea DTG 1/10.

4.2. Stabilirea gradului de separare (α) maxim a ionilor de microelemente

În vederea restrângerii ariei de cercetare s-a realizat un studiu preliminar care a avut drept scop stabilirea domeniului de rapoarte $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MeSO}_4$ (unde $\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) în care se poate obține un grad maxim de separare din soluțiile de concentrații bine determinate ale ionilor de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} .

Studiul a fost realizat pentru fiecare element, în următoarele condiții:

- soluțiile utilizate conțin: 6500 mg/l Zn^{2+} , 6400 mg/l Cu^{2+} , 5500 mg/l Mn^{2+} , 5900 mg/l Co^{2+} , 5600 mg/l Fe^{2+} , corespunzător unei concentrații de 0,1M;
- la următoarele rapoarte $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MeSO}_4$ (unde $\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}): 2:1, 1:1, 1:2, 1:3;
- la temperatura de 30°C;
- sub agitare continuă și o durată a procesului de 30 minute (determinată experimental).

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 4.3 și figura 4.1.

Tabelul 4.3. Dependența gradului de separare (α) de raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MeSO}_4$ (unde $\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}), la concentrații de 0,1M, la 30°C

Ionul	Grad de separare (%)			
	Raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MeSO}_4$			
Me^{2+}	2:1	1:1	1:2	1:3
Cu^{2+}	0,1	87,2	99,5	82,3
Zn^{2+}	24,1	85,3	80,8	52,8
Mn^{2+}	82,6	95,3	93,5	70,7
Co^{2+}	23,7	85,4	90,4	62,1
Fe^{2+}	57,2	87,2	89,1	75,8

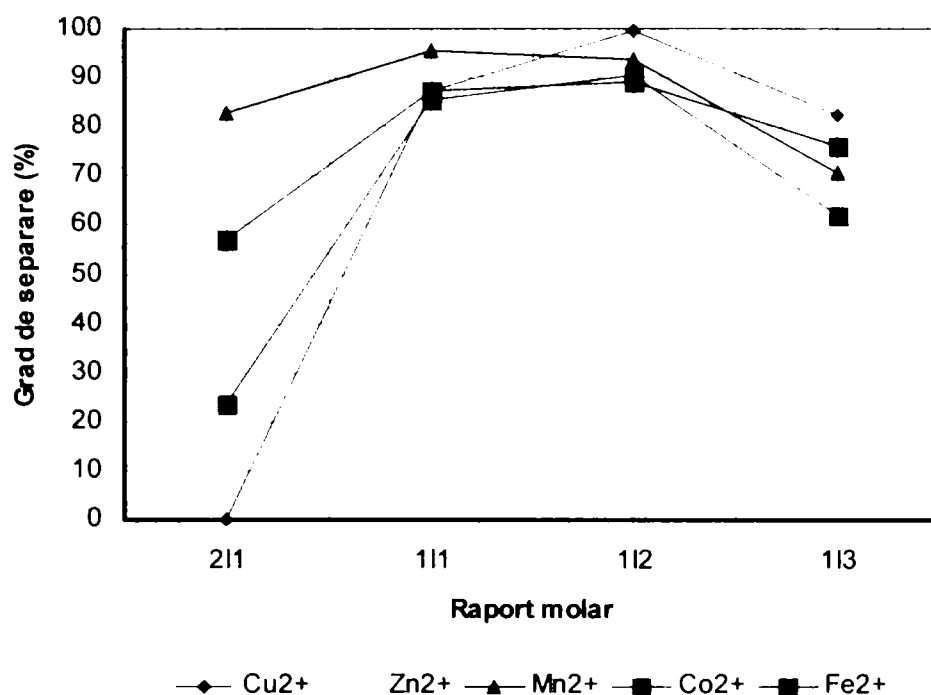


Figura 4.1. Dependența gradului de separare (α) de raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MeSO}_4$ unde $\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$), la concentrații de 0,1M, la 30°C

Din dependența prezentată în figura 4.1, se poate observa că gradul de separare a ionilor de microelemente este cuprins între 85 – 95% pentru raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MeSO}_4$ (unde $\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) de 1:1 și 1:2, depășind 95% în cazul cuprului la raportul de 1:2.

Din aceste considerente, în continuare, studiul a fost realizat pentru toate elementele la rapoartele de 1:1 și 1:2.

4.3. Studiu asupra compoziției chimice a produselor obținute

Datele experimentale obținute în urma analizei chimice a precipitatelor formate în urma procesului de tratare a soluțiilor de pirofosfat de sodiu de concentrație 0,1M cu soluții de sulfatați ai microelementelor de concentrație 0,1M, la diferite rapoarte, la temperatura de 30°C și un timp de agitare de 30 minute, sunt prezentate în tabelele 4.4 - 4.8.

Tabelul 4.4. Compoziția chimică a produselor obținute la tratarea soluției de pirofosfat de sodiu 0,1M, cu soluții de ZnSO₄ 0,1M, la diferite rapoarte Na₄P₂O₇:ZnSO₄, la 30°C și pH-ul final al masei de reacție.

Raport Na ₄ P ₂ O ₇ /ZnSO ₄	pH final	Conținut (%)		
		Zn ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
2:1	8,2	23,4	7,4	39,0
1:1	8,1	22,0	4,5	40,5
1:2	4,7	25,4	0,9	38,9
1:3	4,3	27,9	1,3	36,7

Tabelul 4.5. Compoziția chimică a produselor obținute la tratarea soluției de pirofosfat de sodiu 0,1M, cu soluții de CuSO₄ 0,1M, la diferite rapoarte Na₄P₂O₇:CuSO₄, la 30°C și pH-ul final al masei de reacție.

Raport Na ₄ P ₂ O ₇ /CuSO ₄	pH final	Conținut (%)		
		Cu ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
1:1	7,2	23,2	8,4	45,4
1:2	4,9	26,8	4,8	40,4
1:3	3,5	33,3	1,4	41,4

Tabelul 4.6. Compoziția chimică a produselor obținute la tratarea soluției de pirofosfat de sodiu 0,1M, cu soluții de MnSO₄ 0,1M la diferite rapoarte Na₄P₂O₇:MnSO₄, la 30°C și pH-ul final al masei de reacție.

Raport Na ₄ P ₂ O ₇ /MnSO ₄	pH final	Conținut (%)		
		Mn ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
2:1	9,2	21,7	8,9	40,2
1:1	9,0	18,1	7,3	44,2
1:2	3,7	20,9	2,0	44,1
1:3	3,0	27,4	1,5	39,0

Tabelul 4.7. Compoziția chimică a produselor obținute la tratarea soluției de pirofosfat de sodiu 0,1M, cu soluții de CoSO_4 0,1M, la diferite rapoarte $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4$, la 30°C și pH-ul final al masei de reacție.

Raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{CoSO}_4$	pH final	Conținut (%)		
		Co^{2+}	Na^+	P_2O_5
2:1	8,6	47,2	8,3	39,6
1:2	5,3	26,9	5,5	33,7
1:3	4,8	47,6	2,6	34,4

Tabelul 4.8. Compoziția chimică a produselor obținute la tratarea soluției de pirofosfat de sodiu 0,1M, cu soluții de FeSO_4 0,1M la diferite rapoarte $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4$, la 30°C și pH-ul final al masei de reacție.

Raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{FeSO}_4$	pH final	Conținut (%)		
		Fe^{2+}	Na^+	P_2O_5
1:1	9,2	38,2	9,0	30,8
1:2	5,8	42,8	4,1	32,3
1:3	4,6	24,7	3,5	32,6

Din datele experimentale rezultă că pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul inițial $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MeSO}_4$ (unde $\text{Me}^{2+}=\text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}), fiind caracteristic pentru fiecare ion metalic. Odată cu creșterea concentrației ionului metalic, în amestecul inițial, pH-ul final al masei de reacție scade, respectiv se micșorează conținutul de sodiu în produsul solid obținut.

Conținutul de ion metalic variază între 20-30% pentru zinc, cupru și mangan, respectiv 25-48% pentru fier și cobalt.

Procentul de P_2O_5 al produselor solide este cuprins între 40-45% pentru cupru și mangan, respectiv 30 - 40% pentru zinc, fier și cobalt.

CAPITOLUL V

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE ZINC

Studiile au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului, în vederea realizării unui grad maxim de separare a zincului sub formă de pirofosfați de compoziție bine definită.

5.1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție

În timpul cercetărilor de laborator privind obținerea pirofosfaților de zinc, s-a observat că acest proces este influențat foarte mult de condițiile de lucru. În consecință pe tot parcursul procesului, odată cu modificarea acestora, s-a acordat o atenție deosebită variației pH-ului final al masei de reacție cu temperatura și concentrația reactanților, pentru stabilirea condițiilor optime formării precipitatelor ușor filtrabile și cu conținut ridicat de pirofosfați de zinc.

5.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție

Cercetările experimentale au demonstrat că există o strânsă legătură între pH-ul final al masei de reacție, concentrația reactanților și temperatură.

Datele experimentale sunt prezentate în tabelele 5.1 și 5.2. Pe baza acestora s-au trasat dependența pH-ului de temperatură, pentru cele două rapoarte și la diferite concentrații (figurile 5.1 și 5.2), respectiv dependența pH-ului de concentrația inițială a reactanților, la toate temperaturile de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte molare (figurile 5.3 - 5.6).

Tabelul 5.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și rapoarte molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4$

Temp. (°C)	pH-final							
	Concentrația (mol/l)							
	0,01		0,05		0,075		0,1	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
30	5,1	5,1	4,9	5,2	8,1	9,4	8,0	4,7
60	4,8	4,9	4,6	4,4	8,2	4,5	8,3	4,7
80	8,0	5,3	8,1	4,4	8,2	4,4	8,3	5,1
100	5,2	5,4	4,6	4,2	8,0	4,3	8,0	4,9

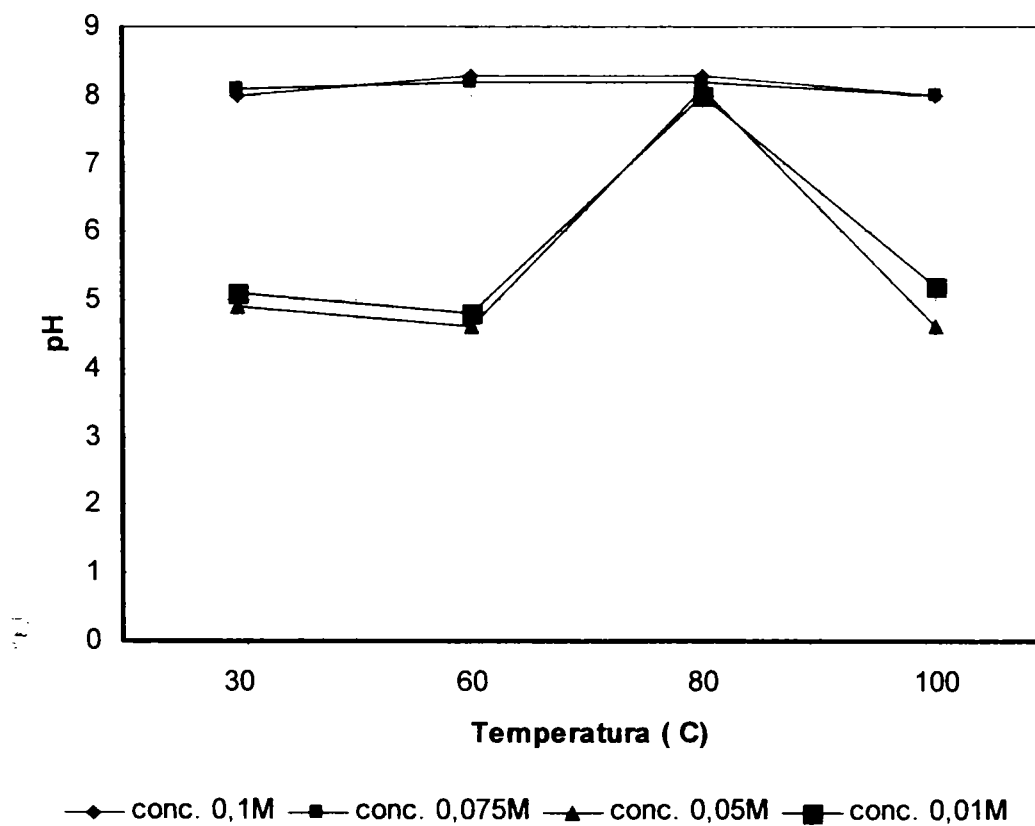


Figura 5.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu temperatura, la diferite concentrații și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$

Din figura 5.1, se poate observa că la raportul molar de 1:1, pH-ul masei de reacție variază în mod diferit cu temperatura, în funcție de valoarea concentrației reactanților. Astfel, la concentrații de 0,1M și 0,075M, pH-ul rămâne constant în domeniul bazic (pH≈8) odată cu creșterea temperaturii. La concentrații ale reactanților mai mici (0,05M și 0,01M), pH-ul rămâne constant în domeniul acid (pH≈5) doar în intervalul 30°-60°C. La 80°C, se constată o creștere bruscă trecând din nou în domeniul bazic (pH≈8), pentru ca apoi la 100°C acesta să revină în domeniul acid (pH≈5).

La raportul de 1:2 (figura 5.2), se observă o scădere a pH-ului doar la concentrația de 0,075M, de la 9,4 (domeniul bazic) la 30°C până la 4,5 (domeniu acid) la 60°C, după care rămâne constant. Pentru celelalte concentrații inițiale ale reactanților nu se observă o variație semnificativă a pH-ului cu temperatura, acesta menținându-se constant la valori cuprinse între 4,5 - 5,5.

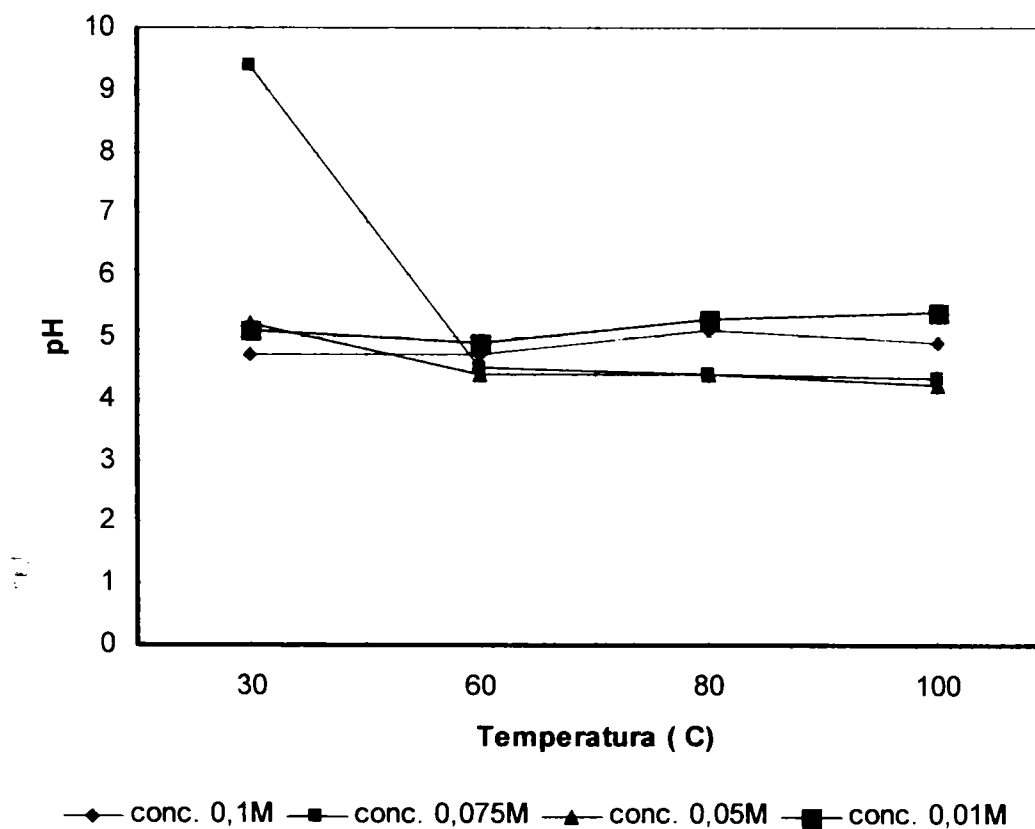


Figura 5.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu temperatura, la diferite concentrații și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$

Analizând dependențele pH-ului final al masei de reacție de concentrație (tabelul 5.2), la cele patru temperaturi de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte (figurile 5.3 - 5.6), se poate observa că:

- **la 30°C**, (figura 5.3), pH-ul rămâne constant în domeniul acid (pH≈5) pentru o concentrație a reactanților de 0,01M și 0,05M, la ambele rapoarte. La o concentrație de 0,075M acesta trece în domeniul bazic pentru ambele rapoarte (pH≈8 la raport 1:1 și pH≈9, la raport 1:2). La concentrația de 0,1M comportarea este diferită pentru cele două rapoarte. Astfel la raportul de 1:1 acesta rămâne constant în domeniul bazic (pH≈8), iar la raportul de 1:2 are loc o scădere bruscă trecând în domeniul acid (pH≈5);
- **la 60°C**, (figura 5.4), variația pH-ului este identică cu cea de la 30°C doar pentru raportul de 1:1. La raport 1:2 acesta nu variază odată cu creșterea concentrației soluției inițiale, menținându-se constant în domeniul acid (pH= 4,5-5).
- **la 80°C**, (figura 5.5), pH-ul nu variază odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, rămânând constant la ambele rapoarte însă în domenii diferite: bazic (pH≈8) pentru raportul de 1:1 și acid (pH≈4,5-5) pentru raportul de 1:2.

Tabelul 5.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și rapoarte molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4$

Conc mol/l	pH-final							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	5,1	5,1	4,8	4,9	8,0	5,3	5,2	5,4
0,05	4,9	5,2	4,6	4,4	8,1	4,4	4,6	4,2
0,075	8,1	9,4	8,2	4,5	8,2	4,4	8,0	4,3
0,1	8,0	4,7	8,3	4,7	8,3	5,1	8,0	4,9

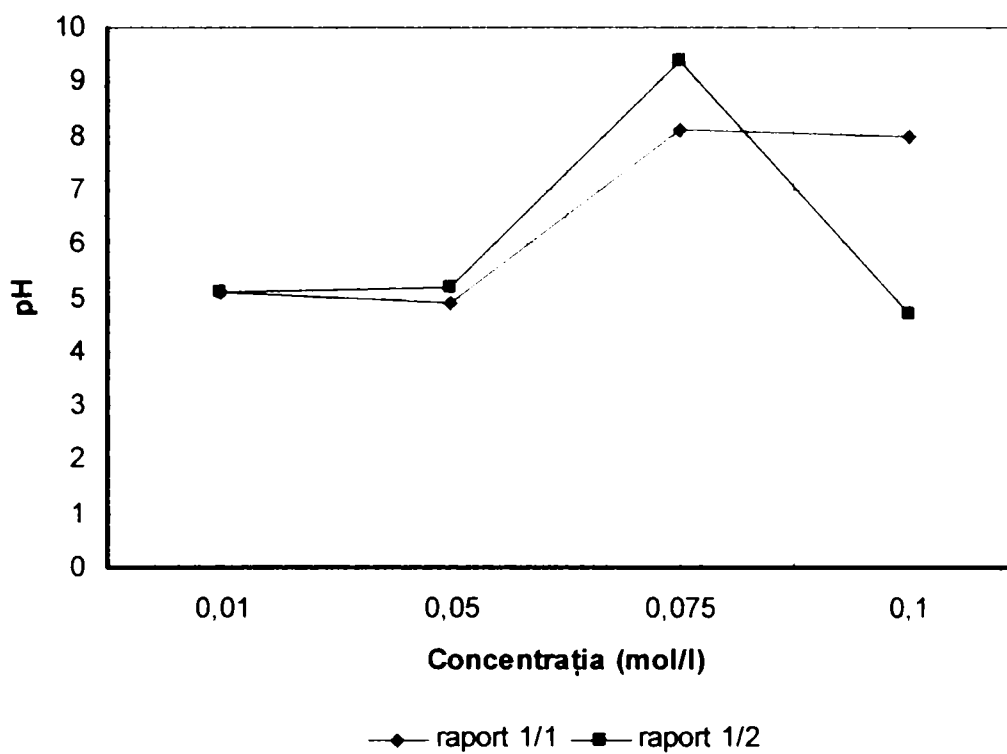


Figura 5.3. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 30°C.

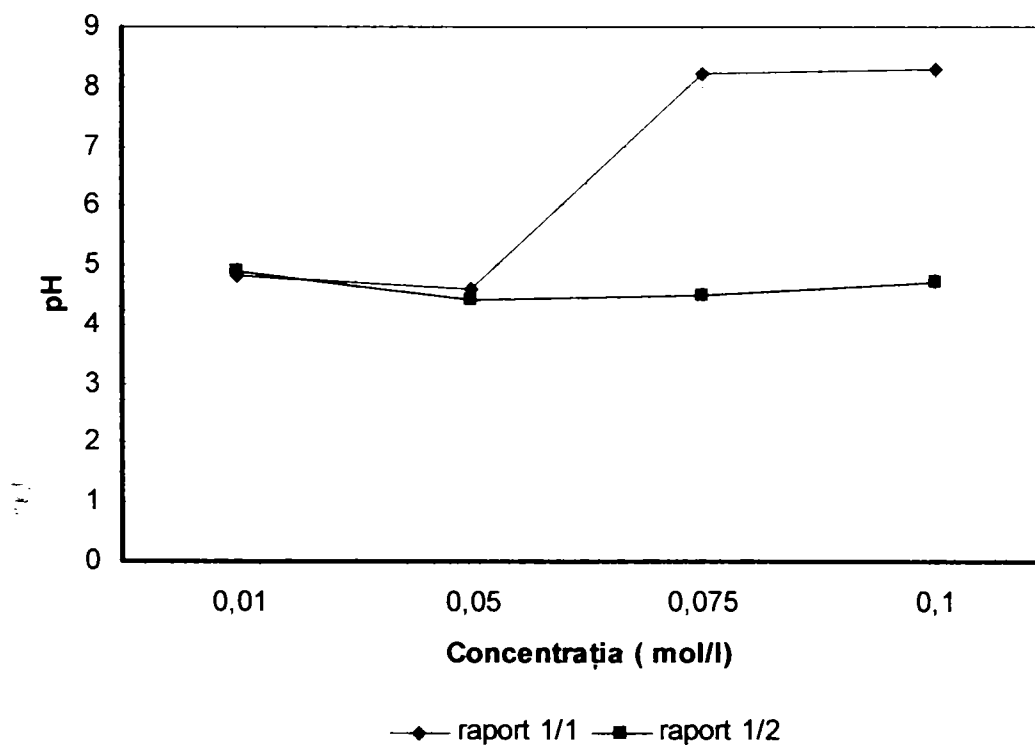


Figura 5.4. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 60°C.

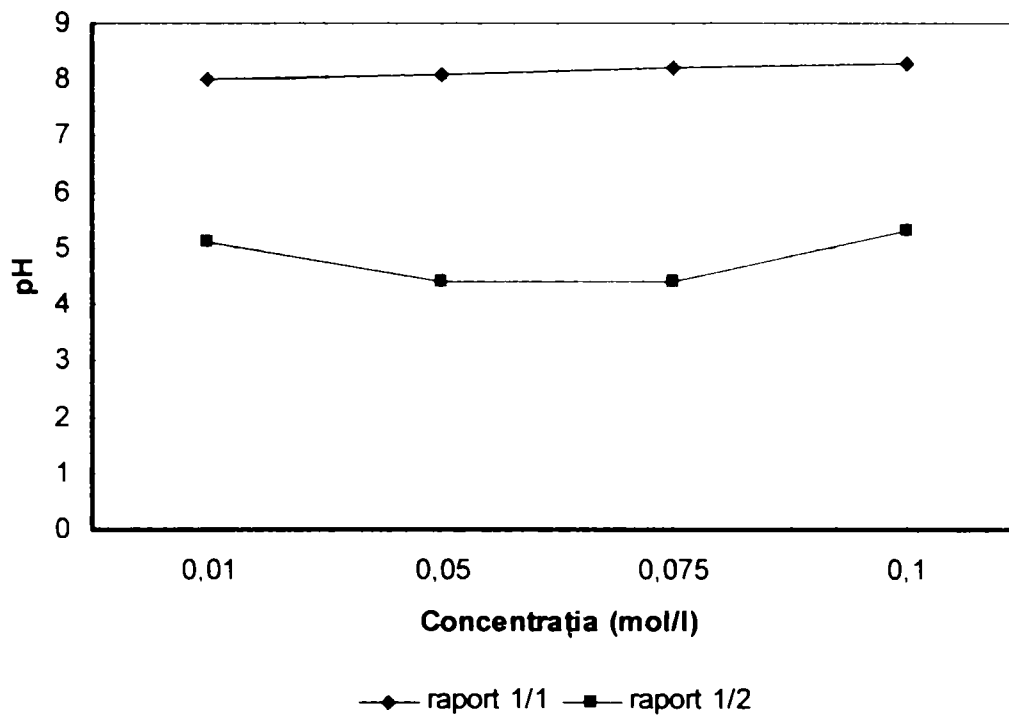


Figura 5.5. Dependenta pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 80°C.

- la 100°C, (figura 5.6), variația pH-ului final al masei de reacție este similară cu cea de la temperatura de 60°C.

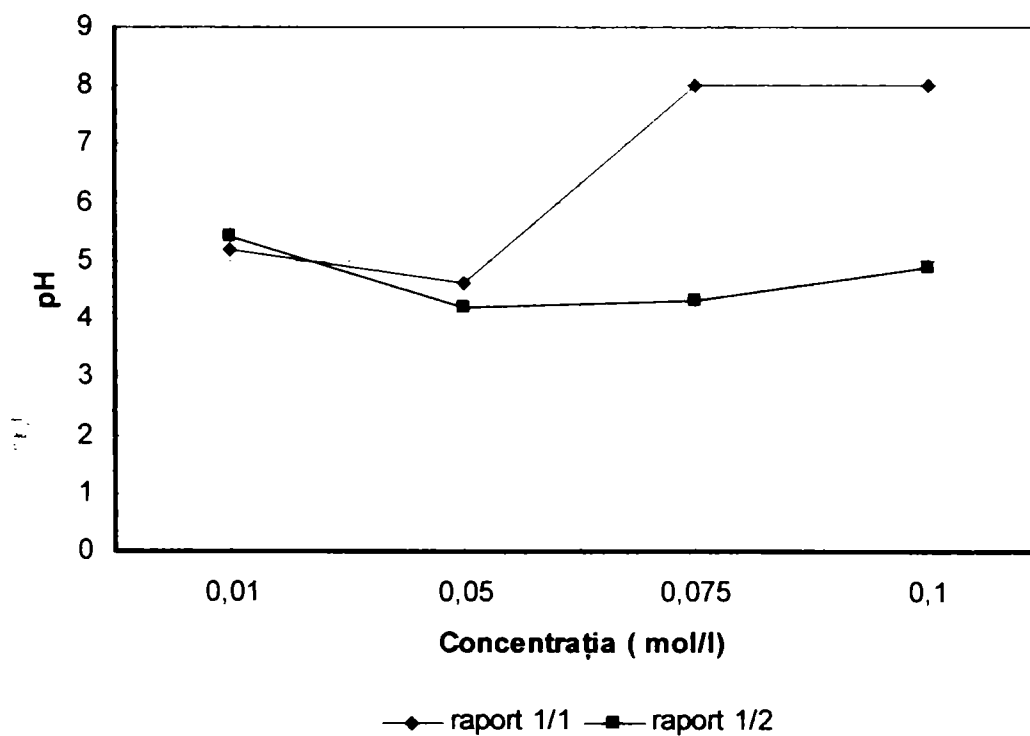


Figura 5.6. Dependenta pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 100°C.

În concluzie pH-ul final al masei de reacție, în cazul obținerii pirofosfaților de zinc, variază cu temperatura și concentrația inițială a reactanților astfel:

- la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$, (figura 5.7) se constată o trecere a acestui parametru din domeniul acid ($\text{pH} \approx 4,8-5$), în domeniul bazic ($\text{pH} \approx 8,2$) odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților de la 0,05M la 0,075M. Fenomenul are loc la temperaturile de 30°C, 60°C și 100°C. La 80°C pH-ul rămâne constant în domeniul bazic ($\text{pH} \approx 8,2$) odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților;

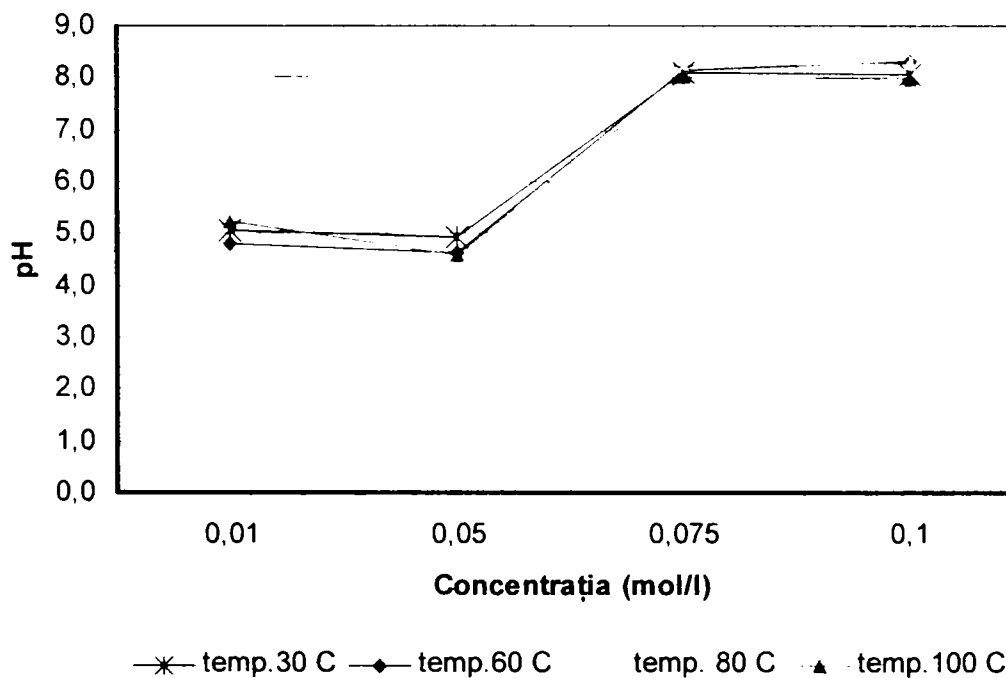


Figura 5.7. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$.

- la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$, (figura 5.8) pH-ul nu variază cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, la temperaturile de 60°C, 80°C și 100°C, rămânând constant în domeniul acid ($\text{pH} \approx 4,5-5$). La 30°C se observă un maxim de pH situat în domeniul bazic ($\text{pH} \approx 9$), corespunzător concentrației inițiale de 0,075M.

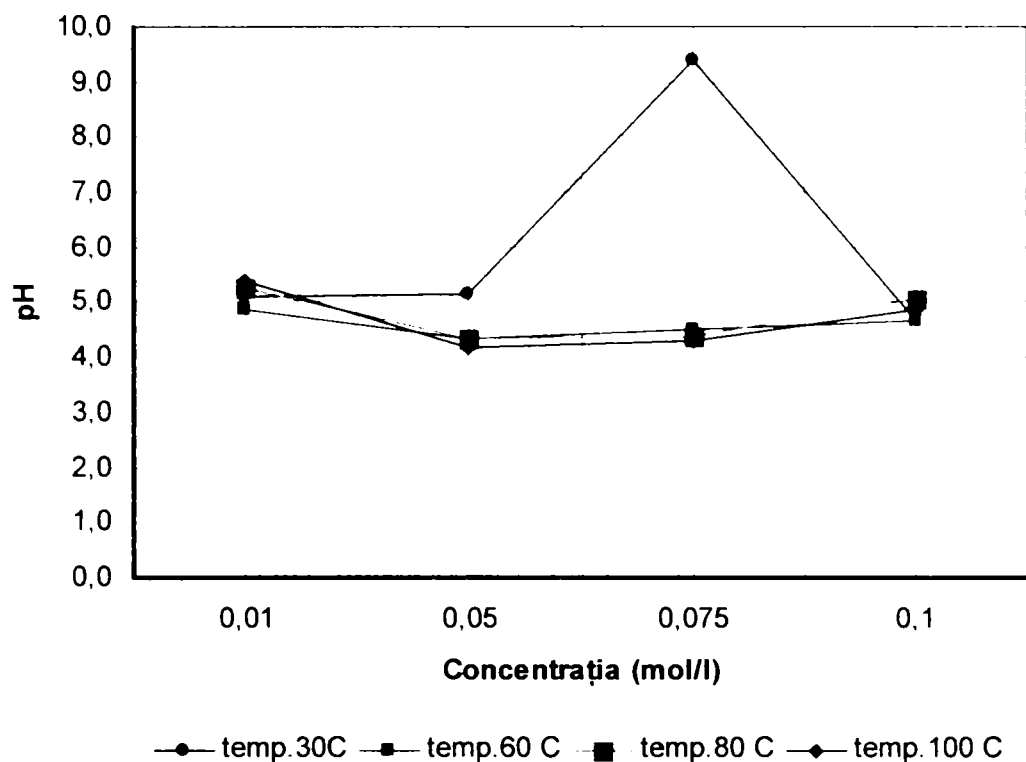


Figura 5.8. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$.

5.1.2. Variația gradului de separare (α) al zincului din soluție

În vederea stabilirii condițiilor optime de separare a zincului din soluții de concentrație bine determinată de sulfat de zinc, s-a urmărit influența concentrației inițiale a reactanților și a temperaturii asupra gradului de separare.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 5.3 și 5.4. Pe baza acestora au fost trasate dependențele gradului de separare față de cei doi parametri ai procesului (figurile 5.9 - 5.16).

Tabelul 5.3. Dependența gradului de separare (α) al zincului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la diferite rapoarte. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4$

Temp. (°C)	Grad de separare (%)							
	Concentrația(mol/l)							
	0,01		0,05		0,075		0,1	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
30	45,9	42,9	66,1	7,7	83,2	84,9	88,3	82,1
60	29,3	61,7	52,1	12,3	79,4	80,1	86,4	82,1
80	0,6	80,9	80,3	72,3	79,1	77,5	76,7	53,8
100	47,0	71,4	54,5	7,2	85,1	79,2	-	51,4

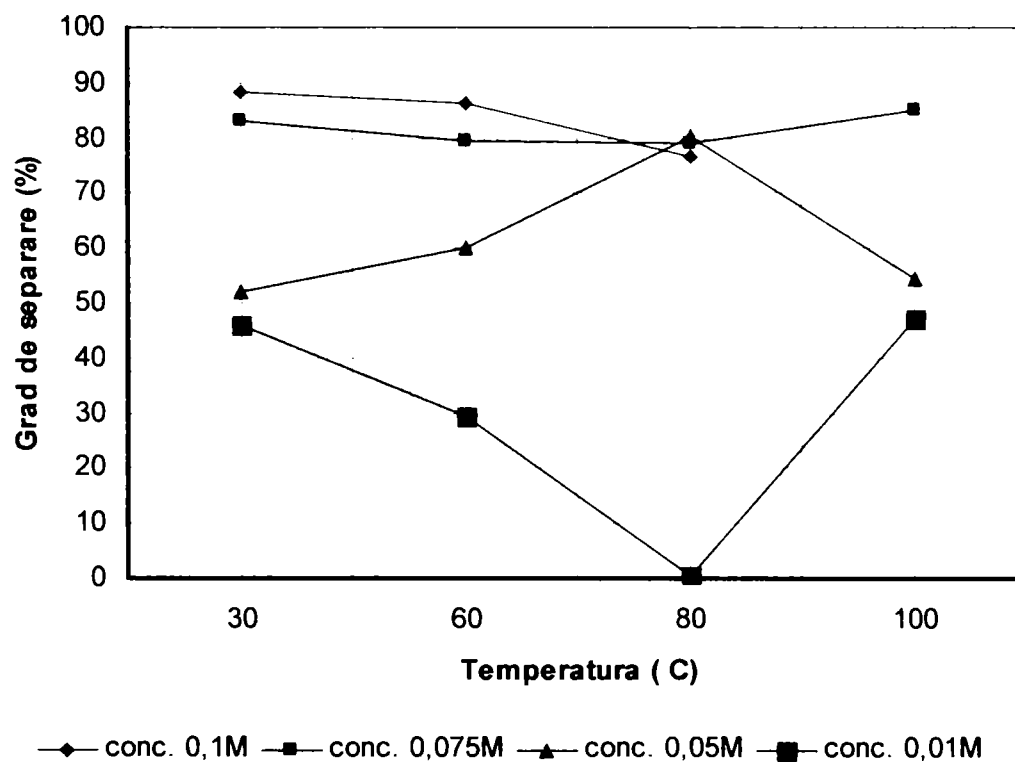


Figura 5.9. Dependența gradului de separare (α) al zincului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$.

Din tabelul 5.3 și figurile 5.9 și 5.10, care prezintă dependența gradului de separare de temperatură, la diferite concentrații și la cele două rapoarte molare, se poate observa că modificarea temperaturii duce la obținerea unor valori extrem de diferite pentru acest parametru.

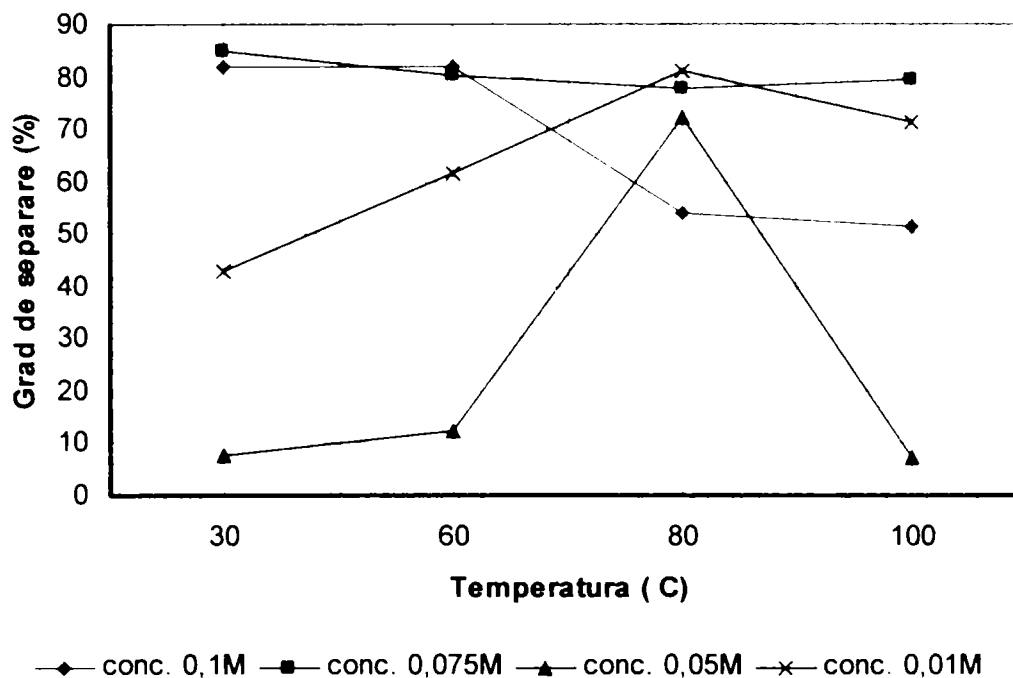


Figura 5.10. Dependența gradului de separare (α) al zincului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$.

Astfel la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$ (figura 5.9), se constată, în cazul soluțiilor de concentrații mari (0,075M și 0,1M), o menținere, relativ constantă, a gradului de separare, la valori ridicate cuprinse între 80-90%, indiferent de temperatură.

În cazul soluțiilor de concentrații mici (0,05M și 0,01M) gradul de separare este puternic influențat de modificarea temperaturii. La concentrația de 0,05M gradul de separare crește de la 52% la 30°C până la 80% la 80°C, după care scade sub 60% la 100°C. Un comportament opus o au soluțiile de concentrație 0,01M în cazul cărora gradul de separare scade brusc de la 45% la 30°C sub 1% la 80°C, după care crește dar nu depășește 50%.

La raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$ (figura 5.10), gradul de separare pentru soluțiile de concentrații ridicate (0,1M și 0,075M) atinge valori mai mari de 80% în intervalul 30°-60°C. După această temperatură comportamentul este diferit. În cazul soluțiilor de concentrație 0,1M, gradul de separare scade odată cu creșterea temperaturii, până la 50%, iar pentru concentrația de 0,075M acesta rămâne relativ constant.

În cazul soluțiilor de concentrații mici (0,05M și 0,01M) se observă o creștere a gradului de separare (peste 70% la 0,05M și peste 80% la 0,01M) odată cu creșterea temperaturii dar numai până la 80°C, după care scade, ajungând sub 10% la concentrații de 0,05M și la 70% la 0,01M.

Analizând dependențele gradului de separare (α) de concentrație (tabelul 5.4), la cele patru temperaturi de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte, se poate observa că:

- la 30°C, (figura 5.11), și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$, gradul de separare crește, de la 40% până la 80%, odată cu creșterea concentrației. La raportul de 1:2, se constată o scădere sub 10% la o concentrație a reactanților de 0,05M, pentru ca apoi să crească brusc, la valori de peste 80%, odată cu creșterea concentrației.

Tabelul 5.4. Dependența gradului de separare (α) al zincului de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și diferite rapoarte $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4$

Conc mol/l	Grad de separare (%)							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	45,9	42,9	29,3	61,7	0,6	80,9	47	71,4
0,05	66,1	7,7	52,1	12,3	80,3	72,3	54,5	7,2
0,075	83,2	84,9	79,4	80,1	79,1	77,5	85,1	79,2
0,1	88,3	82,1	86,4	82,1	76,7	53,8		51,4

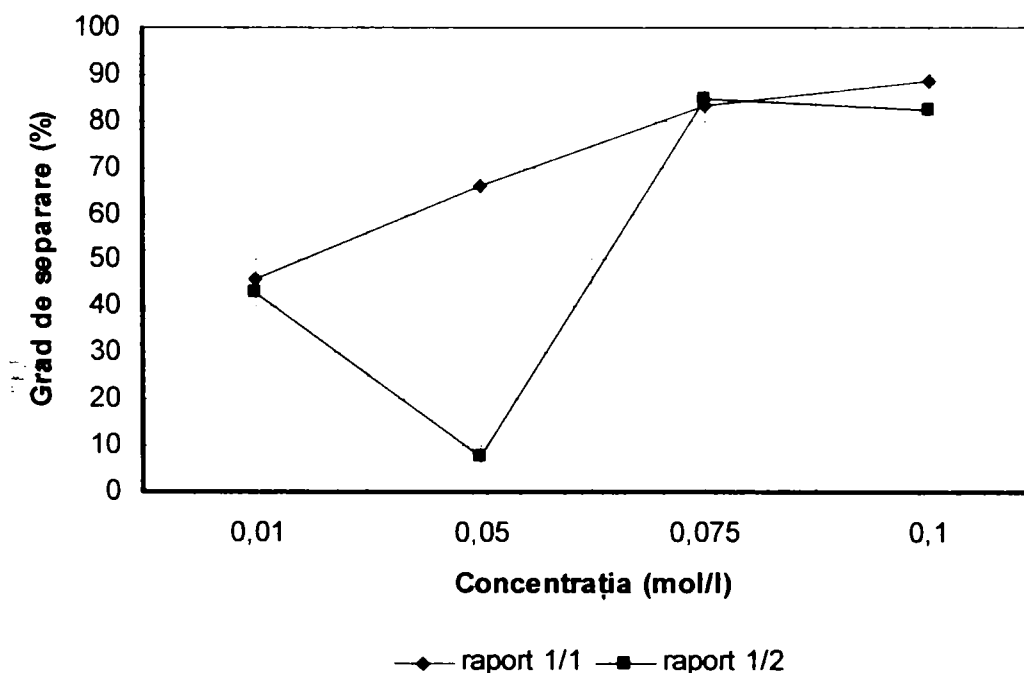


Figura 5.11. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 30°C.

- la 60°C, (figura 5.12), variația gradului de separare cu concentrația inițială a reactanților este similară cu cea de la 30°C pentru ambele rapoarte;

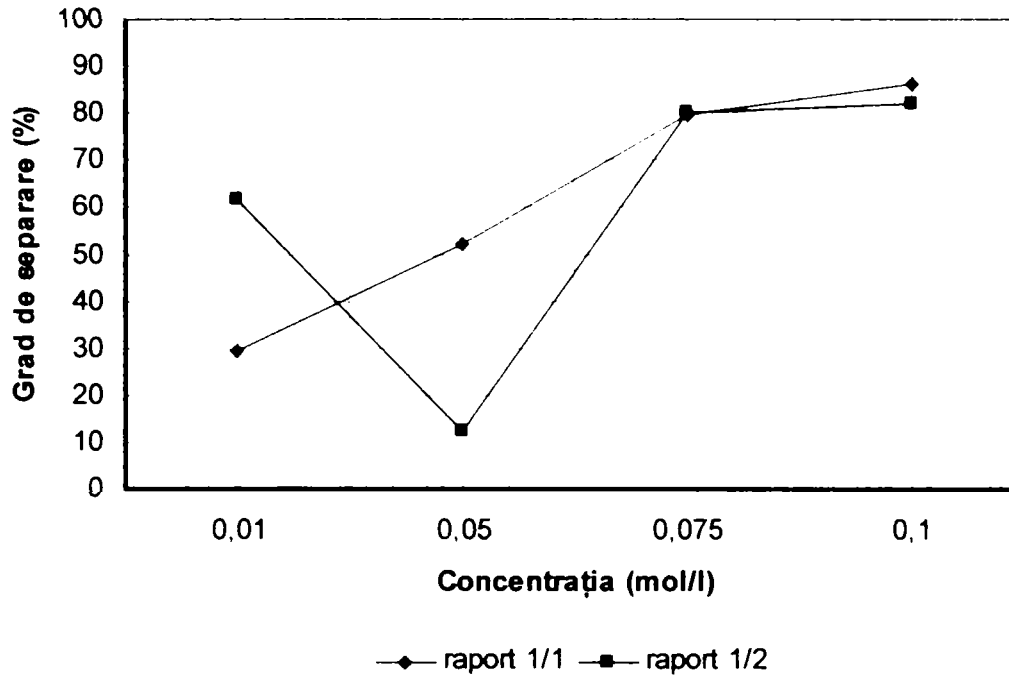


Figura 5.12. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială areactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 60°C.

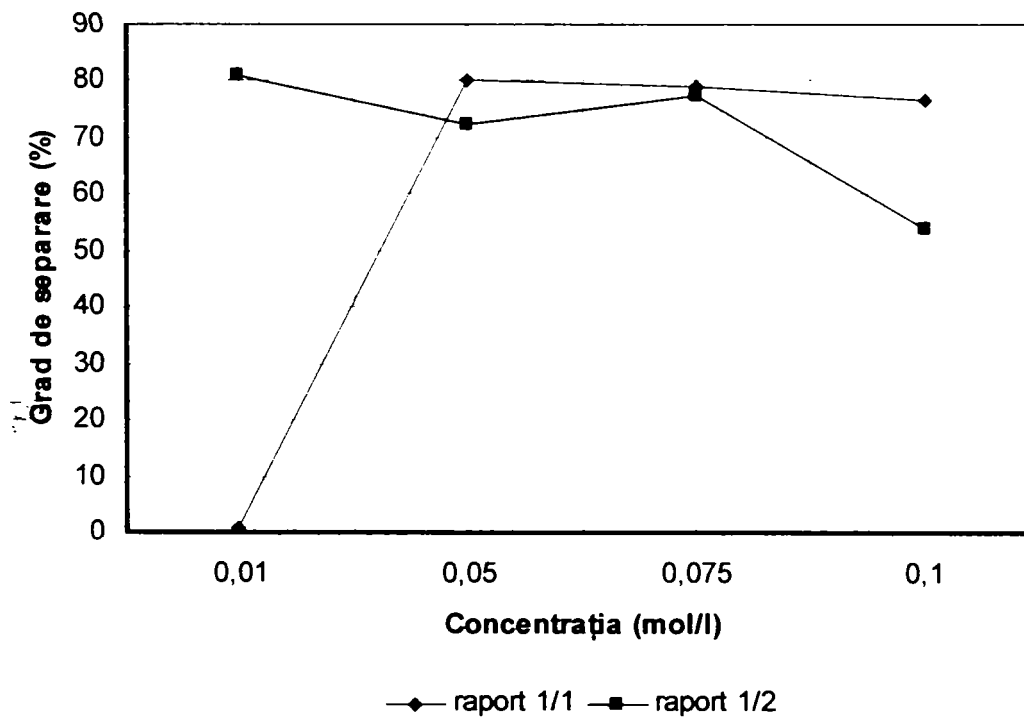


Figura 5.13. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială areactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 80°C.

- la 80°C, (figura 5.13), și raport 1:1, se constată o creștere bruscă a gradului de separare odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților de la valori mai mici de 1% la 0,01M până la 80% la 0,05M, rămânând relativ constantă cu creșterea concentrației;
- la 100°C, (figura 5.14), și raport 1:1 gradul de separare crește odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, atingând valoarea maximă de 85% la concentrația de 0,075M. La raportul de 1:2 se obține un grad de separare de peste 70% la concentrații de 0,01M și 0,075M și sub 10% la 0,05M.

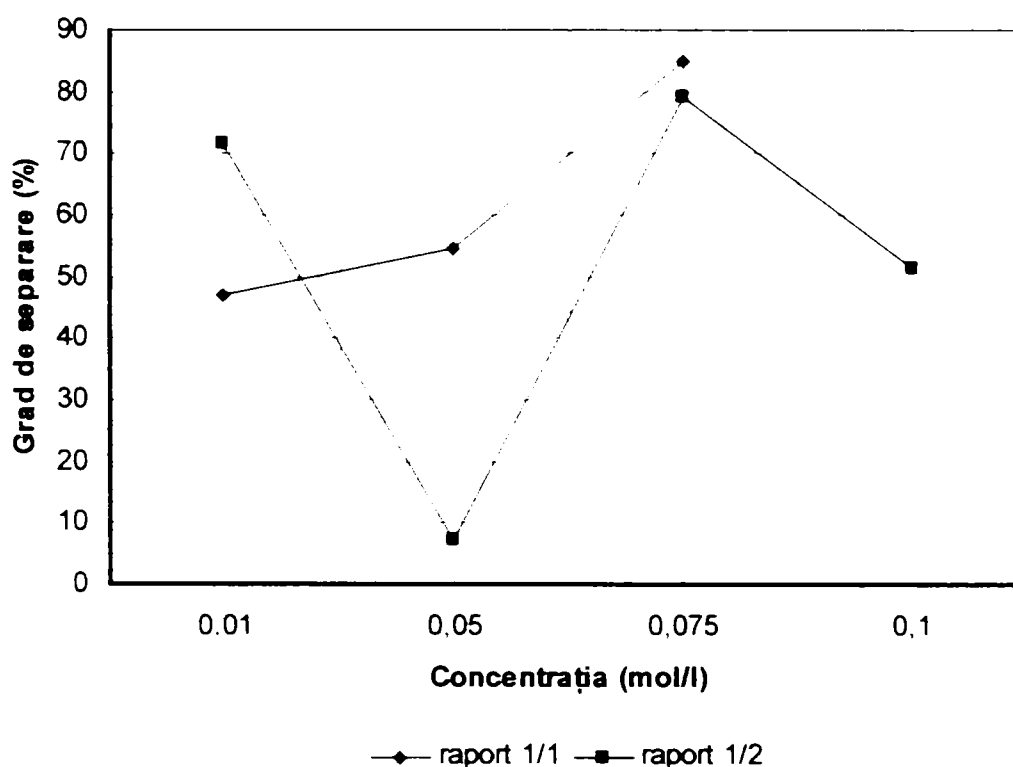


Figura 5.14. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 100°C.

Coroborând rezultatele privind dependențele gradului de separare cu temperatura și concentrația inițială a reactanților se poate concluziona:

- la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$, se observă că acesta crește odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, atingând valori mai mari de 80% la toate temperaturile (figura 5.15).
- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$ (figura 5.16), cea mai mare valoare (80%) se atinge la o concentrație a reactanților de 0,075M, pentru toate temperaturile, iar cea mai mică valoare (<10%) la concentrația de 0,05M, la

30°C, 60°C, 100°C, exceptând temperatura de 80°C, unde gradul de separare se menține relativ constant, la valori ridicate (între 70-80%).

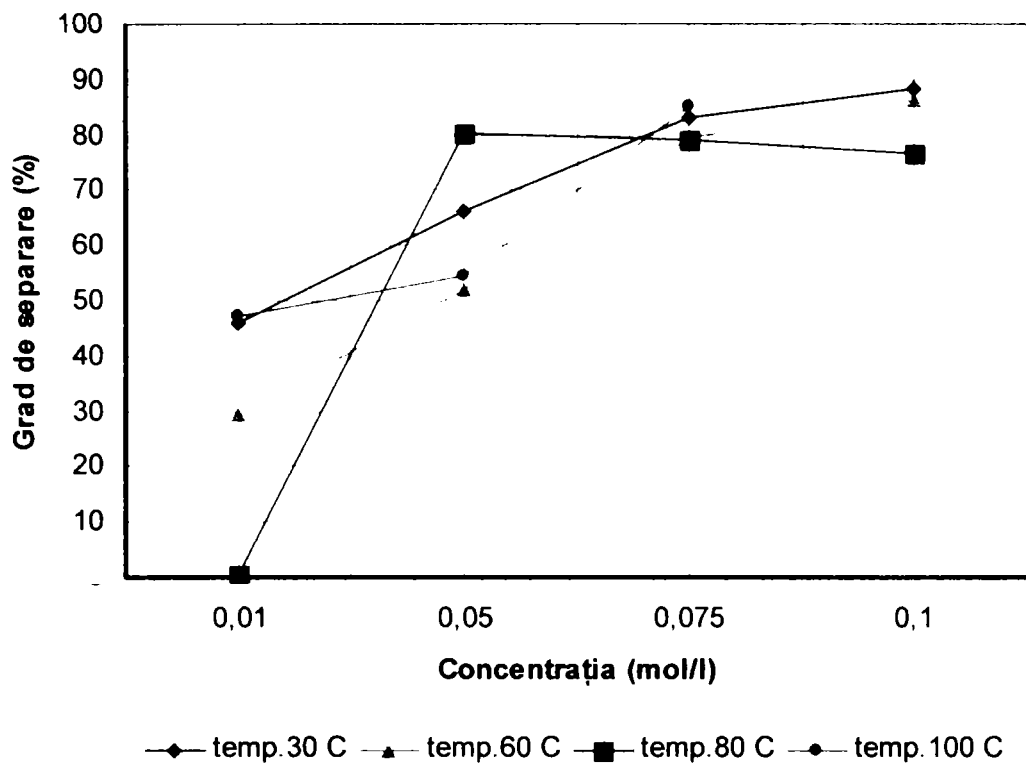


Figura 5.15. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4=1:1$.

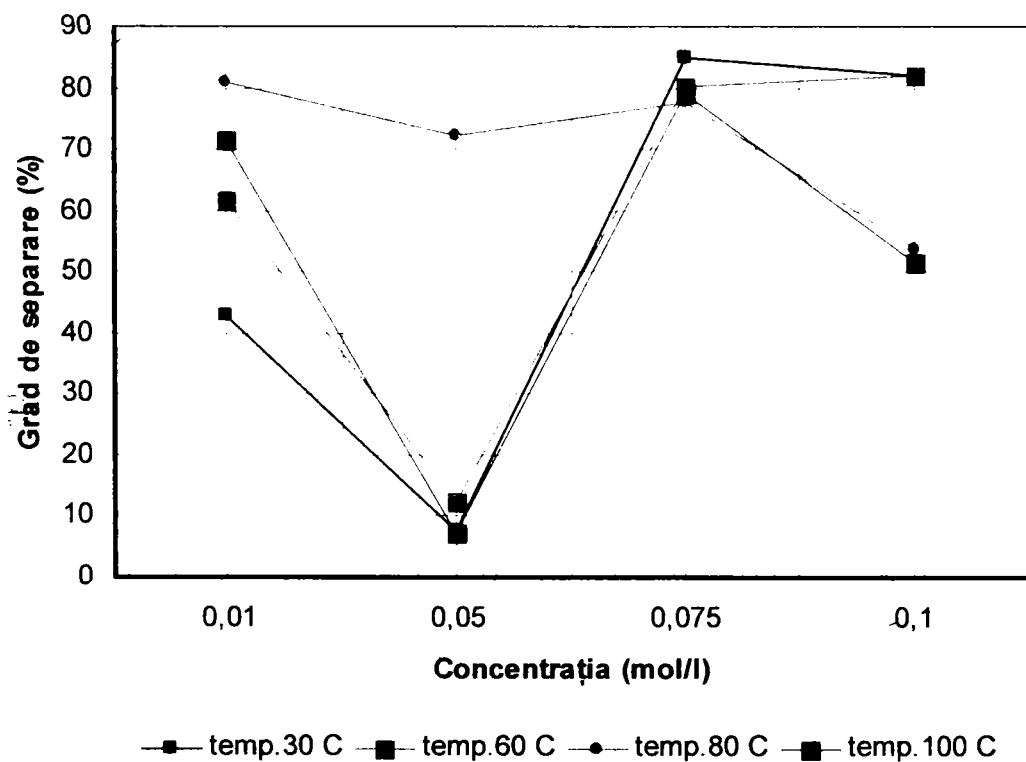


Figura 5.16. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4=1:2$.

5.2. Studii asupra produselor solide separate

Produsele solide obținute au fost supuse unui studiu complex care cuprinde: analiza chimică, analiza röntgenografică, analiza FT-IR, analiză termică și termodiferențială.

5.2.1. Studii asupra compoziției chimice [229]

Datele experimentale asupra compoziției chimice a produselor obținute în urma tratării soluțiilor de pirofosfat de sodiu cu soluții de sulfat de zinc, de concentrații inițiale bine determinate, la diferite rapoarte și temperaturi, sunt prezentate în tabele 5.5 – 5.12.

