

Ing. MUNTEAN CORNELIA-VERONICA

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific,
Prof.dr.ing. AUREL IOVI

2003

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. MUNTEAN CORNELIA-VERONICA

STUDII ASUPRA COMPORTAMENTULUI
TERMIC AL ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE
DE TIPUL NP CU MICROELEMENTE

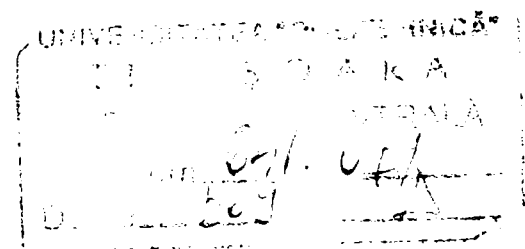
TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific,
Prof.dr.ing. AUREL IOVI

TIMIȘOARA

2003



CUPRINS

Introducere	1
PARTEA I. STUDII ASUPRA PROCESELOR DE OBȚINERE ȘI COMPORTAMENTULUI TERMIC AL ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE	2
I. STUDII ASUPRA PROCESELOR DE OBȚINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE	3
I.1. Generalități	3
I.2. Nitrofosfați	3
I.2.1. Procesul de obținere a nitrofosfaților cu separarea excesului de calciu prin răcire	4
I.2.1.1. Descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic	4
I.2.1.2. Cristalizarea și separarea azotatului de calciu	5
I.2.1.3. Neutralizarea cu amoniac a soluțiilor NP	5
I.2.1.4. Concentrarea și granulara masei de reacție	8
I.2.1.5. Nitrofosfați cu microelemente	9
I.3. Fosfați de metal-amoniu	11
I.3.1. Fosfat de mangan-amoniu	11
I.3.2. Fosfat de cobalt-amoniu	12
I.3.3. Fosfat de zinc-amoniu	12
I.3.4. Fosfat de cupru-amoniu	14
II. COMPORTAMENTUL TERMIC AL ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE	15
II.1. Generalități	15
II.2. Comportamentul termic al constituenților îngrășămintelor complexe	18
II.2.1. Comportamentul termic al NH_4NO_3	18
II.2.2. Comportamentul termic al $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	21
II.2.3. Comportamentul termic al $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	21
II.2.4. Comportamentul termic al $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21
II.3. Comportamentul termic al fosfaților de metal-amoniu	22
III. CINETICA PROCESELOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ CU PARTICIPAREA FAZELOR SOLIDE	24
III.1. Generalități	24
III.2. Noțiuni de cinetică neizotermă	26
III.2.1. Evaluarea aproximativă a integralei de temperatură	26
III.2.2. Metode pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor eterogene cu participarea fazelor solide, din date termogravimetrice	29
III.2.2.1. Metode diferențiale	29
III.2.2.2. Metode ce utilizează diferențe de diferențiale	30
III.2.2.3. Metode integrale	32
III.2.3. Probleme metodologice în cinetica neizotermă	34
III.2.4. Cinetica reacțiilor complexe	37

III.2.5. Efectul de compensare	38
III.2.6. Utilizarea efectului de compensare în cinetica reacțiilor complexe	39
III.3. Metode de determinare a parametrilor cinetici în regim izoterm, din date termogravimetrice	40

PARTEA A II-A. CERCETĂRI EXPERIMENTALE 42

IV. STUDII ASUPRA COMPORTAMENTULUI TERMIC

AL UNOR NITROFOSFAȚI	43
IV.1. Modul de lucru	43
IV.2. Studii asupra compoziției chimice	44
IV.3. Studii prin analiză termică	45
IV.3.1. Studii asupra nitrofosfatului simplu	46
IV.3.1.1. Studii în regim neizoterm	46
IV.3.1.2. Studii în regim izoterm	58
IV.3.2. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de bor	59
IV.3.2.1. Studii în regim neizoterm	59
IV.3.2.2. Studii în regim izoterm	60
IV.3.3. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cobalt	61
IV.3.3.1. Studii în regim neizoterm	61
IV.3.3.2. Studii în regim izoterm	62
IV.3.4. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cupru	63
IV.3.4.1. Studii în regim neizoterm	63
IV.3.4.2. Studii în regim izoterm	65
IV.3.5. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de mangan	66
IV.3.5.1. Studii în regim neizoterm	66
IV.3.6. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de molibden	67
IV.3.6.1. Studii în regim neizoterm	67
IV.3.6.2. Studii în regim izoterm	69
IV.3.7. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de zinc	69
IV.3.7.1. Studii în regim neizoterm	69
IV.4. Studii prin spectroscopie IR	78
IV.4.1. Studii asupra nitrofosfatului simplu	78
IV.4.2. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de bor	79
IV.4.3. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cobalt	80
IV.4.4. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cupru	80
IV.4.5. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de mangan	81
IV.4.6. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de molibden	82
IV.4.7. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de zinc	82
IV.5. Studii prin difracție de radiații X	85
IV.5.1. Studii asupra nitrofosfatului simplu	85
IV.5.2. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de bor	90
IV.5.3. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cobalt	91
IV.5.4. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cupru	92
IV.5.5. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de mangan	93
IV.5.6. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de molibden	94
IV.5.7. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de zinc	95

IV.6. Studii prin microscopie electronică	101
IV.6.1. Studii asupra nitrofosfatului simplu	101
IV.6.2. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de bor	102
IV.6.3. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cobalt	103
IV.6.4. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cupru	104
IV.6.5. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de mangan	105
IV.6.6. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de molibden	106
IV.6.7. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de zinc	107
IV.7. Studii cinetice	109
IV.7.1. Studii cinetice în regim izoterm	109
IV.7.2. Studii cinetice în regim neizoterm	114
IV.7.2.1. Prelucrarea datelor TG utilizând metode izoconversionale	115
IV.7.2.2. Prelucrarea datelor TG utilizând metoda NPK	117
IV.8. Concluzii	122
IV.8.1. Comportamentul termic al îngrășământului de tip nitrofosfat simplu	122
IV.8.2. Comportamentul termic al îngrășămintelor de tip nitrofosfat cu adaus de microelemente: B, Co, Cu, Mn, Mo	123
IV.8.3. Comportamentul termic al îngrășământului de tip nitrofosfat cu adaus de zinc	124
V. STUDII ASUPRA COMPORTAMENTULUI TERMIC AL UNOR FOSFAȚI DE METAL-AMONIU	126
V.1. Fosfat de mangan-amoniu	126
V.1.1. Modul de lucru	126
V.1.2. Studii asupra compoziției chimice	127
V.1.3. Studii prin analiză termică	128
V.1.4. Studii prin spectroscopie IR	134
V.1.5. Studii prin difracție de radiații X	135
V.1.6. Studii prin microscopie electronică	142
V.1.7. Studii cinetice în regim neizoterm	146
V.2. Fosfat de cobalt-amoniu	150
V.2.1. Modul de lucru	150
V.2.2. Studii asupra compoziției chimice	150
V.2.3. Studii prin analiză termică	151
V.2.4. Studii prin spectroscopie IR	157
V.2.5. Studii prin difracție de radiații X	158
V.2.6. Studii prin microscopie electronică	165
V.2.7. Studii cinetice în regim neizoterm	169
V.3. Concluzii	173
VI. CONCLUZII FINALE	174
Bibliografie	177

INTRODUCERE

Îngrășămintele complexe de tip nitrofosfați oferă solului și prin urmare plantelor două macroelemente primare importante, azot și fosfor, ceea ce explică largă lor utilizare în agricultură. Ele sunt constituite în principal din substanțe ca NH_4NO_3 (component majoritar, 60-70%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și CaHPO_4 . Microelementele, deși sunt folosite de către plante în cantități foarte mici, au un rol foarte important în creșterea și dezvoltarea acestora. Lipsa sau insuficiența microelementelor în sol poate cauza îmbolnăvirea plantelor și reducerea calității și cantității recoltelor.

Studiul stabilității termice și al comportamentului la încălzire al acestui tip de îngrășămintă prezintă interes pentru faza tehnologică de concentrare a soluției NP și granulare a topiturii în vederea obținerii produsului finit. La temperaturi mari se accelerează procesele de descompunere a azotatului de amoniu și fosfaților de amoniu, ceea ce determină pierderi de azot.

Fosfații de metal-amoniu pot fi folosiți fie ca îngrășămintă complexă primară cu microelemente, fie ca fosfați tehnici și la obținerea îngrășămintelor solide de bază cu microelemente. Ei sunt caracterizați printr-un raport optim și concentrații mari ale elementelor nutritive necesare plantelor.

Din punct de vedere tehnologic, prezintă interes investigarea posibilității de îndepărtare a balastului de apă de cristalizare fără pierderi de amoniac și obținerea pirofosfaților solubili, utilizați la prepararea îngrășămintelor lichide.

În literatură sunt semnalate studii mai generale asupra comportamentului la încălzire al fosfaților de metal-amoniu, însă mecanismul reacțiilor nu a fost elucidat.

Având în vedere importanța cunoașterii temperaturii până la care îngrășămintele sunt stabile și a influenței pe care adăusul de microelemente o are asupra acesteia, în lucrare sunt prezentate studii asupra proceselor care au loc la încălzirea nitrofosfaților (fără și cu adăus de microelemente) și fosfaților de metal-amoniu.

Lucrarea este structurată în două părți. Prima parte prezintă studii asupra proceselor de obținere a îngrășămintelor complexe de tip NP și asupra comportamentului termic al constituenților acestora și noțiuni despre cinetica proceselor de descompunere termică cu participarea fazelor solide.

Partea a doua a lucrării cuprinde cercetări experimentale. A fost studiat comportamentul termic al unor nitrofosfați fără și cu adăus de microelemente și al fosfaților de mangan-amoniu și de cobalt-amoniu. Pentru elucidarea transformărilor pe care îngrășămintele studiate le suferă în timpul încălzirii, s-au utilizat: analiza termică, spectroscopia IR, difracția de radiații X, microscopia electronică. Prin studii cinetice în regim izoterm și neizoterm au fost stabilite funcțiile de conversie și parametrii cinetici ai proceselor de descompunere termică.

O mare parte din documentare și din determinările experimentale au fost efectuate în Germania, la Universitatea de Științe Aplicate Gelsenkirchen, unde am beneficiat de o bursă de un an, oferită de doamna Prof.dr.ing. Waltraut Brandl și obținută cu ajutorul doamnei dr.ing. Diana Toma, cărora doresc să le adresez mulțumirile mele.

PARTEA I

STUDII ASUPRA PROCESELOR DE OBȚINERE ȘI COMPORTAMENTULUI TERMIC AL ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE

I. STUDII ASUPRA PROCESELOR DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE

I.1. Generalități

Îngrășămintele mixte și complexe furnizează solului și prin urmare plantelor azot, fosfor și potasiu și de aceea se bucură de o utilizare extinsă în agricultură. Ele sunt frecvent compuse din NH_4NO_3 , KNO_3 , NH_4Cl , K_2SO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl , uree, uree substituită, aflate în rapoarte care variază într-un interval larg, în funcție de utilizarea lor specifică [1,2].

În îngrășămintele complexe elementele nutritive sunt legate chimic; ele sunt: fosfați de amoniu, îngrășămintele pe bază de fosfați de amoniu, fosfați de potasiu, metafosfat de potasiu, azotat de potasiu, sau sunt obținute prin cristalizare comună: nitrofosfați [3].

Ortofosfații de metal-amoniu pot fi folosiți ca îngrășămintele complexe cu microelemente, fiind caracterizați printr-un raport optim și concentrații mari ale elementelor nutritive. În plus, datorită solubilității lor reduse în apă, ei au "viață" lungă în sol. Se descompun lent în sol, sub acțiunea bacteriilor, formând compuși solubili asimilabili de către plante. Utilizarea fosfaților de metal-amoniu ridică multe probleme tehnologice legate în special de investigarea posibilității de îndepărtare a apei de cristalizare (balast) fără pierderi de amoniac [4]. Prezintă de asemenea interes tratamentul termic al fosfaților de metal amoniu în vederea obținerii pirofosfaților de metal, utilizați la fabricarea îngrășămintelor lichide [5].

I.2. Nitrofosfați [3]

Procesul de obținere a nitrofosfaților constă în descompunerea fosfaților cu acid azotic și prelucrarea ulterioară a soluției obținute.

Nitrofosca este cel mai răspândit îngrășământ complex granulat; se fabrică în mai multe sorturi, deosebite între ele prin raportul $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ și compoziție. Fosforul din nitrofosca se găsește fie sub formă solubilă în citrat (CaHPO_4), fie sub formă solubilă în apă ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Azotul se află sub formă nitrică (KNO_3), sub formă amoniacală ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) și sub formă amoniaco-nitrică (NH_4NO_3). Potasiul se găsește sub formă de KCl și KNO_3 . Din punct de vedere practic, solubilitatea în apă a nitrofosfaților trebuie să fie mai mare de 40%.

Nitrofosca prezintă o serie de avantaje în comparație cu celelalte îngrășămintele: conținut ridicat în elemente nutritive (36-50%); eficacitate agrochimică mare; posibilitate de modificare a raportului dintre elementele nutritive și prin urmare posibilitate de aplicare pe diferite soluri și la diferite culturi; răspândire uniformă a componentilor în masa îngrășământului; proprietăți fizice bune.

În urma procesului de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic rezultă o soluție complexă, în care raportul $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5 \geq 1,32$ este același cu cel din fosfatul natural. Prin prelucrarea directă a soluției cu amoniac se obțin produse care conțin azotat de calciu, produs higroscopic și tot fosforul sub formă de fosfat dicalcic (solubil în citrat de amoniu). Pentru obținerea îngrășămintelor cu proprietăți agrochimice bune și cu un conținut ridicat de P_2O_5 solubil în apă, este necesar să se reducă conținutul de calciu din aceste soluții până la un raport $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 < 0,79$, adică sub raportul corespunzător fosfatului dicalcic [6,7].

Excesul de calciu poate fi înlăturat din sistem, fie prin răcirea soluției când acesta se separă sub formă de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, fie prin legarea lui sub formă de CaSO_4 , CaHPO_4 sau CaCO_3 , introducându-se în sistem, corespunzător, acid sulfuric, respectiv sulfat, acid fosforic sau dioxid de carbon. Prin neutralizarea soluției cu amoniac se obține nitrofosul, iar prin adausul sărurilor de potasiu la soluția neutralizată rezultă nitrofosca. Metodele de obținere a îngrășămintelor complexe se clasifică de obicei după metoda de legare a excesului de calciu.

Alegerea uneia sau alteia dintre metode este determinată nu numai de proprietățile agrochimice ale îngrășămintelor, ci și de prețul la care se obțin acestea [8].

În țara noastră se aplică procesul de obținere a nitrofosfaților cu separarea excesului de calciu prin răcire. Îngrășămintele complexe se obțin în formă granulată. Se acordă o atenție foarte mare obținerii nitrofosfaților cu un conținut cât mai ridicat de P_2O_5 solubil în apă.

I.2.1. Procesul de obținere a nitrofosfaților cu separarea excesului de calciu prin răcire [3]

Procesul de obținere a nitrofosfaților prin descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic și separarea excesului de calciu prin răcire constă în următoarele faze:

- descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic; rezultă o soluție ce conține acid fosforic, acid azotic, azotat de calciu etc;
- răcirea masei de reacție; cristalizează parțial azotatul de calciu sub formă de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- separarea azotatului de calciu și obținerea soluției NP, ce conține acid fosforic, acid azotic și restul de azotat de calciu;
- neutralizarea cu amoniac a soluției NP;
- concentrarea soluției NP și granulara topiturii în vederea obținerii produsului finit;
- prelucrarea azotatului de calciu în azotat de amoniu.

I.2.1.1. Descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic

Descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic este un proces complex. Pentru descompunere se utilizează acid azotic de 45-65% [6]. Chimismul procesului depinde de norma de acid azotic (moli HNO_3 la 1 mol CaO din fosfat).

Norma teoretică de acid azotic se stabilește după conținutul de CaO din apatite și după conținutul de CaO și MgO din fosforite. Practic, la obținerea nitrofosfaților se lucrează cu un exces de acid azotic (20-50%), care determină un grad înalt de descompunere a fosfaților.

Ca rezultat al prelucrării rocilor fosfatice cu acid azotic se obține o masă de reacție, formată dintr-o fază solidă și una lichidă, al căror raport S:L = 1:40 - 1:50 [8].

Faza solidă constă din reziduu insolubil în acid; cantitatea de reziduu este determinată de gradul de descompunere și de calitatea fosfatului natural. Fierul se găsește sub formă de hematită, ilmenit, sfen, titanomagnetită [8], magnetită și glauconit, iar siliciul sub formă amorfă și de α -cuarț, fosferit Mg_2SiO_4 , diopsid $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ [9]. Faza solidă se separă de faza lichidă prin decantare, filtrare sau centrifugare.

Faza lichidă - soluția NP - conține acid fosforic, azotat de calciu, excesul de acid azotic și cantități mici de acid hexafluorsilicic, azotați de fier, aluminiu, magneziu, elemente rare etc.

I.2.1.2. Cristalizarea și separarea azotatului de calciu

Eliminarea excesului de calciu din soluția NP, obținută în procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic, se realizează prin cristalizare parțială a azotatului de calciu sub formă de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și separarea acestuia prin filtrare.

Această metodă este cea mai utilizată [10]. Ea se bazează pe solubilitatea în sistemul $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, respectiv pe micșorarea solubilității azotatului de calciu odată cu scăderea temperaturii. La răcirea soluțiilor NP, din sistem cristalizează $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Gradul de cristalizare, respectiv gradul de separare a azotatului de calciu, depinde de o serie de factori: temperatura soluției; concentrația și excesul de acid azotic; durata de menținere a soluției la temperatura de răcire; cantitatea de soluție mume reintrodusă la cristalizare; raportul $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ în soluție; impurități etc [6].

Cristalele de azotat de calciu se separă de soluția mume NP prin filtrare.

Cristalele de azotat de calciu trebuie să aibă un conținut cât mai mic de fosfor (0,1-0,15%) și acid azotic (sub 3%), pentru a realiza condițiile optime ale procesului de prelucrare a azotatului de calciu în azotat de amoniu [11,12].

Prin asigurarea condițiilor optime ale procesului de filtrare și spălare (grosimea corespunzătoare a stratului de cristale, vid corespunzător la filtru, dispersarea uniformă a suspensiei și agentului de spălare pe întreaga suprafață filtrantă etc.) se evită un conținut ridicat în P_2O_5 sau acid azotic al azotatului de calciu. Este necesar ca în prima fază spălarea să se facă cu acid azotic (pentru înlăturarea soluției NP din masa de cristale), în vederea reducerii conținutului de P_2O_5 , iar în faza a doua cu apă, în vederea micșorării conținutului în acid azotic.

De la faza de separare, soluția NP se trimite la neutralizarea cu amoniac, soluțiile de spălare se recirculă la faza de descompunere a fosfaților, iar azotatul de calciu se trimite la prelucrare.

I.2.1.3. Neutralizarea cu amoniac a soluțiilor NP

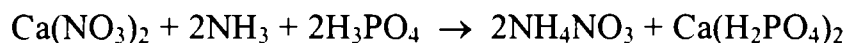
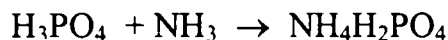
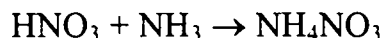
Neutralizarea cu amoniac a soluțiilor NP este faza cea mai importantă a procesului de obținere a îngrășămintelor nitrofosfați, deoarece ea determină compoziția produsului finit, raportul între elementele nutritive și calitatea acestuia.

Compoziția soluțiilor NP, obținute în urma separării parțiale a azotatului de calciu, depinde de natura rocii fosfatice, de condițiile de descompunere a acesteia cu acid azotic (exces de acid azotic) și de condițiile procesului de cristalizare, respectiv de gradul de separare a azotatului de calciu. Ca atare, pentru fiecare tip de rocă, respectiv pentru fiecare compoziție a soluției NP, este necesar să se cunoască condițiile optime de obținere a îngrășămintelor complexe cu raporturi variabile între elementele nutritive, cu solubilitate bună a P_2O_5 în apă și cu conținut maxim de P_2O_5 asimilabil de către plante.

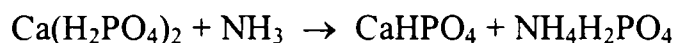
În timpul procesului de neutralizare cu amoniac a soluțiilor NP are loc o variație a pH-ului masei de reacție. Prin urmare, parametrul de control al procesului de neutralizare este pH-ul masei de reacție.

Procesul de neutralizare cu amoniac a soluțiilor NP este foarte complex. Chimismul lui depinde de compoziția soluției NP supusă procesului de neutralizare și, mai ales, de pH-ul masei de reacție [6,11,13,14].

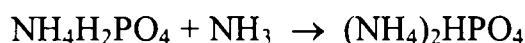
Până la pH ~ 2 are loc procesul de neutralizare a acidului azotic, de neutralizare parțială a acidului fosforic și de formare a fosfatului monocalcic:



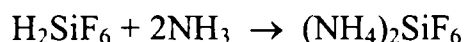
În domeniul de pH = 2-4 are loc neutralizarea totală a acidului fosforic la fosfat monoamoniacal și transformarea practic totală a fosfatului monocalcic în fosfat dicalcic:



În limitele de pH = 4-6,5 se formează fosfatul diamoniacal:



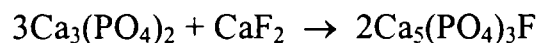
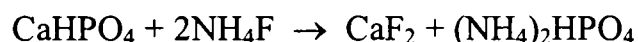
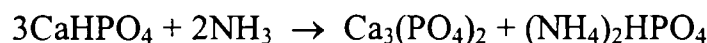
La neutralizarea soluției NP până la pH = 5-5,5 acidul fluorsilicic se transformă în fluorsilicat de amoniu:



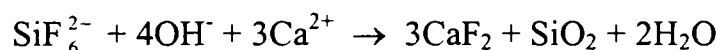
La pH > 6 fluorsilicatul de amoniu hidrolizează:



La pH > 6,5 în sistem apare fosfatul tricalcic, respectiv fluorapatita (la temperaturi mai înalte), datorită prezenței combinațiilor fluorului, ceea ce determină o retrogradare a P₂O₅ și deci o micșorare a cantității de P₂O₅ asimilabil de către plante:



sau ionul de SiF₆²⁻, prezent în soluția NP, hidrolizează cu formare de F⁻, care leagă calciul în formă de CaF₂, sare puțin solubilă:

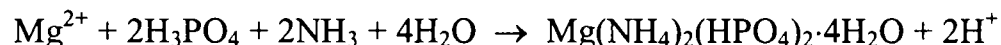
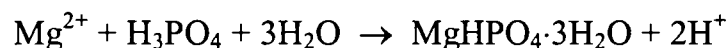


respectiv:

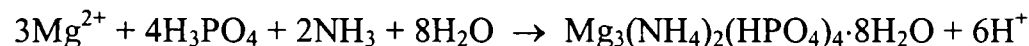


Legarea parțială a ionilor de calciu micșorează conținutul de P₂O₅ insolubil în apă și mărește conținutul de P₂O₅ solubil în apă din îngrășăminte.

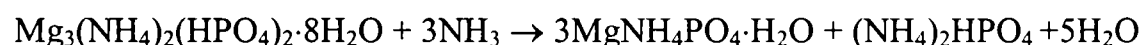
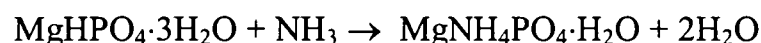
În cazul neutralizării soluțiilor NP cu conținut de magneziu [15], la pH > 2, în sistem apar fosfați complecși de magneziu MgHPO₄·3H₂O și Mg(NH₄)₂(HPO₄)₂·4H₂O:



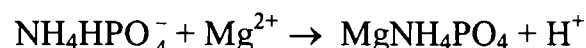
La pH = 3,5-6 în sistem se formează Mg₃(NH₄)₂(HPO₄)₄·8H₂O:



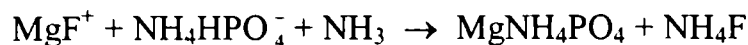
La pH ~ 6 acești fosfați complecși trec treptat în MgNH₄PO₄·H₂O:



Magneziul formează cu fluorul un complex puțin disociat MgF⁺. Dacă conținutul în magneziu depășește raportul MgO:P₂O₅ > 1:100, în sistem se stabilește echilibrul:



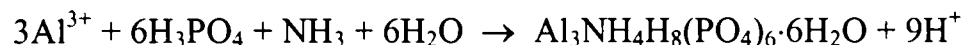
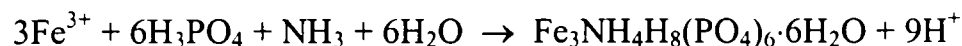
iar prezența ionilor de magneziu favorizează formarea complexului MgF^+ . În cazul unui conținut mai redus în magneziu, acest complex se descompune:



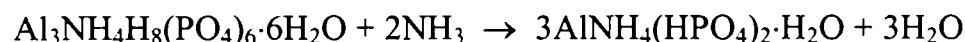
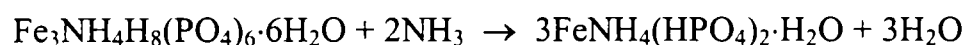
și magneziul trece total într-o formă puțin insolubilă în apă; fluorura de amoniu determină formarea fluorapatitei și ca urmare retrogradarea P_2O_5 .

Prezența fierului și aluminiului în soluția NP duce la formare de fosfați complecși [7,16,17].

Până la pH ~ 2,5 precipită $Fe_3NH_4H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ și $Al_3NH_4H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$:



La pH ~ 4,5 în sistem se formează $FeNH_4(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, $AlNH_4(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, respectiv $FeNH_4(HPO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $AlNH_4(HPO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$:



Toți acești fosfați sunt solubili în citrat de amoniu, deci asimilabili de către plante [6,16].

La pH = 7-8 se formează fosfați complecși: $Fe_2NH_4(PO_4)_2(OH) \cdot 2H_2O$ și $Al_2NH_4(PO_4)_2(OH) \cdot 2H_2O$, produși neasimilabili de către plante [6,16].



În prezența fluorului se formează $FeNH_4HPO_4F_2$ și $AlNH_4HPO_4F_2$, care, la pH > 4,5, trec în stare coloidală și înrăutățesc condițiile de cristalizare a fosfaților, respectiv, la pH ~ 6, se formează $Fe(NH_4)_2 H_2F(PO_4)_2 \cdot xH_2O$.

În prezența fluorului și magneziului, la pH ~ 2,5, se formează fosfații: $FeMg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_3$ și $AlMg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_3$ [17].

În timpul procesului de neutralizare cu amoniac a soluțiilor NP se mai pot forma și alte combinații cum ar fi: $Ca_4SiAlSO_4F_{13} \cdot 12H_2O$, $UO_2NH_4PO_4$ etc.

Pentru evitarea retrogradării P_2O_5 , este necesar ca în procesul de neutralizare pH-ul masei de reacție să nu depășească valoarea de 6,5 în cazul soluțiilor cu conținut redus de fier și aluminiu (obținute din apatită) și de 5,8 în cazul soluțiilor cu un conținut mai ridicat de fier și aluminiu (obținute din fosforită). În aceste condiții se obțin îngrășăminte cu conținut maxim de P_2O_5 asimilabil de către plante.

Retrogradarea P_2O_5 în timpul procesului de neutralizare se poate evita și prin adăugarea de stabilizatori în soluția NP, cum ar fi: săruri de aluminiu și fier, săruri ale metalelor alcaline cu acizi slabi (boric, acetic, oxalic, citric, monocloracetic etc.), fosfați de sodiu, sulfatați de calciu, bariu și stronțiu, pirofosfați și hexametafosfat de sodiu, aluminosilicați alcalini, săruri solubile de magneziu [6].

Practic, procesul de neutralizare cu amoniac a soluției NP se realizează în două sau trei trepte, până la valori bine definite ale pH-ului masei de reacție. Procesul în două trepte are loc la pH = 3,5–3,8 și la pH = 6–6,3. Procesul în trei trepte se realizează la pH = 1,8, la pH = 3,5–3,8 și la pH = 6.

Procesul de neutralizare cu amoniac a soluțiilor NP are loc la temperatura de 110-130°C, în funcție de compoziția soluției NP și de pH-ul final al masei de reacție. Această temperatură este obținută pe baza efectului exoterm global al procesului de neutralizare.

Neutralizarea cu amoniac a soluțiilor NP duce în final la o masă de reacție cu un raport N:P = 0,7:1. Pentru obținerea îngrășămintelor complexe cu un raport N:P mai mare, este necesar un adaus suplimentar de azot. Prin amestecarea soluției NP cu azotat de amoniu, obținut la prelucrarea azotatului de calciu, se obțin îngrășăminte cu raport N:P ≤ 2:1.

I.2.1.4. Concentrarea și granulara masei de reacție

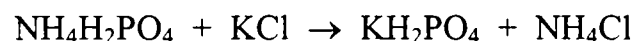
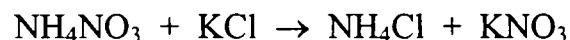
În prima etapă, masa de reacție neutralizată se supune procesului de concentrare, care se realizează prin evaporare într-o treaptă sau în mai multe trepte în cazul unor pulpe cu umiditate mai mare. Procesul de evaporare are loc la temperaturi până la 180°C și un conținut de până la 0,5% umiditate. Nitrofosfații cu 0,5% umiditate sunt cei mai stabili termic. Stabilitatea termică se micșorează odată cu creșterea conținutului de umiditate. La temperaturi mai mari de 180°C se accelerează procesele de descompunere a azotatului de amoniu și fosfaților de amoniu, ceea ce determină pierderi de azot [11,18,19].

Fosfații de amoniu se descompun cu formare de polifosfați, procese ce se accentuează cu cât temperatura este mai ridicată, conținutul de apă mai redus și timpul de staționare în zona temperaturilor înalte mai îndelungat. Aceste procese determină mărirea presiunii de vapori a amoniacului deasupra sistemului și deci pierderi de amoniac. Presiunea de vapori a amoniacului este cu atât mai ridicată cu cât pH-ul masei de reacție supusă concentrării este mai mare și cu cât temperatura este mai înaltă. Stabilitatea termică a nitrofosfaților se mărește odată cu creșterea pH-ului de la 2,5 la 5,7.

Prezența nitriților (care se pot forma în faza de descompunere a rocii fosfatice) reduce temperatura de descompunere a azotatului de amoniu. Introducerea ureei (0,1-0,5% față de apatită) mărește temperatura de stabilitate a nitrofosfaților (207°C).

Topitura NP, obținută în faza de concentrare, se supune granularii, când rezultă îngrășăminte NP. În cazul îngrășămintelor NPK, topiturii i se adaugă clorură de potasiu sau sulfat de potasiu și apoi se granulează.

Adăugarea clorurii de potasiu la masa de reacție NP reduce conținutul în umiditate și micșorează vâscozitatea, ceea ce duce la obținerea mai eficientă a produsului granulat. Reducerea umidității și a vâscozității depinde de cantitatea de clorură de potasiu adăugată. La adăugarea clorurii de potasiu pot avea loc următoarele reacții cu formarea soluțiilor solide de azotați și fosfați de potasiu și amoniu:



Procesul de transformare a azotatului de amoniu este favorizat de conținutul în umiditate, de dimensiunile clorurii de potasiu și de timpul de staționare în zona temperaturilor înalte. Cu cât conținutul de umiditate este mai mare, dimensiunile clorurii de potasiu mai mici și timpul de staționare mai îndelungat, cu atât gradul de transformare este mai ridicat. De exemplu, mărirea particulelor de la 0,1 la 0,5 mm permite creșterea timpului de interacțiune de la 10 la 20 minute, menținând fluiditatea topiturii.

Prin urmare, pentru a evita reacțiile de conversie este necesar ca timpul de contact al topiturii cu clorura de potasiu să fie redus la minimum posibil și să se mențină regimul de temperatură optim.

Clorura de amoniu formată se poate descompune:



ceea ce determină înrăutățirea procesului de granulare, respectiv pierderi de amoniac. Acest proces se accentuează odată cu mărirea conținutului de KCl în masa de îngrășământ. Pentru a evita acest lucru este necesar să se lucreze cu un raport bine definit $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, care depinde de raportul $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ [6].

Procesul de retrogradare a P_2O_5 cu formare de fluorapatită continuă și în faza de concentrare și granulare a masei de reacție la temperaturi înalte, ceea ce contribuie la înrăutățirea calității îngrășămintelor obținute. Fluorul se va găsi în produsul finit în forma unor combinații, ceea ce duce la micșorarea conținutului de P_2O_5 în produsul finit cu aproximativ 3-4%.

Granularea se poate realiza în turnuri, prin răcirea și cristalizarea topiturii pe suprafața particulelor solide recirculate, în mod continuu, în amestecătoare cu două agitatoare axiale horizontale sau în tambur rotativ, utilizând ca agent de răcire aerul (30-40°C). Granularea poate avea loc și prin introducerea topiturii într-un amestec de ulei mineral și parafină (8:1) și centrifugarea la 65°C a granulelor formate.

Cristalizarea topiturii de NP și NPK este un proces complex și greoi, iar pentru întărirea corespunzătoare a granulelor, în cazul turnurilor de granulare, înălțimea de cădere a particulelor de topitură trebuie să fie mai mare de 40 m (pentru NP – 60 m, iar pentru NPK – 70 m). Produsul granulat se răcește, se sortează, iar fracțiunea utilă se pudrează.

S-a constatat că, în timpul păstrării îngrășămintelor NPK, cu toate că temperatura este redusă, are loc o interacțiune a KCl cu NH_4NO_3 . Ca rezultat al acestei reacții, în spațiile intercrystaline ale substanțelor de bază se formează punți aciculare de KNO_3 , iar între ele cristale mari de NH_4Cl . Pe măsura păstrării se observă o migrare însemnată a KNO_3 la suprafața granulelor, ceea ce duce la formare de punți de legătură și la aglomerarea produsului.

Chiar la o umiditate redusă (0,3%), după 6 luni se observă o transformare de 25% a clorurii de potasiu. Un conținut mai ridicat în umiditate accelerează acest proces.

Higroscopicitatea nitrofosfaților poate fi mult micșorată prin utilizarea substanțelor tensioactive pentru acoperire (0,01-0,1% octadecilamină, alchilbenzensulfonat de sodiu etc.) [6]. Prelucrarea suprafeței granulelor cu amine alifaticе ($\text{C}_{11} - \text{C}_{24}$) topite (0,05-0,1%) duce la mărirea rezistenței granulelor [20]. Fixarea aminelor alifaticе pe suprafața granulelor are loc conform mecanismului chemosorbției. Adăusul de 1-3% diatomit împiedică aglomerarea nitrofosfaților.

Nitrofosfații pot fi condiționați prin acoperirea granulelor cu topitură de polifosfați de amoniu, obținându-se îngrășăminte neaglomerabile [21].

Un produs neaglomerabil se obține dacă granulele de nitrofosfați se stropesc cu o soluție de azotat de calciu neutralizată la $\text{pH} = 6 - 9,5$, în proporție de 0,5-1% azotat de calciu față de îngrășământ.

Metoda cea mai eficientă pentru micșorarea vitezei de dizolvare a granulelor NPK constă în acoperirea lor cu mai multe straturi [22].

I.2.1.5. Nitrofosfați cu microelemente [3,5]

Eficiența îngrășămintelor complexe solide cu microelemente este mai mare decât în cazul celorlalte îngrășăminte cu microelemente și generează un salt cantitativ și calitativ al producției, comparativ cu îngrășămintele complexe fără microelemente.

Încorporarea microelementelor în îngrășămintele solide granulate se poate realiza prin următoarele procedee:

- amestecarea uscată cu îngrășămintele granulate sau amestecarea în vrac;
- acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu îngrășămintele primare ce conțin microelemente;
- încorporarea îngrășămintelor primare cu microelemente pe parcursul procesului de fabricare a îngrășămintelor complexe de bază.

Îngrășămintele complexe – nitrofosfați cu microelemente – se pot obține prin încorporarea îngrășămintelor primare cu microelemente pe parcursul procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor NP sau NPK (în faza de atac nitric a rocilor fosfatice, în faza de neutralizare cu amoniac a soluțiilor NP, în clorura de potasiu sau în topitură, înainte de granulare).

Prin introducerea în topitura NP (23-23-0), înainte de granulare, a sulfatului de magneziu, de cupru și a boraxului, se pot obține nitrofosfați NP cu bor (0,02-0,03% B) sau cu bor și cupru (0,03% B, 0,1-0,3% Cu), respectiv îngrășăminte complexe NPK (13-13-21) cu 0,2% B [23].

Îngrășăminte complexe NP și NPK cu 0,3% B se obțin prin încorporarea de acid boric sau deșeuri cu conținut de bor (5% B) în topitură, înainte de granulare [24]. În aceste îngrășăminte borul se află legat sub formă de metaborat de amoniu și metaborat de calciu ușor asimilabile de către plante, ceea ce asigură plantelor borul necesar pe o perioadă de 4-5 ani [24,25].

Borul are o acțiune stabilizatoare asupra îngrășământului complex, mărind temperatura de descompunere a acestuia.

Prin încorporarea sulfatului de zinc sau a șlamului de mină în topitură, înainte de granulare, se obțin îngrășăminte NP și NPK cu 0,5% Zn. În cazul utilizării șlamului de mină, îngrășămintele NP și NPK, pe lângă elementul Zn, mai conțin și microelementele Mn, Fe și Cu. Prin încorporarea unei surse de zinc în îngrășămintele complexe nu se modifică compoziția de fază a îngrășământului, zincul legându-se doar într-o anumită proporție sub formă de ortofosfat de zinc - amoniu, produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante. Un conținut mai mare de 0,5% Zn în produsul finit determină perturbații în procesul tehnologic, ce duc la pierderi de amoniac din sistem. Un procent de Zn de 0,5 asigură plantelor zincul necesar pe o perioadă de 5-6 ani [26,27].

Îngrășăminte NP și NPK cu zinc se obțin prin acoperirea îngrășămintelor complexe de bază cu un amestec de oxid și sulfat de zinc.

Nitrofosfați cu zinc și molibden se obțin prin încorporarea în masa de reacție, înainte de granulare, a soluțiilor ce conțin zinc și molibden (~40%) [28].

Îngrășăminte NPK cu Zn se obțin prin adăugarea de sulfat de zinc, oxid de zinc sau chelați în topitura NPK, înainte de granulare [29].

Un îngrășământ complex N:P:K = 16:16:16 cu 0,2% Zn se obține prin încorporarea în topitură a catalizatorului epuizat, ce conține circa 8% Zn [30].

Prin încorporarea în topitura NP sau NPK, înainte de granulare, a zgurii de turnătorie (9-11% Mn), rezultă îngrășăminte complexe cu mangan (0,1-0,3% Mn), care mai conțin și microelementele Fe, Zn și Cu. Introducerea în topitură a zgurii de turnătorie și a molibdatului de amoniu permite obținerea de îngrășăminte NP și NPK cu mangan (0,1-0,3% Mn) și molibden (0,005% Mo), care mai conțin și Fe, Zn, Cu [31,32]. În aceste îngrășăminte manganul se leagă parțial în formă de $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$, produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante.

Îngrășăminte NPK cu microelemente se obțin prin descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic, în prezența fosfatului de amoniu și adăugarea de clorură de potasiu și microelemente (B, Mn, Cu, Fe, Zn, Mo, Co).

Prin descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic și sulfuric, cu adăugarea de sulfat de zinc [33] sau sulfat de cupru [34] și neutralizarea masei de reacție până la pH = 4, urmată de uscarea produsului, se obțin nitrofosfați cu zinc sau cupru, ce prezintă proprietăți agrochimice bune.

Masa de reacție, obținută la descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic și sulfuric, neutralizată cu amoniac ($NH_3 : H_3PO_4 = 1,2 - 1,4$), se amestecă cu o soluție acidă ce conține molibden, obținută în procesul de fabricare a becurilor electrice. Rezultă nitrofosfați cu molibden [35].

I.3. Fosfați de metal-amoniu

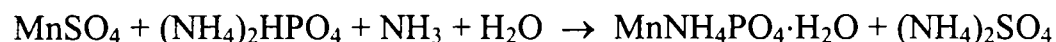
Fosfații de metal-amoniu pot fi utilizați ca îngrășăminte complexe primare cu microelemente, ca fosfați tehnici sau la obținerea îngrășămintelor solide de bază cu microelemente.

Ei conțin microelementul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante.

I.3.1. Fosfat de mangan-amoniu [3,5,6,16,36]

Fosfatul de mangan-amoniu se prezintă sub formă de monohidrat $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cristalele de fosfat de mangan-amoniu sunt izotrope, de forma tabletelor prismatice [37].

Fosfatul de mangan-amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției [37]:



Soluțiile reziduale de sulfat de mangan, rezultate la obținerea dioxidului de mangan depolarizant și la prelucrarea deșeurilor industriale cu mangan, se utilizează la obținerea fosfatului de mangan-amoniu [36].

După adăugarea fosfatului diamoniacal în soluția de sulfat de mangan, masa de reacție prezintă un $\text{pH} = 4$.

Între pH -ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3 : \text{Mn}^{2+}$ există o dependență caracteristică, bine definită [37-39].

Până la raportul molar $\text{NH}_3 : \text{Mn}^{2+} = 0,65:1$, pH -ul masei de reacție rămâne practic constant ($\text{pH} = 4$).

În intervalul $\text{NH}_3 : \text{Mn}^{2+} = (0,65-0,85):1$, pH -ul crește lent.

Pentru valori ale raportului $\text{NH}_3 : \text{Mn}^{2+} = (0,85-1):1$, pH -ul prezintă o creștere bruscă.

La raport $\text{NH}_3 : \text{Mn}^{2+} > 1:1$, pH -ul crește lent și au loc pierderi însemnate de amoniac.

Gradul de separare a manganului din soluție, sub formă de fosfat de mangan-amoniu, este influențat de parametrii procesului. pH -ul final al masei de reacție exercită o influență importantă asupra gradului de separare a manganului.

Gradul de separare a manganului din soluție, după adăugarea fosfatului diamoniacal, este de 72%. Gradul maxim de separare a manganului se realizează la $\text{pH} \geq 6$, corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3 : \text{Mn}^{2+} \geq 1:1$.

Concentrația soluției de sulfat de mangan, în condiții optime de pH , nu influențează gradul de separare a manganului.

Gradul maxim de separare a manganului se realizează la raport $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Mn}^{2+} \geq 1,02:1$.

Pentru obținerea unui precipitat de fosfat de mangan-amoniu ușor de decantat, de filtrat și de spălat, este necesară o durată a procesului de 60 minute și o temperatură de 60°C .

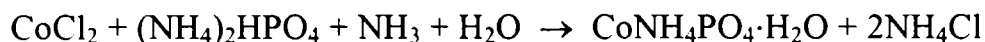
În condiții optime se realizează un grad de separare a manganului de aprox. 100%, respectiv un conținut rezidual de mangan sub 1 mg/L [23,37].

Fosfatul de mangan-amoniu poate fi obținut prin tratarea soluțiilor de acid fosforic cu sulfat de mangan și neutralizare cu amoniac.

I.3.2. Fosfat de cobalt-amoniu [3,5,38-40]

Fosfatul de cobalt-amoniu se prezintă sub formă de mono și hexahidrat: $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Fosfatul de cobalt-amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de clorură de cobalt cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției [40]:



După adăugarea fosfatului diamoniacal în soluția de clorură de cobalt, masa de reacție prezintă un $\text{pH} \approx 5$.

Între pH -ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3 : \text{Co}^{2+}$ există o dependență caracteristică, bine definită [38-40].

Această dependență prezintă două domenii extreme de creștere lentă a pH -ului și un domeniu intermediar, în care pH -ul crește brusc [$\text{NH}_3 : \text{Co}^{2+} = (0,2-0,8):1$].

Gradul de separare a cobaltului din soluție, sub formă de fosfat de cobalt-amoniu, este influențat de parametrii procesului.

pH -ul final al masei de reacție influențează gradul de separare a cobaltului.

Gradul de separare a cobaltului din soluție, după adăugarea fosfatului diamoniacal, este de 84%.

Gradul maxim de separare a cobaltului se realizează la $\text{pH} \geq 7$, corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3 : \text{Co}^{2+} \geq 0,5:1$.

Concentrația soluției de clorură de cobalt, în condiții optime de pH , nu influențează gradul de separare a cobaltului.

Gradul maxim de separare a cobaltului se realizează la raport $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Co}^{2+} \geq 1,05:1$.

Pentru obținerea unui precipitat de fosfat de cobalt-amoniu ușor de decantat, de filtrat și de spălat, este necesară o durată a procesului de 60 minute și o temperatură de 60°C .

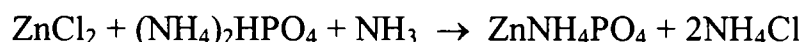
În condiții optime se realizează un grad de separare a cobaltului de aproximativ 100%, respectiv un conținut rezidual de cobalt sub 10 mg/L.

Fosfatul de cobalt-amoniu hexahidrat $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se obține prin adausul soluției de clorură de cobalt la soluția de fosfat diamoniacal, la temperatură obișnuită.

I.3.3. Fosfat de zinc-amoniu [3,5,6,16,36]

Fosfatul de zinc-amoniu se prezintă în formă anhidră ZnNH_4PO_4 . Cristalele de fosfat de zinc-amoniu sunt anizotrope, de formă rombică.

Fosfatul de zinc-amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției:



În industria metalurgică precum și la prelucrarea deșeurilor de zinc cu acid clorhidric rezultă soluții reziduale concentrate de clorură de zinc, din care zincul poate fi valorificat ca fosfat de zinc-amoniu. Unele soluții reziduale conțin și clorură de fier.

Procesul de obținere a fosfatului de zinc-amoniu se desfășoară în două faze. În prima fază, soluția de clorură de zinc se tratează cu fosfat diamoniacal (solid sau soluție saturată), iar în faza a doua, masa de reacție obținută se neutralizează suplimentar cu amoniac.

Parametrul de control al fazei de neutralizare este pH-ul masei de reacție.

Deoarece soluțiile de clorură de zinc sunt acide, după adăugarea fosfatului diamoniacal masa de reacție prezintă un $\text{pH} = 2,5-3$. La adausul amoniacului în sistem, pH-ul masei de reacție variază odată cu mărirea cantității de amoniac introduse, respectiv cu raportul $\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$ din masa de reacție.

Între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$, respectiv $\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, există o dependență bine definită, caracteristică fiecărui tip de soluție. Această dependență este similară indiferent de compoziția soluțiilor de clorură, fiind caracterizată de două domenii extreme de variație lentă a pH-ului ($\text{pH} < 3,5$ și $\text{pH} > 8$) și un domeniu intermediar de variație bruscă a pH-ului, în funcție de raportul $\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$, respectiv $\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$. La $\text{pH} > 8$, mărirea raportului $\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$, respectiv $\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, determină creșterea presiunii parțiale a amoniacului deasupra sistemului și deci pierderi însemnate de amoniac, fără să influențeze esențial valoarea pH-ului masei de reacție.