Tabelul 5.5. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$, la 30°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Zn ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	5,1	11,71	0,39	33,97
0,05	4,9	11,06	1,16	39,56
0,075	8,1	16,12	4,75	45,46
0,1	8,0	22,00	4,50	40,54

Tabelul 5.6. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$, la 60°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Zn ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	4,8	13,29	0,38	35,92
0,05	4,6	12,82	0,81	39,95
0,075	8,2	15,86	4,60	45,77
0,1	8,3	20,84	4,28	40,24

Tabelul 5.7. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$, la 80°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Zn^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	8,0	masă de reacție cu aspect lăptos, se formează precipitat coloidal		
0,05	8,1			
0,075	8,2	15,34	4,53	45,98
0,1	8,3	18,02	5,34	42,12

Tabelul 5.8. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$, la 100°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Zn^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,2	28,99	1,38	35,82
0,05	4,6	8,77	5,18	38,60
0,075	8,0	11,94	5,44	45,77
0,1	8,0	masă de reacție vâscoasă, precipitat coloidal nefiltrabil		

Tabelul 5.9. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$, la 30°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Zn^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,1	1,56	0,46	18,46
0,05	5,2	13,14	0,73	39,37
0,075	9,4	masă de reacție limpede		
0,1	4,7	25,37	0,94	38,98

Tabelul 5.10. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$, la 60°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Zn ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	4,9	30,36	0,40	59,80
0,075	4,5	18,47	0,94	42,72
0,1	4,7	23,98	0,81	40,34

Tabelul 5.11. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$, la 80°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Zn ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	5,3	27,85	0,48	20,24
0,05	4,4	14,36	0,58	42,32
0,075	4,4	17,11	1,02	41,52
0,1	5,1	20,78	1,38	38,12

Tabelul 5.12. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:2$, la 100°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Zn ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	5,4	29,08	1,36	35,41
0,05	4,2	13,15	0,65	38,98
0,075	4,3	16,34	0,83	41,72
0,1	4,9	19,00	1,43	38,60

În urma analizei compoziției chimice a precipitatelor, se poate observa că la raportul molar $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$ și concentrații inițiale ale reactanților de 0,01M și 0,05M, conținutul de zinc variază între 11-13% la 30°C și 60°C, respectiv 28% la 100°C; conținutul de fosfor determinat sub formă de P_2O_5 rămâne constant, la toate temperaturile, între 35 – 39%, iar conținutul de sodiu este mai mic de 1% la 30°C și 60°C și cuprins între 1-5,5% la 80°C și 100°C.

Produsele solide de culoare albă, obținute la pH situat în domeniul acid (pH=4,6 – 5,2) corespund unor compuși în care raportul de combinare $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ este de 1:1, 1:2, 2:1. Compoziția probabilă a acestora corespunde compușilor de forma : $ZnH_2P_2O_7 \times nH_2O$ (la 30°C și 60°C); $Na_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \times nH_2O$ (la c = 0,05M, t = 100°C și pH=4,6); $Zn_2P_2O_7 \times nH_2O$ (la c = 0,01M, t = 100°C și pH= 5,2).

Un comportament, cu totul aparte, se observă la temperatura de 80°C, concentrație 0,05M, pH=8, când are loc formarea unei mase de reacție vâscoasă, cu aspect lăptos. În aceste condiții ionii de pirofosfat formează combinații complexe cu ionii de zinc din soluție. Aceste combinații corespund , probabil, complexilor în care raportul de combinare $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ este de 1:1 de forma $Na_2ZnP_2O_7$ [98] sau $Na_3Zn(OH)P_2O_7$ [99]. Același comportament se observă și la 100°C, același pH, dar la concentrații de 0,1M.

La același raport , dar la concentrații de 0,1M și 0,075M, conținutul în zinc al precipitatelor variază în funcție de temperatură astfel, între 15-22% la produsele obținute la 30°C și 60°C, respectiv 11-18% la cele obținute la 80°C și 100°C. Conținutul în P_2O_5 este cuprins între 40-45%, iar de sodiu între 4-5%, la toate temperaturile. Precipitatele de culoare albă, sunt obținute la pH = 8- 8,3 și corespund compușilor în care raportul $Zn^{2+}/P_2O_7^{4-} = 0,75- 1,2$.

În condițiile în care raportul molar $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, procesul de precipitare decurge mult mai rapid în domeniul acid (pH=4,5- 5,3), iar produsele de culoare albă sunt mai ușor filtrabile iar soluțiile de filtrare sunt limpezi. La aceste produse conținutul de zinc variază între 13 - 25%, de P_2O_5 35 - 42% iar de sodiu 0,4- 1,5%. Produsele corespund unor compuși în care raportul de combinare $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ este de 1:1, 2:1 și chiar 3:1. Compoziția probabilă a acestora corespunde compușilor de forma : $ZnH_2P_2O_7 \times nH_2O$ (la 30°C și 60°C); $Zn_2P_2O_7 \times nH_2O$ (la 80°C și 100°C), $Zn_3(PO_4)_2 \times nH_2O$ (la c=0,01M, t=80°C, pH=5,3) sau unui amestec a acestora cu pirofosfații dublii de sodiu și zinc.

La acest raport , temperatura de 30°C și concentrație inițială a reactanților de 0,075M, masa de reacție rămâne foarte limpede. Acest lucru se datorează formării complexilor foarte stabili ai anionului pirofosforic cu zincul la pH = 9,4, de forma $[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$ [12, 61, 98, 102] , $[ZnP_2O_7]^{2-}$ [61, 100] sau $[Zn(OH)P_2O_7]^{3-}$ [98, 101, 102] , ceea ce corespunde cu datele din literatură.

5.2.2. Studii FT-IR

Studiile FT-IR, au fost efectuate asupra produselor solide obținute în următoarele condiții: la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$, la concentrații de 0,1M (la 80°C) și 0,075M (la 100°C), respectiv, la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, la concentrații de 0,1M (la 80°C și 100°C), la concentrații 0,075M (la 100°C).

Din analiza spectrelor FT-IR obținute practic, s-a observat că, acestea sunt identice pentru produsele obținute la raportul de 1:1 și pH=8-8,3 motiv pentru care în figura 5.17, este prezentat spectrul pentru produsul obținut la concentrația de 0,1M și temperatura de 80°C. Domeniile de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele obținute practic (figura 5.17), sunt prezentate în tabelul 5.13. și sunt atribuite în conformitate cu datele din literatură (tabelul 4.13) [215-223].

Tabelul 5.13. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$, la concentrația de 0,1M, la temperatura de 80° C și pH=8,3

Gruparea	Domeniul de frecvență, ((cm-1)
P = O	1188,95; 1149,17;
O - P - O	1190-1310
PO ₂	1037,35; 1099,56
ν_s POP	727,61(difosfat)
PO ₄	555,38
P – OH	2350
γ_{P-OH}	902,42

Datele din tabelul 5.13 și spectrul din figura 5.17, ne indică faptul că produsul solid obținut este format dintr-un amestec de fosfatul și pirofosfat de zinc.

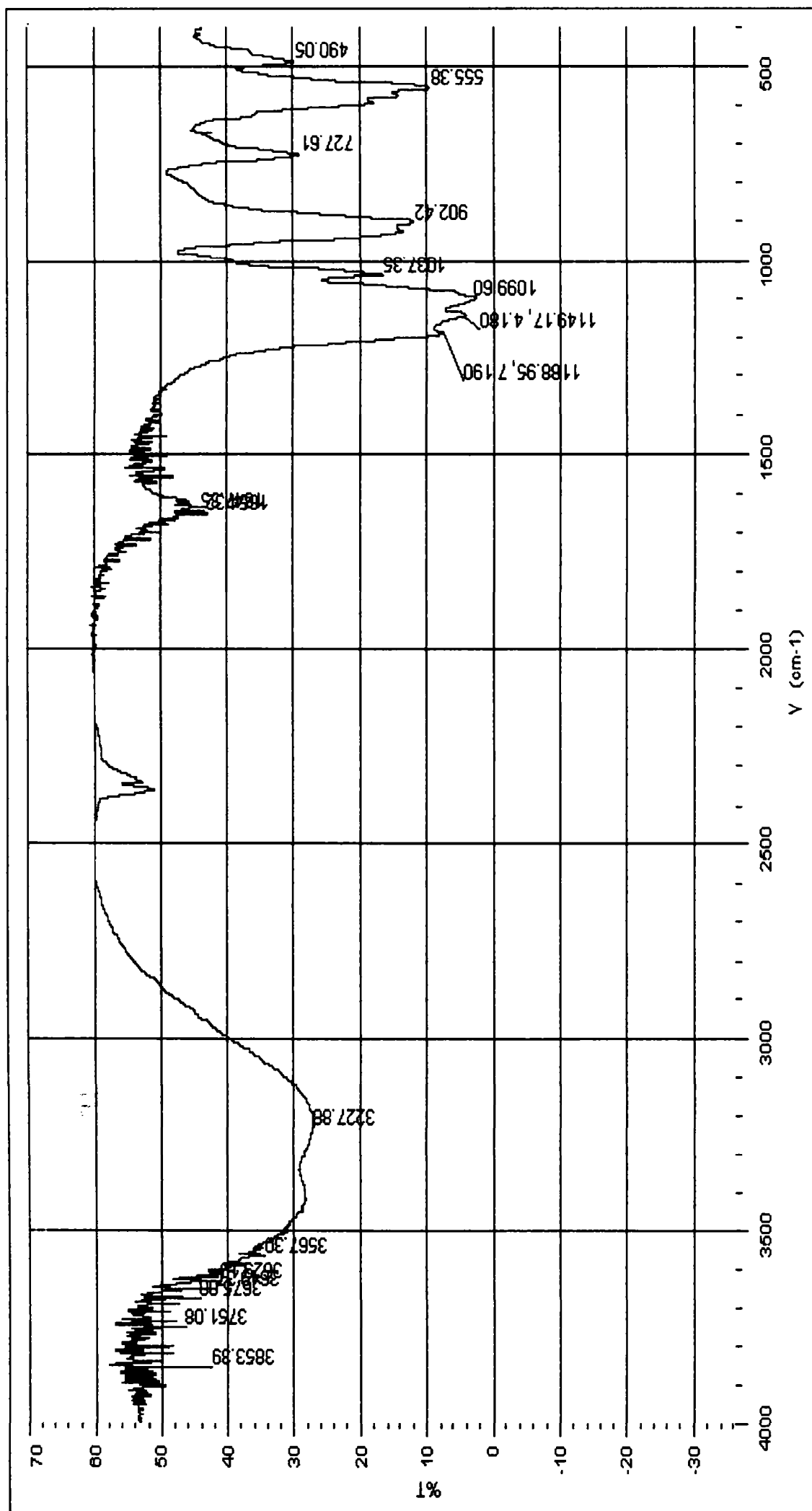


Figura 5.17 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4=1:1$, la concentrația 0,1M, pH=8,3 și temperatura de 80°C.

Spectrele obținute pentru produsele solide separate la raportul $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$ și $pH=4,3-5,1$ sunt, de asemenea identice. În figura 5.18, este prezentat spectrul FT-IR al produsului solid obținut la $pH=4,9$, temperatura de $100^\circ C$ și concentrația de $0,1M$. Domeniile de frecvență, a benzilor caracteristice, din spectrul obținut practic (figura 5.18), sunt prezentate în tabelul 5.14.

Tabelul 5.14. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, la concentrația de $0,1M$ la temperatura de $100^\circ C$ și $pH=4,9$

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm^{-1})
P = O	1149,17;
O - P - O	1190-1310
$\nu_{as} PO_2$	1202,21(polifosfat);
PO_2	1099,03
$P_2O_7^{4-}$	932,86; 744,75
PO_4	555,38
P - OH	2335,90

Din datele prezentate în tabelul 5.14, se poate observa că produsul solid analizat este un amestec de pirofosfat și fosfat de zinc.

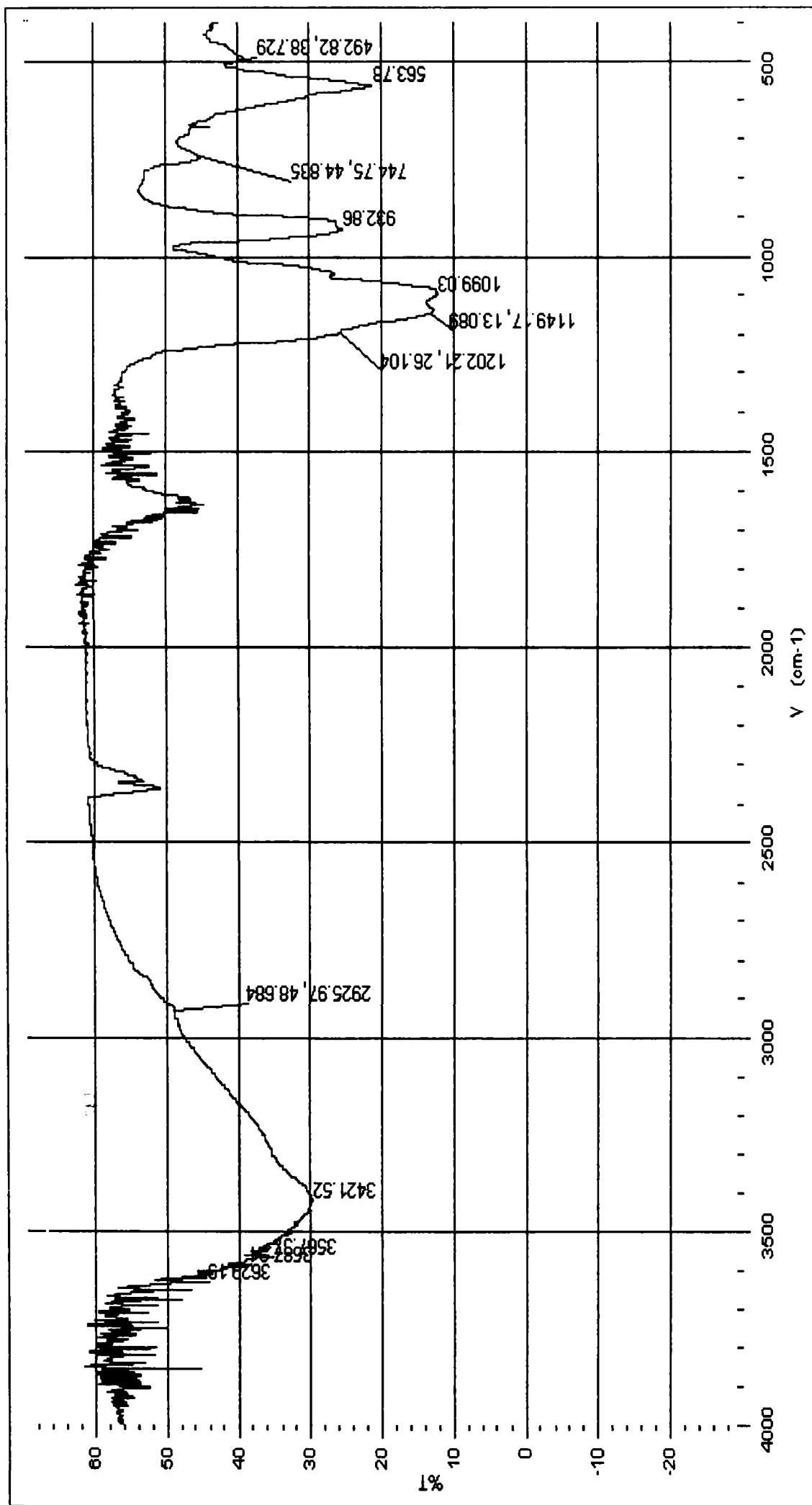


Figura 5.18 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4=1:2$, la concentrația 0,1M, pH=4,9 și temperatura de 100°C.

5.2.3. Studii röntgenografice

Studiile röntgenografice au fost efectuate asupra produselor solide obținute în următoarele condiții: la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$, la concentrații de 0,1M (la 80°C) și 0,075M (la 100°C), respectiv, la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, la concentrații de 0,1M (la 80°C și 100°C), la concentrații 0,075M (la 100°C). Difractogramele obținute sunt prezentate în figurile 5.19, 5.20. Din analiza acestora și compararea lor cu datele din literatură [228 - 231] rezultă că din sistem au cristalizat, în funcție de pH, următorii compuși:

- $Zn_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$ în amestec cu $Zn_3(PO_4)_2 \times 2H_2O$, la pH = 8 - 8,3, pentru produsele obținute la raport molar 1:1, concentrații de 0,1M (la 80°C) și 0,075M (la 100°C) (figura 5.19 și tabelele 5.15, 5.16) [231, 232];
- $Zn_2P_2O_7 \times 3H_2O$ în amestec cu $Zn_2P_2O_7 \times 5H_2O$, la pH = 4,9 – 5,3, pentru produsele obținute la raport molar 1:2, concentrații de 0,1M (la 80°C și 100°C) și 0,075M (la 100°C) (figura 5.20 și tabelele 5.17, 5.18) [233-234].

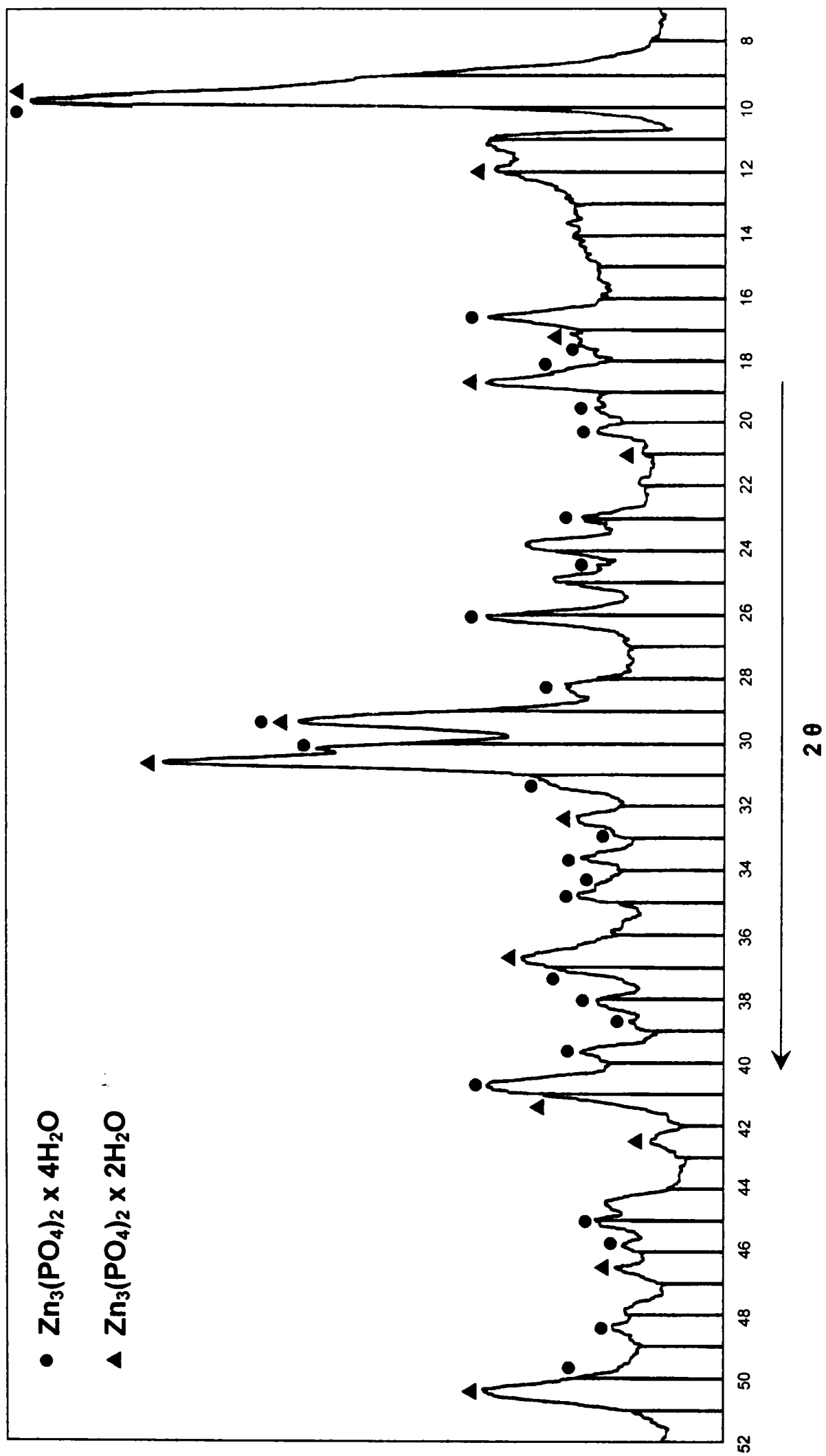


Figura 5.19 Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4 = 1:1$, la concentrația 0,1M, pH=8,3 și temperatura de 80°C.

Tabelul 5.15 . Caracteristicile de bază ale compusului $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [231]

d(A°)	2(I/Io	d(Ao)	2(I/Io
9,03	9,78	10	2,44	36,79	-
7,83	11,28	100	2,40	37,43	5
5,19	17,06	-	2,33	38,59	-
4,77	18,58	5	2,28	39,47	-
4,55	19,48	10	2,19	41,17	-
4,25	20,87	10	2,11	42,8	-
3,92	22,65	75	2,09	43,23	-
3,49	25,49	5	1,96	46,26	15
3,44	25,86	-	1,88	48,35	5
3,38	26,33	-	1,81	50,35	-
3,20	27,84	10	1,72	53,19	-
3,06	29,15	5	1,69	54,21	-
3,02	29,55	10	1,66	55,27	-
2,93	30,47	15	1,63	56,38	-
2,84	31,46	5	1,59	57,93	5
2,78	32,16	-	1,57	58,74	10
2,74	32,64	-	1,52	60,87	5
2,61	41,77	5	1,48	62,70	-
2,57	35,30	-			
2,51	35,73	5			

Tabelul 5.16 Caracteristicile de bază ale compusului $Zn_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$ [232]

$d(A^\circ)$	2θ	I/I_0	$d(A^\circ)$	2θ	I/I_0
9,04	9,77	100	2,338	38,45	10
5,26	16,83	20	2,271	39,63	30
5,09	17,40	30	2,202	40,94	5
4,847	18,28	20	2,151	41,95	5
4,57	19,4	100	2,096	43,1	20
4,43	20,02	20	1,995	45,4	20
4,02	22,08	40	1,866	48,74	5
3,89	22,83	20	1,821	50,0	20
3,66	24,28	5	1,773	51,48	5
3,464	25,68	50	1,732	52,79	10
3,386	26,29	50	1,693	54,1	10
3,13	28,48	5	1,665	55,09	10
3,03	29,44	10	1,637	56,1	10
2,95	30,26	10	1,615	56,95	5
2,857	31,27	100	1,595	57,73	5
2,742	32,62	5	1,565	58,95	20
2,64	33,94	30	1,540	60,0	40
2,61	34,31	30			
2,588	34,62	30			
2,422	37,07	10			

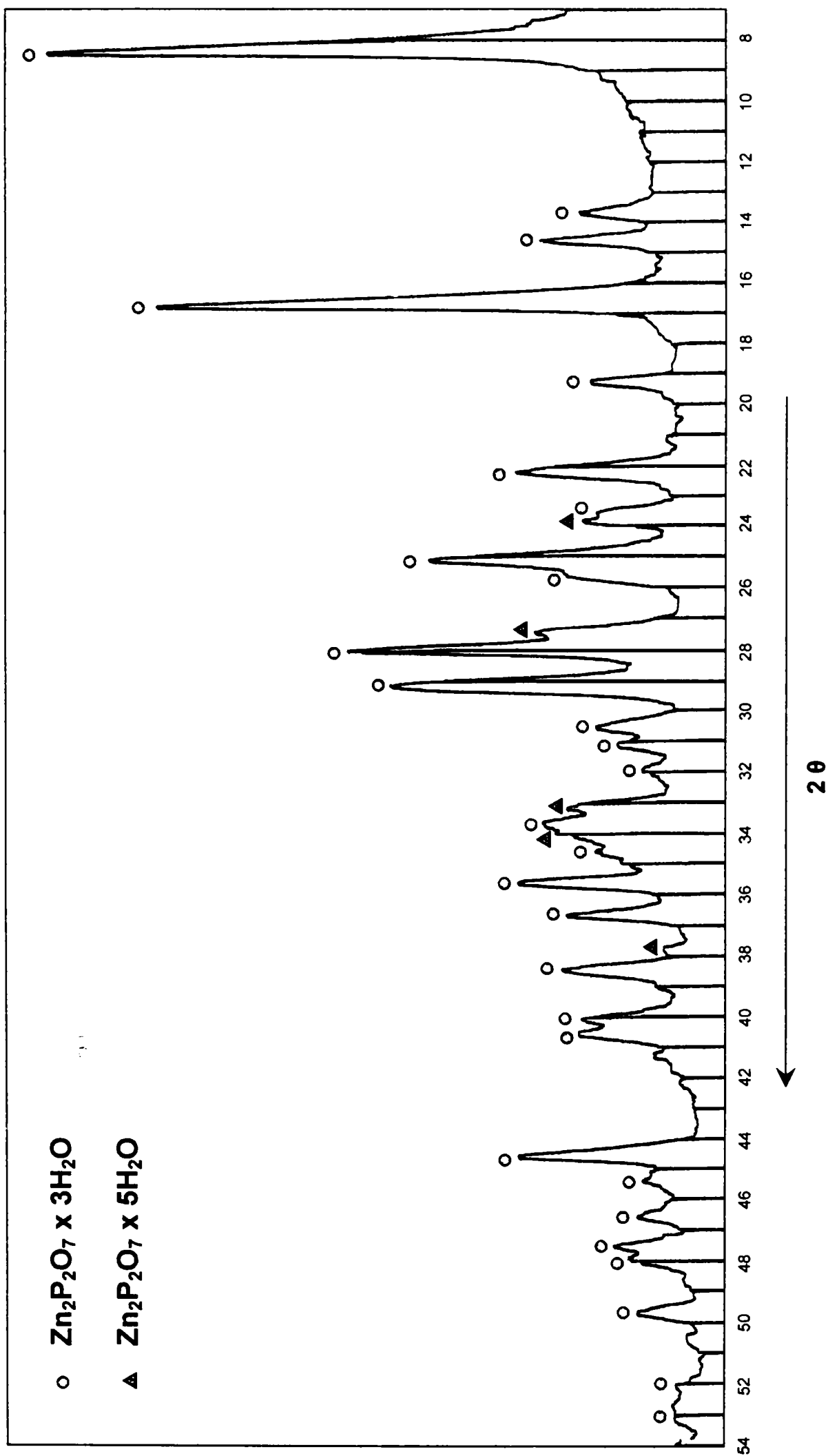


Figura 5.20 Difractograma produsului solid obținut la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, la concentrația 0,1M, pH=4,9 și temperatura de 1...°C.

Tabelul 5.17 Caracteristicile de bază ale compusului $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ [233]

d(A°)	2(I/I ₀	d(Ao)	2(I/I ₀
12,8	6,89	100	2,796	31,97	2
7,94	11,13	8	2,780	32,16	6
6,38	13,86	16	2,700	33,14	4
6,18	14,31	8	2,668	33,54	4
6,00	14,74	8	2,651	33,78	2
5,56	15,95	10	2,617	34,22	6
5,00	17,71	10	2,538	35,32	6
4,58	19,35	8	2,500	35,87	2
4,44	19,97	8	2,466	36,38	6
4,36	20,34	2	2,449	36,65	4
4,18	21,23	4	2,414	37,20	2
3,97	22,36	6	2,381	37,73	6
3,80	23,38	2	2,363	38,35	4
3,76	23,63	4	2,319	38,78	2
3,71	23,95	14	2,289	39,31	2
3,63	24,49	8	2,267	39,71	2
3,51	25,34	10	2,260	39,84	4
3,47	25,64	2	2,221	40,57	6
3,41	26,10	2	2,208	40,85	4
3,34	26,65	2	2,156	42,28	6
3,27	27,42	6	2,135	43,15	2
3,16	28,20	14	2,091	43,92	2
3,12	28,58	2	2,059	44,51	2
3,09	28,85	2	2,033	44,93	6
3,06	29,14	8	2,015	45,69	2
3,05	29,24	8	1,783	46,44	2
3,00	29,74	4	1,953	47,39	4
2,902	30,79	2	1,916	47,57	4
2,866	31,16	1	1,909	47,86	4
2,853	31,35	2	1,898	48,41	2

Tabelul 5.18 Caracteristicile de bază ale compusului $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ [234]

$d(A^\circ)$	2θ	I/I_0	$d(A^\circ)$	2θ	I/I_0
10,88	8,111	100	2,246	40,093	50
6,54	13,519	50	2,22	40,583	50
6,11	14,473	50	2,035	44,453	70
5,37	16,477	80	1,997	45,345	30
4,618	19,169	50	1,951	46,474	40
4,015	22,112	80	1,913	47,478	50
3,765	23,599	50	1,902	47,742	40
3,555	25,013	70	1,835	49,627	50
3,465	25,673	10	1,805	50,508	30
3,186	27,970	70	1,755	52,051	30
3,076	28,990	70	1,725	53,025	40
2,937	30,393	40	1,697	53,935	10
2,87	31,119	10	1,656	55,417	40
2,807	31,835	30	1,627	56,491	40
2,707	33,042	50	1,596	57,688	40
2,657	33,681	50	1,563	59,023	10
2,583	34,675	10	1,527	60,556	50
2,526	35,482	50	1,478	62,784	50
2,452	36,603	50	1,458	63,745	10
2,336	38,488	50	1,436	64,838	40

5.2.4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale [228, 235]

Studiul a fost realizat pentru produsul $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$, obținut în condiții optime (raport $Na_4P_2O_7 : ZnSO_4 = 1:2$, concentrație 0,1M, pH=4,9, $t=100^\circ C$), iar derivatograma obținută este prezentată în figura 5.21.

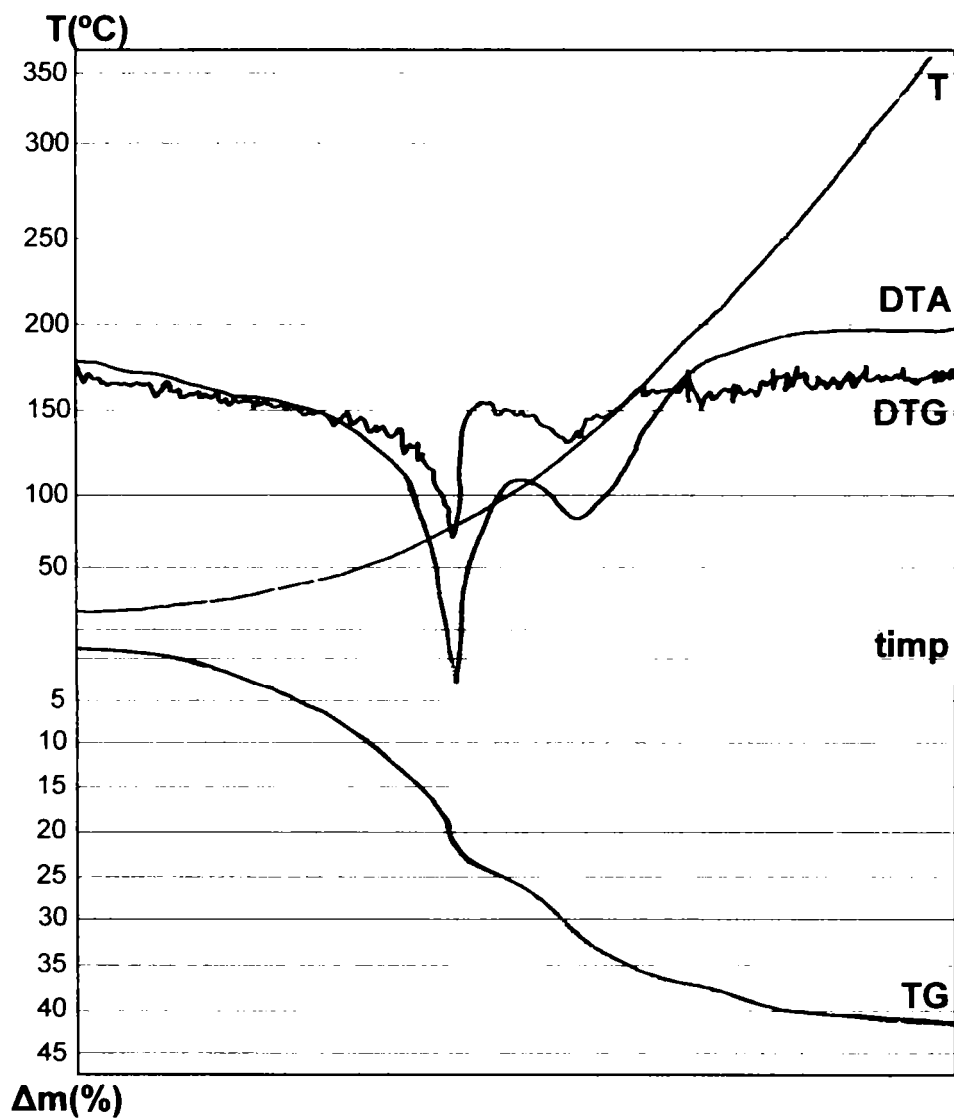


Figura 5.21 Derivatograma produsului, obținut în condiții optime la raport $Na_4P_2O_7 : ZnSO_4 = 1:2$, concentrație 0,1M, pH=4,9, $t=100^\circ C$

Din derivatogramă rezultă două procese endoterme. Primul până la $100^\circ C$, corespunzător eliminării apei fizice din produs, iar al doilea, între $110-200^\circ C$, corespunzător eliminării apei de cristalizare a produsului. Etapa a doua de

descompunere se caracterizează printr-o pierdere de masă de circa 17%, ceea ce corespunde unui pirofosfat de zinc trihidrat de forma $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$.

Produsul solid obținut poate fi folosit ca sursă de microelemente și introdus în procesul de obținere a îngrășămintelor de bază cu microelementul zinc.

5.3. Concluzii

În urma studiilor efectuate, a rezultat că, la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$, $pH=8$ și temperatura de $100^\circ C$, o parte din pirofosfat hidrolizează, ceea ce determină formarea în sistem și a fosfatului neutru de zinc ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ și $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$), asigurându-se un grad de separare de aproximativ 80%, alături de pirofosfații dublii de zinc. Fosfatul a fost pus în evidență prin studiile röntgenografice.

La temperatura de $80^\circ C$, la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$, pentru concentrații mai mici de 0,05M și $pH=8,1$, respectiv la temperatura de $100^\circ C$, la concentrații mai mari de 0,075M și $pH=8$ se formează o masă de reacție vâscoasă, cu aspect lăptos, datorită apariției în sistem a precipitatelor coloidale greu filtrabile. În acest caz, anionul pirofosfat formează combinații complexe cu ionii de zinc din soluție. Aceste combinații corespund, probabil, complexilor de forma $Na_2ZnP_2O_7$ [98] sau $Na_3Zn(OH)P_2O_7$ [99].

La temperatura de $100^\circ C$, raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$ și concentrații mai mici de 0,05M, pH -ul masei de reacție devine acid ($pH=4,6-5,2$), iar precipitatul obținut se filtrează relativ ușor fiind format din pirofosfați probabil de forma $Na_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \cdot nH_2O$ [87] (la $c=0,05M$) și $Zn_2P_2O_7 \cdot nH_2O$ [86-92] (la $c=0,01M$), obținându-se un grad de separare de aproximativ 50%.

Pirofosfații neutrii de forma $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$, pot fi obținuți din sistem la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, $pH=4,9-5,3$, concentrații inițiale ale reactanților de 0,1M, 0,075M și temperaturi mai mari de $80^\circ C$. Gradul de separare al acestor compuși este de aproximativ 80%. Pirofosfați au fost puși în evidență prin studiile röntgenografice.

S-a stabilit că produsele obținute la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, $pH=4,9-5,3$, concentrații inițiale 0,1M și 0,075M la temperatura de $80^\circ C$, au ca și component majoritar pirofosfatul de zinc trihidrat.

De asemenea la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, $pH=9,4$, concentrație 0,075M și la temperatura de $30^\circ C$, se obține o masă de reacție limpede, care poate fi utilizată ca și îngrășămintă lichide cu zinc.

CAPITOLUL VI

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE CUPRU

Studiile au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului, în vederea realizării unui grad maxim de separare a cuprului sub formă de pirofosfați de compoziție bine definită.

6.1. Studii asupra procesului de separare a cuprului din soluție

Studiul de laborator privind obținerea pirofosfaților de cupru, s-a desfășurat în condițiile rezultate din studiile preliminare. În vederea obținerii unor precipitate ușor filtrabile și cu conținut ridicat de pirofosfați de cupru, pe tot parcursul procesului, s-a acordat o atenție deosebită variației pH-ului final al masei de reacție cu temperatura și concentrația inițială a reactanților.

6.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție

Cercetările experimentale au demonstrat că, pentru a putea obține un precipitat cu conținut ridicat de pirofosfat de cupru, în timpul procesului, trebuie să se acorde un interes deosebit pH-ului final al masei de reacție, respectiv variației acestuia cu temperatura și concentrația inițială a reactanților.

Datele experimentale prezentate în tabelul 6.1 și 6.2, au permis trasarea următoarelor dependențe a acestui parametru:- de temperatură (figurile 6.1 și 6.2), pentru cele două rapoarte și la diferite concentrații; - de concentrația inițială a reactanților (figurile 6.3 - 6.8), la toate temperaturile de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte molare.

Tabelul 6.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și rapoarte molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4$

Temp. (°C)	pH-final							
	Concentrația (mol/l)							
	0,01		0,05		0,075		0,1	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
30	6,9	4,7	6,6	5,2	7,2	4,2	7,2	4,9
60	6,9	5,0	6,6	6,0	7,4	4,8	7,5	4,5
80	6,8	5,2	6,7	6,2	7,1	5,3	7,3	6,1
100	6,7	5,0	6,6	6,3	7,2	6,2	7,6	5,1

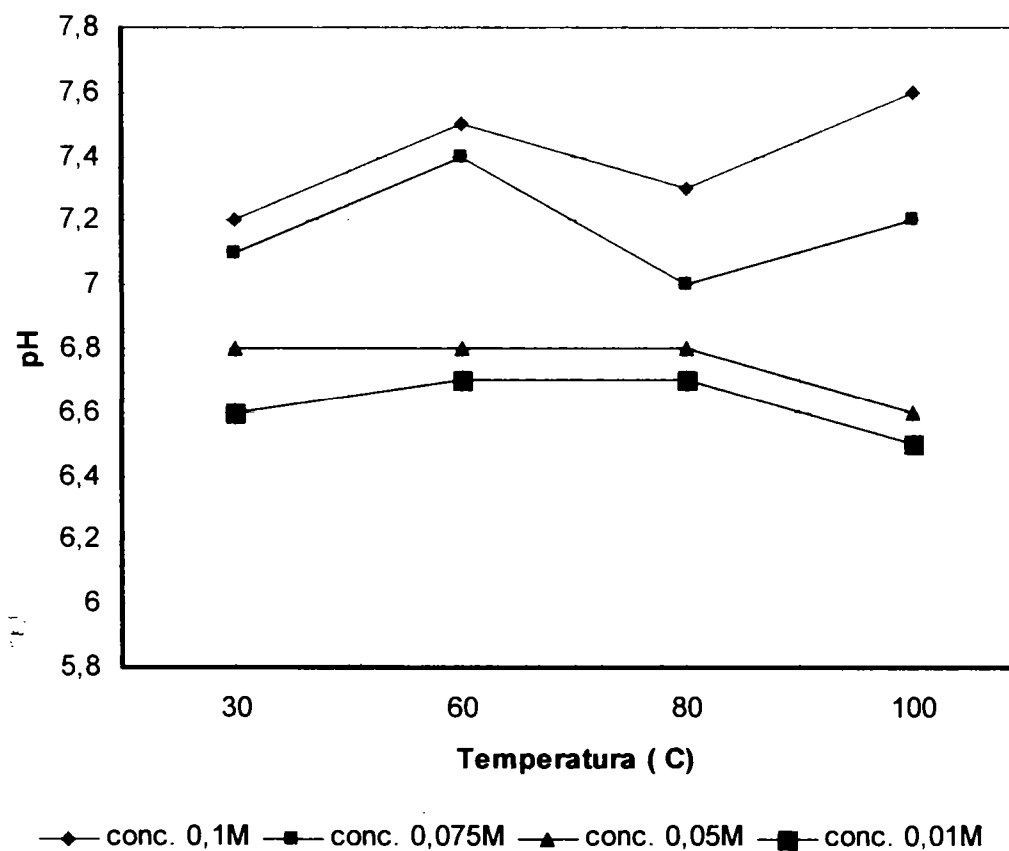


Figura 6.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu temperatura, la diferite concentrații și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$

Din tabelul 6.1 și figura 6.1 se poate observa că la raportul molar de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, pH-ul masei de reacție variază foarte puțin odată cu creșterea temperaturii, menținându-se relativ constant în domeniul neutru ($\text{pH} \approx 7-7,5$) pentru concentrații inițiale ale reactanților de 0,1M și 0,075M și în domeniul slab acid ($\text{pH} \approx 6$) la concentrații ale reactanților mai mici (0,05M și 0,01M).

La raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$ (figura 6.2), pH-ul se menține constant odată cu creșterea temperaturii în domeniul acid ($\text{pH} \approx 4,5 - 5,5$) pentru concentrații mici (0,05M și 0,01M), iar pentru concentrații mari (0,075M și 0,1M) se observă o ușoară creștere a acestuia de la $\text{pH} \approx 4,5$ la 60°C la $\text{pH} \approx 6,2$ la 80°C .

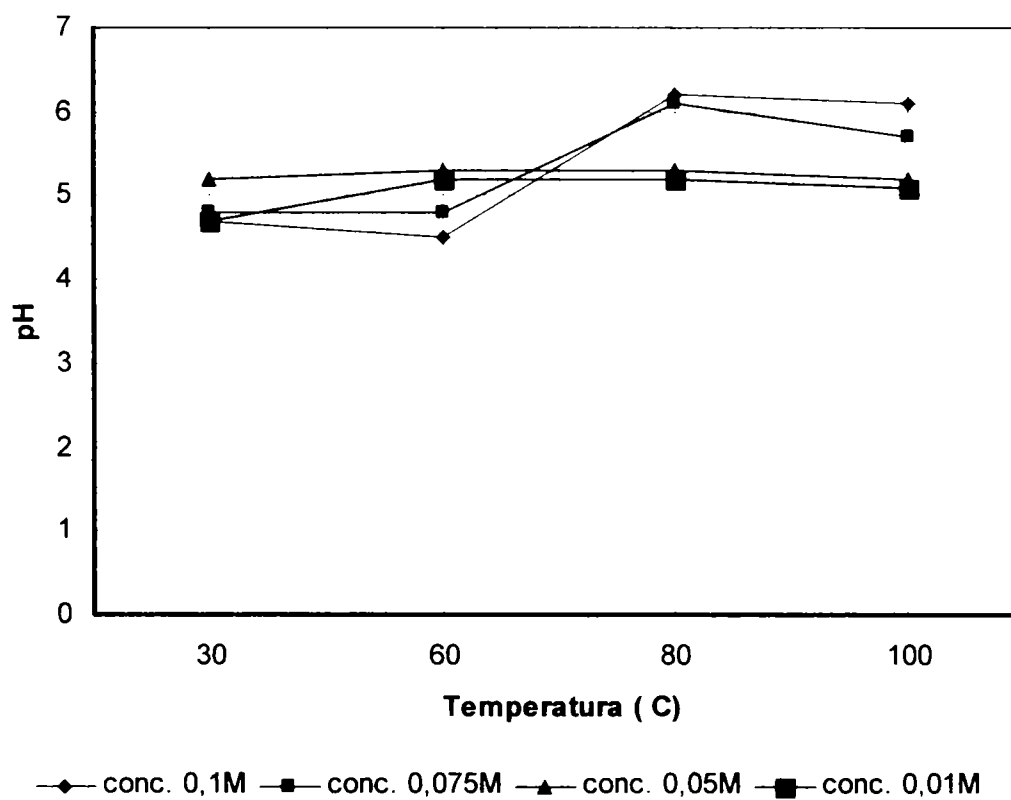


Figura 6.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu temperatura, la diferite concentrații și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$

Analizând dependențele pH-ului final al masei de reacție de concentrație (tabelul 6.2), la cele patru temperaturi de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte (figurile 6.3 - 6.6), se poate observa că:

- la 30°C, (figura 6.3), pH-ul nu variază odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, menținându-se constant, la valori diferite, în funcție de rapoartele molare dintre reactanți. Astfel la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, pH-ul este constant în domeniul neutru ($\text{pH} \approx 6,8-7,2$), iar la raport 1:2 în domeniul acid ($\text{pH} \approx 4,2 - 5,2$);

Tabelul 6.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție de temperatură, la diferite concentrații inițiale a reactanților și rapoarte molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4$

Conc mol/l	pH-final							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	6,9	4,7	6,9	5,0	6,8	5,2	6,7	5,0
0,05	6,6	5,2	6,6	6,0	6,7	6,2	6,6	6,3
0,075	7,2	4,2	7,4	4,8	7,1	5,3	7,2	6,2
0,1	7,2	4,9	7,5	4,5	7,3	6,1	7,6	5,1

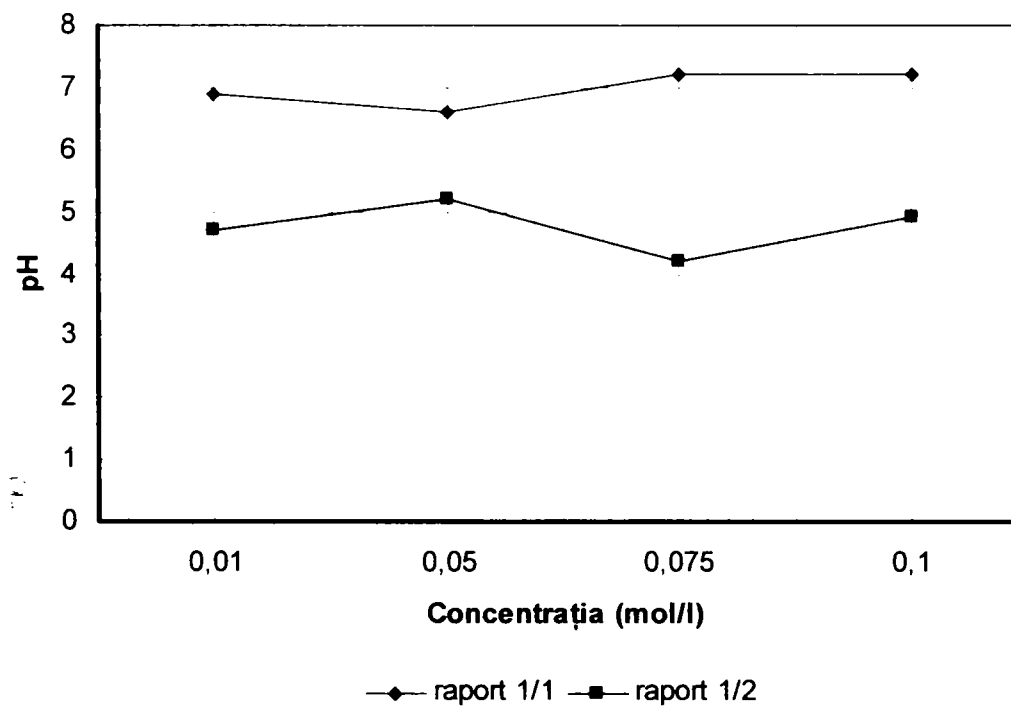


Figura 6.3. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 30°C.

- la 60°C , (figura 6.4), și raport molar 1:1 pH-ul se menține relativ constant, în domeniul neutru ($\text{pH}\approx 6,5-7,5$), odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, iar la raportul 1:2 se observă o creștere ușoară a acestuia de la 5 (la 0,01M) la 6 (pentru 0,05M), după care descrește ușor până la valoarea de 4,5 (la 0,1M);

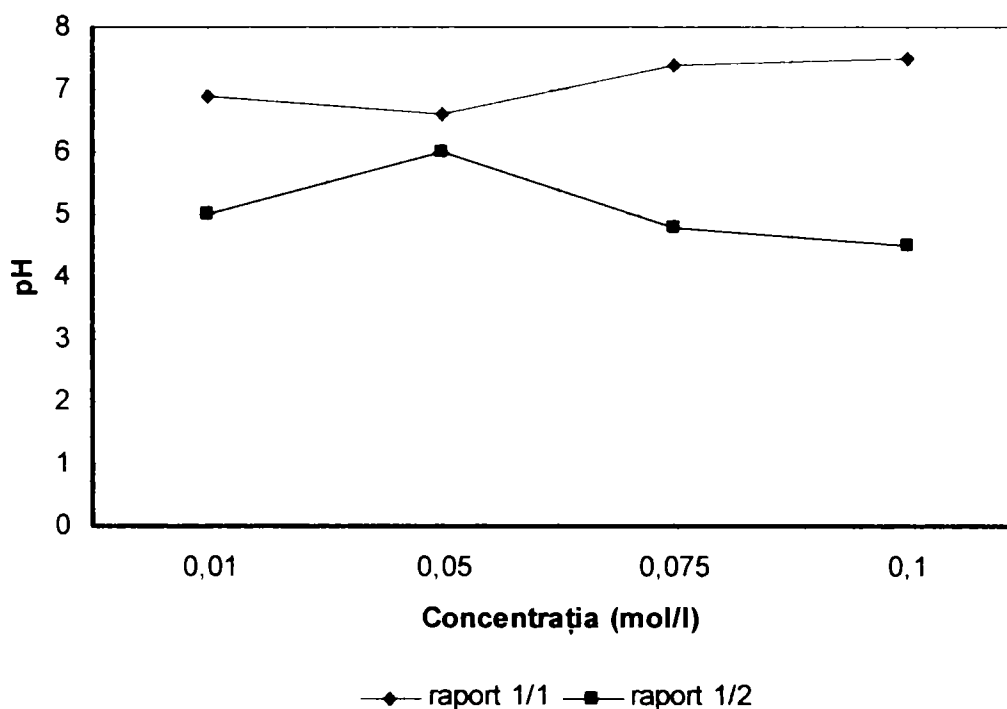


Figura 6.4. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 60°C .

- la 80°C , (figura 6.5), pH-ul nu variază odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, rămânând constant la ambele rapoarte însă în domenii diferite: neutru ($\text{pH}\approx 6,8-7,2$) pentru raportul de 1:1 și ușor acid ($\text{pH}\approx 5,2-6,2$) la raportul de 1:2;
- la 100°C , (figura 6.6), pH-ul final al masei de reacție rămâne practic constant la ambele rapoarte, dar în domenii diferite: neutru ($\text{pH}\approx 6,5-7,5$), pentru raportul de 1:1 și ușor acid ($\text{pH}\approx 5-6,2$), pentru raportul 1:2.

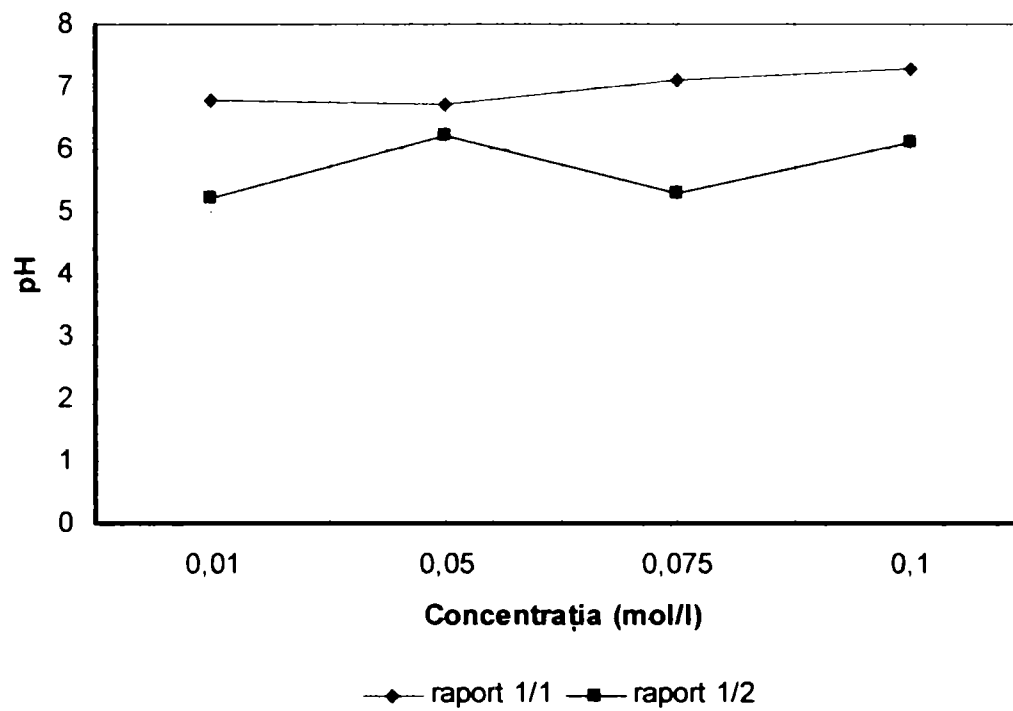


Figura 6.5. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 80°C.

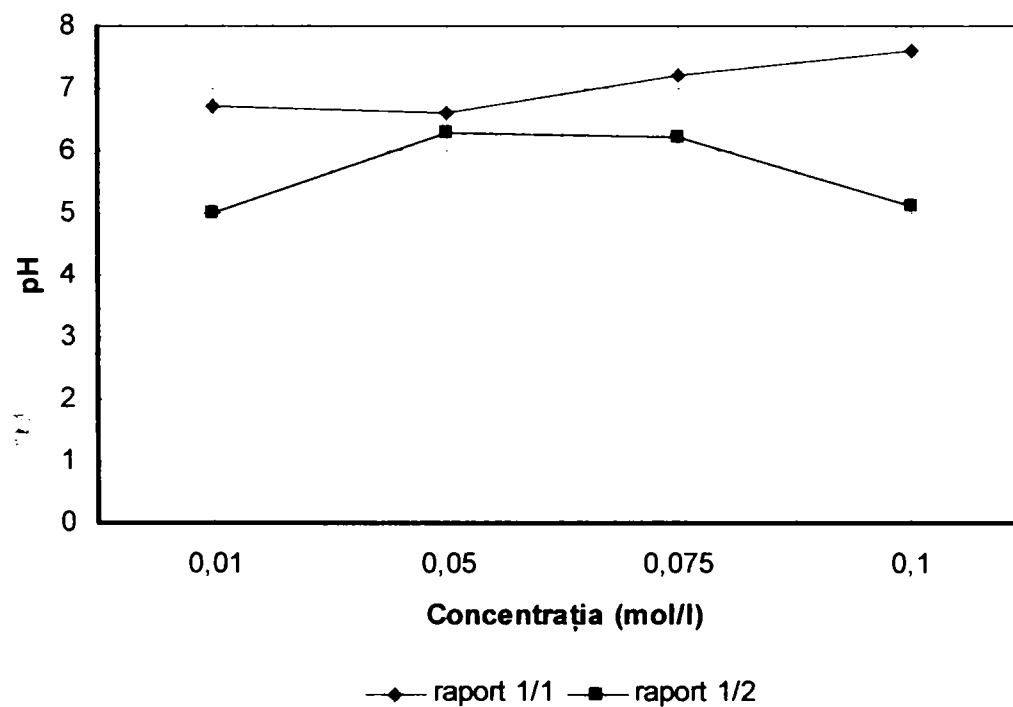


Figura 6.6. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 100°C.

În concluzie pH-ul final al masei de reacție, în cazul obținerii pirofosfaților de cupru, variază cu temperatura și concentrația inițială a reactanților astfel:

- la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, (figura 6.7), se constată o menținere, relativ constantă, a acestui parametru în domeniul neutru ($\text{pH} \approx 6,5-7,5$) odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, la toate temperaturile de studiu;

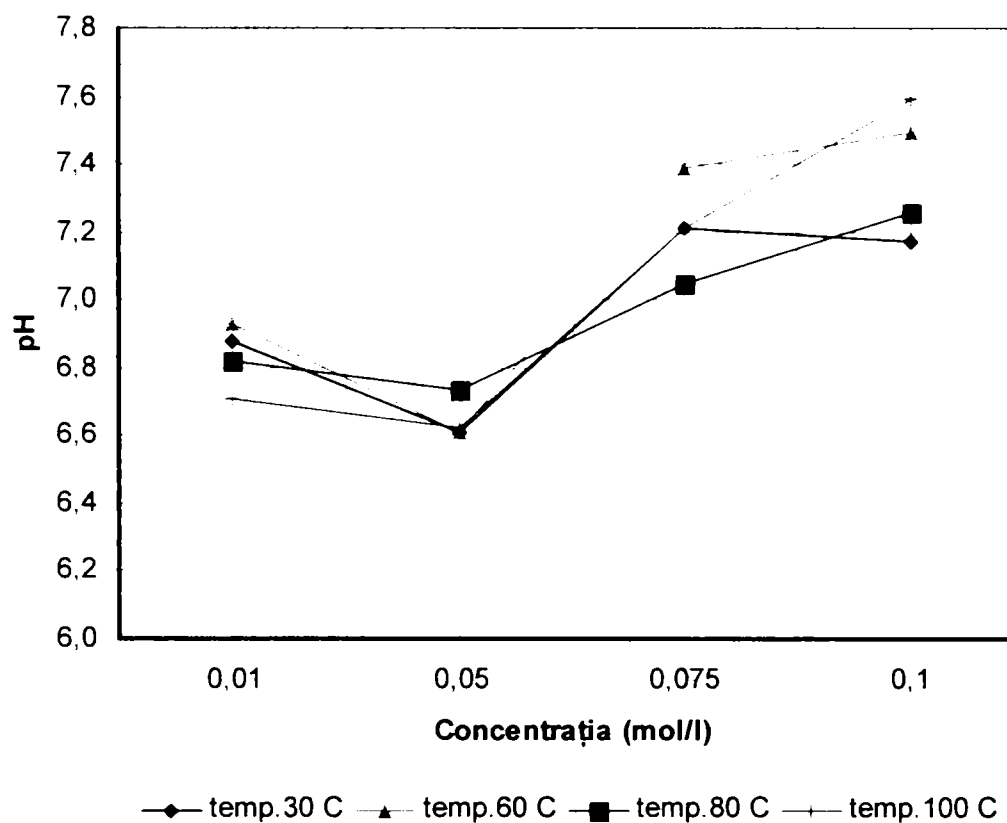


Figura 6.7. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$.

- la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:2$, (figura 6.8), pH-ul nu variază cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, rămânând constant în domeniul acid ($\text{pH}\approx 4,5-6$), pentru toate temperaturile.

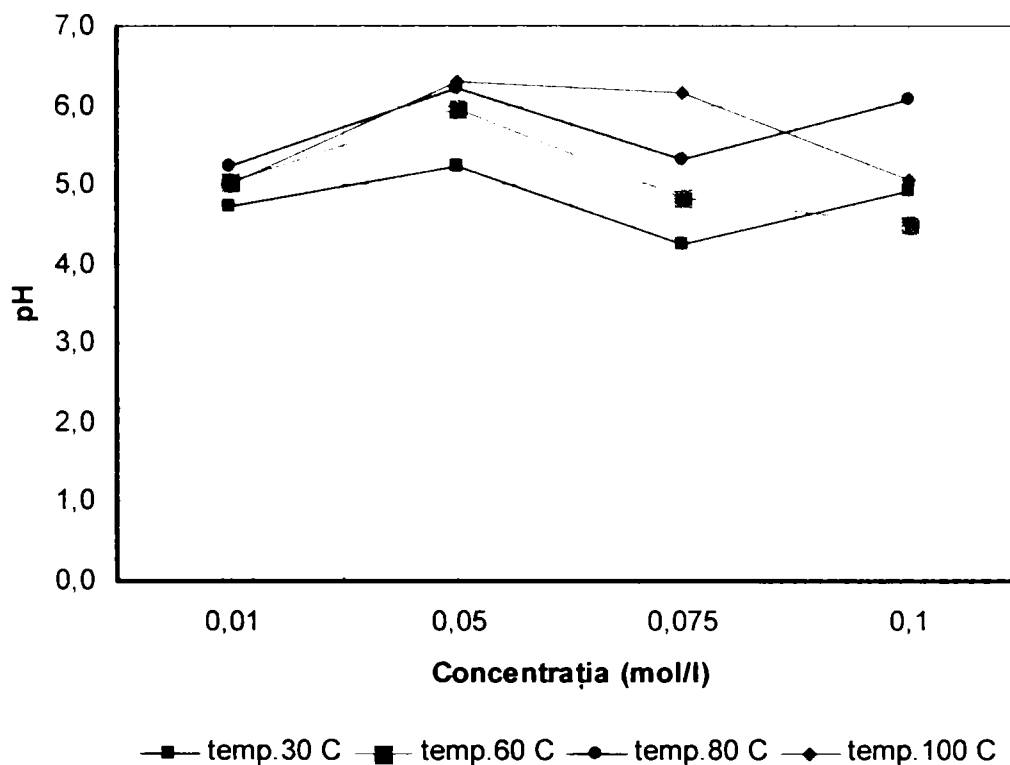


Figura 6.8. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:2$.

6.1.2. Variația gradului de separare (α) al cuprului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime de separare a cuprului din soluții de concentrație bine determinată de sulfat de cupru, s-a urmărit influența concentrației inițiale a reactanților și a temperaturii asupra gradului de separare.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelele 6.3 și 6.4, respectiv figurile 6.9- 6.14.

Tabelul 6.3. Dependența gradului de separare (α) al cuprului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la diferite rapoarte. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4$

Temp. (°C)	Grad de separare (%)							
	Concentrația (mol/l)							
	0,01		0,05		0,075		0,1	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
30	1,2	88,3	0,2	95,1	51,5	98,2	57,5	99,6
60	0,6	89,3	2,5	85,8	42,7	98,2	83,6	99,5
80	19,6	97,5	56,4	95,3	64,9	97,6	50,3	98,2
100	33,1	94,6	41,1	53,6	39,9	98,7	57,1	98,1

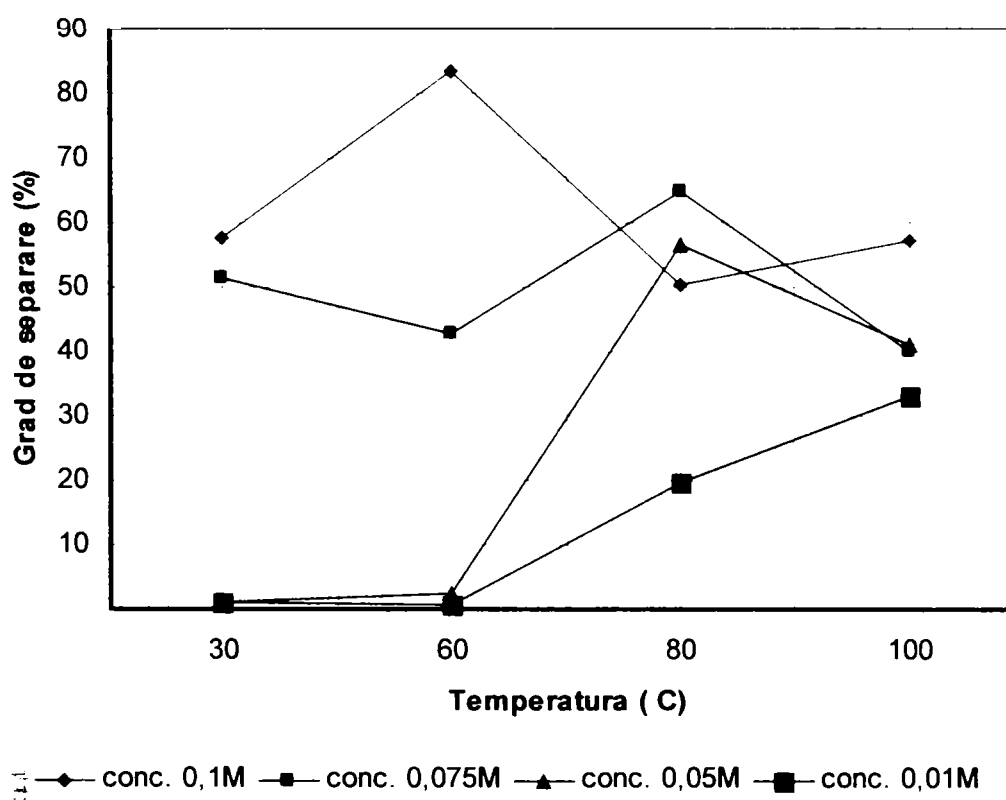


Figura 6.9. Dependența gradului de separare (α) al cuprului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$.

Analizând dependența gradului de separare al cuprului de temperatură, la diferite concentrații inițiale a reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, (figura 6.9), reiese faptul că, acesta atinge valori diferite, pentru fiecare concentrație inițială a reactanților.

Astfel:

- la concentrațiile de 0,01M și 0,05M, gradul de separare în intervalul 30°-60°C este foarte mic (sub 3%). De la 60°C, odată cu creșterea temperaturii, gradul de separare crește ajungând la valori cuprinse între 45-55% la concentrația de 0,05M și de 35% la 0,01M;
- la concentrația de 0,075M, gradul de separare maxim (de 65%), se obține la temperatura de 80°C, iar la celelalte temperaturi se menține în intervalul 40-50%;
- la 0,1M, valoarea maximă a gradului de separare, de 84%, se obține la temperatura de 60°C. La temperaturile de 30°C, 60°C și 100°C, gradul de separare variază între 50-60%.

La raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, (figura 6.10), gradul de separare rămâne constant odată cu creșterea temperaturii, atingând valori cuprinse între 88-99%, pentru concentrații ale reactanților de 0,01M, 0,075M și 0,1M. Pentru concentrația de 0,05M, după 80°C, gradul de separare scade sub 60%.

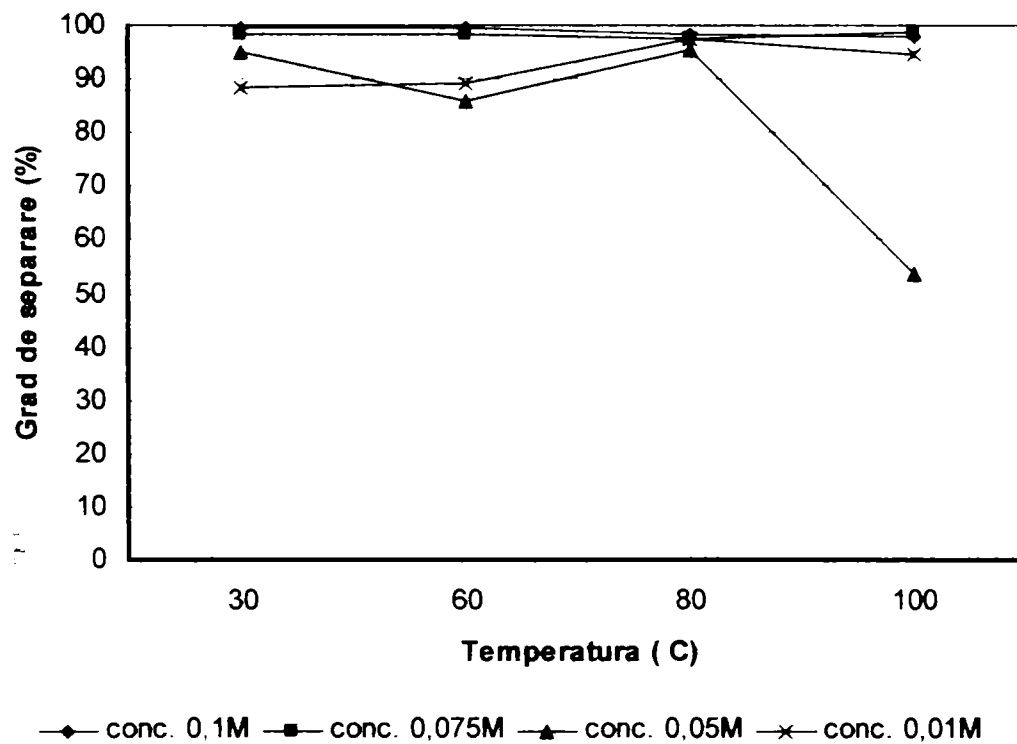


Figura 6.10. Dependența gradului de separare (α) al cuprului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$.

Analizând dependențele gradului de separare (α) de concentrație (tabelul 6.4), la cele patru temperaturi de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte, se poate observa că:

- la 30°C, (figura 6.11), și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:1$, gradul de separare este foarte mic (sub 1%) la concentrații de 0,01M și 0,05M, apoi crește peste 55%, odată cu creșterea concentrației. La raportul de 1:2, se constată o menținere relativ constantă a gradului de separare, la valori mai mari de 90%, odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților;

Tabelul 6.4. Dependența gradului de separare (α) al cuprului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la diferite rapoarte. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4$.

Conc mol/l	Grad de separare (%)							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	1,2	88,3	0,6	89,3	19,6	97,5	33,1	94,6
0,05	0,2	95,1	2,5	85,8	56,4	95,3	41,1	53,6
0,075	51,5	98,2	42,7	98,2	64,9	97,6	39,9	98,7
0,1	57,5	99,6	83,6	99,5	50,3	98,2	57,1	98,1

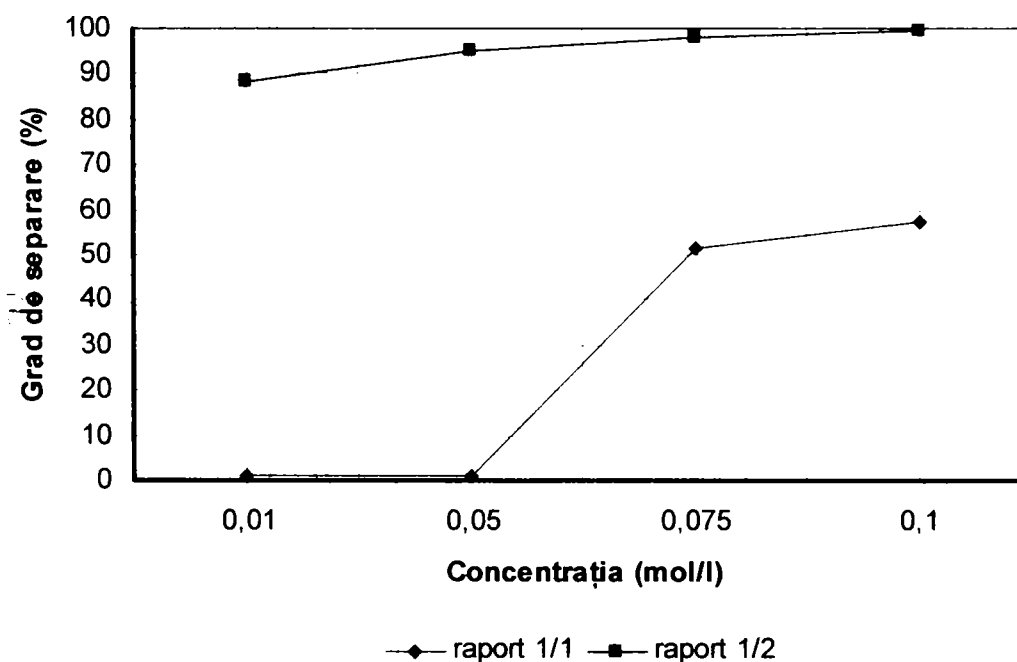


Figura 6.11. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 30°C.

- la 60°C , (figura 6.12), dependența gradului de separare de concentrația inițială a reactanților este diferită pentru cele două rapoarte. În cazul raportului de 1:1, se constată o creștere bruscă a gradului de separare de la 0,6% (la 0,01M și 0,05M) la 84% la 0,1M. La raportul de 1:2, gradul de separare se menține relativ constant, la valori cuprinse între 85-99%, odată cu creșterea concentrației;

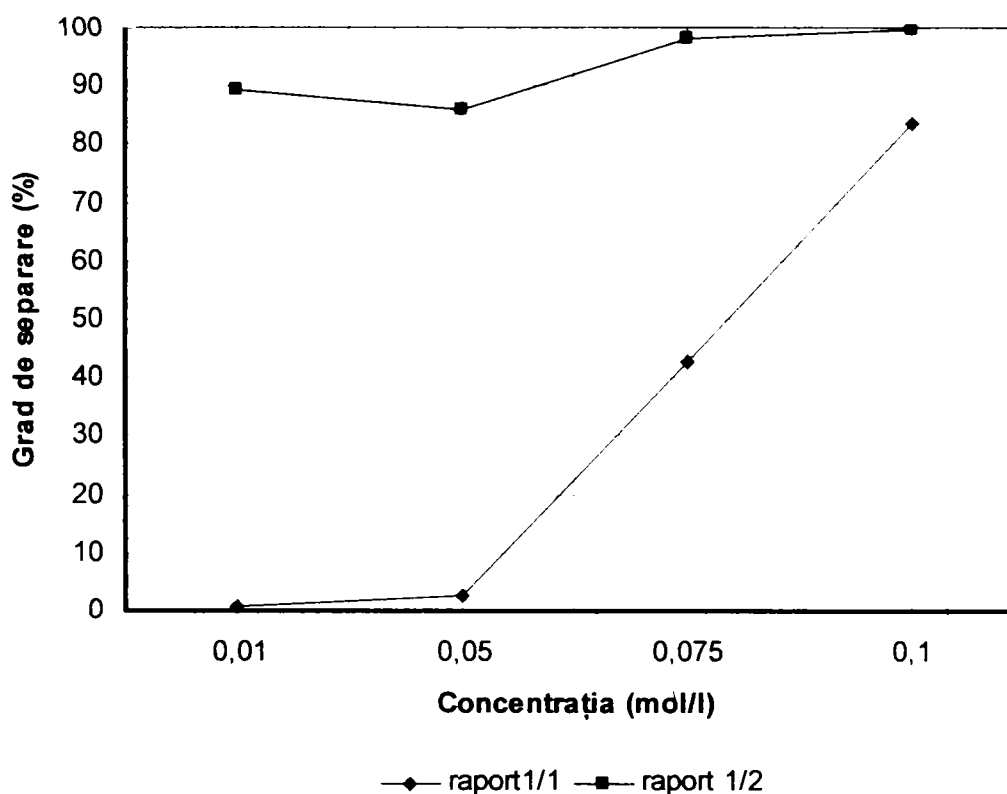


Figura 6.12. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 60°C .

- la 80°C , (figura 6.13), și raport 1:1, se constată o creștere lentă a gradului de separare odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților de la valoarea de 20%, la 0,01M, până la 65%, la 0,075M, după care scade. La raport 1:2, acesta se menține constant la valori peste 95%;

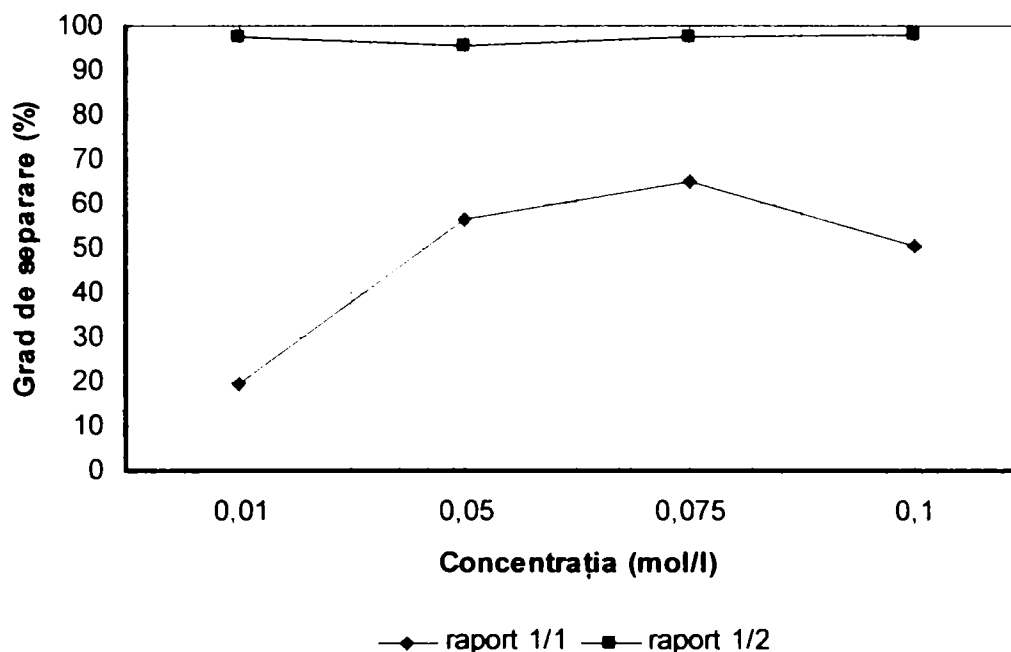


Figura 6.13. Dependenta gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 80°C.

- la 100°C, (figura 6.14), și raport 1:1 gradul de separare crește odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, atingând valoarea maximă de 58% la concentrația de 0,1M. La raportul de 1:2 se observă o scădere a gradului de separare de la 95% (la 0,01M) la 53% (la 0,05M), după care crește din nou la valori peste 95% (la 0,075M și 0,1M).

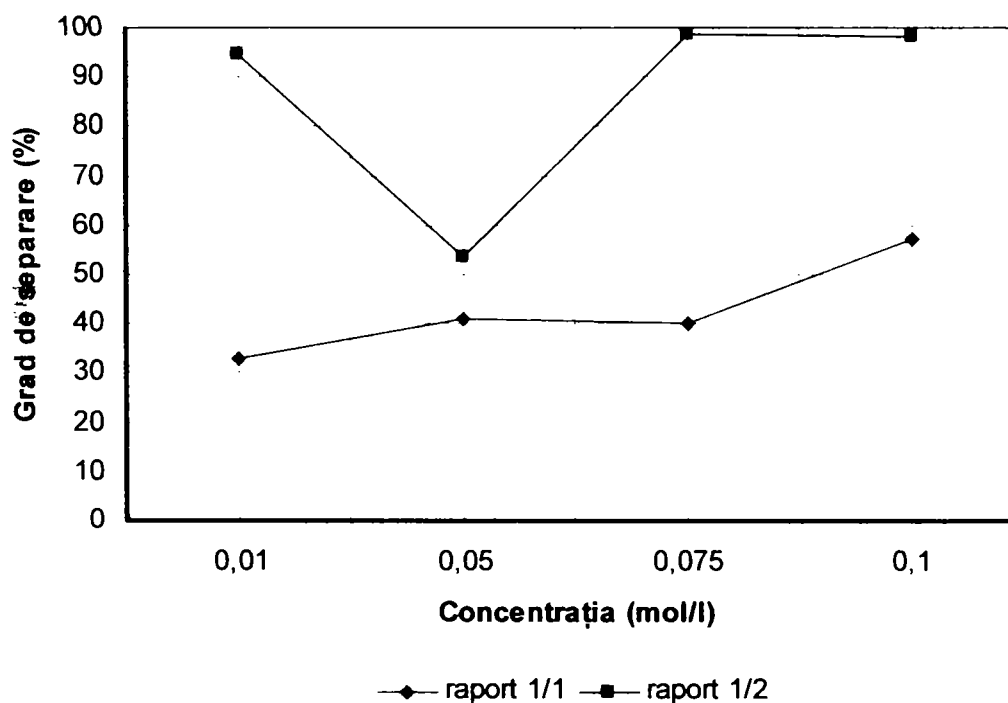


Figura 6.14. Dependenta gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 100°C.

Coroborând rezultatele privind dependențele gradului de separare cu temperatura și concentrația inițială a reactanților se poate concluziona:

- la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, (figura 6.15), se constată, în general, o creștere a acestuia odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, până la valori cuprinse între 60 - 85%, în funcție de temperatură (cea mai mare valoare de 85% se atinge la temperatura de 60°C și concentrație 0,1M).

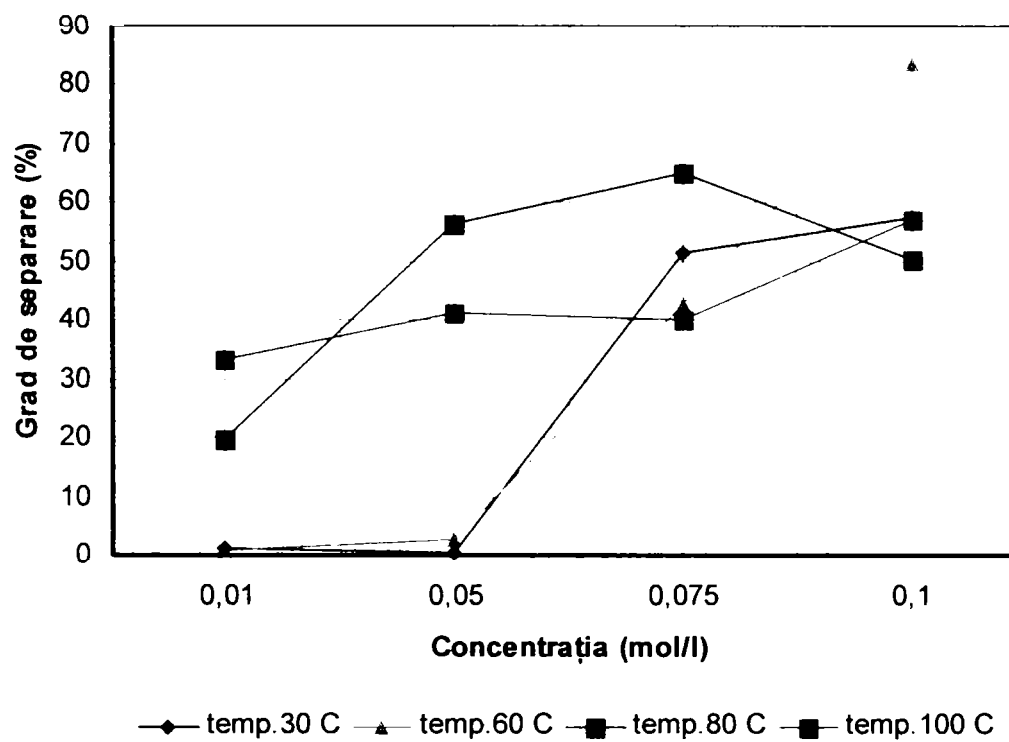


Figura 6.15. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$.

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, (figura 6.16), gradul de separare se menține relativ constant la valori între 85-99% odată cu creșterea concentrației, pentru toate temperaturile. Singura valoare sub 60%, a gradului de separare, se obține la concentrația de 0,05M și temperatura de 100°C.

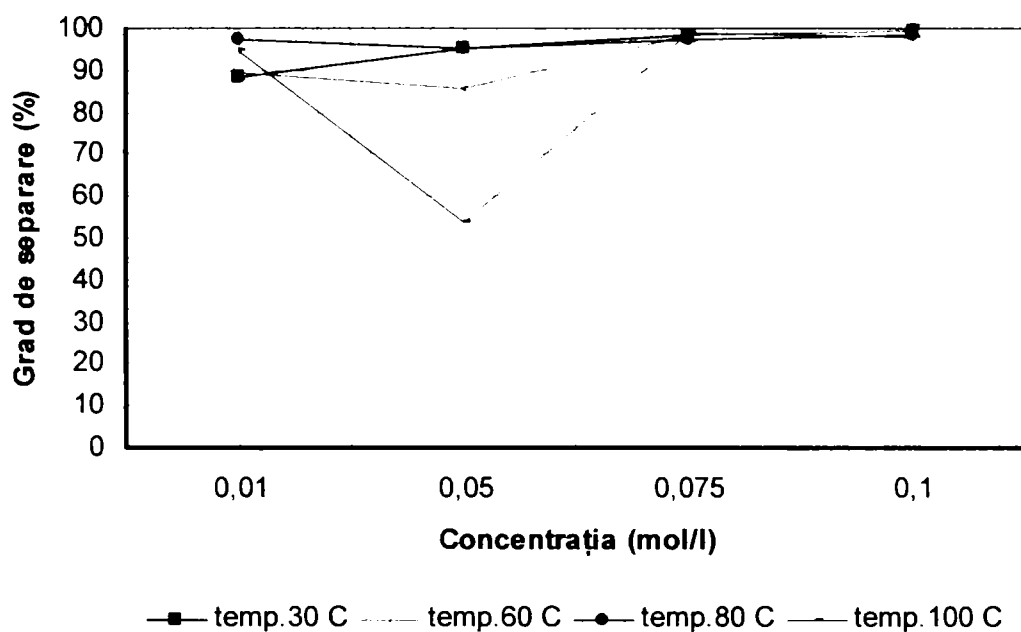


Figura 6.16. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$.

6.2. Studii asupra produselor solide separate

Produsele solide obținute au fost supuse unui studiu complex care cuprinde: analiza chimică, analiza röntgenografică, analiza FT-IR, analiză termică și termodiferențială.

6.2.1. Studii asupra compoziției chimice [229, 239]

În tabelele 6.5 - 6.12, sunt prezentate datele experimentale asupra compoziției chimice a produselor obținute, în urma tratării soluțiilor de pirofosfat de sodiu cu soluții de sulfat de cupru, de concentrații bine determinate, la diferite rapoarte și temperaturi.

Tabelul 6.5. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, la 30°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Cu^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	6,9	masă de reacție limpede de culoare albastră deschis, nu prezintă precipitat		
0,05	6,6	masă de reacție puțin turbure, de culoare albastră prezintă precipitat coloidal		
0,075	7,2	30,63	8,47	40,96
0,1	7,2	23,17	8,4	45,36

Tabelul 6.6. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, la 60°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Cu^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	6,9	masă de reacție limpede de culoare albastru deschis, nu prezintă precipitat		
0,05	6,6	masă de reacție puțin turbure, de culoare albastră prezintă precipitat coloidal		
0,075	7,4	30,30	9,15	40,55
0,1	7,5	24,63	8,48	42,16

Tabelul 6.7. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, la 80°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Cu^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	6,8	masă de reacție puțin turbure de culoare albastru deschis, prezintă precipitat coloidal		
0,05	6,7	masă de reacție puțin turbure, de culoare albastră prezintă precipitat coloidal		
0,075	7,1	29,17	6,78	42,05
0,1	7,3	24,63	8,73	41,8

Tabelul 6.8. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, la 100°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Cu^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	6,7	masă de reacție puțin turbure de culoare albastru deschis, prezintă precipitat coloidal		
0,05	6,6	masă de reacție turbure, vâscoasă de culoare albastră prezintă precipitat coloidal		
0,075	7,2	29,28	6,90	41,25
0,1	7,6	22,56	8,33	38,46

În urma analizei chimice a produselor solide separate, se poate observa că aceasta este determinată de raportul reactanților, pH-ul masei de reacție și concentrația inițială a reactanților.

La raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, $\text{pH}=7,1 - 7,6$, concentrații de 0,1M și 0,075M, produsele solide se caracterizează printr-un conținut în cupru cuprins între 23-30%, de P_2O_5 între 40 – 42%, iar cel de sodiu între 6,9 – 9%, la toate temperaturile de studiu.

În condițiile menționate, precipitatele obținute sunt relativ ușor filtrabile, de culoare albastru – verzui deschis și sunt pulverulente.

Ținând cont de rapoartele de combinare $\text{Cu}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1 - 1,5$ respectiv $\text{Na}^+/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,66 - 1$, calculate pe baza compoziției chimice, s-a putut stabili că produsele solide

obținute sunt formate, probabil dintr-un amestec de pirofosfați și fosfați dublii de cupru și sodiu, de forma: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8 \times n\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCuHP}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$.

La același raport, dar la concentrații de 0,05M și 0,01M, pH=6,6 – 6,9, la 100°C, 80°C respectiv 60°C și 30°C (numai la c=0,05), se obține o masă de reacție puțin tulbure, de culoare albastră, care nu prezintă precipitat filtrabil. Acest fenomen este datorat formării complecșilor de cupru în soluție, probabil de forma $[\text{CuH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{4-}$ [60, 100, 120, 121, 128] și/sau $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [120]. De asemenea la c = 0,01M; pH = 6,9, t = 60°C și 30°C, se obține o masă de reacție limpede, de culoare albastră, ceea ce indică faptul că, ionul metalic este menținut în soluție sub forma unui complex stabil de către anionul pirofosforic, probabil de forma $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [120] și/sau $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ [119].

La raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:2$, (tabelele 6.9 - 6.12) precipitatele sunt mai ușor filtrabile. Condițiile de obținere a acestora sunt: pH-ul mediului de reacție cuprins între 4,8 – 6,2 (ușor mai scăzut la temperatura de 30°C (pH = 4,2- 4,9)), temperatura sub 100°C și concentrația mai mică de 0,1M. Compoziția chimică indică un conținut de cupru care variază între 26- 36%, de P_2O_5 între 37 – 40% iar de sodiu 1 – 4%, iar la 100°C mai mic de 1%. Rapoartele de combinare $\text{Cu}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,55 – 3,7$ respectiv $\text{Na}^+/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,3 – 0,8$, calculate pe baza compoziției chimice, indică faptul că produselor solide le corespund formulele globale de forma: $\text{Na}_4\text{Cu}_8(\text{P}_2\text{O}_7)_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ [151], $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCuH}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCu}_3\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ și altele.

La acest raport, se observă formarea la temperatura de 100°C, c = 0,05M și pH = 6,3, a unei mase de reacție cu aspect lăptos, care prezintă precipitat coloidal foarte greu filtrabil, datorat formării complecșilor de cupru.

Tabelul 6.9. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:2$, la 30°C.

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Cu^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	4,7	masă de reacție puțin tulbure de culoare albastru deschis; prezintă precipitat filtrabil		
0,05	5,2	26,79	3,21	37,76
0,075	4,2	33,86	2,41	39,60
0,1	4,9	26,80	4,84	40,36

Tabelul 6.10. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, la 60°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Cu^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,0	29,38	1,53	17,46
0,05	6,0	27,59	2,83	37,88
0,075	4,8	34,80	2,26	39,87
0,1	4,5	28,53	1,9	38,46

Tabelul 6.11. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, la 80°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Cu^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,2	30,03	1,12	20,12
0,05	6,2	28,04	2,63	37,29
0,075	5,3	36,05	0,90	39,20
0,1	6,1	27,48	3,53	37,64

Tabelul 6.12. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, la 100°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Cu^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,0	29,11	0,63	40,96
0,05	6,3	masă de reacție turbure, aspect lăptos de culoare albastră, prezintă precipitat coloidal greu filtrabil		
0,075	6,2	35,41	0,95	40,14
0,1	5,1	27,89	2,86	37,41

6.2.2 Studii FT-IR [215-223]

Produsele solide care sunt supuse studiilor FT-IR sunt obținute în următoarele condiții:

- la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, respectiv :
 - concentrație 0,1M, temperatura 30°C și pH=7,2
 - concentrație 0,1M, temperatura 100°C și pH=7,6
 - concentrație 0,075M, temperatura 100°C și pH=7,2
 - concentrație 0,05M, temperatura 100°C și pH=6,6
- la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, respectiv :
 - concentrație 0,1M, temperatura 30°C și pH=4,9
 - concentrație 0,1M, temperatura 100°C și pH=5,1
 - concentrație 0,075M, temperatura 100°C și pH=6,2
 - concentrație 0,05M, temperatura 80°C și pH=6,2
 - concentrație 0,01M, temperatura 100°C și pH=5,2

Din analiza spectrelor obținute practic la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$ și $1:2$, se poate observa că, unele sunt aproape identice, de aceea, pentru aceste produse, sunt prezentate spectrele corespunzătoare și doar un singur tabel care conține domeniile de frecvență a benzilor caracteristice. Acest lucru confirmă că, produsele obținute în diverse condiții, au compoziții asemănătoare.

Următoarele spectre sunt considerate identice:

- spectrul din figura 6.17 cu 6.18, pentru care domeniile de frecvență atribuite sunt prezentate în tabelul 6.13;
- spectrul din figura 6.19 cu 6.20, pentru care domeniile de frecvență atribuite sunt prezentate în tabelul 6.14;
- spectrul din figura 6.21 cu 6.22, pentru care domeniile de frecvență atribuite sunt prezentate în tabelul 6.15;
- spectrul din figura 6.23, 6.24 cu 6.25, pentru care domeniile de frecvență atribuite sunt prezentate în tabelul 6.16.

Spectrele obținute și tabele de atribuire sunt prezentate în continuare.

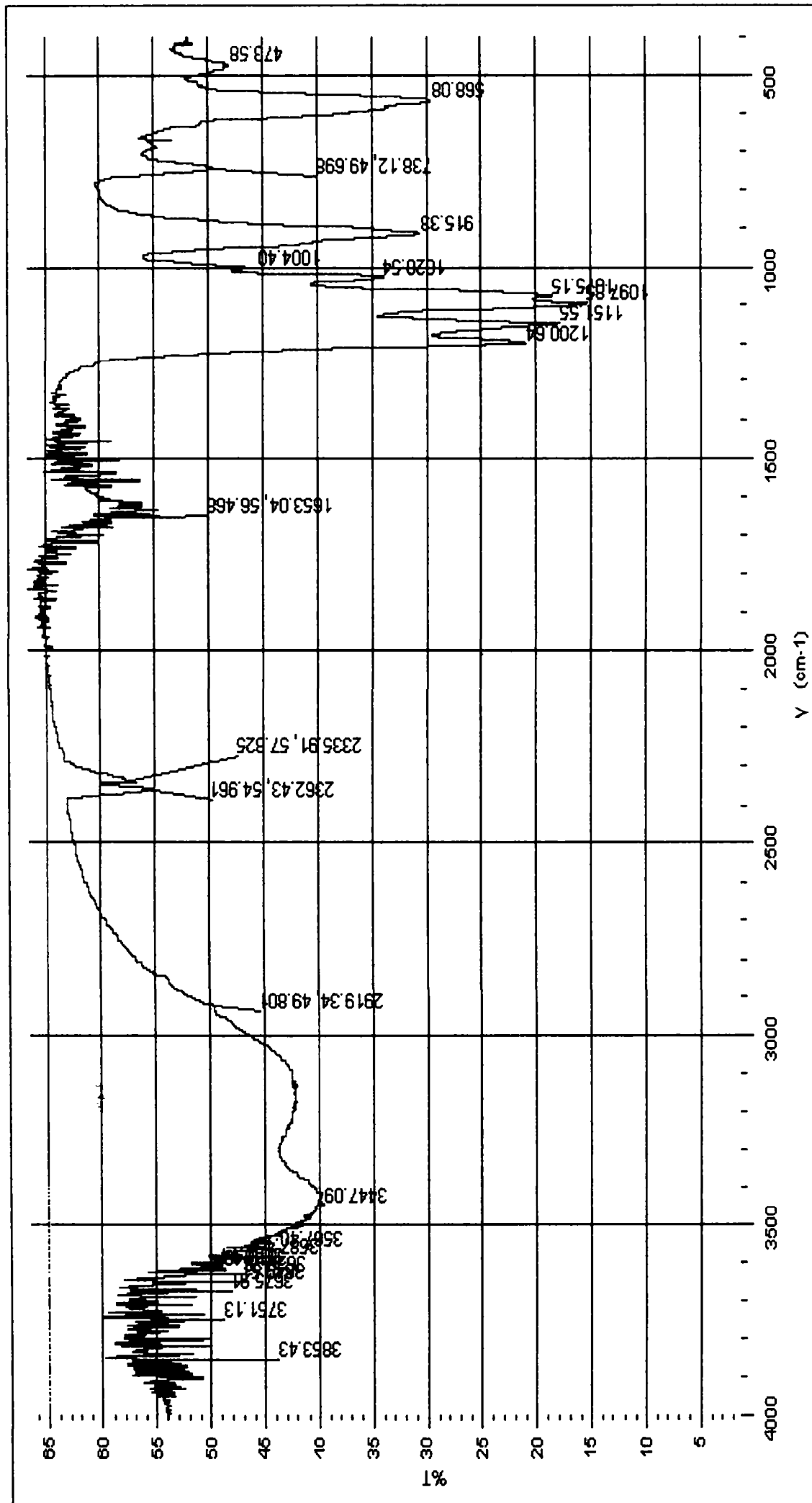


Figura 6.17. Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:1$, la concentrația 0,1M, pH=7,6 și temperatura de 100°C.

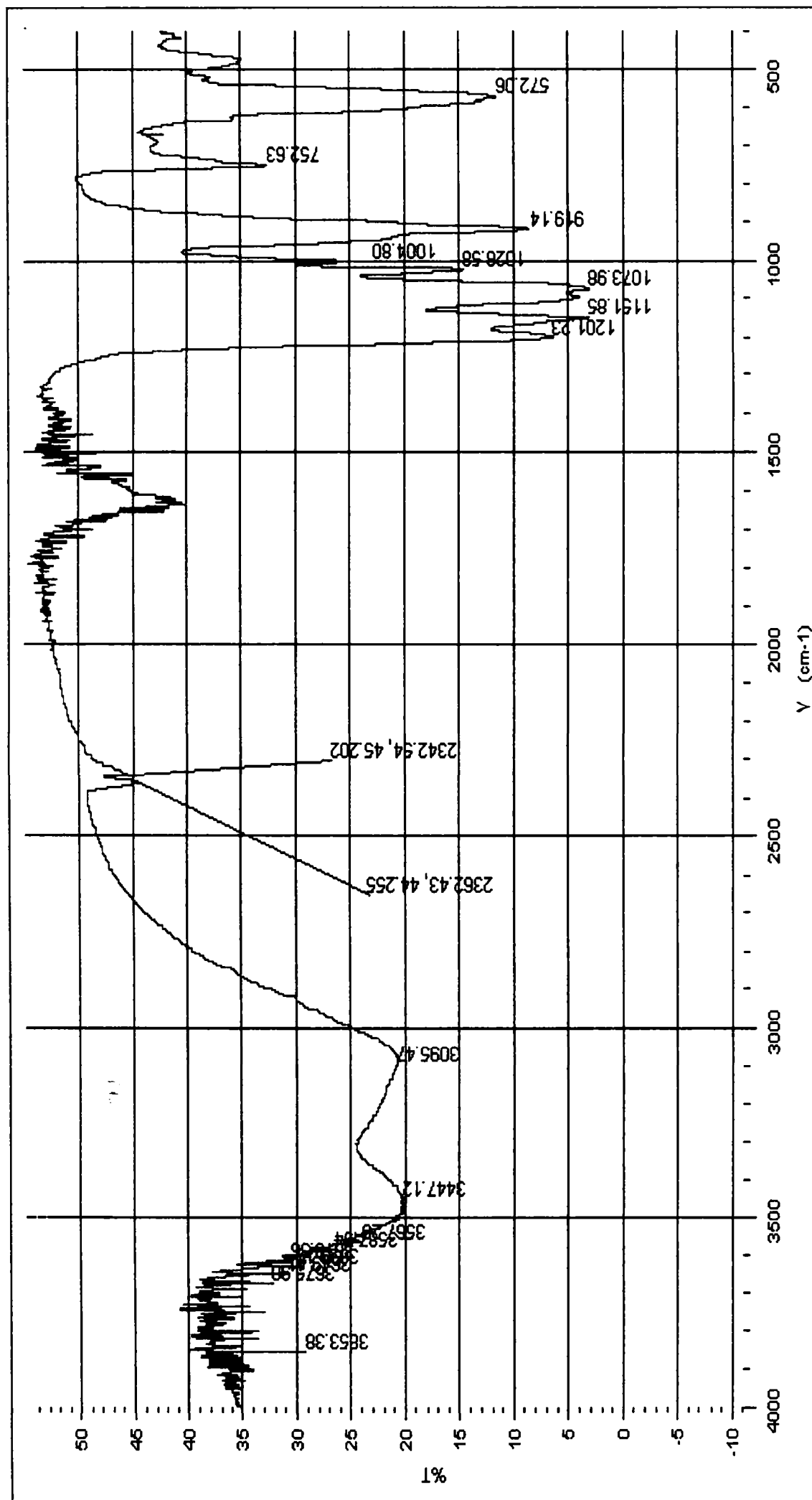


Figura 6.18 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:1$, la concentrația 0,075M, $\text{pH}=7,2$ și temperatura de 100°C .

Tabelul 6.13. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, la concentrația de 0,1M la temperatura de 100°C și $\text{pH}=7,6$

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm^{-1})
P = O	1151,55
δ PO2	568,08(polifosfat);
PO2	1028,54; 1075,15; 1097,85
ν_{as} POP	915,33 (difosfat)
ν_{s} POP	738,12 (difosfat)
Me – OH	1004,40
P – OH	2335,91; 2362,43
O - P - O	1200,64

Din analiza spectrelor prezentate în figura 6.17, 6.18 și tabelul 6.13, se poate concluziona că produsele obținute la raport 1:1, temperatură de 100°C și concentrații de 0,1M respectiv 0,075M, sunt formate dintr-un amestec de pirofosfați bazici (datorită apariției domeniului de frecvență caracteristic grupării Me-OH) și fosfați (într-o cantitate mai mică).

Spectrele prezentate în figurile 6.19, 6.20 și tabelul 6.14, pentru produsele obținute la raportul de 1:1, temperatura de 30°C ($c=0,1\text{M}$) respectiv 100°C ($c=0,05\text{M}$), ne indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și fosfați (mai bine caracterizați, datorită apariției benzilor la $685,08 \text{ cm}^{-1}$ și $665,19 \text{ cm}^{-1}$) (tabelul 6.14)

Tabelul 6.14 Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, la concentrația de 0,1M la temperatura de 30°C și $\text{pH}=7,2$

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm^{-1})
P = O	1150,58
δ PO2	571,07(polifosfat);
PO2	1026,16; 1072,97
ν_{as} POP	916,16 (difosfat)
P – O - P	751,38
Me – OH	1004,40
P – OH	2342,54; 2362,43
O - P - O	1206,25
ν_{s} POP	685,08 (tetrafosfat); 665,19

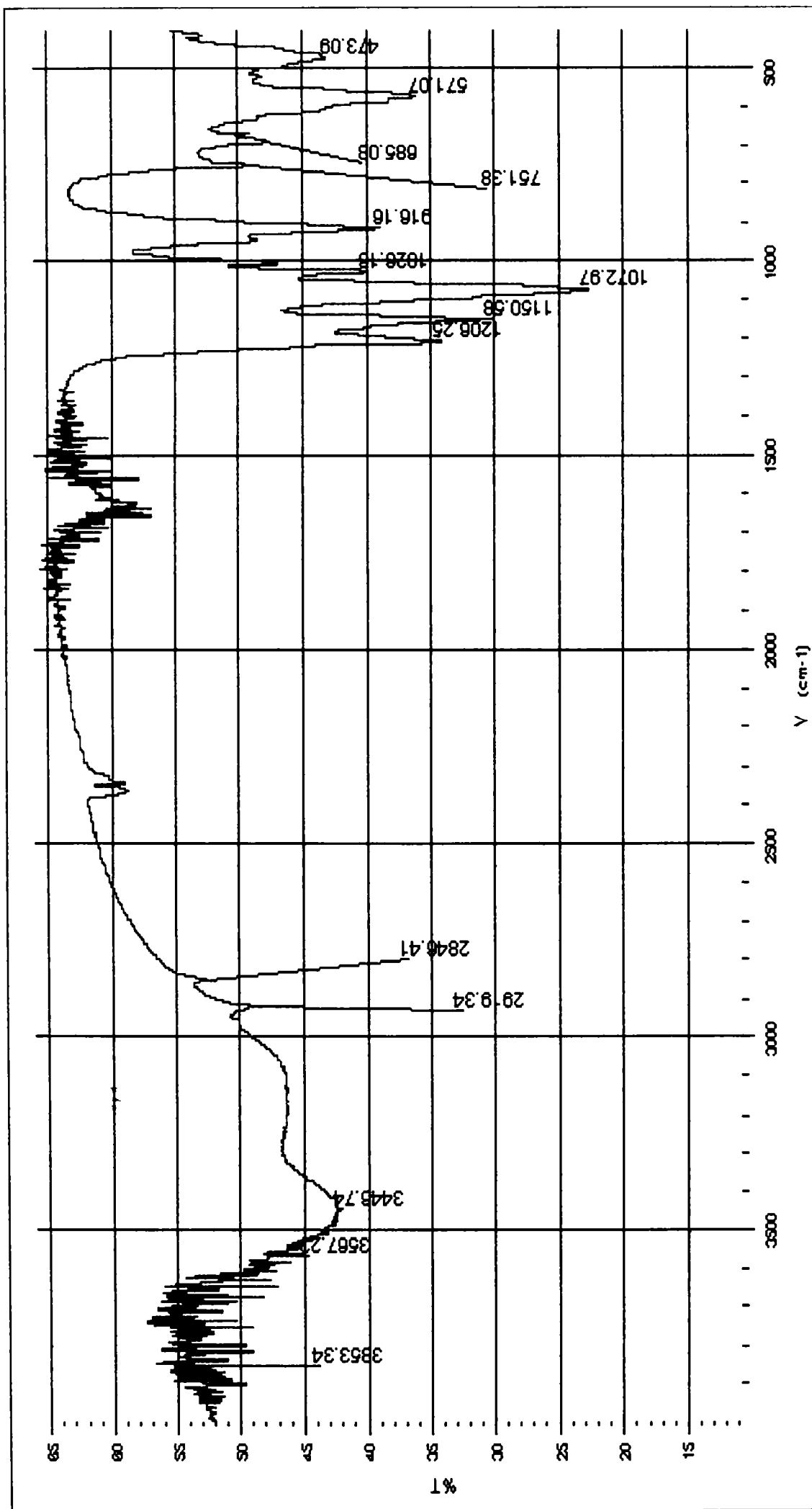


Figura 6.19. Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:1$, la concentrația 0,1M, pH=7,2 și temperatura de 30°C.

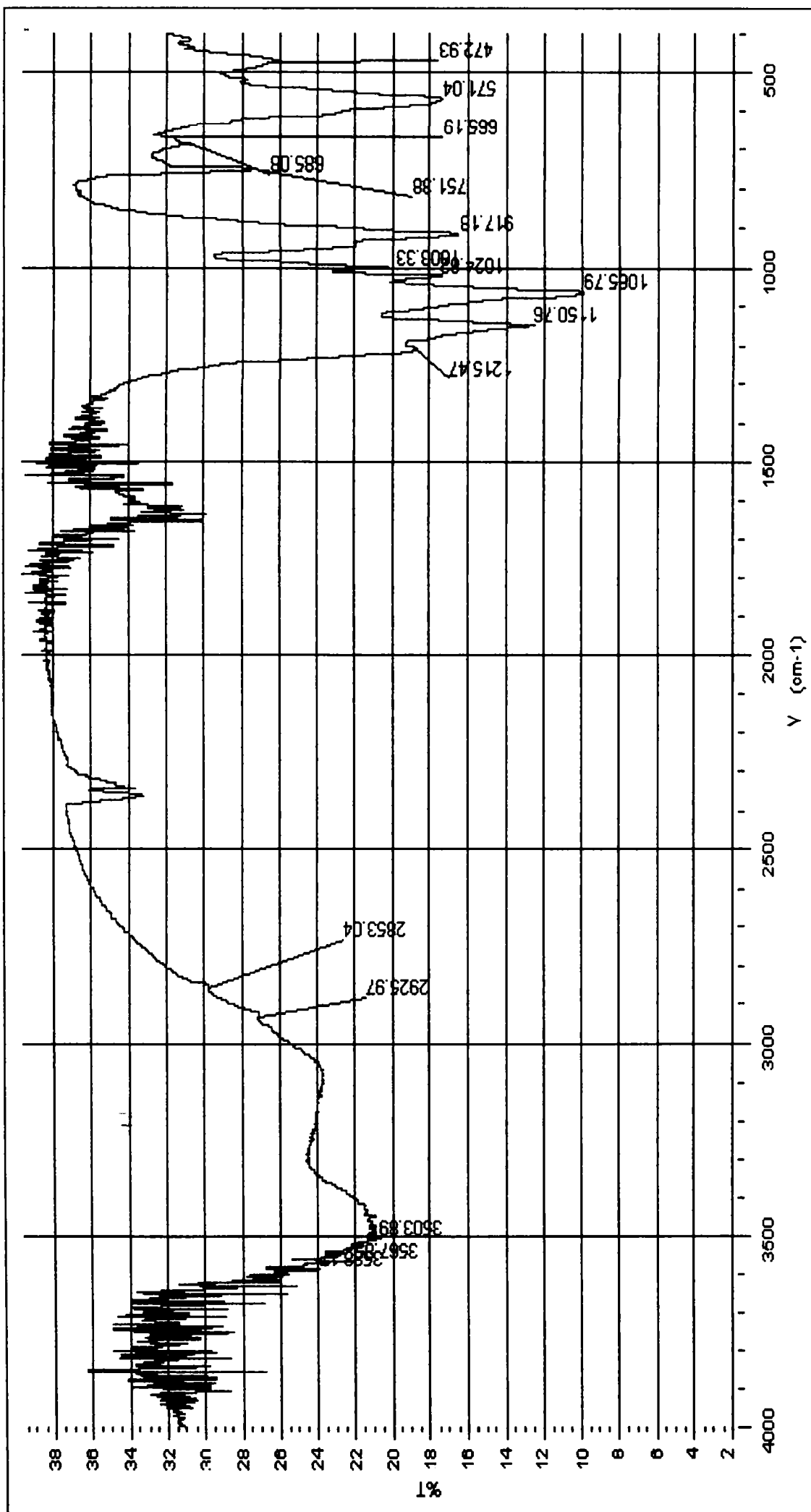


Figura 6.20. Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:1$, la concentrația 0,05M, pH=6,6 și temperatura de 100°C.

Spectrele prezentate în figurile 6.21, 6.22 și tabelul 6.15, pentru produsele obținute la raport $Na_4P_2O_7:CuSO_4 = 1:2$, la concentrația de 0,1M și temperaturile de 30°C și 100°C, indică separarea din sistem a compușilor care conțin un amestec de pirofosfați (mai bine caracterizați decât în produsele anterioare).

Tabelul 6.15 Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $Na_4P_2O_7:CuSO_4 = 1:2$, la concentrația de 0,1M la temperatura de 100°C și pH=5,1

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm ⁻¹)
P – OH	2362,43; 2335,91
P = O	1149,17
ν_s PO ₂	1105,64 (polifosfat);
PO ₂	1029,83
ν_{as} POP	917,02 (difosfat)
P – O – P	751,38
δ PO ₂	559,55(polifosfat);

Analizând spectrele din figurile 6.23, 6.24, 6.25 și tabelul 6.16, pentru produsele obținute la raport 1:2, temperatură 100°C și concentrațiile 0,075M, 0,01M, respectiv la 80°C și concentrație 0,05M, se poate observa că se obține un amestec de pirofosfați, foarte bine caracterizați.

Tabelul 6.16 Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $Na_4P_2O_7:CuSO_4 = 1:2$, la concentrația de 0,075M la temperatura de 100°C și pH=6,2

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm ⁻¹)
P – OH	2362,43; 2335,91
P = O	1142,54
ν_s PO ₂	1105,83 (polifosfat);
P ₂ O ₇ ⁴⁻	738,12; 922.95
δ PO ₂	559,81; 553,28 (polifosfat);

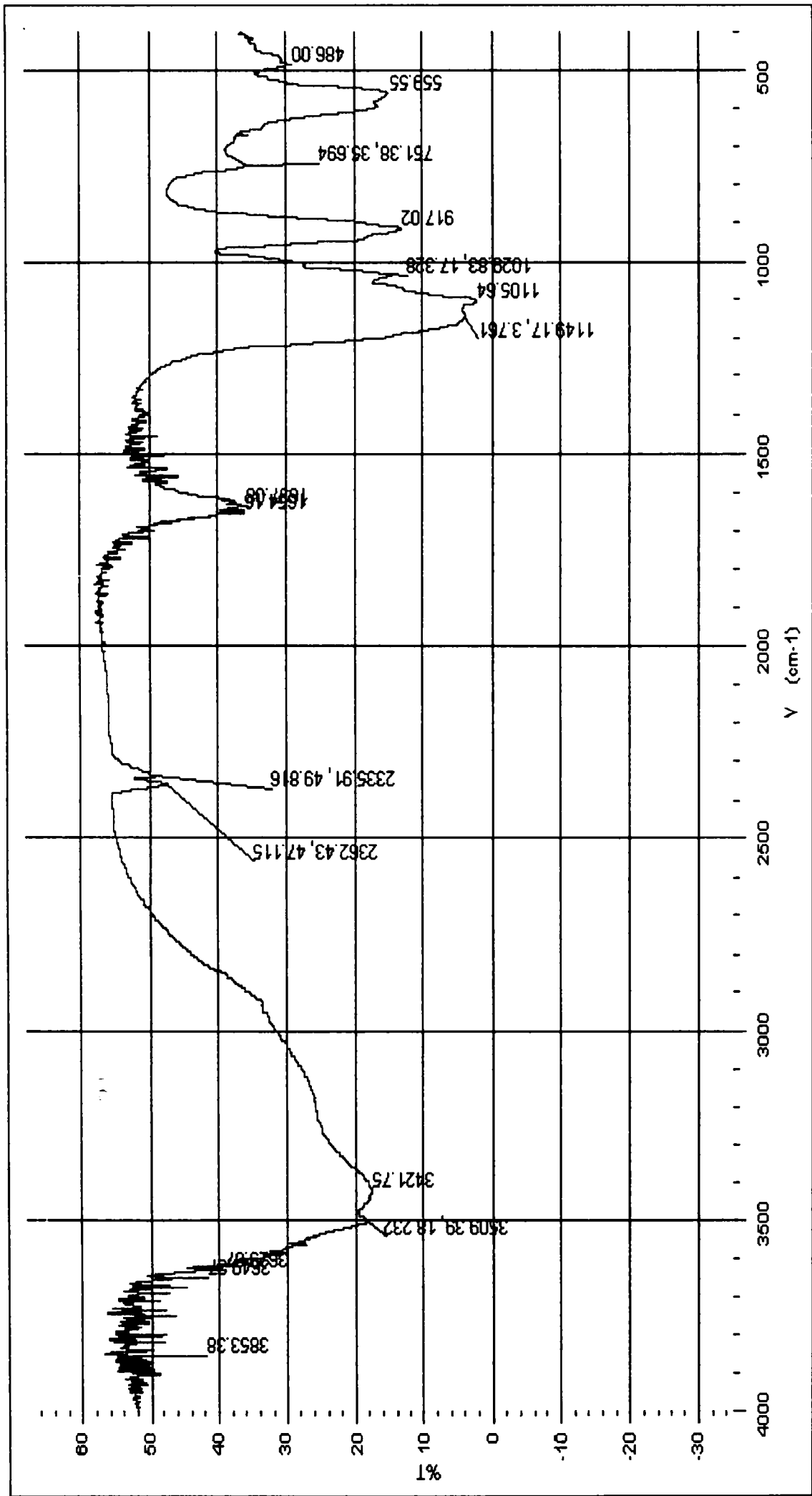


Figura 6.21. Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:2$, la concentrația 0,1M, pH=5,1 și temperatura de 100°C.

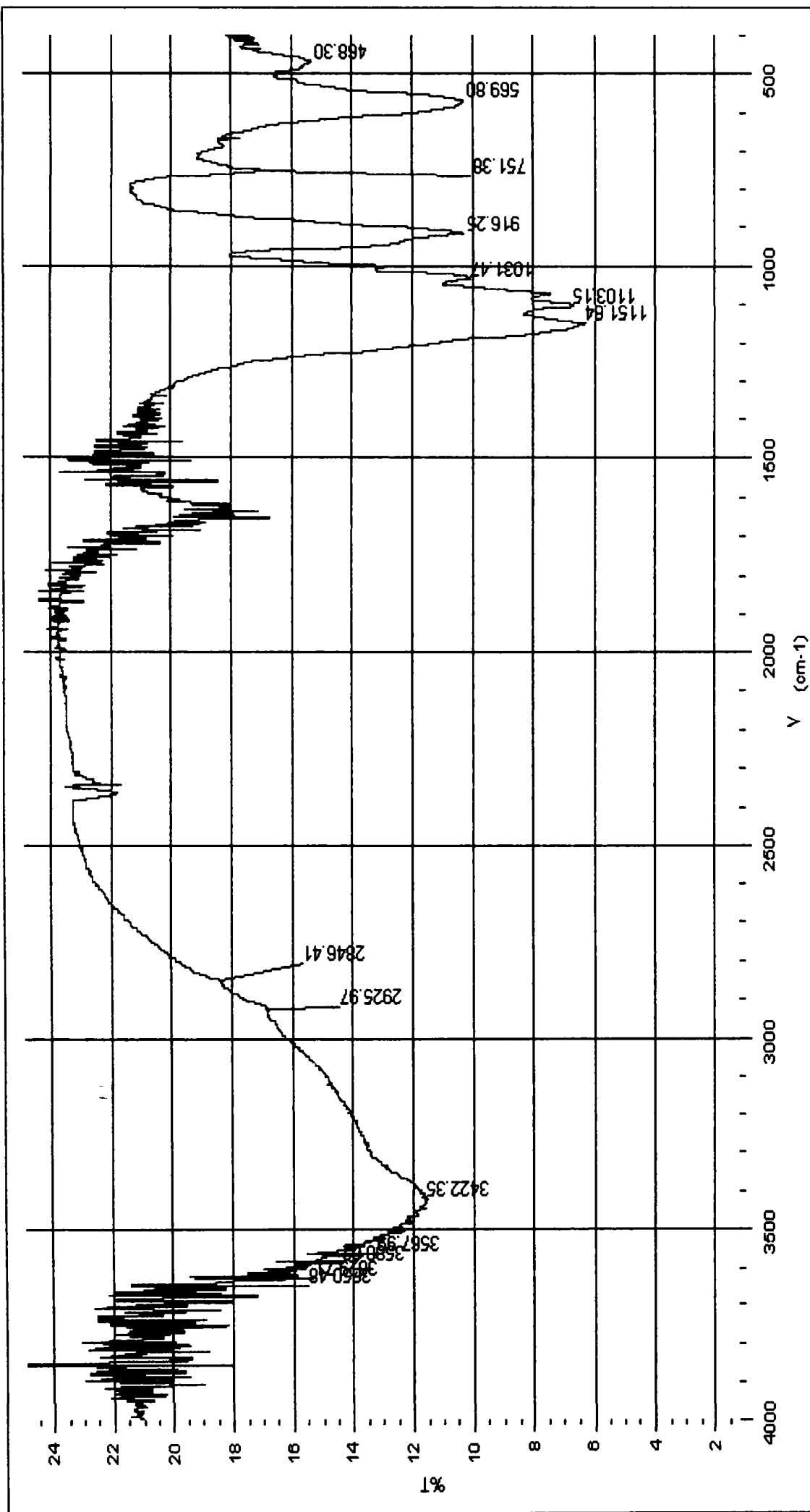


Figura 6.22 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:1$, la concentrația 0,1M, pH=4,9 și temperatura de 30°C.