Gradul de separare a zincului din soluție, sub formă de fosfat de zinc-amoniu, este influențat de parametrii procesului: pH-ul final al masei de reacție, concentrația soluției de clorură de zinc, raportul $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Zn}^{2+}$, durata procesului, temperatură.

Gradul de separare a zincului este influențat în cea mai mare măsură de pH-ul final al masei de reacție [38,39,41-43].

Gradul de separare a zincului, după adăugarea fosfatului diamoniacal, din soluția fără fier, este de 54%, iar în soluția cu fier de 81%.

Gradul maxim de separare a zincului se realizează în domeniul de $\text{pH} = 5-7$, corespunzător unei variații restrânse a raportului $\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$, respectiv $\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ [38,39,41-43].

În condiții optime de pH, concentrația soluției de clorură de zinc nu influențează gradul de separare a zincului.

În condiții optime de pH, raportul $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Zn}^{2+}$ influențează în mică măsură gradul de separare a zincului. Gradul maxim de separare a zincului se realizează la raport $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Zn}^{2+} \geq 1,025:1$.

Pentru obținerea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu ușor de decantat, de filtrat și de spălat este necesară o durată a procesului de 45-60 minute.

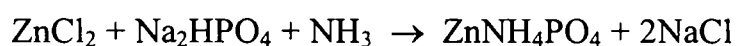
Gradul de separare a zincului nu depinde practic de temperatura procesului, însă pentru realizarea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu ușor de decantat, de filtrat și de spălat procesul trebuie să se desfășoare la o temperatură de 55-65°C.

În condiții optime se realizează un grad de separare a zincului de 99,9%.

Produsele obținute din precipitatul nespălat conțin, în proporție relativ mare, clorură de amoniu, ceea ce nu deranjează în cazul utilizării lor ca și îngrășăminte.

Fierul din soluțiile reziduale de clorură de zinc se regăsește în totalitate sub formă de fosfat de fier-amoniu $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [23,43].

Fosfatul de zinc-amoniu poate fi obținut și prin tratarea soluțiilor sărurilor de zinc cu o soluție de fosfat disodic, în mediu slab amoniacal și în prezența sărurilor de amoniu [16]:

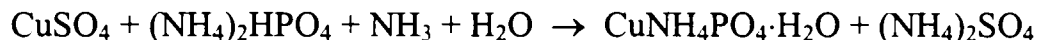


O altă metodă de obținere a fosfatului de zinc-amoniu o constituie tratarea soluțiilor de amoniacați de zinc cu acid fosforic [44].

I.3.4. Fosfat de cupru-amoniu [3,5,6,16,36]

Fosfatul de cupru-amoniu se prezintă în formă de monohidrat $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cristalele de fosfat de cupru-amoniu sunt anizotrope, de formă cubică.

Fosfatul de cupru-amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției [45,46]:



Soluțiile reziduale de sulfat de cupru, rezultate în diferite ramuri industriale, se prelucrează pentru obținerea fosfatului de cupru-amoniu.

După adăugarea fosfatului diamoniacal în soluția de sulfat de cupru, masa de reacție prezintă un $\text{pH} = 2,6$.

Între pH -ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+}$ există o dependență caracteristică, bine definită [38,45,46].

Această dependență este caracterizată de două domenii extreme de variație lentă a pH -ului ($\text{pH} < 3,5$ și $\text{pH} > 6,6$) și un domeniu intermediar de variație bruscă a pH -ului, în funcție de raportul $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+}$. La $\text{pH} > 6,6$, mărirea raportului $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+}$ determină creșterea presiunii parțiale a amoniacului deasupra sistemului și deci pierderi însemnate de amoniac.

Gradul de separare a cuprului din soluție, sub formă de fosfat de cupru-amoniu, este influențat de parametrii procesului: pH -ul final al masei de reacție, concentrația soluției de sulfat de cupru, raportul $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu}^{2+}$, durata procesului, temperatură.

pH -ul final al masei de reacție influențează cel mai mult gradul de separare a cuprului [38,45,46].

După adăugarea fosfatului diamoniacal, gradul de separare a cuprului din soluție este de 82%.

Gradul maxim de separare a cuprului se realizează în domeniul de $\text{pH} = 4,5-6,5$, corespunzător unui domeniu bine definit de variație a raportului $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+}$ [38,45,46].

În condiții optime de pH , concentrația soluției de sulfat de cupru nu influențează gradul de separare a cuprului.

În condiții optime de pH , raportul $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu}^{2+}$ influențează în mică măsură gradul de separare a cuprului. Gradul maxim de separare a cuprului se realizează la raport $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu}^{2+} \geq 1,02:1$.

Pentru obținerea unui precipitat de fosfat de cupru-amoniu ușor de decantat, de filtrat și de spălat, este necesară o durată a procesului de 45 minute.

Gradul de separare a cuprului nu depinde practic de temperatura procesului, dar pentru obținerea unui precipitat de fosfat de cupru-amoniu ușor de decantat, de filtrat și de spălat, procesul trebuie să se desfășoare la o temperatură de 35°C .

În condiții optime se realizează un grad de separare a cuprului de aproximativ 100%, respectiv un conținut rezidual de cupru în soluție sub 10 mg/L [23,45].

Fosfatul de cupru-amoniu poate fi obținut din oxid de cupru, acid fosforic și amoniac gazos [47,48].

Din soluțiile puternic amoniacale ale oxidului de cupru, în exces de acid fosforic, precipită fosfatul complex $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, iar prin prelucrarea lui cu apă la 35°C , se formează fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16].

II. COMPORTAMENTUL TERMIC AL ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE

II.1. Generalități

Metodele de analiză termică și echipamentele corespunzătoare au fost perfecționate în ultimii ani și prin urmare gama de aplicații s-a extins foarte mult în special în domeniul științific, al practicii industriale și al studiilor de mediu. O atenție specială se acordă posibilităților de control al poluării mediului și stabilității și proprietăților produselor industriale intermediare și finite.

Sensibilitatea și acuratețea metodelor termice disponibile în prezent permit nu numai utilizarea acestora pentru determinarea comportamentului termic și stabilității compușilor puri dar și pentru studiul influenței impurităților sau al unor adausuri foarte mici de aditivi.

Tehnicile avansate care utilizează măsurători termogravimetrice cu balanțe electronice ce pot să distingă mase mai mici de 0,01 mg permit realizarea de studii chiar pe monocristale. Analiza termică diferențială (DTA) și analiza termogravimetrică (TG) pot oferi informații asupra prezenței unor cantități foarte mici de impurități volatile în îngrășăminte, produse intermediare sau produse secundare care pot fi utilizate ca îngrășăminte. DTA și calorimetria diferențială (DSC) pot fi utilizate pentru a determina modificările de entalpie în materiile prime și produsele finite și ca teste rapide pentru controlul aplicării acestora.

Diferitele tehnici de analiză termică pot fi utilizate cu succes pentru dezvoltarea unor noi tehnologii de obținere a îngrășămintelor neagresive ("prietenoase") față de mediu și pentru controlul siguranței lor în utilizare. Sistemele cuplate cresc valoarea analizei termice în studiile legate de siguranță (securitate), poluare secundară datorată proceselor de degradare, transformarea impurităților periculoase, capacitatea de adsorbție și procesele de aglomerare și extinderea în viitor a aplicațiilor acestora este promițătoare [49].

Complexitatea proceselor de fabricare a îngrășămintelor necesită un control foarte frecvent al compoziției chimice a produselor și intermediarilor în diferite faze ale fabricației. Utilizarea în acest scop a metodelor clasice de analiză prezintă însă anumite dezavantaje. De exemplu, metoda clasică de analiză pentru determinarea conținutului total în azot se bazează pe procedeul cu distilare Kjeldahl. Deoarece acesta necesită un timp îndelungat, informația despre compoziția chimică a îngrășământului (adică asupra conținutului său în azot) este obținută după ce acesta a atins deja stadiul de depozitare [50].

Ca rezultat al compoziției complexe a acestora, o analiză chimică pentru azot, fosfor sau potasiu poate spune foarte puține despre un anumit îngrășământ. De exemplu, sărurile de amoniu furnizează rapid azot plantelor, ceea ce produce o dezvoltare rapidă. Acest efect este însă de scurtă durată deoarece ionii NH_4^+ sunt rapid utilizați și spălați din sol. Ureea produce un efect mai de durată, deoarece azotul este eliberat lent ca urmare a hidrolizei; totuși ureea este foarte solubilă în apă și poate fi spălată rapid din sol. Ureele substituie care sunt puțin solubile constituie surse de azot pe termen lung. O singură valoare pentru conținutul total în azot nu face diferența între aceste posibilități iar analiza fiecărui tip de azot poate implica proceduri îndelungate [1].

Printre direcțiile principale de cercetare care trebuie luate în considerare în domeniul îngrășămintelor sunt [51]:

- studiul comportamentului termic al îngrășămintelor ținând cont că în acestea pot să aibă loc reacții termice după fabricare sau amestecare, în timpul uscării, depozitării, transportului și manipulării;

- căutarea unei metode pentru o caracterizare suficient de simplă și rapidă a acestor produse, deoarece determinarea rapidă a compușilor chimici prezenți în diferitele stadii ale producției și în produsul finit permite să se acționeze rapid pentru a direcționa procesul aflat în desfășurare în direcția dorită.

Numeroși cercetători au încercat să pună la punct metode de analiză a îngrășămintelor care să nu prezinte dezavantajele celor clasice. Analiza termică (în special DTA și DSC) poate fi utilizată ca instrument rapid de analiză calitativă și cantitativă.

La încălzire, îngrășămintele NPK prezintă un comportament termic complex deoarece nu numai că sunt posibile câteva tranziții de fază dar pot avea loc și reacții între constituenți. Ca urmare, curbele termice ale îngrășămintelor NPK sunt foarte complexe.

DTA și DSC pot fi utilizate pentru determinarea conținutului de azot prezent în îngrășămintele sub formă de azotat de amoniu [50]. Acesta poate fi calculat prin determinarea ariilor picurilor de pe curbele DTA și DSC corespunzătoare tranzițiilor cristaline ale azotatului de amoniu. Cercetătorii recomandă ca în cazul DSC să se utilizeze numai entalpia corespunzătoare tranziției II→I, iar în cazul DTA numai cea corespunzătoare tranziției IV→III. S-a studiat și influența prezenței azotatului de calciu asupra comportamentului termic al azotatului de amoniu în timpul analizei. Prezența azotatului de calciu reduce temperatura de topire a azotatului de amoniu și procesul de topire începe înainte de terminarea tranziției II→I. Picurile corespunzătoare topirii și transformării cristaline se suprapun, ceea ce conduce la erori în determinarea ariei picului corespunzător tranziției II→I, adică la erori în determinarea entalpiei de transformare și deci a conținutului în azotat de amoniu al îngrășămintelor.

DSC a fost utilizată pentru analiza unor îngrășămintele NPK comerciale [2]. Curba DSC a unui îngrășămintă NPK nu depinde numai de compoziția amestecului respectiv, ci și de procesul de producție prin care a fost obținut. În consecință, curba DSC oferă informații asupra naturii și eficienței procesului de producție și în acest mod poate fi de ajutor la controlul procesului. Pentru producerea îngrășămintelor de acest tip există două procedee principale:

- Componentele sunt dizolvate într-o topitură de NH_4NO_3 , după care urmează granulara. Deoarece temperatura sistemului este destul de ridicată ($\sim 170^\circ\text{C}$) au loc reacții între componente. Datorită temperaturii ridicate este atins echilibrul și îngrășămintă rezultat este stabil termic.

- Constituenții sunt amestecați într-un granulator la temperaturi mai joase ($100-140^\circ\text{C}$). Echilibrul nu este atins și îngrășămintă obținut este reactiv termic.

Diferența dintre cele două procese de obținere este exprimată clar de curbele DSC. Deoarece fiecare îngrășămintă are o curbă DSC specifică, acestea pot fi utilizate ca "amprente" ale îngrășămintelor.

Deoarece amestecurile sunt complexe, o înțelegere completă a proceselor care au loc nu este posibilă numai cu ajutorul DSC; pot fi înțelese totuși unele aspecte. În acest scop cercetătorii au utilizat două moduri de investigare:

- pornind de la sisteme binare, urmate de adăugarea treptată a celui de-al treilea component;

- creșterea treptată a concentrației unui component în îngrășămintă existent.

După fiecare etapă au fost înregistrate curbele DSC și picurile au putut fi astfel atribuite transformărilor suferite în cursul încălzirii de diferiți constituenți ai probelor.

Existența pe curba DSC a unor picuri care pot fi atribuite unei tranziții (de obicei perturbate) a unui singur component al amestecului face posibilă analiza (semi-) cantitativă a îngrășămintăului. De exemplu, curbele DSC ale tuturor probelor studiate au prezentat un pic la 117°C , corespunzător tranziției de fază II→I a azotatului de amoniu. Suprafața acestui pic depinde de concentrația azotatului de amoniu în probă și astfel DSC poate fi utilizată pentru un control rapid al compoziției unui îngrășămintă dat.

DTA a fost utilizată pentru studiul unor îngrășăminte comerciale având ca și constituenți: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, uree, 1,3-bis(hidroximetil)uree, 1-hidroxi-uree [1]. Pentru DTA există două aplicații evidente și importante în domeniul îngrășămintelor:

- Analiza calitativă și identificarea îngrășămintelor este posibilă deoarece curbele DTA înregistrate pentru diversele probe sunt diferite în ceea ce privește mărimea și poziția picurilor, datorită compozițiilor diferite.

- Posibila utilizare ca metodă rapidă de control al calității produselor finite. Deoarece îngrășămintele sunt amestecuri de mai mulți constituenți, curba DTA poate fi rapid utilizată pentru a detecta nereguli în produsul finit. Spre deosebire de analiza chimică NPK, care poate arăta că ceva este în neregulă dar nu și unde a intervenit eroarea, curba DTA va pune în evidență rapid și specific lipsa sau orice modificare în conținutul unui anumit constituent.

Cu ajutorul DSC au fost studiate produse reprezentative pentru câteva clase majore de îngrășăminte chimice industriale: superfosfat granulat și îngrășăminte complexe granulate cu 2 sau 3 nutrienți primari pentru plante. S-a stabilit că la încălzirea probelor au loc o serie de schimbări de fază și reacții între componente, chiar la temperaturi relativ joase. Prin intermediul DSC este posibilă identificarea și analiza semicantitativă a multor compuși chimici prezenți în îngrășăminte, ceea ce este util atât pentru caracterizarea produselor, cât și pentru controlul procesului de obținere a acestora [51].

Prin intermediul analizei termice au fost studiate reacțiile în fază solidă care au loc între sulfatul de amoniu și fosfatul de calciu. Acestea au fost propuse pentru tratarea reziduurilor de sulfat de amoniu în vederea obținerii îngrășămintelor pe bază de fosfați. Au fost studiate amestecuri de sulfat de amoniu și fosfat de calciu în diverse proporții prin TG și DTA și analiză chimică; s-a stabilit că procesul trebuie să se desfășoare la 300-400°C și la un raport molar 2:1 pentru a obține un îngrășământ cu un conținut potrivit de fosfat solubil [52].

Prin derivatografie termică și difracție de radiații X au fost studiate procesele care au loc în timpul încălzirii unor amestecuri binare și ternare, în diferite proporții, de săruri anorganice: NH_4NO_3 , KCl , CaHPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [53-55].

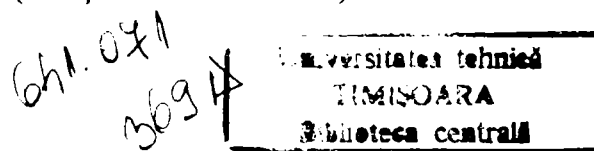
În vederea obținerii unor săruri și îngrășăminte cu conținut ridicat de fosfor și potasiu au fost studiate prin derivatografie termică interacțiunile care au loc la încălzirea unor amestecuri de K_2SO_4 , MgSO_4 și H_3PO_4 în diferite proporții [56].

Analiză termică poate fi utilizată pentru determinarea conținutului în apă al îngrășămintelor. Datele asupra conținutului total de apă în îngrășăminte sunt necesare atunci când se estimează conținutul de nutrienți sau când interesează mecanismul hidrolizei în sol a acestora. Poate fi stabilită astfel temperatura corectă de uscare pentru determinarea conținutului în apă liberă (umiditate) și apă legată. În cazul superfosfatului (al cărui component majoritar este fosfatul monocalic monohidrat) s-a constatat că umiditatea a fost complet înlăturată prin uscare la temperatura de 85°C, iar apa totală a fost complet eliberată la temperatura de 160°C [57].

S-a studiat cinetica și variația de entalpie a reacției vaporilor de apă cu îngrășăminte comerciale (KCl). Înțelegerea termodinamicii și cineticii absorbției vaporilor de apă de către îngrășămintele minerale este critică pentru stabilirea condițiilor de depozitare potrivite. Depozitarea acestora în condiții de umiditate ridicată poate conduce la aglomerarea acestora datorită cimentării particulelor sau la spargerea lor sub acțiunea forfecării și impactului cu formarea de particule mai fine și de pulbere. Metode rapide de determinare a umidității critice pentru manipulare și depozitare ar fi utile pentru stabilirea cauzei problemelor și pentru controlul calității [58].

Analiza termogravimetrică este o metodă precisă de determinare a ionilor pirofosfat în prezența fosfatului de calciu [59].

Îngrășăminte cu eliberarea controlată a nutrienților în sol pot fi preparate prin topirea unor amestecuri de K_2CO_3 , H_3PO_4 și zgură de furnal în diferite proporții. Pentru elucidarea proceselor care au loc și care conduc la formarea unor compuși complecși în aceste amestecuri s-au efectuat studii prin analiză termică (TG și DTA simultane). Au fost efectuate



și studii prin difracție de radiații X pentru identificarea compușilor formați în decursul proceselor indicate de DTA. De asemenea au fost utilizate analiza termică și difracția de radiații X pentru determinarea vitezei de eliberare a nutrienților în mediu apos [60].

Îngrășăminte NPS pot fi obținute prin tratamente tribochimice aplicate unor amestecuri de fosfați naturali, sulfat de amoniu de diverse origini și soluții acide reziduale provenite din diferite industrii. Stabilitatea termică și proprietățile acestora sunt esențiale pentru aplicarea practică. Analiza termică (TG, DTG, DTA), observațiile microscopice și difracția de radiații X confirmă faptul că tratamentul tribochimic afectează stabilitatea termică și proprietățile acestor amestecuri într-un mod specific [49,61-63].

II.2. Comportamentul termic al constituenților îngrășămintelor complexe

În literatură sunt disponibile studii efectuate asupra comportamentului la încălzire al unor compuși chimici care pot fi utilizați ca îngrășăminte sau ca și constituenți ai îngrășămintelor mixte și complexe: NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [1,53,55,64,65], $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [51,53,65], $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [53,55,66], $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [52,57,66], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [1,52,65,67,68], NH_4HSO_4 [67], KCl [54,55,66], NH_4Cl [54,66], KNO_3 [66], uree [1,66].

În continuare sunt prezentate datele existente în literatură referitoare la comportamentul termic al principalilor constituenți ai îngrășămintelor complexe de tip nitrofosfați. Conform chimismului procesului de obținere aceștia sunt: NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II.2.1. Comportamentul termic al NH_4NO_3

Azotatul de amoniu este cel mai utilizat îngrășământ cu azot, este principalul component cu azot în majoritatea îngrășămintelor mixte și complexe și este un produs important al industriei chimice [3,6,50,69].

Multe caracteristici negative ale acestei sări sunt atribuite transformărilor sale cristaline, în intervalul de temperatură 20-169°C. Valori de încredere pentru căldura specifică a azotatului de amoniu și pentru energiile și temperaturile transformărilor sale cristaline sunt necesare pentru controlul și optimizarea proceselor de producție [69].

Literatura existentă în domeniul investigării comportamentului termic al azotatului de amoniu este voluminoasă dar lasă încă cititorul cu o idee destul de ambiguă asupra materialului. Datele din literatură sunt în multe cazuri contradictorii deoarece fiecare investigație a fost făcută într-un anumit set de condiții și cititorul are dilema de a decide dacă neconcordanțele se datorează condițiilor particulare impuse de experimentator sau caracteristicilor proprii sării NH_4NO_3 , sau ambelor [70].

Atunci când este încălzit, azotatul de amoniu suferă trei transformări cristaline însoțite de efecte termice endoterme, urmate de topire și apoi de descompunere, însoțită de efect termic exoterm [66].

Datele de literatură [6,65,66,71,72] menționează că până la 200°C se descompun cantități reduse de azotat de amoniu conform reacției:



iar peste 220°C descompunerea devine exotermă. La încălzire lentă, între 220-260°C se formează N_2O cu un randament de 98% (pe lângă acesta se formează în cantități mici și NO și NO_2), conform reacției:

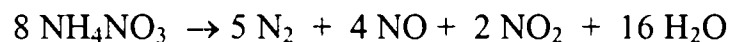
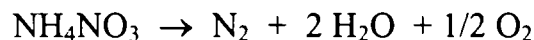


Între 260 și 290°C descompunerea decurge autocatalitic și poate duce la explozie și la ridicarea în continuare a temperaturii cresc cantitățile de NO și NO₂ formate:



Aceasta impune măsuri de evitare a exploziilor în cazul uscării unor cantități mari de NH₄NO₃ la temperaturi peste 100-110°C.

Încălzirea bruscă a azotatului de amoniu la temperaturi ridicate determină o descompunere cu explozie, conform reacțiilor:



La 960°C azotatul de amoniu se descompune în întregime în N₂, O₂ și H₂.

Transformările cristaline ale azotatului de amoniu au fost studiate cu diferite metode și tehnici: DTA [50,69,70,73,74], DSC [50,75,76,77], difracție de radiații X [70,75,78,79], microscopie optică [78,79], măsurători de conductanță electrică [79], măsurători de conductibilitate termică [79], rezonanță magnetică nucleară [79], metoda dilatometrică [76].

La presiune atmosferică, în domeniul de temperatură cuprins între (-20°C) și temperatura de topire a azotatului de amoniu (169,9°C), sunt cunoscute patru forme cristaline stabile (IV, III, II, I). La încălzire sau răcire au loc trei transformări cristaline reversibile; acestea se pot produce în cursul producției, depozitării, transportului și utilizării îngrășămintelor și de aceea studiul lor prezintă o mare importanță tehnică.

Azotatul de amoniu mai prezintă trei modificări cristaline: V (tetragonal) sub (-16°C) și VII sub (-170°C) la presiune atmosferică și o fază VI care apare doar la presiuni ridicate (peste 9000 kg/cm²) și la peste 160°C [70]; studiul acestora nu prezintă interes pentru utilizarea azotatului de amoniu la obținerea îngrășămintelor chimice.

În timpul examinării azotatului de amoniu, la utilizarea diferitelor echipamente comerciale și în diferite condiții de operare, au fost observate diferențe de comportare în DTA comparativ cu cea din timpul DSC [69].

În timpul încălzirii, **curba DTA a azotatului de amoniu** arată transformările IV→III→II→I și topirea. Cu excepția temperaturii la care are loc transformarea IV→III, care apare, după diferiți cercetători, în intervalul 31-55°C, temperaturile celorlalte transformări cristaline sunt în bună concordanță în literatură [70,73-76,78,80].

Curbele DSC ale azotatului de amoniu arată discrepanțe între temperaturile și entalpiile transformărilor cristaline IV→III și III→II [69,77].

Cea mai bună concordanță între datele DSC și DTA a fost observată pentru transformarea II→I. Ca urmare s-au făcut încercări pentru a utiliza entalpia acestei transformări în vederea determinării conținutului de NH₄NO₃ în îngrășămintele [2,51].

Determinând ariile picurilor de pe curbele DTA corespunzătoare transformărilor IV→III, III→II, II→I și topirii, este posibil să se calculeze entalpiile tuturor transformărilor și pe baza entalpiilor conținutul de azot al îngrășămintelor pe bază de NH₄NO₃ [50].

Utilizând curbele DSC, determinarea entalpiei și deci a conținutului de azot este posibilă doar pentru transformarea cristalină II→I a azotatului de amoniu [50].

Majoritatea studiilor indică faptul că tranziția IV→III are loc în intervalul 32-51°C; pentru NH₄NO₃ de puritate ridicată intervalul se restrânge la 43-51°C [70]. Această tranziție de fază este legată de modificări structurale drastice și se presupune că are loc prin recristalizarea azotatului de amoniu după dizolvarea sa în umiditatea existentă; această tranziție nu are loc în solidul uscat [70,79]. Multe dintre studii s-au concentrat pe tranziția de la 32°C datorită problemelor pe care ea le poate provoca în timpul depozitării azotatului de amoniu. Ea se află în domeniul temperaturilor ambiante pentru zona temperată și atunci când are loc provoacă umflarea, aglomerarea și deteriorarea particulelor. Avantajul practic al studiului tuturor tranzițiilor azotatului de amoniu și al găsirii unor modalități de eliminare a acestora este evident [78].

Forma I se topește la 169,6°C. Topitura este un lichid incolor, transparent, asemănător cu apa [78].

Formele V, IV, II și I sunt similare structural și tranzițiile între ele apar a fi de tip ordine-dezordine: diferitele structuri rezultă din dezvoltarea a diferite grade de ordonare în orientarea ionilor NO_3^- și / sau în poziția ionilor NH_4^+ [79,81].

Transformările cristaline ale azotatului de amoniu în cursul încălzirii, temperaturile la care se produc și efectele termice care le însoțesc sunt sistematizate în tabelul II.1.

Tabelul II.1. Date asupra transformărilor cristaline ale azotatului de amoniu

IV ortorombic [70,76,77] rombic [50]	dilatare →	III ortorombic [70,76,77] monoclinic [50]	contractie →
a = 5,75 Å b = 5,45 c = 4,96 } [76]	32,1°C [70,76] 32,25°C [77] 32,3°C [6,50,75] 19,89 J/g [50,75] 20,91 J/g [6]	a = 7,14 b = 7,65 c = 5,83 } [76]	84,2°C [6,70,76,77] 84,1°C [50,75] 16,75 J/g [50,75] 17,47 J/g [6]
II tetragonal [70,76,77] trigonal [50]	dilatare →	I cubic [50,70,76]	topire →
a = 5,75 Å b = a c = 5,00 } [70]	125,2°C [6,50,70,75,76] 125,5 [77] 52,83 J/g [50,75] 51,29 J/g [6]	a = 4,40 Å [76]	169,6°C 70,2 J/g [6]

Transformările polimorfe ale azotatului de amoniu sunt sensibile la efecte termice, materiale străine, neomogenități morfologice sau cristalografice. În general reacțiile chimice în stare solidă depind și câteodată sunt guvernate de factori pur fizici, ca de exemplu defecte punctiforme și dislocări în structura cristalină.

Temperatura termodinamică (de echilibru) a tranzițiilor azotatului de amoniu poate fi afectată de adausul de săruri anorganice, structura cristalelor schimbându-se datorită formării unor soluții solide sau compuși chimici. În studiul acestor procese prin DTA se obțin temperaturile de neechilibru ale tranzițiilor, care depind de condițiile experimentale (printre acestea și conținutul în umiditate al probelor, ce influențează cinetica tranzițiilor) [74].

S-a stabilit că adausuri mici (1% sau mai puțin) de săruri străine stabilizează cristalele de azotat de amoniu într-un domeniu de temperatură în care ele de obicei nu sunt stabile. De exemplu, forma cristalină II poate fi stabilizată la temperatura camerei prin adăugare de azotat de cesiu [78]. Prin adăugarea azotatului de magneziu, tranziția IV→III a fost deplasată de la 32 la 55°C și s-a stabilizat la 55°C. Aceste studii sugerează că adăugarea unor cantități foarte mici de săruri corect alese are o influență foarte mare asupra temperaturilor tranzițiilor azotatului de amoniu [78].

Studii asupra comportamentului termic al azotatului de amoniu în prezența unor adausuri de azotat de calciu au arătat că în acest caz are loc reducerea temperaturii de topire a azotatului de amoniu. Procesul de topire începe înainte de terminarea transformării cristaline II→I și picurile corespunzătoare acestora se suprapun [50].

Au fost efectuate numeroase studii asupra cineticii și mecanismului descompunerii azotatului de amoniu, dar datele obținute sunt foarte variate și par să depindă puternic de condițiile experimentale ca: presiune, mărimea probei, granulație, viteza de încălzire și prezența urmelor de impurități sau aditivi [82].

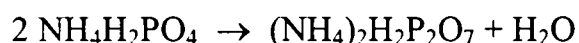
A fost studiată cinetica descompunerii termice a azotatului de amoniu topit și s-a găsit că modelul R_1 (one-dimensional phase-boundary-controlled) se potrivește cel mai bine cu datele experimentale [83]. Aceste rezultate sunt confirmate de literatură, care menționează că ecuația acestui model este cea care descrie procesele de descompunere în fază lichidă [84-86]. S-au găsit valori ale energiei de activare variind între 83,8 și 97,9 kJ/mol în funcție de masa probei și/sau de regimul termic.

II.2.2. Comportamentul termic al $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [3,55,65]

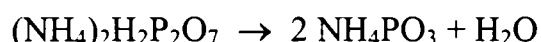
La încălzirea cu viteză constantă a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, până la 100°C nu au loc variații de masă. Peste această temperatură începe pierderea de masă în etape, cu viteze maxime la 150, 170 și 260°C . Cele 3 picuri de pe DTG indică faptul că au loc simultan câteva procese de descompunere. În prima etapă se formează $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ prin pierderea unui mol de amoniac [55,65]:



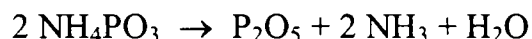
După pierderea amoniacului (la aprox. 150°C), proba se topește și se formează diamoniu dihidrogeno pirofosfat prin pierderea unui mol de apă:



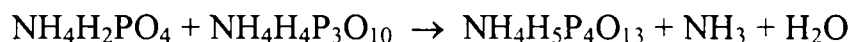
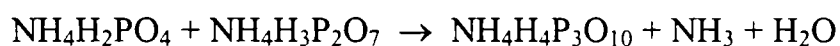
La încălzire în continuare, pirofosfatul mai pierde o moleculă de apă și se formează metafosfat de amoniu:



Această topitură de metafosfat de amoniu este solubilă în apă până la 280°C , când are loc o transformare exotermă și rămâne o topitură de metafosfat sticlos, insolubil în apă. În continuare are loc îndepărtare de amoniac și apă din metafosfatul de amoniu rămânând un reziduu de pentoxid de fosfor:



În topitura de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ la temperaturi până la 400°C au loc și alte reacții [3]:



La temperaturi mai mari de 400°C procesul de descompunere se încetinește și compoziția produsului tinde spre metafosfat [3].

Între 600 și 800°C (cu viteză maximă la 760°C) are loc sublimarea P_2O_5 . În timpul experimentului diferitele procese de descompunere au loc simultan și nu pot fi distinse unele de altele.

Diferiții piro- și metafosfați acizi formați din $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sunt foarte activi și reacționează cu diferiți oxizi metalici, formând fosfați ai metalelor [65].

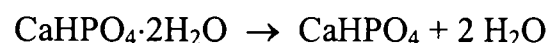
II.2.3. Comportamentul termic al $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [55,64,65]

La încălzirea cu viteză constantă a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, pierderea de masă începe peste 150°C . Proba se topește la 200°C , ceea ce este indicat de picul endoterm de pe DTA. Peste 200°C descompunerea are loc în același fel descris mai sus pentru $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Nici în acest caz procesele individuale de descompunere nu pot fi separate unele de celelalte.

II.2.4. Comportamentul termic al $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [51,55,66]

La încălzire, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suferă următoarele transformări:

Pierderea a doi moli de apă de cristalizare (100 - 210°C):



Descompunerea CaHPO_4 (400 - 500°C) (în timpul descompunerii au loc și procese secundare):



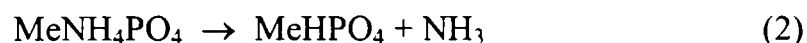
II.3. Comportamentul termic al fosfaților de metal-amoniu

Încălzirea unui fosfat de metal-amoniu este asociată cu mai multe reacții chimice consecutive și paralele:

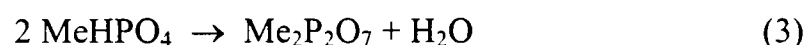
- deshidratarea hidratului cristalin:



- îndepărtarea amoniacului din sarea anhidră formată:



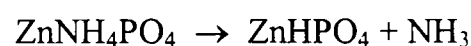
- eliminarea apei structurale asociată cu condensarea anionică, urmate de cristalizarea difosfatului format:



Comportamentul termic al fosfaților de metal-amoniu a constituit subiectul a numeroase studii termoanalitice, dar în multe cazuri rezultatele au fost contradictorii. Raportul vitezelor reacțiilor (1)-(3) și ca urmare compoziția produșilor intermediari variază mult, nu numai pentru o serie fosfaților de metal-amoniu, dar și pentru același compus, în funcție de condițiile de tratament termic. Una dintre posibilele cauze pentru discrepanțele între rezultatele citate în literatură este aceea că în experimentele efectuate compoziția fazei gazoase deasupra probei nu a fost controlată.

În prima etapă de descompunere a fosfaților de amoniu hidratați de Mg, Mn și Cd apa de cristalizare este eliminată doar parțial. Completând rezultatele obținute pe baza curbei TG și de titrare a amoniacului eliminat cu titrarea continuă a apei s-a putut dovedi că 1 mol de apă de cristalizare pleacă odată cu amoniacul, adică eliminarea apei are loc simultan cu descompunerea fosfatului de metal-amoniu [87,88].

Descompunerea ZnNH_4PO_4 poate fi descrisă de ecuațiile:



Studii mai vechi au presupus că cele două procese descrise de ecuații au loc consecutiv: în prima etapă are loc eliminarea amoniacului, în timp ce descompunerea redată de a doua ecuație are loc independent, la temperaturi mai ridicate. În conformitate, prima etapă de pe curba TG a fost atribuită eliminării amoniacului iar a doua, mai mică, eliminării apei.

Rezultatele măsurătorilor efectuate prin metode combinate (derivatografie și termo-gaz titrimetrie) au arătat că cele două etape nu decurg separat, ci amoniacul și apa sunt eliminate din probă simultan. Aceasta este confirmată de faptul că curba TG și curba gaz-titrimetrică coincid numai dacă ultima este calculată cu echivalentul $\text{NH}_3 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ [89].

Fosfatul de zinc-amoniu este stabil până la 200°C [38]. La temperaturi mai mari începe să piardă amoniac. În intervalul 320-450°C se elimină tot amoniacul și începe procesul de transformare a fosfatului în pirofosfat. La 600°C se definitivează procesul de formare a pirofosfatului de zinc [36,38,41-43].

Fosfatul de mangan-amoniu monohidrat este stabil până la 210°C [37]. În intervalul de temperatură 210-340°C, produsul pierde apa de cristalizare și cea mai mare parte a amoniacului. Restul de amoniac se elimină până la 400°C. De la 400°C la 500°C are loc transformarea fosfatului în pirofosfat prin pierderea apei de constituție [36,37].

Hexahidratul de mangan-amoniu este instabil de la 30-50°C, descompunându-se cu degajare de amoniac. La 105°C trece în monohidrat, care prin încălzire în continuare pierde concomitent apă și amoniac. Monohidratul este stabil până la 130°C. La temperaturi mai mari degajă vapori de apă și amoniac, iar la 244-273°C pierde amoniac [5].

Fosfatul de cupru-amoniu este stabil până la 205°C [45]. În intervalul de temperatură 205-340°C produsul pierde apa de cristalizare. Până la temperatura de 420°C se elimină amoniacul. De la 420°C la 480°C are loc transformarea fosfatului în pirofosfat prin pierderea apei de constituție [36,45].

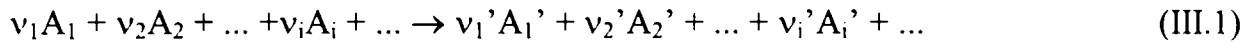
S-au efectuat studii izoterme și neizoterme asupra transformărilor fosfatului de cupru-amoniu monohidrat care au loc la încălzirea în aer, sub vid și în amoniac gazos în intervalul de temperatură 20-800°C [4].

Descompunerea fosfatului de cobalt-amoniu monohidrat are loc în trei etape. În prima etapă, între 160 și 250°C, produsul pierde apa de cristalizare. A doua etapă, în care are loc eliminarea amoniacului, se desfășoară între 250 și 400°C. În intervalul 400-500°C are loc transformarea fosfatului în pirofosfat prin pierderea apei de constituție [90].

III. CINETICA PROCESELOR DE DESCOMPUNERE TERMICĂ CU PARTICIPAREA FAZELOR SOLIDE

III.1. Generalități [91,92]

Considerăm o reacție chimică de forma generală:



și presupunem că reactantul A_1 este reactantul limitativ; la terminarea reacției acesta dispare din sistem, fiind total transformat în produși. *Gradul de conversie*, α , se definește cu relația:

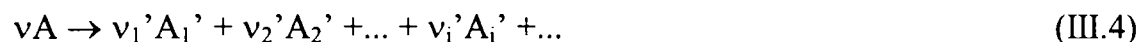
$$\alpha = 1 - \frac{n_1}{n_1^0} \quad (\text{III.2})$$

în care n_1^0 și n_1 reprezintă numărul de moli din componentul limitativ existenți în sistem la momentul inițial și, respectiv, la un moment oarecare al desfășurării reacției.

Viteza de reacție, r , este definită ca variația gradului de conversie în unitatea de timp:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} \quad (\text{III.3})$$

Pentru $v_2 = v_3 = \dots = 0$, $v_1 = v$ și $A_1 = A$, reacția generală (III.1) ia forma:



Conform legii acțiunii maselor, viteza acestei reacții are forma :

$$r = k(1 - \alpha)^n \quad (\text{III.5})$$

în care k este *constantă cinetică* (constantă de viteză), iar exponentul n este *ordinul de reacție*.

Din relațiile (III.2) și (III.5) se obține ecuația cinetică diferențială:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (\text{III.6})$$

care prin integrare în domeniile $(0, \alpha)$ și $(0, t)$ conduce la ecuațiile cinetice integrale:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} = kt & \quad \text{pentru } n \neq 1 \\ -\ln(1 - \alpha) = k \cdot t & \quad \text{pentru } n = 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.7})$$

Dependența constantei cinetice k de temperatură este dată de ecuația lui Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{III.8})$$

în care A reprezintă factorul preexponențial, iar E energia de activare.

Utilizarea gradului de conversie în locul concentrației sau masei de substanță prezintă avantajul că ecuațiile cinetice în care acesta figurează pot fi aplicate atât în cinetica omogenă cât și în cinetica eterogenă. De asemenea, având în vedere că, independent de valoarea ordinului de reacție, constantele cinetice se exprimă în unități de timp reciproc, utilizarea gradului de conversie permite să se compare cu ușurință constante cinetice corespunzătoare la ordine de reacție diferite.

Ecuatiile cinetice (III.6) și (III.7) sunt riguros valabile în cinetica omogenă, utilizarea lor în cinetica eterogenă fiind justificată doar într-un număr limitat de cazuri (reacții guvernate de procese limitative).

De aceea, pornind de la fenomenele de formare a germenilor fazei noi (nucleație) și de creștere a germenilor, precum și de la considerarea reacțiilor limitate de difuzia în fază solidă, au fost stabilite ecuații cinetice proprii reacțiilor cu participarea fazelor solide (tabelul III.1).

Expresia cea mai generală a vitezei de reacție a unui proces de tipul (III.4) se poate scrie astfel:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) g(\alpha, T) \quad (\text{III.9})$$

unde: - $f(\alpha)$ este o funcție de conversie a cărei formă (expresie) depinde de mecanismul descompunerii și de etapa limitativă a proceselor fizice care însoțesc reacția;
- $g(\alpha, T)$ este o funcție care depinde atât de gradul de conversie cât și de temperatură.

De obicei se presupune că $g(\alpha, T) = 1$, astfel că ecuația (III.9) devine :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (\text{III.10})$$

Tabelul III.1. Modele matematice pentru studiul cinetic al reacțiilor în stare solidă [85,93-103]

Simbol	Model	$f(\alpha)$
Fn	Ordin de reacție $n = 1$ (Mampel)	$(1-\alpha)^n$ $(1-\alpha)$
An	Ecuția Avrami-Erofe'ev	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-1/n)}$
R2	Bazate pe modele geometrice Arie care se contractă	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Volum care se contractă	$3(1-\alpha)^{2/3}$
D1	Bazate pe mecanism de difuzie Difuzie unidimensională	$\frac{1}{2\alpha}$
D2	Difuzie bi-dimensională (Valensi)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$
D3	Difuzie tri-dimensională (Jander)	$3/2 \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1} \cdot (1-\alpha)^{2/3}$
D4	Difuzie tri-dimensională (Ginstling-Brounshtein) Difuzie tri-dimensională (Zhuralev-Lesokin-Tempelmen) [100]	$3/2 \cdot [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$ $3/2 \cdot (1-\alpha)^{4/3} [1/(1-\alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$
B1	Ecuția Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$
Pn	Lege de putere	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$
E1	Lege exponențială	α
SB(m,n)	Ecuția Šesták-Berggren Model cu doi parametri	$\alpha^m(1-\alpha)^n [- \ln(1-\alpha)]^p$ $\alpha^m(1-\alpha)^n$

III.2. Noțiuni de cinetică neizotermă [91]

Cinetica neizotermă este o ramură a cineticii chimice în care cercetarea transformărilor pe care le suferă o probă se face în condiții de modificare continuă a temperaturii cu timpul (de obicei după un program liniar). Deoarece metodele de determinare a parametrilor cinetici în condiții neizoterme prezintă o serie de avantaje în raport cu metodele uzuale aplicate în cinetica izotermă, aceste metode sunt din ce în ce mai mult adoptate de către cercetători.

În cercetările de cinetică neizotermă, tehnicile cel mai frecvent utilizate sunt analiza termogravimetrică (TG) și analiza termică diferențială (DTA). Având în vedere calculele relativ laborioase pe care le necesită evaluarea parametrilor cinetici în condiții neizoterme, cinetica neizotermă deschide posibilități largi de utilizare a computerelor.

III.2.1. Evaluarea aproximativă a integralei de temperatură

Pentru integrarea ecuației de viteză:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (\text{III.10})$$

în condiții neizoterme, vom ține seama că:

- sistemul supus analizei cinetice este încălzit cu viteză constantă a :

$$\frac{dT}{dt} = a \quad (\text{III.11})$$

- dependența de temperatură a constantei cinetice $k(T)$ este redată de ecuația lui Arrhenius:

$$k(T) = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.12})$$

Ecuația de viteză (III.10) ia forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{a} \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (\text{III.13})$$

care prin separarea variabilelor și integrare devine:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{a} \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{III.14})$$

Integrala $\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ o notăm $F(\alpha)$ și se numește "integrală de conversie", iar integrala din dreapta relației (III.14) se numește "integrală de temperatură".

Ca limită inferioară a integralei de temperatură se alege temperatura T_0 la care încă $\alpha = 0$ (în ipoteza că sistemul supus analizei cinetice se găsește inițial în stare de echilibru, $T_0 = T_{eq}$). Cum $\int_0^{T_0} e^{-E/RT} dT \approx 0$, în locul temperaturii T_0 se poate pune chiar temperatura de 0 K.

În cazul în care funcția de conversie $f(\alpha)$ ia forma particulară:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (\text{III.15})$$

din (III.14) se obține [104]:

$$\left. \begin{aligned} F(\alpha) &= \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{A}{a} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT, \quad \text{pentru } n \neq 1 \\ F(\alpha) &= -\ln(1 - \alpha) = \frac{A}{a} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT, \quad \text{pentru } n = 1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.16})$$

În urma schimbării de variabilă:

$$x = -\frac{E}{RT}$$

și a integrării prin părți, obținem:

$$F(\alpha) = \frac{AE}{aR} \left(-\frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx \right) \quad (\text{III.17})$$

Notând: $p(x) = -\frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx$, obținem:

$$F(\alpha) = \frac{AE}{aR} p(x) \quad (\text{III.18})$$

Integrala:

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} \cdot dx \quad (\text{III.19})$$

cunoscută ca funcția integrală exponențială, nu poate fi rezolvată exact. De aceea s-a recurs la dezvoltări în serie sau aproximații semiempirice. Rezultatele obținute au fost consemnate sub formă de tabele și relații aproximative, atât pentru funcția $E_i(x)$, cât și pentru funcția $p(x)$.

Astfel, dezvoltarea asimptotică:

$$E_i(x) = \frac{e^x}{x} \left(1 + \frac{1}{x} + \frac{2!}{x^2} + \dots + \frac{n!}{x^n} + \dots \right) \quad (\text{III.20})$$

conduce, pe baza relației lui $p(x)$ de mai sus, la ecuația [104]:

$$p(x) = \frac{e^x}{x^2} \left[1 + \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} + \frac{4!}{x^3} + \dots + \frac{(n+1)!}{x^n} + \dots \right] \quad (\text{III.21})$$

pentru $x \leq -10$ și numărul termenilor mai mic decât $|x|$.

Funcția $p(x)$ poate fi obținută și cu ajutorul dezvoltării în serie de numere Bernoulli pentru $n \leq -2$, sau cu ajutorul aproximației lui Doyle:

$$\log p(x) \approx -2,315 - 0,457 \quad (\text{III.22})$$

pentru $-20 \geq x \geq -60$.

Reținând primii doi termeni din seria asimptotică (III.21), rezultă pentru $p(x)$ aproximația Coats-Redfern [105]:

$$p(x) \approx \frac{e^x}{x^2} \left(1 + \frac{2}{x} \right) \quad (\text{III.23})$$

Introducând acest rezultat în (III.18) și ținând seama de semnificația variabilei x , se obține:

$$F(\alpha)^{C-R} = \frac{AR}{aE} T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.24})$$

O altă aproximație, similară aproximației Coats-Redfern, propusă inițial de Doyle și reluată de Gorbachev [106] are forma:

$$p(x) \approx \frac{e^x}{x^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{2}{x}} \quad (\text{III.25})$$

și conduce la următoarea relație dintre integrala de conversie și temperatură:

$$F(\alpha)^{\text{D-G}} = \frac{A}{a} \cdot \frac{RT^2}{E + 2RT} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.26})$$

În aproximația Coats-Redfern:

$$\frac{dF(\alpha)^{\text{C-R}}}{dT} = \frac{A}{a} \cdot \left(1 - \frac{6R^2T^2}{E^2}\right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.27})$$

iar în aproximația Doyle-Gorbachev:

$$\frac{dF(\alpha)^{\text{D-G}}}{dT} = \frac{A}{a} \cdot \left[1 - \frac{2R^2T^2}{(E + 2RT)^2}\right] e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.28})$$

Dacă intervalul de temperatură cuprins între T_0 și T este redus, pentru evaluarea integralei de temperatură J ,

$$J = \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

Vallet a recomandat dezvoltarea funcției $-(1/T)$ în serie Taylor în jurul temperaturii $T = T_0$ și limitarea seriei la primii doi termeni, astfel încât:

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_0}} \cdot e^{\frac{E(T-T_0)}{RT_0^2}} \quad (\text{III.29})$$

Astfel, integrala J ia forma:

$$J = e^{-\frac{E}{RT_0}} \int_{T_0}^T e^{\frac{E(T-T_0)}{RT_0^2}} dT \quad (\text{III.30})$$

După integrare și ținând seama de relația $k_0 = Ae^{-E/RT_0}$ din relația (III.14) obținem:

$$F(\alpha) = \frac{k_0}{a} \cdot \frac{RT_0^2}{E} \left[e^{\frac{E(T-T_0)}{RT_0^2}} - 1 \right] \quad (\text{III.31})$$

Dacă intervalul de integrare ($T_0 - T$) este ceva mai mare, în locul dezvoltării funcției $y = -(1/T)$ în jurul temperaturii T_0 se poate utiliza o dezvoltare în serie Taylor în jurul temperaturii mijlocii, T_m , între temperaturile inițială T_0 și finală T_f (corespunzătoare la $\alpha = 1$). În asemenea condiții, prin integrare pe baza relației (III.14), se obține :

$$F(\alpha) = \frac{A}{a} \cdot \frac{RT_m^2}{E} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}} \left[e^{\frac{E(T-T_m)}{RT_m^2}} - e^{\frac{E(T_0-T_m)}{RT_m^2}} \right] \quad (\text{III.32})$$

O altă soluție aproximativă a integralei de temperatură este sub forma:

$$\int_b^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{\frac{RT^2}{E}}{\sqrt{1 + 4\frac{RT}{E}}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.33})$$

care, pentru $RT/E \ll 1$, conduce la rezultate mai exacte decât cele obținute prin utilizarea altor aproximații.