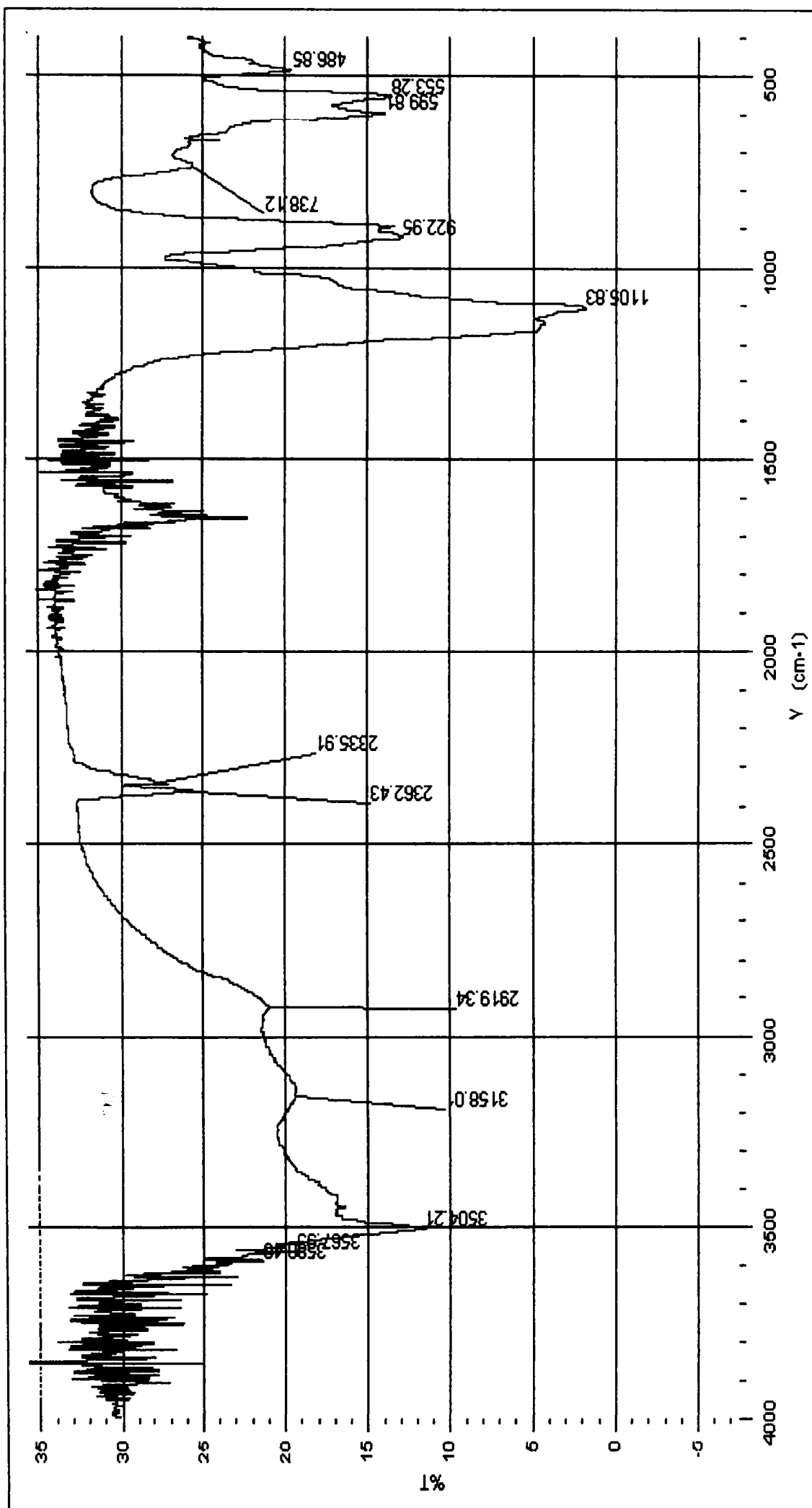


Figura 6.23 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:2$, la concentrația 0,075M, pH=6,2 și temperatura de 100°C.

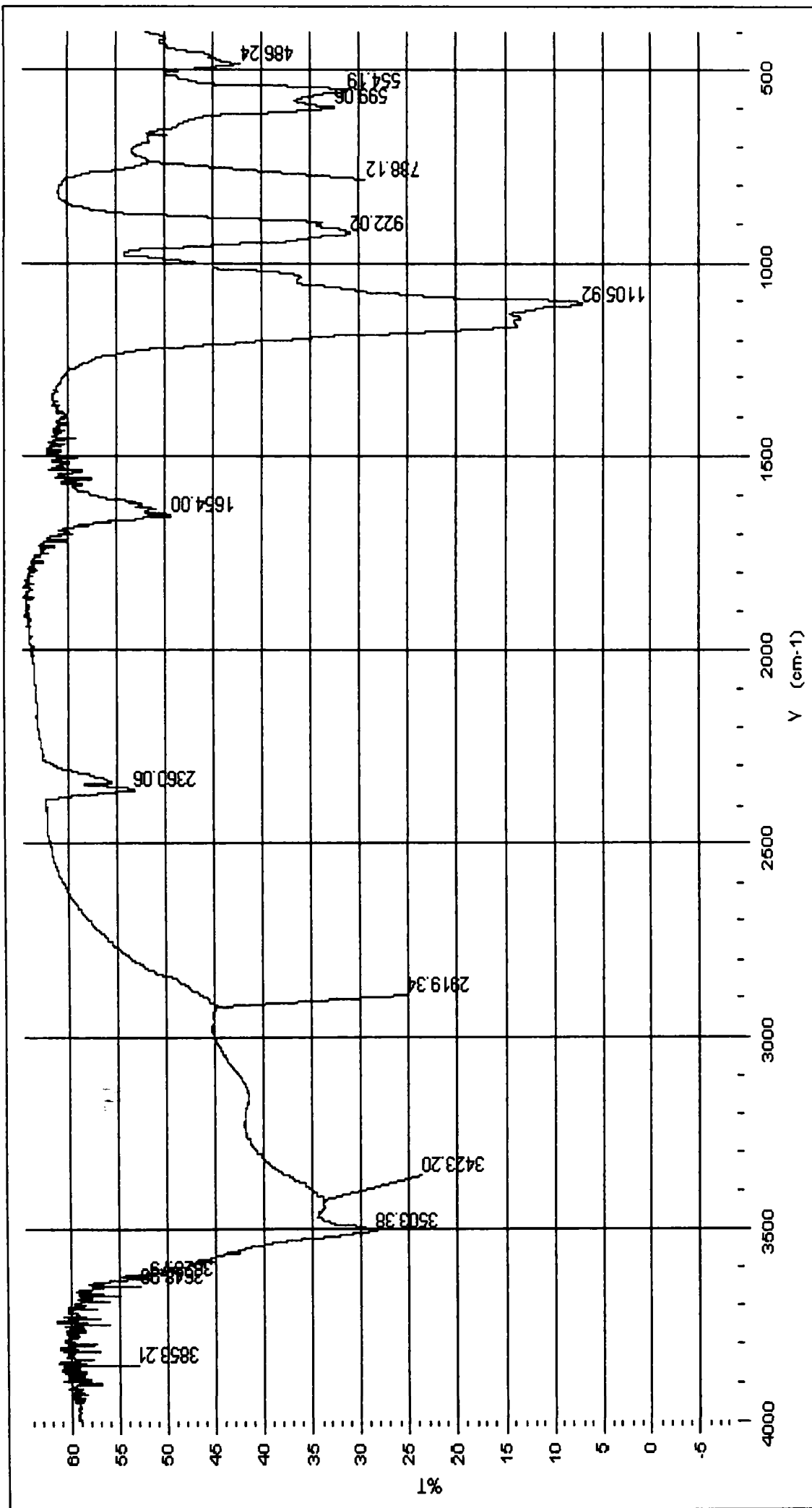


Figura 6.24 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:2$, la concentrația 0,01M, pH=5,2 și temperatura de 100°C.

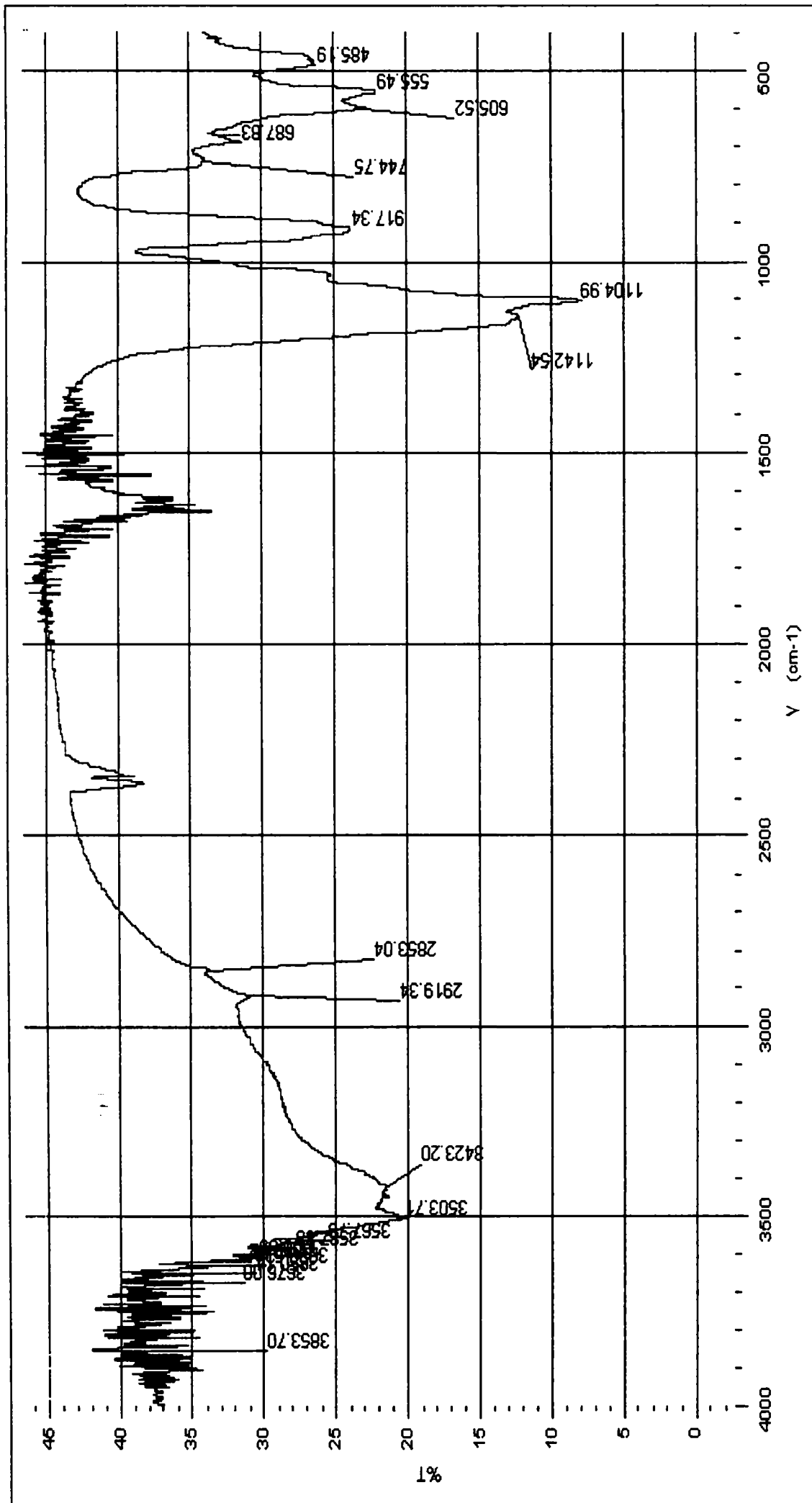


Figura 6.25. Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:2$, la concentrația 0,05M, pH=6,2 și temperatura de 80°C.

Din spectrele FT-IR obținute se pot extrage următoarele concluzii:

- la raportul $Na_4P_2O_7:CuSO_4 = 1:1$, produsele sunt formate dintr-un amestec de pirofosfați și fosfați, care pot fi de natură bazică, datorită existenței benzilor de la frecvențele $1000-1004\text{ cm}^{-1}$, caracteristice legăturilor Me-OH;
- la raportul $Na_4P_2O_7:CuSO_4 = 1:2$, în produse faza predominantă se pare a fi formată din pirofosfați. Benzile caracteristice legăturilor Me-OH mai apar, dar nu sunt pronunțate;

6.2.3 Studii röntgenografice

Studiile röntgenografice s-au efectuat pentru aceleași produse ca și în cazul analizei FT-IR. Din analiza difractogramelor obținute s-a putut constata că acestea sunt identice pentru produsele obținute în condițiile:

- la raport $Na_4P_2O_7:CuSO_4 = 1:1$, concentrație 0,1M, temperatura 30°C și $\text{pH}=7,2$ respectiv, concentrație 0,075M, temperatura 100°C și $\text{pH}=7,2$ (figura 6.26);
- la raport $Na_4P_2O_7:CuSO_4 = 1:2$, concentrație 0,05M, temperatura 80°C și $\text{pH}=6,2$ respectiv concentrație 0,1M, temperatura 100°C și $\text{pH}=5,1$ (figura 6.27). Datorită faptului că, în literatura studiată, nu au fost găsite date suficiente, produșii obținuți nu au putut fi identificați.

Produșii care au putut fi identificați din componența produselor solide sunt $Na_6Cu_9(PO_4)_8$ [237] (figura 6.28 și tabelul 6.17) respectiv $CuH_2P_2O_7$ [238] (figura 6.29 și tabelul 6.18).

În figura 6.30 este prezentată difractograma produsului solid obținut la raportul de 1:2, temperatura de 100°C , concentrație 0,01M și $\text{pH}=5$. Analizând difractograma obținută, se poate observa că, produsele solide sunt cristalizate. Datorită faptului că, în literatura studiată, nu au fost găsite date suficiente, produșii obținuți nu au putut fi identificați.

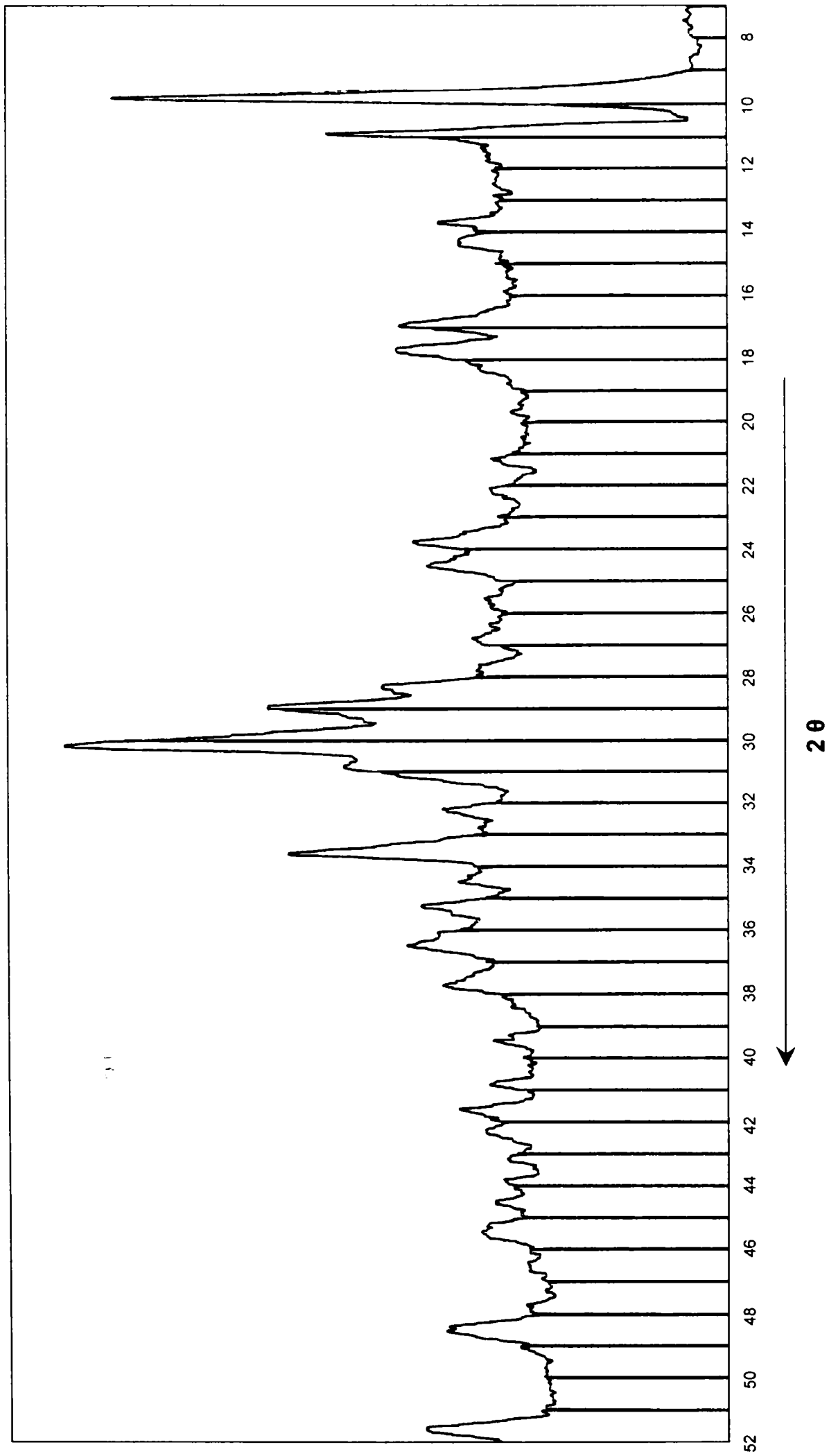


Figura 6.26 Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, la concentrația 0,1M, $\text{pH}=7,2$ și temperatura de 30°C.

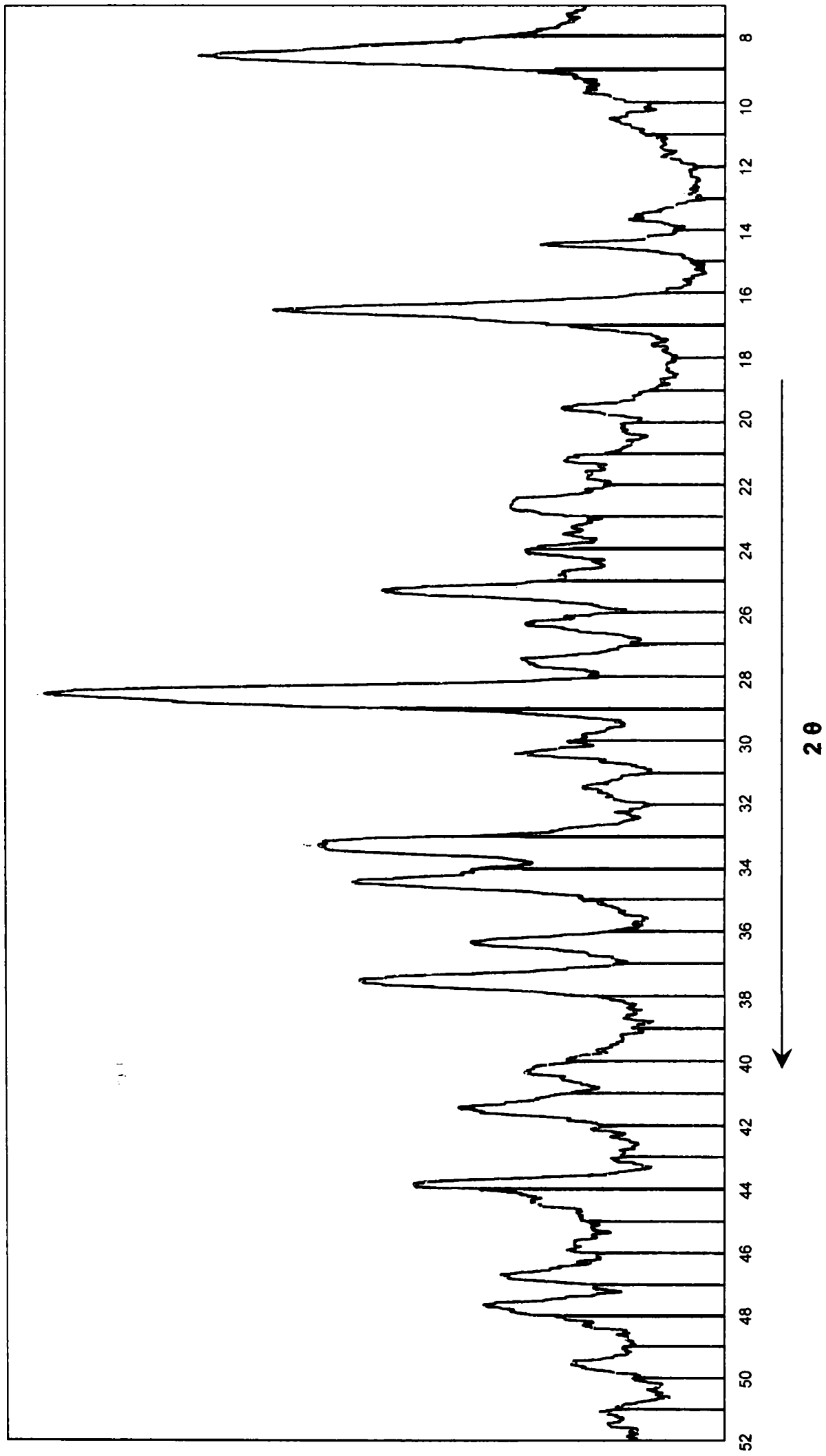


Figura 6.27 Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, la concentrația 0,05M, pH=6,2 și temperatura de 80°C.

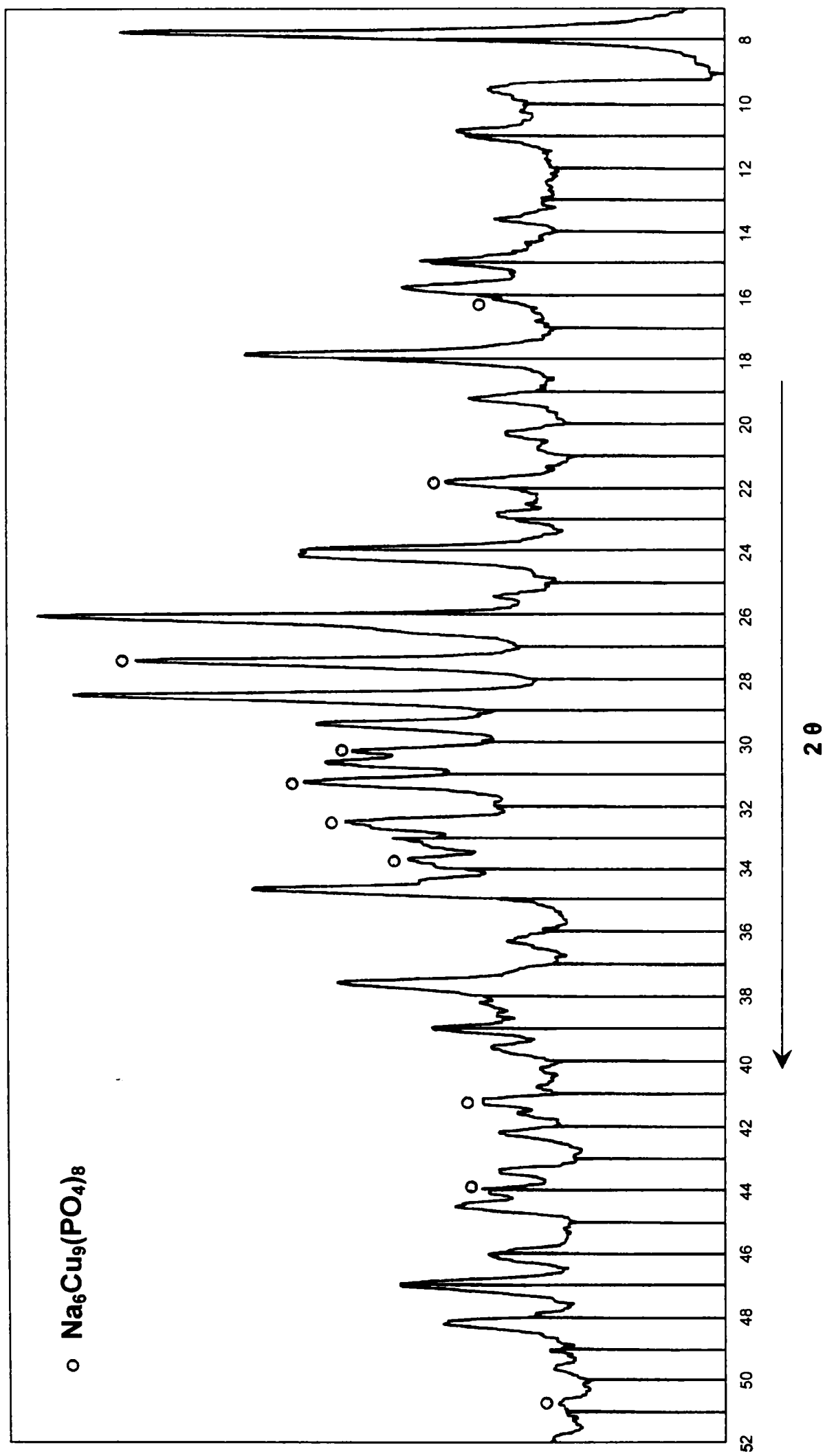


Figura 6.28 Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, la concentrația 0,1M, pH=7,6 și temperatura de 100°C.

Tabelul 6.17 . Caracteristicile de bază ale compusului $\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8$ [237]

2 θ	I/I ₀	2 θ	I/I ₀
10,816	5	30,329	45
15,601	18	31,331	65
16,204	35	31,823	60
17,920	10	32,732	55
19,510	8	33,435	55
21,676	50	38,032	8
26,731	17	41,439	30
27,129	40	44,248	15
27,530	100	50,961	6
28,232	5	52,959	5
28,828	14	56,115	5
29,430	25	58,368	12

Tabelul 6.18 . Caracteristicile de bază ale compusului $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [238]

2 θ	I/I ₀	2 θ	I/I ₀
14,216	35	36,836	45
19,773	7	39,707	50
20,559	20	40,640	25
22,002	20	43,291	16
27,443	70	45,107	8
28,060	100	48,308	8
28,895	16	49,397	12
29,087	18	52,307	16
30,089	90	53,493	10
31,846	35	55,782	9
32,683	18	62,502	20
34,496	25	70,183	20

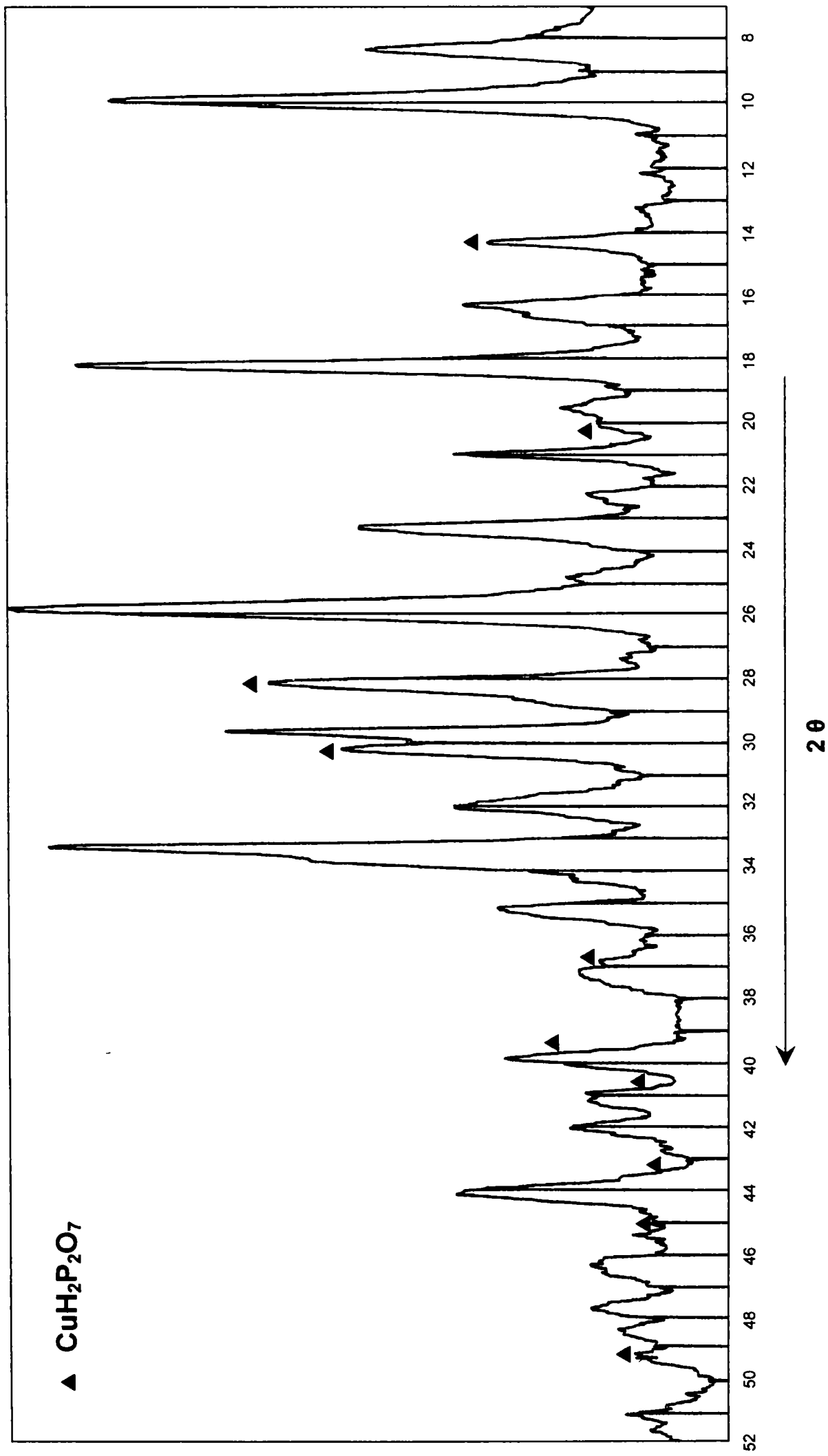


Figura 6.29 Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, la concentrația 0,075M, pH=6,2 și temperatura de 100°C.

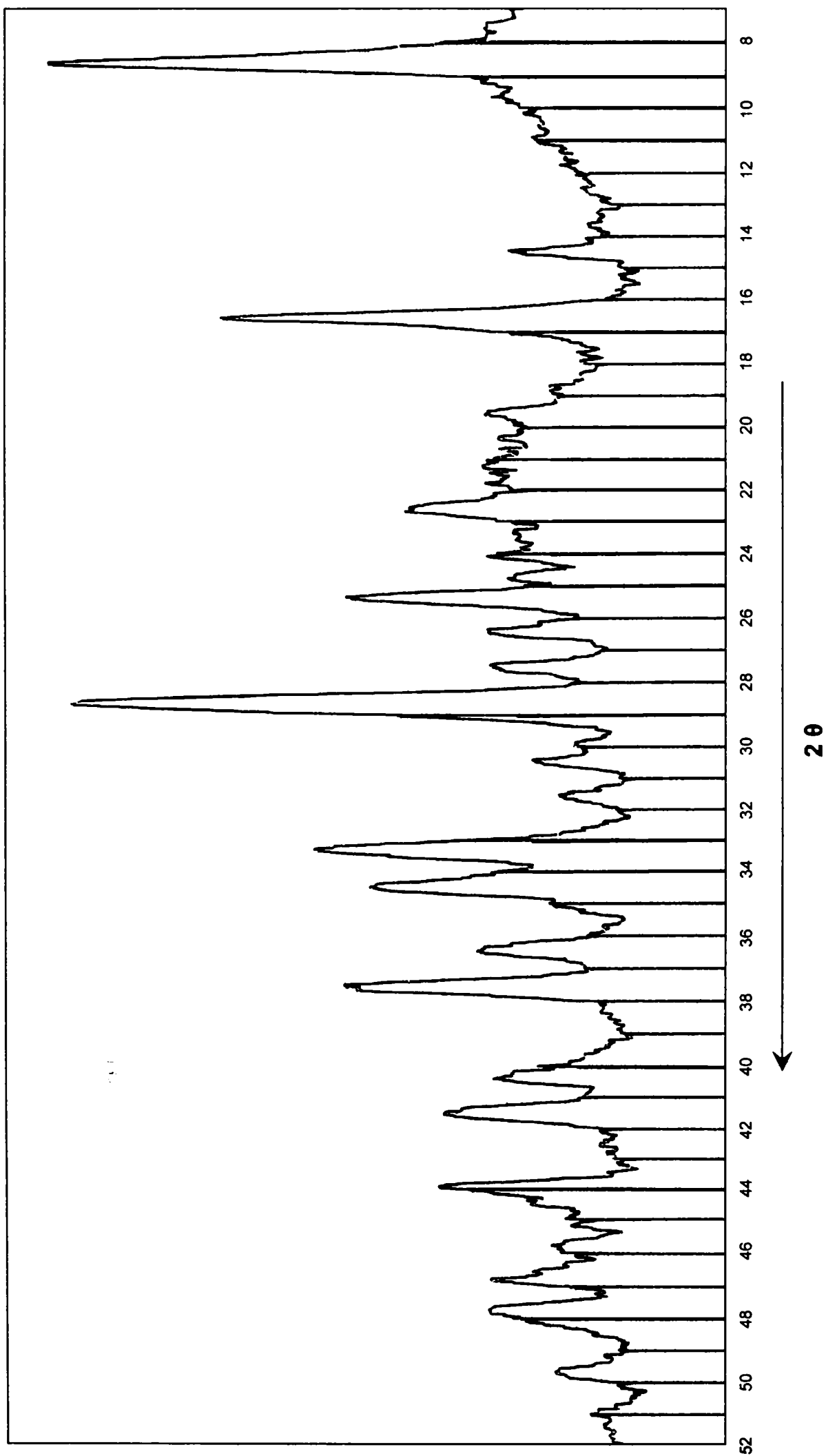


Figura 6.30 Diffractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:2$, la concentrația 0,01M, pH=5 și temperatura de 100°C.

6.2.4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale [228, 235]

Studiul a fost realizat pentru produsul, obținut în următoarele condiții optime: raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{CuSO}_4 = 1:2$, concentrație 0,1M, pH=5,1, $t=100^\circ\text{C}$, iar derivatograma obținută este prezentată în figura 6.31.

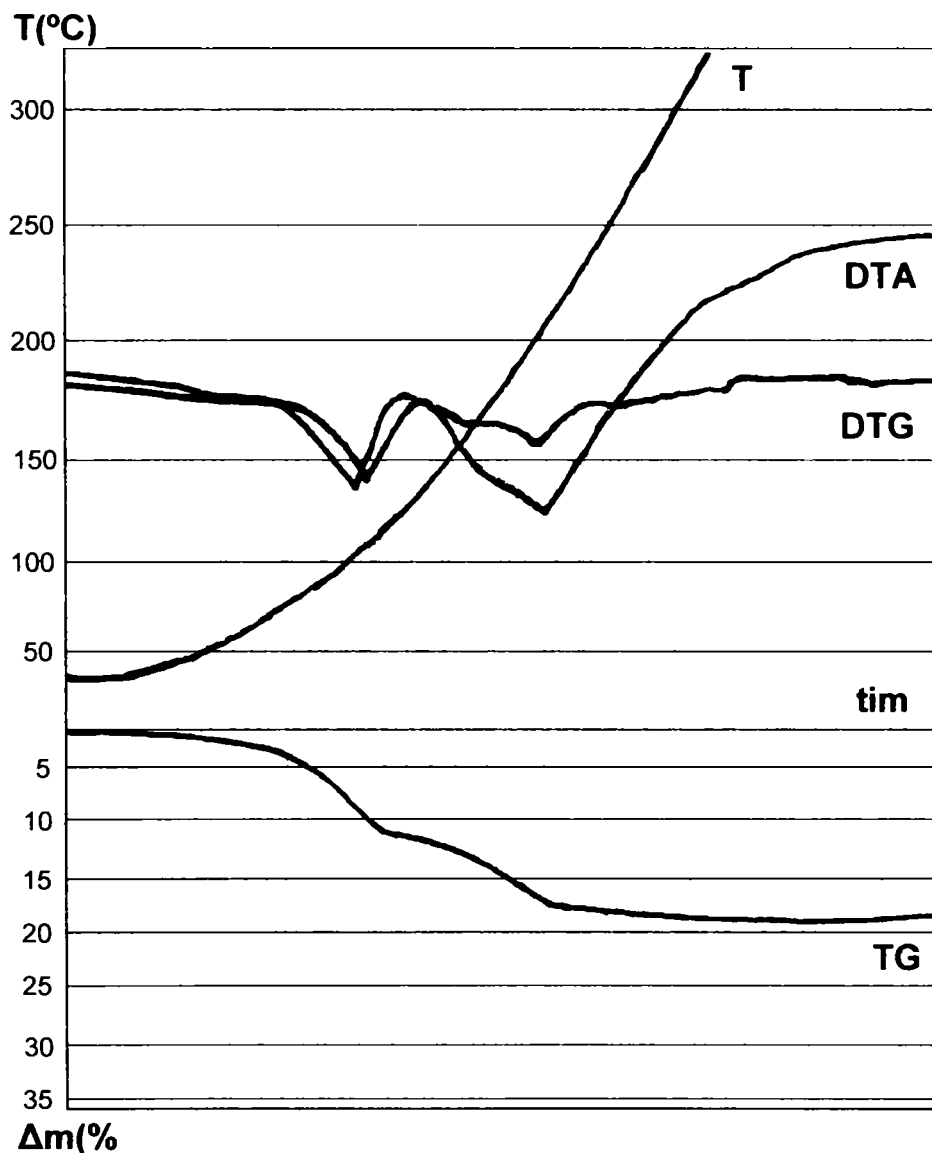


Figura 6.31. Derivatograma produsului, obținut în condiții optime la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{CuSO}_4 = 1:2$, concentrație 0,1M, pH=5,1, $t=100^\circ\text{C}$

Din derivatogramă rezultă două procese endoterme. Primul în intervalul 70°C - 125°C , corespunzător eliminării apei fizice din produs și caracterizat printr-o pierdere de masă de 7%, iar al doilea, între 140°C - 175°C , corespunzător eliminării apei de cristalizare

a produsului. Etapa a doua de descompunere se caracterizează printr-o pierdere de masă de circa 7%, ceea ce corespunde unui pirofosfat de cupru monohidrat.

Produsul solid obținut poate fi folosit ca sursă de microelemente și introdus în procesul de obținere a îngrășămintelor de bază cu microelementul cupru.

6.3. Concluzii

Studiile efectuate în vederea stabilirii condițiilor optime de obținere a pirofosfaților de cupru, au condus la următoarele concluzii:

- dacă se lucrează la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, concentrație mai mică de 0,05M, pH=6,6-6,9 și temperatură sub 100°C, se obține o masă de reacție puțin tulbure de culoare albastră, care nu prezintă precipitat filtrabil;
- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, concentrație 0,01M, pH=6,9, temperatură de 60°C și 30°C, se obține o masă de reacție limpede, în care anionul pirofosforic formează complecși stabili probabil de forma $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [120], $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ [119];
- produsele solide cristaline, formate dintr-un amestec de pirofosfați și fosfați (conform studiilor FT-IR), în care s-a putut pune în evidență, prin studiile röntgenografice, compusul de forma $\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8$, s-au obținut la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, pH=7,6, concentrație 0,1M și temperatură de 100°C. Gradul de separare este de aproximativ 60%. Acest compus are un conținut de 22,56% cupru, 8,33% sodiu și 38,46% P_2O_5 ;
- produsele solide cristaline, de culoare albastru verzui deschis, cu aspect pulverulent, obținute, la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, pH=7,1 – 7,6, concentrații de 0,1M, 0,075M și temperatură de 100°C, cu un grad de separare între 40-60%, au un conținut de 23-30% cupru, 40 – 42% P_2O_5 , 6,9 – 9% sodiu, la toate temperaturile de studiu. Aceste produse sunt

formate, probabil, dintr-un amestec (conform studiilor FT-IR) de pirofosfați și fosfați dublii de cupru și sodiu, de forma: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8 \times n\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCuHP}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$;

- dacă procesul se desfășoară în condițiile de raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:2$, concentrație 0,05M, pH=6,3 și temperatură de 100°C, se obține o masă de reacție vâscoasă, care prezintă precipitat coloidal, foarte greu filtrabil. Acest fenomen este datorat formării complexilor de cupru în soluție, probabil de forma $[\text{CuH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$ [60, 100, 120, 121, 128] și/sau $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [120];
- compusul de forma $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, este prezent în produsul de culoare albastru închis, obținut la raport de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:2$, concentrație de 0,075, pH=6,2 și temperatură de 100°C. Gradul de separare atins este mai mare de 90%. Compusul se caracterizează printr-un conținut de 35,41% cupru, 0,95% sodiu și 40,14% P_2O_5 ;
- dacă se lucrează în condițiile de raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:2$, pH=4,8 – 6,2, ușor mai scăzut la 30°C (pH = 4,2- 4,9), temperatură mai mică de 100°C și concentrație sub 0,1M, se obțin produse solide cristaline (conform studiilor röntgenografice), cu un grad de separare mai mare de 90% și cu un conținut de 26- 36% cupru, de 37 – 40% P_2O_5 și 1 – 4% sodiu. Acestor produse le corespund formulele globale de forma: $\text{Na}_4\text{Cu}_8(\text{P}_2\text{O}_7)_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ [151], $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCuH}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCu}_3\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ și altele.

CAPITOLUL VII

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE MANGAN

Cercetările de laborator, au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a pirofosfaților de mangan, din soluții de concentrații bine determinate de pirofosfat de sodiu și sulfat de mangan, în vederea realizării unui grad maxim de separare a manganului din soluție.

7.1. Studii asupra procesului de separare a manganului din soluție

În vederea obținerii unor precipitate ușor filtrabile și cu conținut ridicat de pirofosfați de mangan, pe tot parcursul procesului, s-a acordat o atenție deosebită variației pH-ului final al masei de reacție cu temperatura și concentrația inițială a reactanților.

7.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție

Deoarece pH-ul final al masei de reacție, reprezintă parametrul care influențează cel mai mult natura și compoziția produselor solide obținute, acesta a fost urmărit pe tot parcursul procesului. Datele experimentale prezentate în tabelele 7.1 și 7.2, au permis trasarea următoarelor dependențe ale acestui parametru: - *de temperatură* (figurile 7.1 și 7.2), pentru cele două rapoarte și la diferite concentrații; - *de concentrația inițială a reactanților* (figurile 7.3 - 7.6), la toate temperaturile de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte molare.

Tabelul 7.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și rapoarte molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4$

Temp. (°C)	pH-final							
	Concentrația (mol/l)							
	0,01		0,05		0,075		0,1	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
30	8,8	5,1	9,0	3,9	9,6	5,6	9,0	3,7
60	9,0	5,4	9,0	4,2	8,9	3,7	9,2	4,0
80	10,0	5,2	9,0	4,3	9,0	3,7	9,3	3,9
100	9,1	6,3	9,5	5,2	9,1	4,4	9,0	4,2

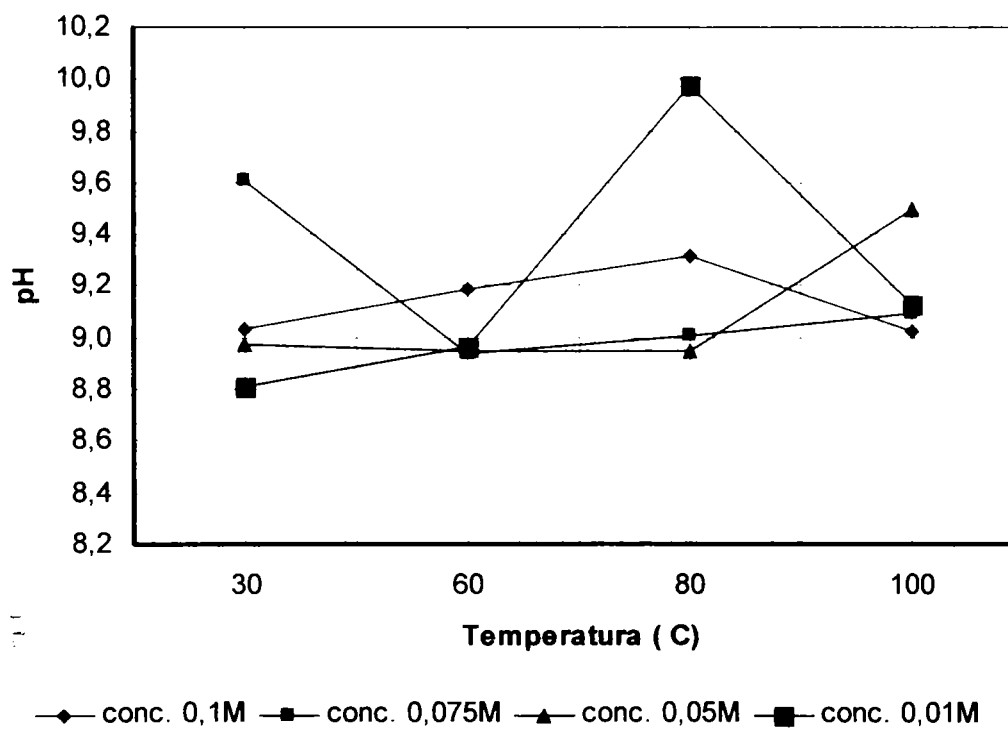


Figura 7.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu temperatura, la diferite concentrații și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$

Din tabelul 7.1 și figura 7.1 se poate observa că, la raportul molar de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$, pH-ul masei de reacție variază în mod diferit odată cu creșterea temperaturii, în funcție de valoarea concentrației inițiale a reactanților. Astfel:

- la concentrația de 0,1M, pH-ul se menține constant în domeniul bazic (pH≈9-9,3);
- la concentrația de 0,075M, pH-ul scade puțin de la 9,6 la 30°C, la 8,9 la 60°C, după care rămâne constant tot în domeniul bazic (pH≈9);
- la concentrația de 0,05M, pH-ul se menține constant la valori de 8,9 până la 80°C, după care crește ușor la 9,5;
- la 0,01M, se constată o creștere a pH-ului de la 8,8 la 30°C, la aproximativ 10 la 80°C, după care scade, dar se menține tot în domeniul bazic.

La raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, (figura 7.2), pH-ul se menține constant odată cu creșterea temperaturii în domeniul acid la următoarele valori: pH≈ 4 la concentrația de 0,01M, între 3 - 4,5 la concentrația de 0,075M, între 4 - 5 la concentrația de 0,05M și între 5 - 6 la concentrația de 0,01M.

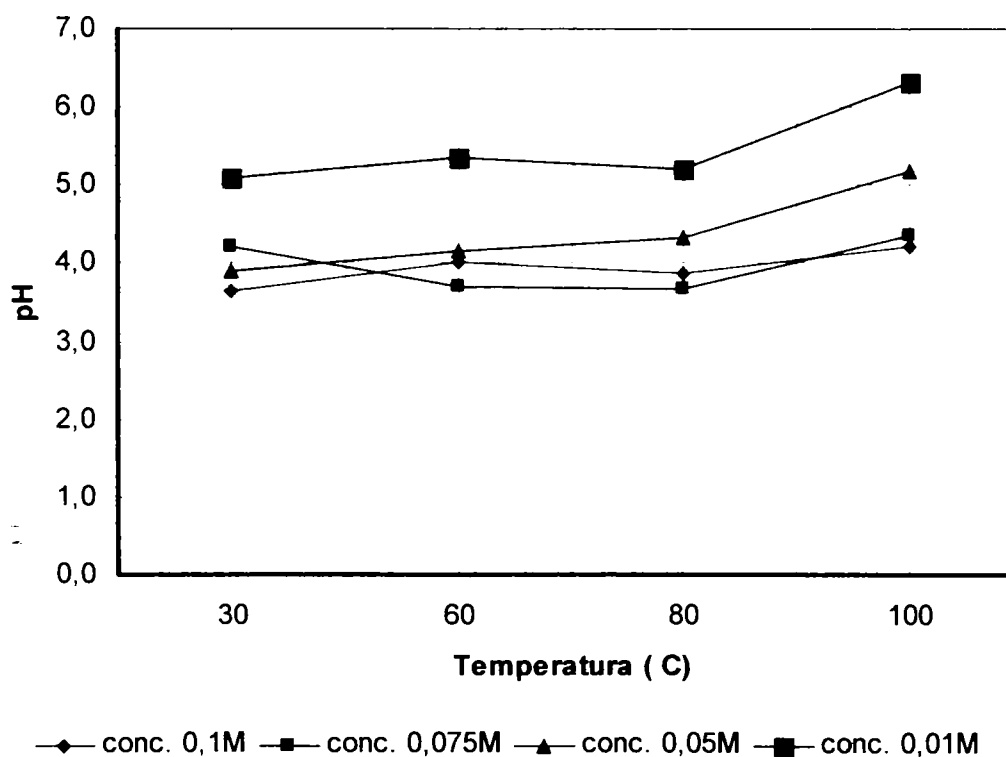


Figura 7.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu temperatura, la diferite concentrații și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$

Din tabelul 7.2 și figurile 7.3 - 7.6, reprezentând dependențele pH-ului final al masei de reacție de concentrație, la cele patru temperaturi de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte, se poate observa că:

- la 30°C, (figura 7.3), pH-ul nu variază odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, menținându-se constant în domenii diferite, în funcție de rapoartele molare dintre reactanți. Astfel la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$, pH-ul este constant în domeniul bazic (pH ≈ 9), iar la raport 1:2 în domeniul acid (pH $\approx 3,5 - 5$);

Tabelul 7.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și rapoarte. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4$

Conc mol/l	pH-final							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	8,8	5,1	9,0	5,4	10,0	5,2	9,1	6,3
0,05	9,0	3,9	9,0	4,2	9,0	4,3	9,5	5,2
0,075	9,6	9,3	8,9	3,7	9,0	3,7	9,1	4,4
0,1	9,0	3,7	9,2	4,0	9,3	3,9	9,0	4,2

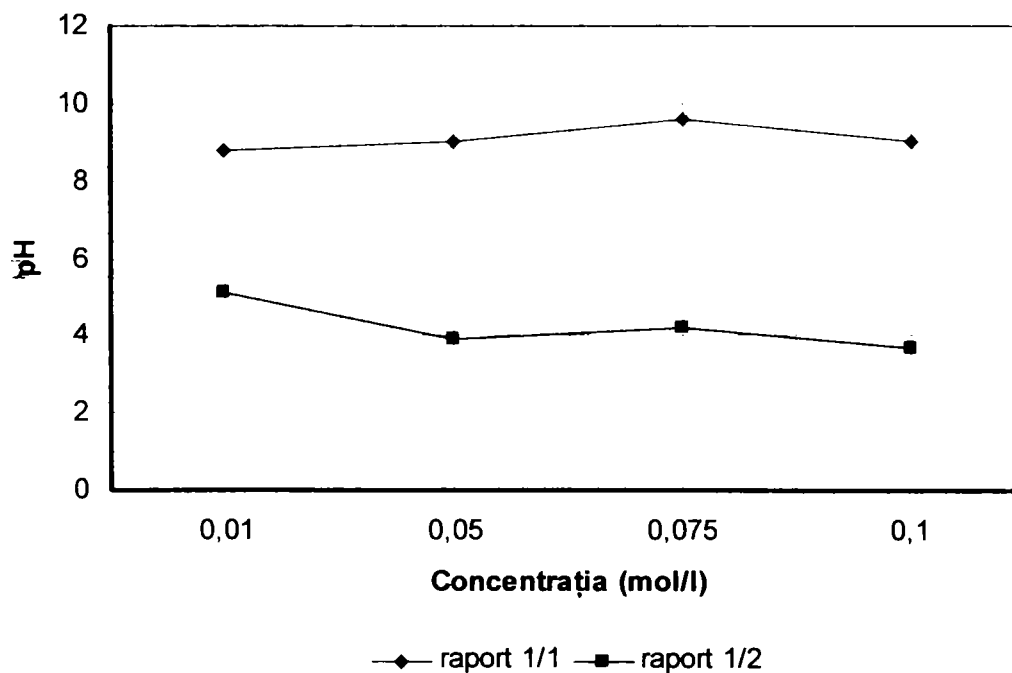


Figura 7.3. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 30°C.

- la 60°C, (figura 7.4), și raport molar 1:1, pH-ul se menține constant, în domeniul bazic (pH ≈ 9), odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, iar la raportul 1:2 în domeniul acid (pH ≈ 4 - 5,5);

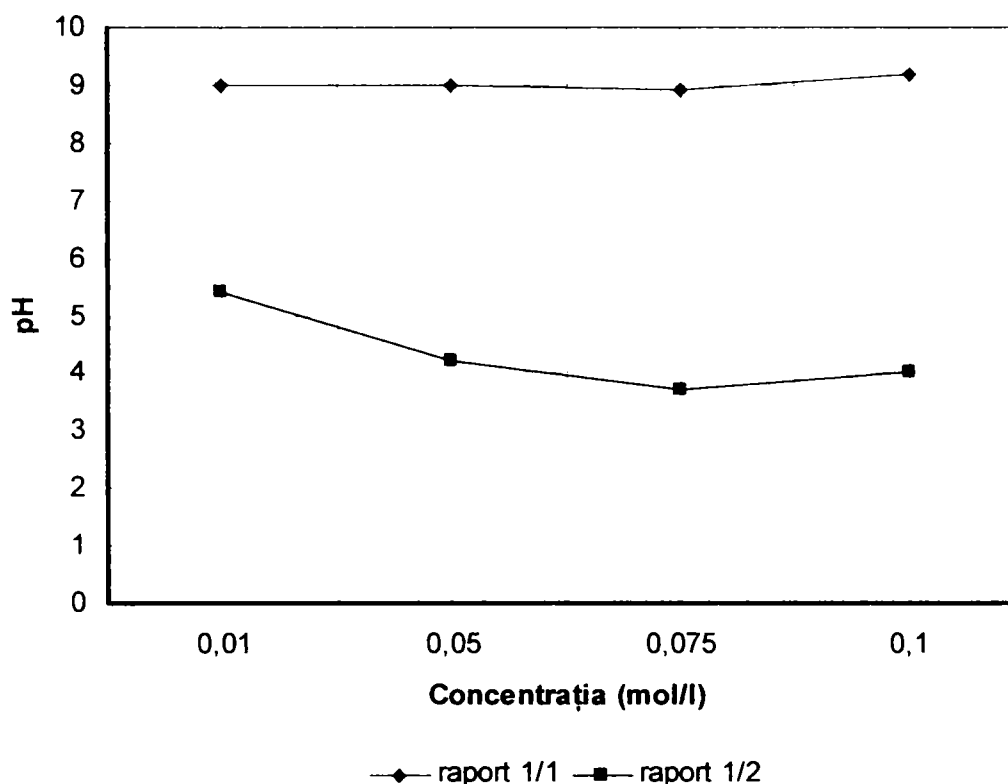


Figura 7.4. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 60°C.

- la 80°C, (figura 7.5), pH-ul nu variază odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, rămânând constant la ambele rapoarte însă în domenii diferite: bazic (pH ≈ 9 - 10) pentru raportul de 1:1 și acid (pH ≈ 3,5 - 5) pentru raportul de 1:2;
- la 100°C, (figura 7.6), pH-ul final al masei de reacție rămâne constant la raportul de 1:1 în domeniul bazic (pH≈9), iar la raportul de 1:2 se constată o scădere ușoară a pH-ului de la 6,2 la 4,2, odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților.

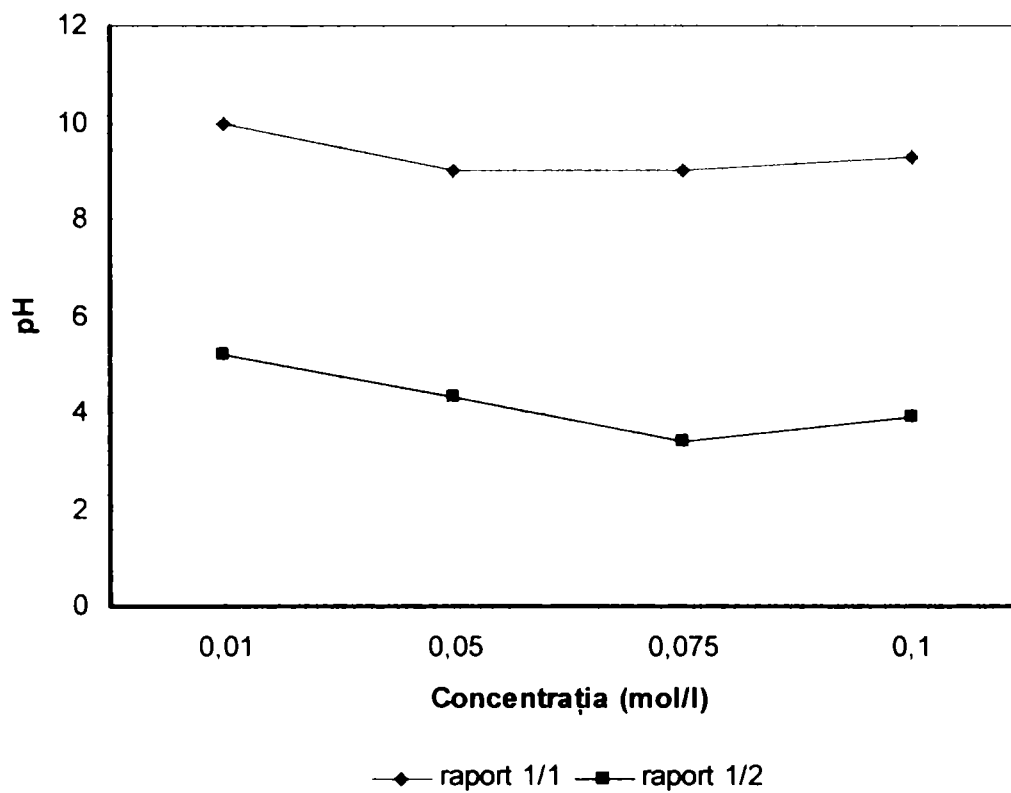


Figura 7.5. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 80°C.