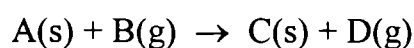
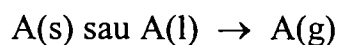
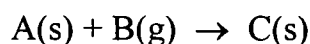
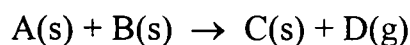
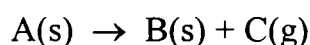
Ecuția Arrhenius (III.12) se aplică riguros la procese care au loc într-o singură etapă, omogene, în fază lichidă sau gazoasă. În cazul reacțiilor complexe în fază condensată, din analiza termică ecuația Arrhenius nu are suport teoretic fiind propuse încă de la sfârșitul secolului XIX diferite forme exponențiale ale dependenței de temperatură a constantei de viteză (tabelul III.2).

Tabelul III.2. Forme exponențiale ale dependenței de temperatură a constantei de viteză [107]

	$d(\ln k)/dT =$	$k =$	Referințe
(a)	C	$A_0 \exp(CT)$	Berthelot; Hood
(b)	B/T	$A_0 T^B$	Harecourt și Esson
(c)	A/T^2	$A_0 \exp(-A/T)$	Arrhenius
(d)	$(A+BT)/T^2$	$A_0 T^B \exp(-A/T)$	Kooij
(e)	$(A+CT^2)/T^2$	$A_0 \exp(CT) \exp(-A/T)$	van't Hoff
(f)	$(BT+CT^2)/T^2$	$A_0 T^B \exp(CT)$	
(g)	$(A+BT+CT^2)/T^2$	$A_0 T^B \exp(CT) \exp(-A/T)$	van't Hoff
(h)	$a/(T+b)^2$	$A_0 \exp[-a/(T+b)]$	Vogel-Fulcher-Tammann Williams-Landel-Ferry

III.2.2. Metode pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor eterogene cu participarea fazelor solide, din date termogravimetrice

Metoda termogravimetrică se pretează la studiul cinetic al reacțiilor eterogene ce au loc cu modificarea masei sistemului supus analizei și care pot fi încadrate într-una din următoarele scheme generale:



III.2.2.1. Metode diferențiale

O metodă diferențială de valabilitate generală se datorește lui **Friedman** [91]; aceasta se bazează pe relația:

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \log a \frac{d\alpha}{dT} - \log Af(\alpha) - \frac{E}{4,575T} \quad (\text{III.34})$$

Pentru $\alpha = \text{const}$, reprezentarea grafică a valorilor $d\alpha/dt$, în raport cu valorile reciproce ale temperaturii absolute (perechi de valori obținute pentru diferite valori ale vitezei de încălzire), conduce la o dreaptă ale cărei pantă și ordonată la origine permit obținerea energiei de activare și respectiv a produsului $A \cdot f(\alpha)$. Evident, dacă $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, atunci reprezentarea valorilor $\log[Af(\alpha)]$ în funcție de $\log(1-\alpha)$ trebuie să fie de asemenea liniară.

Într-adevăr, în asemenea condiții:

$$A \cdot f(\alpha) = A \cdot (1-\alpha)^n \quad (\text{III.35})$$

și
$$\log Af(\alpha) = \log A + n \cdot \log(1-\alpha) \quad (\text{III.36})$$

Panta și ordonata la origine ale dreptei astfel obținute permit determinarea ordinului de reacție și respectiv a factorului preexponențial.

Posibilitățile de valorificare a ecuației (III.34) sunt redate de următoarele scheme generale:

$$-\frac{d \ln d\alpha / dt}{d(1/T)} = \frac{E}{R} = \frac{d \ln Af(\alpha)}{d(1/T)} \quad (\text{III.37})$$

($\alpha = \text{const.}$, $d\alpha/dt = \text{const.}$)

Pentru cazul particular $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, se obține :

$$\frac{d \ln d\alpha / dt}{d(1/T)} = \frac{E}{R} = n \frac{d \ln(1-\alpha)}{d(1/T)} \quad (\text{III.38})$$

($\alpha = \text{const.}$, $d\alpha/dt = \text{const.}$)

Rezultă că
$$\frac{d \ln d\alpha / dt}{d \ln(1-\alpha)} = n \quad (T = \text{const.}) \quad (\text{III.39})$$

III.2.2.2. Metode ce utilizează diferențe de diferențiale

Aceste metode sunt de fapt variante ale unui procedeu general, elaborat de către **Freeman și Carroll** [108] și bazat pe aplicarea operatorului de diferență finită Δ , ecuației:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (\text{III.40})$$

în forma logaritmică:

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \log A - \frac{E}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + n \log(1-\alpha) \quad (\text{III.41})$$

Se obține astfel:

$$\Delta \log \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{E}{2,303R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + n \Delta \log(1-\alpha) \quad (\text{III.42})$$

ecuație care, prin împărțire cu $\Delta \log(1-\alpha)$, $\Delta \log(d\alpha/dt)$ și $\Delta(1/T)$ conduce la alte trei ecuații:

$$\frac{\Delta \log (d\alpha / dt)}{\Delta \log(1-\alpha)} = n - \frac{E \Delta(1/T)}{2,303R \Delta \log(1-\alpha)} \quad (\text{III.43})$$

$$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(d\alpha / dt)} = \frac{2,303nR \Delta \log(1-\alpha)}{E \Delta \log(d\alpha / dt)} - \frac{2,303R}{E} \quad (\text{III.44})$$

$$\frac{\Delta \log(d\alpha/dt)}{\Delta(1/T)} = n \frac{\Delta \log(1-\alpha)}{\Delta(1/T)} - \frac{E}{2,303R} \quad (\text{III.45})$$

ce pot fi folosite fiecare pentru determinarea parametrilor cinetici.

Pe baza ecuației (III.43), reprezentarea grafică a valorilor $\frac{\Delta \log(d\alpha/dt)}{\Delta \log(1-\alpha)}$ în funcție de valorile $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-\alpha)}$ conduce la o dreaptă din ale cărei pantă și ordonată la origine se pot obține energia de activare și ordinul de reacție.

În termenii cantității de substanță w eliminată la momentul t , ecuația (III.43) ia forma:

$$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r} = n - \frac{E}{2,303R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.46})$$

în care w_r reprezintă cantitatea reziduală din componenta volatilă neeliminată la momentul t .

Factorul preexponențial poate fi obținut din ecuația:

$$S = \frac{e^x}{x^2} \sum_{k=1}^n \left[\frac{k!}{x^{k-1}} \right] \quad (\text{III.47})$$

aplicată în diferite variante în funcție de posibilitățile măsurării directe a derivatei dw/dt cu ajutorul curbei DTG sau a aprecierii sale ca raport de diferențe finite $\Delta w/\Delta t$, cu ajutorul curbei termogravimetrice propriu-zise.

Raportul dintre vitezele de reacție exprimate ca dw/dt și $d\alpha/dt$ este dat de expresia:

$$\frac{dw/dt}{d\alpha/dt} = \frac{k_w}{k_\alpha} \left(\frac{w_c - w}{1 - \alpha} \right)^n \quad (\text{III.48})$$

în care k_w și k_α reprezintă constantele cinetice corespunzătoare celor două moduri de exprimare a vitezei de reacție, iar w_c este cantitatea totală de componenta volatilă ce poate fi eliminată.

Știind că $\alpha = w/w_c$, din (III.48) rezultă:

$$\frac{dw}{d\alpha} = \frac{k_w}{k_\alpha} w_c^n \quad (\text{III.49})$$

$$\text{și dacă: } \frac{w_c - w}{w_c} = 1 - \alpha \quad (\text{III.50})$$

$$\text{rezultă: } dw/d\alpha = w_c \quad (\text{III.51})$$

Comparația între (III.48) și (III.50) conduce la:

$$\frac{k_w}{k_\alpha} = w_c^{1-n} \quad (\text{III.52})$$

Cum, prin definiție:

$$k_w = A_w \exp(-E/RT) \quad (\text{III.53})$$

$$\text{și: } k_\alpha = A_\alpha \exp(-E/RT) \quad (\text{III.54})$$

înlocuind aceste valori în ecuația (III.52), rezultă:

$$A_w = A_\alpha \cdot w_c^{1-n} \quad (\text{III.55})$$

formulă care exprimă tocmai legătura căutată dintre A_w și A_α .

Metoda Freeman-Carroll suportă câteva variante ce simplifică modul de evaluare a parametrilor cinetici. Acestea se obțin menținând constantă câte una dintre diferențele ce apar în relația generală (III.42).

- Varianta $\Delta(1/T) = K$

Ecuția (III.42) devine:

$$\Delta \log \frac{d\alpha}{dt} = n \cdot \Delta \log(1-\alpha) - \frac{E}{2,303R} K \quad (\text{III.56})$$

Din panta și ordonata la origine ale dreptei $[\Delta \log(d\alpha/dt), \Delta \log(1-\alpha)]$ se obțin ordinul de reacție, respectiv energia de activare.

- Varianta $\Delta \log(d\alpha/dt) = \log K'$

$$\Delta \log(1-\alpha) = \frac{E}{2,303Rn} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\log K'}{n} \quad (\text{III.57})$$

Din ordonata la origine și panta dreptei $[\Delta \log(1-\alpha), \Delta(1/T)]$ se obțin valoarea ordinului de reacție și respectiv a energiei de activare.

- Varianta $\Delta \log(1-\alpha) = \log K''$

Pentru o valoare constantă a diferenței $\Delta \log(1-\alpha)$, ecuația (III.42) devine:

$$\Delta \log \frac{d\alpha}{dt} = n \log K'' - \frac{E}{2,303R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{III.58})$$

Din panta și ordonata la origine ale dreptei $[\Delta \log(d\alpha/dt), \Delta(1/T)]$ obținem valoarea energiei de activare și respectiv a factorului preexponențial.

III.2.2.3. Metode integrale

În ceea ce privește metodele integrale de evaluare a parametrilor cinetici, în principiu nu vor putea fi utilizate decât acele metode care permit o urmărire a unor eventuale dependențe a acestora de gradul de transformare.

Una dintre metodele integrale curent utilizate în cinetica neizotermă se datorește lui **Coats** și **Redfern** [105] și se bazează pe ecuația :

$$F(\alpha) = \frac{AR}{aE} \cdot T^2 \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.59})$$

Pentru obținerea unei formule de lucru, ecuația (III.59) se transcrie în forma logaritmică:

$$\log \frac{F(\alpha)}{T^2} = \log \frac{AR}{aE} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{4,575 T} \quad (\text{III.60})$$

Valoarea ordinului de reacție se stabilește prin încercări ale formei funcției $F(\alpha)$, astfel încât reprezentarea grafică $[\log F(\alpha)/T^2]$ în funcție de $(1/T)$ să fie liniară. Din panta și ordonata la origine ale dreptei astfel obținute, se pot evalua valorile energiei de activare și factorului preexponențial.

Pentru cazurile particulare în care $(2RT/E) < 1$, ecuația (III.60) poate fi utilizată sub forma simplificată:

$$\log \frac{F(\alpha)}{T^2} = \log \frac{AR}{aE} - \frac{E}{4,575 R} \quad (\text{III.61})$$

Flynn și Wall [104] pornesc de la soluția lui Doyle a integralei de temperatură:

$$I(T) = \frac{A}{a} \left(\frac{E}{R} \right) \cdot \exp \left[P \left(\frac{E}{RT} \right) \right] \quad (\text{III.62})$$

unde funcția:

$$P \left(\frac{E}{RT} \right) \cong -2,135 - \frac{E}{2,303RT} \quad (\text{III.63})$$

dacă $E/RT > 15$, ceea ce este valabil pentru majoritatea reacțiilor de descompunere termică a solidelor.

Folosind această soluție, se poate formula expresia:

$$\log F(\alpha) = \log \left(\frac{AE}{R} \right) - \log a - \frac{E}{2,303RT} - 2,135 \quad (\text{III.64})$$

care a fost propusă de Doyle pentru evaluarea parametrilor cinetici în ipoteza constanței acestora.

Flynn și Wall recomandă utilizarea unor viteze de încălzire diferite pentru grade de transformare, α , identice, obținându-se expresia:

$$\frac{d(\log a)}{d(T^{-1})} \cong -\frac{E}{2,303R} \quad (\text{III.65})$$

care a fost propusă de autori pentru evaluarea parametrilor cinetici atunci când energia de activare rămâne constantă în timpul procesului de degradare, ceea ce este valabil numai în cazul proceselor chimice simple, când nu este posibilă o modificare a mecanismului de reacție.

În acest caz particular, se obțin pentru grade diferite de transformare o familie de drepte paralele. Cu cât energia de activare a procesului termic este mai redusă, cu atât va fi mai mică și panta dreptelor obținute, cauzând astfel o deplasare mai pronunțată a domeniului de degradare spre temperaturi mai înalte odată cu creșterea vitezei de încălzire. Astfel, cunoscuta deplasare a domeniului de degradare cu creșterea vitezei de încălzire apare ca o consecință logică a existenței energiei de activare a proceselor chimice în condiții neizoterme.

Metoda Flynn-Wall permite totodată și o apreciere a unor posibile modificări ale mecanismului de reacție sau a desfășurării complexe a proceselor de degradare termică, posibilități care însă nu au fost întrevăzute de autorii metodei.

Discontinuitatea dreptelor în metoda Flynn-Wall nu poate fi explicată decât printr-o modificare a mecanismului de reacție cu creșterea temperaturii.

O variație posibilă a energiei de activare cu gradul de transformare, fie datorită modificării mecanismului de reacție în condiții neizoterme, fie datorită stării de nestaționaritate a reacției, va fi întotdeauna însoțită și de o dependență, mai mult sau mai puțin evidentă, a energiei de activare de viteza de încălzire, după cum s-a observat și experimental.

Totodată se impune concluzia că metodele uzuale de evaluare a parametrilor cinetici din date termogravimetrice vor conduce în aceste cazuri doar la mărimi relative, valabile numai pentru condițiile respective de reacție, cărora cu greu li se va putea găsi o semnificație cinetică precisă.

Marele avantaj al metodei Flynn-Wall constă în aceea că permite o evidențiere a situațiilor, dacă procesul de degradare termică al solidelor în condiții neizoterme decurge simplu sau complex, putându-se deosebi totodată în ultimul caz dacă complexitatea procesului este datorată unei posibile modificări a mecanismului de reacție cu creșterea temperaturii, sau se datorează probabilității reduse de instalare a condițiilor staționare de reacție.

Precizia metodei Flynn-Wall este legată de precizia soluției aproximative a integralei de temperatură propusă de Doyle și ea se poate aprecia prin comparație cu soluția aproximativă propusă de Murray și White, care a fost utilizată de Coats și Redfern pentru evaluarea parametrilor cinetici din date termogravimetrice în ipoteza că energia de activare a procesului este constantă.

III.2.3. Probleme metodologice în cinetica neizotermă [95]

Metodele prezentate anterior folosesc cu mici excepții o singură viteză de încălzire, obținându-se o singură curbă $\alpha = \alpha(T)$ și presupun aplicarea criteriilor statistice de discriminare între diferite forme analitice ale funcției de conversie $f(\alpha)$. După cum au arătat Vyazovkin și Wight [94] utilizarea coeficientului de corelare poate duce la fluctuații mari ale valorilor parametrilor cinetici, corespunzătoare diferitelor forme analitice ale lui $f(\alpha)$.

În schimb, utilizarea metodelor ce folosesc curbe obținute la diferite viteze de încălzire a dus la valori ale parametrilor de activare ce depind de viteza de încălzire β . În unele cazuri această dependență nu a fost monotonă.

Metodele izoconversionale permit obținerea energiei de activare fără a cunoaște explicit forma funcției de conversie $f(\alpha)$ ("model-free"). Utilizând diferite metode izoconversionale se obțin valori diferite ale energiei de activare pentru același grad de descompunere. Problema constă în determinarea corectă a dependenței $E = E(\alpha)$.

În ultima vreme se utilizează diferite variante modificate, sau variante noi. Conform proiectului ICTAC (2000) [109] mai multe echipe au folosit diferite metode pe aceleași seturi de date experimentale pentru a putea compara rezultatele.

Majoritatea metodelor au la bază relația generală [95]:

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{III.66})$$

Metoda izoconversională Flynn-Wall-Ozawa ("model-free") [109-111] se bazează pe măsurarea temperaturii corespunzătoare la valori fixe ale conversiei α pentru diferite experimente realizate la diferite viteze de încălzire β . Se reprezintă grafic $\ln\beta$ în funcție de $1/T$.

$$\ln\beta = \ln\left[A \cdot \frac{f(\alpha)}{\frac{d\alpha}{dT}}\right] - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.67})$$

Panta dreptei este $-E/R$. Dacă E variază cu α , rezultatul poate fi interpretat ca un mecanism de reacție multi-stadială.

Metoda Kissinger [109] se bazează pe reprezentarea $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$ funcție de $(1/T_{\max})$,

pentru o serie de experimente realizate la diferite viteze de încălzire β_i . Din panta dreptei se obține $-E/R$, iar metoda este un caz special de determinare a E și A la o conversie fixă. O metodă derivată este **metoda izoconversională Kissinger-Akahira-Sunose** care utilizează relația [95]:

$$\ln\frac{\beta}{T^2} = \ln\frac{AR}{E \cdot g(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.68})$$

$$\text{în care: } g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

Metoda Li-Tang [112,113] se bazează pe o relație derivată din relația generală [95]:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \left(\ln\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right) d\alpha = -\frac{E}{R} \cdot \int_{\alpha_0}^{\alpha} \left(\frac{1}{T} \right) d\alpha + G(\alpha, \alpha_0) \quad (\text{III.69})$$

$$\text{în care : } G(\alpha, \alpha_0) = \ln A + \int_{\alpha_0}^{\alpha} \ln[f(\alpha)] d\alpha$$

Metoda presupune reprezentarea lui $(1/T)$ în funcție de α și a lui $[\ln(\beta \cdot d\alpha/dT)]$ în funcție de α pentru diferite viteze de încălzire. Aceste reprezentări se integrează numeric la o valoare fixă a lui α iar integrala din $[\ln(\beta \cdot d\alpha/dT)]$ se reprezintă în funcție de integrală din $(1/T)$ pentru un set de viteze de încălzire. Din pantă se determină variația lui E cu α . Cu ajutorul lui E astfel determinat se poate determina modelul cinetic.

Metoda Kofstad [109] se bazează pe modelul ordinului de reacție (RO) $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ și utilizează o ecuație de forma:

$$\ln \left[-d \frac{(1-\alpha)}{dT} \right] + (1-n) \cdot \ln(1-\alpha) = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.70})$$

Pentru perechi de valori (α, T) dintr-un singur experiment neizoterm, după optimizarea valorii lui n , partea stângă a ecuației (III.70) se calculează și se reprezintă funcție de $(1/T)$, iar energia de activare se calculează din panta dreptei rezultate. Valoarea lui n se optimizează pe baza coeficientului de corelare al dreptei. E poate fi determinat ca funcție de α prin utilizarea valorilor (α, T) pentru doar o parte din proces.

Metoda Ingraham-Marrier [109] este similară cu metoda precedentă, doar cu asumarea unei dependențe liniare a lui A de temperatură ($a = A' \cdot T$), ecuația folosită fiind:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] - n \cdot \ln(1-\alpha) = \ln A' - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.71})$$

Metoda Coats-Redfern modificată [109] este o aplicație pentru mai multe viteze de încălzire a metodei originale, rezultând o metodă izoconversională similară cu **metoda Friedman** (capitolul III.2.2.1) și **Flynn-Wall-Ozawa**. Relația utilizată este:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T^2 \left(1 - \frac{RT}{E} \right)} \right] = -\frac{E}{RT} + \ln \left[-\frac{AR}{E \cdot \ln(1-\alpha)} \right] \quad (\text{III.72})$$

Reprezentând partea dreaptă a ecuației (III.72) în funcție de $(1/T)$ pentru diferite valori fixe ale lui α pentru mai multe viteze de încălzire, se obține o familie de drepte cu panta $-E/R$, care se introduce în expresia ordonatei la origine și se calculează A . Deoarece partea stângă a ecuației este funcție de E , se calculează iterativ prin asumarea unei valori inițiale pentru E și se recalculază până la convergență. Dacă $E = E(\alpha)$ se consideră că procesul este multistadial.

Metoda Vyazovkin [94,95,114] este o metodă integrală neliniară (NL-INT) bazată pe condiția de minim ce se obține din forma integrală a ecuației generale:

$$\sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \left[\frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \cdot \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \cdot \beta_i} \right] = \min \quad (\text{III.73})$$

în care $I(E, T) = \frac{E}{R} \cdot p(x)$ (unde $p(x)$ este integrala de temperatură, iar n este numărul de viteze de încălzire pentru care s-au determinat curbele $\alpha = \alpha(T)$).

Similar a fost propusă o metodă diferențială [115].

Metoda parametrilor cinetici invariantei (IKP – invariant kinetic parameters) [95] se bazează pe observația că parametrii de activare obținuți dintr-o singură curbă $\alpha = \alpha(T)$ pentru diferite forme analitice a lui $f(\alpha)$ sunt corelați prin efectul de compensare:

$$\ln A = \alpha^* + \beta^* E \quad (\text{III.74})$$

unde α^* și β^* sunt constante.

Pentru a aplica această metodă, se utilizează mai multe curbe obținute la diferite viteze de încălzire ($\beta_v, v = 1, 2, 3, \dots$) și se utilizează mai multe funcții de conversie ($f_j, j = 1, 2, \dots$). Folosind o metodă integrală sau diferențială, pentru fiecare β_v se obțin perechi (A_{vj}, E_{vj}), caracteristice fiecărei funcții de conversie f_j . Utilizând relația (III.74), pentru fiecare viteză de încălzire β_v se determină parametrii de compensare α_v^* respectiv β_v^* . Dreptele $\ln A_v$ în funcție de E_v pentru mai multe viteze de încălzire se intersectează într-un punct ce corespunde valorilor adevărate A și E . Aceste valori se numesc parametri de activare invariantei (A_{inv}, E_{inv}). Deoarece condițiile experimentale diferite duc la o regiune de intersecție și nu la un punct, parametrii de activare se pot determina utilizând relația:

$$\ln A_{inv} = \alpha_v^* + \beta_v^* E_{inv} \quad (\text{III.75})$$

din care rezultă relația de supercorelare:

$$\alpha_v^* = \ln A_{inv} - \beta_v^* E_{inv} \quad (\text{III.76})$$

Din reprezentarea grafică a dreptei α_v^* în funcție β_v^* , se obțin parametrii de activare invariantei.

Metoda NPK (cinetică non-parametrică) [109,116-119] se bazează pe prezumția că viteza de reacție poate fi exprimată ca produsul a două funcții independente, $g(\alpha)$ și $f(T)$. Prima este dependentă de conversie, iar cea de a doua de temperatură (dependentă ce nu e necesar să fie neapărat de tip Arrhenius).

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = g(\alpha) \cdot f(T) \quad (\text{III.77})$$

Viteza de reacție pentru un proces simplu poate fi asimilată cu o suprafață în spațiul tridimensional. Viteza de reacție din fiecare punct al acestei suprafețe este determinată doar de perechile de valori T și α . Această suprafață continuă poate fi discretizată și organizată ca o matrice de dimensiuni $n \times m$, numită matricea \mathbf{A} , în care rândurile corespund la diferite grade de conversie ($\alpha_1 \rightarrow \alpha_n$), iar coloanele la diferite temperaturi ($T_1 \rightarrow T_m$). În consecință, elementele matricii vor fi date de produsul $A_{ij} = g(\alpha_i) \cdot f(T_j)$. Valorile funcțiilor $g(\alpha)$ respectiv $f(T)$ pot fi exprimate ca niște vectori coloană:

$$\mathbf{g} = (g(\alpha_1) \ g(\alpha_2) \ \dots \ g(\alpha_n)) \quad (\text{III.78})$$

$$\mathbf{f} = (f(T_1) \ f(T_2) \ \dots \ f(T_m)) \quad (\text{III.79})$$

Astfel, ecuația (III.77) poate fi scrisă $\mathbf{A} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{f}^T$. Vectorii \mathbf{g} respectiv \mathbf{f} pot fi determinați prin metoda SVD (singular value decomposition). Prin fitarea datelor corespunzătoare diferitelor modele cinetice cu datele experimentale (\mathbf{g}) în funcție de α se determină modelul cinetic. Vectorul \mathbf{f} logaritmat se reprezintă în funcție de inversa temperaturii și se determină factorul preexponențial și energia de activare.

Dacă vectorul valorilor proprii are mai mult de o valoare semnificativă, procesul este complex și se obțin câte doi vectori $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$, respectiv $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2$. Fiecare dintre aceștia se folosesc la fel ca mai înainte pentru determinarea modelului cinetic și a parametrilor de activare. În această situație $\mathbf{A} = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 = \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{f}_1^T + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{f}_2^T$.

Utilizarea oricăror metode diferențiale sau integrale ce utilizează o singură viteză de încălzire necesită verificarea dependenței energiei de activare de gradul de avansare al reacției. Dacă energia de activare variază cu α , înseamnă că procesul nu este simplu ci avem de-a face cu un mecanism complex.

În cazul metodelor izoconversionale pentru care E nu depinde de α , forma analitică a funcției de conversie este dată de modelul cinetic pentru care energia de activare este egală cu cea obținută prin metoda izoconversională, utilizând oricare metodă diferențială sau integrală [120].

III.2.4. Cinetica reacțiilor complexe [91]

Primele preocupări privind cinetica termogravimetrică a reacțiilor complexe se datoresc lui Flynn și Wall [104]. Aceștia au analizat cinetic cazul a două reacții consecutive independente de ordinul unu și cazul a două reacții competitive de ordinul unu.

Pentru două reacții consecutive independente de ordinul unu, se consideră că o fracțiune β din substanța ce suferă transformarea se descompune într-o reacție cu parametrii Arrhenius A_1 și E_1 , iar cealaltă fracțiune $1-\beta$ se descompune într-o reacție independentă de prima, caracterizată prin parametrii Arrhenius A_2 și E_2 . În asemenea condiții, din formula generală (III.66), pentru $n = 1$, se obține:

$$1 - \alpha = \beta e^{-\frac{A_1 E_1}{aR} \cdot p\left(-\frac{E_1}{RT}\right)} + (1 - \beta) e^{-\frac{A_2 E_2}{RT} \cdot p\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} \quad (\text{III.80})$$

În ceea ce privește cazul a două reacții competitive, întreaga cantitate de substanță se descompune pe două căi, fiecare dintre acestea fiind reprezentată printr-o reacție de ordinul unu. Fie A_1, E_1 și A_2, E_2 , parametrii Arrhenius ai celor două reacții. În condițiile menționate, fracțiunea reziduală de substanță existentă în sistem la temperatura T , va fi dată de:

$$1 - \alpha = e^{-\frac{A_1 E_1}{aR} \cdot p\left(-\frac{E_1}{RT}\right)} - \frac{A_2 E_2}{aR} \cdot p\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} \quad (\text{III.81})$$

În cazul reacțiilor consecutive independente, separarea lor se realizează la valori mici ale vitezei de încălzire. Această separare se evidențiază atât prin apariția pe curba $(1-\alpha, T)$ a unei porțiuni cu panta mai mică, la limită a unui palier, cât și prin apariția pe curba $(da/dT, T)$ a două maxime distincte. Se mai observă că la viteze mari de încălzire, pe curbele $(da/dT, T)$ apare un singur maxim, valoarea vitezei maxime de reacție crescând cu creșterea temperaturii. Această observație permite să se distingă între reacțiile complexe și reacțiile simple pentru care valoarea vitezei maxime de reacție scade cu temperatura. În ceea ce privește desfășurarea reacțiilor competitive, reacția cu energie de activare redusă se desfășoară aproape total la temperaturi joase și viteze mici de încălzire. La temperaturi ridicate și la valori mari ale

vitezei de încălzire, reacția cu energia de activare mai mare se manifestă cu contribuții importante la porțiunea finală a curbei termogravimetrice. Contribuției acestei reacții i se datorează creșterea vitezei maxime de reacție cu creșterea temperaturii. Pentru valori egale ale energiilor de activare și ale ordinului de reacție, sistemul de două reacții competitive se manifestă ca o reacție simplă. Dacă ordinele de reacție sunt diferite, există posibilități de separare a reacțiilor individuale.

Posibilitatea rezolvării a două reacții consecutive de ordinul 1 cu energiile de activare egale depinde de diferența dintre valorile factorilor preexponențiali și este relativ neinfluențată de modificarea vitezei de încălzire. Din punct de vedere cinetic, separarea sistemelor de reacții consecutive independente sau competitive poate fi realizată cel mai bine cu ajutorul metodei lui Flynn și Wall [104].

Ca o concluzie a celor prezentate, se poate spune că reacțiile consecutive independente pot fi separate la valori ridicate ale vitezei de încălzire, pe când reacțiile competitive pot fi separate la valori reduse ale vitezei de încălzire.

III.2.5. Efectul de compensare

Parametrii cinetici ai unor reacții înrudite omogene sau eterogene, catalitice sau necatalitice, sunt în mod frecvent corelați liniar printr-o relație de forma:

$$\ln A = aE + b \quad (\text{III.82})$$

în care a și b sunt două constante caracteristice unei anumite serii de reacții. Relația (III.8) se mai poate scrie sub forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.83})$$

Pornind de la expresia constantei cinetice, k dată de teoria stărilor de tranziție, constanta reacției k_i se poate scrie sub forma:

$$k_i = \frac{k_B T_i}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{R T_i}} \quad (\text{III.84})$$

în care: k_B este constanta lui Boltzmann;
 h – constanta lui Planck;
 ΔH^* – entalpia de activare;
 ΔS^* – entropia de activare.

Parametrii de activare pot fi determinați din panta, respectiv ordonata la origine a drepte:

$$\ln \left(k_i \cdot \frac{h}{k_B T_i} \right) = f(1/T_i) \quad (\text{III.85})$$

Prin analogie se observă termenul independent de temperatură $A \leftrightarrow \Delta S^*$ și cel dependent de temperatură $E \leftrightarrow \Delta H^*$. De aceea ecuația (III.82) este echivalentă cu efectul de compensare ilustrat prin relația:

$$\Delta S^* = a' \Delta H^* + b' \quad (\text{III.86})$$

Pentru seriile de reacții înrudite (reacții similare în care se modifică doar un singur parametru, cum ar fi, de exemplu, un substituent, restul condițiilor fiind menținute constante) sau pentru aceeași reacție în care se modifică solventul sau catalizatorul, relațiile (III.82) și

(III.86) caracterizează așa numitul **efect de compensare**. Denumirea se justifică prin aceea că, de exemplu, dacă în seria considerată, energia de activare crește tinzând să micșoreze viteza de reacție, factorul preexponențial crește de asemenea, potrivit relației (III.82), tinzând să compenseze creșterea energiei de activare. Existența efectului de compensare este echivalentă cu existența unei temperaturi izocinetice T_i , pentru care toate constantele cinetice ale reacțiilor din serie sunt egale.

Se observă că pentru:

$$a = 1/RT_i \quad \text{respectiv} \quad a' = 1/T_i \quad (\text{III.87})$$

toate constantele cinetice ale reacțiilor din seria considerată sunt egale.

III.2.6. Utilizarea efectului de compensare în cinetica reacțiilor complexe

Pentru cazul reacțiilor complexe au existat diferite încercări de rezolvare, datorită dificultăților matematice deosebite ce apar la rezolvarea ecuațiilor diferențiale. Ozawa [121] a folosit principiul superpoziției. Segal, Urbanovici și Popescu [122-125] au folosit aproximația stării staționare. Aceste metode, pe lângă dificultățile matematice, presupun date suplimentare legate de componentele gazoase ce se degajă (EGA). De asemenea, există critici la adresa metodelor izoconversionale și a modului de utilizare neadecvat al acestora [126-128]. Zsakó [129] a arătat că din punct de vedere matematic două viteze de încălzire ar fi suficiente, iar metodele izoconversionale se bazează pe ipoteza că parametrii cinetici nu depind de temperatură (fapt contrazis experimental) și pot duce la rezultate nerealiste.

O metodă ce folosește efectul de compensare în determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor complexe a fost realizată de Budrugeac, Popescu și Segal [130-132], care au propus și o metodă de determinare a modelului cinetic [133] pentru reacții simple, pe baza metodelor izoconversionale.

Pornind de la relația diferențială (Friedman):

$$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.88})$$

Pentru $\alpha = ct$ la diferite viteze de încălzire, graficul $\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right)$ în funcție de $(1/T)$ va fi liniar. Din panta și ordonata la origine ale dreptei se obțin energia de activare și produsul $[A \cdot f(\alpha)]$. Dependența $E(\alpha)$ și $A(\alpha)$ se determină utilizând diferite valori ale lui α .

Procedeul se bazează pe următoarele:

1. E și A depind de gradul de conversie și nu depind de viteza de încălzire;
2. E și A sunt corelate prin efectul de compensare (CE):

$$\ln A = a \cdot E + b \quad (\text{III.89})$$

3. Dependența energiei de activare de gradul de conversie este dată de:

$$E = E_0 + E_1 \cdot \ln(1-\alpha) \quad (\text{III.90})$$

în care E_0 și E_1 sunt constante.

4. Funcția de conversie diferențială, $f(\alpha)$, este de forma:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (\text{III.91})$$

Din relația (III.91) se obține:

$$\ln[A \cdot f(\alpha)] = \ln A + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad (\text{III.92})$$

și din valoarea produsului $[A \cdot f(\alpha)]$ și α , se poate obține $\ln A$ corespunzător la diferite valori ale lui n . Graficul $\ln A$ în funcție de E va fi liniar dacă există efectul de compensare (III.89). Valoarea corectă a lui n este dată de coeficientul de corelare cât mai apropiat de 1,00 pentru dreapta $\ln A$ în funcție de E .

Prezența efectului de compensare presupune existența temperaturii izocinetice ce poate fi estimată din panta dreptei $\ln A$ în funcție de E .

$$T_i = \frac{1}{R \cdot a} \quad (III.93)$$

Din ecuațiile (III.88)–(III.92) se obține:

$$\ln \left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right) = \left(b + a \cdot E_o - \frac{E_o}{RT} \right) + \left(a \cdot E_1 - \frac{E_1}{RT} + n \right) \ln(1 - \alpha) \quad (III.94)$$

III.3. Metode de determinare a parametrilor cinetici în regim izoterm, din date termogravimetrice

Cinetica proceselor de descompunere termică poate fi descrisă de ecuația de viteză (III.10):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (III.10)$$

În cadrul **metodelor integrale**, după separarea variabilelor relația (III.10) este integrată pentru condiții izoterme, când se obține:

$$F(\alpha) = \int_0^T \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) t \quad (III.95)$$

Înlocuind în (III.95) expresia lui $k(T)$ din ecuația Arrhenius (III.8), după logaritmare rezultă:

$$\ln F(\alpha) = \ln A - \frac{E}{RT} + \ln t \quad (III.96)$$

Metoda McCallum-Tanner [134] presupune că pentru un anumit grad de descompunere, $F(\alpha)$ este același pentru toate temperaturile la care s-au efectuat determinări. Astfel, utilizând date de pe o serie de curbe TG pentru același grad de descompunere, reprezentarea grafică a lui $\ln t$ în funcție de $(1/T)$ ar trebui să conducă la o dreaptă cu panta (E/R) .

Metode izoterme diferențiale “model-fitting” [135]

După înlocuirea $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ în ecuația (III.10) și logaritmare se obține:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln k(T) + n \ln(1 - \alpha) \quad (III.97)$$

Din ordonata la origine și respectiv panta dreptei obținută prin reprezentarea grafică a membrului stâng al ecuației (III.97) în funcție de $\ln(1-\alpha)$, se obțin valorile lui $\ln k(T)$ și n pentru fiecare temperatură. Apoi, valorile lui E și $\ln A$ sunt estimate din reprezentarea grafică a lui $\ln k(T)$ în funcție de $(1/T)$.

Alternativ, se poate utiliza ecuația (III.98), pentru un grad de conversie dat – **metodă izotermă izoconversională** [135]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln\left[A(1-\alpha)^n\right] - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.98})$$

(indicele α indică valori care se referă la un grad de conversie dat).

Este important să se specifice că utilizarea ecuației (III.97) implică faptul că procesul decurge după același model de reacție pe întreg domeniul de temperatură și conversie studiat. Pe de altă parte, utilizarea ecuației (III.98) presupune de asemenea că procesul decurge după același model pe întregul domeniu de temperatură studiat, dar doar pentru o conversie dată (de obicei $\alpha = 0,5$).

PARTEA A II-A

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

IV. STUDII ASUPRA COMPORTAMENTULUI TERMIC AL UNOR NITROFOSFAȚI

IV.1. Modul de lucru

Îngrășămintele solide complexe de tip nitrofosfați, cu și fără microelemente, au fost obținute plecând de la soluție NP industrială rezultată în procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic și separarea excesului de azotat de calciu prin răcire.

Soluția NP, fără și cu adăugare de îngrășămintă primare cu microelemente (sub formă de soluții de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CoCl_2 , CuSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, MnSO_4 , ZnCl_2), a fost supusă procesului de neutralizare cu soluție de amoniac ~25% până la $\text{pH} = 6,5$. Pentru măsurarea pH -ului s-a utilizat un pH -metru Denver 250.

Masa de reacție a fost uscată în etuvă la 80°C , mojarată și sitată. S-au obținut fracțiunile: $-63\ \mu\text{m}$; $+63-90\ \mu\text{m}$; $+90-250\ \mu\text{m}$; $+250-400\ \mu\text{m}$.

Îngrășămintele obținute au fost supuse unui studiu complex: analiză chimică, analiză termică, spectroscopie IR, difracție de radiații X, microscopie electronică.

Pentru determinarea conținutului în umiditate, îngrășămintele au fost uscate în etuvă la temperatura de 80°C , timp de 24 de ore; s-a utilizat o balanță analitică Denver cu capacitatea maximă de 110 g și cu sensibilitatea de 0,1 mg.

Conținutul în fosfor (total) a fost determinat spectrofotometric prin metoda cu vanadomolibdat [136]. Absorbanța soluțiilor a fost determinată cu un spectrofotometru Cary 50, la lungimea de undă de 420 nm.

Conținutul în azot amoniacal a fost determinat prin metoda titrimetrică [137-139].

Conținutul în azot total a fost determinat prin metoda Devarda [140].

Conținutul în cupru, mangan și zinc a fost determinat prin spectrometrie de absorbție atomică [141-143] utilizând un aparat Varian Spectr AA 110.

Conținutul în bor și cobalt a fost determinat spectrofotometric [144,145] utilizând un spectrofotometru Cary 50.

Comportamentul la încălzire al îngrășămintelor a fost studiat în regim neizoterm și în regim izoterm.

Derivatogramele (curbele termoanalitice TG – DTG – DTA) îngrășămintelor complexe de tip NP au fost înregistrate pe un derivatograf de tip C construit de MOM Budapesta; determinările au fost efectuate în regim neizoterm utilizând programe liniare de încălzire, în atmosferă statică (aer), în intervalul de temperatură $20-1000^\circ\text{C}$.

Curbele TG și DTG au fost înregistrate și utilizând o balanță termică Perkin-Elmer TGA7 controlată de un computer cu ajutorul căruia se face și achiziția de date. Balanța este de nău și are capacitatea maximă de 1300 mg și sensibilitatea de 0,1 μg . Aparatul utilizează un cuptor pentru temperaturi ridicate cu rezistențe din platin-rhodiu care permite operarea până la 1500°C cu viteze de încălzire de până la $100^\circ\text{C}/\text{min}$. Temperatura este măsurată cu ajutorul unui termocuplu platin – platin-rhodiu plasat în apropierea probei. Determinările au fost efectuate în atmosferă dinamică controlată (aer sintetic, 10 mL/min) în intervalul de temperatură $25-1000^\circ\text{C}$, în regim neizoterm, utilizând programe de încălzire liniare.

Curbele masă-timp ale îngrășămintelor complexe de tip NP în regim izoterm, la mai multe temperaturi, au fost înregistrate de asemenea utilizând balanța termică Perkin-Elmer TGA7, în atmosferă dinamică controlată (aer sintetic, 10 mL/min).

Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat JASCO FT/IR-430, în pastile de KBr. Au fost înregistrate spectrele îngrășămintelor inițiale și după tratamentul termic al acestora la diferite temperaturi.

Spectrele de difracție de radiații X în pulbere au fost înregistrate cu un difractometru PHILIPS 'XPERT PW 3020 utilizând radiație $\text{CuK}\alpha$. Au fost înregistrate spectrele pentru îngrășămintele complexe de tip nitrofosfați inițiale (netratate termic) și după tratamentul termic al acestora la diferite temperaturi.

Îngrășămintele au fost tratate la temperaturi corespunzătoare transformărilor evidențiate de curbele TG și DTG (viteza de încălzire $1^\circ\text{C}/\text{min}$). Tratamentele termice au fost efectuate într-un cuptor cu precizia de măsurare a temperaturii de $\pm 1^\circ\text{C}$. Îngrășămintele au fost încălzite cu $1^\circ\text{C}/\text{min}$ până la temperatura dorită, la care au fost menținute timp de 2 ore; spectrele au fost înregistrate după răcire la temperatura ambiantă.

Imaginile îngrășămintelor au fost obținute cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj PHILIPS ESEM XL 30.

IV.2. Studii asupra compoziției chimice

Soluția NP industrială utilizată pentru obținerea îngrășămintelor complexe de tip nitrofosfați are următoarele caracteristici:

densitate:	1,480 g/cm ³
H ₃ PO ₄ :	344 g/L
HNO ₃ :	170 g/L
CaO:	56 g/L
P ₂ O ₅ :CaO	4,4:1

Datele experimentale obținute prin analiza chimică a probelor de îngrășămintele solide complexe de tip NP sunt prezentate în tabelul IV.1.

Tabelul IV.1. Compoziția chimică a îngrășămintelor nitrofosfați cu microelemente

Îngrășământul	P ₂ O ₅ %	N _{amoniacal} %	N _{total} %	microelement %	umiditate %	N:P ₂ O ₅ (masic)
NP	27,6	19,2	24,2	-	5,7	0,88
NP-B	28,7	18,2	23,4	0,2	5,6	0,82
NP-Co	28,0	18,0	23,0	0,1	2,3	0,82
NP-Cu	28,1	18,6	23,4	0,2	3,0	0,83
NP-Mn	28,5	18,3	23,8	0,2	4,0	0,84
NP-Mo	28,2	18,1	23,1	10 ⁻⁴	5,4	0,82
NP-Zn	27,8	18,3	23,6	1,0	5,1	0,85

IV.3. Studii prin analiză termică

Pentru stabilirea condițiilor de operare pe balanța Perkin-Elmer, au fost efectuate **determinări preliminare**. S-a studiat influența masei probei și a granulației acesteia asupra curbelor TG și DTG. Curbele TG corespunzătoare sunt prezentate în figurile IV.1 și IV.2.

Din figura IV.1 se observă că pe măsură ce masa probei crește, curbele TG se deplasează spre temperaturi mai mari. Deplasarea este mai evidentă până la o masă a probei de 60 mg; curbele obținute pentru probele cu masa de 80 și respectiv de 100 mg sunt apropiate de cea pentru proba cu masa de 60 mg, deci folosirea unor probe cu masa mai mare de 60 mg nu este necesară. La utilizarea unor probe de 20 mg datele obținute nu au fost reproductibile.

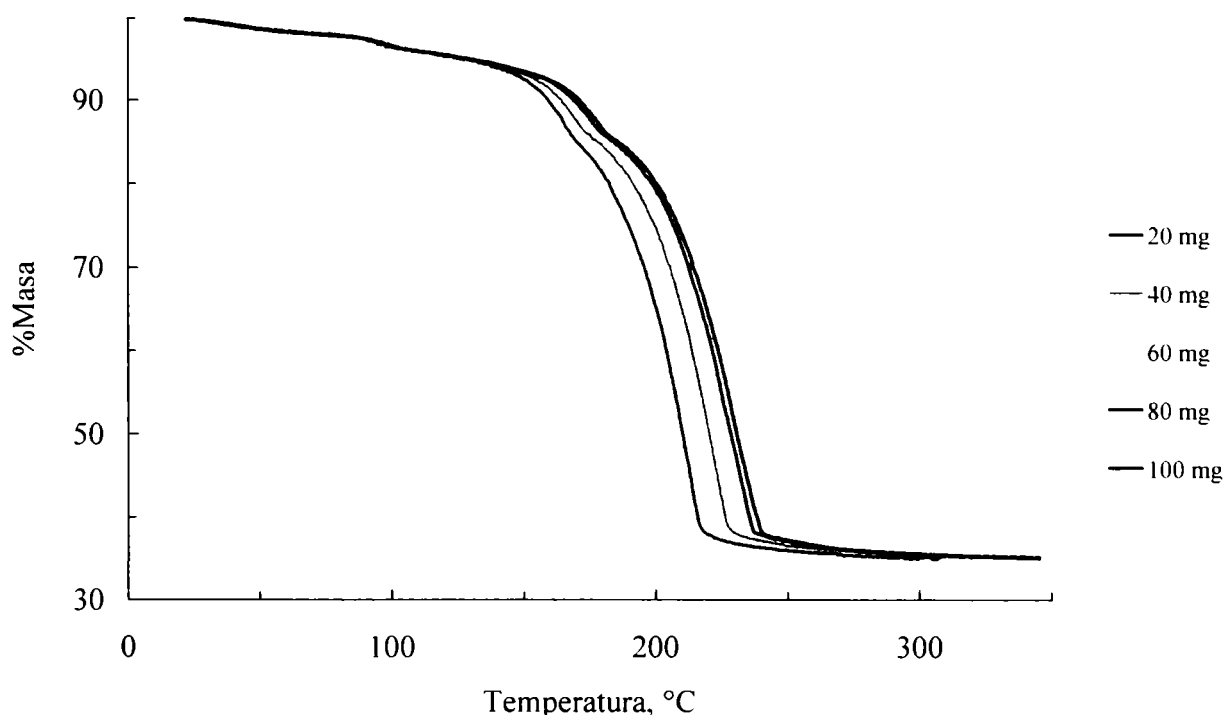


Figura IV.1. Curbele TG ale îngrășământului NP-Zn înregistrate pentru probe cu mase diferite (viteza de încălzire: 1°C/min; granulație: +90–250 μm)

Din figura IV.2 reiese că alura curbelor TG și pierderea de masă finală sunt influențate într-o oarecare măsură de granulația probei. Pentru a asigura condiții optime pentru studiile cinetice, s-a ales granulația +90–250 μm .