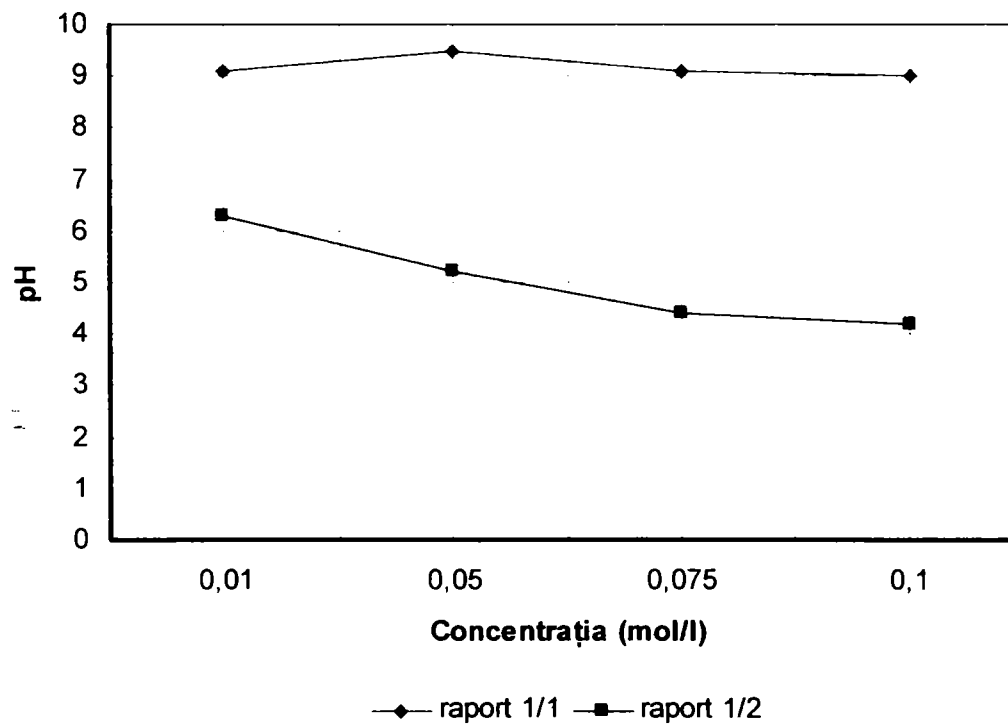


Figura 7.6. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 100°C.

În concluzie pH-ul final al masei de reacție, în cazul obținerii pirofosfaților de mangan, variază cu temperatura și concentrația inițială a reactanților astfel:

- la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$, (figura 7.7), se constată o menținere constantă a acestui parametru în domeniul bazic ($\text{pH} \approx 9-10$), odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, la toate temperaturile de studiu;

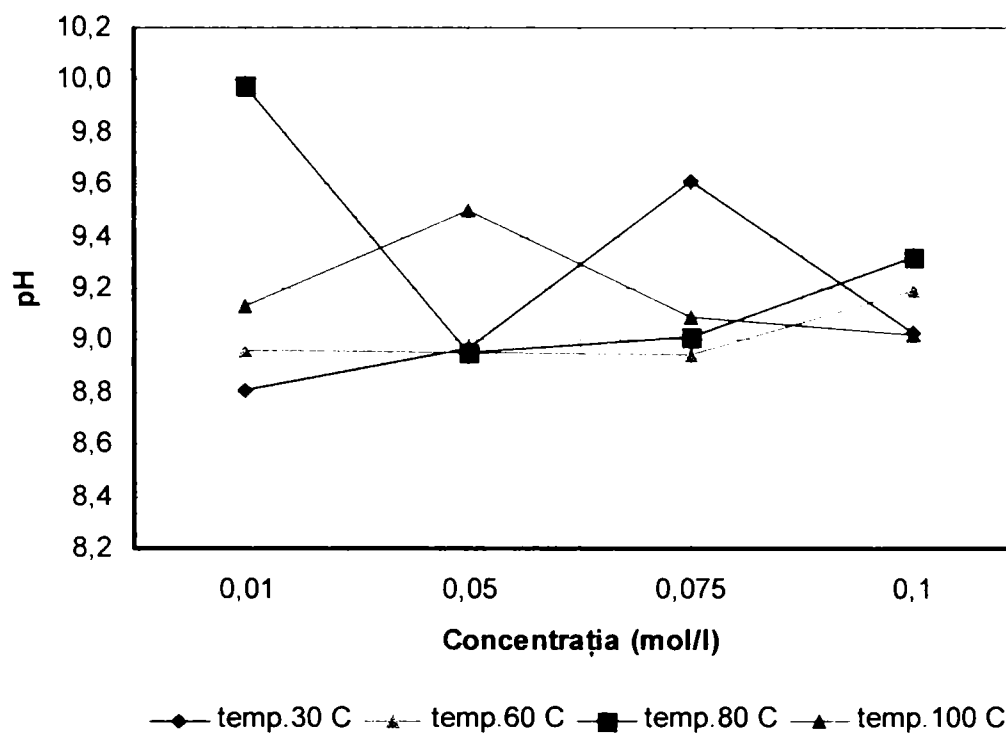


Figura 7.7. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$.

- la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, (figura 7.8), pH-ul nu variază cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, rămânând constant în domeniul acid ($\text{pH} \approx 3,5-5,5$), pentru toate temperaturile.

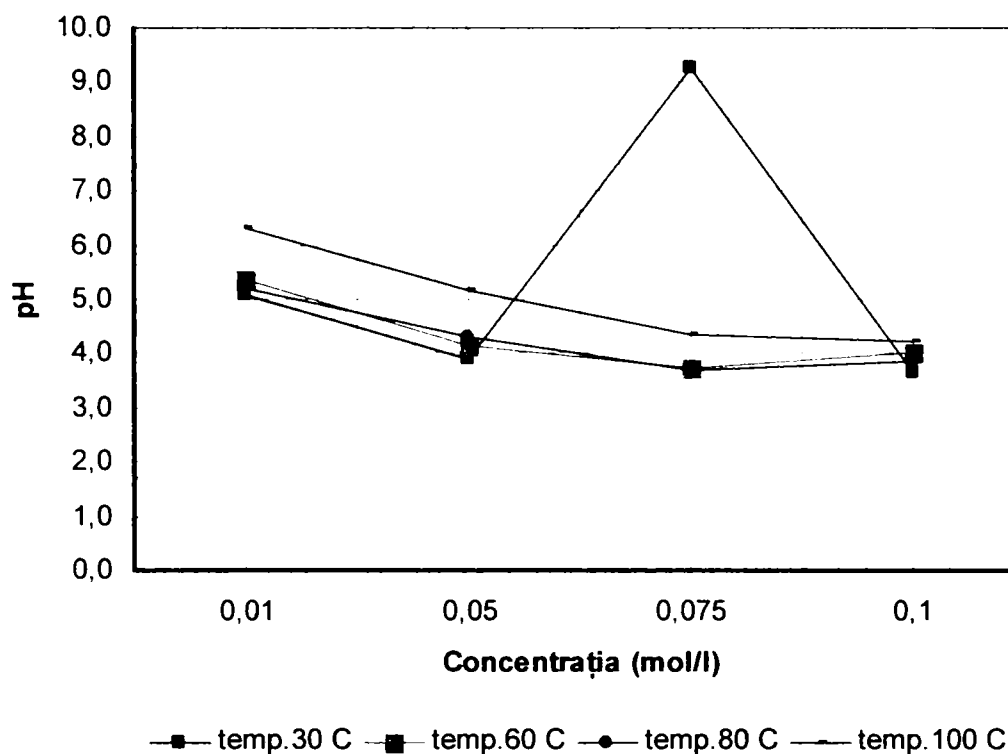


Figura 7.8. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$.

7.1.2. Variația gradului de separare (α) al manganului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime de separare a manganului din soluții de concentrații bine determinate de sulfat de mangan, s-a urmărit influența concentrației inițiale a reactanților și a temperaturii asupra gradului de separare.

În tabelele 7.3 și 7.4, respectiv figurile 7.9 - 7.14, sunt prezentate datele experimentale obținute.

Tabelul 7.3. Dependența gradului de separare (α) al manganului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la diferite rapoarte. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4$

Temp. (°C)	Grad de separare (%)							
	Concentrația (mol/l)							
	0,01		0,05		0,075		0,1	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
30	2,2	68,8	91,2	92,7	90,8	96,4	88,1	90,6
60	2,6	66,7	90,3	93,5	93,3	95,4	87,6	92,3
80	2,5	63,3	89,7	93,2	94	94,3	94,3	93,2
100	2,3	3,7	-	-	93,7	96,0	99,6	95,5

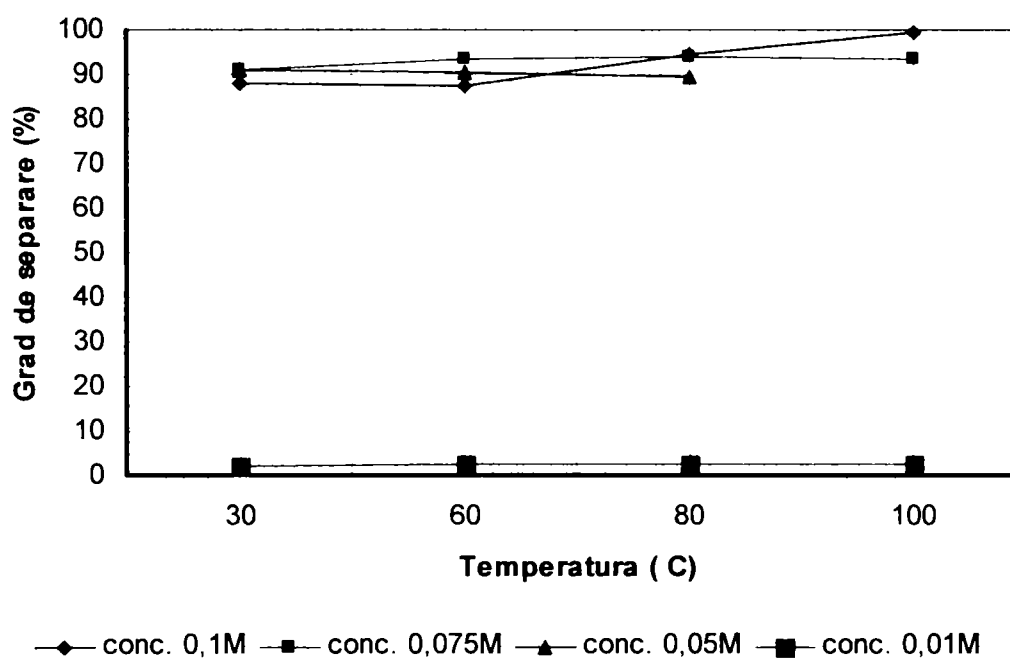


Figura 7.9. Dependența gradului de separare (α) al manganului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:1$.

Din dependența gradului de separare al manganului de temperatură (tabelul 7.3), la diferite concentrații inițiale a reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4 = 1:1$, (figura 7.9), reiese faptul că, acesta se menține constant, la valori ridicate (>90%), odată cu creșterea temperaturii, pentru concentrații ale reactanților de 0,05M, 0,075M și 0,1M. Cea mai mică valoare (sub 5%), se obține la concentrația de 0,01M, la toate temperaturile.

La raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, (figura 7.10), gradul de separare rămâne constant odată cu creșterea temperaturii, atingând valori mai mari de 90%, pentru concentrații ale reactanților de 0,1M, 0,075M și 0,05M. Pentru concentrația de 0,01M, după 80°C, gradul de separare scade de la 63% sub 5% la 100°C.

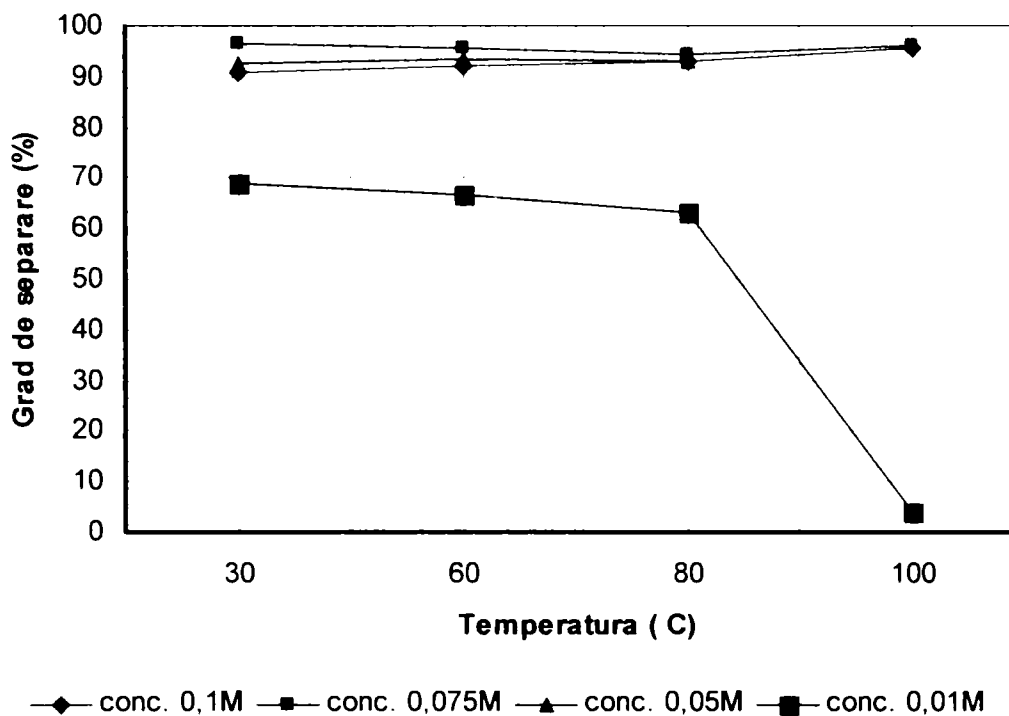


Figura 7.10. Dependența gradului de separare (α) al manganului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$.

Analizând dependențele gradului de separare (α) de concentrație (tabelul 7.4), la cele patru temperaturi de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte, se poate observa că:

- la 30°C, (figura 7.11), 60°C (figura 7.12) și 80°C (figura 7.13), la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$, gradul de separare crește brusc de la 2,2% la concentrații de 0,01M la peste 90% începând cu concentrația de 0,05M, după care se menține constant, odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților. La raportul de 1:2, se constată tot o creștere a gradului de separare în domeniul de concentrație cuprins între 0,01M-0,05M, de la 70% la peste 90%, după care se menține constant;

- la 100°C, (figura 7.14), gradul de separare are aceeași evoluție ca și la celelalte temperaturi și rapoarte molare ale reactanților cu deosebirea că la raportul de 1:2 crește de la 4% la peste 90%, odată cu creșterea concentrației reactanților.

Tabelul 7.4. Dependența gradului de separare (α) al manganului de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și rapoarte molare. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4$.

Conc mol/l	Grad de separare (%)							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	2,2	68,8	2,6	66,7	2,55	63,3	2,3	3,7
0,05	91,2	92,7	90,3	93,5	89,7	93,2	91,4	93,5
0,075	90,8	96,4	93,3	95,4	94,0	94,3	93,7	96,0
0,1	88,1	90,6	87,6	92,3	94,3	93,2	99,6	95,5

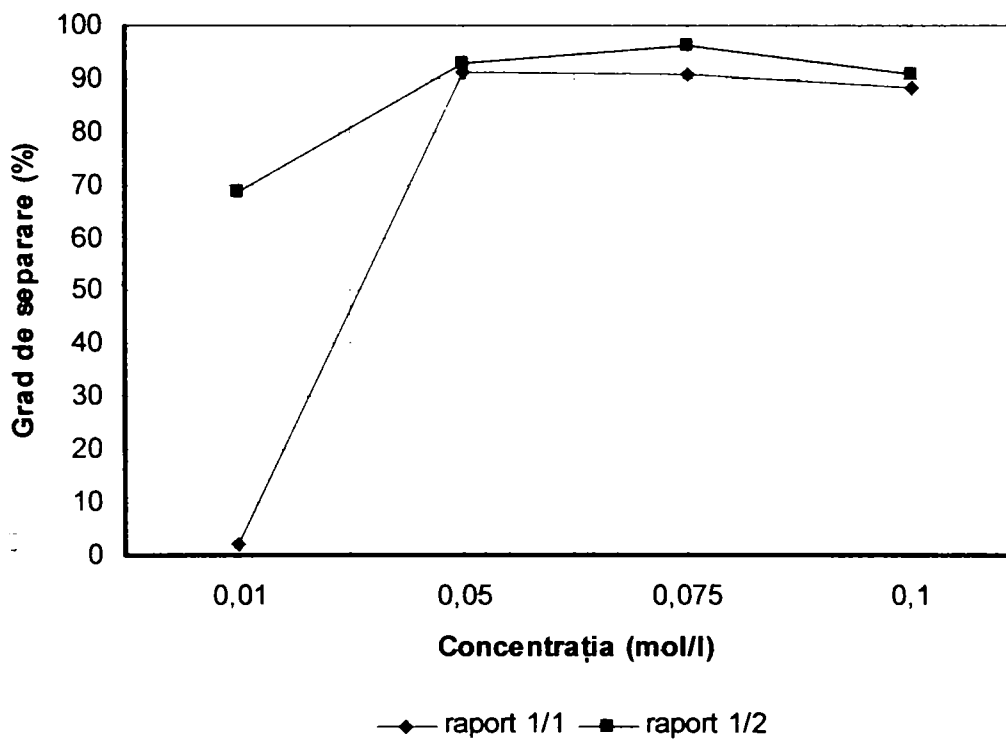


Figura 7.11. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 30°C.

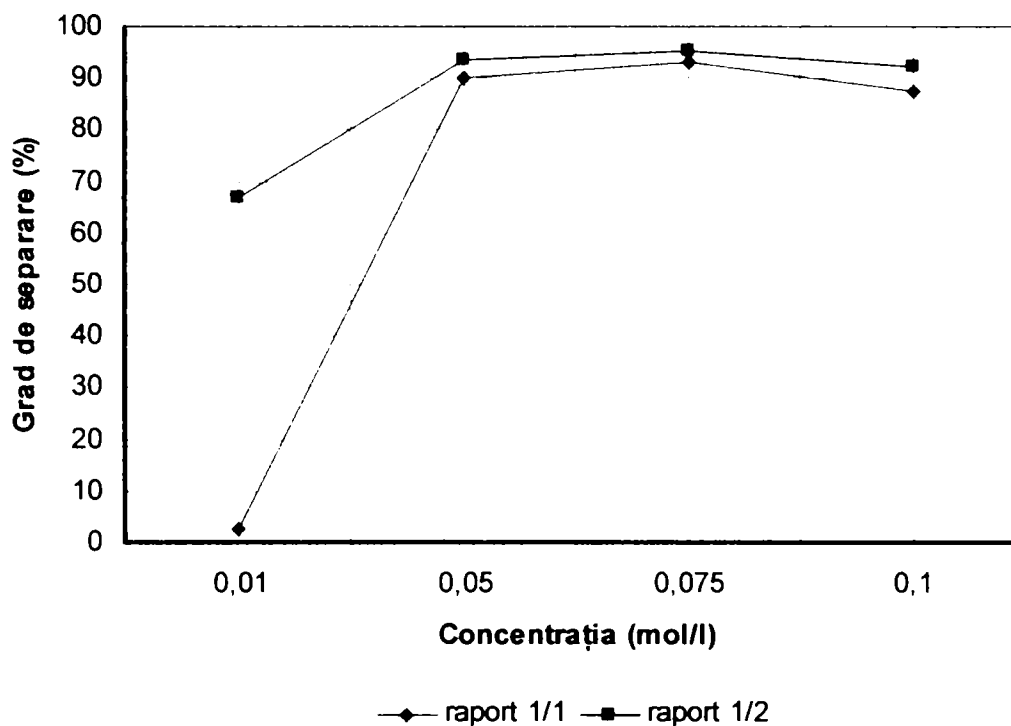


Figura 7.12. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 60°C.

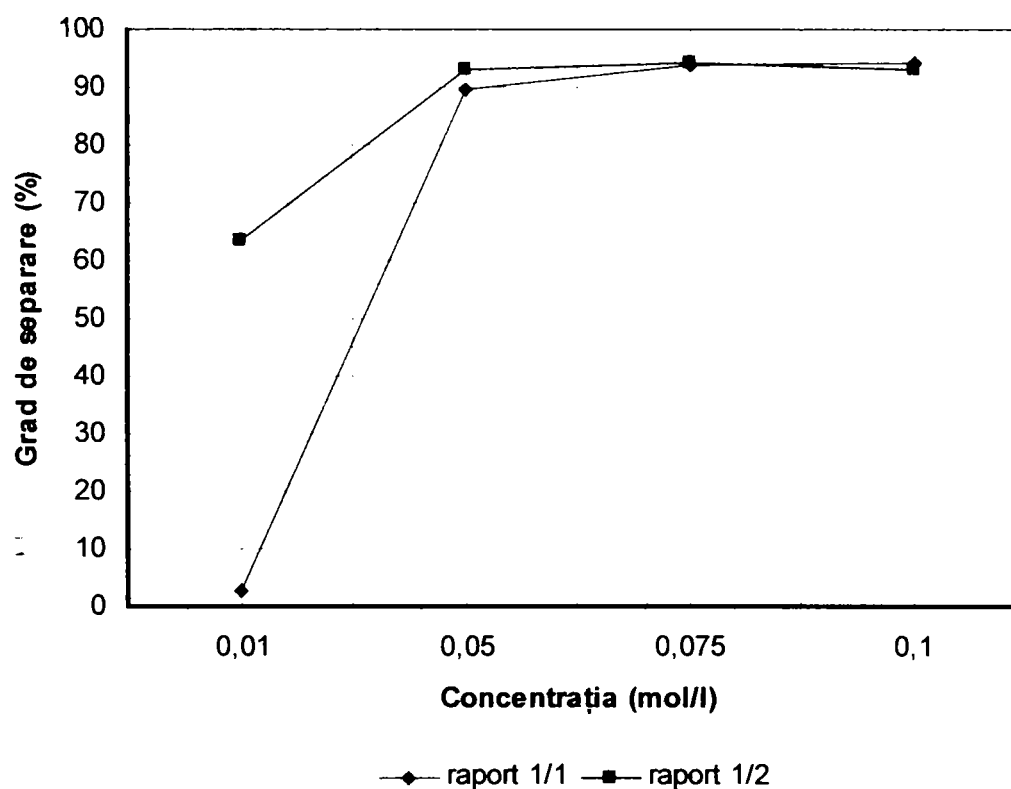


Figura 7.13. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 80°C.

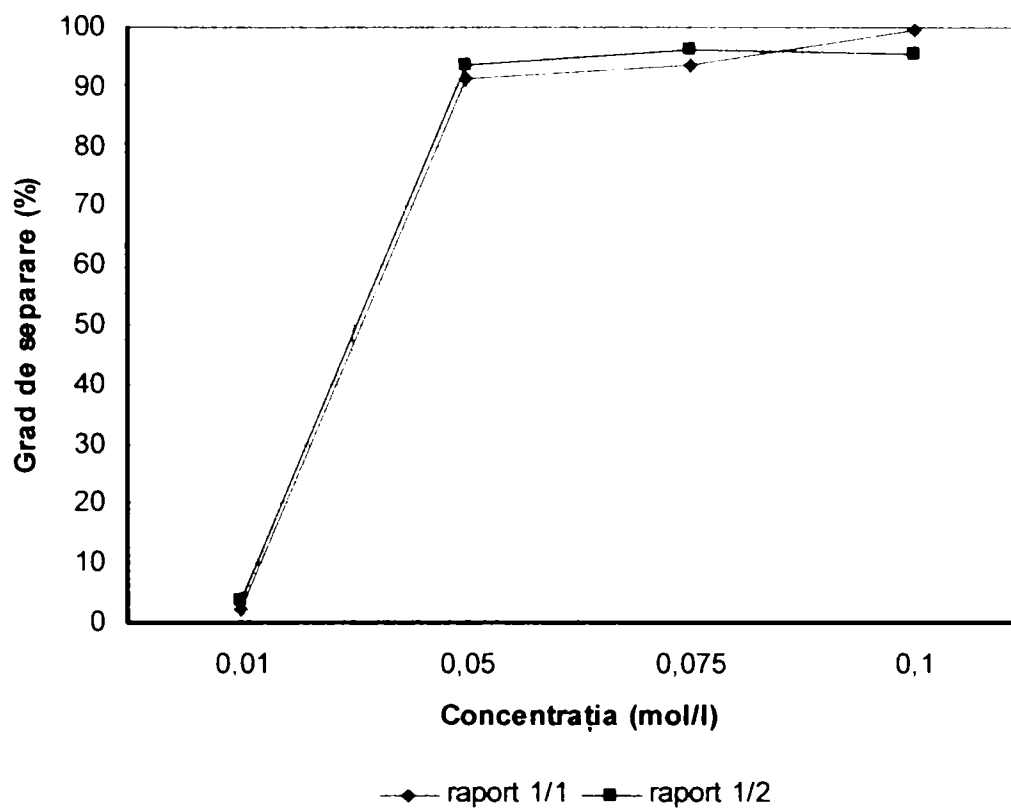


Figura 7.14. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 100°C.

Analizând dependențele gradului de separare cu temperatura și concentrația inițială a reactanților, se constată o creștere pronunțată a gradului de separare în domeniul de concentrații 0,01M - 0,05M, de la valori sub 5% (la raport $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:1$), (figura 7.15), și sub 70% (la raport $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:2$), (figura 7.16), la valori peste 90% (în cazul ambelor rapoarte), la toate temperaturile de studiu.

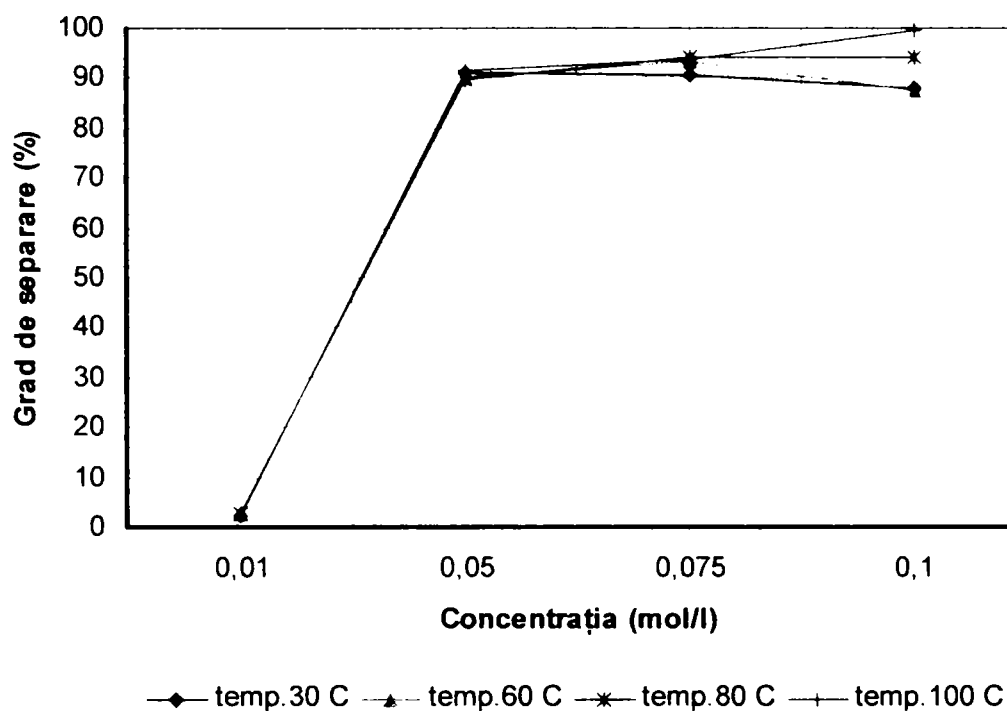


Figura 7.15. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:1$.

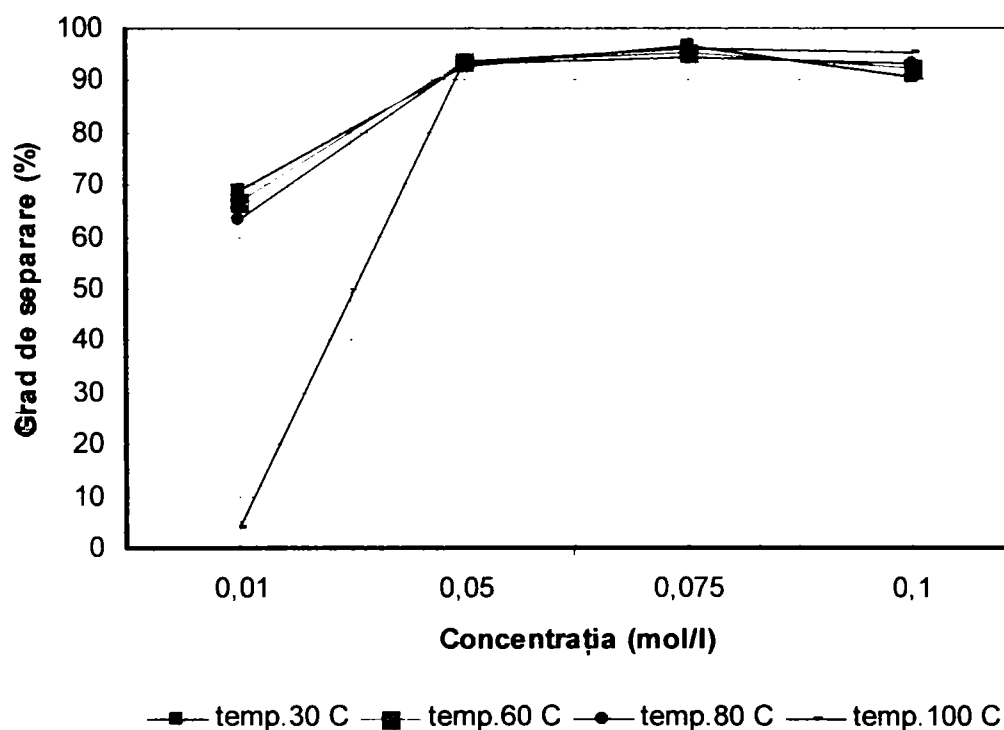


Figura 7.16. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:2$

7.2. Studii asupra produselor solide separate

Produsele solide obținute au fost supuse unui studiu complex care cuprinde: analiza chimică, analiza röntgenografică, analiza FT-IR, analiză termică și termodiferențială.

7.2.1. Studii asupra compoziției chimice [239]

Datele experimentale privind compoziția chimică a produselor obținute, în urma tratării soluțiilor de pirofosfat de sodiu cu soluții de sulfat de mangan, de concentrații bine determinate, la diferite rapoarte și temperaturi, sunt prezentate în tabelele 7.5-7.9.

Procesul desfășurat la raportul molar $Na_4P_2O_7:MnSO_4=1:1$, la un pH=8,9 – 9,5, a condus la formarea unor precipitate coloidale foarte greu filtrabile, care au conferit masei de reacție vâscozitate ridicată și aspect gelatinos, mai ales în cazul soluțiilor de concentrație 0,1M, 0,075M și 0,05M, la toate temperaturile. La concentrația de 0,01M, la toate temperaturile, masa de reacție a devenit slab tulbure, cu aspect lăptos, fără a prezenta precipitat decantabil și filtrabil. Combinațiile complexe formate conțin, probabil, anionii $[Mn(P_2O_7)]^{2-}$ [59, 143] și/sau $[Mn(P_2O_7)_2]^{6-}$ [59, 100, 143, 144].

Pentru a putea determina natura precipitatelor, au fost filtrate și analizate chimic, produsele obținute la temperatura de 100°C și concentrațiile de 0,075M respectiv 0,05M. Datele privind compoziția chimică, sunt prezentate în tabelul 7.5.

Tabelul 7.5. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $Na_4P_2O_7:MnSO_4= 1:1$, la 100°C

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Mn ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,05	9,5	24,51	6,83	42,19
0,075	9,1	5,46	4,19	44,6

Conform datelor din tabelul 7.5, în produsele solide obținute rapoartele între elemente sunt: $Mn^{2+}/P_2O_5=1,5$ și $Na^+/P_2O_5=1$ (la 0,05M), respectiv $Mn^{2+}/P_2O_5=0,31$ și $Na^+/P_2O_5=0,58$ (la 0,075M). Formulele globale atribuite acestor compuși pot fi de forma; $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2 \times nH_2O$, $Na_2MnP_2O_7 \times nH_2O$.

La raportul molar $Na_4P_2O_7:MnSO_4= 1:2$ (tabelele 7.6 – 7.9), precipitatele formate sunt ușor filtrabile, iar compoziția acestora variază în funcție de concentrația inițială a reactanților. Astfel :

- la concentrația de 0,1M și pH= 3,7 – 4, conținutul de mangan variază între 13,5 – 24,52%, de sodiu 0-2%, iar de P_2O_5 între 38 – 44%. Conform acestei compoziții, în produșii solizi, raportul de combinare Mn^{2+} /P_2O_5 este cuprins între 0,7 – 1,3 iar $Na^+ /P_2O_5= 0 – 0,3$;
- la concentrația de 0,075M și pH= 3,7 – 4,4, conținutul de mangan este mai scăzut și variază între 5,4- 7,9%, de sodiu 0 - 5,3%, iar de P_2O_5 între 38 – 44%. Conform acestei compoziții, în produșii solizi, raportul de combinare Mn^{2+} /P_2O_5 este 0,31- 0,36 iar $Na^+ /P_2O_5= 0,1 – 0,7$;
- la concentrația de 0,05M și pH= 3,9 – 5,2, conținutul de mangan variază între 18 – 20 %, de sodiu 1,6-2,2%, iar de P_2O_5 între 41 – 43%. Conform acestei compoziții, în produșii solizi, raportul de combinare Mn^{2+} /P_2O_5 este $\cong 1$, iar $Na^+ /P_2O_5= 0 – 0,3$;
- la concentrația de 0,01M și pH= 5,1 – 5,4, conținutul de mangan variază între 16 - 20%, de sodiu 0,2 - 1%, iar de P_2O_5 între 23 - 30%. Conform acestei compoziții, în produșii solizi, raportul de combinare Mn^{2+} /P_2O_5 este cuprins între 1,4- 1,5, iar $Na^+ /P_2O_5= 0,06 – 0,2$.

Pe baza datelor obținute, produșilor solizi le corespund probabil, următoarele formule globale: $Mn_3H_2(P_2O_7)_2 \times nH_2O$, $Na_2MnH_8(P_2O_7)_3 \times nH_2O$, $NaMn_3H_5(P_2O_7)_3 \times nH_2O$, $NaMn_4H_7(P_2O_7)_4 \times nH_2O$.

La raportul $Na_4P_2O_7:MnSO_4= 1:2$, concentrația de 0,01M, pH=6,3 și temperatura de 100°C, are loc formarea unor combinații complexe, probabil de forma $Na_6Mn(P_2O_7)_2$ [144], care conferă masei de reacție aspect lăptos.

Tabelul 7.6. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4= 1:2$, la 30°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Mn^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,1	20,57	1,02	30,57
0,05	3,9	20,27	1,68	43,01
0,075	4,2	7,89	5,34	47,24
0,1	3,7	20,87	2,00	44,12

Tabelul 7.7 Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4= 1:2$, la 60°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Mn^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,4	18,66	0,89	26,71
0,05	4,2	18,42	0,00	41,78
0,075	3,7	6,82	0,94	43,06
0,1	4,0	14,93	1,73	38,78

Tabelul 7.8 Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4= 1:2$, la 80°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Mn^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,2	16,42	0,24	23,03
0,05	4,3	19,02	2,22	41,23
0,075	3,7	6,11	0,00	44,83
0,1	3,9	13,52	0,00	42,12

Tabelul 7.9 Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, la 100°C .

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Mn^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	6,3	masă de reacție puțin tulbure, aspect lăptos, prezintă precipitat coloidal		
0,05	5,2	18,13	1,63	41,5
0,075	4,4	5,43	0,00	38,44
0,1	4,2	24,52	1,10	41,91

7.2.2 Studii FT-IR [215-223]

Spectrele FT-IR, obținute practic, pentru produsele separate la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$, temperatura de 100°C și concentrațiile de 0,075M respectiv 0,05M, sunt prezentate în figurile 7.17 și 7.18, iar domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice se regăsesc în tabelul 7.10.

Tabelul 7.10. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$, la concentrația de 0,05M, la temperatura de 100°C și $\text{pH}=9$

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm^{-1})
δPO_2	548,78; 572,05(polifosfat);
$\nu_s \text{POP}$	715,50
$\nu_{as} \text{POP}$	905,55; 990,06; 1037,39 (polifosfat)
$\text{P} = \text{O}$	1140,07
$\text{Me} - \text{OH}$	1108,01; 580
$\text{P} - \text{OH}$	2342,54; 2362,43

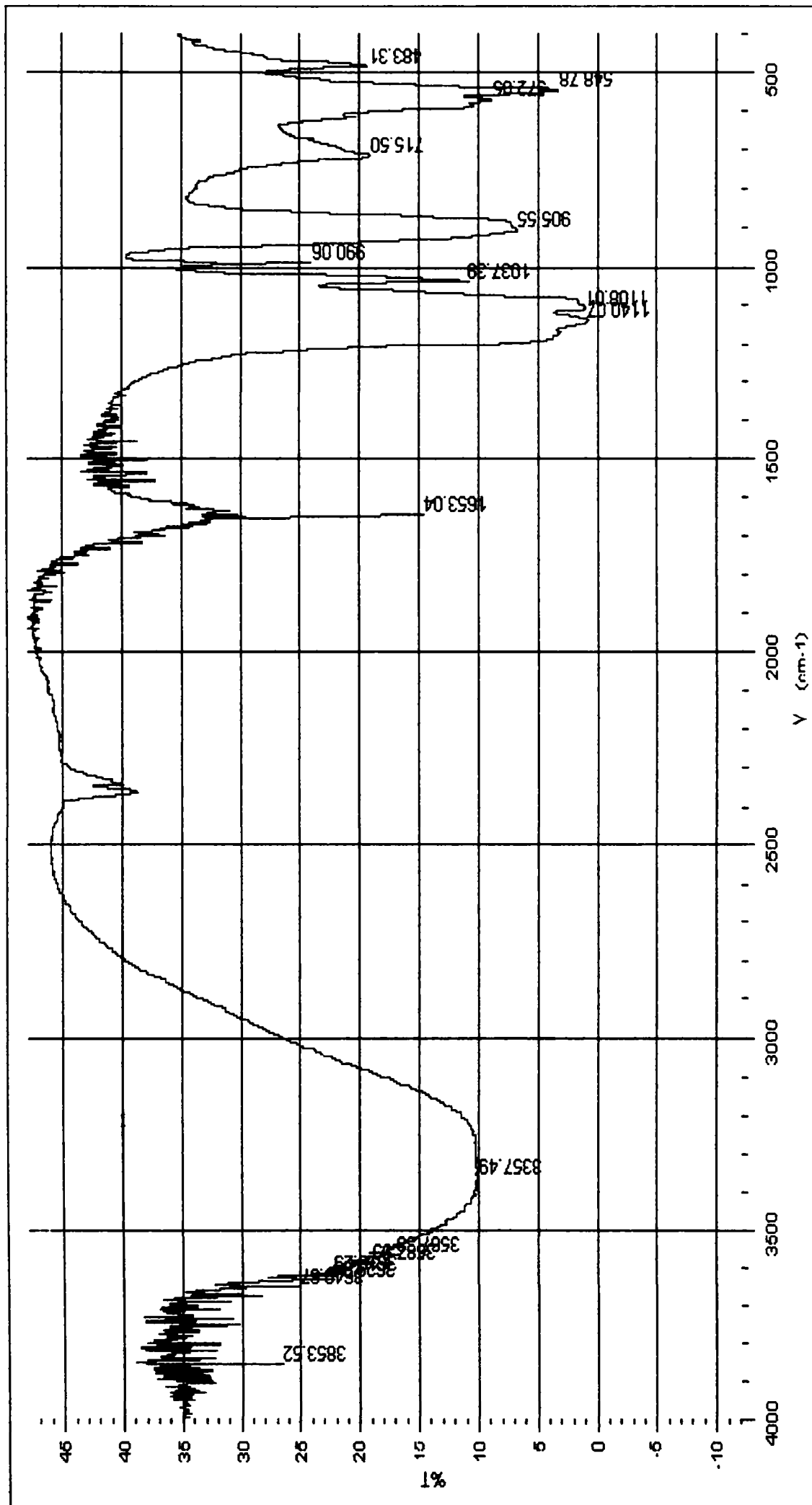


Figura 7.17 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:1$, la concentrația 0,05M, pH=9,5 și temperatura de 100°C.

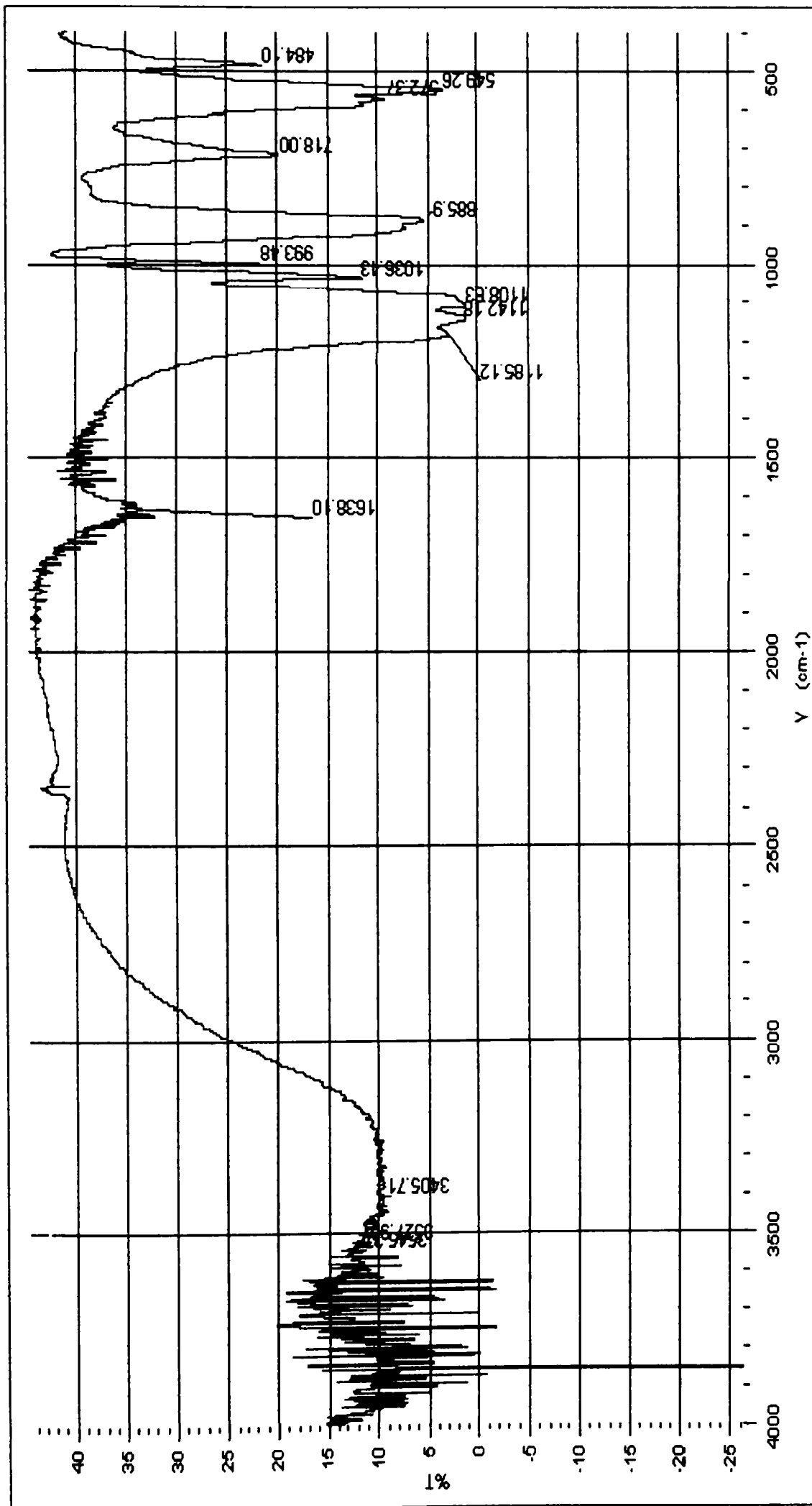


Figura 7.18 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:1$, la concentrația 0,05M, pH=9 și temperatura de 100°C.

Studiile FT-IR au fost realizate și pentru produsele obținute la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, la temperatura de 100°C și concentrațiile de 0,05M, 0,075M respectiv 0,1M. Spectrele obținute practic sunt prezentate în figurile 7.19-7.21, iar domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice sunt prezentate în tabelele 7.11-7.13.

Tabelul 7.11. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, la concentrația de 0,05M, la temperatura de 100°C și $\text{pH}=5,2$

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm^{-1})
δPO_2	549,25(polifosfat);
$\nu_{\text{as}} \text{POP}$	905,66 (trifosfat)
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	720,88
PO_2	1038,28; 1086,52
$\text{P} = \text{O}$	1137,32
$\text{P} - \text{OH}$	2342,54; 2362,43

Tabelul 7.12. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, la concentrația de 0,75M, la temperatura de 100°C și $\text{pH}=4,4$

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm^{-1})
δPO_2	551,33(polifosfat);
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	733,14
$\nu_{\text{as}} \text{POP}$	906,32 (trifosfat)
$\text{P} = \text{O}$	1134,41
PO_2	1042,13; 1086,43
O-P-O	1219,10
$\text{P} - \text{OH}$	2342,54; 2362,43

Tabelul 7.13. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, la concentrația de 0,1M, la temperatura de 100°C și $\text{pH}=4,2$

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm^{-1})
$\delta \text{ PO}_2$	551,33(polifosfat);
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	730,54
$\nu_{\text{as}} \text{ POP}$	906,84 (trifosfat)
$\text{P} = \text{O}$	1134,41
PO_2	1042,13; 1085,93
O-P-O	1218,59
$\text{P} - \text{OH}$	2342,54; 2362,43

Din analiza spectrelor trasate pentru produsele obținute la raport 1:2, $\text{pH}=4,2-4,4$, concentrație 0,075M și 0,1M, la temperatura de 100°C (figurile 7.20, 7.21), respectiv din tabelele cuprinzând domeniile de frecvență atribuite benzilor caracteristice (tabelele 7.12, 7.13), se poate observa că acestea sunt identice, iar compoziția corespunde unui amestec de pirofosfați și fosfați.

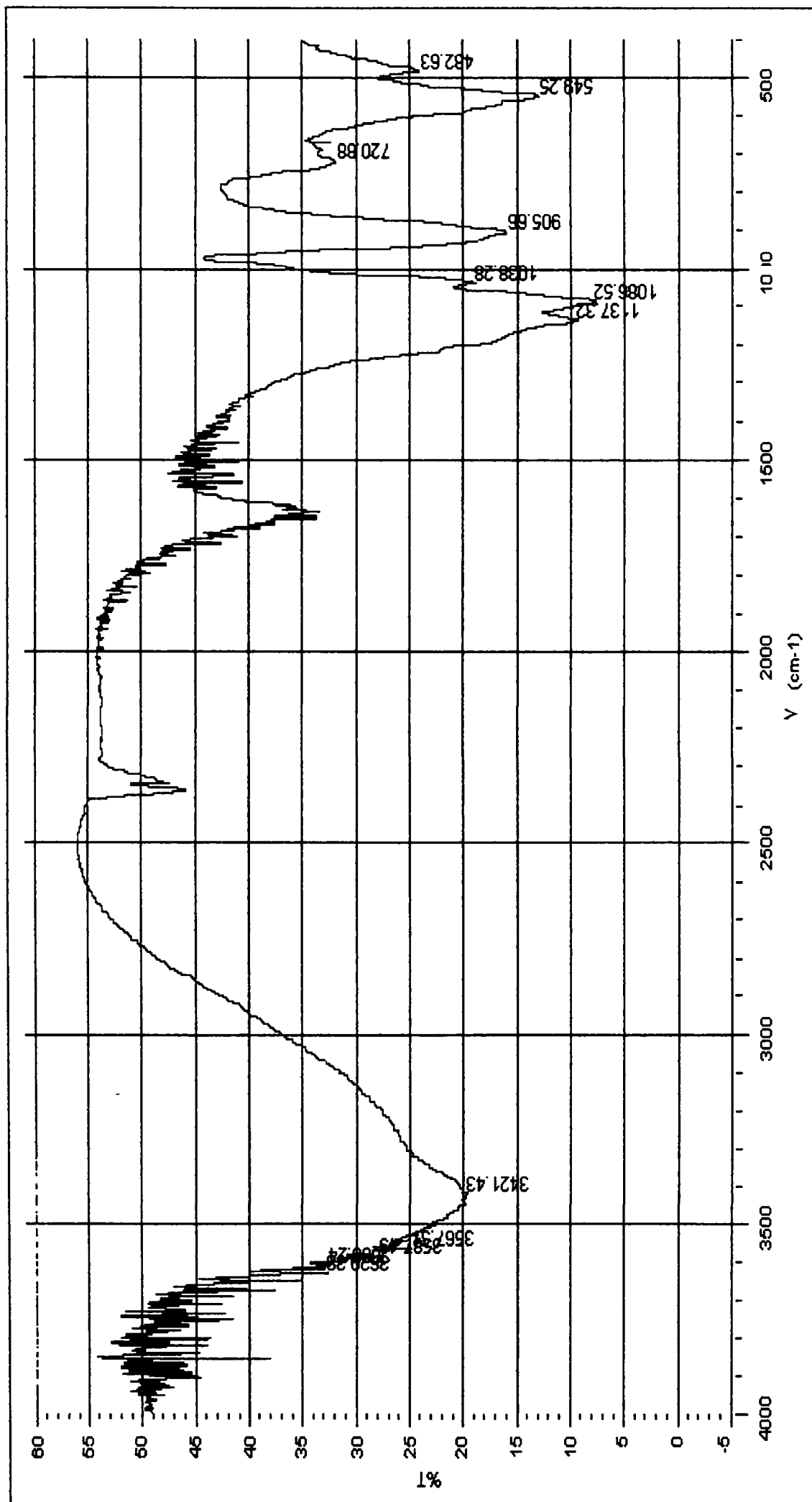


Figura 7.19. Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:2$, la concentrația 0,05M, pH=5,2 și temperatura de 100°C.

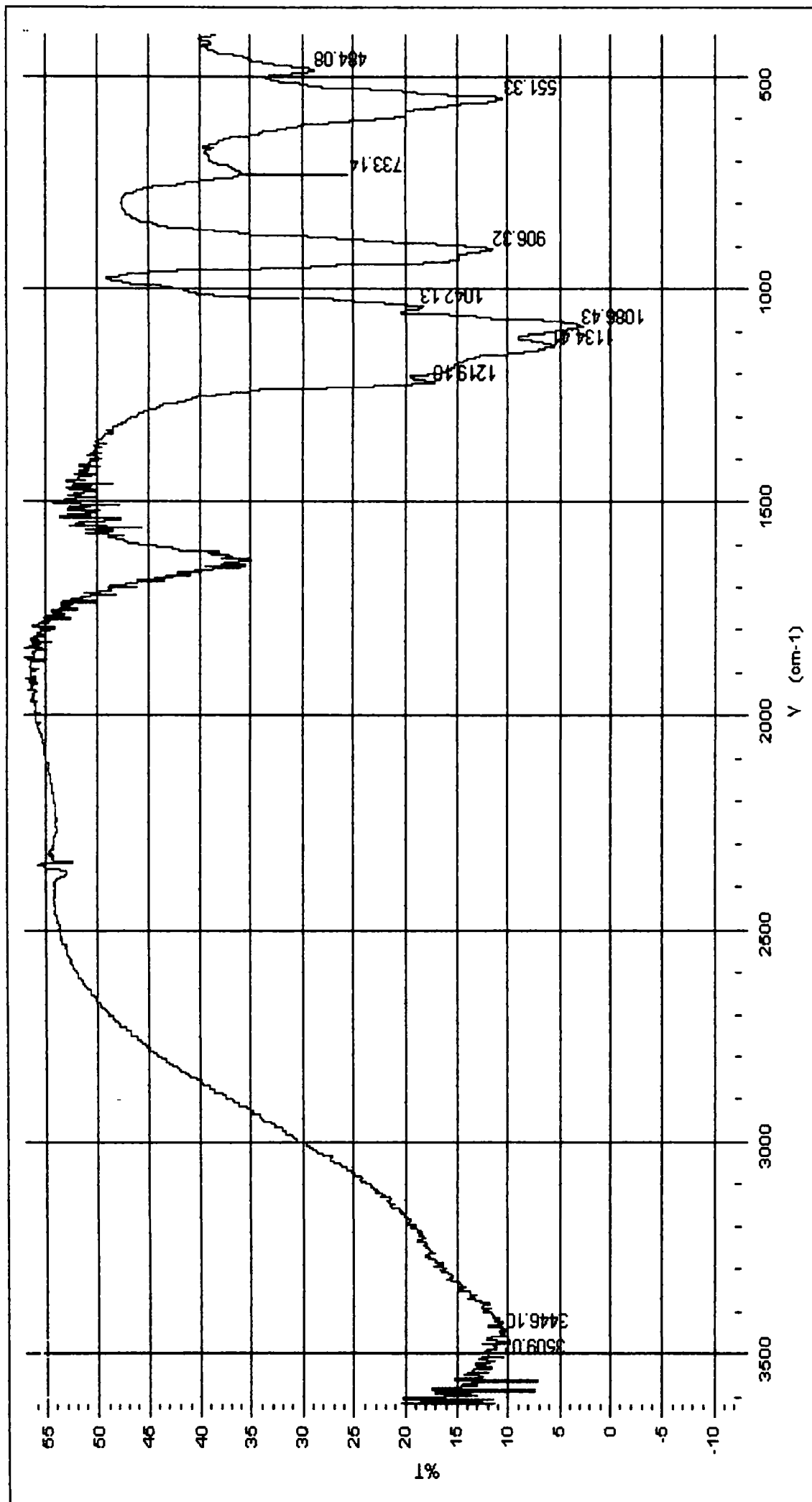


Figura 7.20 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:2$, la concentrația 0,075M, $\text{pH}=4,4$ și temperatura de 100°C .

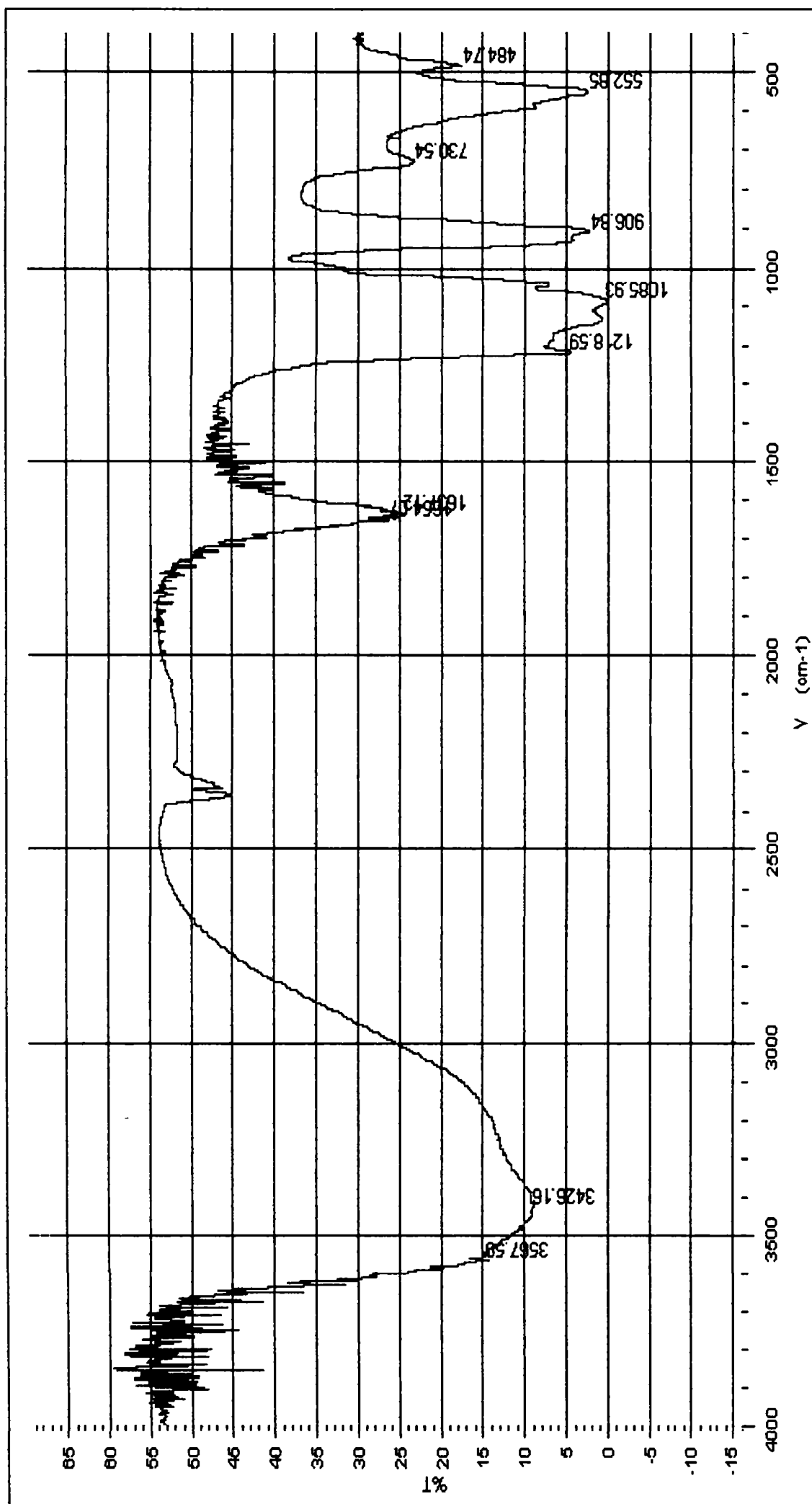


Figura 7.21 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:2$, la concentrația 0,1M, pH=4,2 și temperatura de 100°C.

7.2.3 Studii röntgenografice

Studiile röntgenografice au fost realizate pentru produsele obținute în următoarele condiții:

- la raport $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:1$, la temperatura de $100^\circ C$, $pH=9$ și concentrații ale reactanților de $0,05M$ respectiv $0,075M$;
- la raport $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:2$, la temperatura de $100^\circ C$, $pH=4,2-5,2$ și concentrații ale reactanților de $0,05M$, $0,075M$ respectiv $0,1M$.

Din analiza difractogramelor obținute la raportul de 1:1 (figura 7.22, 7.23 și tabelul 7.14) și compararea acestora cu datele din literatură, se poate observa că, din sistem a cristalizat și a putut fi identificat compusul $Mn_2P_2O_7 \times 2H_2O$ [240].

Din difractogramele obținute la raportul de 1:2, se poate observa că, produsul obținut la $100^\circ C$, concentrația de $0,05M$ și $pH=5,2$ este identic cu cel obținut la concentrații mai mari ($0,075M$ și $0,1M$), fapt confirmat de obținerea unor difractograme identice (figura 7.24 și 7.25).

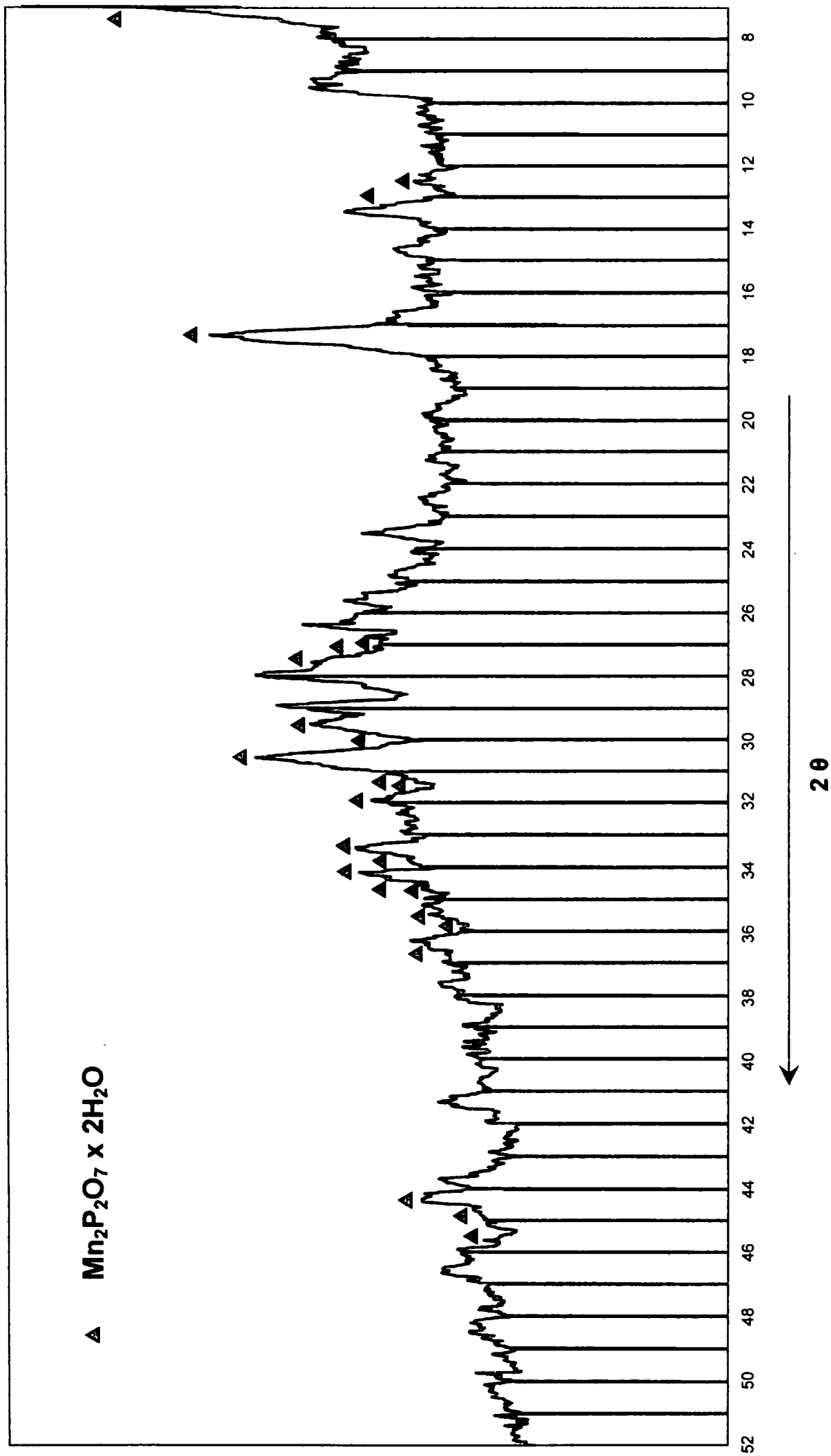


Figura 7.22. Diffractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$, la concentrația 0,05M, pH=9,5 și temperatura de 100°C.

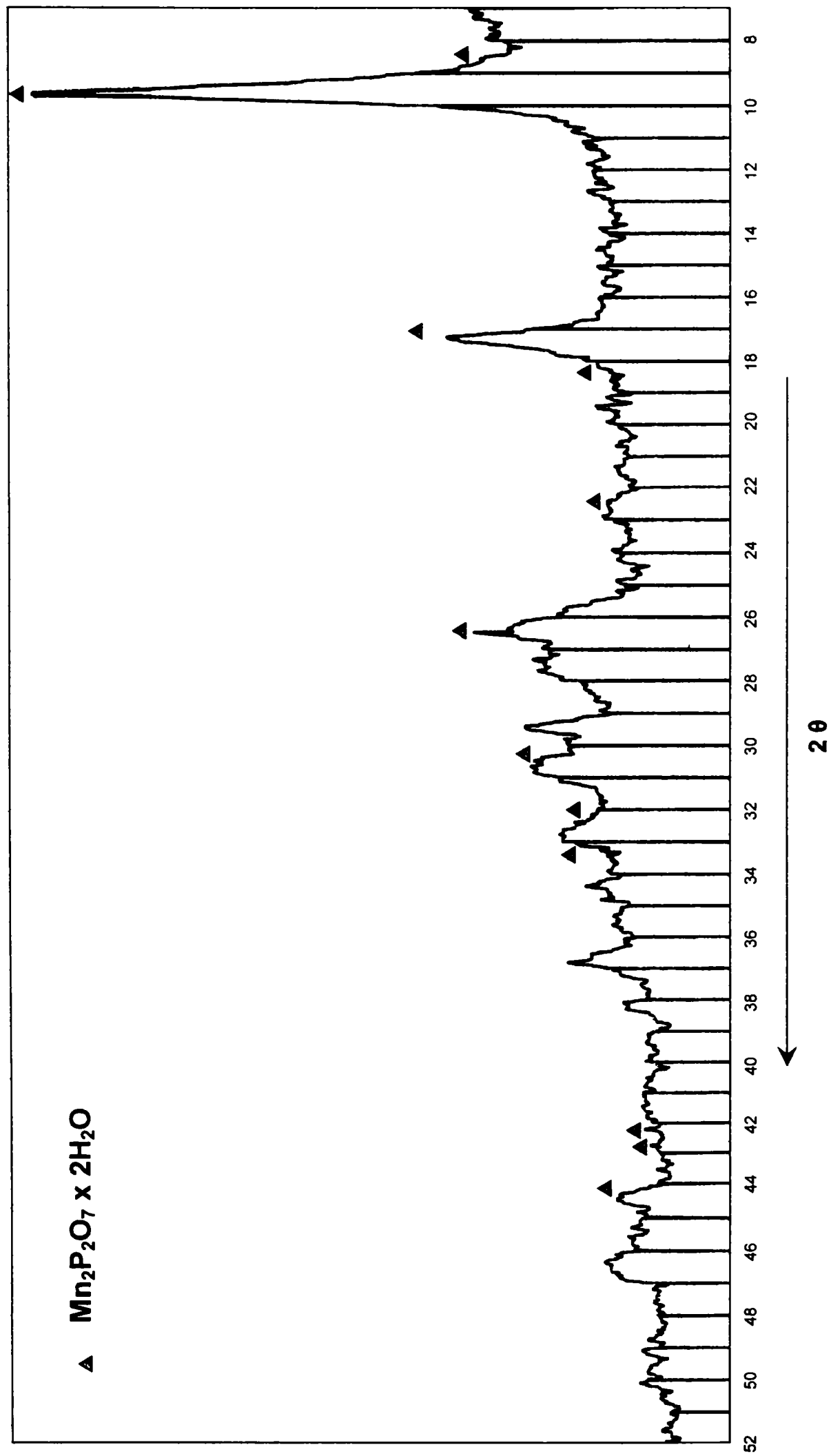


Figura 7.23. Difractograma produsului solid obținut la raport $Na_4P_2O_7:MnSO_4=1:1$, la concentrația 0,075M, pH=9,1 și temperatura de 100°C.

Tabelul 7.14 . Caracteristicile de bază ale compusului $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [228]

2θ	I/I ₀	2θ	I/I ₀
12,358	65	36,502	10
13,272	62	37,240	4
15,095	8	37,582	3
17,076	100	37,677	3
19,925	33	37,759	4
22,035	4	37,945	7
22,667	5	38,398	5
23,197	17	38,698	6
24,419	6	39,356	2
24,862	3	39,509	24
25,486	20	41,261	5
27,035	2	41,708	4
27,575	3	41,730	7
27,729	3	42,490	2
28,434	24	42,784	5
29,848	24	43,260	20
30,208	96	44,075	7
30,460	53	44,722	3
31,177	16	45,539	8
31,433	5	46,529	3
31,836	10	46,570	2
33,460	22	46,829	3
33,676	18	47,388	24
34,249	9	47,420	4
34,547	13	48,289	10
34,815	9	48,539	4
34,987	4	48,588	3
35,562	17	49,560	4
35,903	3	50,290	6

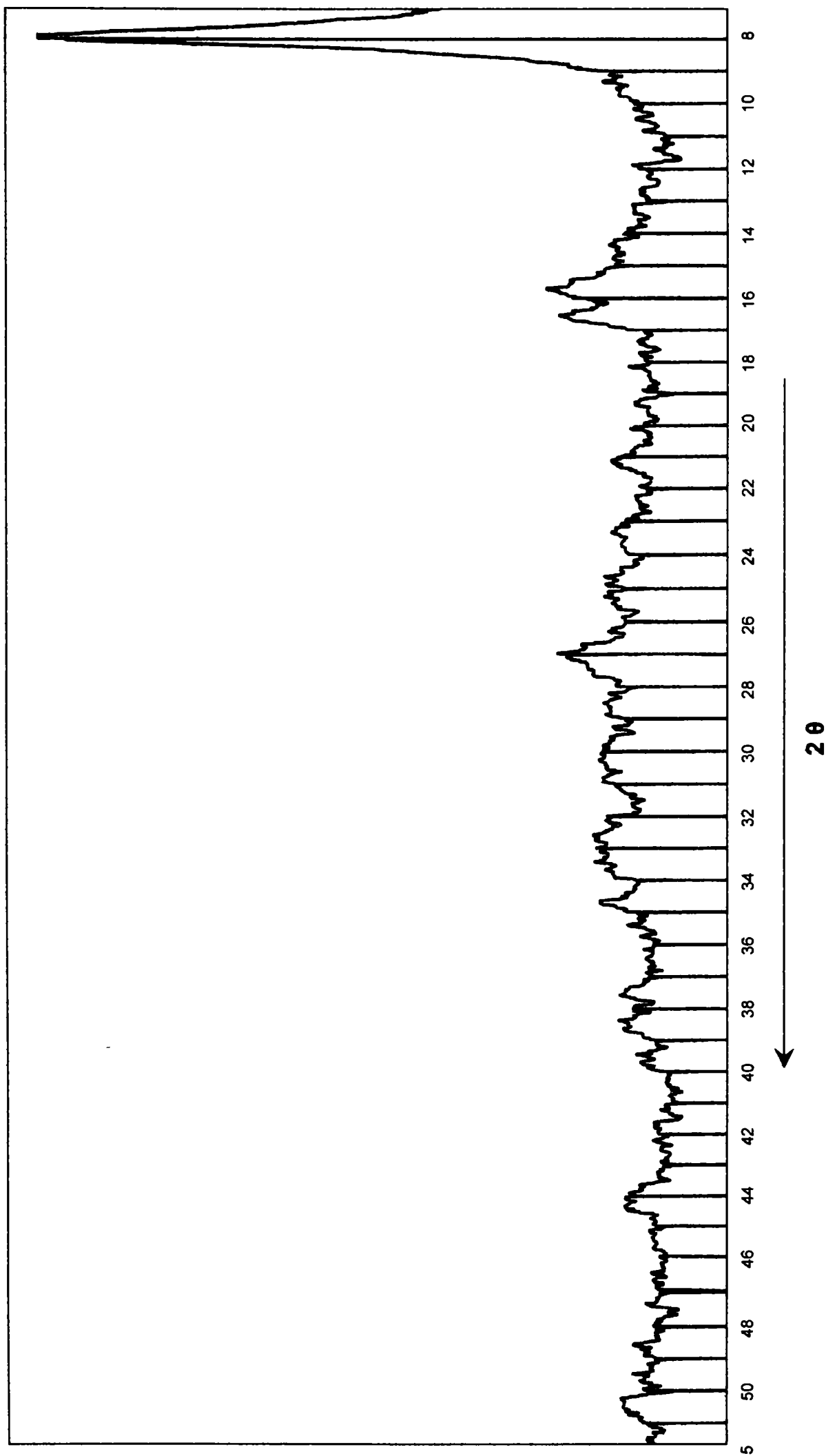


Figura 7.24 Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:2$, la concentrația 0,05M, pH=5,2 și temperatura de 100°C.

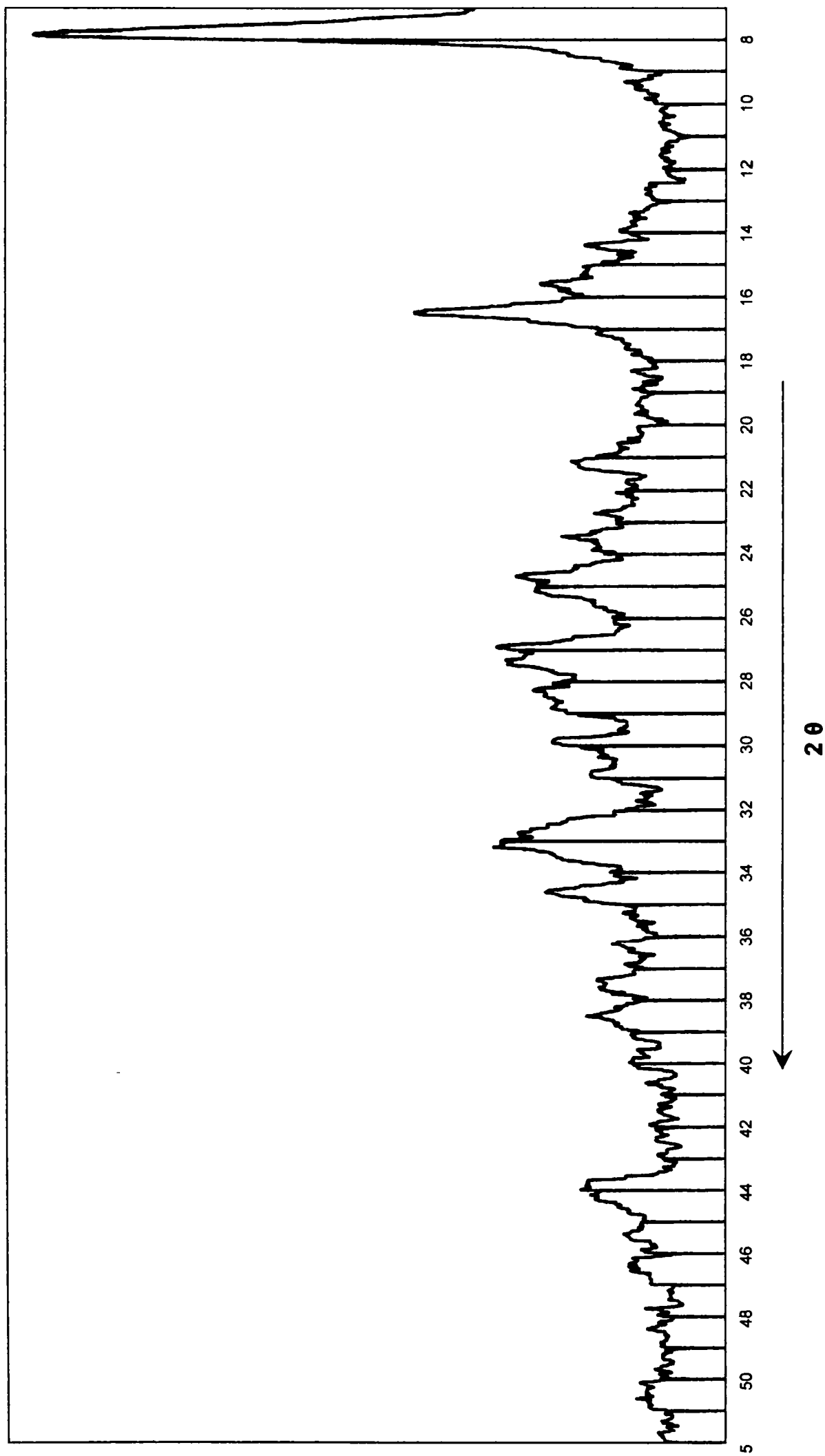


Figura 7.25 Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:2$, la concentrația 0,075M, $\text{pH}=4,4$ și temperatura de 100°C .

7.2.4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale [228, 235]

Studiul a fost realizat pentru produsul, obținut în următoarele condiții optime: raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{MnSO}_4 = 1:1$, concentrație 0,05M, pH=9,5, temperatura de 100°C, iar derivatograma obținută este prezentată în figura 7.26.

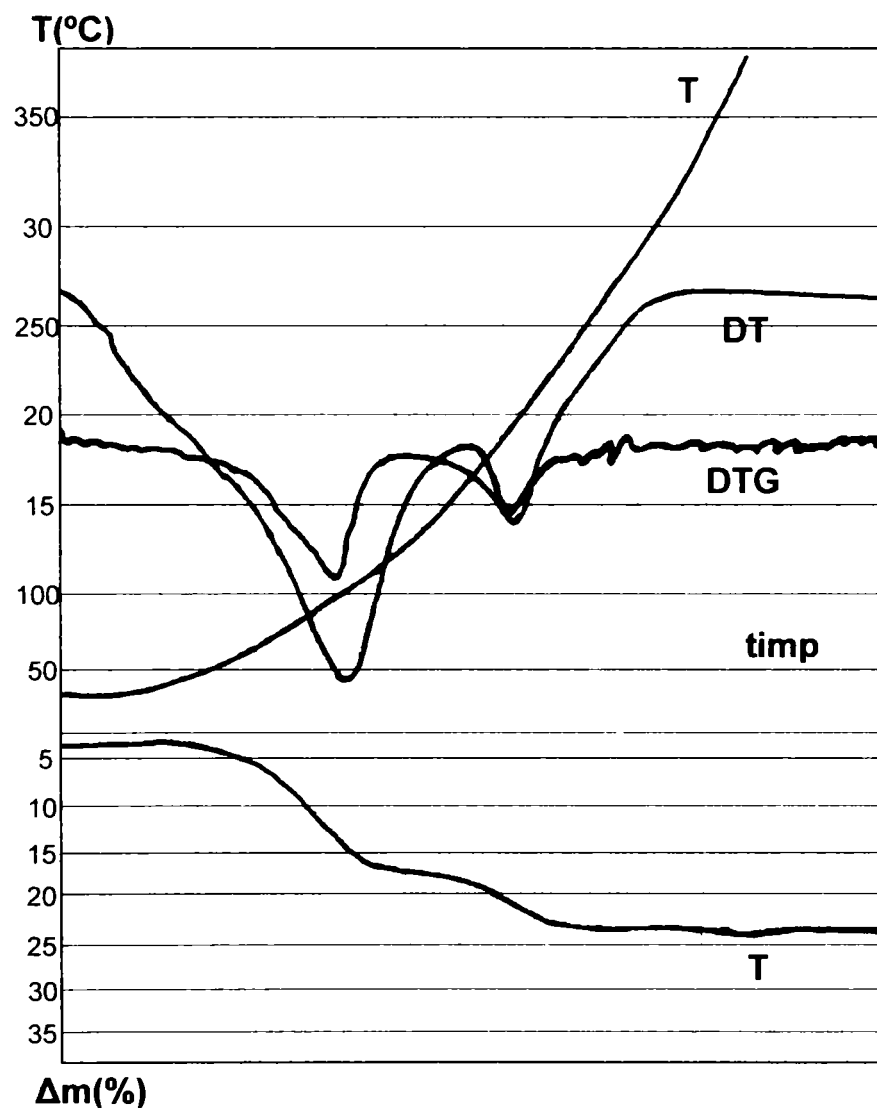


Figura 7.26. Derivatograma produsului, obținut în condiții optime la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{MnSO}_4 = 1:1$, concentrație 0,05M, pH=9,5, $t=100^\circ\text{C}$

Din derivatogramă rezultă două procese endoterme: primul în intervalul 50°C-110°C, corespunzător eliminării apei fizice din produs și caracterizat printr-o pierdere de masă de 12%, iar al doilea, între 160-280°C când are loc eliminarea apei de cristalizare

a produsului, caracterizată printr-o pierdere de masă de circa 11%, ceea ce corespunde unui pirofosfat neutru de mangan dihidrat de forma $Mn_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$.

Produsul solid obținut poate fi folosit ca sursă de microelemente și introdus în procesul de obținere a îngrășămintelor de bază cu microelementul mangan.

7.3. Concluzii

Studiile efectuate în vederea stabilirii condițiilor optime de obținere a pirofosfaților de mangan, au condus la următoarele concluzii:

- dacă se lucrează la raportul $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:1$, concentrație mai mare de 0,05M, pH=8,9-9,5 și temperatură mai mică de 100°C, se obține o masă de reacție vâscoasă, cu aspect gelatinos, care prezintă precipitat coloidal;
- dacă procesul se desfășoară la raportul $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:1$, concentrația de 0,01M, pH=8,8-10, la temperaturi sub 100°C, respectiv la raport $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:2$, aceeași concentrație, pH=6,3 și temperatură de 100°C, se obține o masă de reacție cu aspect lăptos, care nu prezintă precipitat decantabil și filtrabil. Combinațiile complexe formate conțin probabil anionii $[Mn(P_2O_7)]^{4-}$ [59, 143] și/sau $[Mn(P_2O_7)_2]^{6-}$ [59, 100, 143, 144];
- produsele solide obținute la raportul $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:1$, pH=9, concentrație 0,05 și 0,075M, respectiv temperatură de 100°C și un grad de separare de aproximativ 90%, au ca și component produsul de forma $Mn_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$, pus în evidență prin studiile röntgenografice;
- la raportul $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:2$, se obțin produse solide cristalizate (conform studiilor röntgenografice), ușor filtrabile, cu un grad de separare mai mare de 90%, al căror continut în elemente componente variază în funcție de condițiile de desfășurare ale procesului. Astfel:
 - produsele care conțin 13.5-24.52% mangan, 0-2% sodiu și 38-44% P_2O_5 , se obțin la o concentrație de 0,1M, pH=3,7- 4, temperatură mai mică de 100°C, un grad de separare de 95,5%;

- produsele care conțin 5,4-7,9% mangan, 0-5,3% sodiu și 38-44% P_2O_5 , se obțin la o concentrație de 0,075M, pH=3,7-4,4, temperatură mai mică de 100°C, un grad de separare mai mare de 94%;
- produsele cu un conținut de 18-20% mangan, 1,6-2,2% sodiu și 41-43% P_2O_5 , se obțin la o concentrație de 0,5M, pH=3,9-5,2, temperatură mai mică de 100°C, un grad de separare de aproximativ 93%.

Pe baza datelor obținute, produșilor solizi obținuți la raportul $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:2$, le corespund probabil, următoarele formule globale: $Mn_3H_2(P_2O_7)_2 \times nH_2O$, $Na_2MnH_8(P_2O_7)_3 \times nH_2O$, $NaMn_3H_5(P_2O_7)_3 \times nH_2O$, $NaMn_4H_7(P_2O_7)_4 \times nH_2O$.

La raportul $Na_4P_2O_7:MnSO_4 = 1:2$, concentrația de 0,01M, pH=6,3 și temperatura de 100°C, are loc formarea unor combinații complexe, probabil de forma $Na_6Mn(P_2O_7)_2$ [144], care conferă masei de reacție aspect lăptos.

CAPITOLUL VIII

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE FIER

În studiul de față se prezintă cercetările de laborator asupra procesului de obținere a pirofosfaților de fier, din soluții de concentrații bine determinate de pirofosfat de sodiu și sulfat de fier, în vederea stabilirii condițiilor optime de obținere a unui grad maxim de separare a fierului din soluție.

8.1. Studii asupra procesului de separare a fierului din soluție

În vederea obținerii unor precipitate cu conținut ridicat de pirofosfați de fier și ușor filtrabile, pe tot parcursul procesului, s-a acordat o atenție deosebită variației pH-ului final al masei de reacție cu temperatura și concentrația inițială a reactanților.

8.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție

Deoarece pH-ul final al masei de reacție, reprezintă parametrul care influențează cel mai mult natura și compoziția produselor solide obținute, acesta a fost urmărit pe tot parcursul procesului. Datele experimentale sunt prezentate în tabelele 8.1 și 8.2 respectiv figurile 8.1-8.6, în care se prezintă dependențele acestui parametru de *temperatură și concentrația inițială a reactanților*, comparativ pentru cele două rapoarte molare.

Tabelul 8.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție de temperatură, la diferite concentrații inițiale a reactanților și rapoarte molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4$

Temp. (°C)	pH-final							
	Concentrația (mol/l)							
	0,01		0,05		0,075		0,1	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
30	10,9	10,4	7,2	5,0	8,1	5,5	9,2	5,8
60	6,3	4,7	6,7	4,4	7,3	4,4	9,1	5,5
80	6,7	4,9	7,0	4,7	7,4	4,7	9,0	5,6
100	7,8	4,6	7,9	4,5	8,3	4,3	-	-

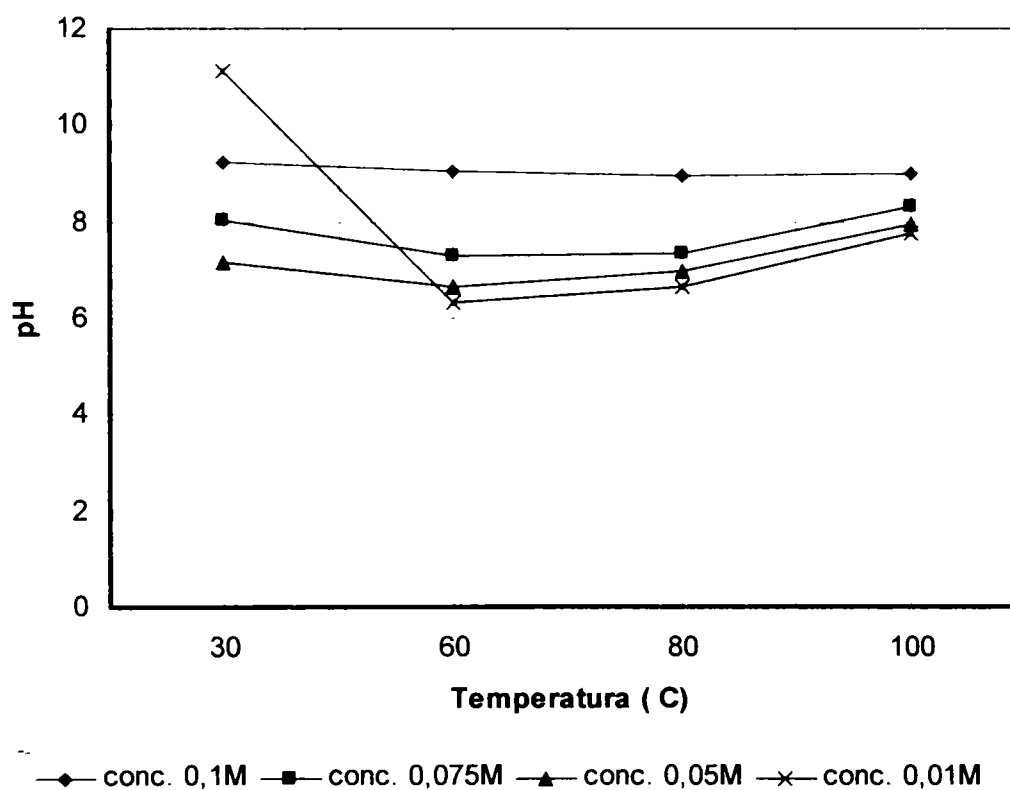


Figura 8.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu temperatura, la diferite concentrații și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$

Din figura 8.1 se poate observa că, la raportul molar de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4= 1:1$, pH-ul masei de reacție se menține relativ constant, odată cu creșterea temperaturii, în domenii diferite, în funcție de concentrația inițială a reactanților:

- la $\text{pH}\approx 9$ pentru concentrația de 0,1M;
- la $\text{pH}\approx 7-8$ pentru concentrația de 0,075M;
- la $\text{pH}\approx 6,5-8$ pentru concentrația de 0,05M;
- la 0,01M, se constată o scădere bruscă a pH-ului din domeniul bazic ($\text{pH}=10$) la 30°C , în domeniul acid ($\text{pH}\approx 6$) la 60°C , după care se menține constant.

La raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:2$ (figura 8.2.), pH-ul se menține constant odată cu creșterea temperaturii în domeniul acid la următoarele valori: $\text{pH}\approx 5,5-6$ la concentrația de 0,1M, între 4-5,5 la concentrația de 0,075M, între 4-5 la concentrația de 0,05M și între 4,7-5 la concentrația de 0,01M, după o scădere bruscă din domeniul bazic ($\text{pH}=10,3$).

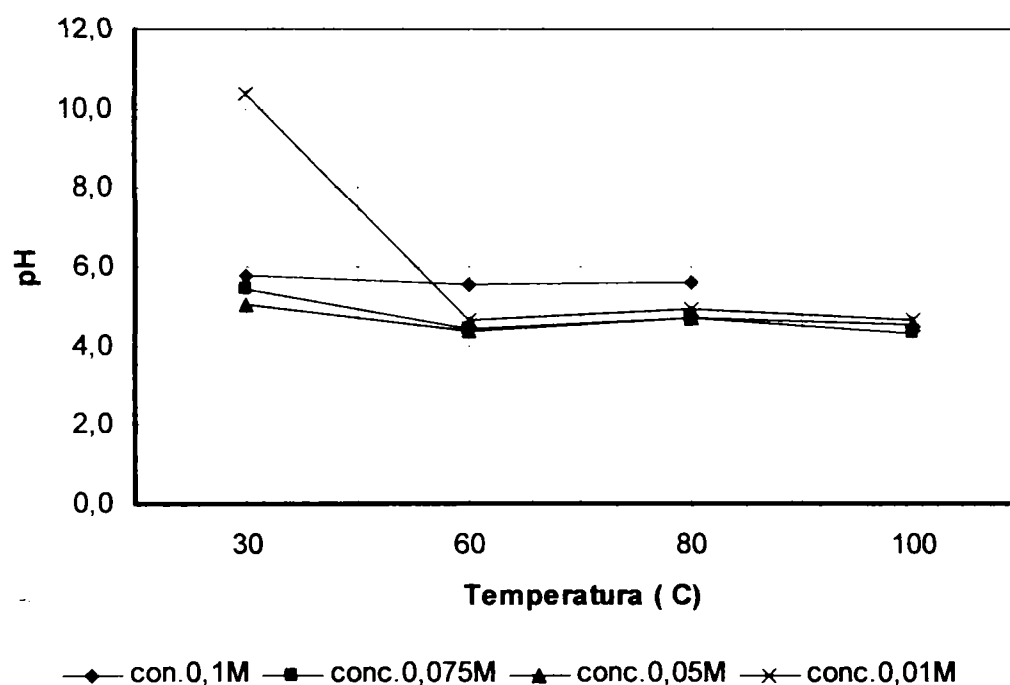


Figura 8.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu temperatura, la diferite concentrații și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4= 1:2$

Din tabelul 8.2 și figurile 8.3-8.6, reprezentând dependențele pH-ului final al masei de reacție de concentrație, la cele patru temperaturi de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte, se poate observa că:

- la 30°C, (figura 8.3), se observă o scădere a pH-ului, în domeniul de concentrație 0,01M - 0,05M, din domeniul bazic (pH≈10, la ambele rapoarte), în domeniul neutru (pH≈7), la raport 1:1 și în domeniul acid (pH≈5), la raport 1:2. După concentrația de 0,05M, se observă o revenire a acestuia în domeniul bazic (pH≈9) la raportul de 1:1 și o menținere relativ constată în domeniul acid (pH≈5-6) la raportul de 1:2;

Tabelul 8.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și rapoarte molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4$

Conc mol/l	pH-final							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	10,9	10,4	6,3	4,7	6,7	4,9	7,8	4,6
0,05	7,2	5,0	6,7	4,4	7,0	4,7	7,9	4,5
0,075	8,1	5,5	7,3	4,4	7,4	4,7	8,3	4,3
0,1	9,2	5,8	9,1	5,5	9,0	5,6	-	-

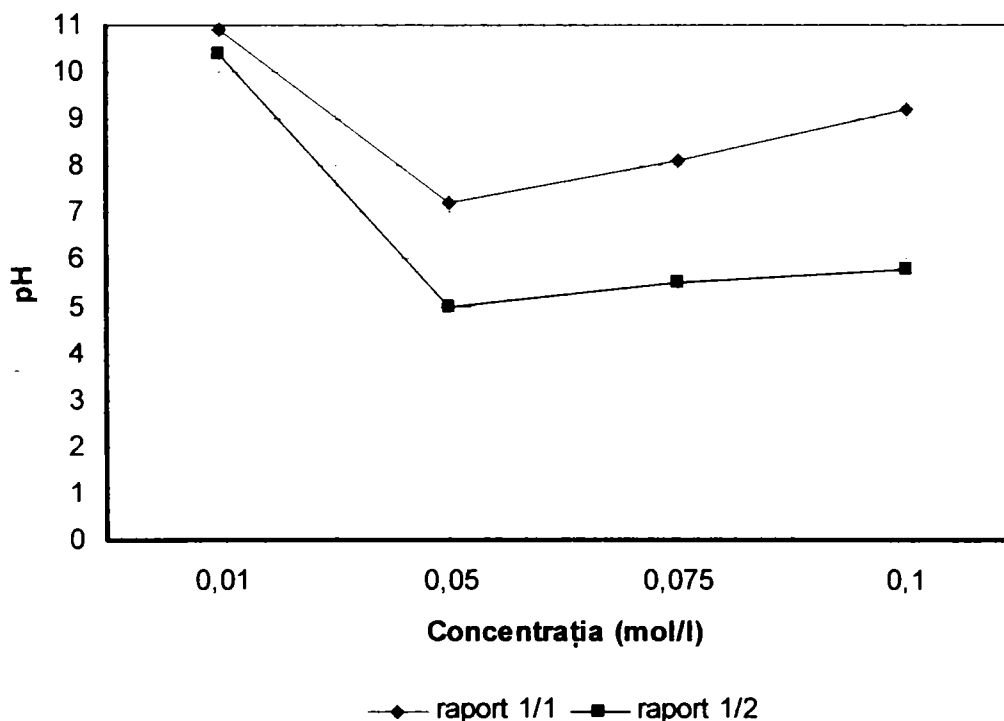


Figura 8.3. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 30°C.

- la 60°C, (figura 8.4), se constată o creștere a pH-ului din domeniul acid (pH≈6) în domeniul bazic (pH≈9), odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, la raportul 1:1. La raportul de 1:2, acesta se menține constant în domeniul acid (pH≈4,5-5,5);

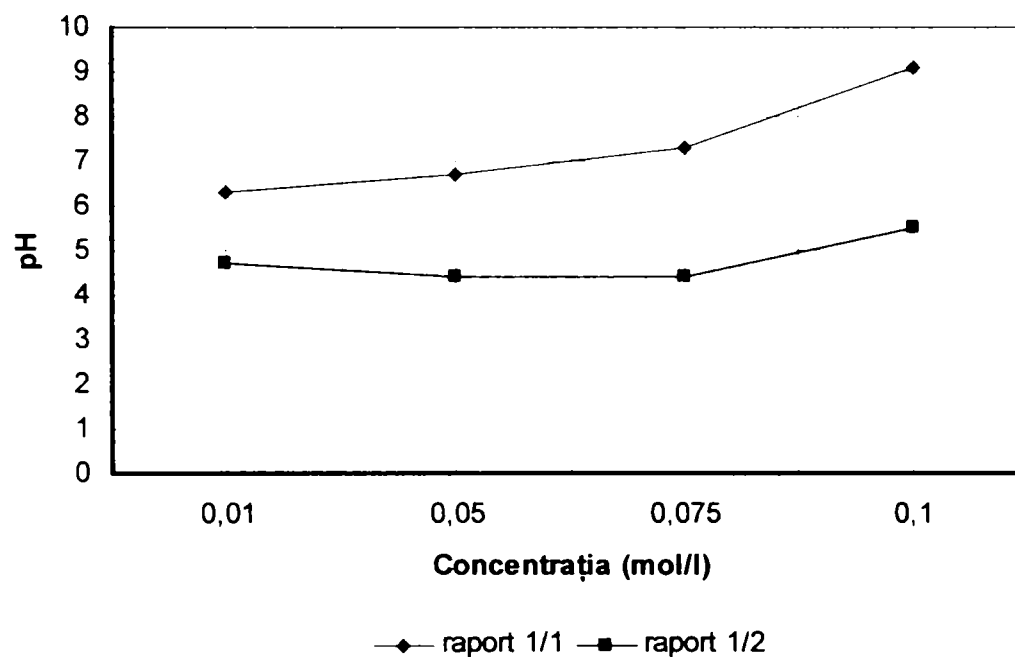


Figura 8.4. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 60°C.

- la 80°C, (figura 8.5), pH-ul are o variație asemănătoare temperaturii de 30°C;

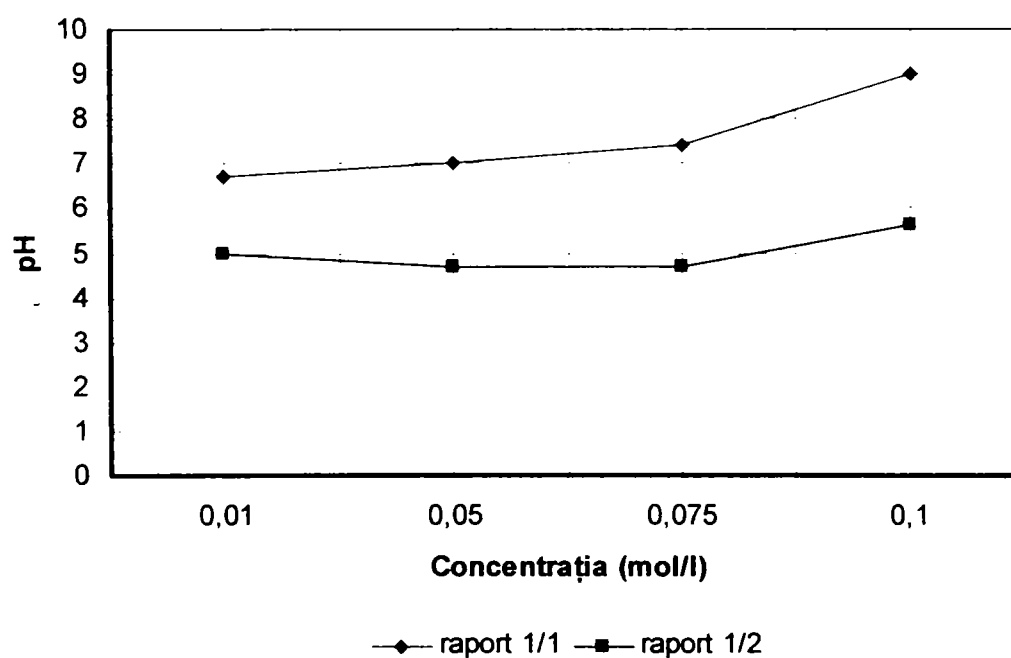


Figura 8.5. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 80°C.

- la 100°C, (figura 8.6), pH-ul final al masei de reacție rămâne constant, odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, la raportul de 1:1 în domeniul bazic (pH≈8), iar la raportul de 1:2 în domeniul acid (pH≈4,5).

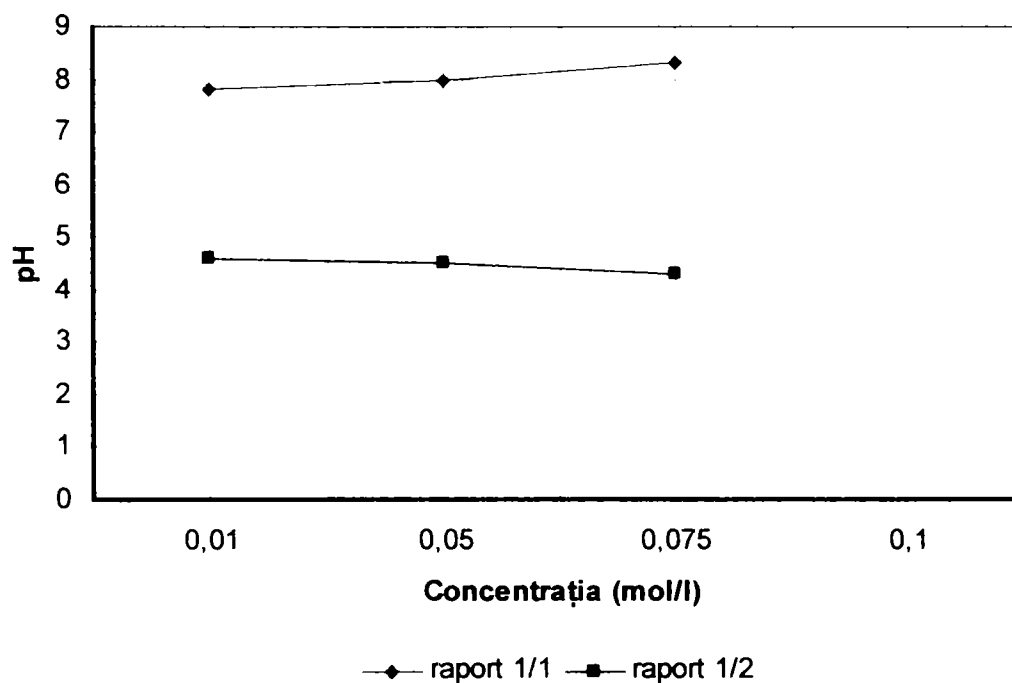


Figura 8.6. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 100°C.

În concluzie, se poate observa că, în cazul procesului de obținere a pirofosfaților de fier, pH-ul final al masei de reacție urmează trei evoluții distincte (figurile 8.7 și 8.8)

O primă evoluție este cea de la 30°C, când se produce o scădere bruscă a pH-ului din domeniul bazic (pH≈10) la 0,01M, în cel acid (pH≈5-7) la 0,05M (la ambele rapoarte).

Cea de-a doua, este a temperaturilor de 60°C și 80°C, unde se observă o creștere a pH-ului din domeniul slab acid (pH≈6), în domeniul bazic (pH≈9), la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:1$ și o menținere relativ constantă în domeniul acid (pH≈4,5-5,5), la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:2$.

A treia evoluție este cea de la temperatura de 100°C, unde pH-ul se menține constant în domeniul bazic (pH≈8), la raportul de 1:1 și acid (pH≈4,5), la raportul de 1:2.

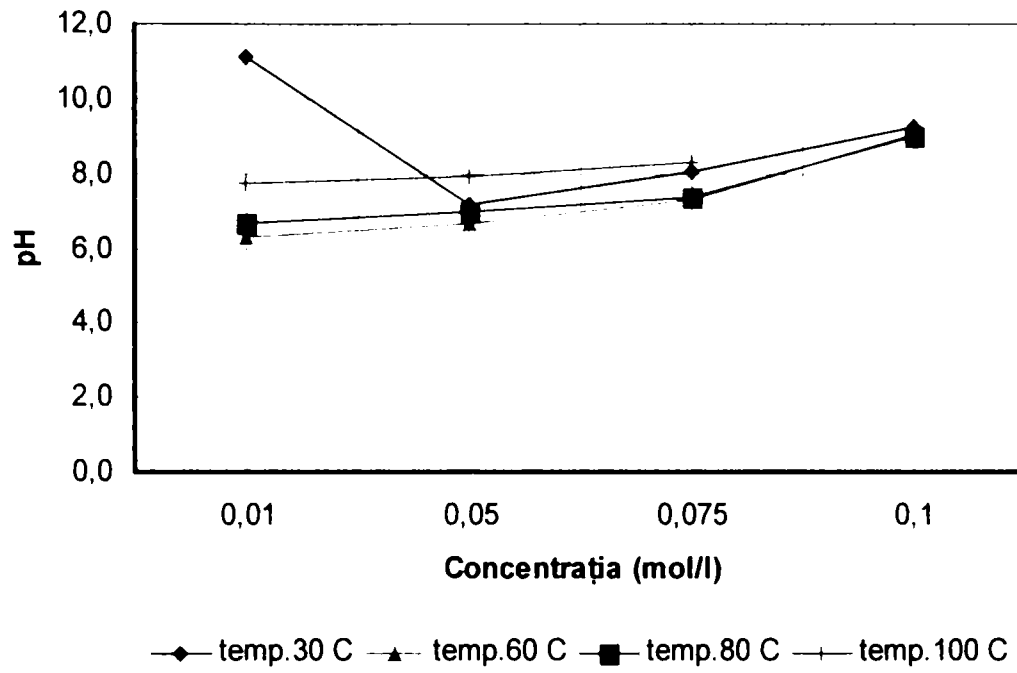


Figura 8.7. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:1$.

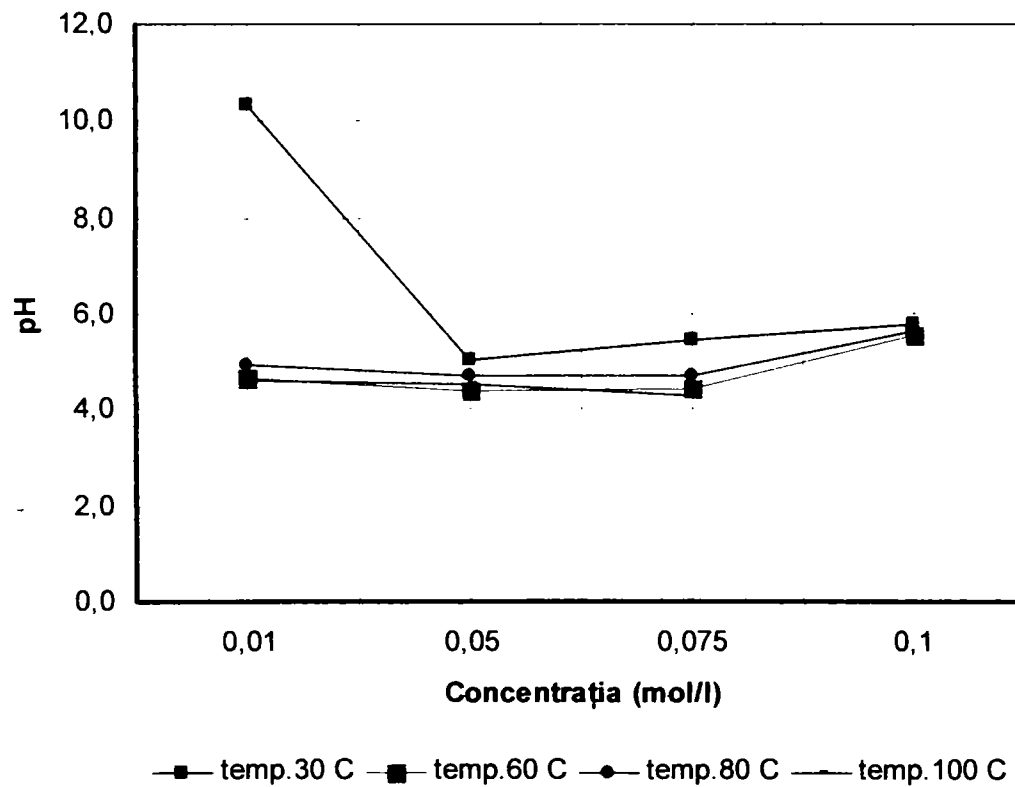


Figura 8.8. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:2$.

8.1.2. Variația gradului de separare (α) al fierului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime de separare a fierului din soluții de concentrații bine determinate de sulfat de fier, s-a urmărit influența concentrației inițiale a reactanților și a temperaturii asupra gradului de separare.

În tabelele 8.3 și 8.4 respectiv figurile 8.9 - 8.14, sunt prezentate datele experimentale obținute.

Tabelul 8.3. Dependența gradului de separare (α) al manganului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la diferite rapoarte. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4$.

Temp. (°C)	Grad de separare (%)							
	Concentrația (mol/l)							
	0,01		0,05		0,075		0,1	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
30	1,6	67,6	0,2	82,1	0,1	77,4	74,1	81,1
60	0,2	71,7	0,1	70,4	4,2	79,3	82,8	80,9
80	2,6	68,1	0,1	75,2	65,4	77,7	89,2	81,1
100	4,8	67,7	0,2	77,4	85,1	81,9	85,6	80,2

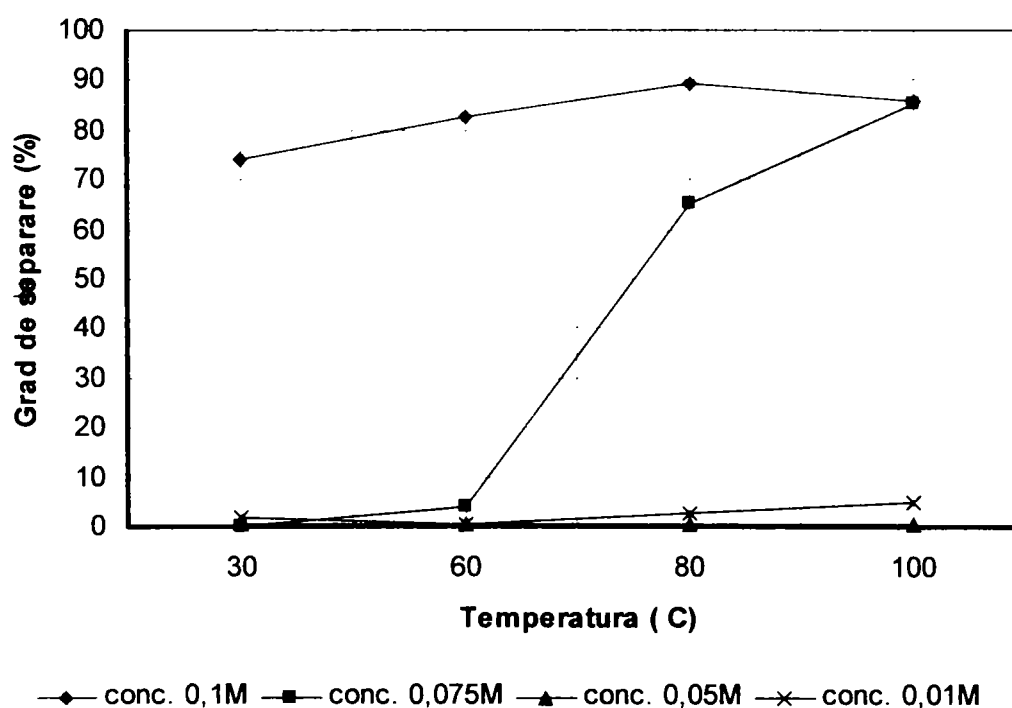


Figura 8.9. Dependența gradului de separare (α) al fierului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$.

Analizând dependența gradului de separare al fierului de temperatură, la diferite concentrații inițiale a reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$, (figura 8.9), se poate observa că la concentrații mici ale reactanților (de 0,01 și 0,05), gradul de separare se menține constant la valori extrem de mici (sub 1%), odată cu creșterea temperaturii. La concentrația de 0,075M, gradul de separare crește începând cu temperatura de 60°C, atingând valori de peste 80% la 100°C.

La raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$, (figura 8.10), gradul de separare rămâne constant odată cu creșterea temperaturii, atingând valori cuprinse între 70-80%, pentru toate concentrațiile.

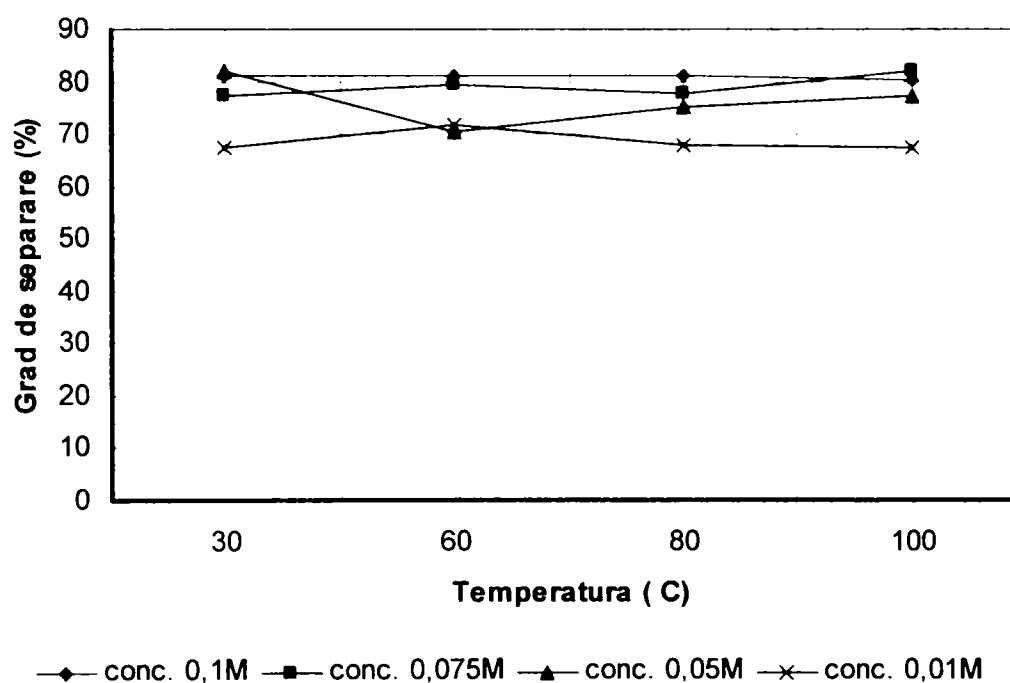


Figura 8.10. Dependenta gradului de separare (α) al fierului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$.

Analizând dependențele gradului de separare (α) de concentrație (tabelul 8.4), la cele patru temperaturi de studiu și comparativ pentru cele două rapoarte, se poate observa că:

- la 30°C, (figura 8.11) și 60°C (figura 8.12), la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$, gradul de separare crește brusc de la valori sub 1% la concentrația de 0,01M la peste 70% începând cu concentrația de 0,075M. La raportul de 1:2, se constată

o menținere relativ constantă a gradului de separare între 70-80%, odată cu creșterea concentrației reactanților.

Tabelul 8.4. Dependența gradului de separare (α) al manganului de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și rapoarte $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4$.

Conc mol/l	Grad de separare (%)							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	1,6	67,6	0,2	71,7	2,6	68,1	4,8	67,7
0,05	0,2	82,1	0,1	70,4	0,1	75,2	0,2	77,4
0,075	0,1	77,4	4,2	79,3	65,4	77,7	85,1	81,9
0,1	74,1	81,1	82,8	80,9	89,2	81,1	85,6	80,2

- la 80°C, (figura 8.13) și 100°C, (figura 8.14), creșterea bruscă a gradului de separare, la raportul de 1:1, se produce începând cu concentrația de 0,05M, de la valori sub 5% până la valori mai mari de 80%. La raportul 1:2, gradul de separare se menține constant la valori ridicate cuprinse între 70-80%.

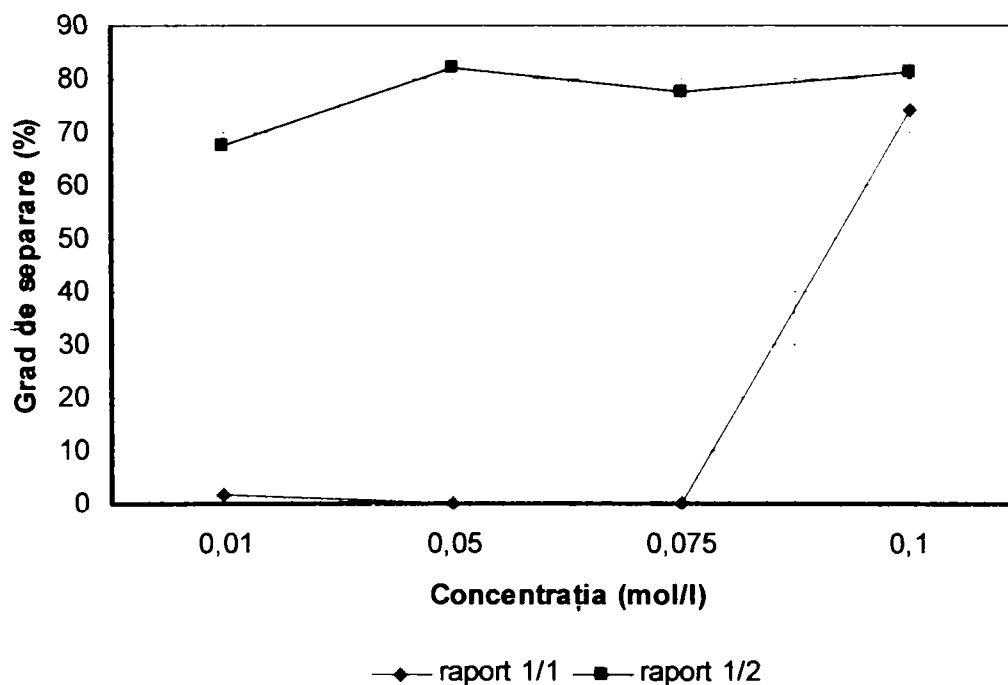


Figura 8.11. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 30°C.