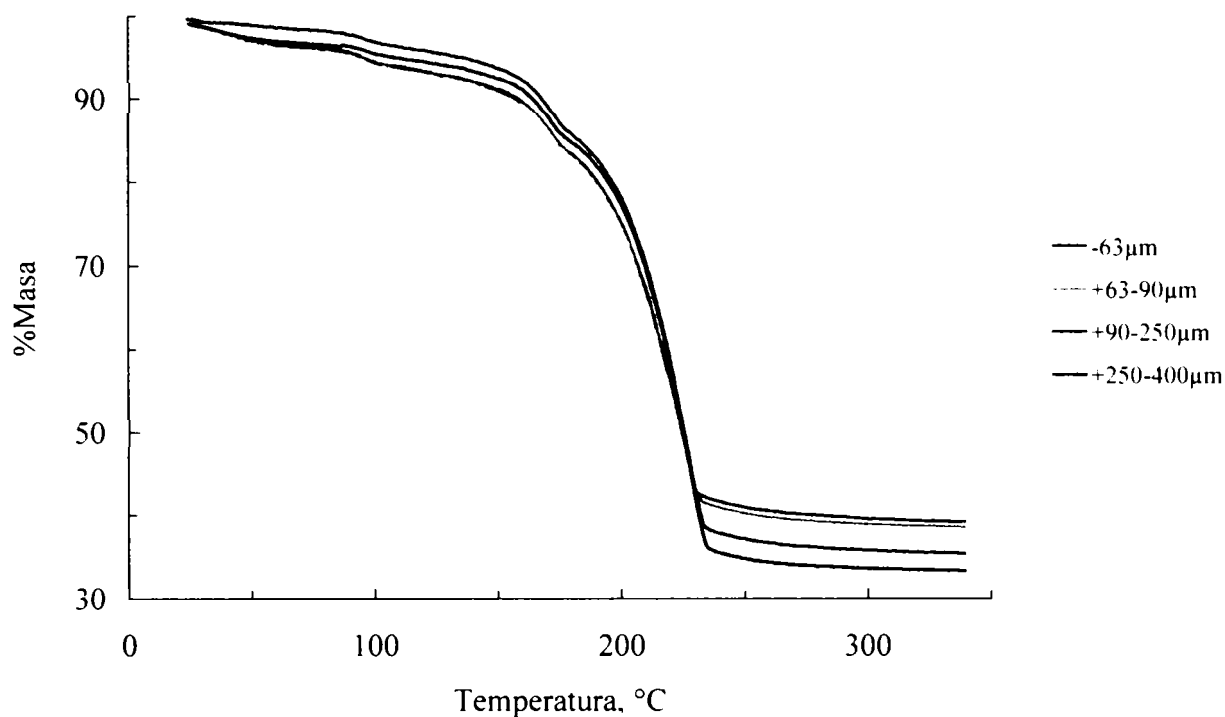


Figura IV.2. Curbele TG ale îngrășământului NP-Zn înregistrate pentru probe cu granulații diferite (masa probelor: 60 mg; viteza de încălzire: 1°C/min)

Pentru efectuarea determinărilor au fost alese:
masa probei: 60 mg,
granulația: +90-250 μm.
Utilizarea altor condiții de operare va fi specificată.

IV.3.1. Studii asupra nitrofosfatului simplu [146,147]

IV.3.1.1. Studii în regim neizoterm

Derivatograma îngrășământului NP este prezentată în figura IV.3. Aceasta a fost înregistrată în următoarele condiții de operare: masa probei – 100 mg, granulație +90–250 μm, viteza de încălzire – 10°C/min, creuzet cilindric din platină, atmosferă – aer static, substanță de referință pentru DTA – α -Al₂O₃.

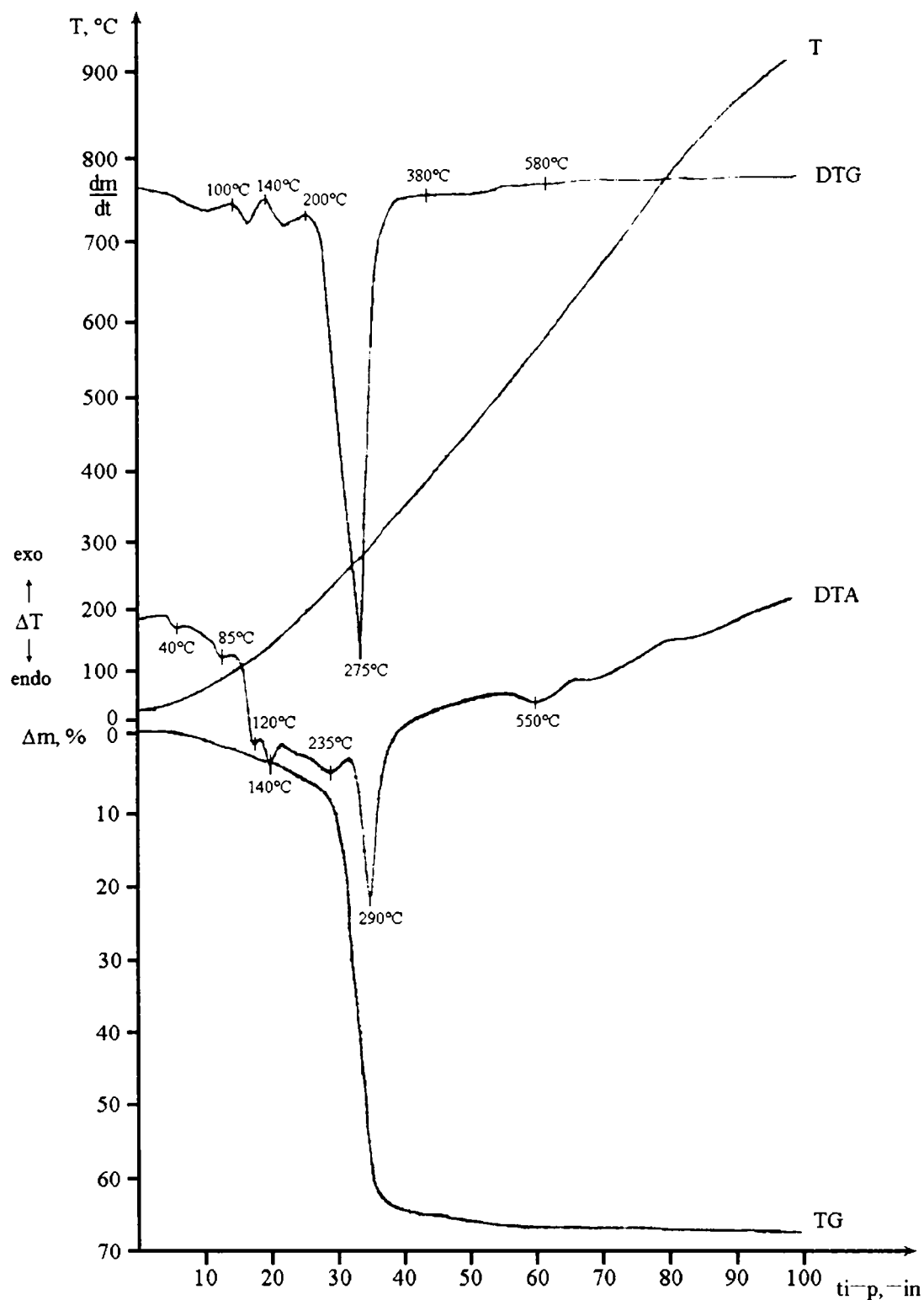


Figura IV.3. Derivatograma îngrășământului NP

Din figura IV.3 se observă că la încălzire neizotermă cu viteză constantă, în aer static, până la 1000°C, îngrășământul NP pierde continuu masă până la temperatura de aproximativ 580°C, după care masa rămâne constantă (curba TG). De pe curba DTG se constată că au loc cinci procese cu pierdere de masă:

- I. 25-100°C, pierdere de 2%;
- II. 100-140°C, pierdere 2%;
- III. 140-200°C, pierdere 2,5%;
- IV. 200-380°C cu viteză maximă la 275°C, pierdere 60%;
- V. 380-580°C, pierdere 2%.

Reziduul de la 1000°C este de 32%.

Pe curba DTA se evidențiază mai multe efecte termice endoterme cu maxime la: 40, 85, 120, 140, 235, 290 și 550°C.

În figura IV.4 sunt prezentate curbele TG și DTG ale îngrășământului NP (înregistrate în atmosferă dinamică, cu balanța termică Perkin-Elmer; viteza de încălzire 1°C/min).

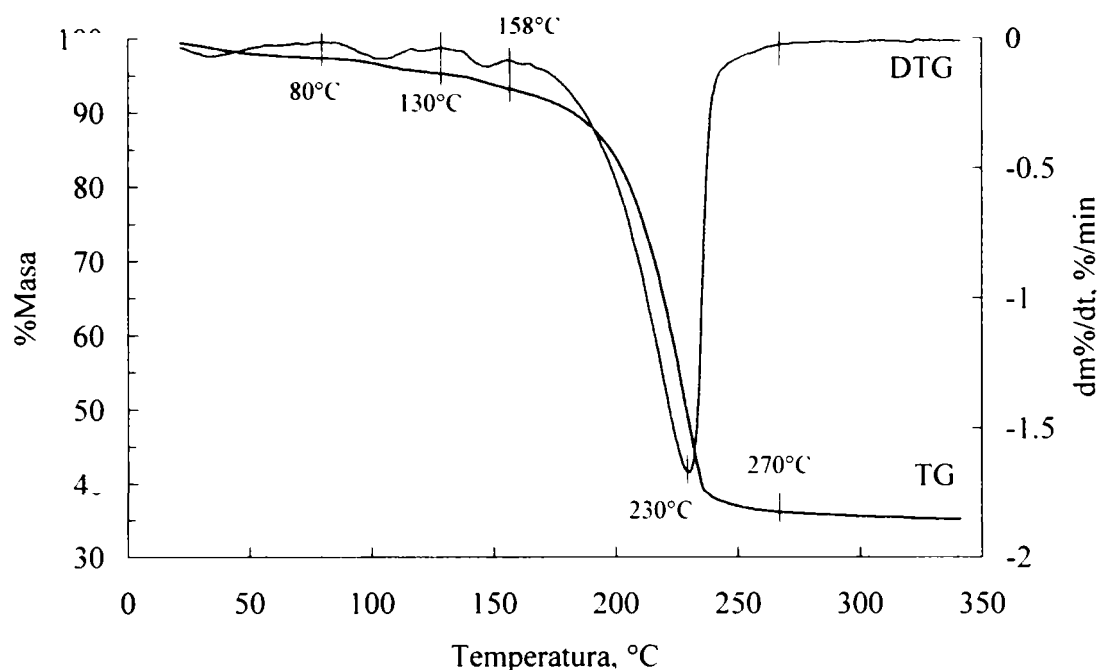


Figura IV.4. Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP

Din figura IV.4 se constată că la încălzire cu viteză constantă până la 350°C, îngrășământul NP studiat suferă patru transformări cu pierdere de masă.

Au fost înregistrate curbele TG și DTG ale îngrășământului NP pentru cinci viteze diferite de încălzire: 1, 3, 5, 7 și 10°C/min. Curbele TG corespunzătoare sunt prezentate în figura IV.5 iar pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc sunt redată în tabelul IV.2. Datele TG pentru cele cinci viteze de încălzire au fost înregistrate în vederea efectuării de studii cinetice asupra procesului de descompunere termică a îngrășământului NP, în regim neizoterm. Analiza cinetică a fost efectuată doar pentru principala transformare cu pierdere de masă, cea de a patra (capitolul IV.7.2).

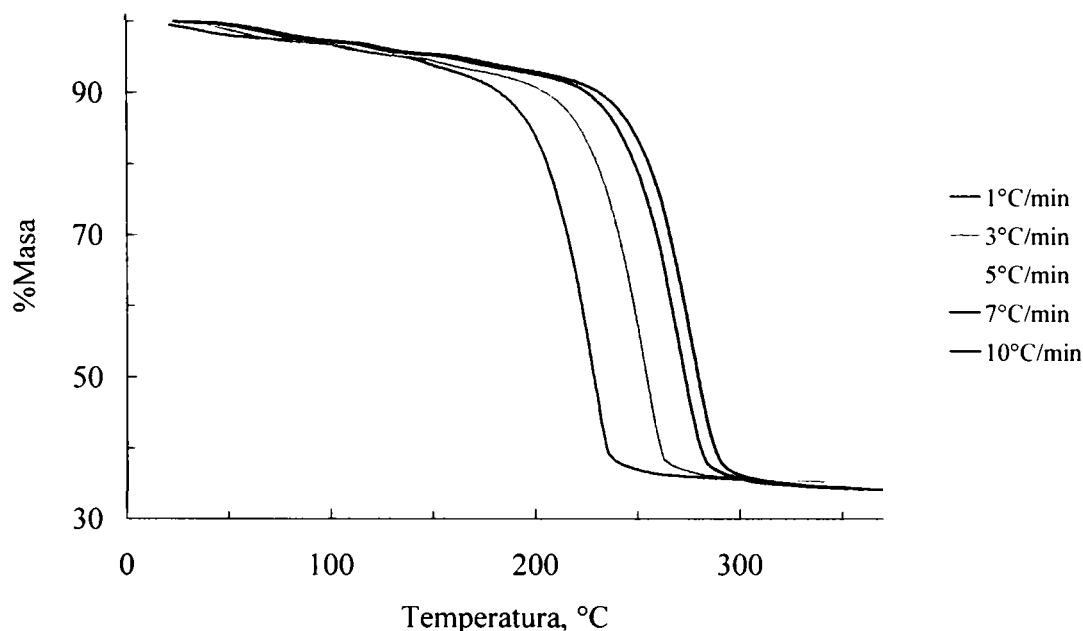


Figura IV.5. Curbele TG ale îngrășământului NP înregistrate cu cinci viteze de încălzire

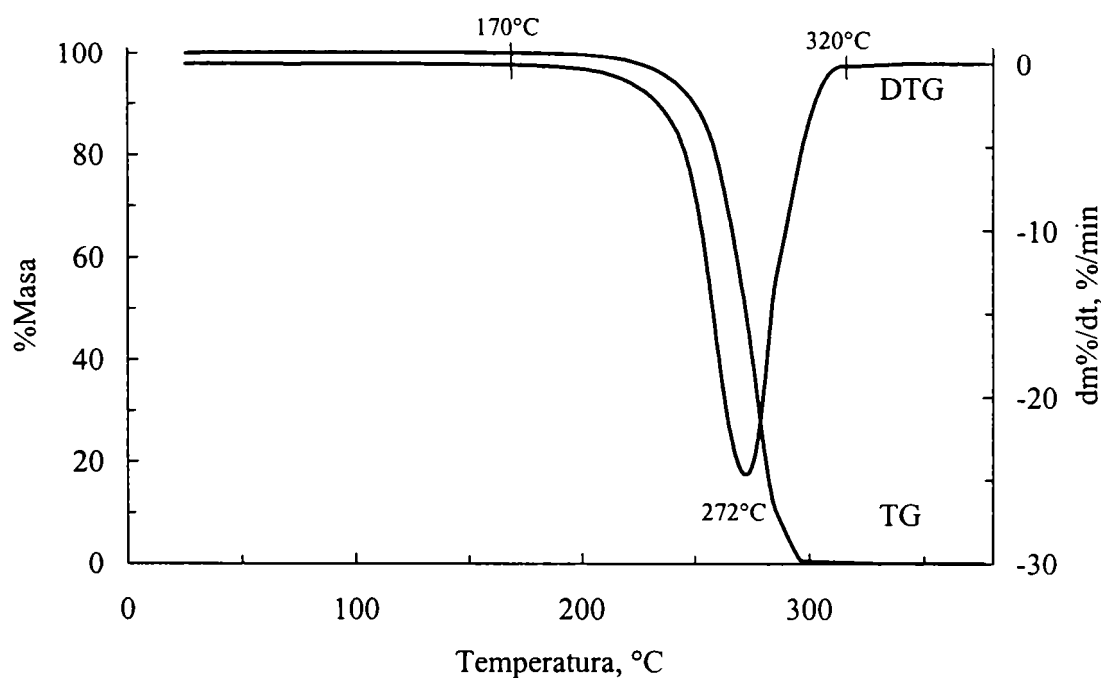
Tabelul IV.2. Pierderile de masă suferite de îngrășământul NP și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_I %	Δm_{II} %	Δm_{III} %	Δm_{IV} %	Δm_{tot} %
1	2,39 20-80°C	2,15 80-130°C	2,03 130-158°C	57,28 158-270°C	63,85 20-270°C
3	2,95 20-90°C	2,00 90-137°C	1,98 137-172°C	57,05 172-289°C	63,99 20-289°C
5	2,46 20-97°C	1,83 97-142°C	2,01 142-180°C	57,72 180-305°C	64,03 20-305°C
7	2,89 20-100°C	1,81 100-144°C	2,05 144-185°C	58,42 185-320°C	65,15 20-320°C
10	2,90 20-108°C	1,82 108-154°C	2,05 154-193°C	58,31 193-327°C	65,08 20-327°C
Valoarea medie	2,72±0,12	1,92±0,07	2,02±0,01	57,8±0,3	64,4±0,3

Pentru a elucida transformările pe care le suferă îngrășământul NP și cărora li se datorează pierderile de masă, curbele termice ale acestuia au fost comparate cu cele ale compușilor a căror prezență este posibilă în îngrășăminte, conform chimismului procesului de obținere (capitolul I.2.1.3). Curbele termice ale unor compuși puri au fost înregistrate sau au fost preluate din literatură.

În același scop au fost înregistrate spectrele IR (capitolul IV.4.1) și spectrele de difracție de radiații X (capitolul IV.5.1) ale îngrășământului tratat la diferite temperaturi corespunzătoare transformărilor evidențiate pe curbele TG și DTG.

În figura IV.6 sunt prezentate curbele TG și DTG ale NH_4NO_3 (uscat) înregistrate la încălzirea cu 10°C/min a unei probe cu masa de ~60 mg. NH_4NO_3 se descompune cu pierdere totală de masă în intervalul 170-320°C, cu viteză maximă la 272°C. Descompunerea începe la 170°C, dar la început decurge lent și viteza procesului crește mult începând cu 200°C.

Figura IV.6. Curbele TG și DTG ale NH_4NO_3

În figura IV.7 este prezentată derivatograma NH_4NO_3 (cu conținut de umiditate) înregistrată în condițiile de operare: masa probei – 100 mg; viteza de încălzire – $10^\circ\text{C}/\text{min}$; creuzet cilindric din platină; atmosferă – aer, static; substanță de referință pentru DTA – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

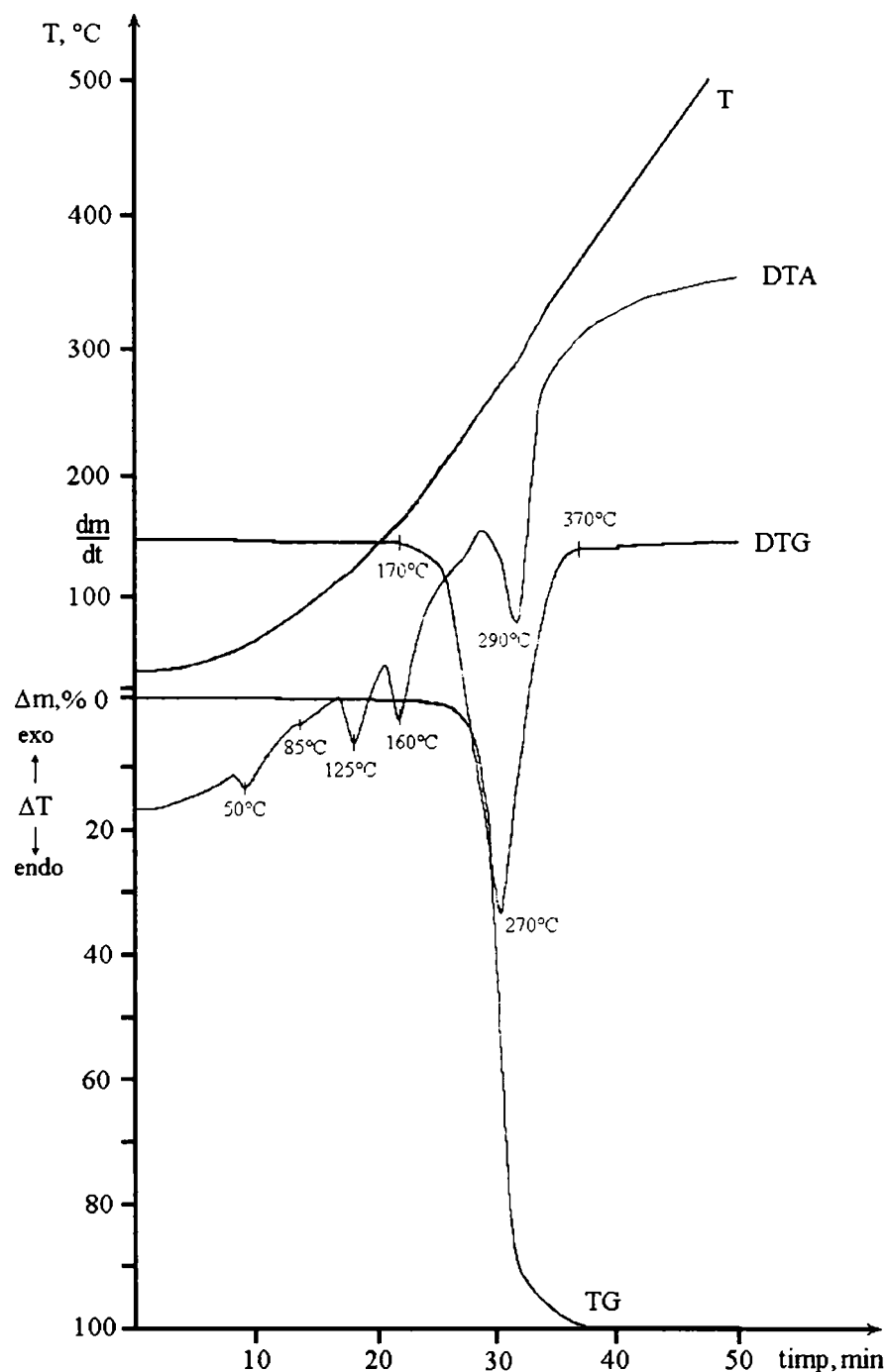


Figura IV.7. Derivatograma NH_4NO_3

La încălzire cu $10^\circ\text{C}/\text{min}$, NH_4NO_3 este stabil până la aproximativ 170°C . În acest interval el suferă doar transformări fizice:

50°C – tranziție cristalină IV \rightarrow III (efect endoterm)

85°C – tranziție cristalină III \rightarrow II (efect endoterm)

125°C – tranziție cristalină II \rightarrow I (efect endoterm)

160°C – topire (efect endoterm).

În intervalul $170\text{-}370^\circ\text{C}$ cu viteză maximă la 270°C are loc descompunerea NH_4NO_3 cu pierdere totală de masă, însoțită de efect endoterm (290°C pe curba DTA).

Datele de literatură [6,65,66,72] menționează că până la 200°C se descompun cantități reduse de azotat de amoniu iar peste 220°C descompunerea devine exotermă. Între 220-260°C se formează N₂O cu un randament de 98% (pe lângă acesta se formează în cantități mici și NO și NO₂), conform reacției:



Între 260 și 290°C descompunerea decurge exploziv și la ridicarea în continuare a temperaturii cresc cantitățile de NO și NO₂ formate.

În cazul determinărilor experimentale realizate în cadrul acestei lucrări, n-au fost înregistrate efecte exoterme nici în cazul descompunerii NH₄NO₃ nici în cazul tratamentelor termice aplicate probelor de nitrofosfați, cu excepția nitrofosfatului cu adaus de zinc (capitolul IV.3.7). Aceste rezultate diferite de cele din literatură se datorează condițiilor experimentale diferite în care au fost efectuate determinările (se cunoaște faptul că evoluția curbelor termice este influențată de condițiile de operare).

În figura IV.8 au fost reprezentate pentru comparație curbele TG și DTG ale NH₄NO₃ (uscat) și ale îngrășământului NP înregistrate pentru probe cu masa de ~60 mg la viteza de încălzire de 10°C/min. Se observă că descompunerea NH₄NO₃ și a patra pierdere de masă (cea mai importantă) a îngrășământului NP au loc practic în același interval de temperatură, 195-320°C, cu viteză maximă la 272 respectiv 275°C.

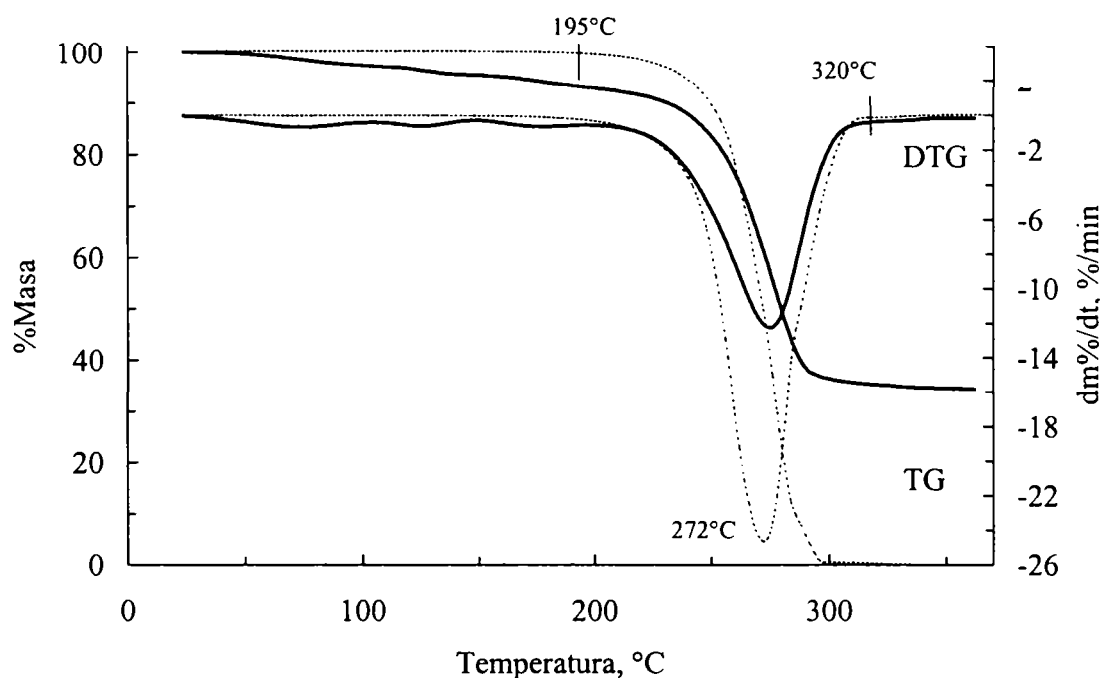


Figura IV.8. Curbele TG și DTG ale NH₄NO₃ și ale îngrășământului NP
 — îngrășământul NP
 --- NH₄NO₃

În figura IV.9 sunt prezentate curbele TG și DTG ale (NH₄)₂HPO₄ înregistrate la încălzirea cu 10°C/min a unei probe cu masa de ~60 mg.

În figura IV.10 este prezentată derivatograma (NH₄)₂HPO₄ înregistrată în condițiile de operare: masa probei – 100 mg; viteza de încălzire – 10°C/min; creuzet cilindric din platină; atmosferă – aer, static; substanță de referință pentru DTA – α-Al₂O₃.

În figura IV.11 au fost reprezentate pentru comparație curbele TG și DTG ale (NH₄)₂HPO₄ și ale îngrășământului NP, înregistrate pentru probe cu masa de ~60 mg la viteza de încălzire de 10°C/min.

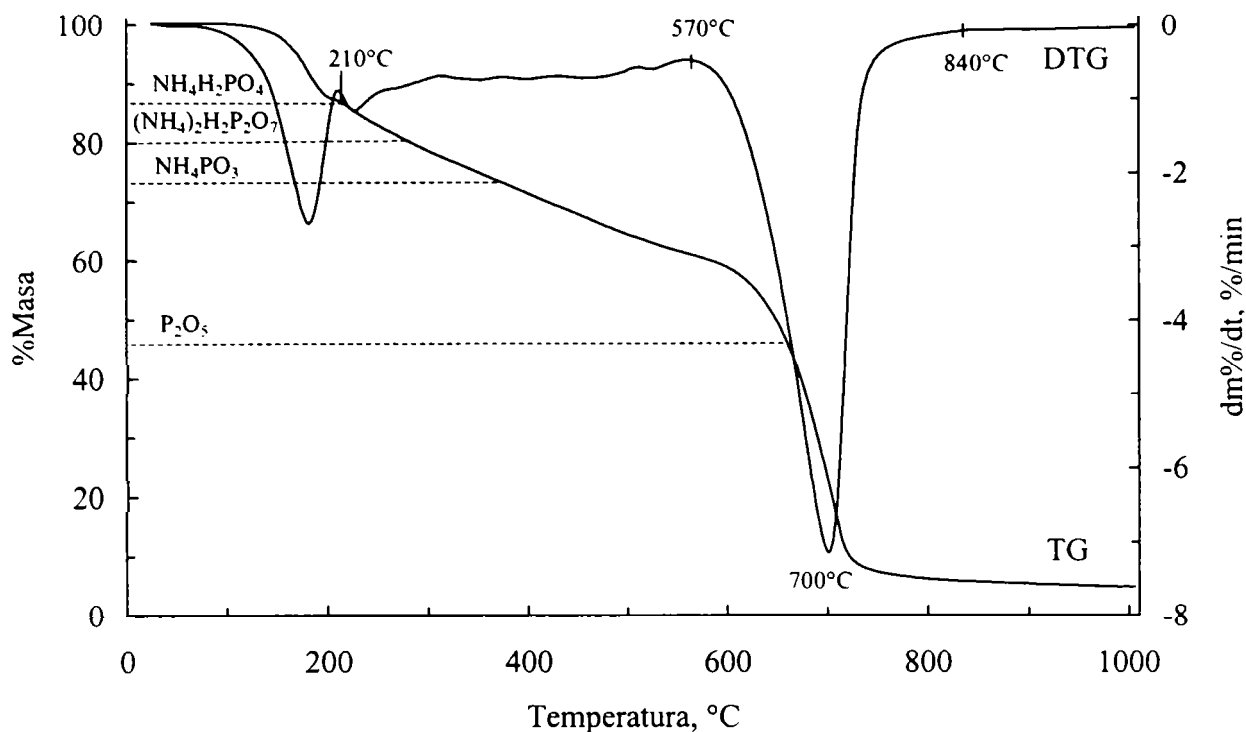


Figura IV.9. Curbele TG și DTG ale $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

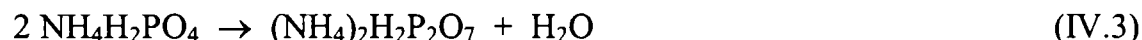
La încălzire cu viteză constantă de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ este stabil până la 100°C , temperatură la care începe pierderea de masă. Aceasta are loc în mai multe etape.

În prima etapă, între 100 și 190°C (cu viteză maximă la 160°C) are loc formarea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ prin eliminarea unui mol de amoniac, însoțită de un efect endoterm cu maxim la 170°C și un umăr la 185°C :



În această etapă, proba suferă o pierdere de masă de 13%, care este foarte apropiată de pierderea teoretică corespunzătoare, de 12,9%. La 190°C pe curba TG se observă existența unui palier orizontal, care deși este foarte scurt confirmă formarea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Umărul de pe curba DTA de la 185°C se datorează topirii $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, care la 190°C începe să se descompună. Etapele de descompunere care urmează nu pot fi separate. Are loc formarea diamoniu dihidrogen fosfatului prin pierderea unui mol de apă:

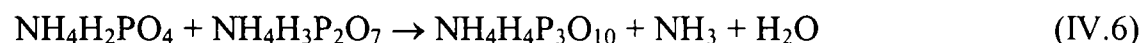
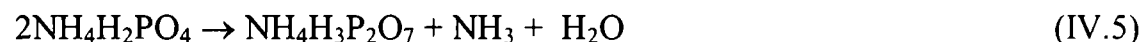


Prin eliminarea a încă unui mol de apă se formează metafosfatul de amoniu:



Datele de literatură precizează că topitura de metafosfat de amoniu formată este solubilă în apă, dar la 280°C are loc o tranziție exotermă în urma căreia se formează o topitură sticloasă de metafosfat de amoniu care nu mai este solubilă în apă [65]. În cazul determinărilor efectuate în această lucrare, efectul exoterm menționat nu a fost evidențiat pe curba DTA.

În topitura de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ la temperaturi până la 400°C au loc și alte reacții [3]:



La temperaturi mai mari de 400°C procesul de descompunere se încetinește și compoziția produsului tinde spre metafosfat [3].

La încălzire în continuare, metafosfatul de amoniu se descompune cu formare de pentoxid de fosfor și eliminare de apă și amoniac:



Imediat ce se formează, P_2O_5 format suferă un proces de sublimare; acesta este mai accentuat între 520 și 820°C (cu viteză maximă la 740°C) și este însoțit de un efect endoterm cu maxim la 740°C.

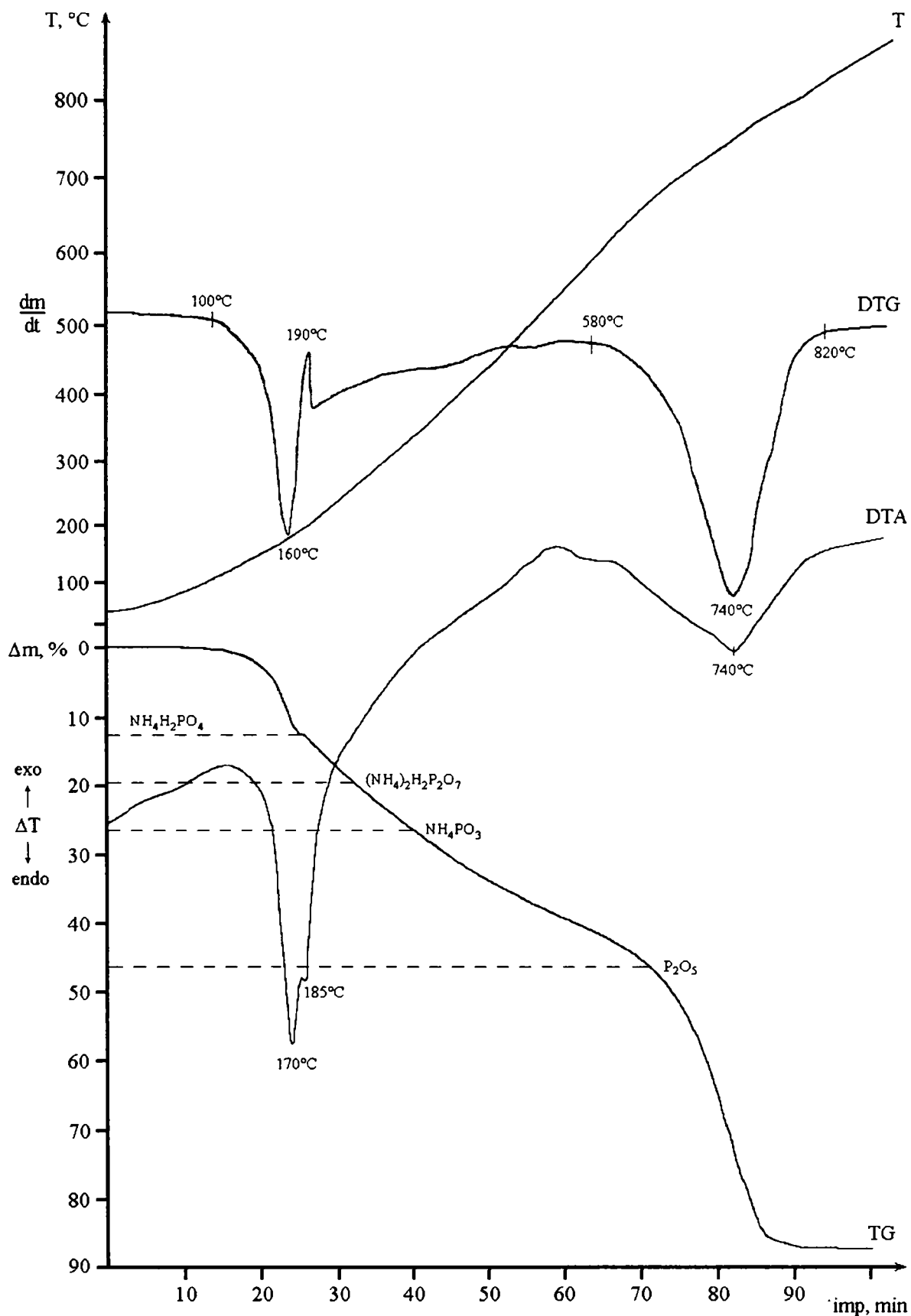


Figura IV.10. Derivatograma $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Reziduul final este de 4,8% în cazul analizei efectuate pe balanța termică Perkin Elmer și de 12,8% în cazul celei realizate pe derivatograf. Reziduul mai mare în ultimul caz se datorează faptului că produșii gazoși rezultați din descompunere au rămas în incinta cuptorului, frânând astfel desfășurarea procesului de sublimare prin deplasarea echilibrului.

Etapele teoretice de descompunere au fost marcate în figurile IV.9 și IV.10.

Datele obținute corespund în general cu cele din literatură [3,65]; diferențele care apar se datorează condițiilor experimentale diferite în care au fost înregistrate curbele termice.

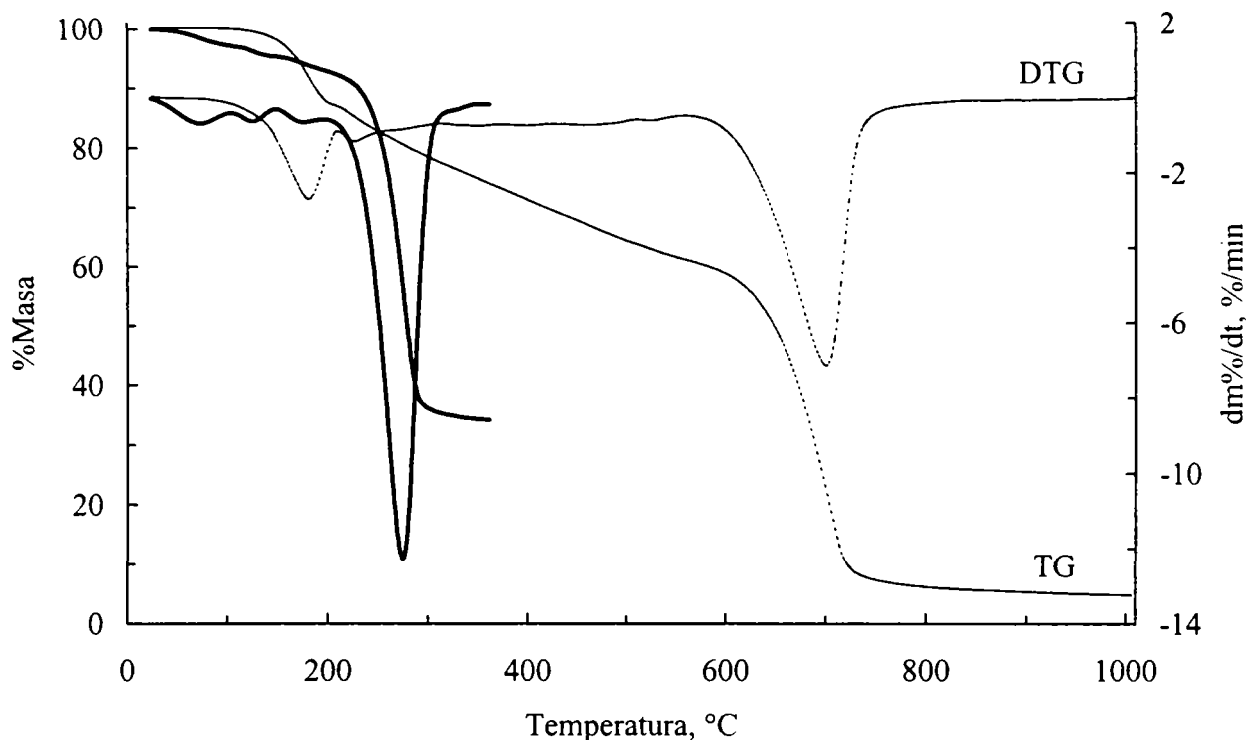


Figura IV.11. Curbele TG și DTG ale $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și ale îngrășământului NP
 — îngrășământul NP
 - - - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Comparând curbele TG și DTG ale îngrășământului NP și ale $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (figura IV.11) se constată că descompunerea $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ începe la aceeași temperatură la care începe a II-a pierdere de masă a îngrășământului NP. Prima etapă de descompunere a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (eliminarea NH_3) se suprapune peste pierderile de masă II și III ale îngrășământului NP. Descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ format se suprapune peste a IV-a pierdere de masă a îngrășământului NP, dar $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ suferă pierderi de masă relativ mici în acest interval de temperatură.

În figura IV.12 sunt prezentate curbele TG și DTG ale $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ înregistrate la încălzirea cu $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a unei probe cu masa de ~ 60 mg iar în figura IV.14 acestea au fost reprezentate pentru comparație pe același grafic cu curbele TG și DTG ale îngrășământului NP (înregistrate în aceleași condiții).

Din figura IV.12 se constată că descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ începe la 170°C . Până la 570°C proba pierde lent 32%, apoi între 570 și 790°C cu viteză maximă la 694°C pierde încă 48,6%. La încălzire în continuare pierderea de masă continuă dar cu viteză mică, la 1000°C reziduul fiind de 16,6%.

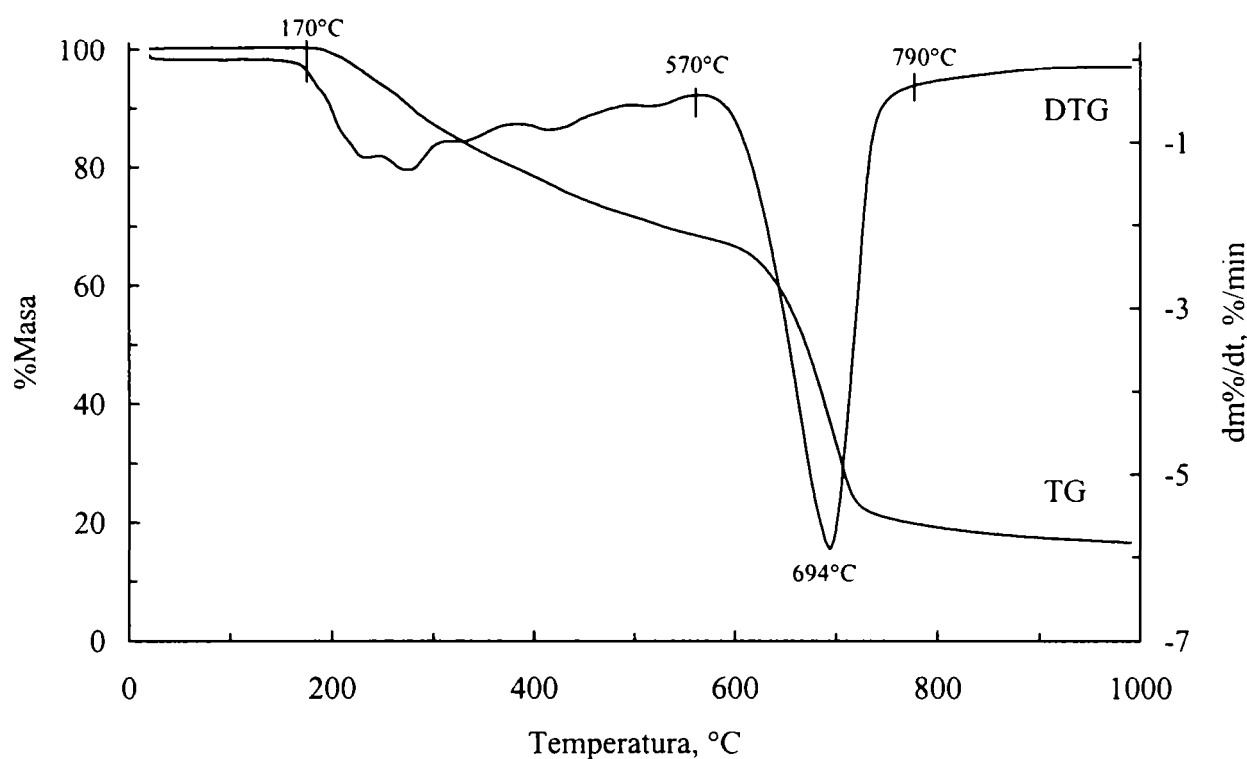


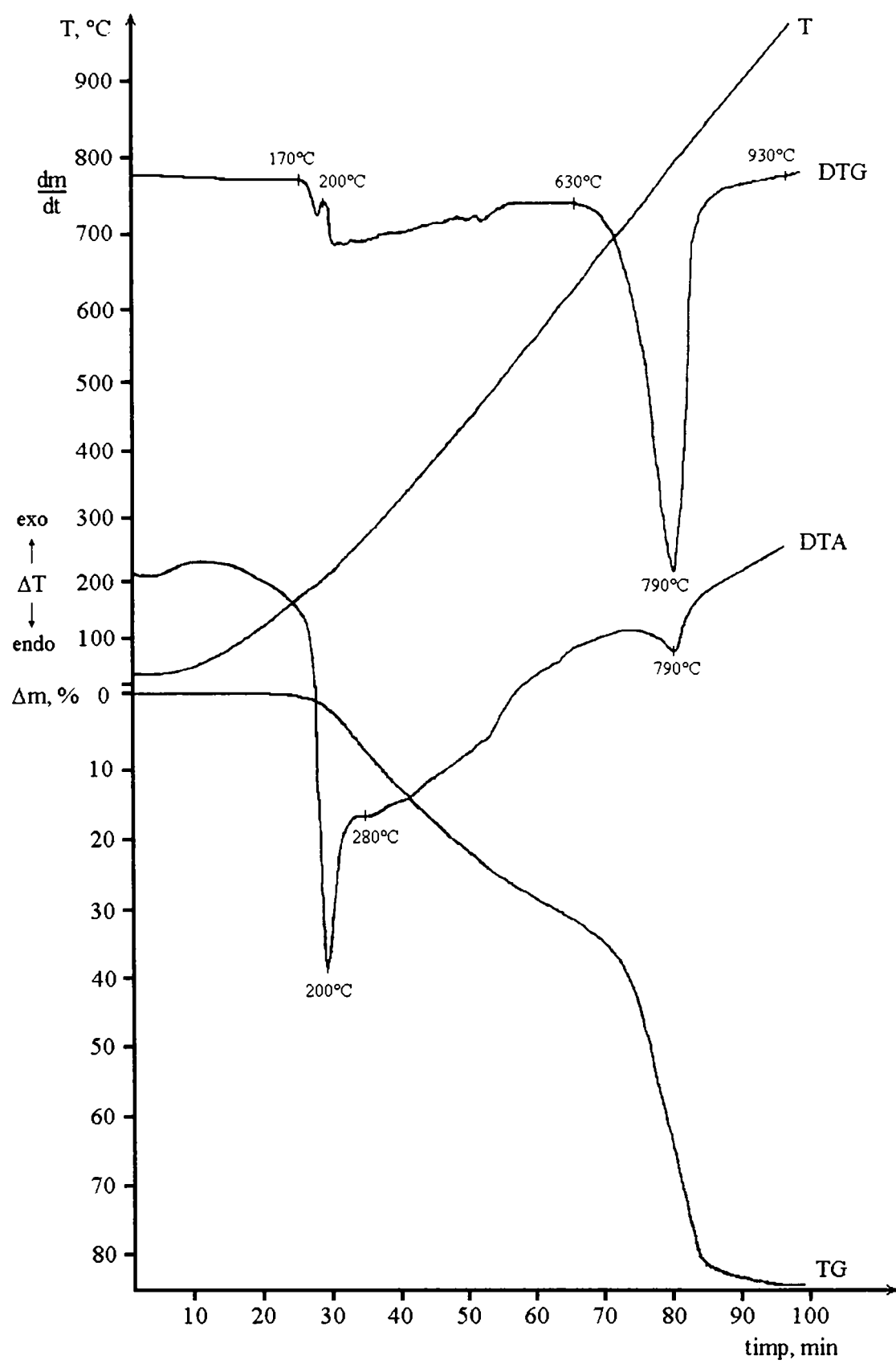
Figura IV.12. Curbele TG și DTG ale $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

În figura IV.13 este prezentată derivatograma $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ înregistrată în condițiile de operare: masa probei – 100 mg; viteza de încălzire – $10^\circ\text{C}/\text{min}$; creuzet cilindric din platină; atmosferă – aer, static; substanță de referință pentru DTA – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Datele experimentale obținute în cazul $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ corespund cu cele din literatură [55,64,65]. La încălzire cu $10^\circ\text{C}/\text{min}$ descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ începe la 170°C . Între 170 și 200°C proba suferă o pierdere de masă de aproximativ 1,8%.

La 200°C are loc topirea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, indicată de picul endoterm de pe DTA, urmată imediat de descompunere, care are loc în modul descris pentru $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Până la 630°C proba pierde masă lent (aproximativ 31%); începutul acestei descompuneri este însoțit de un efect termic endoterm la 280°C . La încălzire în continuare, între 630 - 930°C cu viteză maximă la 790°C are loc o pierdere de aproximativ 52% însoțită de un efect termic endoterm. La 930°C reziduul este de aproximativ 15%.

Comparând curbele TG și DTG ale îngrășământului NP și ale $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (figura IV.14) se constată că descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ începe la o temperatură corespunzătoare mijlocului etapei a III-a de pierdere de masă a îngrășământului NP și se suprapune peste a IV-a etapă, dar $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ suferă pierderi de masă relativ mici în acest interval de temperatură.

Figura IV.13. Derivatograma $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

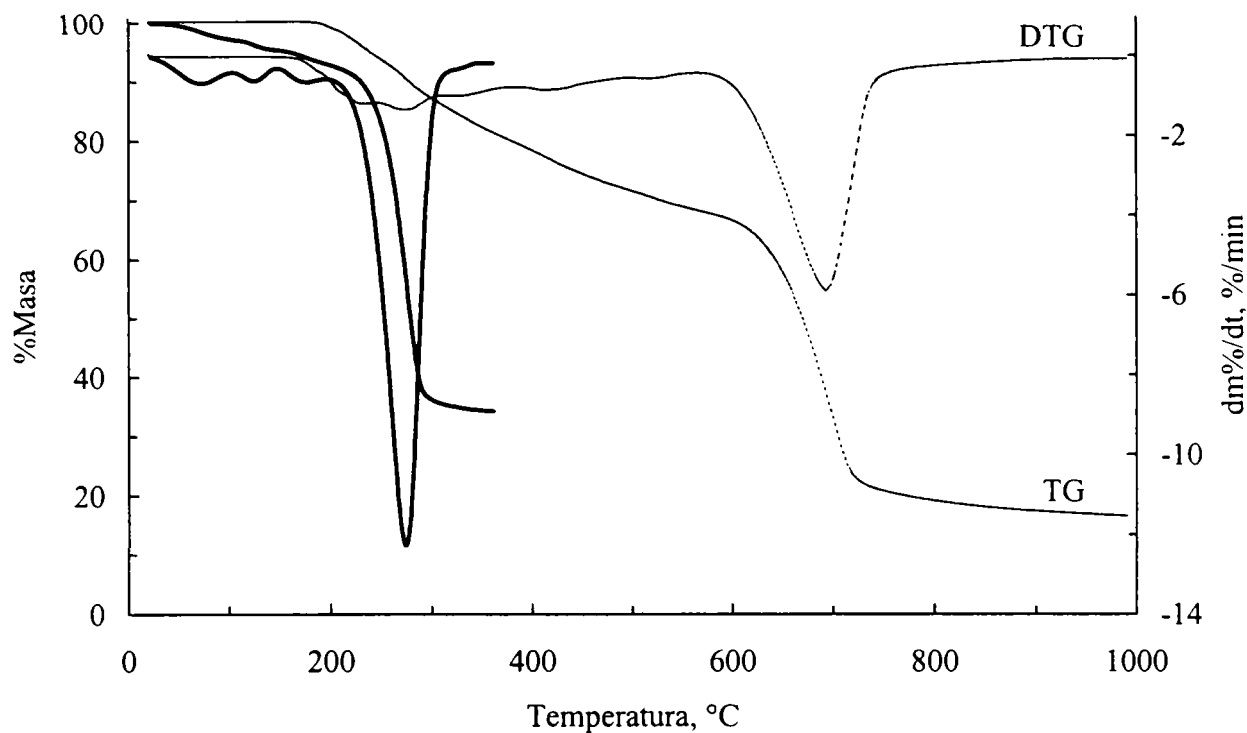


Figura IV.14. Curbele TG și DTG ale $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și ale îngrășământului NP
 — îngrășământul NP
 - - - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Concluzii

Prin compararea curbelor termice ale îngrășământului complex de tip NP cu cele ale compușilor care pot fi prezenți în probă conform chimismului procesului de obținere, se poate presupune că pierderile de masă suferite de acesta la încălzire cu viteză constantă, în aer, până la 1000°C se datorează următoarelor procese:

Pierderea de masă I se datorează pierderii umidității.

Pierderile de masă II și III sunt datorate descompunerii unor componente aflate în proporții mici în îngrășământ sau care în acest interval de temperatură suferă pierderi de masă relativ mici:

- prima etapă de descompunere a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (eliminarea NH_3) conform reacției (IV.2);
- deshidratarea $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în intervalul $100\text{-}210^\circ\text{C}$ [51,55,66]:



Din figura IV.14 se constată că aproximativ la temperatura corespunzătoare mijlocului pierderii de masă III începe și descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Pierderea de masă IV se datorează în principal NH_4NO_3 care se descompune total în acest interval (figura IV.8) conform reacției (IV.1). Se suprapune descompunerea parțială a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (figura IV.14) existent în îngrășământ și rezultat din descompunerea $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ într-o etapă anterioară, conform reacțiilor (IV.3) – (IV.7); continuă deshidratarea $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pierderea de masă V se datorează descompunerii în continuare a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ care suferă pierderi de masă relativ mici în acest interval (figura IV.14). Se suprapune descompunerea CaHPO_4 la $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($400\text{-}500^\circ\text{C}$) [51,55,66]:



Efectele endoterme evidențate pe curba DTA se datorează următoarelor procese:

40°C – tranziția IV → III a NH_4NO_3 ;

85°C – tranziția III → II a NH_4NO_3 ;

120°C – tranziția II → I a NH_4NO_3 și a II-a pierdere de masă;

140°C – topirea NH_4NO_3 ;

235°C – pierderea de masă III;

290°C – descompunerea probei – a IV-a pierdere de masă;

550°C – a V-a pierdere de masă.

IV.3.1.2. Studii în regim izoterm

Curbele masă – timp ale îngrășământului NP înregistrate în regim izoterm la trei temperaturi (221, 234 și 244°C), corespunzătoare principalei transformări cu pierdere de masă, sunt prezentate în figura IV.15. Datele au fost înregistrate în vederea efectuării de studii cinetice asupra acestui proces de descompunere, în regim izoterm (capitolul IV.7.1).

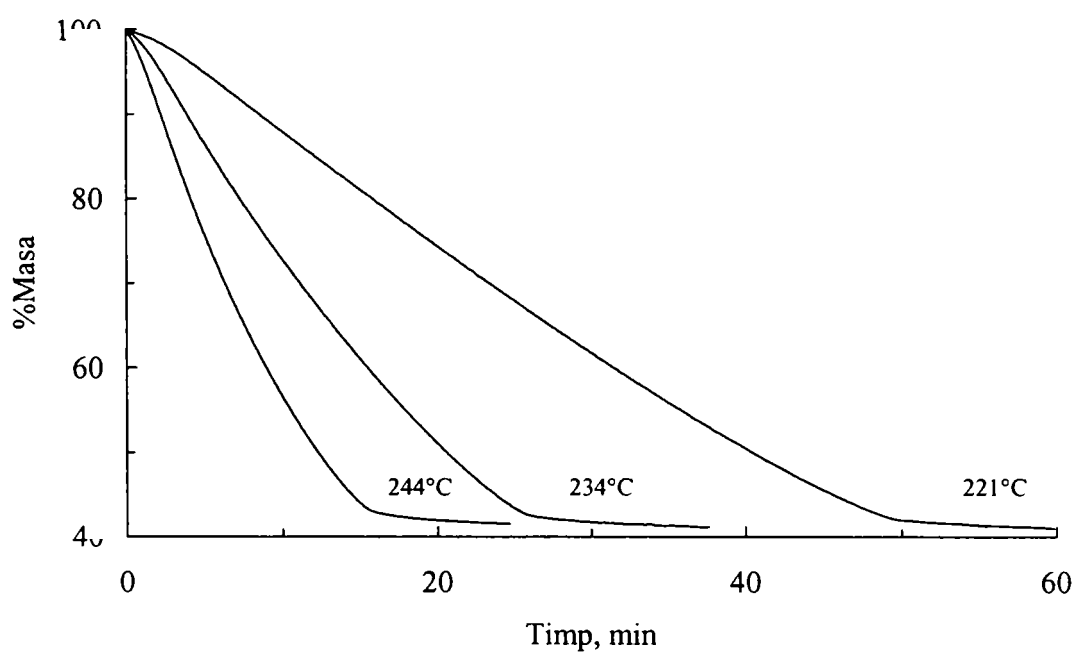


Figura IV.15. Curbele masă – timp ale îngrășământului NP, înregistrate în regim izoterm, la 221, 234 și 244°C

IV.3.2. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de bor

IV.3.2.1. Studii în regim neizoterm

Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-B înregistrate cu viteza de încălzire de 1°C/min sunt prezentate în figura IV.16.

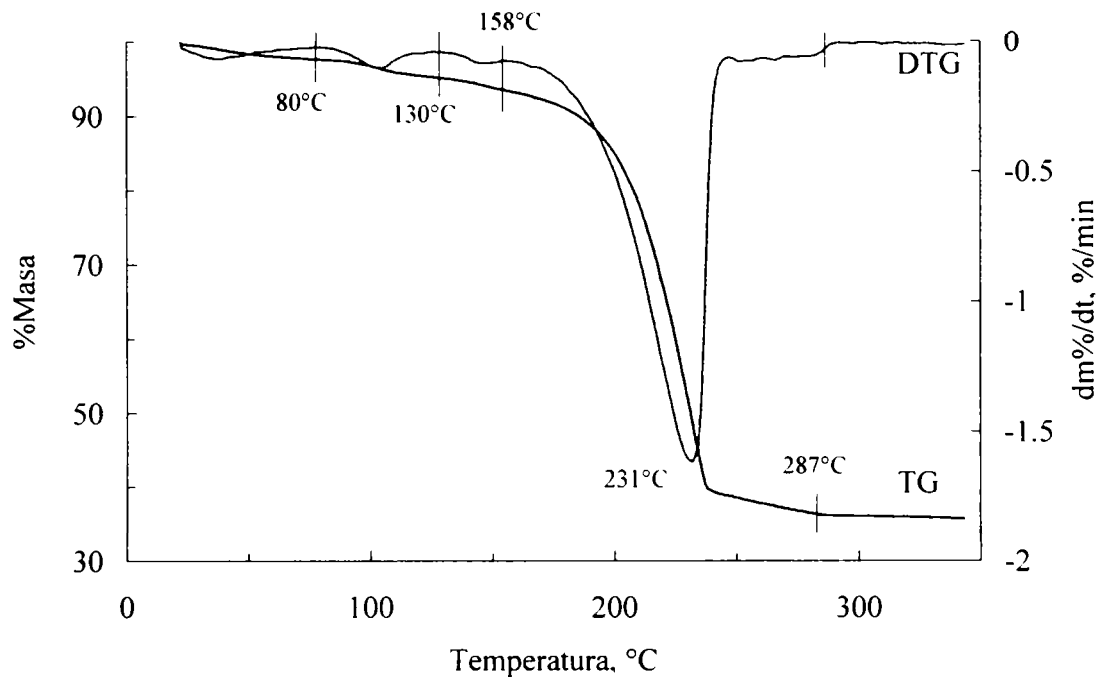


Figura IV.16. Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-B

La încălzire neizotermă cu viteză constantă până la 350°C, îngrășământul NP-B are un comportament asemănător cu cel al îngrășământului NP simplu și suferă patru transformări cu pierdere de masă. Au fost înregistrate curbele TG și DTG pentru cinci viteze de încălzire. Curbele TG corespunzătoare sunt prezentate în figura IV.17 iar pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc sunt prezentate în tabelul IV.3.

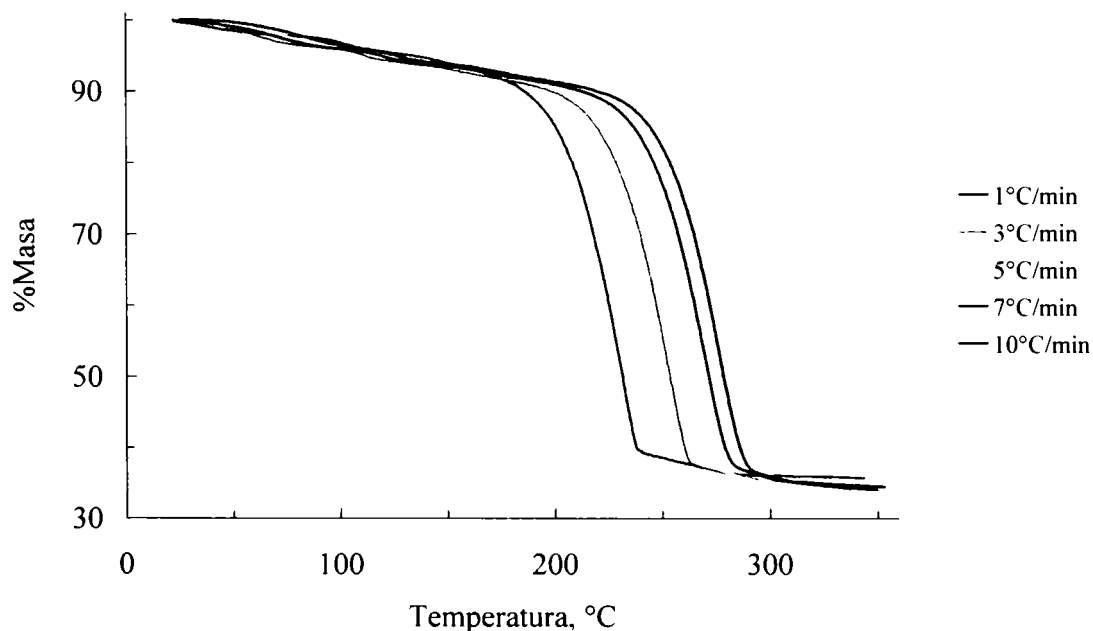


Figura IV.17. Curbele TG ale îngrășământului NP-B înregistrate cu cinci viteze de încălzire

Tabelul IV.3. Pierderile de masă suferite de îngrășământul NP-B și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_I %	Δm_{II} %	Δm_{III} %	Δm_{IV} %	Δm_{tot} %
1	2,34 20-80°C	2,58 80-131°C	1,69 131-157°C	57,29 157-287°C	63,86 20-287°C
3	3,80 20-89°C	2,53 89-137°C	1,82 137-172°C	56,78 172-307°C	64,93 20-307°C
5	3,68 20-97°C	2,28 97-140°C	1,97 140-179°C	57,01 179-305°C	64,94 20-305°C
7	3,93 20-100°C	2,25 100-145°C	2,30 145-188°C	56,48 188-316°C	64,80 20-316°C
10	4,11 20-111°C	2,08 111-149°C	2,20 149-193°C	57,02 193-328°C	65,40 20-328°C
Valoarea medie	3,88±0,09	2,38±0,12	2,00±0,11	56,92±0,13	65,02±0,13

Concluzie

Adausul de bor nu modifică comportamentul la încălzire și stabilitatea termică a îngrășământului NP. Au loc aceleași transformări în aceleași intervale de temperatură.

IV.3.2.2. Studii în regim izoterm

Curbele masă – timp ale îngrășământului NP-B înregistrate în regim izoterm la trei temperaturi (221, 236 și 249°C), corespunzătoare principalei transformări cu pierdere de masă, sunt prezentate în figura IV.18.

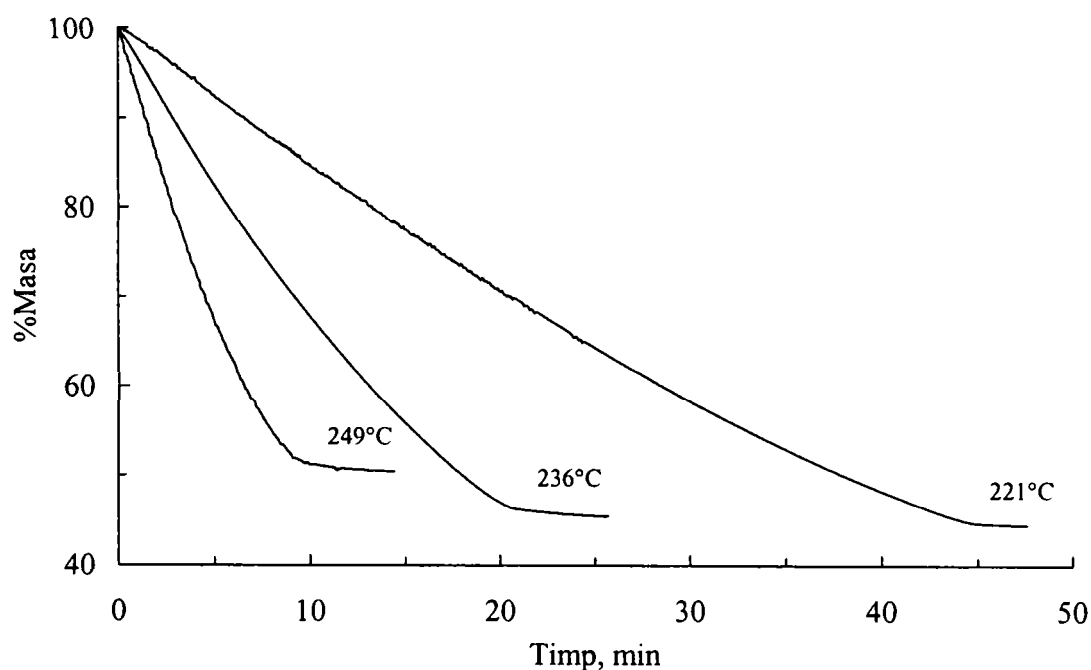


Figura IV.18. Curbele masă – timp ale îngrășământului NP-B înregistrate în regim izoterm, la 221, 236 și 249°C

IV.3.3. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cobalt

IV.3.3.1. Studii în regim neizoterm

La încălzire neizotermă cu viteză constantă de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ până la 350°C , îngrășământul NP-Co suferă patru transformări cu pierdere de masă (figura IV.19), având o comportare asemănătoare cu cea a îngrășământului NP simplu.

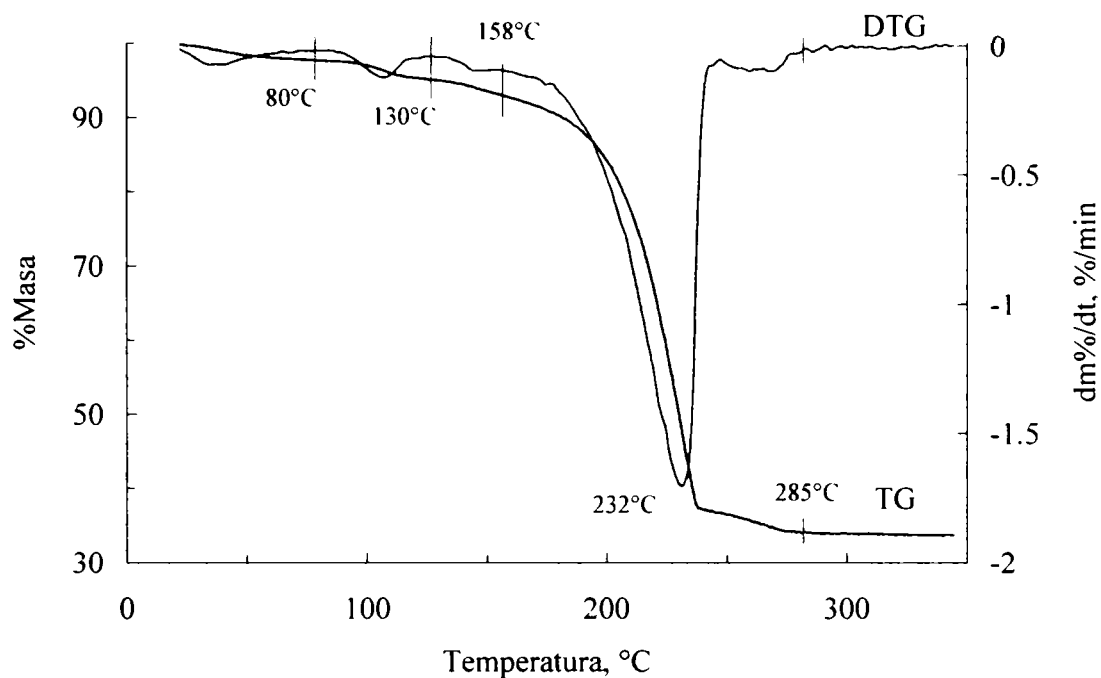


Figura IV.19. Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Co

Au fost înregistrate curbele TG și DTG pentru cinci viteze de încălzire. Curbele TG corespunzătoare sunt prezentate în figura IV.20 iar pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc sunt prezentate în tabelul IV.4.

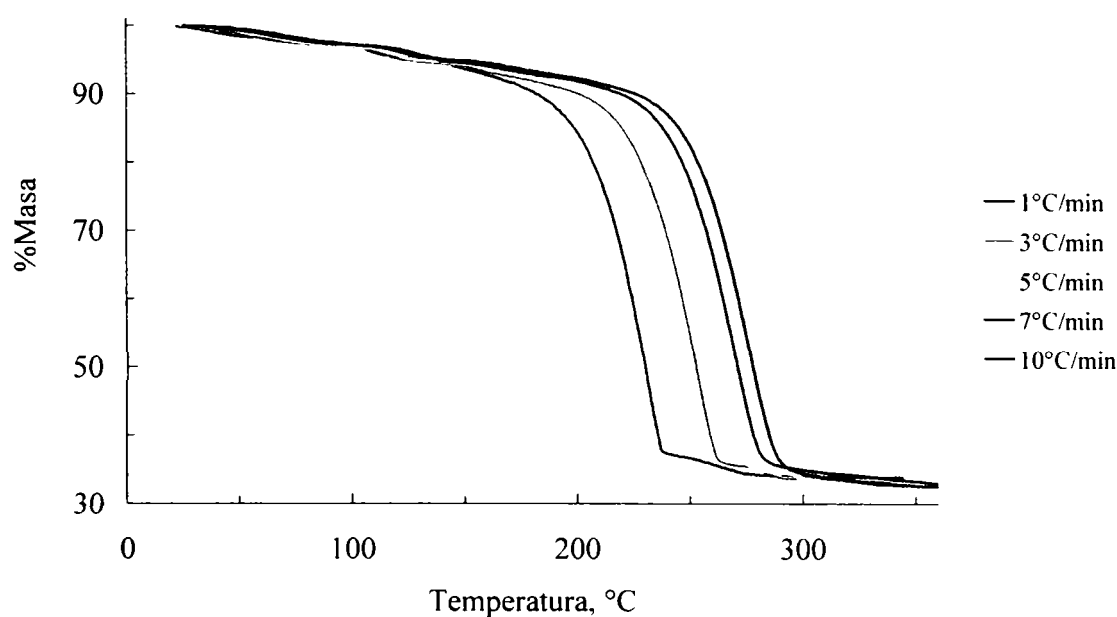


Figura IV.20. Curbele TG ale îngrășământului NP-Co înregistrate cu cinci viteze de încălzire

Tabelul IV.4. Pierderile de masă suferite de îngrășământul NP-Co și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_I %	Δm_{II} %	Δm_{III} %	Δm_{IV} %	Δm_{tot} %
1	2,21 20-82°C	2,61 82-129°C	1,86 129-155°C	59,24 155-285°C	65,91 20-285°C
3	2,88 20-90°C	2,53 90-136°C	2,22 136-174°C	58,67 174-294°C	66,30 20-294°C
5	2,99 20-97°C	2,44 97-142°C	2,07 142-180°C	59,28 180-315°C	66,79 20-315°C
7	2,78 20-101°C	2,48 101-146°C	1,99 146-184°C	58,49 184-318°C	65,75 20-318°C
10	2,89 20-107°C	2,38 107-155°C	2,05 155-192°C	59,73 192-331°C	67,04 20-331°C
Valoarea medie	2,89±0,04	2,49±0,04	2,04±0,06	59,1±0,2	66,4±0,3

Concluzie

Adausul de cobalt nu modifică comportamentul la încălzire și stabilitatea termică a îngrășământului NP. Au loc aceleași transformări în aceleași intervale de temperatură.

IV.3.3.2. Studii în regim izoterm

Curbele masă – timp ale îngrășământului NP-Co înregistrate în regim izoterm la trei temperaturi (227, 236 și 246°C), corespunzătoare principalei transformări cu pierdere de masă, sunt prezentate în figura IV.21.

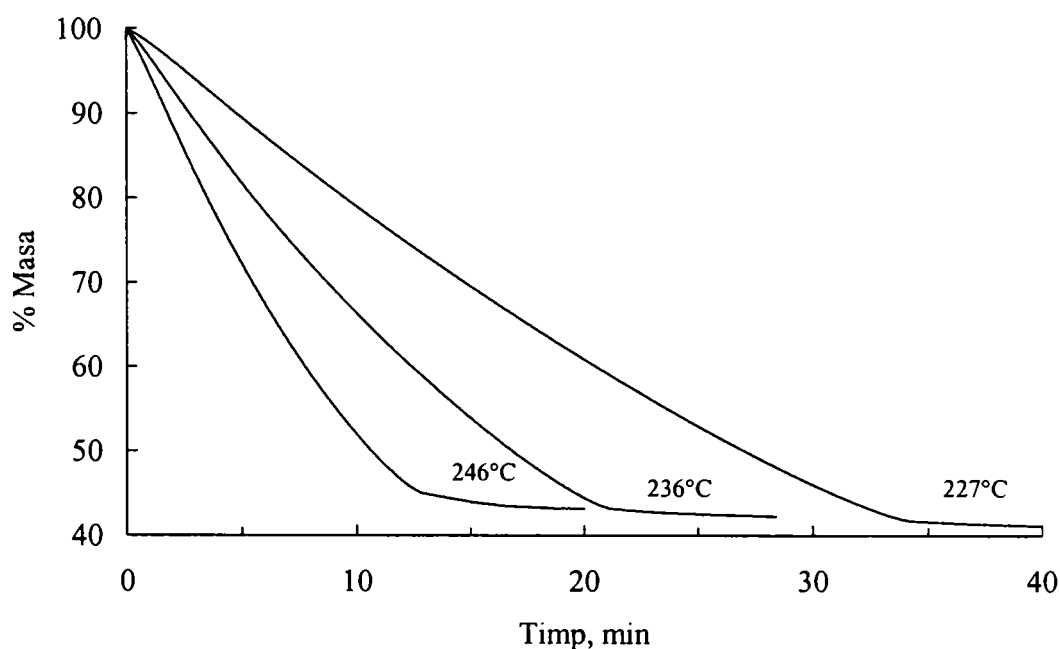


Figura IV.21. Curbele masă – timp ale îngrășământului NP-Co înregistrate în regim izoterm, la 227, 236 și 246°C

IV.3.4. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cupru

IV.3.4.1. Studii în regim neizoterm

Derivatograma îngrășământului NP-Cu este prezentată în figura IV.22. Aceasta a fost înregistrată cu următoarele condiții de operare: masa probei – 100 mg, granulație +90–250 μm , viteza de încălzire – $10^\circ\text{C}/\text{min}$, creuzet cilindric din platină, atmosferă – aer static, substanță de referință pentru DTA – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

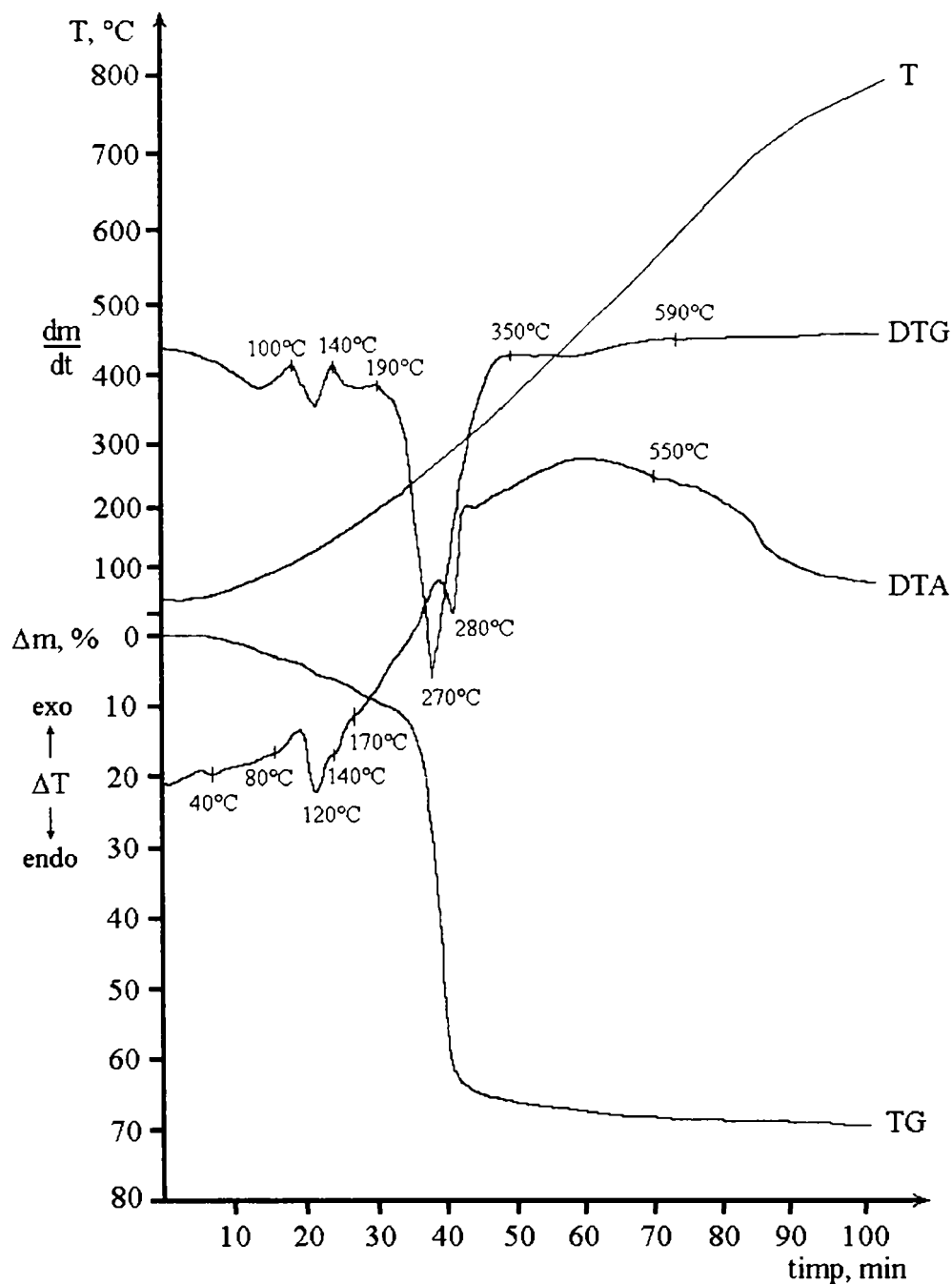


Figura IV.22. Derivatograma îngrășământului NP-Cu

La încălzire neizotermă cu viteză constantă, în aer static, până la 1000°C , îngrășământul NP-Cu pierde continuu masă până la temperatura de aproximativ 590°C , după care masa rămâne constantă (curba TG). De pe curba DTG se constată că au loc cinci procese cu pierdere de masă:

- I. 25- 100°C , pierdere de 4%;
- II. 100- 140°C , pierdere 2,5%;

III. 140-190°C, pierdere 3%;

IV. 190-350°C cu viteză maximă la 270°C, pierdere 56%;

V. 350-590°C, pierdere 2,5%.

Reziduu de la 1000°C este de 32%.

Pe curba DTA se evidențiază mai multe efecte termice endoterme cu maxime la: 40, 80, 120, 140, 170, 280 și 550°C.

În figura IV.23 sunt prezentate curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Cu înregistrate cu viteza de încălzire 5°C/min.

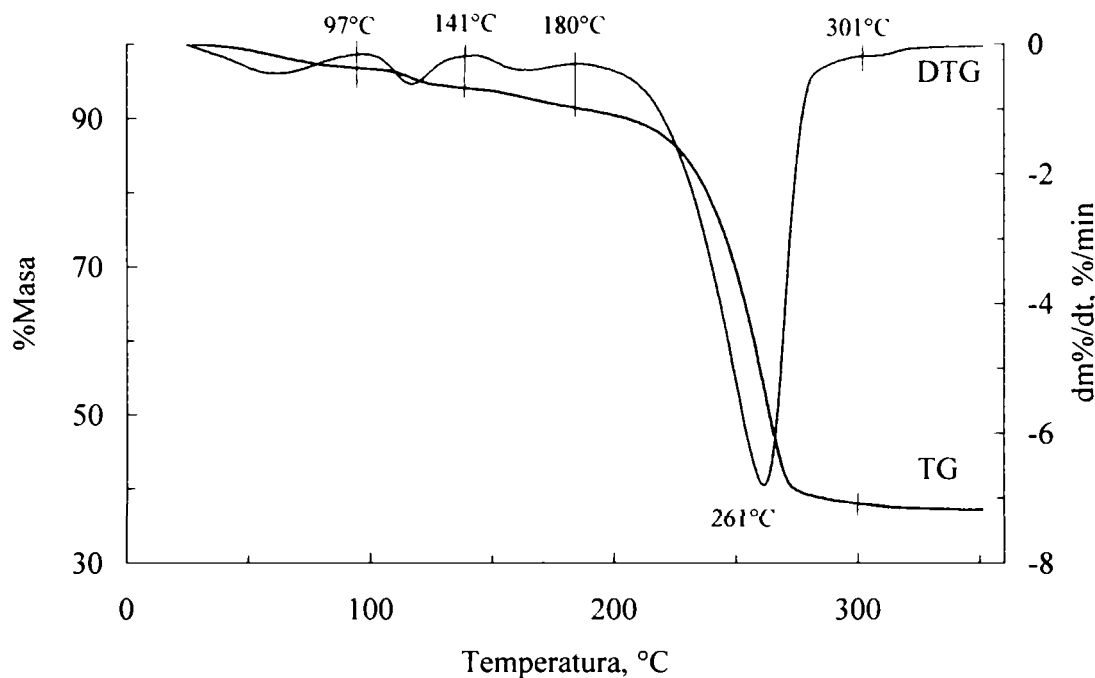


Figura IV.23. Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Cu

Au fost înregistrate curbele TG și DTG pentru cinci viteze de încălzire. Curbele TG corespunzătoare sunt prezentate în figura IV.24 iar pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc sunt prezentate în tabelul IV.5.

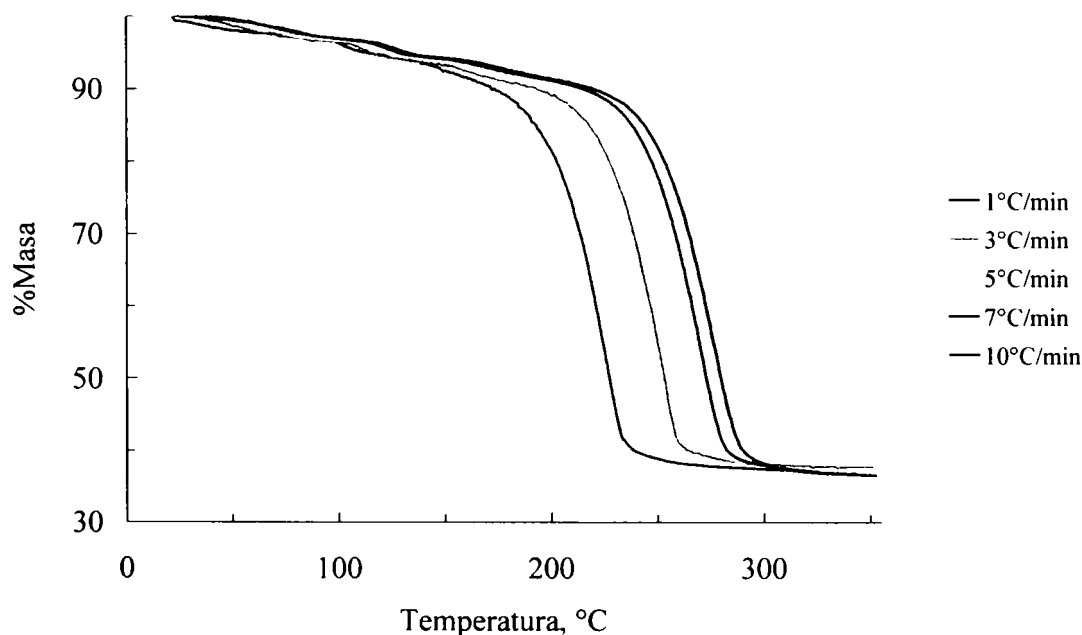


Figura IV.24. Curbele TG ale îngrășământului NP-Cu înregistrate cu cinci viteze de încălzire

Tabelul IV.5. Pierderile de masă suferite de îngrășământul NP-Cu și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_I %	Δm_{II} %	Δm_{III} %	Δm_{IV} %	Δm_{tot} %
1	2,45 20-81°C	3,14 81-129°C	2,27 129-156°C	54,10 156-270°C	61,95 20-270°C
3	3,27 20-92°C	2,90 92-137°C	2,09 137-170°C	53,51 170-293°C	61,78 20-293°C
5	3,26 20-97°C	2,73 97-141°C	2,35 141-180°C	53,66 180-301°C	62,01 20-301°C
7	3,13 20-100°C	2,64 100-144°C	2,37 144-186°C	54,82 186-321°C	62,96 20-321°C
10	3,34 20-108°C	2,46 108-153°C	2,45 153-194°C	54,77 194-327°C	63,02 20-327°C
Valoarea medie	3,25±0,04	2,77±0,12	2,31±0,06	54,2±0,3	62,3±0,3

La încălzire neizotermă cu viteză constantă până la 1000°C, îngrășământul NP-Cu are un comportament asemănător cu cel al îngrășământului NP simplu.

Concluzie

Adausul de cupru nu modifică comportamentul la încălzire și stabilitatea termică a îngrășământului NP. Au loc aceleași transformări în aceleași intervale de temperatură.

IV.3.4.2. Studii în regim izoterm

Curbele masă – timp ale îngrășământului NP-Cu înregistrate în regim izoterm la trei temperaturi (221, 235 și 249°C), corespunzătoare principalei transformări cu pierdere de masă, sunt prezentate în figura IV.25.

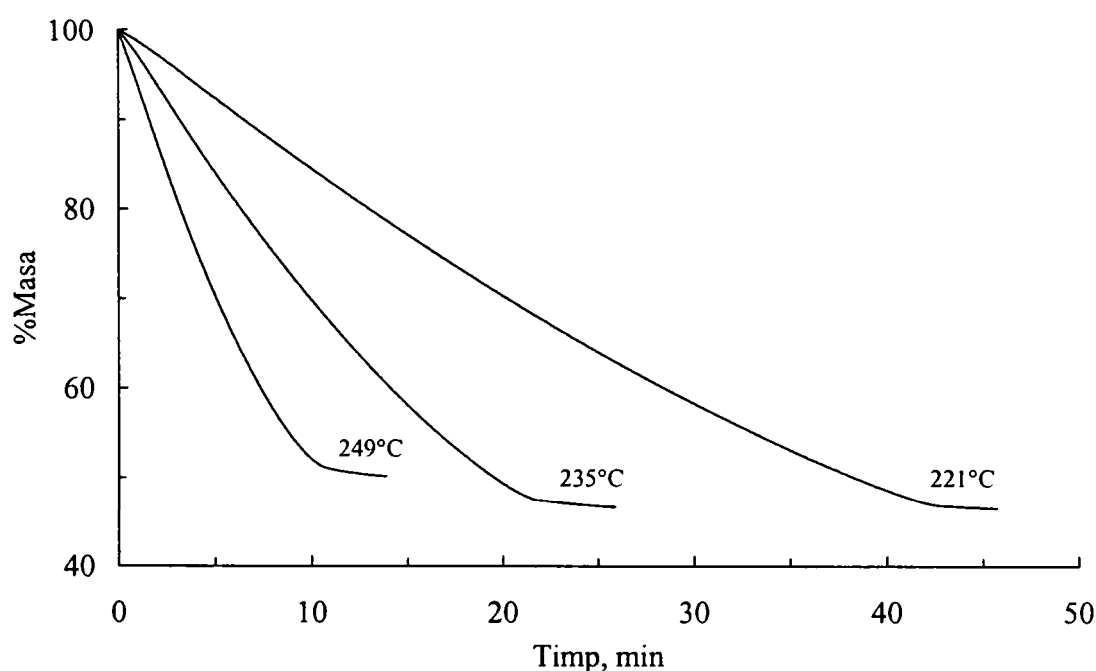


Figura IV.25. Curbele masă – timp ale îngrășământului NP-Cu înregistrate în regim izoterm, la 221, 235 și 249°C

IV.3.5. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de mangan

IV.3.5.1. Studii în regim neizoterm

În figura IV.26 sunt prezentate curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Mn înregistrate cu viteza de încălzire de 3°C/min.

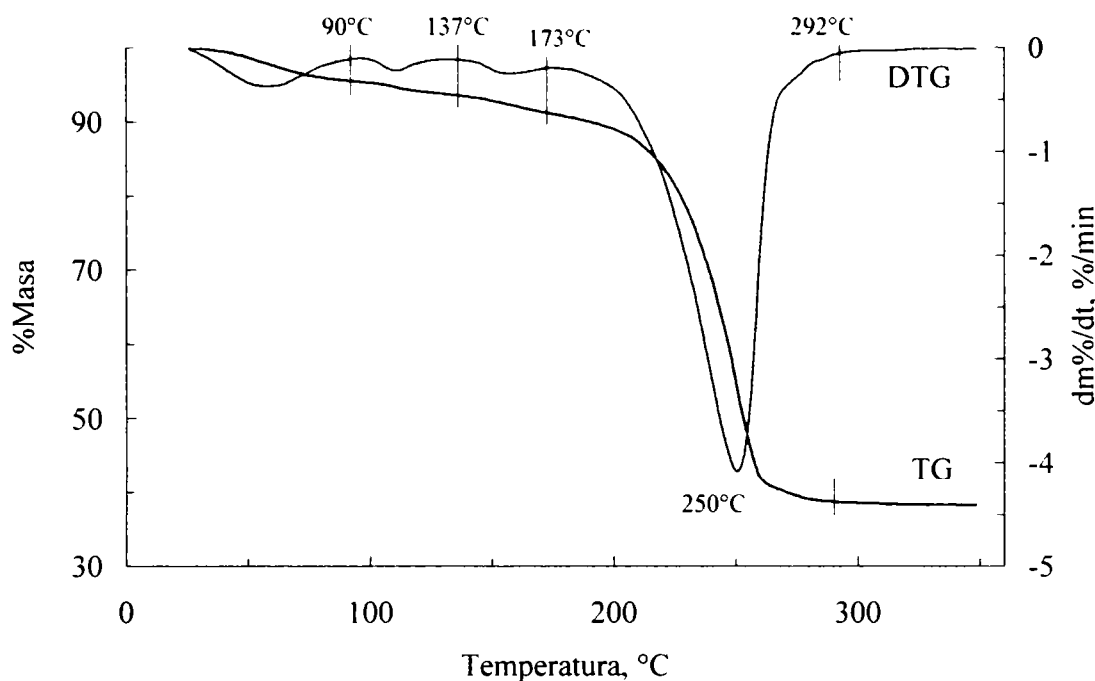


Figura IV.26. Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Mn

La încălzire neizotermă cu viteză constantă până la 350°C, îngrășământul NP-Mn suferă patru transformări cu pierdere de masă (figura IV.26), având o comportare asemănătoare cu cea a îngrășământului NP simplu. Au fost înregistrate curbele TG și DTG pentru cinci viteze de încălzire. Curbele TG corespunzătoare sunt prezentate în figura IV.27 iar pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc sunt prezentate în tabelul IV.6.