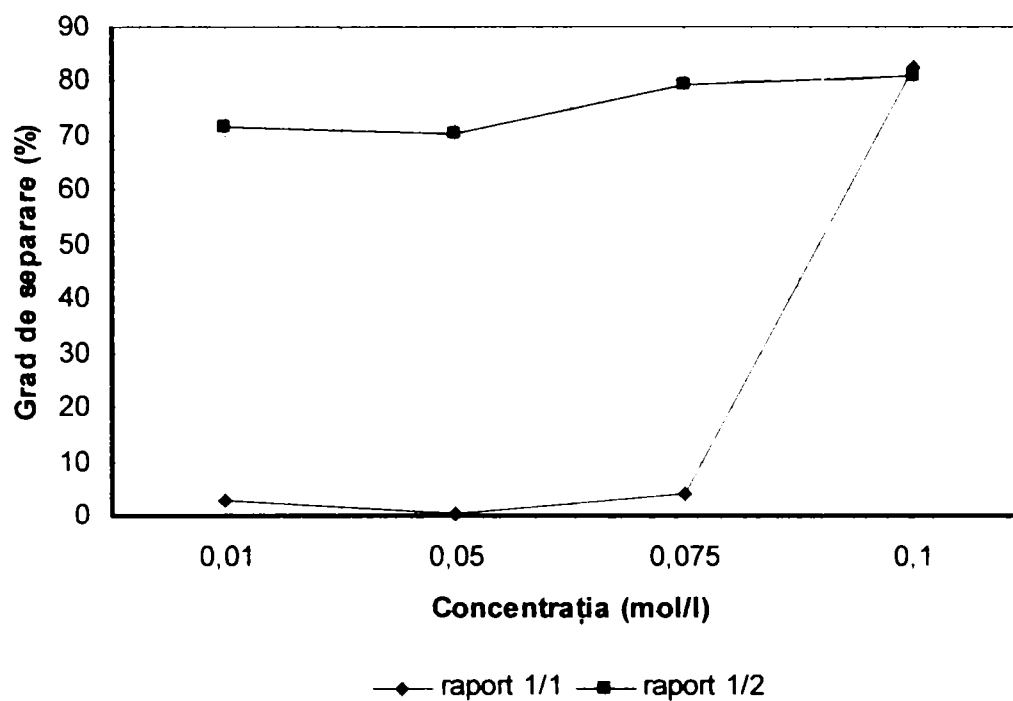


Figura 8.12. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 60°C.

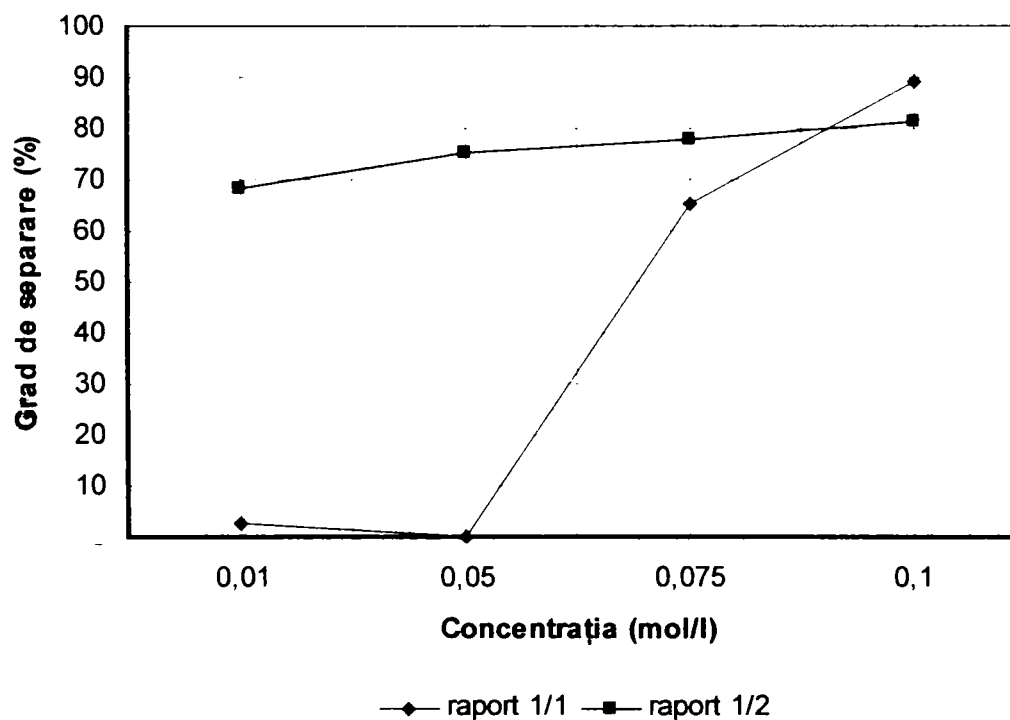


Figura 8.13. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 80°C.

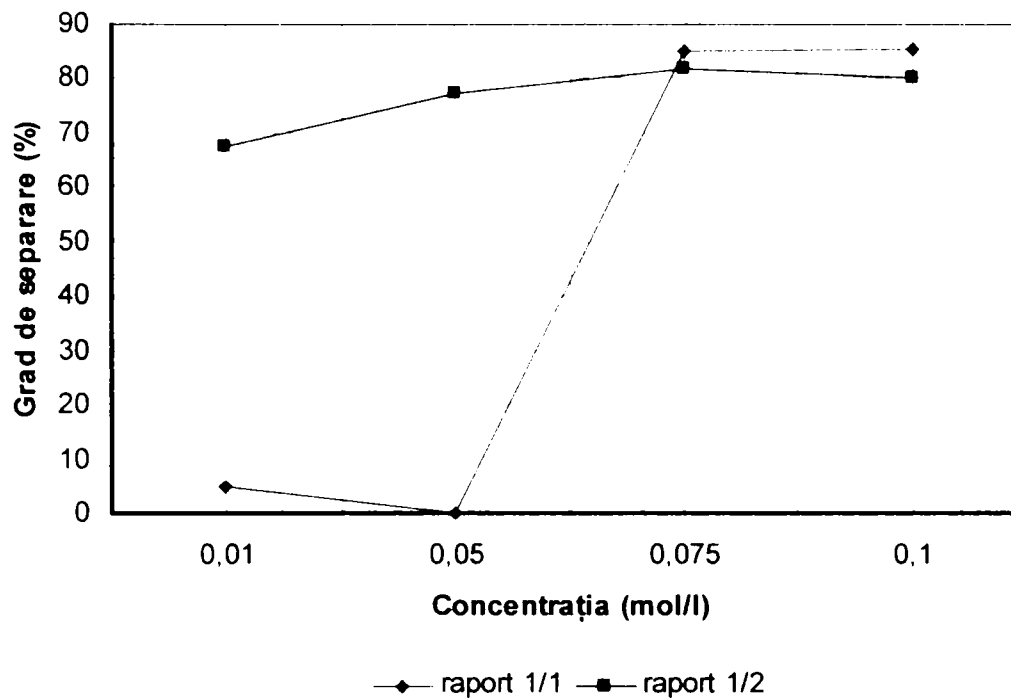


Figura 8.14. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte și temperatura de 100°C .

Analizând dependențele gradului de separare a fierului cu temperatura și concentrația inițială a reactanților, se constată, la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$, o creștere pronunțată a gradului de separare (începând cu concentrația de 0,075M la 30°C și 60°C și cu concentrația de 0,05M la 80°C și 100°C) odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, de la valori mai mici de 1% până la valori mai mari de 80%, la toate temperaturile (figura 8.15).

La raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$, gradul de separare se menține relativ constant odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, la valori mai mari de 80%, la toate temperaturile (figura 8.16).

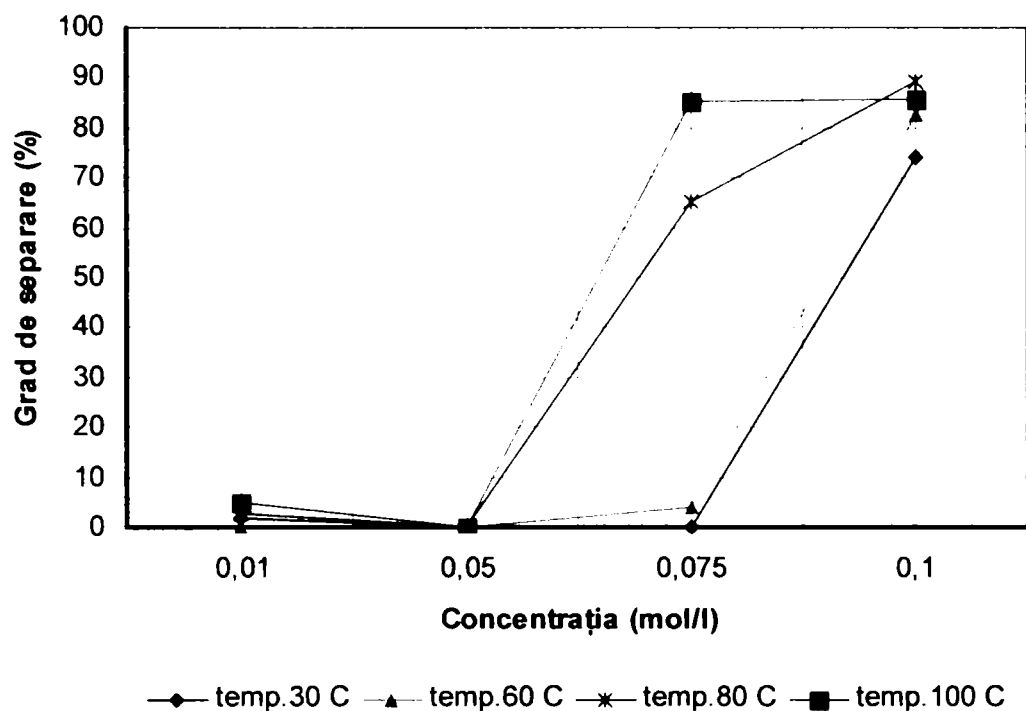


Figura 8.15. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$.

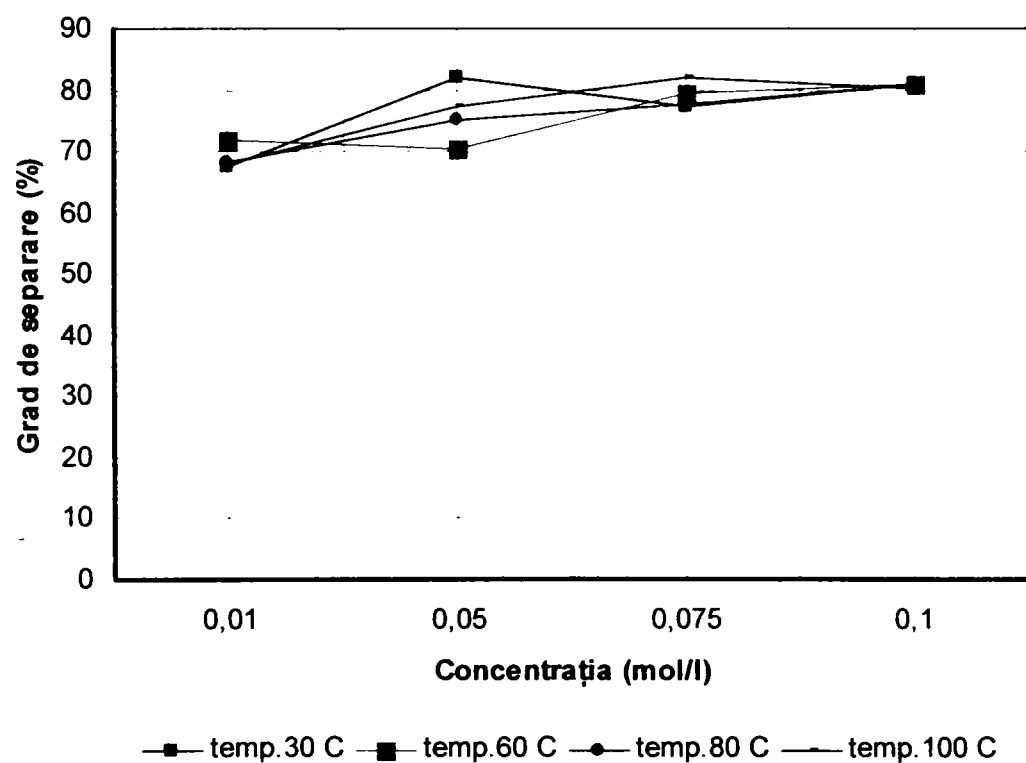


Figura 8.16. Dependența gradului de separare (α) de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$.

8.2. Studii asupra produselor solide separate

Produsele solide obținute au fost supuse unui studiu complex care cuprinde: analiza chimică, analiza röntgenografică, analiza FT-IR, analiză termică și termodiferențială.

8.2.1. Studii asupra compoziției chimice [242]

De remarcă, este faptul că, la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$, condițiile procesului nu au permis obținerea unor precipitate ușor filtrabile, care să poată fi supuse analizelor complexe, iar întreaga cantitate de fier a rămas în masa de reacție, sub forma unor **compuși coloidal** foarte stabili în timp, probabil de forma $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ (la pH=9-10 [156]), $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ (la pH=10 [100]), $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ (la pH=8-10 [100, 157, 160, 161]) sau $[\text{FeH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$ (la pH=6-9 [162]), respectiv sub formă de **complecși în soluții limpezi**, cum este cazul soluției obținute la concentrația de 0,01M și pH=6,5-7,5, la toate temperaturile, probabil de forma $[\text{FeH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$ (la pH=6-9 [162]). Observațiile asupra procesului de precipitare în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și temperaturi, sunt prezentate în tabelul 8.5.

Pentru a putea determina natura precipitatelor coloidale, obținute la acest raport, s-au supus filtrării și analizei chimice, produsele obținute la o concentrație a reactanților de 0,075M și temperatura de 100°C (pH=8,3) respectiv 80°C (pH=7,4). Datele referitoare la compoziția chimică sunt prezentate în tabelul 8.6.

Tabelul 8.5. Caracterizarea procesului de obținere a pirofosfaților de fier în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la diferite temperaturi și la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$

Conc. (mol/l)	pH final	Observații asupra procesului de precipitare
0,01	6,5-7,5	La toate temperaturile se obține o masă de reacție limpede, de culoare portocaliu-roșcat care nu prezintă precipitat
0,05	7,2	- la 30°C-masă de reacție turbure, vâscoasă, stabilă în timp, prezintă precipitat coloidal nefiltrabil, de culoare verde-maroniu.
	6,7	- la 60°C- masă de reacție turbure, vâscoasă, stabilă în timp, prezintă precipitat coloidal nefiltrabil de culoare brună
	7,0	- la 80°C- masă de reacție turbure, vâscoasă, stabilă în timp, prezintă precipitat coloidal nefiltrabil de culoare brun- roșcat
	7,9	- la 100°C- masă de reacție turbure, vâscoasă, stabilă în timp, prezintă precipitat coloidal nefiltrabil de culoare bej închis
0,075	8,0	- la 30°C-masă de reacție turbure, vâscoasă, stabilă în timp, prezintă precipitat coloidal nefiltrabil, de culoare verde-maroniu
	7,3	- la 60°C și 80°C - masă de reacție turbure, vâscoasă, stabilă în timp, prezintă precipitat coloidal nefiltrabil de culoare verde
	8,3	- la 100°C- masă de reacție turbure, cu tendință de decantare în straturi, primul în cantitate mai mare, format dintr-un precipitat voluminos de culoare bej, iar al doilea strat în cantitate mică format dintr-un precipitat de culoare crem.
0,1	9,0-9,2	La toate temperaturile se obține o masă de reacție vâscoasă, cu aspect gelatinos, foarte stabilă în timp care prezintă precipitat coloidal de culoare bej-crem.

Tabelul 8.6. Compoziția chimică a produselor obținute la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$, în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la concentrație inițială a reactanților de 0,075M, la 80°C și 100°C

Conc. mol/l	Temp. (°C)	pH	Compoziția chimică (%)		
			Fe^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,075	80	7,4	38,55	7,21	31,65
0,075	100	8,3	31,98	7,20	25,04

Prođușilor solizi separați le pot fi atribuite, pe baza compoziției chimice, următoarele formule globale: $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{OH})_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{nH}_2\text{O}$ sau $\text{NaFe}_3(\text{OH})_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{nH}_2\text{O}$.

Datele experimentale privind compoziția chimică a produselor obținute la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$, concentrații bine determinate a reactanților și diferite temperaturi, sunt prezentate în tabelele 8.7-8.10.

Tabelul 8.7. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la 30°C și la raport, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$.

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Fe ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,05	5,0	41,71	4,10	30,44
0,075	5,5	42,12	4,55	30,11
0,1	5,8	42,79	4,10	32,32

Tabelul 8.8. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la 60°C și raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$.

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Fe ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	4,7	44,32	3,11	25,14
0,05	4,4	39,70	4,54	28,92
0,075	4,4	44,20	4,51	29,46
0,1	5,5	42,88	4,46	32,66

Tabelul 8.9 Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la 80°C și raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$.

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Fe ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	5,0	42,92	4,54	15,72
0,05	4,7	39,85	4,53	29,10
0,075	4,7	40,10	4,51	26,80
0,1	5,6	45,46	4,16	30,66

Tabelul 8.10 Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la 100°C și raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Fe ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	4,6	44,79	2,61	30,88
0,05	4,5	44,77	3,10	32,43
0,075	4,3	45,45	3,20	33,33

La raportul molar $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$, precipitatele obținute la pH= 4,4 – 5,6, au fost filtrate mult mai ușor. Analizând compoziția chimică a acestora se poate observa că la toate temperaturile conținutul în fier variază între 38 - 45%, de P₂O₅ 28 – 35%, iar de sodiu 3 - 4,5%. Conform acestei compoziții în produsele solide, raportul de combinare Fe²⁺ /P₂O₅ este cuprins între 3 – 3,5 respectiv Na⁺ / P₂O₅ =0,8 – 1,78. Ținând cont de rapoartele de combinare, produșiiilor solizi le pot corespunde formulele globale de forma: Na₂Fe₇(OH)₈(P₂O₇)₂ x nH₂O, NaFe₃(OH)₃P₂O₇ x nH₂O, NaFe₇(OH)₇(P₂O₇)₂ x nH₂O.

8.2.2. Studii FT-IR [215-223]

Studiile FT-IR, au fost efectuate pentru produse solide obținute în următoarele condiții:

- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:1$, concentrația de 0,075M, pH=7,4 și temperatura de 80°C;
- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:1$, concentrația de 0,075M, pH=8,3 și temperatura de 100°C;
- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$, concentrația de 0,075M, pH=4,7 și temperatura 80°C;
- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$, concentrația de 0,075M, pH=4,3 și temperatura 100°C;
- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$, concentrația de 0,01M, pH=5 și temperatura 80°C.

În figurile 8.17 și 8.18, sunt prezentate două spectre reprezentative pentru produșii obținuți la cele două rapoarte molare. Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice, atribuite în conformitate cu datele din literatură [215-223], pentru spectrele obținute practic, sunt prezentate în tabelul 8.11 și 8.12.

Tabelul 8.11. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:1$, la concentrația de 0,075M la temperatura de 80°C și pH=7,4

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm ⁻¹)
δPO_2	556,08(polifosfat);
$\nu_s POP$	669,15
P – O – P	744,75
$P_2O_7^{4-}$	916,57
Me-OH	1088,50 (larg);
P – OH	2342,90

Tabelul 8.12. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$, la concentrația de 0,075M la temperatura de 80°C și $\text{pH}=4,7$

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm^{-1})
δPO_2	555,72(polifosfat);
$\nu_s \text{POP}$	669,12
P – O – P	751,38
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	923,65
Me-OH	1114,50 (larg);
P – OH	2335,90

Din analiza spectrelor obținute practic, la cele două rapoarte (figurile 8.17, 8.18 și tabelele 8.11, 8.12), reiese faptul că, produsele solide sunt aproape identice. Deoarece banda de frecvență atribuită legăturii Me – OH, este foarte largă, acest lucru confirmă formarea unor pirofosfați bazici de fier.

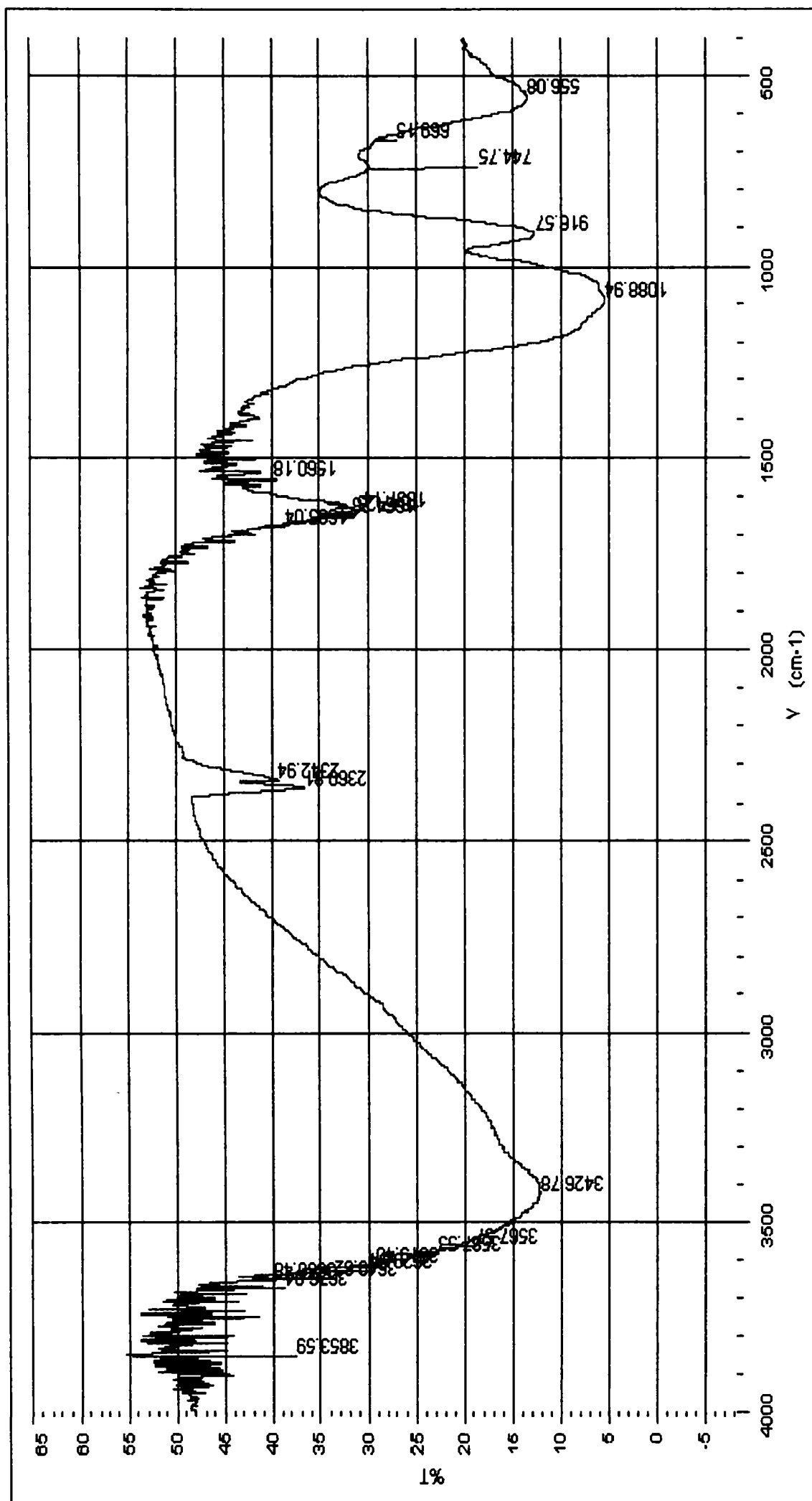


Figura 8.17 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:1$, la concentrația 0,075M, pH=7,4 și temperatura de 80°C.

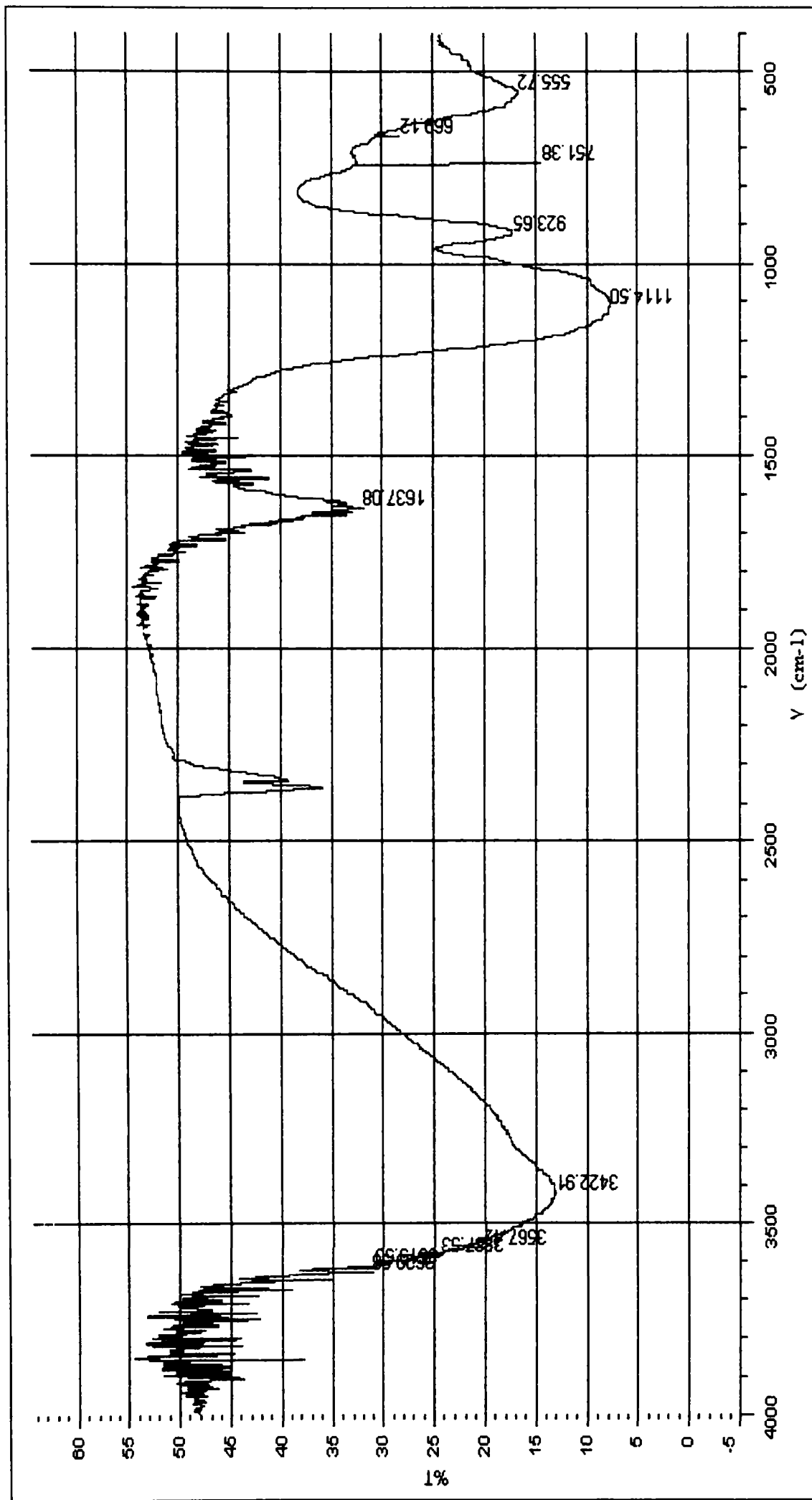


Figura 8.18 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:2$, la concentrația 0,075M, $\text{pH}=4,7$ și temperatura de 80°C .

8.2.3 Studii röntgenografice

Studiile röntgenografice, au fost realizate pentru următoarele produse solide obținute în condițiile:

- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:1$, concentrația de 0,075M, pH=7,4 și temperatura de 80°C;
- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:1$, concentrația de 0,075M, pH=8,3 și temperatura de 100°C;
- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$, concentrația de 0,075M, pH=4,7 și temperatura 80°C;
- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$, concentrația de 0,075M, pH=4,3 și temperatura 100°C;
- la raport $Na_4P_2O_7:FeSO_4 = 1:2$, concentrația de 0,01M, pH=5 și temperatura 80°C.

Din analiza difractogramelor obținute, s-a putut constata, că toți produșii studiați au structură amorfă (figura 8.19)

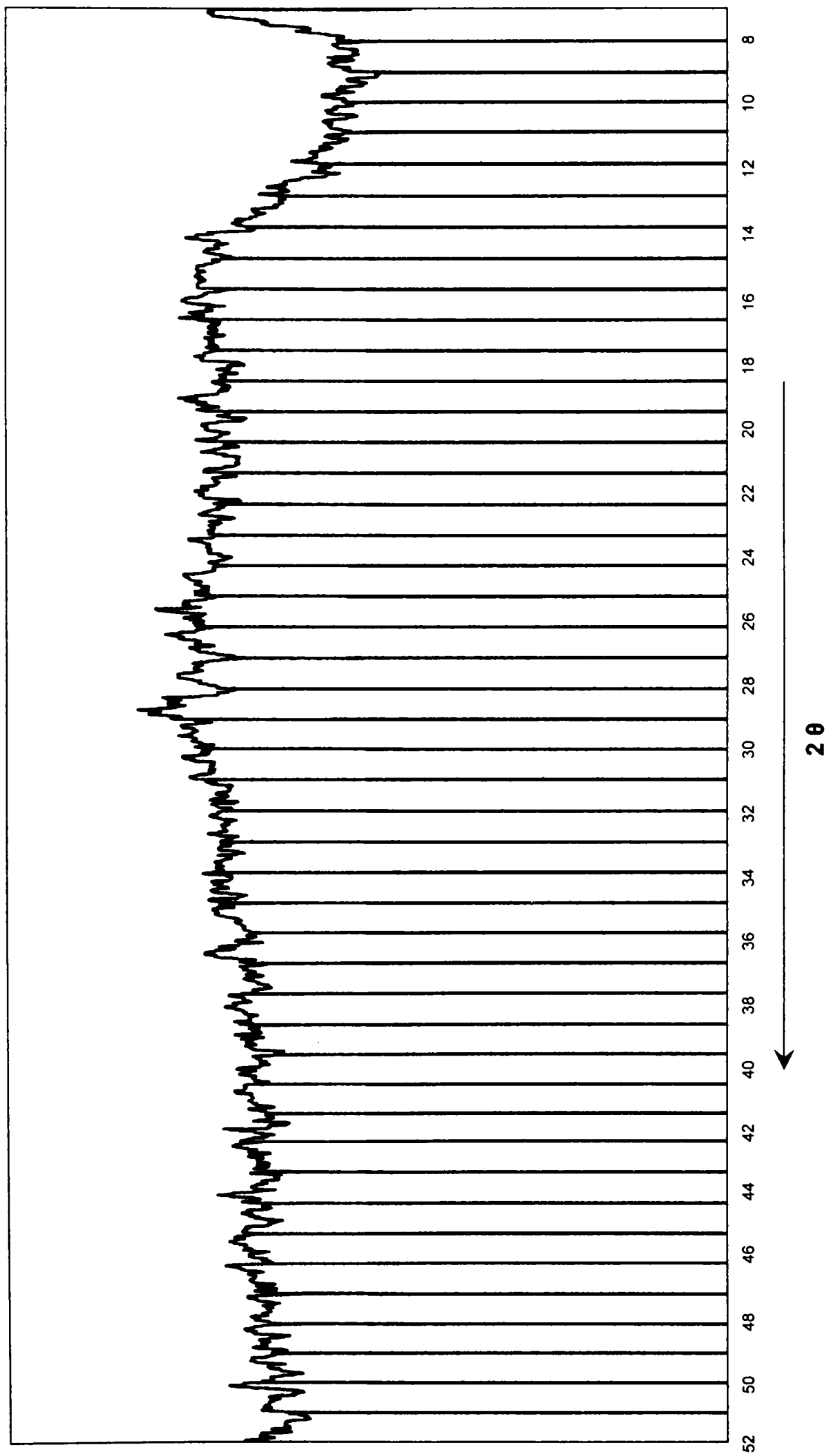


Fig. ra 8.19. Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:1$, la concentrația 0,075M, pH=7,4 și temperatura de 80°C.

8.2.4. Studii termogravimetrice și termodiferențiale [228, 235]

Studiul a fost realizat pentru produsele obținute în următoarele condiții optime: raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{FeSO}_4 = 1:2$, concentrație 0,075M, pH=4,3 și temperatură de 100°C. Derivatograma obținută practic este prezentată în figura 8.20.

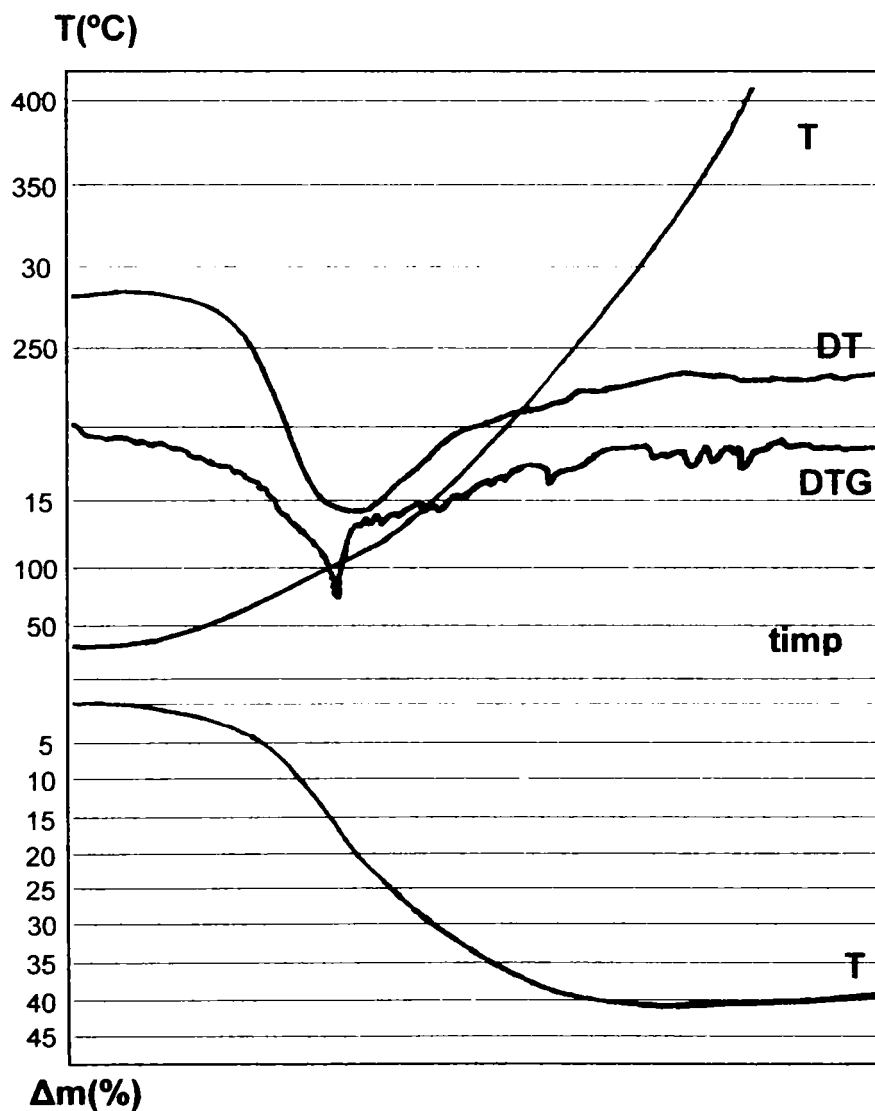


Figura 8.20 Derivatograma produsului, obținut în condiții optime la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 : \text{FeSO}_4 = 1:2$, concentrație 0,075M, pH=4,3, $t=100^\circ\text{C}$

Din derivatogramă rezultă că procesul de descompunere este unul endoterm care începe la 50°C și continuă până la 225°C. În acest interval produsul pierde atât apa legată fizic cât și pe cea de constituție. Aceasta datorită existenței compușilor bazici. Pierderea de masă este de 40%.

Produsul solid obținut poate fi folosit ca sursă de microelemente și introdus în procesul de obținere a îngrășămintelor de bază cu microelementul fier.

8.3.Concluzii

În urma studiilor efectuate asupra procesului de obținere a pirofosfaților de fier din sistemul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{FeSO}_4$, s-au obținut:

- o masă de reacție turbure, vâscoasă, stabilă în timp, care prezintă precipitat coloidal format din pirofosfați bazici de fier (probabil de forma: $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ (la $\text{pH}=9-10$ [156]), sau $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ (la $\text{pH}=10$ [100]), $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ (la $\text{pH}=8-10$ [100, 157, 160, 161]), $[\text{FeH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$ (la $\text{pH}=6-9$ [162]), (fapt confirmat de analiza chimică și FT-IR), dacă procesul se desfășoară la raportul de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$, concentrație mai mare de 0,05M, $\text{pH}=6,7 - 9,2$ și temperatură mai mică de 100°C ;
- soluții limpezi (fără fază solidă), de culoare portocaliu roșcat (datorită formării complexilor stabili de forma $[\text{FeH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$ [162]), în condițiile de raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:1$, concentrație mai mică de 0,05M, $\text{pH}=6,5-7,5$ și temperatură mai mică de 100°C $[\text{FeH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$;
- produse solide amorfe (fapt confirmat de studiile röntgenografice), cu un grad de separare mai mare de 80%, dacă procesul se desfășoară la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$, concentrație mai mică de 0,1M, $\text{pH}=4,4-5,6$ și temperatură mai mică de 100°C . Studiile FT-IR, confirmă faptul că acestea corespund unor amestecuri de pirofosfați bazici, având un conținut de 38-45% fier, 3-4,5% sodiu și 28-35% P_2O_5 . Acestora le pot corespunde, probabil, următoarele formule globale $\text{Na}_2\text{Fe}_7(\text{OH})_8(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaFe}_3(\text{OH})_3\text{P}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaFe}_7(\text{OH})_7(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$.

CAPITOLUL IX

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DE COBALT

Cercetările efectuate asupra procesului de obținere a pirofosfaților de cobalt din soluții, au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului, în vederea realizării unui grad maxim de separare a cobaltului sub formă de pirofosfați de compoziție bine determinată.

9.1. Studii asupra procesului de separare a cobaltului din soluție

În timpul cercetărilor de laborator privind obținerea pirofosfaților de cobalt, pe tot parcursul procesului s-a acordat o atenție deosebită variației pH-ului final al masei de reacție cu temperatura și concentrația reactanților, pentru stabilirea condițiilor optime formării precipitatelor ușor filtrabile și cu conținut ridicat de pirofosfați de cobalt.

9.1.1. Variația pH-ului final al masei de reacție

Studiul experimental a demonstrat că există o strânsă legătură între pH-ul final al masei de reacție, concentrația reactanților și temperatură.

Datele experimentale sunt prezentate în tabelele 9.1 și 9.2 și figurile 9.1 și 9.2.

Tabelul 9.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și rapoarte molare $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4$

Conc mol/l	pH-final							
	Temperatura (°C)							
	30		60		80		100	
	Raport molar							
	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
0,01	8,0	6,1	-	5,8	-	5,7	8,8	6,3
0,05	9,0	5,0	-	5,1	-	5,0	8,6	4,8
0,075	9,0	6,0	9,3	5,3	9,2	5,2	9,2	5,0
0,1	-	5,3	-	5,3	9,0	5,2	8,8	5,9

Din datele experimentale prezentate în tabelul 9.1, se poate observa că la raportul molar de 1:1, pH-ul final al masei de reacție are valori cuprinse între 8 și 9 la toate concentrațiile și temperaturile de studiu.

Din tabelul 9.1 și figura 9.1 se poate observa că, la raportul molar de 1:2, pH-ul masei de reacție se menține constant în domeniul acid ($\text{pH} \approx 5-6$), odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților, la toate temperaturile.

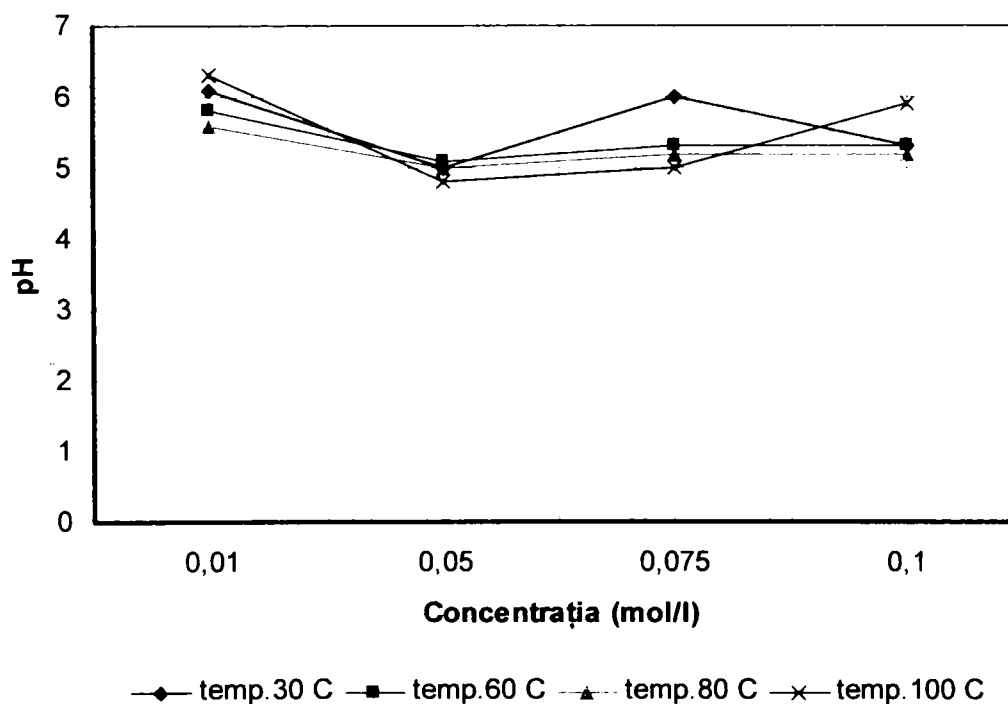


Figura 9.1. Dependența pH-ului final al masei de reacție cu concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:2$

Tabelul 9.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:2$

Temperatura (°C)	pH-final			
	Concentrația (mol/l)			
	0,01	0,05	0,075	0,1
30	6,1	5,0	6,0	5,3
60	5,8	5,1	5,3	5,3
80	5,6	5,0	5,2	5,2
100	6,3	4,8	5,0	5,9

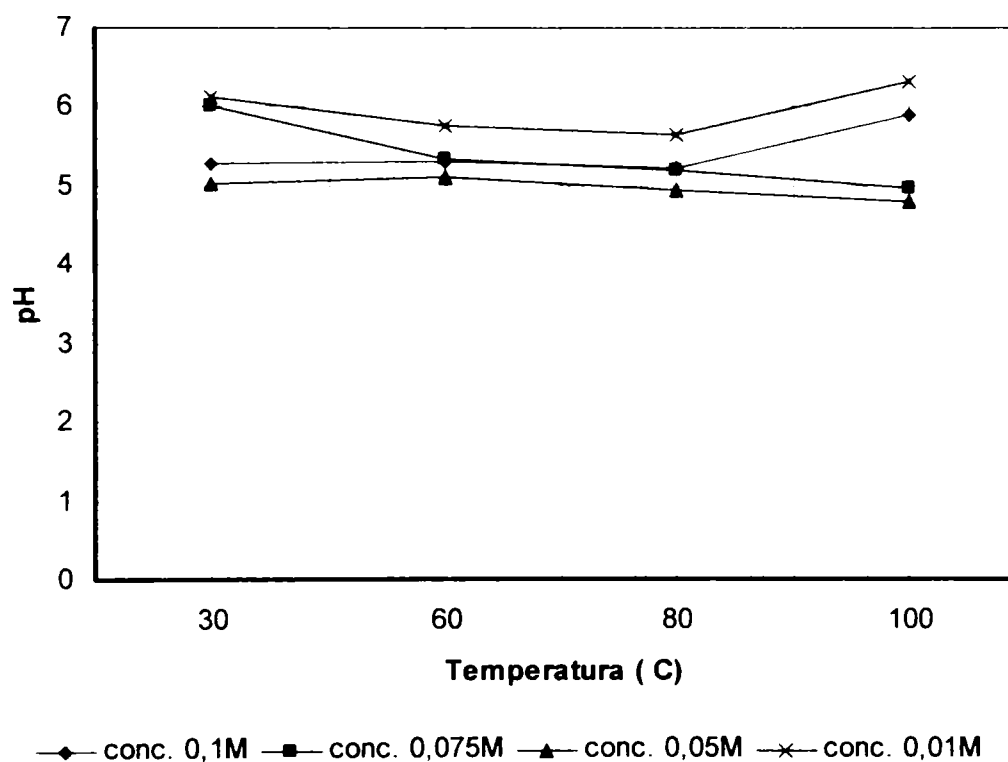


Figura 9.2. Dependența pH-ului final al masei de reacție de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$

Din tabelul 9.2 și figura 9.2, se poate observa că, odată cu creșterea temperaturii, la raportul molar de 1:2, pH-ul final al masei de reacție se menține constant în domeniul acid ($\text{pH}\approx 5-6$), pentru toate concentrațiile inițiale ale reactanților.

În concluzie, la raportul molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$, pH-ul masei de reacție se menține constant în domeniul acid ($\text{pH}\approx 5-6$), odată cu creșterea temperaturii și a concentrației inițiale a reactanților.

9.1.2. Variația gradului de separare (α) al cobaltului din soluție

Pentru a putea stabili condițiile optime de separare a cobaltului din soluții de concentrație bine determinată de sulfat de cobalt, s-a urmărit influența concentrației inițiale a reactanților și a temperaturii asupra gradului de separare.

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 9.3. și 9.4. Pe baza acestora au fost trasate dependențele gradului de separare față de cei doi parametri ai procesului (figurile 9.3 și 9.4).

Tabelul 9.3. Dependența gradului de separare (α) al cobaltului de concentrația inițială a reactanților, la diferite temperaturi și la raport. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4 = 1:2$

Conc mol/l	Grad de separare (%)			
	Temperatura (°C)			
	30	60	80	100
0,01	93,1	93,3	94,3	93,7
0,05	92,5	93,3	92,5	93,9
0,075	91,0	91,3	89,7	92,3
0,1	94,0	97,4	91,2	-

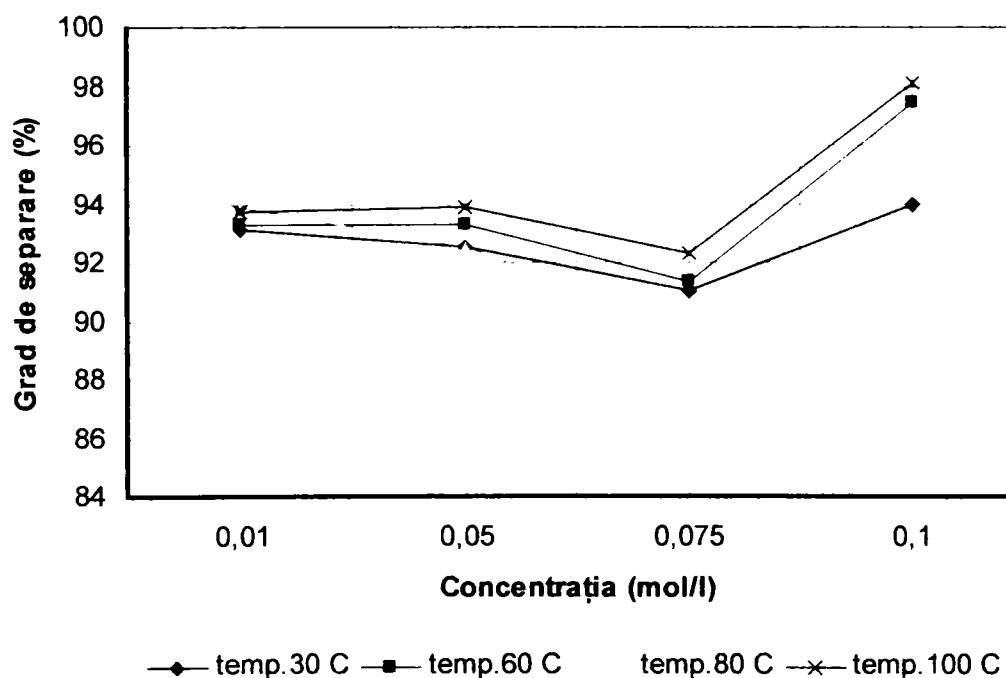


Figura 9.3. Dependența gradului de separare (α) al cobaltului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raportul molar. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4 = 1:2$.

Tabelul 9.4. Dependența gradului de separare (α) al cobaltului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$

Temperatura (°C)	Grad de separare (%)			
	Concentratia (mol/l)			
	0,01	0,05	0,075	0,1
30	93,1	92,5	91	94
60	93,3	93,3	91,3	97,4
80	93,9	92,5	89,7	91,2
100	93,7	93,9	92,3	98,1

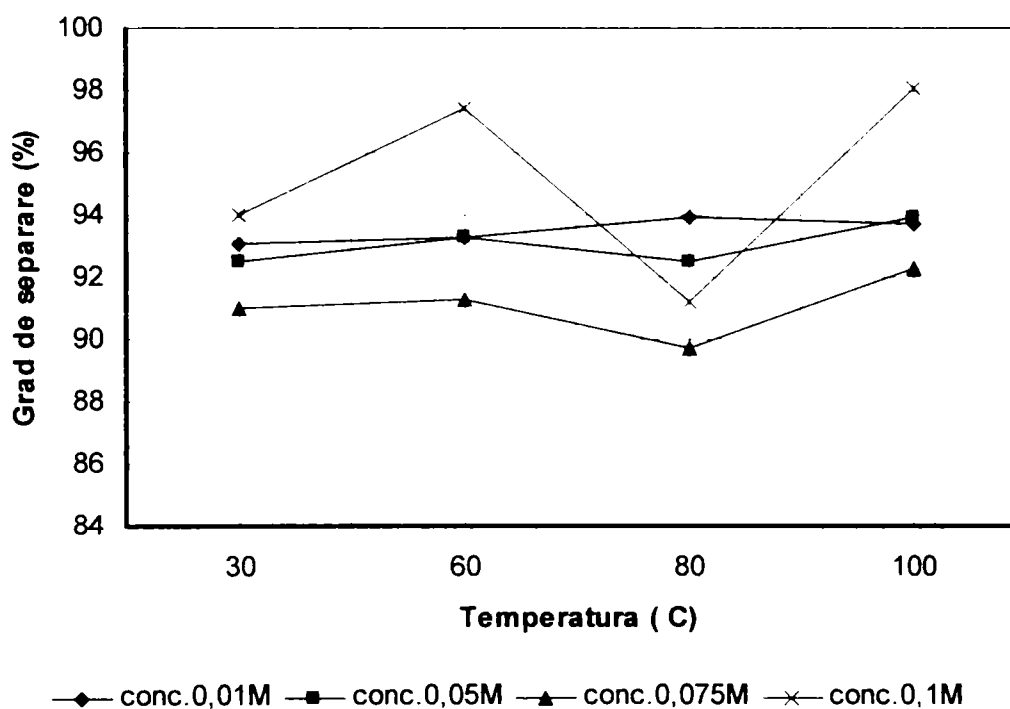


Figura 9.4. Dependența gradului de separare (α) al cobaltului de temperatură, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$

Din datele prezentate în tabelul 9.4 și figura 9.4, se poate observa că gradul de separare nu variază odată cu creșterea temperaturii, menținându-se constant la următoarele valori, în funcție de concentrația inițială a reactanților: între 92-94% la concentrația de 0,01M și 0,05M, între 90-92% la 0,075M. La concentrația de 0,1M se observă o variație mai pronunțată a acestuia, în funcție de temperatură, între 91-98%.

În concluzie, la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$, gradul de separare se menține la valori ridicate (>90%), la toate temperaturile și concentrațiile inițiale ale reactanților.

9.2. Studii asupra produselor solide separate

Produsele solide obținute au fost supuse unui studiu complex care cuprinde: analiza chimică, analiza röntgenografică și analiza FT-IR.

9.2.1. Studii asupra compoziției chimice [242]

Din cercetările experimentale, s-a constatat că, la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4 = 1:1$, condițiile procesului ($\text{pH}=8 - 9$), nu au permis obținerea unor precipitate ușor filtrabile, care să poată fi supuse analizelor complexe. Întreaga cantitate de cobalt a rămas în masa de reacție, sub forma unor compuși coloidalii foarte stabili în timp (la soluții de concentrație 0,1M, 0,075M și 0,05M și $\text{pH}=8,5-9$) probabil de forma $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [61, 59, 174], respectiv sub formă de complecși în soluții limpezi de forma $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [172, 173] sau $[\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$ [172], în cazul soluțiilor de concentrație 0,01M și $\text{pH}=8$ (tabelul 9.9). Observațiile asupra procesului de precipitare în funcție de pH -ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților și temperaturi, sunt prezentate în tabelul 9.5.

Tabelul 9.5. Caracterizarea procesului de obținere a pirofosfaților de cobalt în funcție de pH -ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la diferite temperaturi și la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4 = 1:1$

Conc. (mol/l)	pH final	Observații asupra procesului de precipitare
0,01	8,0	La toate temperaturile se obține o masă de reacție limpede, de culoare roz - ciclamen care nu prezintă precipitat
0,05-0,1	8,5-9,0	La toate temperaturile se obține o masă de reacție tulbure, vâscoasă, aspect gelatinos, foarte stabilă în timp, de culoare ciclamen care prezintă precipitat coloidal nefiltrabil

Datele experimentale privind compoziția chimică a produselor obținute, în urma tratării soluțiilor de pirofosfat de sodiu cu soluții de sulfat de cobalt, de concentrații bine determinate, la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$ și temperaturi diferite, sunt prezentate în tabelele 9.6 - 9.9.

Tabelul 9.6. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$, la 30°C.

Conc.	pH	Compoziția chimică (%)		
		Co^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	6,1	masă de reacție limpede de culoare ciclamen, precipitat în urme		
0,05	5,0	28,27	2,85	36,53
0,075	6,0	28,64	3,59	34,34
0,1	5,3	26,96	5,45	33,74

Tabelul 9.7. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$, la 60°C.

Conc.	pH	Compoziția chimică (%)		
		Co^{2+}	Na^+	P_2O_5
0,01	5,8	masă de reacție limpede de culoare ciclamen, precipitat în urme		
0,05	5,1	28,27	2,85	36,53
0,075	5,3	28,64	3,59	34,34
0,1	5,3	26,96	5,45	33,74

Tabelul 9.8. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $Na_4P_2O_7:CoSO_4 = 1:2$, la $80^\circ C$.

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Co ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	5,6	masă de reacție limpede, de culoare ciclamen, precipitat în urme		
0,05	5,0	29,76	2,63	35,31
0,075	5,2	28,38	2,96	33,98
0,1	5,2	28,93	3,10	35,43

Tabelul 9.9. Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite concentrații inițiale ale reactanților, la raport $Na_4P_2O_7:CoSO_4 = 1:2$, la $100^\circ C$.

Conc. mol/l	pH	Compoziția chimică (%)		
		Co ²⁺	Na ⁺	P ₂ O ₅
0,01	6,3	28,31	1,53	35,10
0,05	4,8	29,09	2,24	35,79
0,075	5,0	28,51	2,57	33,38
0,1	5,9	28,82	3,10	36,41

La raportul $Na_4P_2O_7:CoSO_4 = 1:2$, precipitatele au fost obținute la pH=5-6,3. Compoziția chimică indică faptul că acestea au un conținut de cobalt de 28-29%, de sodiu între 1,5-5,5% iar de P₂O₅ între 33-36,5%. Raportul de combinare între elemente corespunzător compoziției chimice este $Co^{2+} / P_2O_5 = 1,9-2$ respectiv $Na^+ / P_2O_5 = 0,2- 1$.

9.2.2. Studii FT-IR

Produsele solide asupra cărora au fost efectuate studii FT-IR, sunt obținute la raport molar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4 = 1:2$, la concentrația de 0,1M, 30°C și pH=5,3 respectiv, la concentrația 0,075M, 100°C și pH=5. În urma analizei spectrelor obținute, s-a observat că acestea sunt identice. Spectrele corespunzătoare sunt prezentate în figura 9.5 și 9.6, iar domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice, atribuite în conformitate cu datele din literatură [215-223], sunt prezentate în tabelul 9.10 și 9.11.

Tabelul 9.10. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4 = 1:2$, la concentrația de 0,075M la temperatura de 100°C și pH=5

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm ⁻¹)
P = O	1130,47;
δ PO ₂	568,97(polifosfat);
PO ₂	1038,80
P ₂ O ₇ ⁴⁻	907,75; 744,75
P – OH	2335,90

Tabelul 9.11. Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4 = 1:2$, la concentrația de 0,1M la temperatura de 30°C și pH=5,3

Gruparea	Domeniul de frecvență, ν (cm ⁻¹)
P = O	1135,34;
δ PO ₂	567,47(polifosfat);
PO ₂	1037,86
P ₂ O ₇ ⁴⁻	908,49; 738,51
P – OH	2335,90

Analizând aceste date, se poate concluziona că produsul solid are compoziția corespunzătoare unui pirofosfat de cobalt.