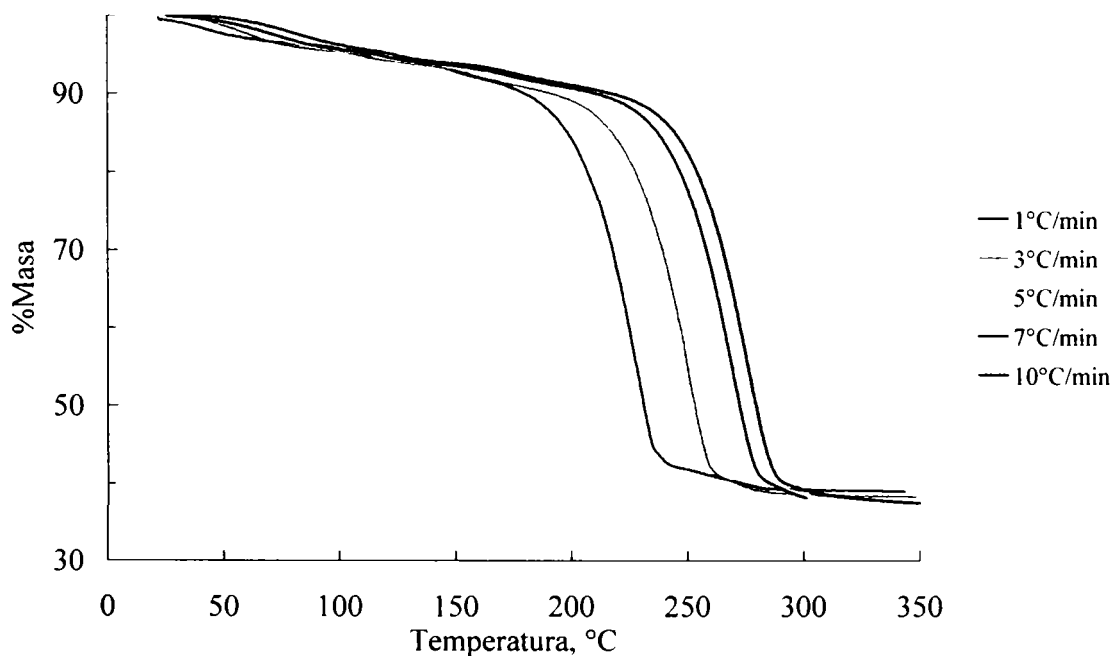


Figura IV.27. Curbele TG ale îngrășământului NP-Mn înregistrate cu cinci viteze de încălzire

Tabelul IV.6. Pierderile de masă suferite de îngrășământul NP-Mn și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_I %	Δm_{II} %	Δm_{III} %	Δm_{IV} %	Δm_{tot} %
1	3,26 20-79°C	2,13 79-130°C	2,33 130-160°C	52,91 160-289°C	60,63 20-289°C
3	4,34 20-90°C	2,06 90-137°C	2,33 137-173°C	52,56 173-292°C	61,30 20-292°C
5	4,29 20-97°C	1,98 97-142°C	2,44 142-183°C	53,15 183-313°C	61,85 20-313°C
7	4,42 20-101°C	1,91 101-144°C	2,77 144-195°C	54,48 195-320°C	63,58 20-320°C
10	4,27 20-109°C	1,93 109-150°C	2,76 150-200°C	53,23 200-332°C	62,19 20-332°C
Valoarea medie	4,33±0,03	2,00±0,04	2,5±0,1	53,0±0,2	61,9±0,5

Concluzie

Adausul de mangan nu modifică comportamentul la încălzire și stabilitatea termică a îngrășământului NP. Au loc aceleași transformări în aceleași intervale de temperatură.

IV.3.6. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de molibden

IV.3.6.1. Studii în regim neizoterm

Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Mo înregistrate cu viteza de încălzire de 5°C/min sunt prezentate în figura IV.28.

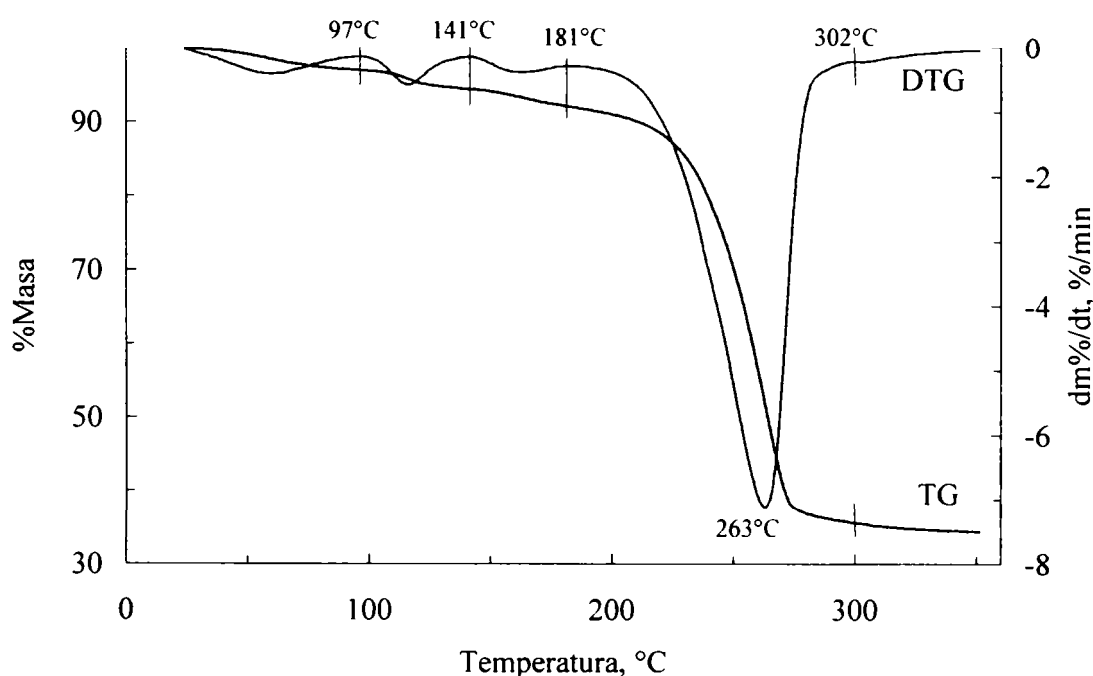


Figura IV.28. Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Mo

După cum se observă din figura IV.28, la încălzire neizotermă cu viteză constantă până la 350°C, îngrășământul NP-Mo are un comportament asemănător cu cel al îngrășământului NP simplu și suferă patru transformări cu pierdere de masă.

Au fost înregistrate curbele TG și DTG pentru cinci viteze de încălzire. Curbele TG corespunzătoare sunt prezentate în figura IV.29 iar pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc sunt prezentate în tabelul IV.7.

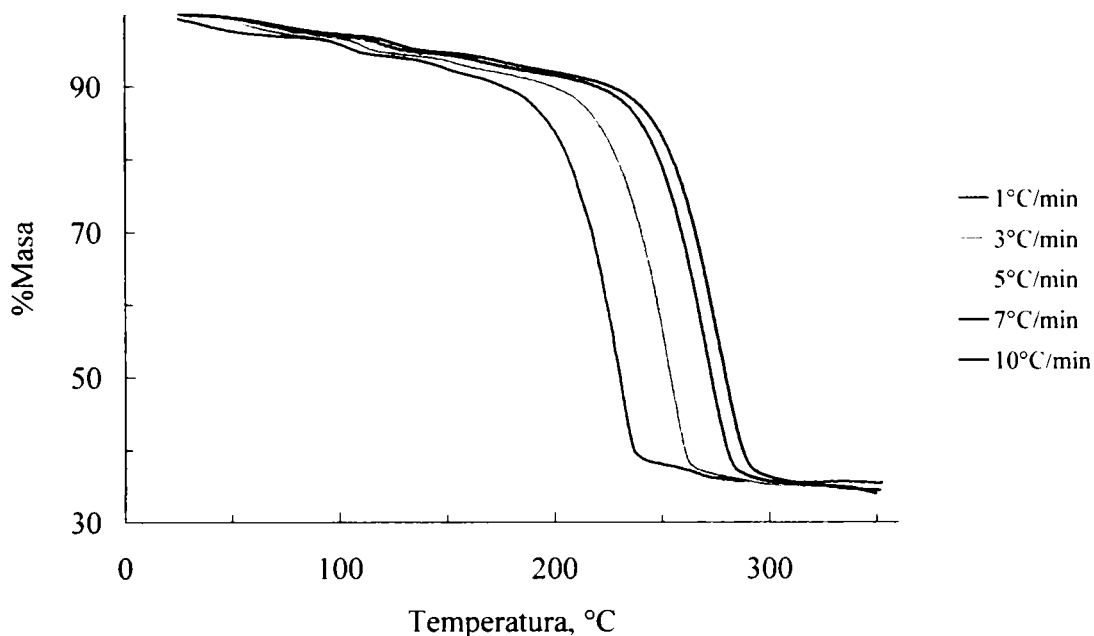


Figura IV.29. Curbele TG ale îngrășământului NP-Mo înregistrate cu cinci viteze de încălzire

Tabelul IV.7. Pierderile de masă suferite de îngrășământului NP-Mo și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_I %	Δm_{II} %	Δm_{III} %	Δm_{IV} %	Δm_{tot} %
1	2,57 20-80°C	2,56 80-121°C	2,39 121-157°C	56,11 157-276°C	63,63 20-276°C
3	3,16 20-91°C	2,66 91-135°C	2,16 135-171°C	56,24 171-290°C	64,21 20-290°C
5	3,02 20-97°C	2,55 97-141°C	2,30 141-181°C	56,56 181-302°C	64,43 20-302°C
7	3,07 20-101°C	2,39 101-143°C	2,36 143-186°C	56,94 186-316°C	64,76 20-316°C
10	3,00 20-108°C	2,34 108-150°C	2,42 150-195°C	57,08 195-325°C	64,84 20-325°C
Valoarea medie	3,06±0,04	2,50±0,06	2,33±0,05	56,6±0,2	64,4±0,2

Concluzie

Adausul de molibden nu modifică comportamentul la încălzire și stabilitatea termică a îngrășământului NP. Au loc aceleași transformări în aceleași intervale de temperatură.

IV.3.6.2. Studii în regim izoterm

Curbele masă – timp ale îngrășământului NP-Mo înregistrate în regim izoterm la trei temperaturi (226, 236 și 246°C), corespunzătoare principalei transformări cu pierdere de masă, sunt prezentate în figura IV.30.

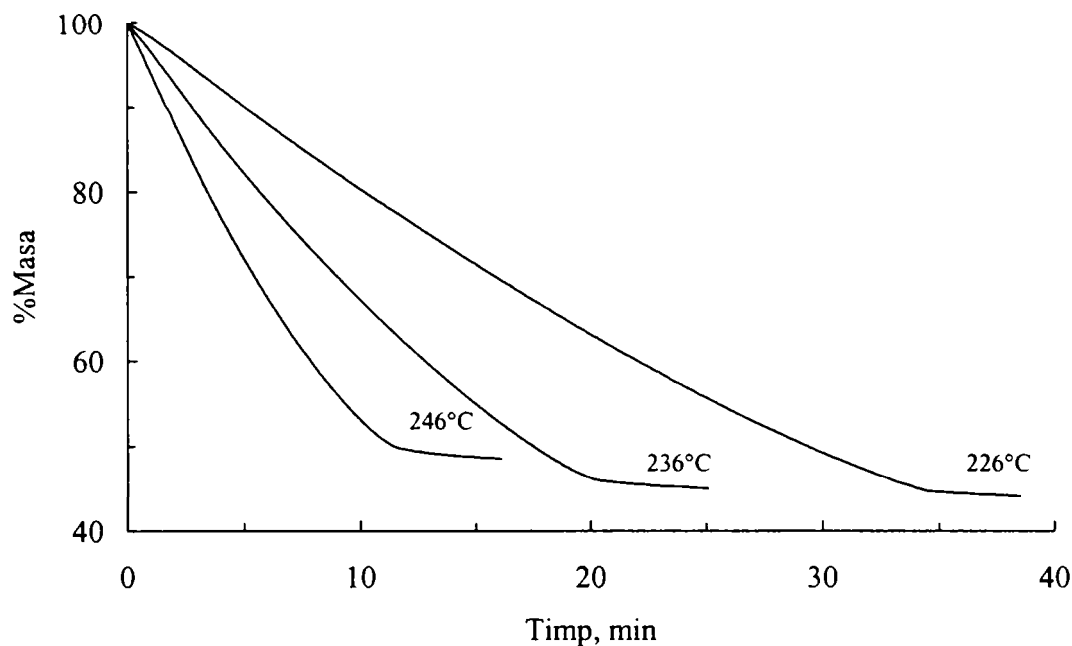


Figura IV.30. Curbele masă – timp ale îngrășământului NP-Mo înregistrate în regim izoterm, la 226, 236 și 246°C

IV.3.7. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de zinc [148]

IV.3.7.1. Studii în regim neizoterm

Derivatograma îngrășământului NP-Zn este prezentată în figura IV.31. Aceasta a fost înregistrată cu următoarele condiții de operare: masa probei – 100 mg, granulație +90–250 μm , viteza de încălzire – 5°C/min, creuzet cilindric din platină, atmosferă – aer static, substanță de referință pentru DTA – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La încălzire cu 5°C/min până la 800°C, îngrășământul NP-Zn pierde continuu masă până la temperatura de aproximativ 505°C, după care masa rămâne constantă (curba TG). De pe curba DTG se constată că au loc cinci procese cu pierdere de masă:

- I. 25-90°C, pierdere de 2%;
 - II. 90-135°C, pierdere 2,5%;
 - III. 135-175°C, pierdere 2%;
 - IV. pierdere de 58% în două etape:
 - 175-215°C cu viteză maximă la 210°C, pierdere 10,5% și
 - 215-315°C cu viteză maximă la 260°C, pierdere 47,5%;
 - V. 400-505°C, pierdere 2,5%.
- Reziduul de la 800°C este de 32%.

Pe curba DTA se evidențiază mai multe efecte termice endoterme cu maxime la: 45, 75, 110, 135, 165, 215°C. La 265°C apare un efect endoterm, urmat imediat de unul exoterm la 275°C; la 455°C și 655°C mai apar două efecte exoterme.

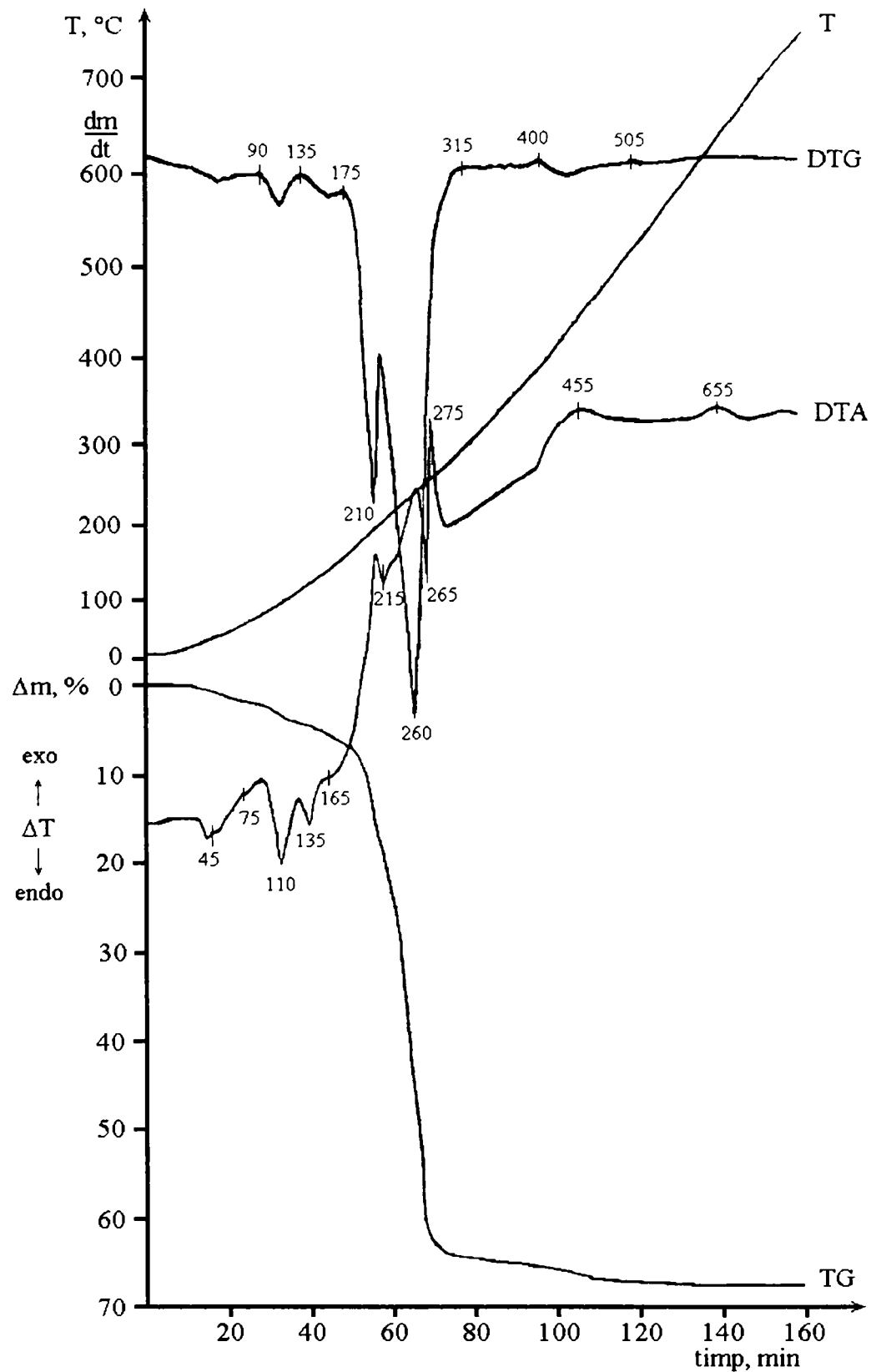


Figura IV.31. Derivatograma îngrășământului NP-Zn

În figura IV.32 sunt prezentate curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Zn (înregistrate în atmosferă dinamică, cu balanța termică Perkin-Elmer; viteza de încălzire: $1^\circ\text{C}/\text{min}$).

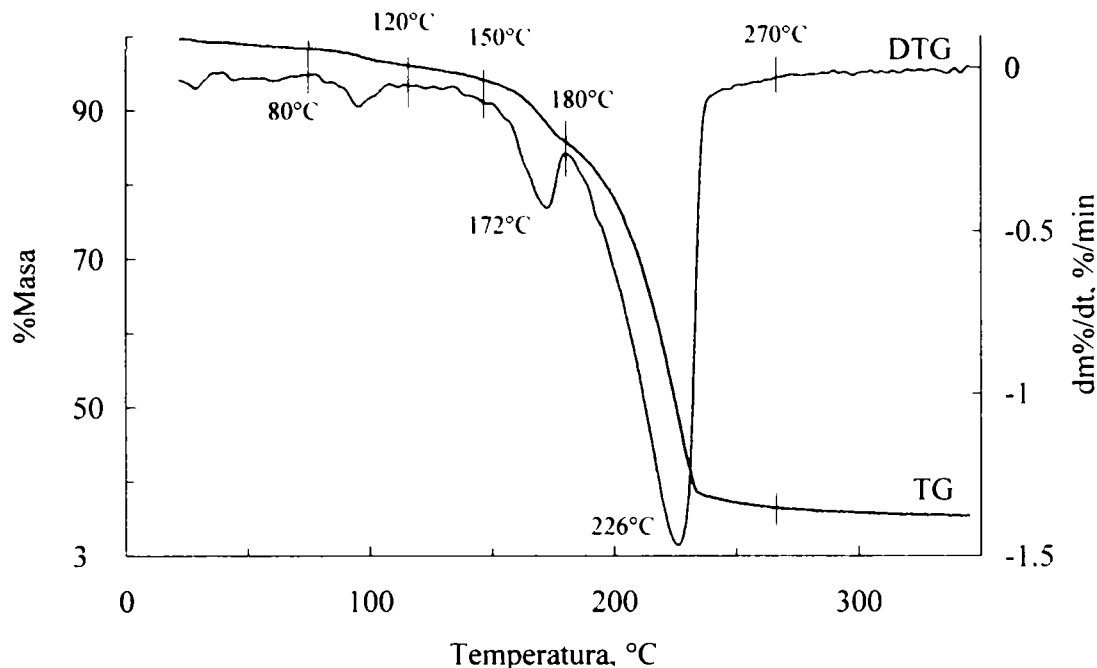


Figura IV.32. Curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Zn

După cum reiese din figura IV.32, la încălzire neizotermă cu viteză constantă până la 350°C, îngrășământul NP-Zn suferă patru transformări cu pierdere de masă. În figura IV.33 sunt prezentate pentru comparație curbele DTG ale îngrășămintelor NP-Zn și NP-simplu (înregistrate cu 1°C/min). Între comportamentul acestora la încălzire există asemănare dar și câteva deosebiri:

- prima pierdere de masă se încheie la ambele îngrășăminte la 80°C;
- a doua pierdere de masă se încheie în cazul îngrășământului NP-Zn mai repede, la 120°C față de 130°C la îngrășământul NP;
- a treia pierdere de masă are loc între 120-150°C la îngrășământul NP-Zn față de 130-158°C la NP;
- a patra pierdere de masă începe mai repede la îngrășământul NP-Zn, la 150°C față de 158°C și are loc în două etape față de una singură la îngrășământul NP; se încheie la aceeași temperatură, 270°C.

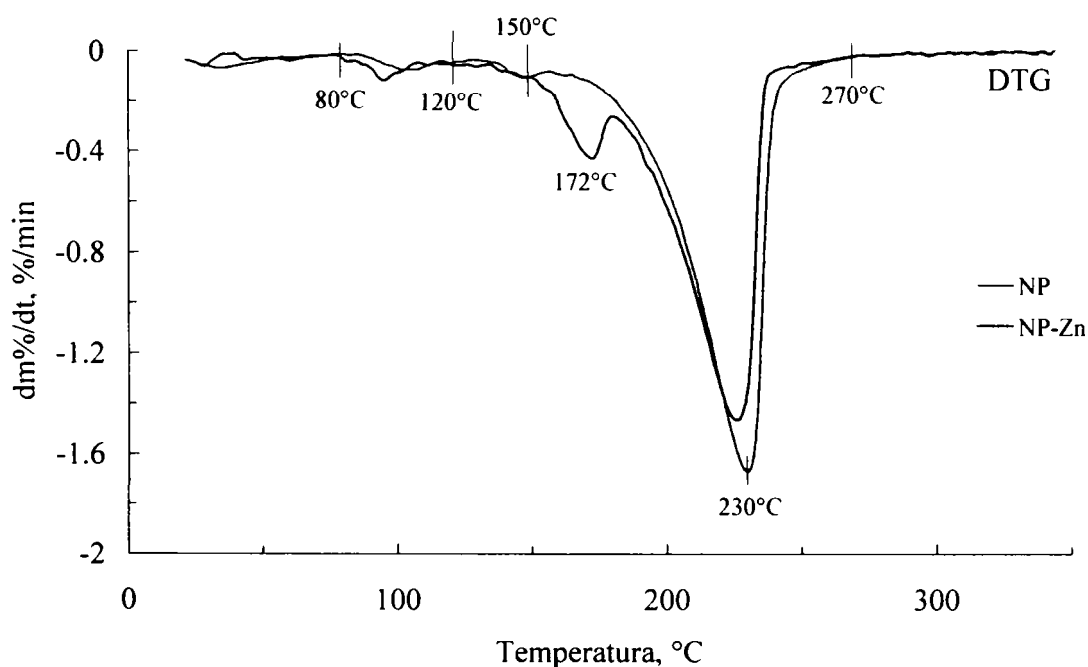


Figura IV.33. Curbele DTG ale îngrășămintelor NP și NP-Zn

Au fost înregistrate curbele TG și DTG pentru cinci viteze de încălzire. Curbele TG corespunzătoare sunt prezentate în figura IV.34 iar pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc sunt prezentate în tabelul IV.8.

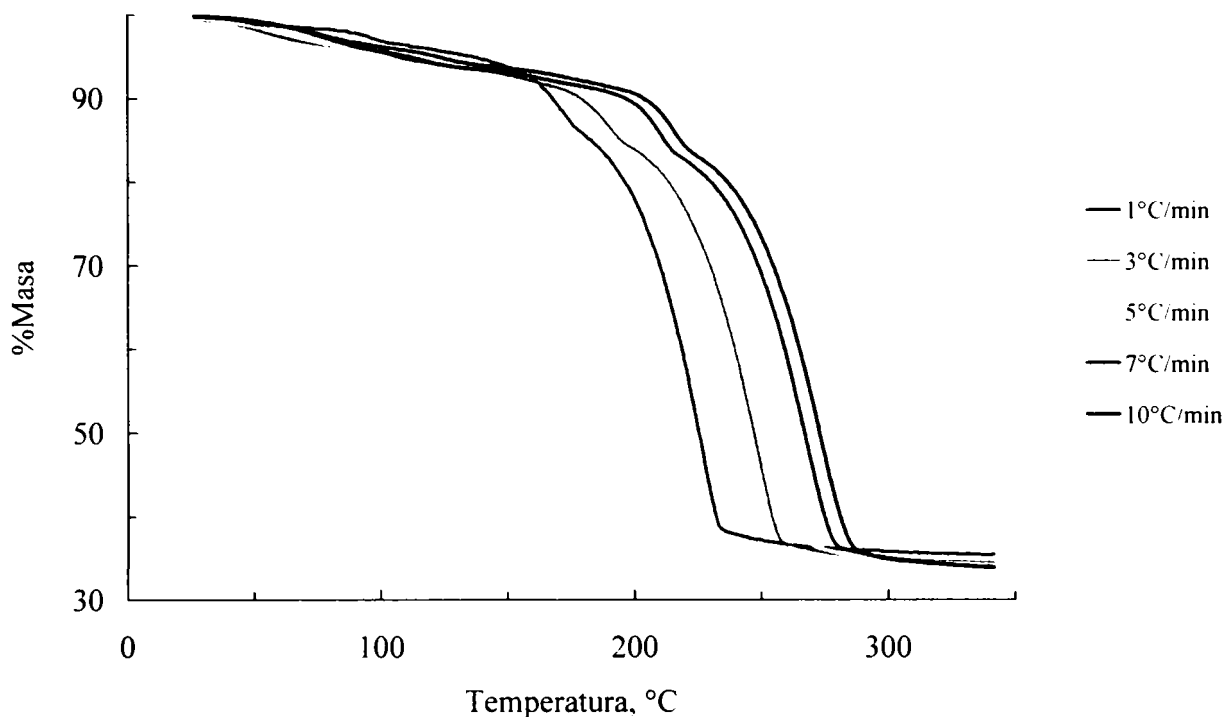


Figura IV.34. Curbele TG ale îngrășământului NP-Zn înregistrate cu cinci viteze de încălzire

Tabelul IV.8. Pierderile de masă suferite de îngrășământul NP-Zn și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_I %	Δm_{II} %	Δm_{III} %	Δm_{IV} , %		Δm_{tot} %
				etapa 1	etapa 2	
0,5	1,21 20-73°C	2,24 73-110°C	2,63 110-145°C	6,73 145-168°C	50,30 168-260°C	63,11 20-260°C
1	1,45 20-80°C	2,39 80-120°C	2,08 120-150°C	8,15 150-180°C	49,64 180-280°C	63,73 20-280°C
3	3,81 20-90°C	2,30 90-130°C	2,27 130-167°C	7,81 167-201°C	48,72 201-300°C	64,91 20-300°C
5	4,15 20-98°C	2,21 98-137°C	1,91 137-172°C	8,49 172-212°C	48,57 212-311°C	65,33 20-311°C
7	4,35 20-100°C	2,21 100-140°C	1,96 140-179°C	9,29 179-222°C	47,78 222-320°C	65,60 20-320°C
10	3,89 20-106°C	2,28 106-148°C	1,96 148-185°C	9,38 185-228°C	47,28 228-329°C	65,79 20-329°C
Valoarea medie	4,05±0,12	2,25±0,02	1,98±0,04	8,6±0,3	48,9±0,4	64,7±0,5

Deoarece îngrășământul NP-Zn are un comportament termic diferit de cel al celorlalte îngrășăminte NP (a patra pierdere de masă are loc în două etape), pentru a elucidă cauzele care determină aceste diferențe, pe lângă curbele termice ale compușilor comuni tuturor îngrășămintelor NP (NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), au fost înregistrate sau preluate din literatură curbele TG și DTG sau derivatogramele pentru:

- ZnCl_2 ;
 - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (care poate să apară în sistem în timpul obținerii îngrășământului, prin reacția dintre NH_4NO_3 și ZnCl_2);
 - $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (care poate să apară în sistem în timpul obținerii îngrășământului, prin reacția dintre $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și ZnCl_2)
- și pentru următoarele amestecuri:
- NH_4NO_3 + 1% zinc (sub formă de ZnCl_2);
 - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 1% zinc (sub formă de ZnCl_2);
 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 1% zinc (sub formă de ZnCl_2).

În figura IV.35 sunt reprezentate pentru comparație curbele TG și DTG ale NH_4NO_3 și ale NH_4NO_3 cu adaus de ZnCl_2 (masa probelor: 60 mg; viteza de încălzire: $10^\circ\text{C}/\text{min}$); se observă că adausul de ZnCl_2 modifică comportamentul termic al azotatului de amoniu și că alura curbelor termice ale amestecului de NH_4NO_3 și ZnCl_2 este asemănătoare cu cea a curbelor îngrășământului NP-Zn (figura IV.32). În cazul NH_4NO_3 descompunerea are loc într-o singură etapă, între 170 și 320°C (cu viteză maximă la 272°C). Azotatul de amoniu cu adaus de clorură de zinc se descompune în două etape: 160 - 237°C (cu viteză maximă la 220°C) și 237 - 310°C (cu viteză maximă la 272°C). În timp ce în cazul NH_4NO_3 pierderea de masă este totală, în cazul NH_4NO_3 cu adaus de ZnCl_2 rămâne un reziduu de 6,4%.

Presupunând că la prepararea probei de NH_4NO_3 cu adaus de ZnCl_2 în sistem s-a format ZnCl_2 cristalizată cu numărul maxim de moli de apă, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pierderea teoretică de masă calculată pentru deshidratarea acestuia este de 1,1% față de 28,6% cât s-a înregistrat în realitate în prima etapă.

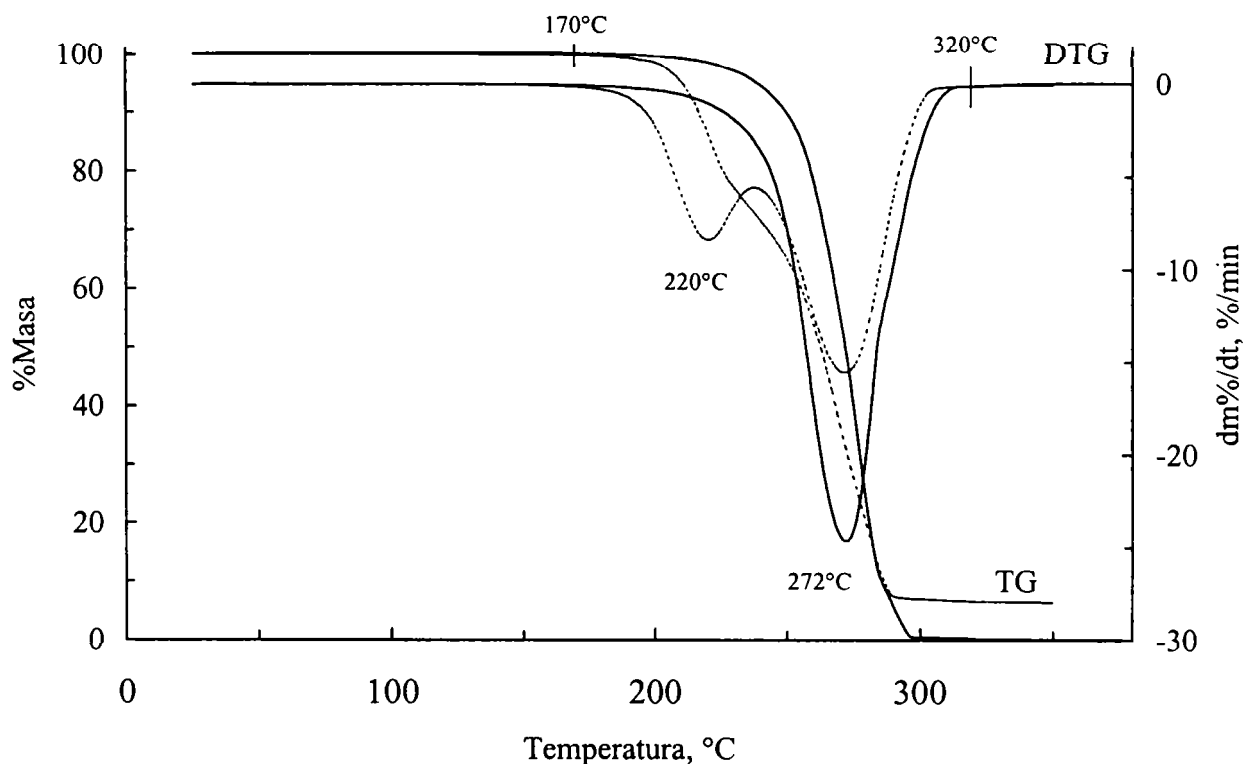


Figura IV.35. Curbele TG și DTG ale NH_4NO_3 și ale NH_4NO_3 cu adaus ZnCl_2
 — NH_4NO_3 ; - - - $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{ZnCl}_2$

În figura IV.36 sunt reprezentate pentru comparație curbele TG și DTG ale îngrășământului NP-Zn și ale $ZnCl_2$ anhidru (masa probelor: 60 mg; viteza de încălzire: $10^\circ C/min$). Se observă că transformarea $ZnCl_2$ are loc la temperaturi mai mari decât cea a îngrășământului NP-Zn (începe la aproximativ $330^\circ C$, temperatură la care descompunerea îngrășământului NP-Zn este practic încheiată).

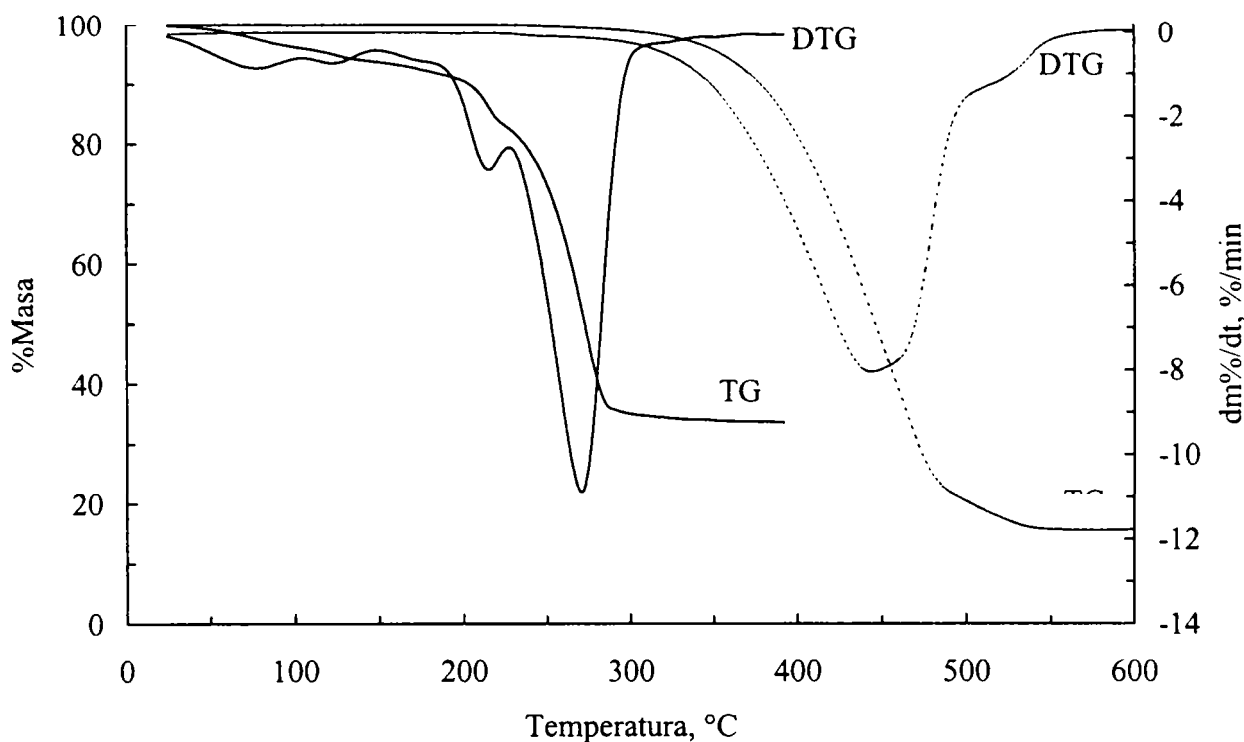


Figura IV.36. Curbele TG și DTG ale $ZnCl_2$ și ale îngrășământului NP-Zn
— îngrășământul NP-Zn; - - - $ZnCl_2$

În concluzie, comportamentul diferit al probei NH_4NO_3 cu adaus de $ZnCl_2$ nu se datorează direct transformărilor suferite de $ZnCl_2$ ci influenței acestuia asupra descompunerii NH_4NO_3 .

Se poate presupune că în timpul preparării probei NH_4NO_3 cu adaus de $ZnCl_2$, prin reacția dintre acestea se formează $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Din derivatograma acestuia se constată însă că deshidratarea are loc între $60-220^\circ C$ [66], deci începe mult mai devreme decât transformarea suferită de NH_4NO_3 cu adaus de $ZnCl_2$.

În figura IV.37 au fost reprezentate pentru comparație curbele TG și DTG ale $NH_4H_2PO_4$ și ale $NH_4H_2PO_4$ cu adaus de $ZnCl_2$ (masa probelor: 60 mg; viteza de încălzire: $10^\circ C/min$); se observă că adausul de clorură de zinc nu modifică comportamentul termic al $NH_4H_2PO_4$ și că alura curbelor TG și DTG ale $NH_4H_2PO_4$ și ale $NH_4H_2PO_4$ cu adaus de $ZnCl_2$ nu se aseamănă cu cea a curbelor îngrășământului NP-Zn (figura IV.32). În cazul $NH_4H_2PO_4$ cu adaus de $ZnCl_2$, reziduu final este de 8,9% față de 16,6%.

În figura IV.38 au fost reprezentate pentru comparație curbele TG și DTG ale $(NH_4)_2HPO_4$ și ale $(NH_4)_2HPO_4$ cu adaus de $ZnCl_2$ (masa probelor: 60 mg; viteza de încălzire: $10^\circ C/min$); se observă că adausul de clorură de zinc nu modifică comportamentul termic al $(NH_4)_2HPO_4$ și că alura curbelor TG și DTG ale $(NH_4)_2HPO_4$ și ale amestecului de $(NH_4)_2HPO_4$ și $ZnCl_2$ nu se aseamănă cu cea a curbelor îngrășământului NP-Zn (figura IV.32). Totuși, în cazul $(NH_4)_2HPO_4$ cu adaus de $ZnCl_2$ pierderea de masă în prima etapă de descompunere (eliminarea NH_3) și pierderea totală de masă sunt mai mici. În cazul $(NH_4)_2HPO_4$ cu adaus de $ZnCl_2$ reziduu final este de 9,1% față de 4,9%.

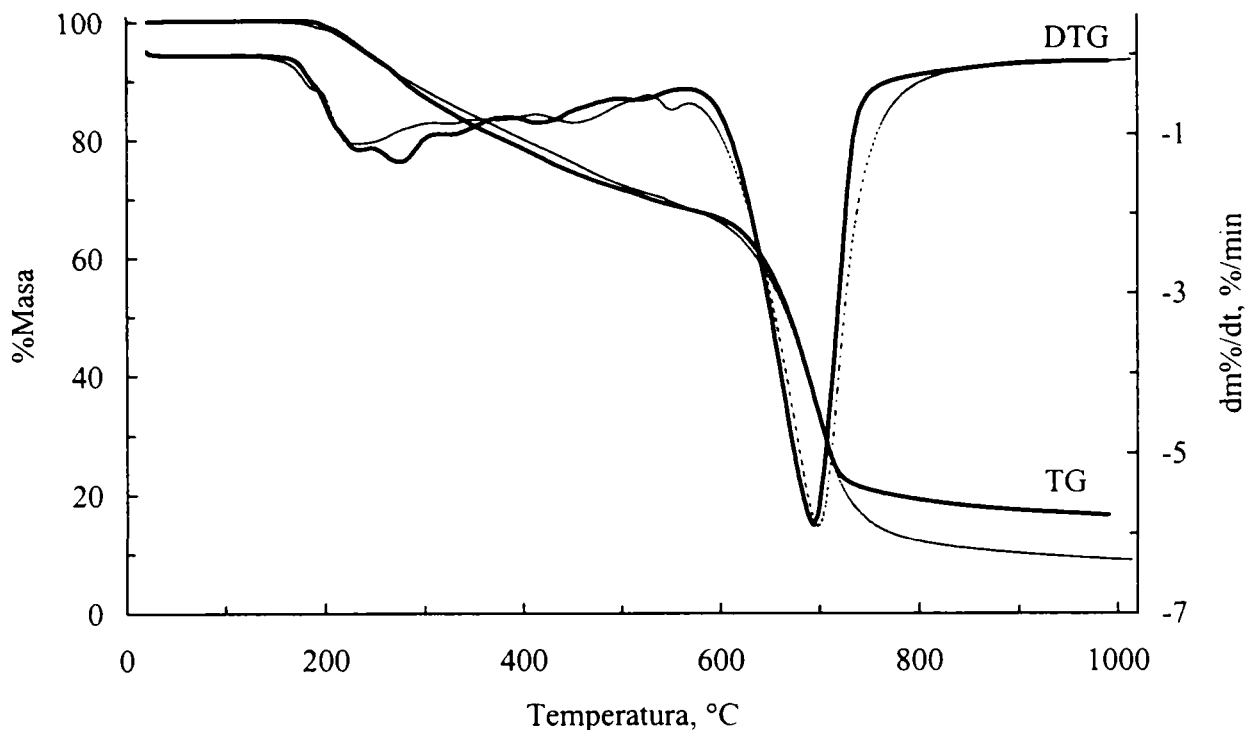


Figura IV.37. Curbele TG și DTG ale $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și ale $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ cu adaus de ZnCl_2
 — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; - - - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{ZnCl}_2$

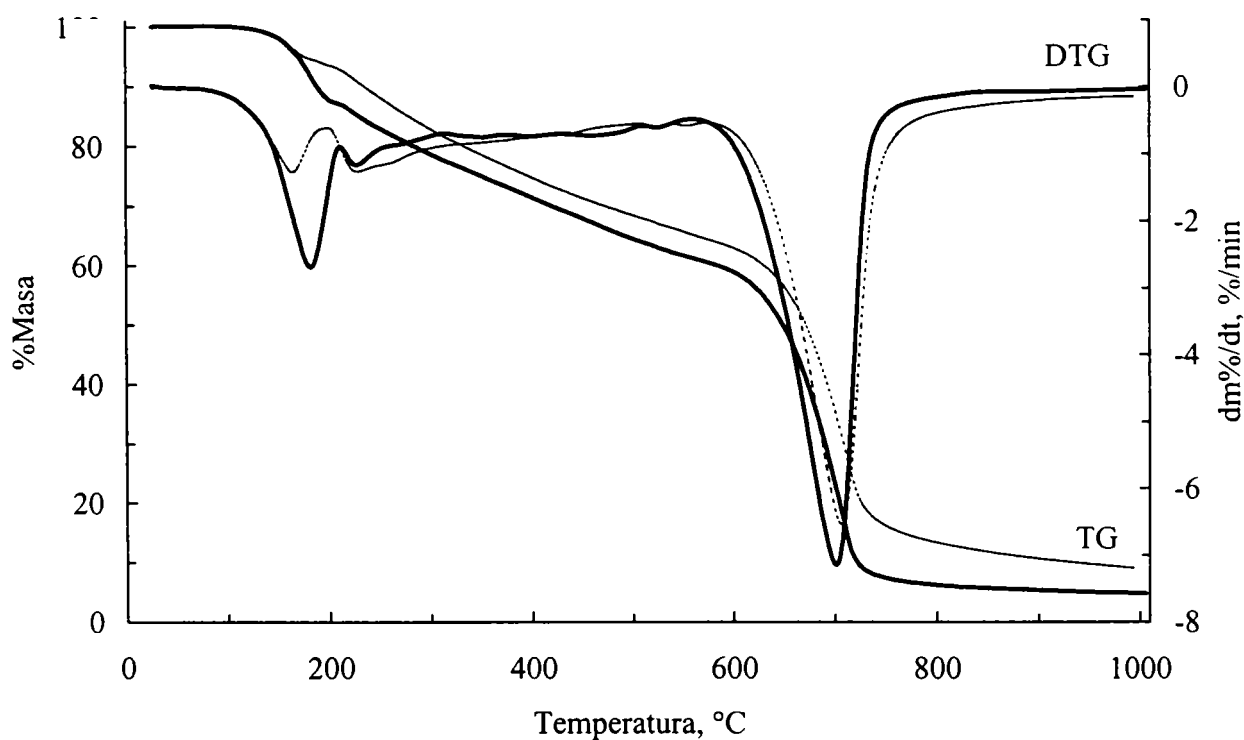


Figura IV.38. Curbele TG și DTG ale $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și ale $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ cu adaus de ZnCl_2
 — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; - - - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{ZnCl}_2$

Presupunând că în timpul preparării probei de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ cu adaus de ZnCl_2 prin reacția dintre componenți s-a format ZnNH_4PO_4 , din derivatograma acestuia [66] se constată că descompunerea începe în jur de 250°C și are loc în mai multe etape cu viteze maxime la 280 , 350 și 430°C . Asemenea efecte nu se observă pe curbele termice ale amestecurilor $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{ZnCl}_2$ și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{ZnCl}_2$ și nici pe cele ale îngrășământului NP-Zn.

Deoarece a devenit evident că adausul de zinc influențează comportamentul termic al îngrășământului de tip nitrofosfat, a fost studiată **influența concentrației microelementului** asupra curbelor termice. Au fost efectuate determinări pentru îngrășăminte complexe de tip NP cu conținut diferit în microelementul zinc: 0,25%, 0,5% și 1,0%. Curbele TG sunt prezentate în figura IV.39 iar pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc sunt prezentate în tabelul IV.9 (masa probelor: 60 mg; viteza de încălzire: 1°C/min).