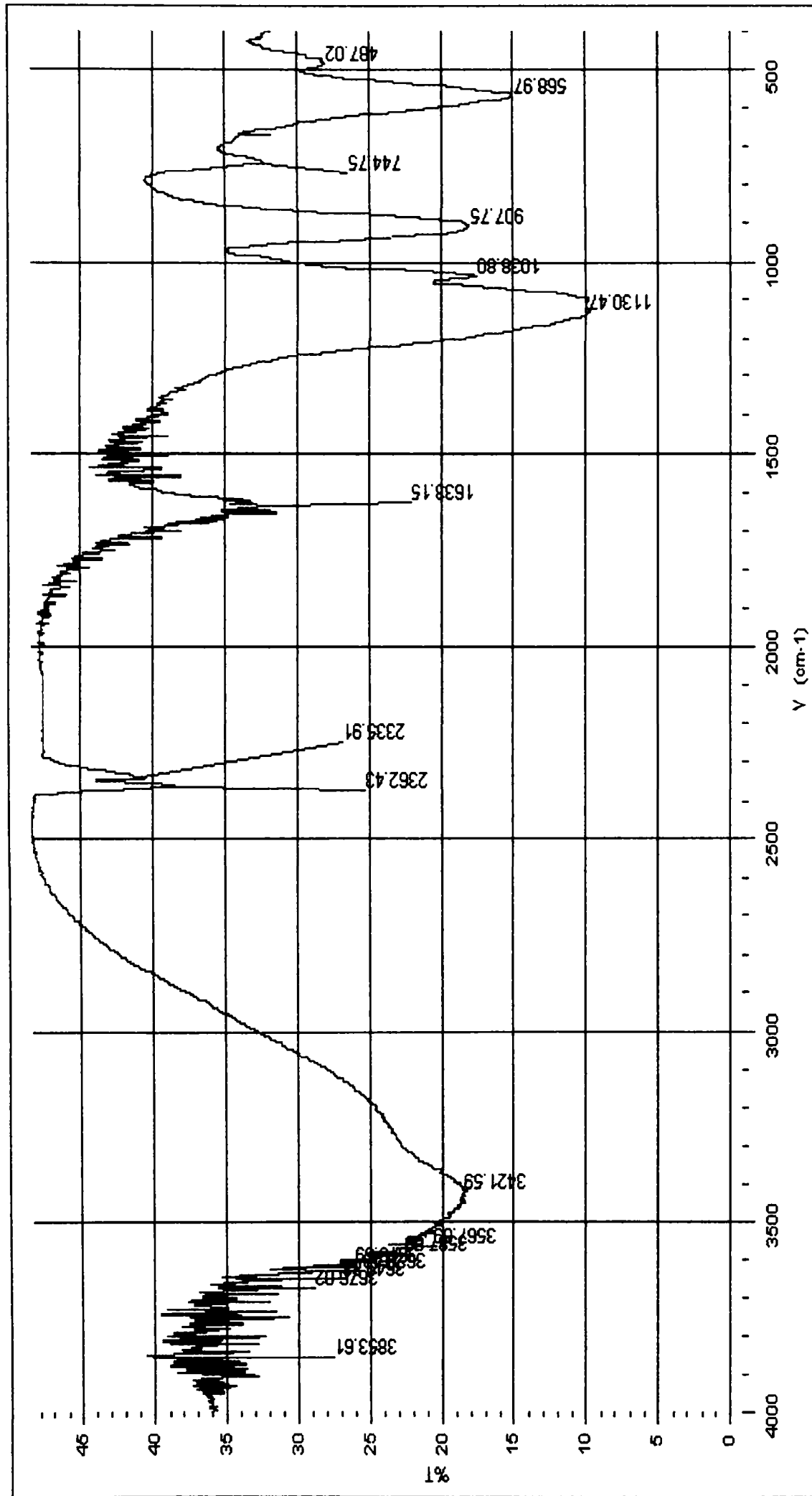


Figura 9.5 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport Na₄P₂O₇:CoSO₄=1:2, la concentrația 0,075M, pH=5 și temperatura de 100°C.

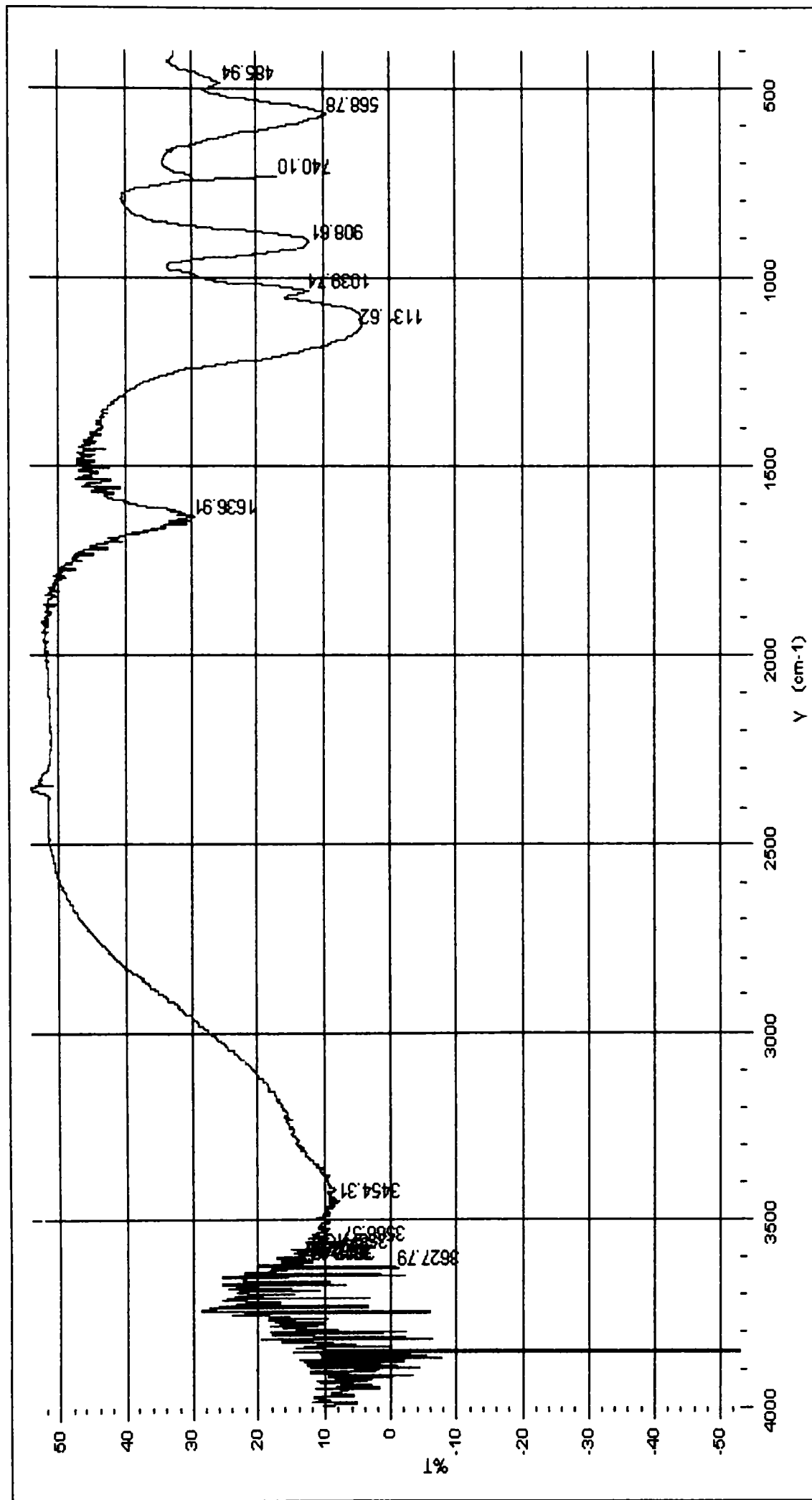


Fig 9.6 Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:2$, la concentrația 0,1M, pH=5,3 și temperatura de 30°C.

9.2.3. Studii röntgenografice

Studiile röntgenografice au fost efectuate asupra produselor obținute la raport molar $Na_4P_2O_7:CoSO_4 = 1:2$, la concentrația de 0,1M și 30°C respectiv, la concentrația 0,075M și 100°C. Difractogramele obținute sunt identice și indică formarea unui compus amorf (figura 9.7).

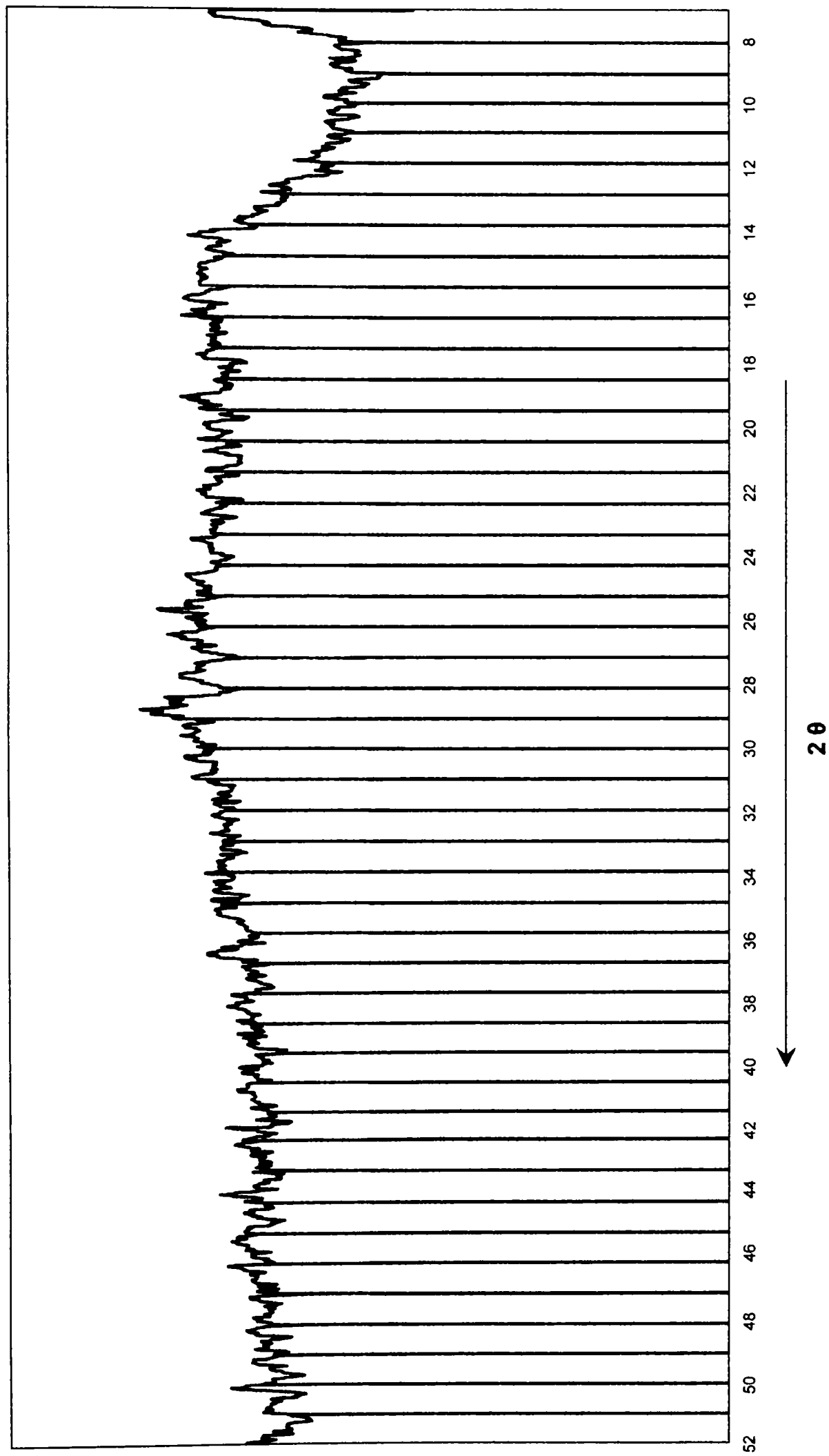


Figura 9.7 Difractograma produsului solid obținut la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:2$, la concentrația 0,1M, pH=5,3 și temperatura de 30°C.

9.3. Concluzii

În urma studiilor efectuate asupra procesului de obținere a pirofosfaților de cobalt din sistemul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{CoSO}_4$, pot fi stabilite următoarele concluzii:

- dacă procesul se desfășoară la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:1$, concentrații mai mari de 0,05M, $\text{pH}=8,5-9$ și temperatură mai mică de 100°C , se obține o masă de reacție turbure, vâscoasă, cu aspect gelatinos, foarte stabilă în timp, de culoare ciclamen, care prezintă precipitat coloidal nefiltrabil, probabil de forma $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [61, 59, 174];
- se obțin soluții limpezi (fără fază solidă), datorită formării complexilor de forma $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [172, 173] sau $[\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$ [172], de culoare ciclamen, dacă procesul se desfășoară la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:1$, concentrații mai mici de 0,05M, $\text{pH}=8$ și temperatură mai mică de 100°C , respectiv la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:2$, concentrație mai mică de 0,05M, $\text{pH}=5,6-6,1$ și temperatură mai mică de 80°C ;
- produsele solide amorfe (conform studiilor röntgenografice), sunt obținute, cu un grad de separare mai mare de 90%, în condițiile în care parametrii procesului sunt: raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:2$, concentrație mai mare de 0,01M, $\text{pH}=5-6,3$ și temperatură mai mică de 100°C . Conform studiilor FT-IR, acestea corespund unui amestec de pirofosfați de cobalt, cu un conținut de metal cuprins între 28-29%, de sodiu 1-5,5% și P_2O_5 între 33-36,5%. Acestor produse le pot fi atribuite formulele globale de forma $\text{NaCo}_2(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCo}_4(\text{OH})(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

CAPITOLUL X

PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor obținute se propune procesul tehnologic de obținere a îngrășămintelor primare solide și lichide cu microelemente de tipul polifosfaților, prin prelucrarea soluțiilor de pirofosfat de sodiu cu soluții de săruri (MeSO_4 , unde $\text{Me}=\text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) (figura 10.1).

Soluțiile de pirofosfat de sodiu și sulfat de metal, de concentrații bine determinate, se amestecă într-un raport bine definit.

Masa de reacție omogenizată se încălzește până la temperatura optimă a procesului.

În condiții bine determinate se pot obține direct îngrășăminte lichide cu microelemente de tipul: îngrășămintelor lichide primare limpezi cu microelemente sau îngrășămintelor lichide cu microelemente în suspensie.

După un timp de reacție determinat masa de reacție este supusă unui proces de decantare. Faza lichidă limpede se separă, iar precipitatul se supune procesului de filtrare. Soluția obținută de la decantare și filtrare se stochează într-un rezervor și poate fi utilizată ca îngrășămintă lichide cu microelemente.

Produsul umed rezultat la filtrare este supus uscării. Produsul uscat constituie îngrășământul primar cu microelemente de tipul pirofosfaților. Acesta poate fi utilizat ca atare sau sub formă de fosfat tehnic.

Acest proces tehnologic nepoluant, asigură o recuperare avansată a cationilor (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}), din soluții și ape reziduale industriale și valorificarea lor sub forma unor produși valoroși de tipul pirofosfaților [242]. Procesul asigură în același timp și o protecție corespunzătoare a mediului înconjurător [243-247].

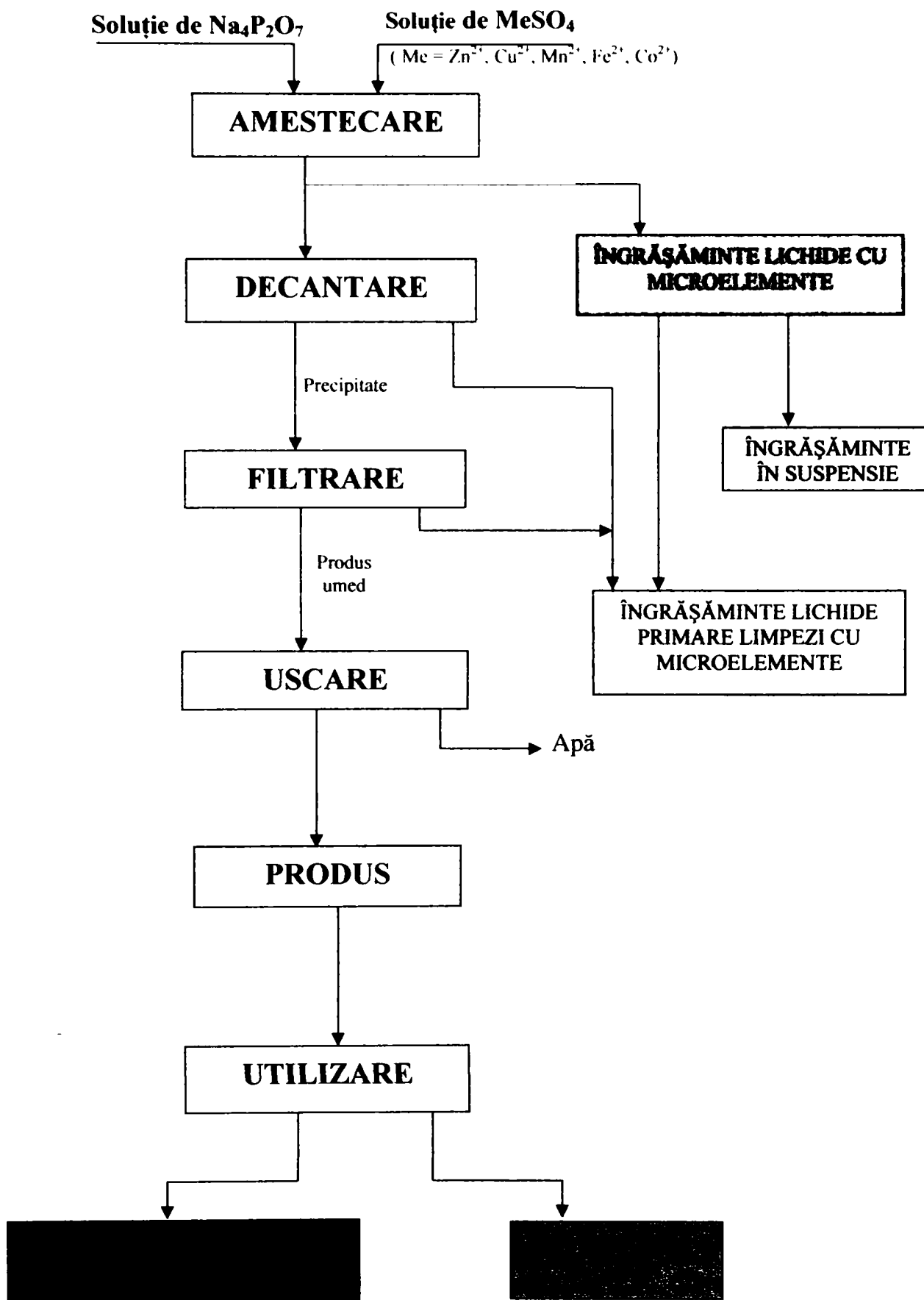


Figura 10.1. Fluxul tehnologic al procesului de obținere a pirofosfaților de microelemente

CAPITOLUL XI

CONCLUZII

Studiile efectuate s-au axat pe procesele de obținere a îngrășămintelor primare cu microelemente (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}) de tipul pirofosfaților, folosind ca sursă de microelemente soluții de sulfati de zinc, cupru, mangan, fier, și cobalt.

Pe baza cercetărilor experimentale efectuate, s-au stabilit condițiile optime (pH, temperatură, concentrație inițială a reactanților, grad de separare) ale proceselor de obținere a pirofosfaților metalici **în formă solidă, în suspensie și în soluție.**

Produșii solizi, care pot fi folosiți ca îngrășămintă primare cu microelementele zinc, cupru, mangan, fier, cobalt, sau ca fosfați tehnici, sunt obținuți în următoarele condiții optime:

ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU ZINC

- la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$, pH=8, concentrații de 0,1M (la 80°C) și 0,075M (la 100°C), cu un grad de separare mai mare de 80%, din sistem se separă și fosfatului neutru de zinc ($Zn_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$ și $Zn_3(PO_4)_2 \times 2H_2O$) alături de pirofosfații dublii de zinc;
- raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:1$, pH=4,6-5,2, la temperatura de 100°C și concentrații mai mici de 0,05M, cu un grad de separare de aproximativ 55%, se formează pirofosfați $Na_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \times nH_2O$ (la $c=0,05M$) și $Zn_2P_2O_7 \times nH_2O$ (la $c=0,01M$);
- la raport $Na_4P_2O_7:ZnSO_4 = 1:2$, pH=4,9-5,3, concentrații inițiale ale reactanților de 0,1M și 0,075M și temperaturi mai mari de 80°C, un grad de separare de aproximativ 80%, se obțin pirofosfații neutrii de forma $Zn_2P_2O_7 \times 3H_2O$ și $Zn_2P_2O_7 \times 5H_2O$;

ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU CUPRU

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:1$, $\text{pH}=7,6$, concentrație 0,1 și temperatură de 100°C , un grad de separare de 57%, s-a obținut produsul solid cristalin, format dintr-un amestec de pirofosfați și fosfați (conform studiilor FT-IR), în care s-a putut pune în evidență, prin studiile röntgenografice, compusul de forma $\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8$. Acest produs are un conținut de 22,56% cupru, 8,33% sodiu și 38,46% P_2O_5 .
- la raport de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:2$, concentrație de 0,075, $\text{pH}=6,2$, temperatură de 100°C , un grad de separare de 98,7% din produsul cristalin obținut, de culoare albastru închis, a fost pus în evidență compusul de forma $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Acesta are un conținut de 35,41% cupru, 0,95% sodiu și 40,14% P_2O_5 ;
- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:1$, $\text{pH}=7,1 - 7,6$, concentrații de 0,1M și 0,075M, temperatura de 100°C , produsele solide cristaline obținute, de culoare albastru verzui deschis, cu aspect pulverulent, cu un grad de separare cuprins între 40-57%, au un conținut în cupru de 23-30%, de P_2O_5 între 40 – 42%, iar cel de sodiu între 6,9 – 9%, la toate temperaturile de studiu. Aceste produse sunt formate, probabil, dintr-un amestec (conform studiilor FT-IR) de pirofosfați și fosfați dublii de cupru și sodiu, de forma: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8 \times n\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCuHP}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$;
- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:2$, $\text{pH}=4,8 - 6,2$, ușor mai scăzut la temperatura de 30°C ($\text{pH} = 4,2- 4,9$), temperatură mai mică de 100°C , se obțin produse solide cristaline cu un grad de separare mai mare de 90%, cu un conținut de 26- 36% cupru, de 37 – 40% P_2O_5 și 1 – 4% sodiu. Acestor produse le corespund formulele globale de forma: $\text{Na}_4\text{Cu}_8(\text{P}_2\text{O}_7)_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ [151], $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCuH}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCu}_3\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ și altele.

ÎNGRAȘAMINTE PRIMARE CU MANGAN

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:1$, $\text{pH}=9$, concentrație 0,05-0,075M și temperatură de 100°C , un grad de separare mai mare de 90%, se obțin produsele solide cristaline de forma $\text{Mn}_x\text{P}_y\text{O}_z \cdot x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, se obțin produse solide cristalizate, care au ca și componente principale profosfații acizi de mangan, cu următoarea compoziție:
 - 13,5-24,52% mangan, 0-2% sodiu și 38-44% P_2O_5 . Acestea se obțin la o concentrație de 0,1M, $\text{pH}=3,7-4$, temperatură mai mică de 100°C și cu un grad de separare de 95,5%;
 - 5,4-7,9% mangan, 0-5,3% sodiu și 38-44% P_2O_5 , se obțin la o concentrație de 0,075M, $\text{pH}=3,7-4,4$, temperatură mai mică de 100°C , un grad de separare mai mare de 94%;
 - 18-20% mangan, 1,6-2,2% sodiu și 41-43% P_2O_5 , se obțin la o concentrație de 0,5M, $\text{pH}=3,9-5,2$, temperatură mai mică de 100°C , un grad de separare de aproximativ 93%;

Pe baza datelor obținute, produșilor solizi obținuți la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4 = 1:2$, le corespund probabil, următoarele formule globale: $\text{Mn}_3\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MnH}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaMn}_3\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaMn}_2\text{H}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ÎNGRĂȘAMINTE PRIMARE CU FIER

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4 = 1:2$, concentrație mai mică de 0,1M, $\text{pH}=4,4-5,6$, temperatură mai mică de 100°C , un grad de separare mai mare de 80%, se obțin produsele solide amorfe (conform studiilor röntgenografice), de culoare verde închis, care corespund unor amestecuri de pirofosfați bazici (fapt confirmat de studiile FT-IR), având un conținut de 38-45% fier, 3-4,5% sodiu și 28-35% P_2O_5 . Acestora le pot corespunde, probabil, următoarele formule globale: $\text{Na}_2\text{Fe}_7(\text{OH})_8(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaFe}_3(\text{OH})_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaFe}_7(\text{OH})_7(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU COBALT

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4= 1:2$, concentrație mai mare de 0,01M, pH=5-6,3, temperatură mai mică de 100°C, un grad de separare mai mare de 90%, se obțin produsele solide amorfe, care corespund unui amestec de pirofosfați de cobalt, cu un conținut de 28-29% cobalt, 1-5,5% sodiu și 33-36,5% P_2O_5 . Acestor produse le pot fi atribuite formulele globale de forma $\text{NaCo}_2(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCo}_4(\text{OH})(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

Ca îngrășăminte lichide în suspensie pot fi utilizate masele de reacție cu aspect lăptos, vâscoase, stabile în timp, care prezintă precipitat coloidal foarte greu filtrabil, obținute în condițiile:

ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE ÎN SUSPENSIE CU ZINC

- la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4= 1:1$, pH=8,1, temperatura de 80°C, concentrații de 0,01M și 0,05M, respectiv la pH=8, temperatura de 100°C și concentrație 0,1M. Aceste combinații corespund, probabil, complexilor de forma $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ [98] sau $\text{Na}_3\text{Zn}(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7$ [99].

ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE ÎN SUSPENSIE CU CUPRU

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4= 1:1$, pH=6,6-6,9, concentrație mai mică de 0,05M și temperatură sub 100°C; anionul pirofosforic formează complecși stabili, probabil, de forma $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [120], $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ [119];
- la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:2$, concentrație 0,05M, pH=6,3 și temperatură de 100°C, în soluție se formează complecșii anionului pirofosforic, probabil de forma $[\text{CuH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$ [60, 100, 120, 121, 128] și/sau $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [120];

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:1$, $\text{pH}=8,9-10$, concentrație mai mare de $0,01\text{M}$, temperatură mai mică de 100°C . Combinațiile complexe formate conțin probabil anionii [59, 143] și/sau [59, 100, 143, 144];
- la raport $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{MnSO}_4=1:2$, $\text{pH}=6,3$, concentrație $0,01\text{M}$ și temperatură de 100°C , are loc formarea unor combinații complexe, probabil de forma [144].

ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE ÎN SUSPENSIE CU FIER

- la raportul de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:1$, $\text{pH}=6,7 - 9,2$, concentrație mai mare de $0,05\text{M}$ și temperatură mai mică de 100°C . Precipitatul coloidal este format din pirofosfați bazici de fier, probabil de forma: $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ (la $\text{pH}=9-10$ [156]) sau $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ (la $\text{pH}=10$ [100]), $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ (la $\text{pH}=8-10$ [100, 157, 160, 161]), $[\text{FeH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$ (la $\text{pH}=6-9$ [162]), fapt confirmat de analiza chimică și FT-IR.

ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE ÎN SUSPENSIE CU COBALT

- la raportul de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:1$, $\text{pH}=8,5-9$, concentrații mai mari de $0,05\text{M}$ și temperatură mai mică de 100°C . Masa de reacție are culoare ciclamen iar precipitat coloidal nefiltrabil este probabil de forma $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [61, 59, 174];

Ca îngrășăminte lichide limpezi pot fi utilizate masele de reacție limpezi (fără fază solidă) obținute în condițiile:

ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE LIMPEZI CU ZINC

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{ZnSO}_4=1:2$, $\text{pH}=9,4$, temperatura de 30°C , concentrație $0,075\text{M}$, în soluție pot apărea, probabil, complexii stabili de forma $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ [12, 61, 98, 102], $[\text{ZnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ [61, 100] sau $[\text{Zn}(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7]^{3-}$ [98, 101, 102], ceea ce corespunde cu datele din literatură.

ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE LIMPEZI CU CUPRU

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CuSO}_4=1:1$, $\text{pH}=6,9$, concentrație de $0,01\text{M}$ și temperatură de 60°C . Masa de reacție are culoare albastră, în care anionul pirofosforic formează complexi stabili probabil de forma $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [120], $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ [119];

ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE LIMPEZI CU FIER

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{FeSO}_4=1:1$, $\text{pH}=6,5-7,5$, concentrație mai mică de $0,05\text{M}$ și temperatură mai mică de 100°C . Masa de reacție are culoare portocaliu roșcat. Complexii formați pot fi de forma $[\text{FeH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{3-}$ [162].

ÎNGRĂȘĂMINTE LICHIDE LIMPEZI CU COBALT

- la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:1$, $\text{pH}=8$, concentrații mai mici de $0,05\text{M}$ și temperatură mai mică de 100°C , respectiv la raportul $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7:\text{CoSO}_4=1:2$, $\text{pH}=5,6-6,1$, concentrație mai mică de $0,05\text{M}$ și temperatură mai mică de 80°C . Masa de reacție are culoare ciclamen și poate conține complexii de forma $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ [172, 173] sau $[\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$ [172].

Pe baza rezultatelor obținute, s-a propus procesul tehnologic nepoluant de obținere a îngrășămintelor primare cu microelemente de tipul pirofosfaților.

BIBLIOGRAFIE

1. x x x *Fertilizers and their use*, Food and Agriculture Organization of the United Nations International Fertilizer Industry Association, Rome, 2000
2. Chandrasekaran, A. *Phosphorus Chemistry: Uses-* University of Massachusetts, AMHERT, USA, 2003
3. Penas, E.J., Sander, D.H., *Using Phosphorus fertilizers efectively*, Published by Cooperative Extension, Institute of Agriculture and Natural Resources University of Nebraska Lincoln, NebGuide, 1993
4. Iovi, A., *Tehnologia fosfaților tehnici*, Lit. I.P.T.V., Timișoara, 1986
5. x x x *Crop Nutrition*, Academics, Undergraduate Cours, Hawaii, 2000
6. Adina Negrea, **Carmen Băbăiță**, Studii Economice, Facultatea de Științe Economice, Universitatea de Vest din Timișoara, vol.XXIII, Tom. 1, 280
7. Iovi, A., *Îngrășăminte cu microelemente*, Lit. IPTV, Timișoara, 1982
8. Iovi, A., Corina Iovi, Negrea, P., *Tehnologii ecologice-Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente*, Editura Politehnica, Timișoara, 2000
9. **Carmen Băbăiță**, Falniță, E., Bizerea, M., Părean, M., Studii Economice, Facultatea de științe Economice, Universitatea de vest din Timișoara, vol.XXI, tom.3, ISSN 1223-1894,820
10. Davidescu, D., Davidescu, V., *Agrochimia*, Ed. Did. Ped., București, 1969
11. Corina Iovi, *Studii asupra proceselor de obținere a îngrășămintelor complexe primare cu microelemente de tipul fosfaților de metal-amoniu*, Teză de doctorat, Timișoara, 1995
12. Mateescu, C., *Contribuții la studiul proceselor de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente*, Teză de doctorat, Timișoara, 1997
13. Ross H. Mc Kenzie, Kryzanowski, L., *Fertilizing irrigated grain and oilseed crops*, Food and Rural Development, February 3, 1996
14. Davidescu, D., Davidescu, V., Lăcătușu, R., *Microelementele în agricultură*, Ed.Academiei, București, 1988
15. Anna Aurell, *Evaluation of the P-AL method for fertilization of barbeley(Hordum vulgare L.), in relation to soil properties, especially P*

- sorption, Examensarbete- Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för markvetenskap, avd. för växtnäringslära, 2000
16. Al-Kanani, T., MacKenzie, Can.J. Soil Sci., 71, 1991, 327
 17. Anghinoni, I., Baligar, V.C., Wright, R.J., Commun. Soil Sci. Plant Anal., 27(9-10), 1996, 2033
 18. Radu, O., Wohl, A., Fosforul, Ed. Științifică, București, 1967
 19. Fiaz Ahmead, Whiliam Ian Kelso, Journal of Research (science), Bahanddin Zakariya University, Multan, Pakistan, 12(2), December 2001, 130
 20. Busman, L.M., Behaviour of polyphosphates in soils, Ph.D. Thesis, Iowa State University, Ames, USA, 1984
 21. Busman, L.M., Tabatabai, M.A., Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 630
 22. Dick, R.P., Tabatabai, M.A., Soil Science, 142(2), 1986, 132
 23. Dick, R.P., Tabatabai, M.A., Soil Science, 143(2), 1986, 97
 24. Dick, W.A., Tabatabai, M.A., Soil Biol. Biochem., 10, 1978, 59
 25. Hons, F.M., Stewart, W.M., Hossner, L.R., Soil Science, 25, 1986, 242
 26. Hossner, L.R., Phillips, D.P., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, 1971, 379
 27. Hughes, J.D., Heshimoto, I., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, 1971, 643
 28. Racz, G.J., Savant, N.K., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 1972, 678
 29. Searle, P.G.E., Hughes, J.D., Soil Biol. Biochem., 9, 1977, 153
 30. Sott, D.E., Dick, W.A., Tabatabai, M.A., Soil Science, 139(2), 1985, 112
 31. Tabatabai, M.A., Dick, W.A., Soil Biologz and Biochemistrz, 11, 1979, 655
 32. Avaeva, S.M., Vorobyeva, N.N., Kurilova, S.A., Nazarova, T.I., Polyakov, K.M., Rodina, E.V., Samygina, V.R., Mechanism of Ca^{2+} - Induced Inhibition of *Escherichia coli* Inorganic Pyrophosphatase, Russian Fondation for Basic Research (grands No.97-04-50031 and No. 96-15-97969).
 33. Kankare, J., Salminen, T., Lahti, R., Cooperman, B.S., Baykov, A.A., Goldman, A., Biochemistry, 35, 1996, 4670
 34. Avaeva, S.M., Vorobyeva, N.N., Kurilova, S.A., Nazarova, T.I., Sklyankina, V.A. Oganessyan, V.Yu., Harutyunyan, E.H., Biochemistry (Moscow), 63, 1998, 592
 35. Fraichard, A., Trossat, C., Perotti, E., Pugin, A., Biochemie, 78, 1996, 259
 36. Hughes, M.N., The Inorganic Chemistry of Biological Processes, Mir, Moscow, 1983
 37. Cowan, J.A., The Biological Chemistry of Magnesium, VCH Publishers, Inc., New York, 1995

38. Avaeva, S.M., Rodina, E.V., Kurilova, S.A., Nazarova, T.I., Vorobyeva, N.N., FEBS Lett., 392, 1996, 91
39. Avaeva, S.M., Rodina, E.V., Vorobyeva, N.N., Kurilova, S.A., Nazarova, T.I., Sklyankina, V.A., Oganessyan, V.Yu., Samigyina, V.R., Harutyunyan, E.H., Biochemistry (Moscow), 63, 1998, 671
40. McCarthy, W.J., Smith, D.M.A., Adamowicz, L., Saint-Martin, H., Ortega Blake, I., J.Am.Chem.Soc., 120, 1998, 6113
41. Nicoleta Vâlceanu, *Contribuții la studiul complexilor pirofosfato-uranilici*, Teză de Doctorat, Timișoara, 1971
42. Robert H. Perry, Dan W.Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw – Hill, 1997
43. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., *Chimie anorganică*, Ed.Tehnică, București, 1998
44. Edith Berol, Zapan, M., *Chimie anorganică*, ediția a IV-a, Ed.Tehnică, București, 1977
45. Constantinescu, G.C., Roșca, I., Negoiu, N., *Chimie anorganică*, vol.I., Ed.Tehnică, București, 1986
46. Ligia Stoica, Irina Constantinescu ș.a., *Chimie generală și analize tehnice*, Ed. Did. Ped., București, 1991
47. Glinka, N., *Chimie Generală*, vol.II, Ed.Mir, Moscova, 1981
48. Stillinger, F.H., Webwer, T.A., David, C.W., J.Chem.Phys, 76(6), 1982, 3131
49. Ewing, C.S., Van Wazer, J.R., J.Arner.Chem.Soc., 110(1), 1988, 79
50. Buyong Ma., Cynnthia, M., Schaefer, H.F., J.Phys.Chem., 98, 1994, 8216
51. Taylor, M.G., Simkiss, K., Leslie, M., J.Chem.Soc.,Feraday Trans., 90(4), 1994, 641
52. Jdanov, Ju.F., *Himija i Tehnologhija Polifosfatov*, Moscva, 1979
53. Nenitescu, C.D., *Chimie generală*, Ed. Did. Ped., București, 1970
54. Pascard, R., Chaunac, M., Grison, E., Bill.Soc.Chim.Fr.,(2), 1971, 429.
55. Eduards, O.W., Farr, T.D., Dunn, L.R., Hatfield, J.D., J.Chem.Eng.Data, 8(1), 1973, 24
56. Silber, H., Welmer, P., J.Inorg.Nucl.Chem., 37(4), 1975, 1025
57. Bailar, J.C., Emeleus, H.J., Nyholm, R., Trotman, A.F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol.II, Pergarnon Press.Oxford, New York, 1975
58. Lurie, Iu.Iu., *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir., Moscova, 1975
59. Melardi, M.R., Ferroni, G., Galea, J., Rev.Chim.Miner., 16(1), 1979, 19

60. Melardi, M.R., Ferroni, G., Galea, J., Rev.Chim.Miner., 16(3), 1979, 223.
61. Delannoi, A., Hennion, J., Bavay, J.C., Nicole, J., C.R.Acad.Sci.Paris, Ser.C., 289(15), 1979, 401
62. Kolditz, L., *Anorganische Chemie*, Teil 1, VEB Deutcher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1980
63. Delannoy, A., Nicole, J., Hennion, J., Anal.Chim.Acta, 134, 1982, 341
64. Talknev, A.I., Vinocurov, I.A., Kravtsov, V.I., Vestn. Leningrad. Univ., Fiz.,Khim., (2), 1984, 70
65. Taylor, M.G., Simkiss, K., Leslie, M., J.Chem.Soc.,Faraday Trans., 90(4), 1994, 641
66. Lambert,S.N., Watters, J.J., J.Amer.Chem.Soc., 79(17), 1957, 4262
67. Osterheld, R.K., J.Phys.Chem, 62, 1958, 1133
68. Nasanen, R., Suomen Kemistilehti, 33B, 1960; cf.Chem.Abstr.,55, 1961, 72a
69. Remy, H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Band I.,Leipzig 1960
70. Kolthoff, I.M., Elving, P.J., Treatise on Anal.Chem.,Part II., *Analytical Chemistry of the elements*, Intersci.,Publ.NY, London, 5, 1961
71. Irani R.R., Callis, C.F., J.Phys.Chem, 65(6), 1961, 934
72. Emeleus, H.J., Sharpe, A.G., *Advances in Inorg.Chem.and Radiochem*, Acad.Press.Inc.New York, 4, 1962
73. Meites, L., *Handbook of analytical Chemistry*, McGraw Hill Book Comp.Inc.,Ny, Toronto, London, 1963
74. Irani, R.R., Taulli, T.A., J.Inorg.Nucl.Chem, 28(4), 1966, 1011
75. Blackburn, T.A., *Echilibrium- a Chemistry of Solution*, Holt, Rinehart and Winston Inc.,1969
76. Vasiliev, V.P., Aleksandrova, S.A., Cochergina, L.A., Zh.Neorg.Khim, 15(12),1970, 3185
77. Vasiliev, V.P., Aleksandrova, S.A., Cochergina, L.A., Zh.Neorg.Khim, 15(7),1970, 1751
78. Kapyseva, K.B., Sarazetdinov, D.Z., Menlibaev, A., Izvestija AN Republik Kazahstan, Seria Himiceskaja, 2, 1993, 3
79. Sustikova, E.S., Sinjaev, V.A., Izvestija AN , Kaz.SSR., Seria Himiceskaja, 2, 1991,10
80. x x x *Tetrasodium Pyrophosphate processing*,Compiled by Organic Materials Review Institute for the USDA National Organic Program July 29, 2002
81. x x x EPA- Inert Ingredients List 4B (USEPA), 1995

82. Sevcenko, N.P., Ulanova, N.M., Picighina, T.G., Jurnal Prikladnoi Himii, 11, 1991, 2229
83. Samuskevic, L.N., Petrovskaja, L.I., Luneva, N.K., Proban, E.A., Jurnal Prikladnoi Himii, 8, 1992, 1011
84. Bezruk, T., Sapojnikov, Ju.P., Bogdanov, V.S., Jurnal Prikladnoi Himii, 12, 1985, 2738
85. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., *Inorganic Chemistry*, W.H. Freeman & Company, New York, 1990
86. Richther, H., Doellin, R., Moeller, D., Brevet Ger. (East) 74771, 20.07.1970
87. Selivanova, N.M., Morozova, N.Zu., Selivanova, G.A., Zh.Neorg.Khim., 23(5), 1978, 1206
88. Selivanova, N.M., Morozova, N.Zu., Selivanova, A., Iyv.Vyssh. Uchebn.Zaved., Khim.Tekhnol., 21(3), 1978, 311
89. Morozova, N.Yu., Selivanova, N.M., Khozhainova, T.I., Zh.Neorg.Khim., 23(2), 1978, 341
90. Nirsha, B.M., Homutova, T.V., Fakaev, A.A., Agre, V.M., Zhadanov, B.V., Zh.Neorg.Khim., 25(2), 1980, 391
91. Kokhanovskii, V.V., Zh.Neorg.Khim., 40(1), 1995, 173
92. Vinogradova, L.I., Maksimiyuk, E.A., Tekster, E.N., Jarv, Z., Zh.Neorg.Khim.(Leningrad), 46(10), 1973, 2229
93. Morozova, N.Zu., Selivanova, N.M., Zh.Neorg.Khim., 21(6), 1976, 1606
94. McCullough, J., Hatfield, J.D., J.Chem.Eng.Data, 17(3), 1972, 344
95. Flora, T., Nehezveg Yip.Kut.Intey.Kozl., 13, 1982, 169; cf.Chem.Abstr., 98, 1983, 100127
96. Flora, T., Thermochim Acta, 76 (1-2), 1984, 1
97. Moe, O., Wiest, A.S., Anal.Biochem., 77(1), 1976, 73
98. Bek, R.Zu., Abduraimov, E.E., Zhukov, B.D., Borodikhina, L., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser.Khim. Nauk, (4), 1976, 20
99. Karweik, D.H., Huber, C.O., Anal.Chem., 50(8), 1986, 1209
100. Lee, J.K., Kwon, L.M., Korean J.Chem.Eng., 6(1), 1989; cf.Chem.Abstr., 110, 1989, 211542
101. Abduraimov, E.E., Bek, R.Yu., Zhukov, B.D., Izv.Sib.Otd.Akad. Nauk SSSr, Ser. Khim.Nauk, (4), 1976, 27
102. Abduraimov, E.E., Bek, R.Yu., Teor.Tekhnol.Zashch. Svoistva Gal'vanicheskikh Pokrytii, 21, 1981; cf. Chem. Abstr., 97, 1982, 171189

103. Nozaki, T., Yamamoto, Z., Mise, M., Kobayashi, S., Kutsuna, K., Yamashita, H., Bunseki Kagaku, 36(6), 1987; cf.Chem.Abstr.,107, 1987, 84364
104. Glaum, R., Walter-Peter, M., Özalp, D., Gruehn, R., Z.anorg.allg.Chem., 601, 1991, 145
105. Glaum, R., *Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle*, Justus- Liebling Universität, Gießen, 1999
106. Blum, M., Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen, 1999
107. Robertson, B.E., Calvo, C., J.Solid State Chem.1, 1970, 120-133
108. Stephens, J.S., Calvo, C., Canad.J.Chem., 45, 1967, 2303
109. Averbuch-Pouchot, M.T., Durif, A., Z.Kristallogr., 201, 1992, 69
110. Baez-Dolle, C., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., Z.Kristallogr., 203, 1993, 282
111. Weil, M., Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen, 1998
112. Rühl, H., Glaum, R., JLU Gießen, 1994, unveröffentlicht.
113. Grebenschikov, R.G., Mikirticheva, G.A., Shitova, V.I., Petrova, M.A., Novikova, A.S., Kuchaeva, S.K., Grabovenko, L.U., J.Mater.Research, 10(8), 1996, 2017
114. Durif, A., *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, 1995
115. Bhatgadde, L.G., Mahapatra, S., Def.Sci.J., 38(2), 1988, 119; cf. Chem. Abstr., 110, 1989, 143496
116. Watanabe, M., Onoda, S., J.Mater.Sci., 25(5), 1990, 2389
117. Kokhanovskii, V.V., Zemtsova, Z.N., Vesti Akad.Nauk BSSR, Ser.Khim.Nauk, 5, 1981, 5
118. Lopatin, S.I., Sarsenbaev, K.T., Jurnal Obscei Himii, 8, 1993, 1704
119. Radovici, O., Vass, C., Rev.Roum.Chim., 18(7), 1973, 110
120. Watters, J.I., Aaron, A., J.Amer.Chem.Soc., 75(3), 1953, 611
121. Schupp, O.E., Sturroch, P.E., Watters, J.I., Inorg.Chem., 2, 1963, 106
122. Nebel, M.L., Boltz, D.F., Anal Chem., 36(1), 1964, 144
123. Ramamorthy, S., Manning, P.G., J.Inorg.Nucl.Chem., 35(4), 1973, 1279
124. Vladimirskaia, N.T., Chepelevetskii, M.L., Tr. Nauch. – Issled. Udobr. Insectofungits, 1(209), 1968, 121; cf.Chem.Aabstr., 74, 1971, 119519
125. Sevciuk, A., Enaleva, L.Ia., Litvinov, R.P., Ref.Zh.Khim., 17B, 1975, 234

126. Olive, L., Oakes, J., Rockliffe, J.W., Smith, E.G., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82(10), 1986, 3149
127. Kondratiev, V.V., Kravtsov, V.I., *Electrokhimya*, 30(11), 1994, 1301
128. Heitner-Wirguin, C., Kenedy, J., J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 1961, 253
129. Sharma, C.L., Singh, A.K., Singh, M.P., J. Indian. Chem. Soc., 53(10), 1976, 1060
130. Weil, M., Glaum, R., Acta Cryst. C53, 1997, 1001
131. Özalp, D., Dissertation, JLU Gießen, 1993
132. Trappe, O., Diplomarbeit, JLU Gießen, 1994
133. Forsyth, J.B., Wilkinson, C., Paster, S., Effenberger, H., J. Physics C2, 1990, 1609
134. Effenberger, H., J. Cryst. Growth 3, 4, 1995, 5013
135. Glaum, R., Dissertation, JLU Gießen, 1990
136. Etheredge-Shiou-Jyh Hwu, K.M.S., Inorg. Chem., 34, 1995, 495
137. Brunel-Laügt, M., Guitel, J.-C., Acta Cryst. B33, 1997, 3465
138. Brunel-Laügt, M., Durif, A., Guitel, J.-C., Solid State Chem., 25, 1978, 39
139. Robertson, B.E., Calvo, C., J. Solid State Chem., 1, 1970, 120
140. Laügt, M., Guitel, J.C., Tordjman, I., Bassi, G., Acta Cryst., B28, 1972, 201
141. Glaum, R. Weil, M., Özalp, D., Z. Anorg. allg. Chem., 28, 1996
142. Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., Z. Krystallogr., 211, 1996, 551
143. Bilinski, H., Polyhedron, 2(5), 1983, 353
144. Aoki Shigeki, Arai Yasuo, Nippon Kagaku Kaishi, (1), 1974; cf. Chem. Abstr., 80, 1974, 94676
145. Goloshchapov, M.V., Martynenko, B.V., Zh. Neorg. Khim., 16(7), 1971, 1920
146. Byrappa, K., Dutt, B.V., J. Mater. Sci., 29(24), 1994, 6468
147. Gerk, M., Dissertation, JLU Gießen, 1996
148. Stefanidis, T., Nord, A.G., Acta Cryst., C40, 1984, 1995
149. Bagieu-Beucher, M., Gondrand, M., Rerroux, M., J. Solid. State Chem., 19, 1976, 353
150. Murashova, E.V., Chudinova, N.N., Kristallografiya, 39, 1994, 145
151. Corbridge D.E.C., *Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1980
152. Spikovskii, V.B., Makovskaya, G.V., Zh. Neorg. Khim, 10(5), 1965, 1062.

153. Oakes, J., Smith, G.E., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 79(2), 1983, 543
154. Zang, V., Van Eldek, R., Inorg. Chem., 29(9), 1990, 1705
155. Rush, J.D., Maskos, Z., Koppenol, W.H., Febs Lett., 261(1), 121
156. Malik, L.W., Sharma, C.L., J.Indian. Chem. Soc., 45(6), 1968, 503
157. Leitsin, V.A., Grekov, S.D., Zh. Neorg. Khim., 11(2), 1966, 278
158. Andryusenko, L.P., Sheka, Z.A., Zh. Neorg. Khim., 11(6), 1966, 1266
159. Sheka, Z.A., Andryusenko, L.P., Sheka, I.A., Zh. Neorg. Khim., 12(1), 1967, 74
160. Sihgh, M.P., Malik, L.W., Singh, J.P., Curr.Sci., 46(6), 1977, 173
161. Kohlanovskii, V.V., Zh. Neorg. Khim., 32(6), 1987, 1420
162. Yaksova, P.I., Trudy Voronezh., univ., 42(2), 1957, 63
163. Leitsin, V.A., Grekov, S.D., Zh. Neorg. Khim., 11(9), 1966, 2116
164. Giesber, H.G., Korzenski, M.B., Pennington, W.T., Kolis, J.W., ACTA Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, 2000, 399
165. Kalmykov, S.I., Levchenko, N.P., D'jankova, N.Ja., Izvestija A.N. Kaz.SSR, Serija Himiceskaja, 5, 1985
166. Glaum, R., Weil, M., Özalp, D., Z.anorg.allg.Chem., 623, 1997, 1839
167. Glaum, R., Dissertation, JLU Gießen, 1990
168. Stefanidis, T., Nord, A.G., Acta Cryst., B42, 1986, 95
169. Stefanidis, T., Nord, A.G., Z. Kristallogr., 159, 1982, 255
170. Hoggins, J.T., Swinnea, J.S., Steinfink, H., J.Solid State Chem., 47, 1983, 278
171. Nord, A.G., Ericsson, T., Werner, P.E., Z. Kristallogr., 192, 1990, 83
172. Angenault, J., Couturier, J.C., Quarton, M., Robert, F., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, 1995, 335
173. Ammar, I.A., Saad, A., Electrochim Acta, 16(3), 1971, 383
174. Hammers, G.G., Morell, M.L., J. Amer. Chem. Soc., 86(7), 1964, 1497
175. Vasiliev, V.P., Aleksandrova, S.A., Deposited Doc., VINITI 3276-76, 1976, 8; cf. Chem. Abstr., 89, 1978, 95847
176. Kakhanovskii, V.V., Prodan, E.A., Zh. Neorg. Khim., 33(3), 1988, 761
177. Kakhanovskii, V.V., Prodan, E.A., Zh. Neorg. Khim., 34(10), 1989, 2476
178. Zemtsova, Z.N., Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Khim., 25(1), 1989, 103
179. Müller, G.- O., *Quantitativ- Anorganisches Praktikum*, Bd.III, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1978

180. Byrappa, K., Umesh Dutt, B.V., Clearfield, A., Damodora Poojary, M., J. Mater. Res., 9(6), 1996, 1519
181. Schmidt, Anette, Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen, 1998
182. Schmidt, A., Glaum, R., Z. Anorg. Allg. Chem., 621, 1995, 1693
183. Schmidt, Anita, Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen, 1998
184. Nord, A.G., Stefanidis, T., Acta Chem. Scand. A37, 1983, 715
185. Forsyth, J.B., Wilkinson, C., Paster, S., Wanklyn, B.M., J. Phys. Cond. Matt., 1, 1989, 169
186. El Belghitti, A., Acta Cryst., C50, 1994, 482
187. Kobashi, D., Kohara, S., Yamakawa, J., Kawahara, A., Acta Cryst., C53, 1997, 1523
188. Nord, A.G., Cryst. Struct. Comm., 11, 1982, 1467
189. Smidt, Anitta, Dissertation, JLU Gießen, 1998
190. x x x *Inorganic components of detergents. Builders and other additives*, Detergent Chemistry: Builders & Additives, Kiwi Web- Chemistry & New Zealand, 2001, 1-4
191. x x x *Phosphorus in the diet*, Phosphate Forum of the Americas, Phosphorus & Potasiu, American Chemistry, 2000
192. x x x Phosphorus & Potasiu, Issue No 216, July- August, 1998
193. x x x Phosphat Recovery: Where do we Stand Today- Scope Newsletter, No.41, 2000
194. Anastasiu, S., Jelescu, E., *Deterganți și alți agenți de suprafață*, Ed.Tehnică București, 1986
195. Robert J. Thiel, Ph.D., N.M.D., ANMA, 6(3), 2002
196. Angenault, J., Couturier, J.C., Quarton, M., Robert, F., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30, 1996, 320
197. Epple, M., Dorozhkin, S.V., Angewandte Chemie Int., 41, 2002, 3130
198. Donald J.White, PhD, Robert W. Gerlach, DDS, MPH, Journal of Contemporary Dental Practice, 1(4), Fall Issue, 2000
199. Eliot, J.C., *Structure and Chemistry of the apatites and the calcium orthophosphates*, Amsterdam, Elsevier, 1994
200. Van Waser, J.R., *Phosphorus and its compounds*, New York: Interscience Publishers, Inc., 1998
201. Borkey, A.L., Posnes, A.S., J.Phys. Chemistry, 77(19), 1973, 2313
202. Hunter, D., Ross, D.S., Science, 251, 1991, 1056

203. Parthasathey, N., Buffle, J., Haerdi, W., *Canad. J. Chem.*, 64, 1986, 24
204. Caroli, S., Baccaloni, E., *Acta.Chim.Hung.*, 28(4-5), 1991, 507
205. Sigrid Volk, SurTec GmbH, 23.02.1999, 3
206. Ushakov, V.M., Borisova, N.V., Shultz, M.M., *Glass Physics and Chemistry*, Inhaltsverzeichnis des Heftes 3, 2001
207. Ushakov V.M., Borisova N.V. și Shultz M.M., *Glass Physics and Chemistry*, 27(3), 2001, 259
208. Contrea, A., teză de doctorat, Timișoara, 1972
209. x x x *Wath are Phosphates*, Phosphate Forum of the Americas, American Chemistry Council, 2000
210. Serazetdinov, D.Z., Poljanskaja, T.S., Abramova, L.I., Isima, A.S., Fisbein, O.Ju., Gafarova, A.F., Izbestija A.N. *Kaz.SSr, Serija Himiceskaja*, 3, 1989, 3
211. Fisbein, O.Ju., Serazetdinov, D.Z., Poljankaja, T.S., Turtygin, V.V., Alramova, I.I., Izbestija A.N. *Kaz.SSr, Serija Himiceskaja*, 3, 1989, 8
212. Löbel, M., *Îndreptarul tehnicianului chimist*, Ed. Tehnică, București, 1960
213. Erno Pungor, *A practical Guide to Instrumental Analysis*, CRC Press, New York, 1995
214. Donald J. Pietrzyk, Clyde W.Frank, *Chimie Analitică*, Ed.Tehnică, București, 1989
215. David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics – 76th Edition*, CRC Press New York, 1995-1996
216. John R.Ferraro, Krishnan, K., *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press, Inc., New York, 1990
217. Cross, A.D., *Introduction to practical Infra-Red Spectroscopy*, Butterworths, 1962
218. Nakanishi, K., *Infrared Absorbtion Spectroscopy*, Nankondo Company Limited, Tokyo, 1962
219. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrell, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, Jon Wiley & Sons Inc., New York, 1995
220. Holly Sandor, Sohar Pal, *Infravörösspektroszkopia*, Muszoki Könyvkiado, Budapesta, 1968
221. Caroline Victoria, E., Gnanam, F.D., *Trends Biomater, Artif.Organs.*, 16(1), 2002, 12

222. Arias, J.L., Mayor, M.B., Garcia-Sanz, F.J., Pou, J., Leon, B., Perez-Amor, M., Knowles, J.C., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 1997, 873
223. Pliusmina, I.I., *Infrakrasnie spectrî mineralov*, Moskva, 1977.
224. x x x *Phosphorus in water, Photometric Method, First Action*, AOAC Oficial Method 973.55, 1973
225. Lupu, L., Grigorescu, F., *Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini*, Ed.Tehnică, București, 1986
226. Babko, A.K., Pilipenko, A.T., *Photometrie Analysis. Methods of determining non-metals*, Mir Publishers, Moscow, 1974
227. Dumitru, N.Tudor, *Analiza termică a mineralelor*, Ed.Tehnică, București, 1972
228. Adina Negrea, **Carmen Băbăiță**, Cornelia Muntean, al IV-lea Simpozion Internațional România-Serbia-Ungaria "Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară", Timișoara, 2002, 53
229. Mihaela Ciopec, **Carmen Băbăiță**, Negrea, P., al V-lea Simpozion Internațional România-Serbia-Ungaria "Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară", Timișoara, 2003, sub tipar
230. **Carmen Băbăiță**, Negrea, P., Iovi, A., *Annals of West University of Timișoara, Series Chemistry*, 12(2), Timișoara, 2003, 201
231. Fișa ASTM-10-333- $Zn_3(PO_4)_2 \times 2H_2O$
232. Fișa ASTM-9-497- $Zn_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$
233. Fișa ASTM-7-87 / 7-88 – $Zn_2P_2O_7 \times 5H_2O$
234. Fișa ASTM-11-0022- $Zn_2P_2O_7 \times 3H_2O$
235. **Carmen Băbăiță**, Negrea, P., *Chem Bull."Politehnica"*, Univ.(Timișoara), 48(62), 2003, sub tipar
236. **Carmen Băbăiță**, Negrea, P., Mihaela Ciopec, *Chem Bull."Politehnica"*, Univ.(Timișoara), 48(62), 2003, sub tipar
237. Fișa JCDD-35-0167 - $Na_6Cu_9(PO_4)_8$, 1997
238. Fișa JCDD-34-0605 – $CuH_2P_2O_7$, 1997
239. **Carmen Băbăiță**, Iovi, A., Negrea, P., Mihaela Ciopec, *Chem Bull."Politehnica"*, Univ.(Timișoara), 48(62), 2003, sub tipar
240. Fișa JCDD-38-0225 – $Mn_2P_2O_7 \times 2H_2O$, 1997

241. Mihaela Ciopec, **Carmen Băbăiță**, al V-lea Simpozion Internațional România-Serbia-Ungaria "Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară", Timișoara, 2003, sub tipar
242. **Carmen Băbăiță**, Vlase, T., Gabi Vlase, Annals of West University of Timișoara, Series Chemistry, 12(2), Timișoara, 2003, 206
243. **Carmen Băbăiță**, Iovi, A., Negrea, P., Mihaela Ciopec, Alina Popa, Zilele Academice Timișene, Ediția a VIII-a, Timișoara, 2003, 8
244. Părean, M., **Carmen Băbăiță**, Falniță, E., Bizerea, M., Studii Economice, Facultatea de Științe Economice, Universitatea de Vest din Timișoara, vol. XXI, tom. 4-5, ISSN 1223-1894, 1126
245. Falniță, E., Bizerea, M., **Carmen Băbăiță**, Părean, M., Studii Economice, Facultatea de Științe Economice, Universitatea de Vest din Timișoara, vol. XXI, tom. 3, ISSN 1223-1894, 552
246. **Carmen Băbăiță**, Simpozion -Tranziția spre economia de piață în România, Universitatea din Timișoara, 1992, 387-393
247. Falniță, E., **Carmen Băbăiță**, Sesiunea de comunicări Universitatea Banatul din Timișoara, 1993, 2