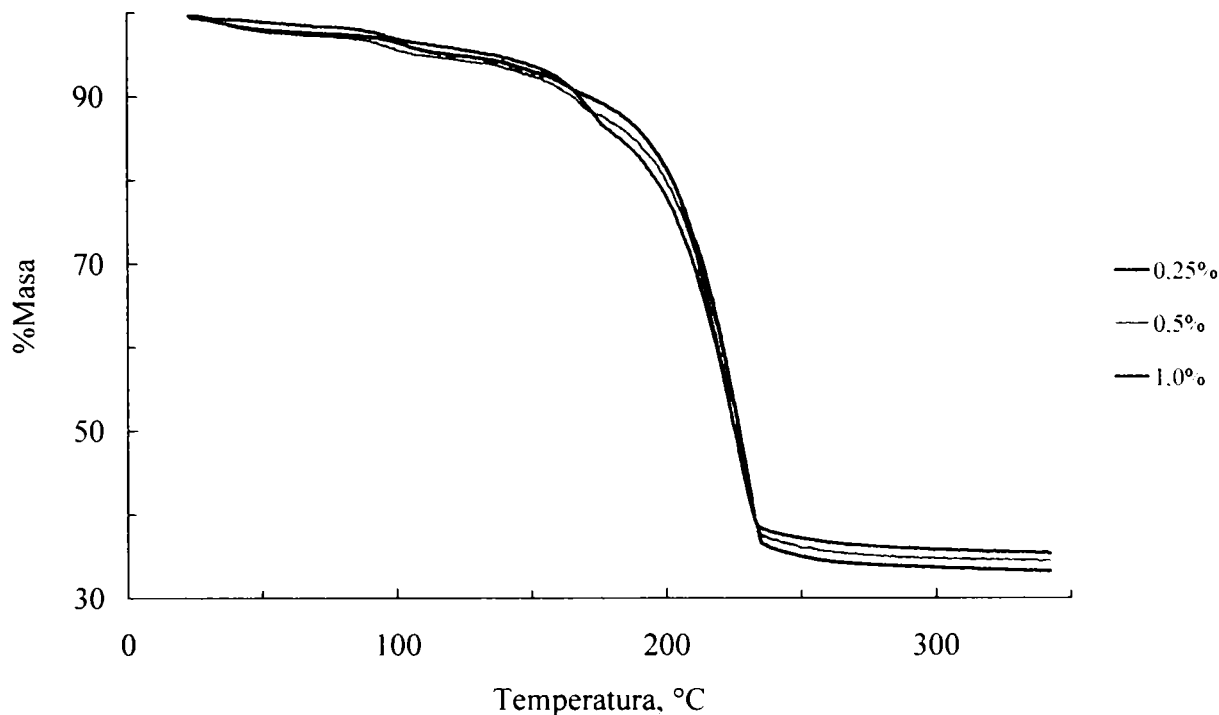


Figura IV.39. Curbele TG ale îngrășământului NP-Zn înregistrate pentru probe cu concentrații diferite ale microelementului

Tabelul IV.9. Pierderile de masă suferite de îngrășământul NP-Zn și intervalele în care au loc, pentru diferite concentrații ale microelementului

Conținut în Zn	Δm_I %	Δm_{II} %	Δm_{III} %	$\Delta m_{IV}, \%$		Δm_{tot} %
				etapa 1	etapa 2	
0,25%	1,98 20-79°C	2,44 79-120°C	1,88 120-149°C	3,54 149-173°C	55,98 173-280°C	65,82 20-280°C
0,5%	2,48 20-80°C	2,53 80-120°C	1,99 120-149°C	4,59 149-177°C	53,27 177-280°C	64,86 20-280°C
1,0%	1,45 20-80°C	2,39 80-120°C	2,08 120-149°C	8,16 149-180°C	49,64 180-280°C	63,73 20-280°C

Din tabelul IV.9 și figura IV.39 se observă că nici valorile primelor trei pierderi de masă și nici intervalele de temperatură în care acestea au loc nu sunt influențate de conținutul în zinc. Pierdere totală de masă scade ușor pe măsură ce conținutul îngrășământului în zinc crește.

Creșterea conținutului în zinc influențează însă puternic al patrulea proces cu pierdere de masă: pierdere totală și intervalul de temperatură în care are loc nu se modifică, în schimb crește pierdere de masă în prima etapă (și se lărgeste intervalul de temperatură în care are loc) și scade pierdere de masă în a doua etapă (și se micșorează intervalul de temperatură în care are loc).

Concluzii

Adausul de zinc modifică comportamentul termic al îngrășământului NP și stabilitatea termică a acestuia. La încălzirea îngrășământului NP-Zn au loc în principiu aceleași transformări ca în cazul îngrășământului NP simplu (și al celorlalte îngrășăminte NP) dar unele dintre aceste transformări se desfășoară în alte intervale de temperatură. În continuare, acestea sunt prezentate comparativ cu cele ale celorlalte îngrășăminte NP.

Pierdere de masă I are loc tot până la 80°C și se datorează în principal pierderii de umiditate.

A II-a și a III-a pierdere de masă se termină mai repede, la 120°C respectiv la 150°C și se datorează deshidratării $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și primei etape de descompunere a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

A IV-a pierdere de masă se datorează în principal descompunerii NH_4NO_3 ; aceasta începe mai devreme, la 150°C și are loc în două etape; pierdere de masă în prima etapă crește iar în cea de-a doua scade odată cu creșterea conținutului în microelement; această pierdere se încheie tot la 270°C ca și în cazul celorlalte îngrășăminte NP. Peste descompunerea NH_4NO_3 se suprapune descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ care însă suferă pierderi de masă relativ mici în acest interval de temperatură. În acest interval de temperatură continuă deshidratarea $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La încălzire în continuare, îngrășământul NP-Zn mai suferă o a V-a pierdere de masă, relativ mai mică. În acest interval de temperatură continuă descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și are loc descompunerea CaHPO_4 ca și în cazul celorlalte îngrășăminte NP.

Efectele termice evidențiate pe curba DTA se datorează următoarelor procese:

45°C – tranziția IV → III a NH_4NO_3 ;

75°C – tranziția III → II a NH_4NO_3 ;

110°C – tranziția II → I a NH_4NO_3 și a II-a pierdere de masă;

135°C – topirea NH_4NO_3 ;

165°C – pierdere de masă III;

215°C – descompunerea probei – pierdere de masă IV, etapa 1;

265°C (endoterm) și 275°C (exoterm) – pierdere de masă IV, etapa 2;

455°C – a V-a pierdere de masă.

Îngrășământul NP cu adaus de zinc este singurul îngrășământ de tip nitrofosfat studiat la care pierdere majoritară de masă, datorată în principal descompunerii NH_4NO_3 , are loc în două etape și este însoțită de un efect termic exoterm și două efecte endoterme.

Comportamentul termic al îngrășămintelor de tip nitrofosfat este complex și analiza termică singură nu oferă informații suficiente pentru elucidarea proceselor care au loc în îngrășăminte în timpul încălzirii. Din acest motiv este necesară utilizarea și a altor metode instrumentale de analiză: spectrometrie IR, difracție de radiații X, microscopie electronică.

IV.4. Studii prin spectroscopie IR

IV.4.1. Studii asupra nitrofosfatului simplu [149]

În figura IV.40 este prezentat spectrul IR al îngrășământului NP. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3130 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3011 u; 1384 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1111 m,l; 839 s; 825 s și fosfaților (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-): 1111 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 911 s ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 540 m,l. În spectru apar și frecvențe caracteristice apei de cristalizare: 3540 u (ν_{OH}) și 1635 s (δ_{OH}) [150-154].

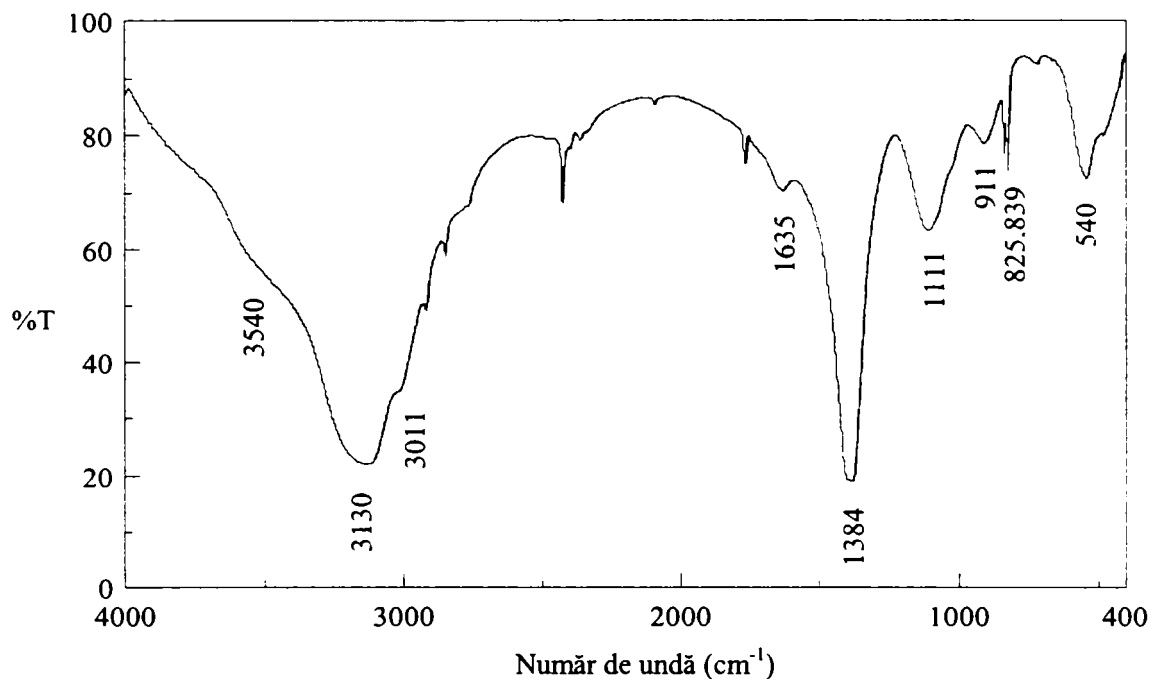


Figura IV.40. Spectrul IR al îngrășământului NP

Spectrul îngrășământului NP tratat la 158°C (figura IV.41) prezintă aceleași benzi caracteristice pentru NH_4NO_3 : 3134 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3011 u; 1384 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1102 m,l; 839 s; 825 s; fosfați (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-): 1102 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 914 s ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 542 m,l și apă de cristalizare: 3530 u (ν_{OH}) și 1633 s (δ_{OH}) [150-154].

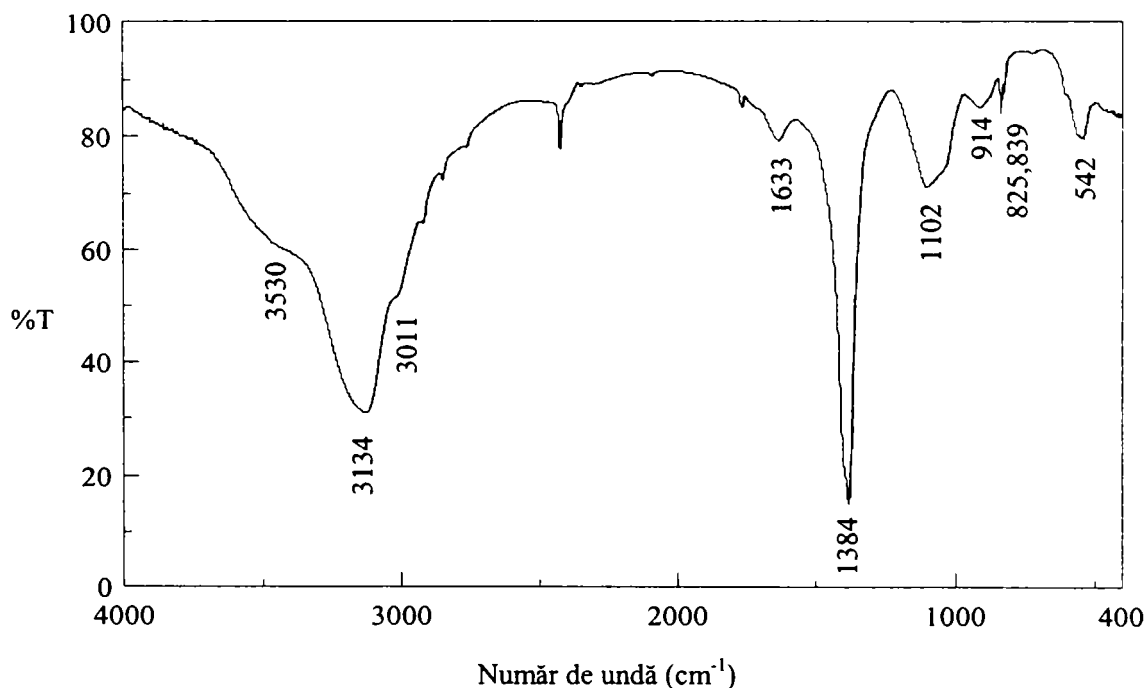


Figura IV.41. Spectrul IR al îngrășământului NP tratat la 158°C

În spectrul îngrășământului NP tratat la 350°C (figura IV.42) au dispărut benzile caracteristice NH_4NO_3 ; mai sunt încă prezente benzi caracteristice NH_4^+ (dar intensitatea lor a scăzut mult): 3242 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$), 1384 s ($\delta_{\text{N-H}}$); apei: 3461 i,l (ν_{OH}); 1640 s (δ_{OH}) și fosfaților (cu intensitate mai mare): 1122 i ($\nu_{\text{P=O}}$); 914 i ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 514 i. În spectru au apărut benzi noi, caracteristice pirofosfaților: 1242 i, 960 i și 727 s ($\nu_{\text{P-O-P}}$) [150-154].

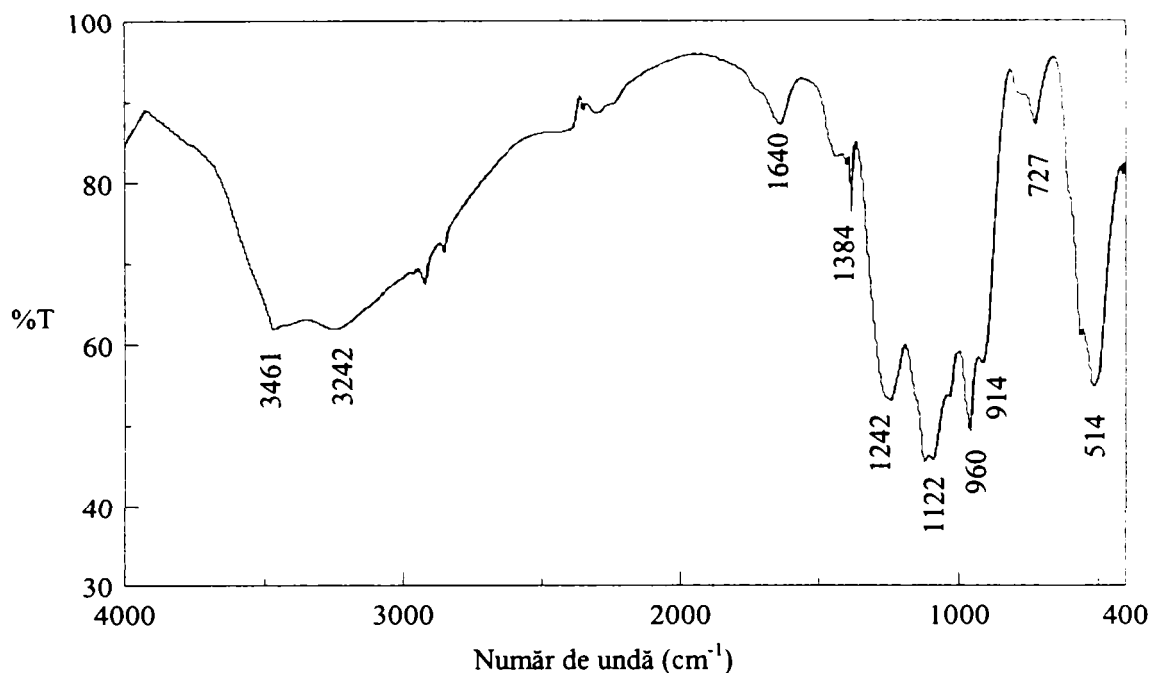


Figura IV.42. Spectrul IR al îngrășământului NP tratat la 350°C

IV.4.2. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de bor

În figura IV.43 este prezentat spectrul IR al îngrășământului NP-B. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3136 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3009 u; 1384 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1114 m,l; 839 s, fosfaților: 1114 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 914 s ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 540 s și apei de cristalizare: 3427 m,l (ν_{OH}) și 1637 s (δ_{OH}) [150-154].

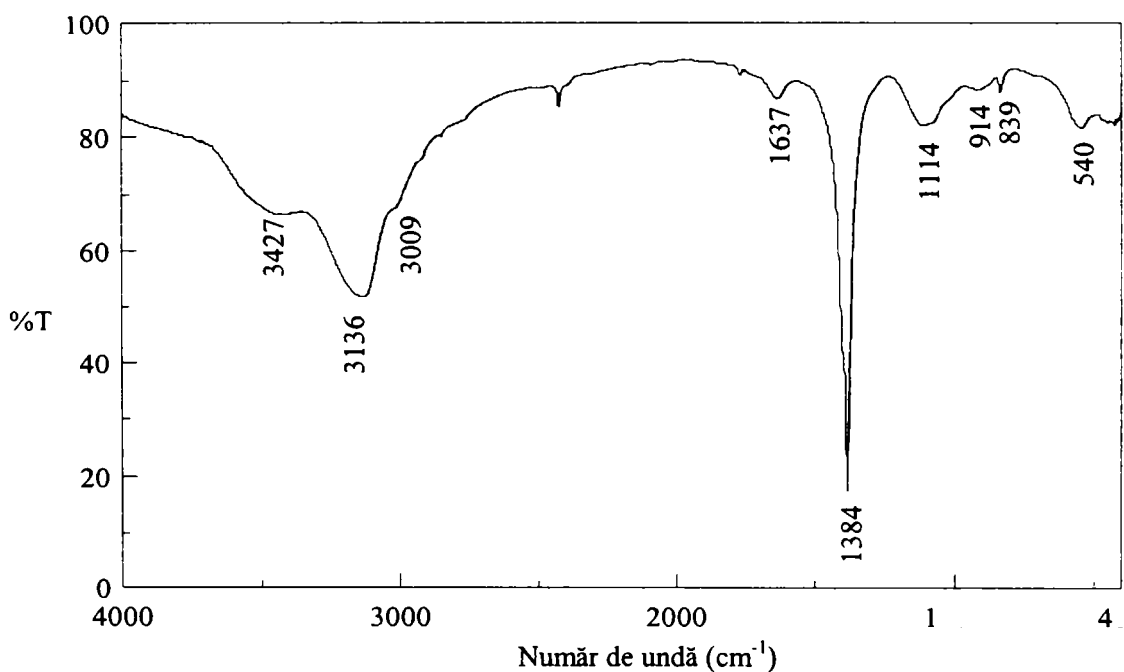


Figura IV.43. Spectrul IR al îngrășământului NP-B

Deoarece am constatat că spectrul IR al îngrășământului NP-B prezintă aceleași benzi ca și cel al îngrășământului NP simplu și comportarea acestora la încălzire este asemănătoare, nu s-au mai înregistrat spectrele IR ale îngrășământului NP-B și după tratament termic.

IV.4.3. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cobalt

În figura IV.44 este prezentat spectrul IR al îngrășământului NP-Co. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3135 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3010 u; 1384 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1097 m,l; 833 s și fosfaților: 1097 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 874 s ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 542 s. În spectru apar și frecvențe caracteristice apei de cristalizare: 3433 m,l (ν_{OH}) și 1636 s (δ_{OH}).

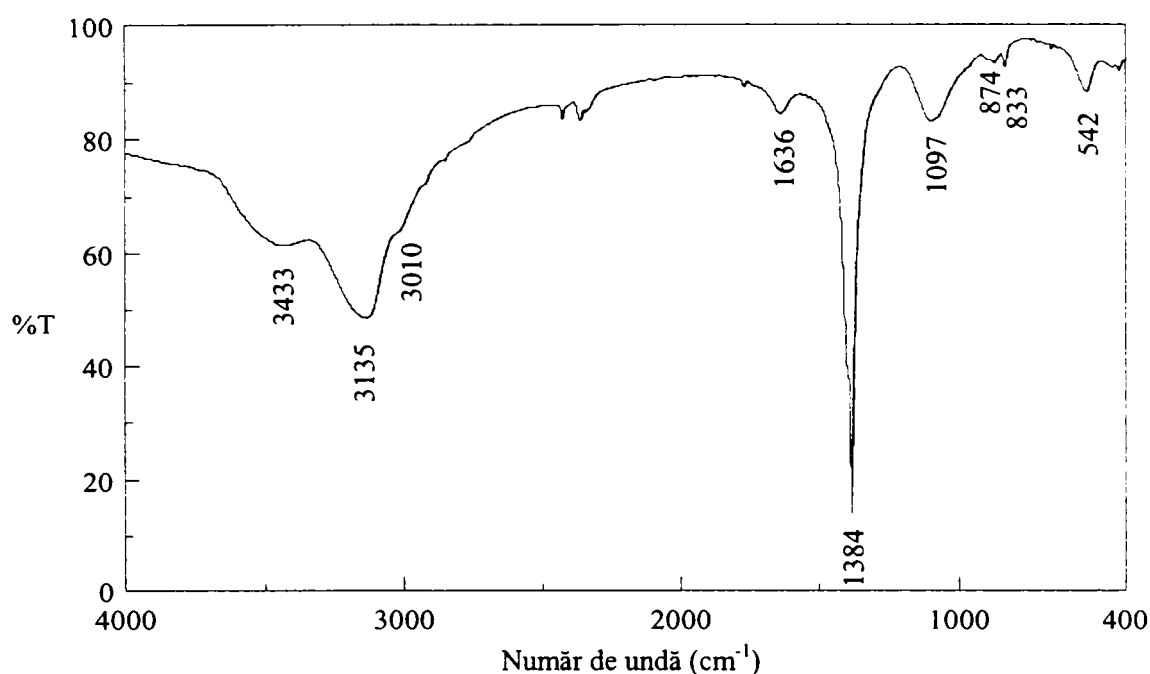


Figura IV.44. Spectrul IR al îngrășământului NP-Co

IV.4.4. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cupru

În figura IV.45 este prezentat spectrul IR al îngrășământului NP-Cu. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3136 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3011 u; 1385 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1100 m,l; 838 s și fosfaților: 1100 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 873 s ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 538 m,l. În spectru apar și frecvențe caracteristice apei de cristalizare: 3435 i,l (ν_{OH}) și 1636 s (δ_{OH}).

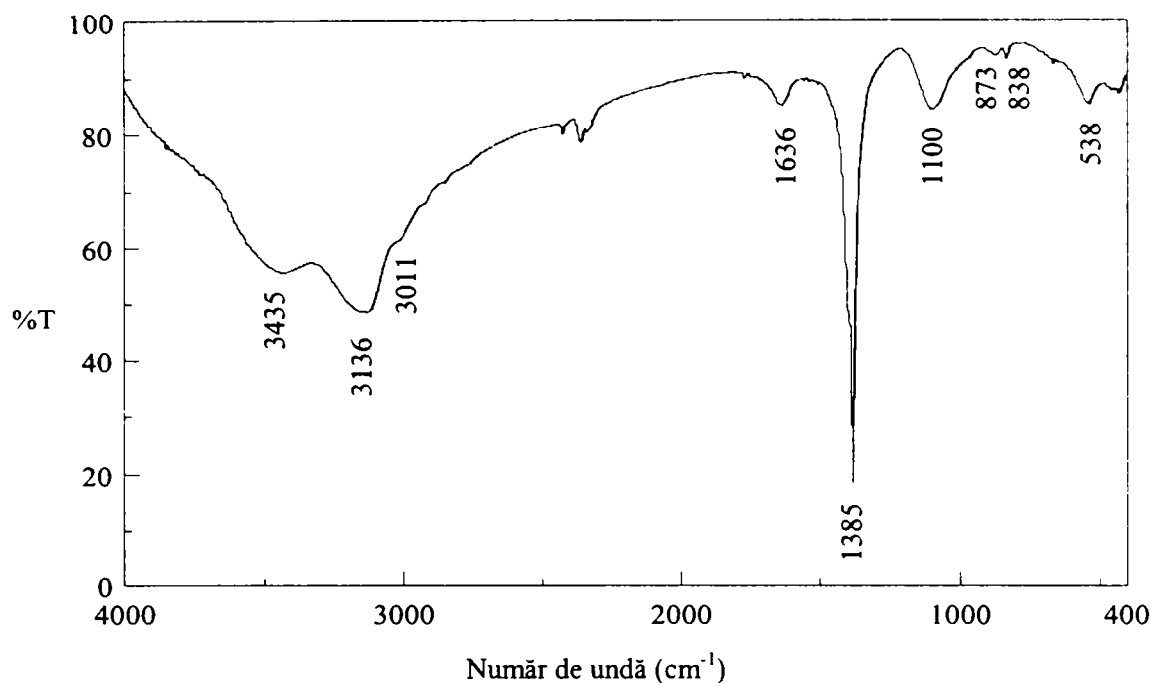


Figura IV.45. Spectrul IR al îngrășământului NP-Cu

IV.4.5. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de mangan

În figura IV.46 este prezentat spectrul IR al îngrășământului NP-Mn. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3159 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3011 u; 1384 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1093 m,l; 839 s și fosfaților: 1093 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 542 m,l. În spectru apar și frecvențe caracteristice apei de cristalizare: 3442 i,l (ν_{OH}) și 1638 m (δ_{OH}).

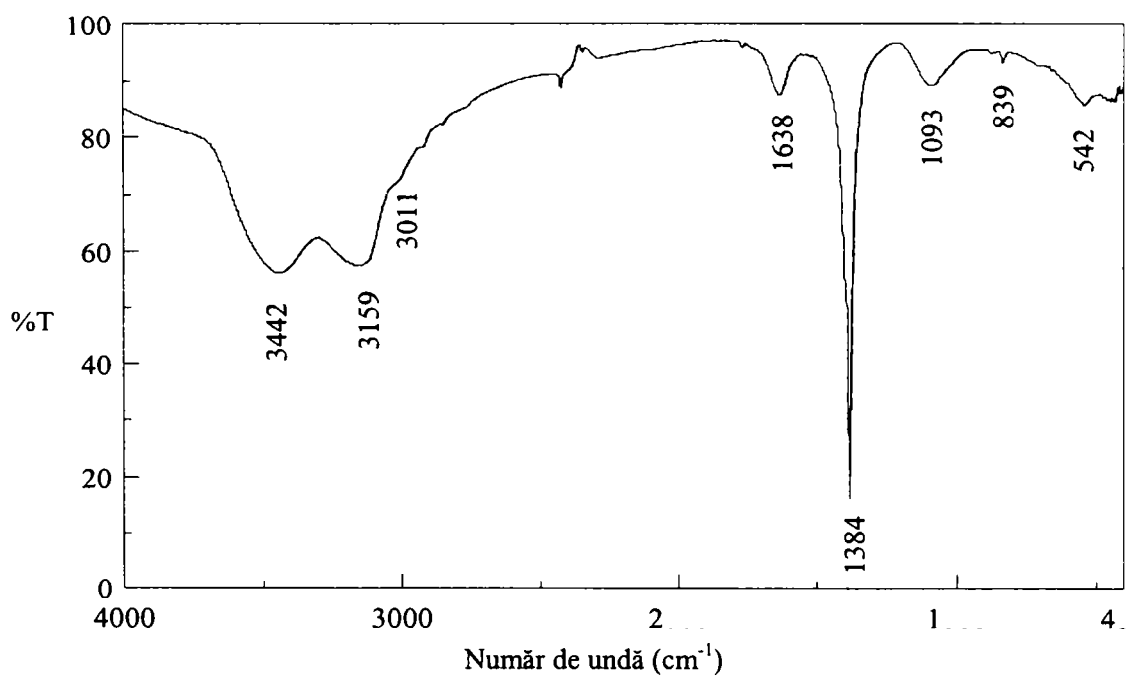


Figura IV.46. Spectrul IR al îngrășământului NP-Mn

IV.4.6. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de molibden

În figura IV.47 este prezentat spectrul IR al îngrășământului NP-Mo. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3170 m,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 2998 u; 1384 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1093 s,l; 839 s și fosfaților: 1093s,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 541 m,l. În spectru apar și frecvențe caracteristice apei de cristalizare: 3442 i,l (ν_{OH}) și 1632 s (δ_{OH}).

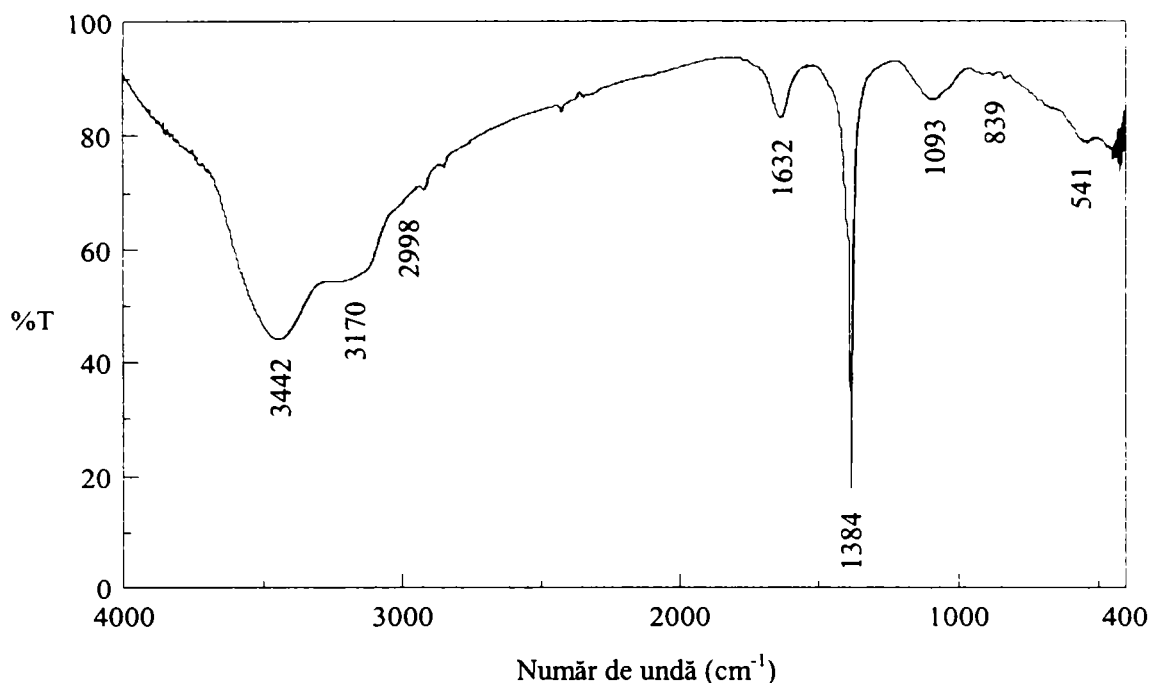


Figura IV.47. Spectrul IR al îngrășământului NP-Mo

IV.4.7. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de zinc

În figura IV.48 este prezentat spectrul IR al îngrășământului NP-Zn. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3135 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3019 u; 1384 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1100 m,l; 839 s și fosfaților: 1100 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 540 m,l. În spectru apar și frecvențe caracteristice apei de cristalizare: 3439 m,l (ν_{OH}) și 1636 s (δ_{OH}).

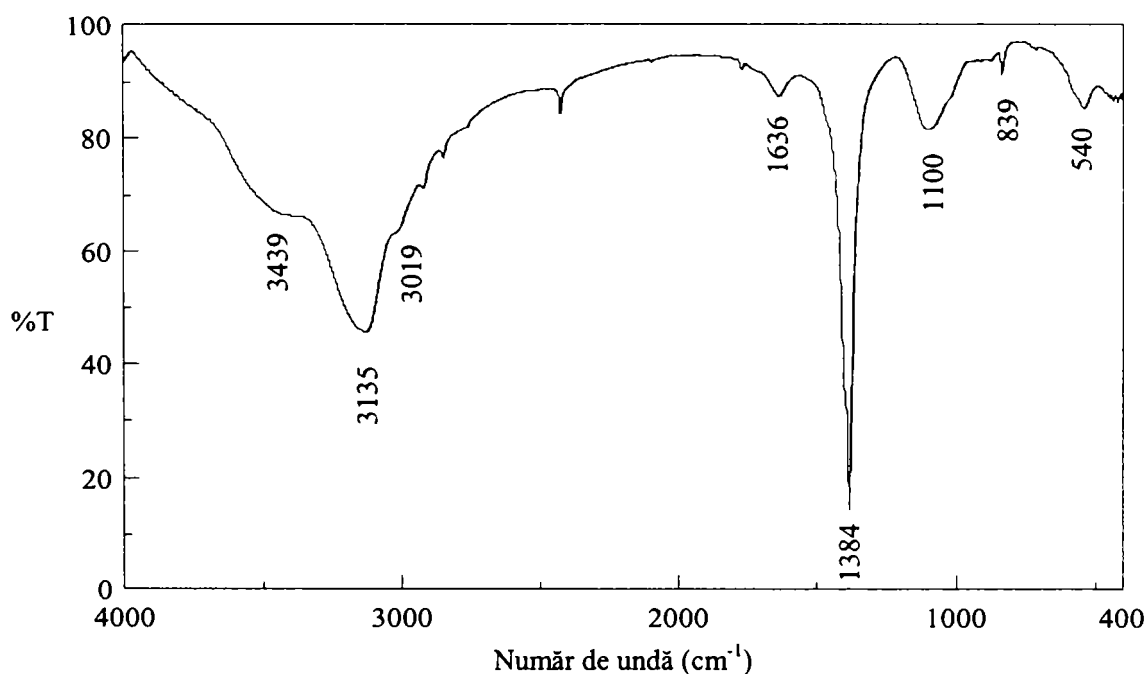


Figura IV.48. Spectrul IR al îngrășământului NP-Zn

În spectrul îngrășământului NP-Zn tratat la 150°C (figura IV.49) sunt prezente aceleași benzi: NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3136 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3009 u; 1385 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1103 m,l; 839 s; fosfați: 1103 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 920 s ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 540 s,l; apă: 3447 m,l (ν_{OH}) și 1638 s (δ_{OH}).

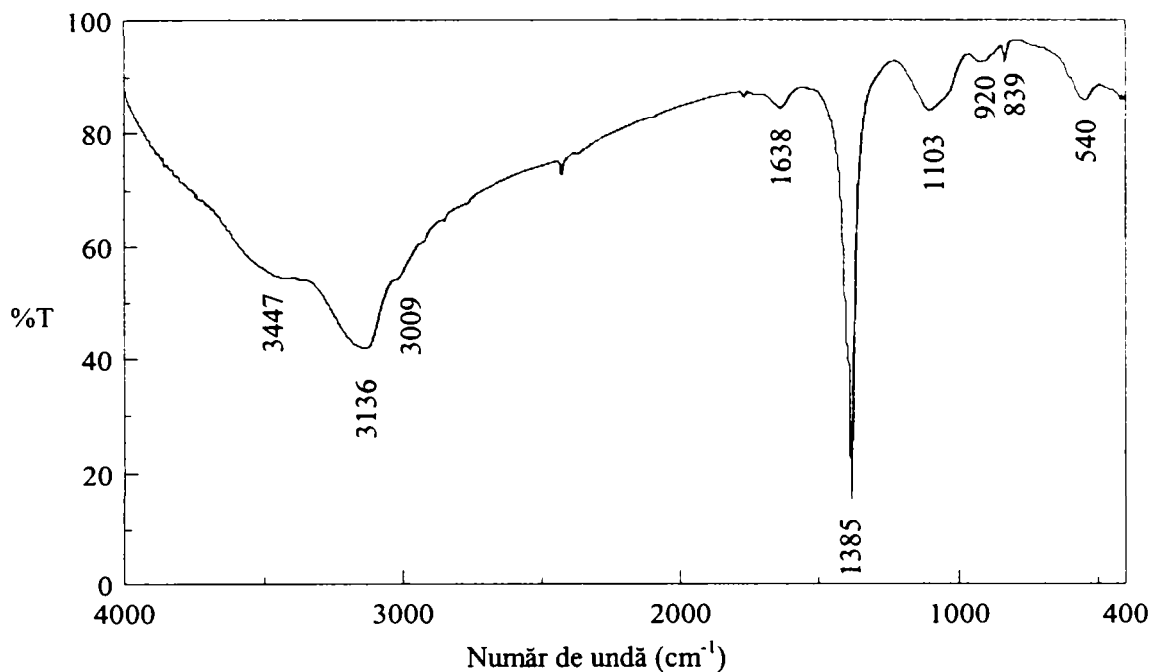


Figura IV.49. Spectrul IR al îngrășământului NP-Zn tratat la 150°C

În spectrul îngrășământului NP-Zn tratat la 180°C (figura IV.50) sunt prezente aceleași frecvențe caracteristice: NH_4NO_3 (cm^{-1}): 3135 i,l ($\nu_{\text{N-H}}$); 3011 u; 1384 i ($\delta_{\text{N-H}}$); 1119 m,l; 839 s; fosfați: 1119 m,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 915 s ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 542 m; apă: 3440 m,l (ν_{OH}) și 1637 s (δ_{OH}).

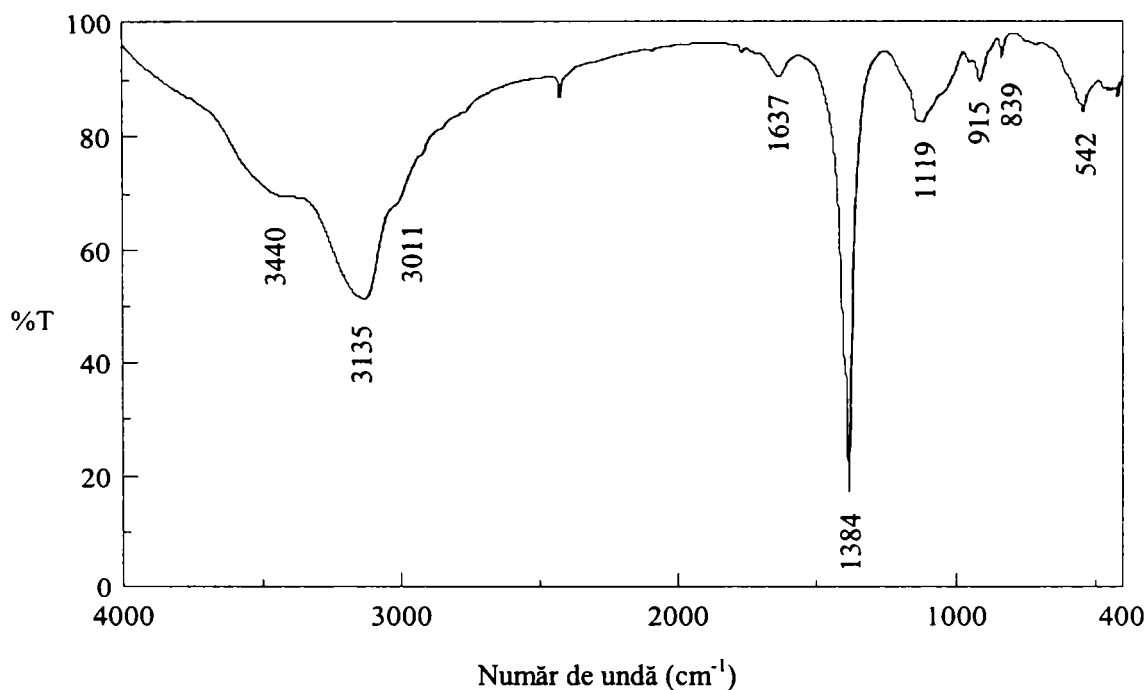


Figura IV.50. Spectrul IR al îngrășământului NP-Zn tratat la 180°C

În spectrul îngrășământului NP-Zn tratat la 350°C (figura IV.51) au dispărut o parte dintre benzile caracteristice NH_4NO_3 ; mai sunt prezente frecvențe caracteristice NH_4^+ dar intensitatea lor s-a redus foarte mult: 3160 u ($\nu_{\text{N-H}}$); 1385 s ($\delta_{\text{N-H}}$). Apar frecvențe caracteristice apei: 3442 i,l (ν_{OH}); 1637 s (δ_{OH}) și fosfaților (intensitate mărită): 1097 i,l ($\nu_{\text{P=O}}$); 921 m ($\nu_{\text{P-O}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$); 525 i. În spectru a apărut benzi noi, caracteristice pirofosfaților: 1262 i și 726 s ($\nu_{\text{P-O-P}}$).

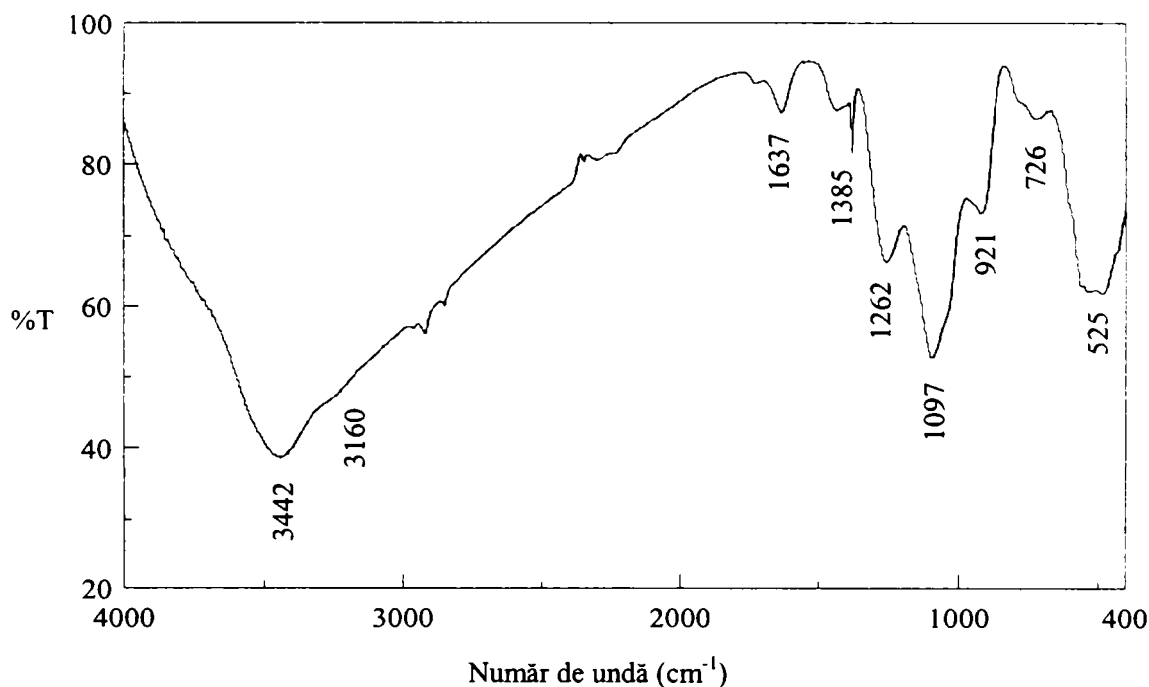


Figura IV.51. Spectrul IR al îngrășământului NP-Zn tratat la 350°C

Concluzie

Adausul de microelemente nu influențează forma spectrelor IR și frecvențele caracteristice componentelor principali.

IV.5. Studii prin difracție de radiații X

IV.5.1. Studii asupra nitrofosfatului simplu [147]

Prin difracție de radiații X în îngrășământul NP au fost identificate, pe lângă componenți amorfii, trei faze cristaline: NH_4NO_3 (forma cristalină IV, stabilă la temperatura ambiantă, ortorombic) [155]; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (tetragonal) [156] și $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ortorombic) [157]. Spectrul îngrășământului NP este prezentat în figura IV.52.

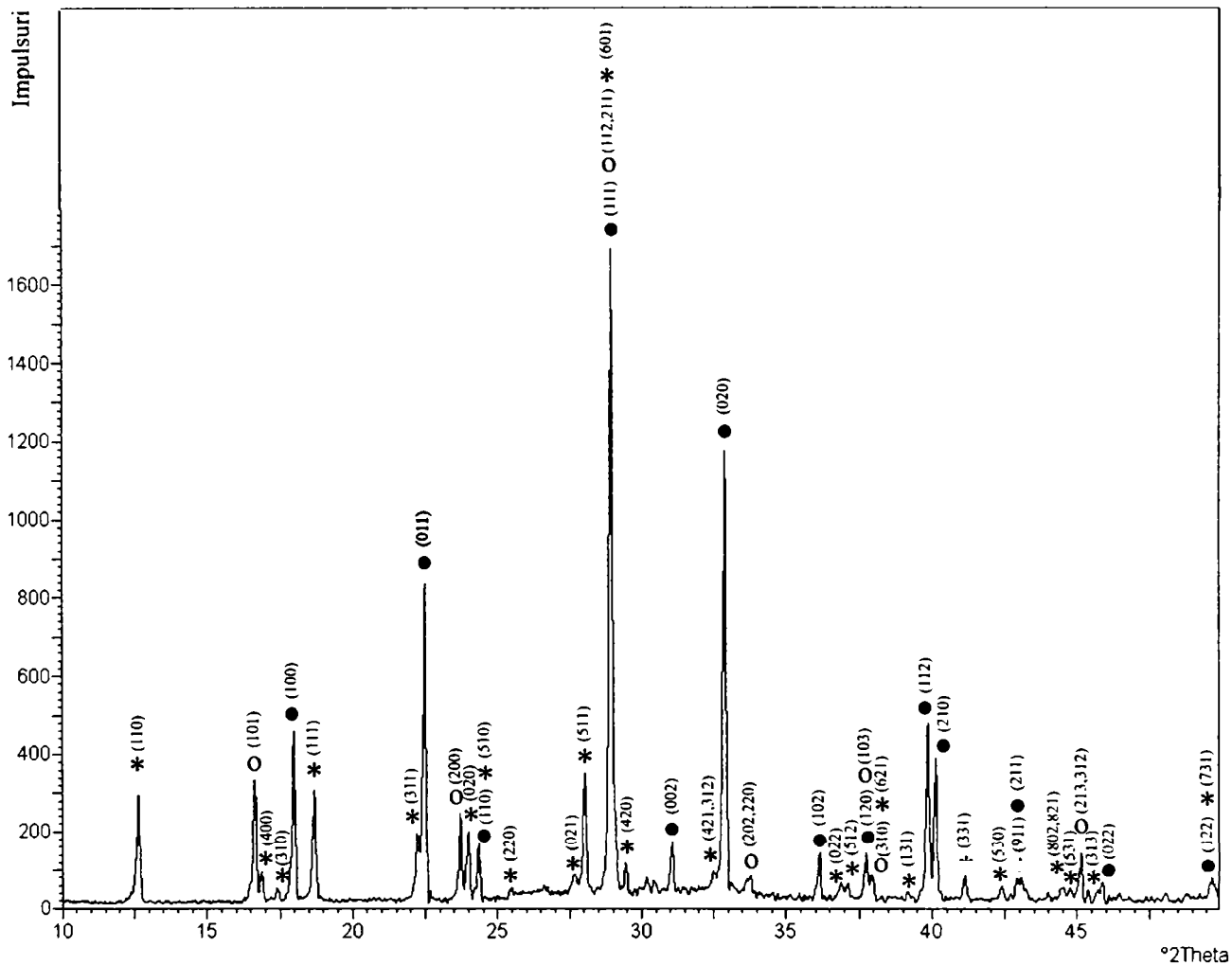


Figura IV.52. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Pentru elucidarea proceselor care au loc în îngrășământ în timpul încălzirii, acesta a fost tratat termic la diferite temperaturi corespunzătoare transformărilor evidențiate de curbele termice.

În îngrășământul tratat la 80°C se constată prezența aceluiași faze cristaline ca în îngrășământul inițial (figura IV.53).

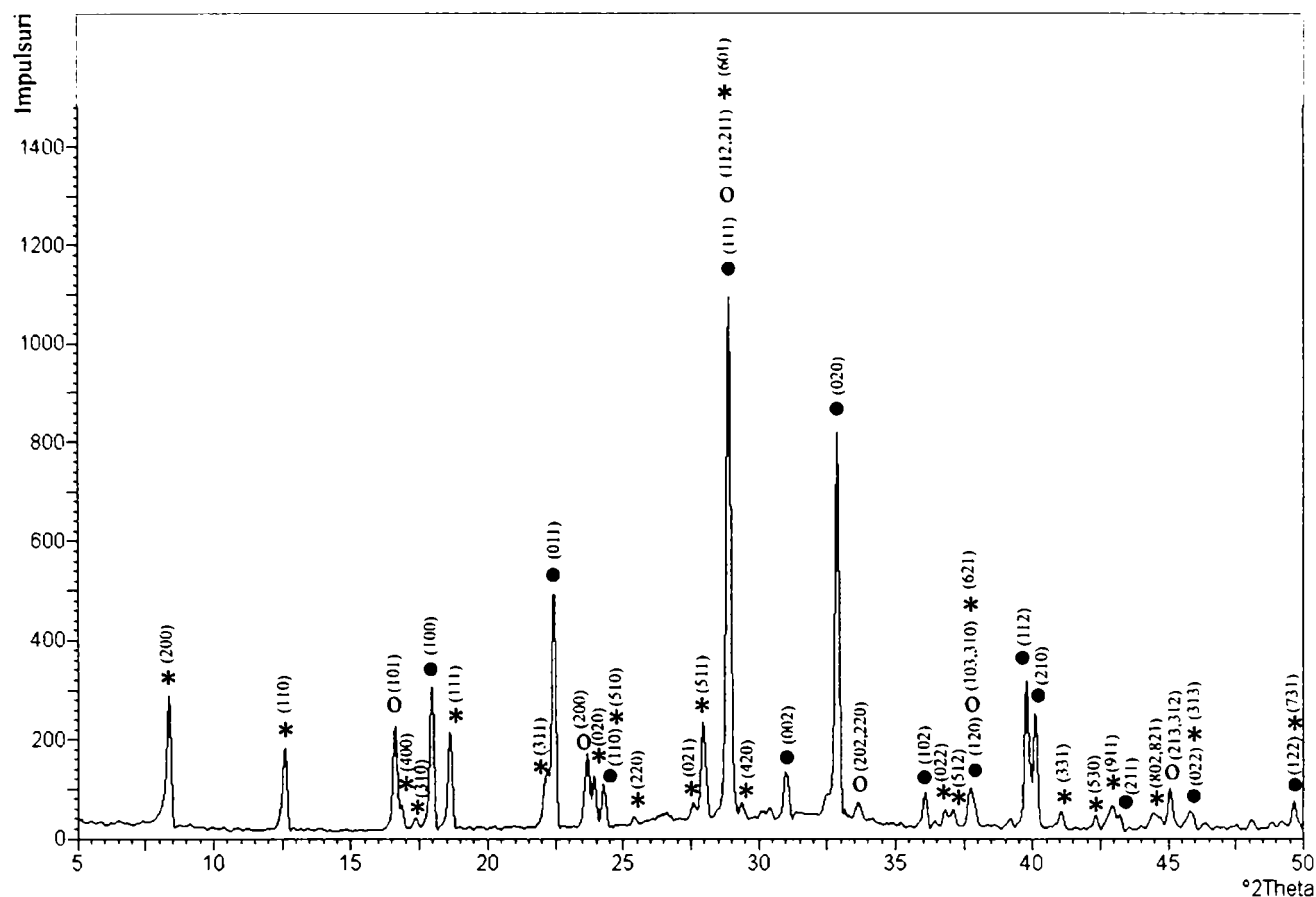


Figura IV.53. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP tratat la 80°C
 ● NH₄NO₃ o NH₄H₂PO₄ * Ca(NH₄)₂(HPO₄)₂·H₂O

În îngrășământul tratat la 130°C (figura IV.54) se constată prezența aceluiași faze cristaline ca în îngrășământul inițial; intensitatea relativă a liniilor corespunzătoare Ca(NH₄)₂(HPO₄)₂·H₂O a scăzut foarte mult (cele mai puțin intense au dispărut) ceea ce duce la concluzia că acesta suferă o transformare, produsul fiind amorf sau cvasicristalin (în spectru nu apar linii noi).

Ca(NH₄)₂(HPO₄)₂·H₂O poate fi scris și ca: (NH₄)₂HPO₄·CaHPO₄·H₂O. Din figura IV.11 se observă că (NH₄)₂HPO₄ începe să se descompună (pierde amoniac și trece în NH₄H₂PO₄) la temperatura corespunzătoare încheierii primei pierderi de masă pentru îngrășământul NP (80°C); această descompunere se încheie la temperatura corespunzătoare finalului celei de-a III-a pierderi de masă pentru îngrășământul NP (158°C). La aproximativ 100°C începe și deshidratarea CaHPO₄·H₂O. Aceste transformări explică dispariția liniilor (NH₄)₂HPO₄·CaHPO₄·H₂O din spectrul îngrășământului tratat la 158°C (figura IV.55). Deoarece în spectru nu apar linii noi înseamnă că produșii acestor transformări sunt amorfii sau cvasicristalini.

În spectrul îngrășământului NP tratat la 158°C mai sunt prezente doar liniile NH₄NO₃ și NH₄H₂PO₄. Din figura IV.8 se constată că descompunerea NH₄NO₃ începe la aceeași temperatură cu pierderea de masă IV suferită de îngrășământul NP (158°C). Din figura IV.14 se observă că descompunerea NH₄H₂PO₄ începe la mijlocul intervalului de temperatură în care are loc a III-a pierdere de masă pentru îngrășământul NP și până la 158°C suferă doar pierderi mici de masă.

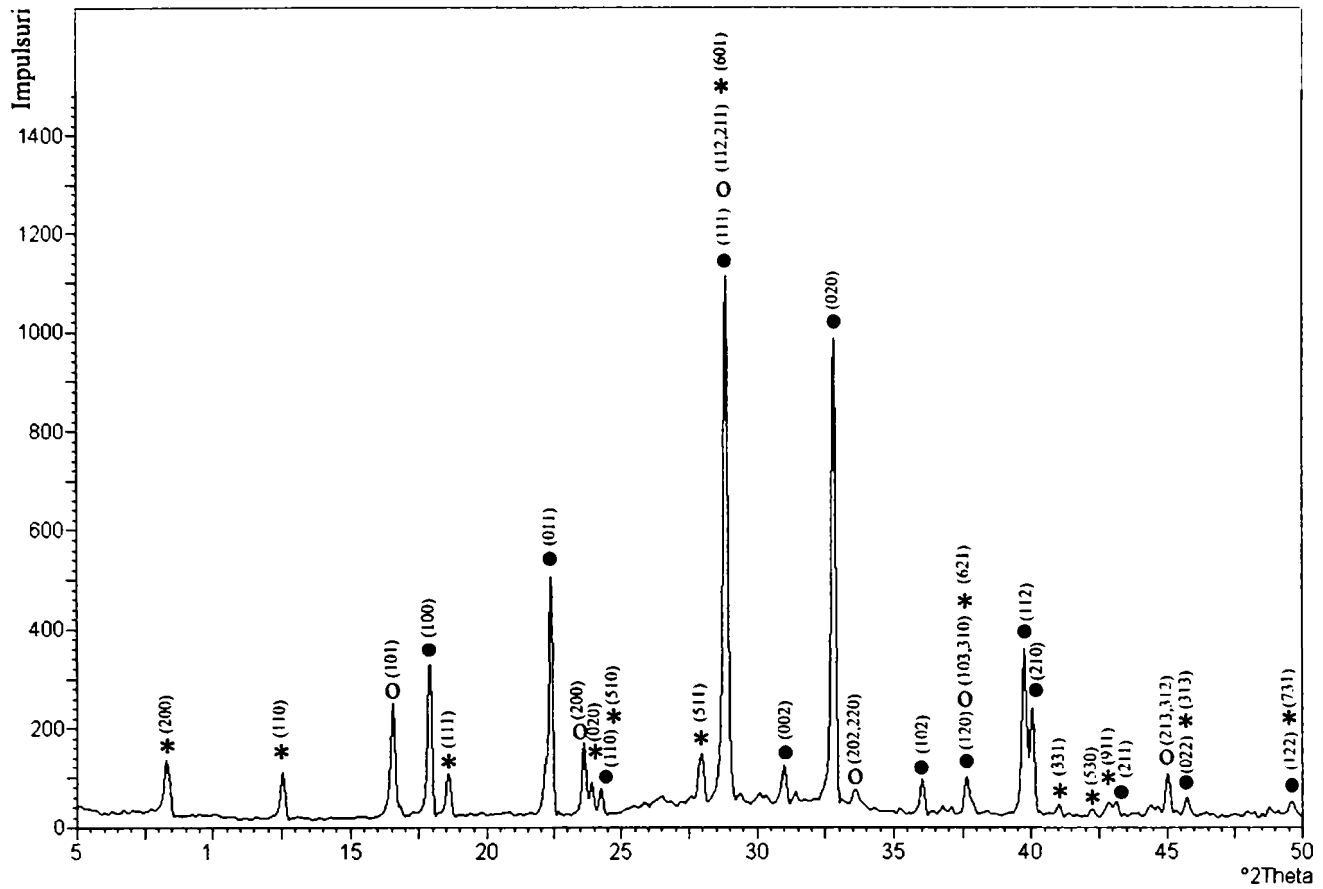


Figura IV.54. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP tratat la 130°C

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

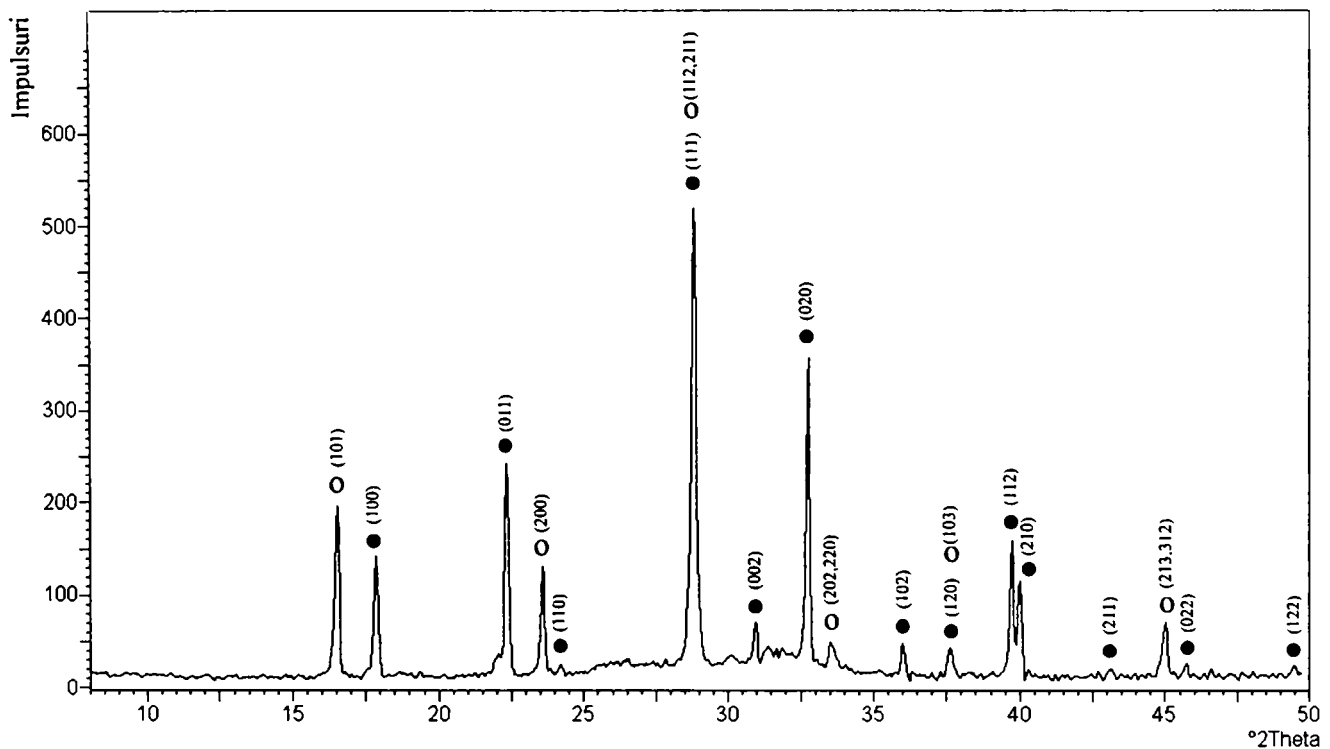


Figura IV.55. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP tratat la 158°C

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

În spectrul îngreșământului NP tratat la 225°C mai sunt prezente doar liniile NH_4NO_3 , dar intensitatea acestora a scăzut (figura IV.56). Liniile $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ au dispărut deoarece a început să se descompună (figura IV.14). În spectru apar linii ale unei faze noi, posibil $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [158] formată prin descompunerea CaHPO_4 , dar acestea sunt prea slabe pentru a permite o identificare certă. Deși descompunerea CaHPO_4 are loc la temperaturi mai ridicate (400-500°C) este posibil ca mici cantități de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ să apară și la temperaturi mai joase, pe măsură ce $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se deshidratează.

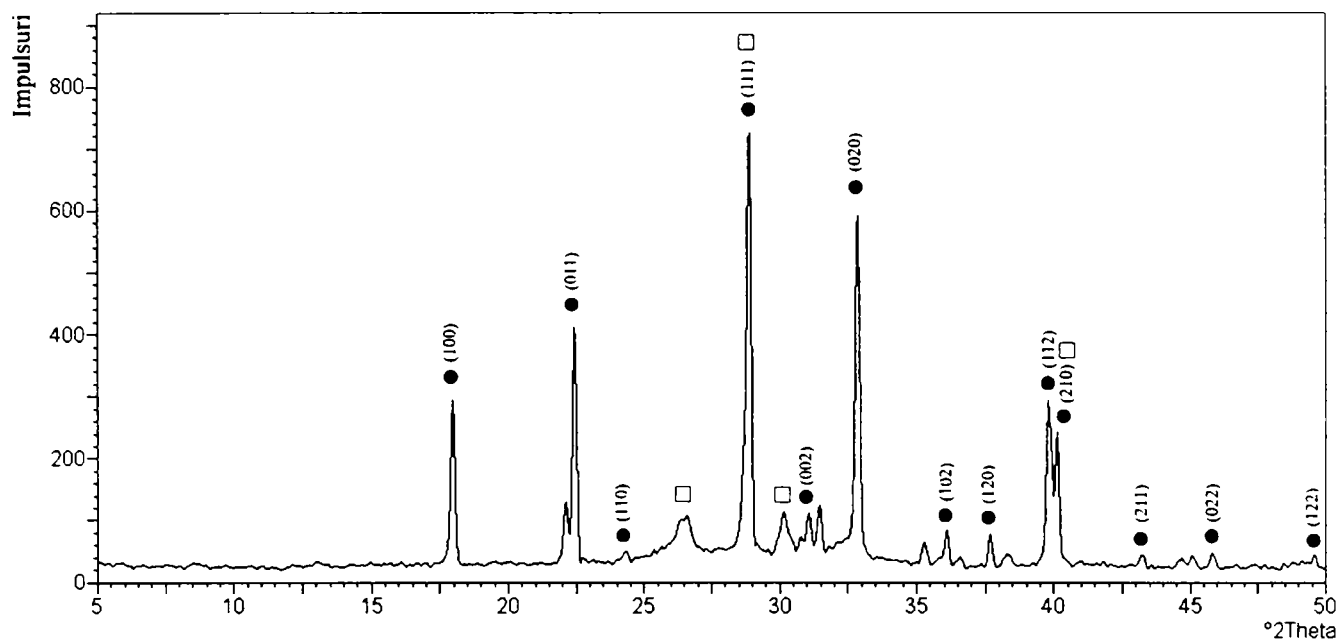


Figura IV.56. Spectrul de difracție de radiații X al îngreșământului NP tratat la 225°C

● NH_4NO_3 □ $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Produsul obținut prin tratarea îngreșământului NP la 350°C prezintă un spectru de difracție fără linii caracteristice, specific fazelor amorfe sau cvasicristaline (figura IV.57).

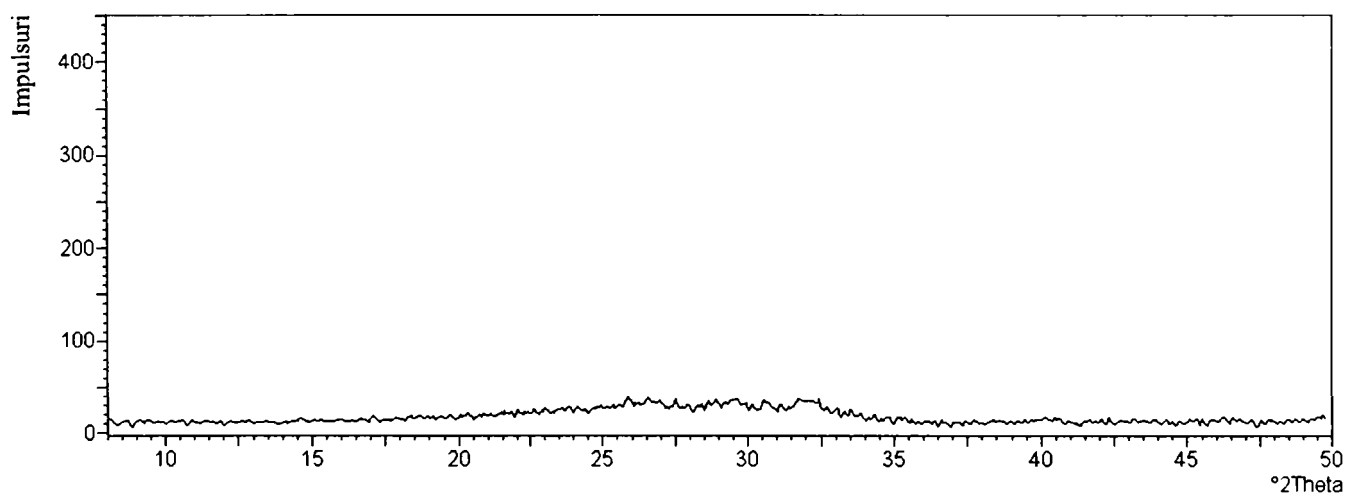


Figura IV.57. Spectrul de difracție de radiații X al îngreșământului NP tratat la 350°C

La 600°C, pe lângă componenți amorfi, în îngreșământ apar noi faze cristaline: $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [158] și $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ [159] (figura IV.58).

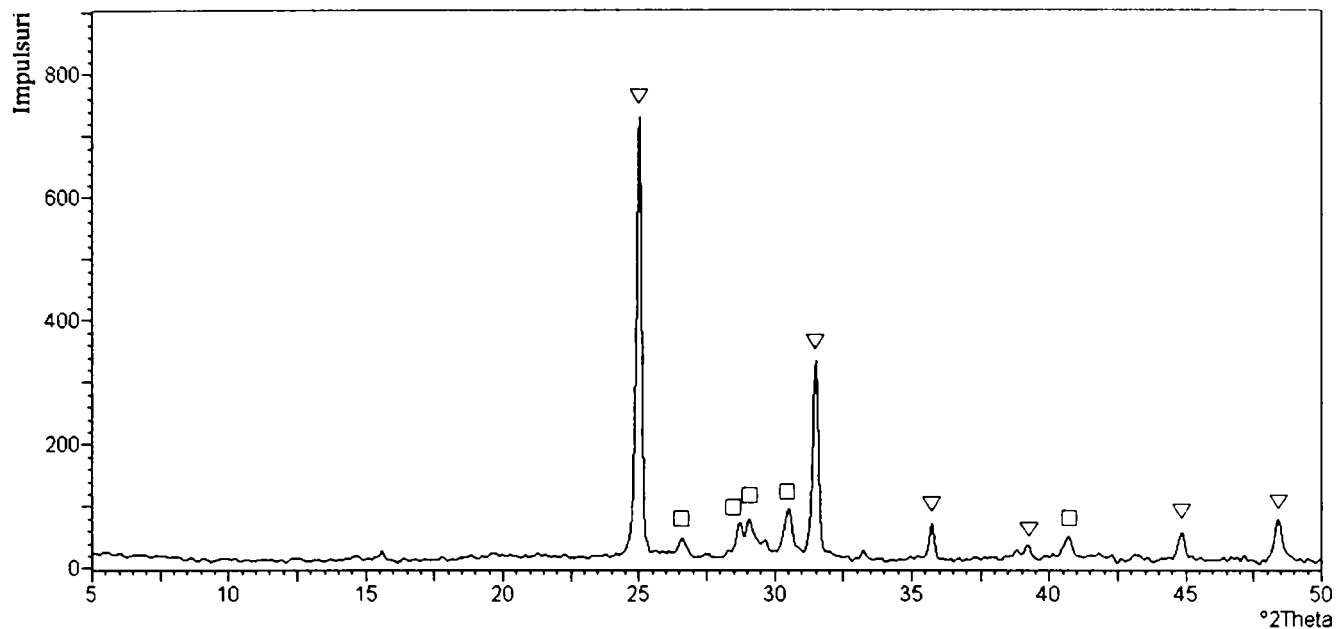


Figura IV.58. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP tratat la 600°C
 □ γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ▽ $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Spectrul îngrășământului NP tratat la 800°C arată prezența fazelor cristaline $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ [160] și β - (CaP_2O_6) [161] (figura IV.59).

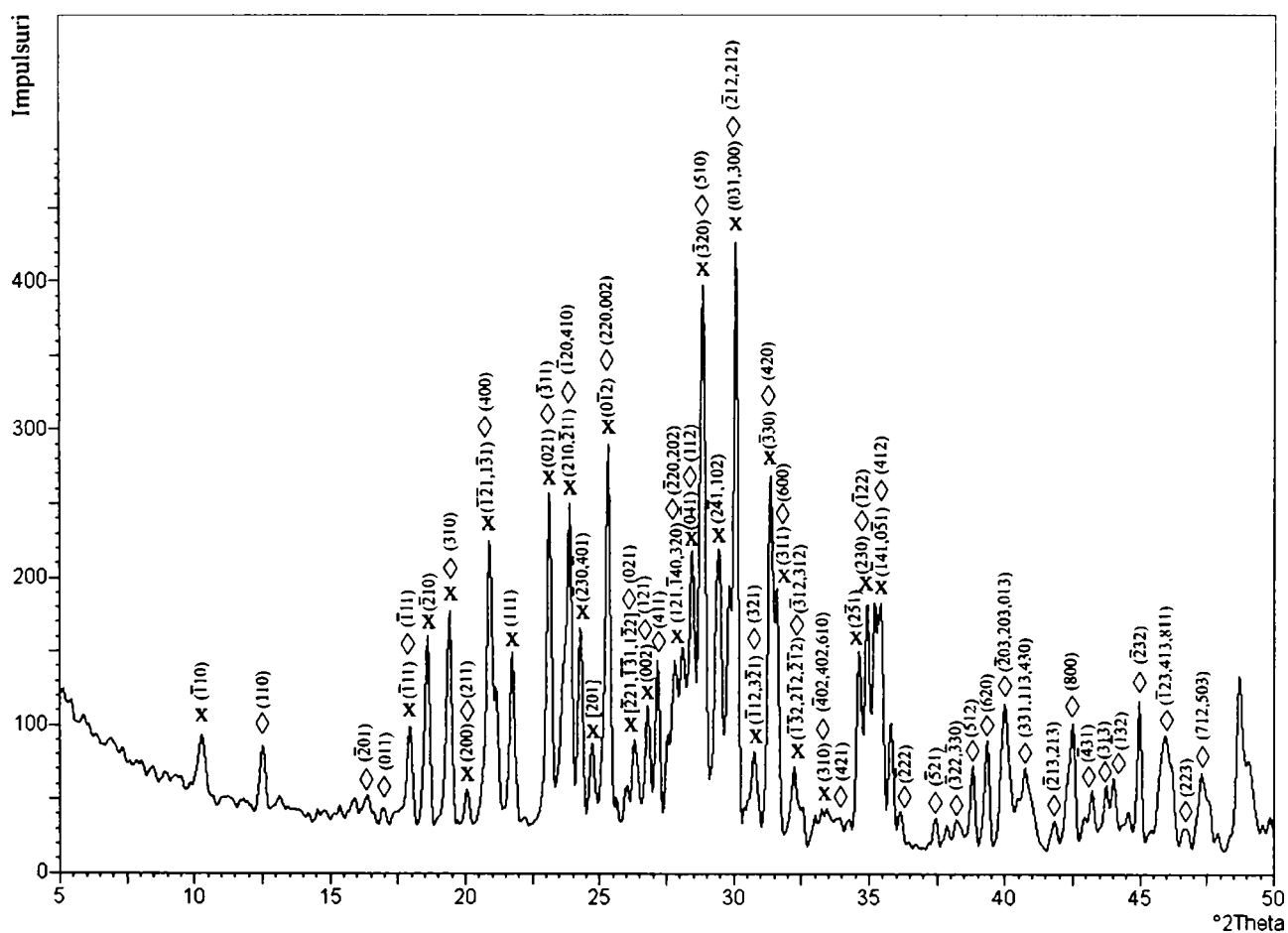


Figura IV.59. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP tratat la 800°C
 x $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ ◇ β - (CaP_2O_6)

IV.5.2. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de bor

Prin difracție de radiații X în îngrășământul NP-B au fost identificate, pe lângă componenți amorf, aceleași trei faze cristaline ca în îngrășământul NP simplu: NH_4NO_3 (forma cristalină IV, stabilă la temperatura ambiantă, ortorombic) [155]; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (tetragonal) [156] și $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ortorombic) [157]. Spectrul este prezentat în figura IV.60.a.

În spectrul îngrășământului NP-B tratat la 158°C , sunt prezente de asemenea liniile NH_4NO_3 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ca și în cazul îngrășământului NP tratat la aceeași temperatură (figura IV.60.b). Îngrășământul NP-B tratat la 350°C conține componenți amorf sau cvasicristalini (figura IV.60.c).

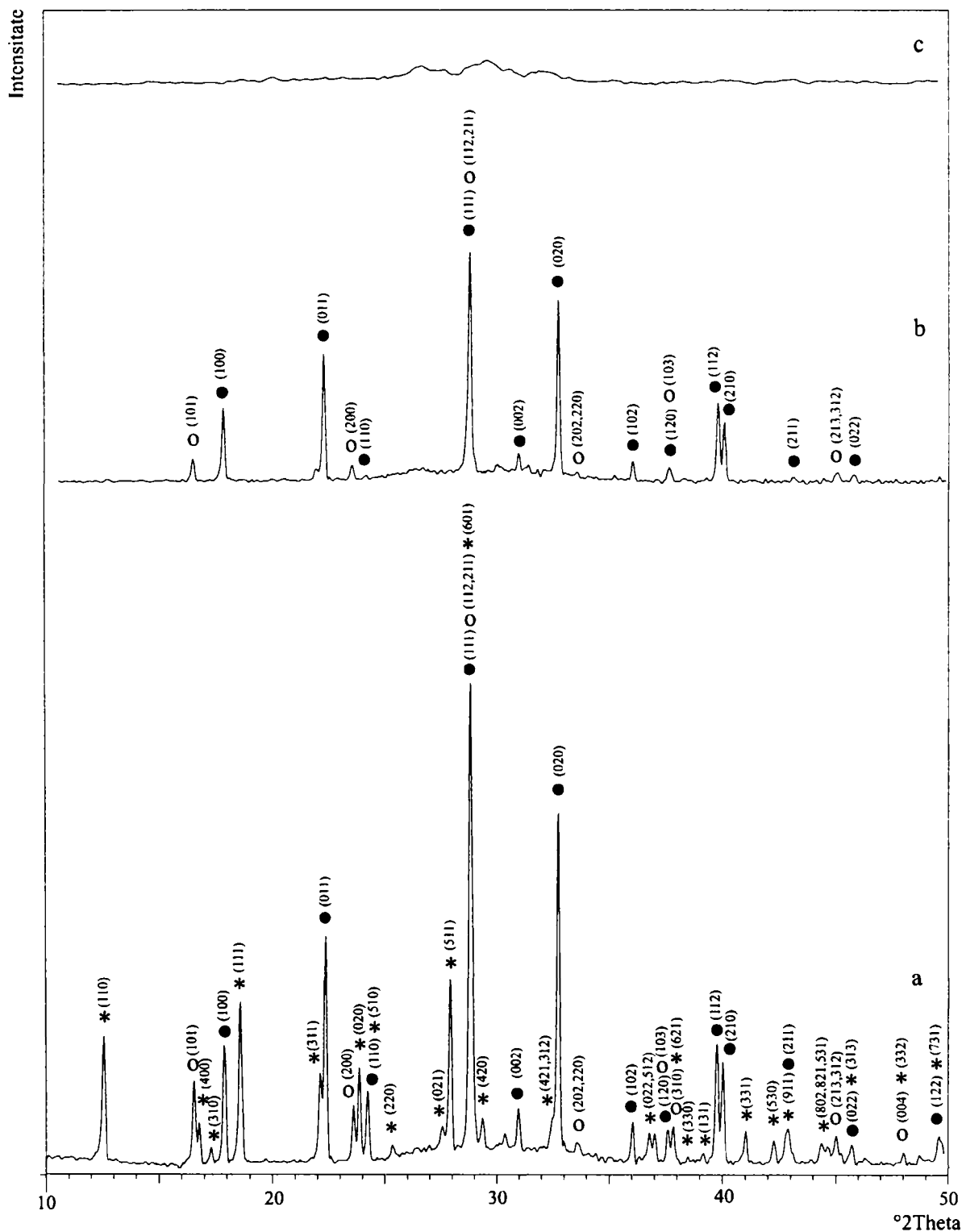


Figura IV.60. Spectrele de difracție de radiații X ale îngrășământului NP-B la diferite temperaturi

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 a – NP-B netratat termic; b – NP-B tratat la 158°C ; c – NP-B tratat la 350°C

IV.5.3. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cobalt

Spectrele de difracție de radiații X ale îngrășământului NP-Co la diferite temperaturi sunt asemănătoare cu cele corespunzătoare ale îngrășământului NP simplu (figura IV.61).

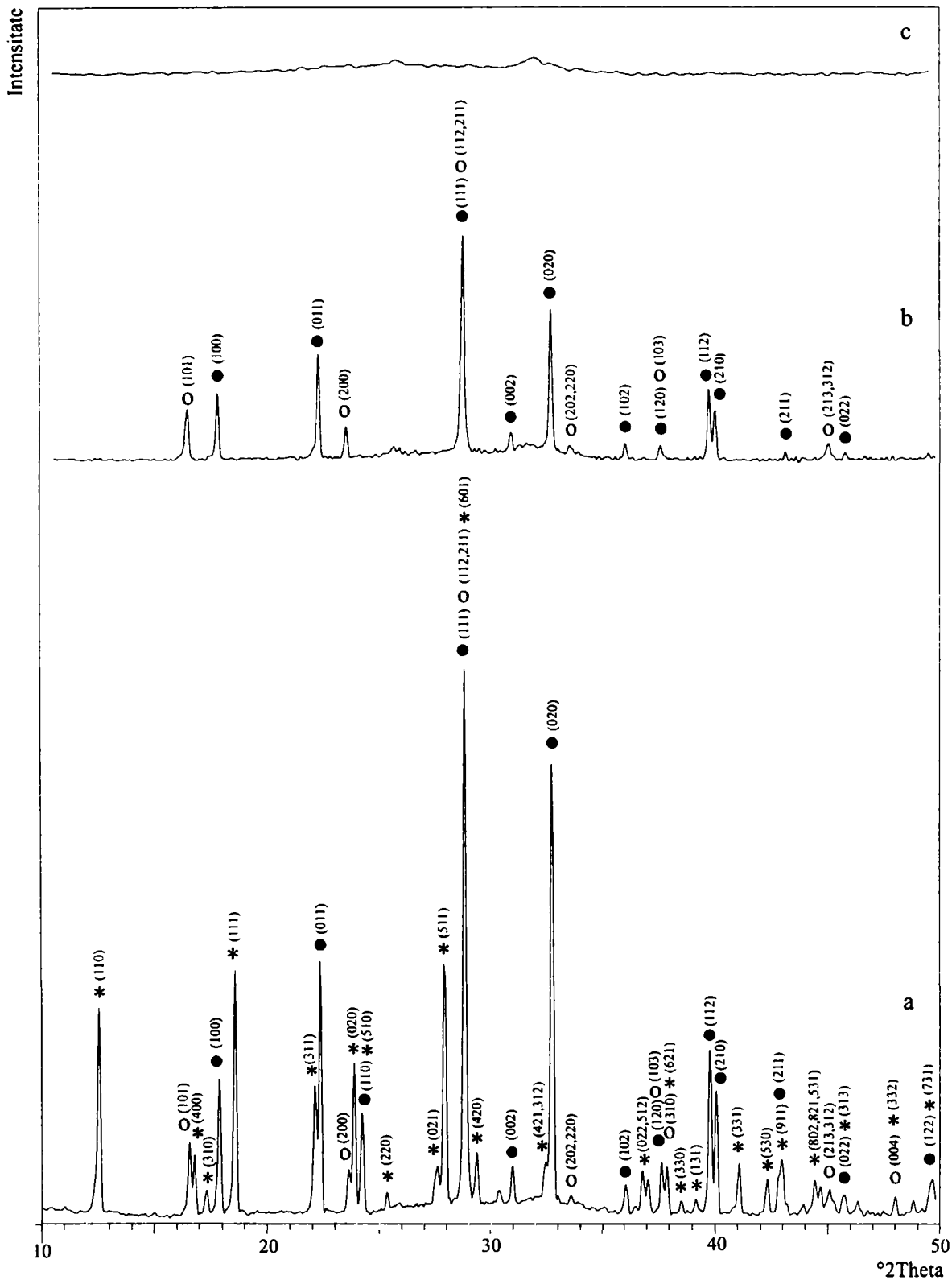


Figura IV.61. Spectrele de difracție de radiații X ale îngrășământului NP-Co la diferite temperaturi

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 a – NP-Co; b – NP-Co tratat la 158°C; c – NP-Co tratat la 350°C

IV.5.4. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cupru

Îngrășământul NP-Cu tratat la diferite temperaturi conține aceleași faze cristaline ca și îngrășământul NP simplu (figura IV.62).

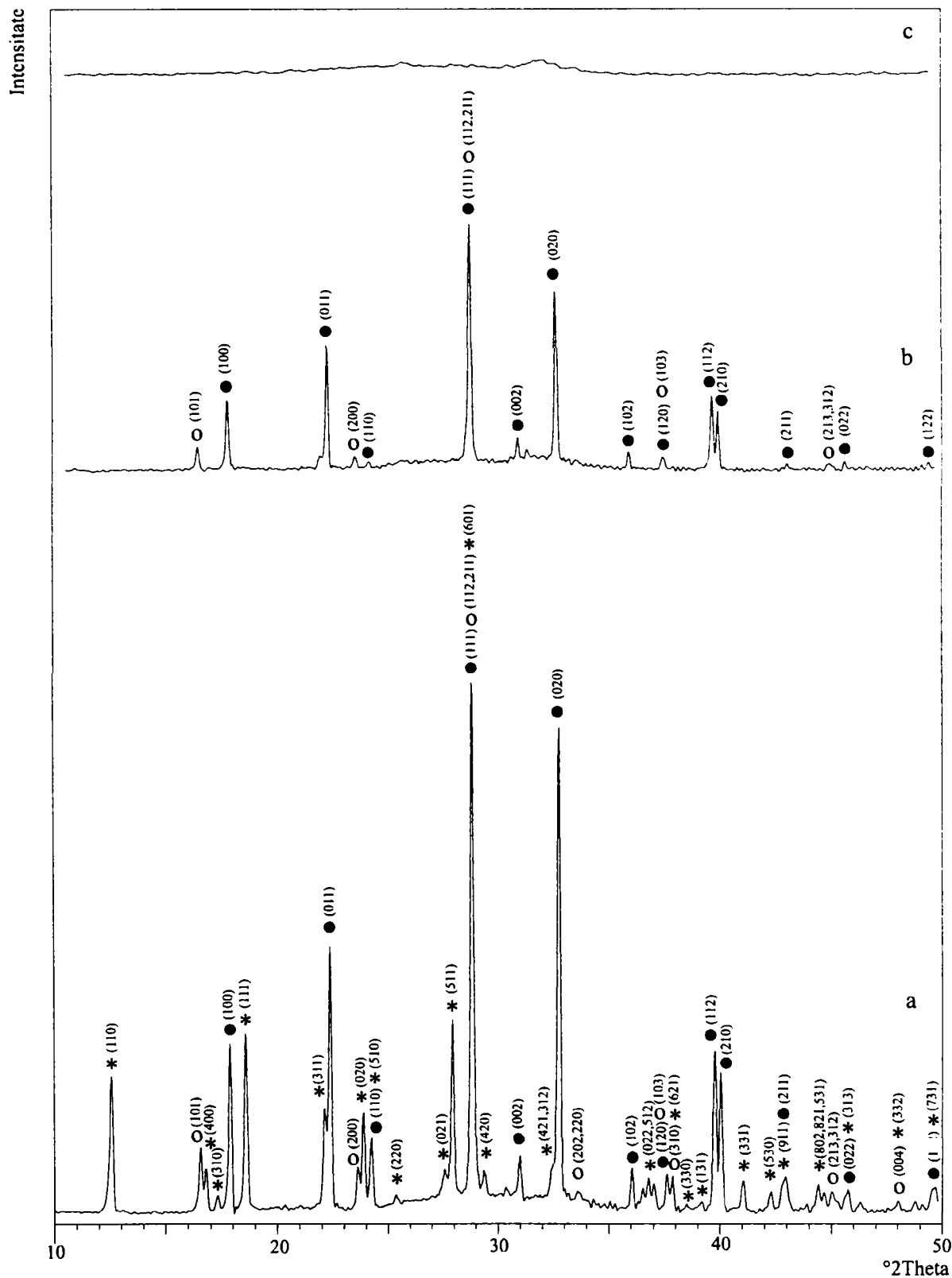


Figura IV.62. Spectrele de difracție de radiații X ale îngrășământului NP-Cu la diferite temperaturi

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 a – NP-Cu; b – NP-Cu tratat la 158°C; c – NP-Cu tratat la 350°C

IV.5.5. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de mangan

Spectrele de difracție de radiații X ale îngrășământului NP-Mn la diferite temperaturi sunt asemănătoare cu cele corespunzătoare ale îngrășământului NP simplu (figura IV.63). În cazul îngrășământului NP-Mn netratat termic fazele prezente sunt mai bine cristalizate (intensitatea liniilor este dublă față de cea a tuturor celorlalte îngrășăminte NP).

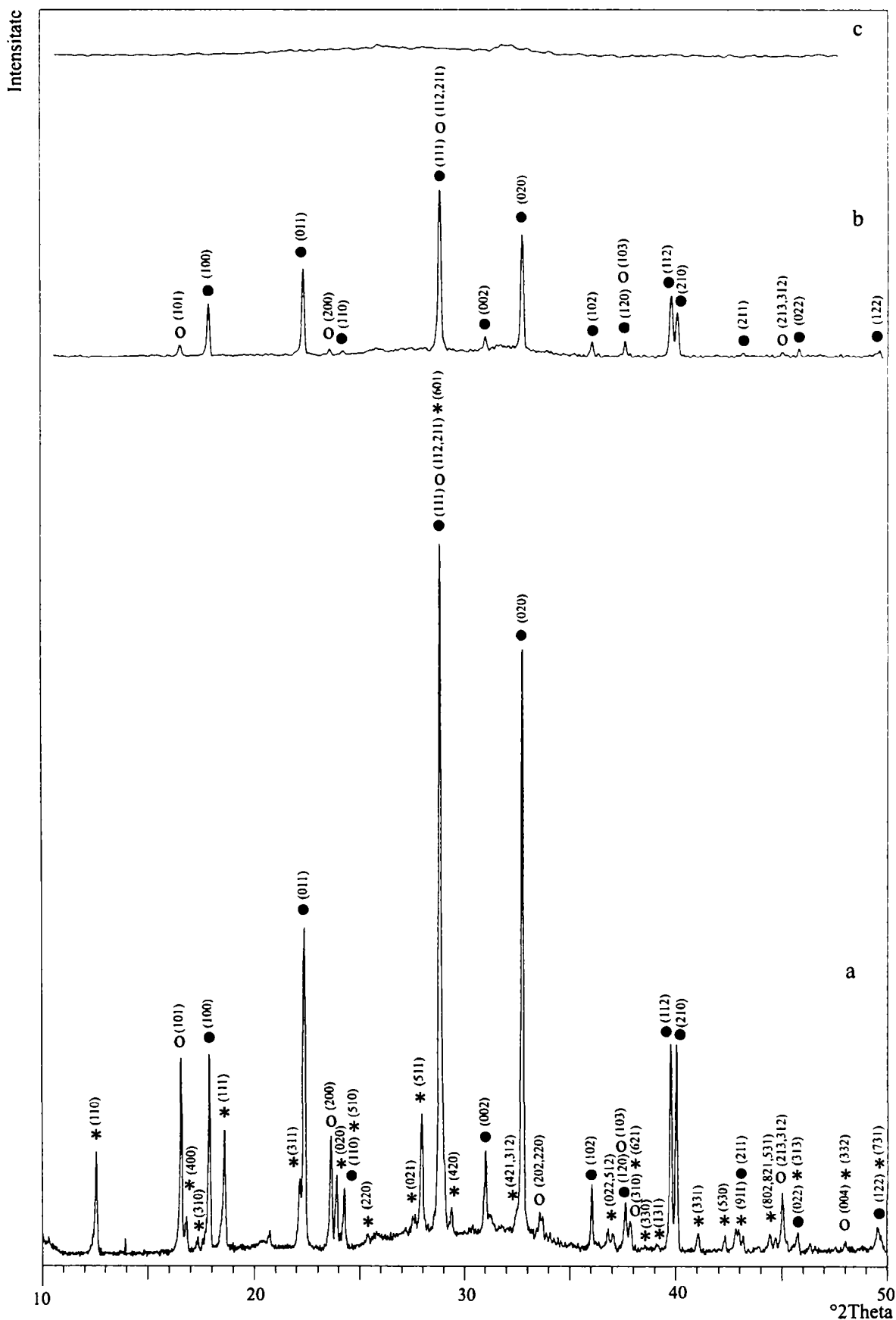


Figura IV.63. Spectrele de difracție de radiații X ale îngrășământului NP-Mn la diferite temperaturi

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 a – NP-Mn; b – NP-Mn tratat la 158°C; c – NP-Mn tratat la 350°C

IV.5.6. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de molibden

Îngrășământul NP-Mo tratat la diferite temperaturi conține aceleași faze cristaline ca și îngrășământul NP simplu (figura IV.64).

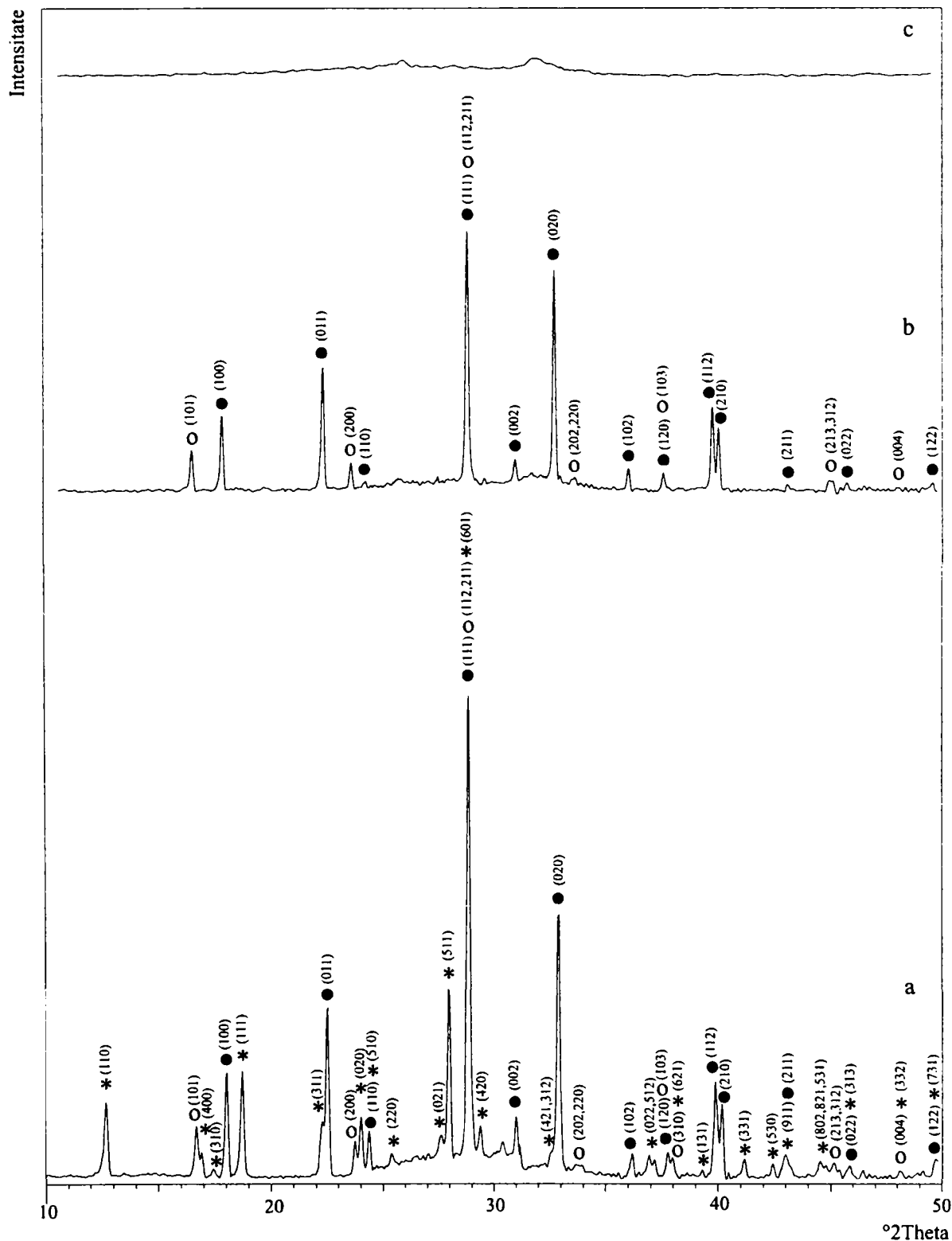


Figura IV.64. Spectrele de difracție de radiații X ale îngrășământului NP-Mo la diferite temperaturi

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 a - NP-Mo; b - NP-Mo tratat la 158°C; c - NP-Mo tratat la 350°C

IV.5.7. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de zinc [148]

Prin difracție de radiații X în îngrășământul NP-Zn au fost identificate, pe lângă componenți amorfii, aceleași trei faze cristaline ca în cazul îngrășământului NP simplu: NH_4NO_3 (forma cristalină IV, stabilă la temperatura ambiantă, ortorombic) [155]; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (tetragonal) [156] și $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ortorombic) [157]. În spectru (figura IV.65) apar câteva linii în plus față de celelalte îngrășăminte NP (fără și cu adaus de microelemente) dar acestea sunt foarte slabe și nu permit identificarea fazelor cărora le aparțin.

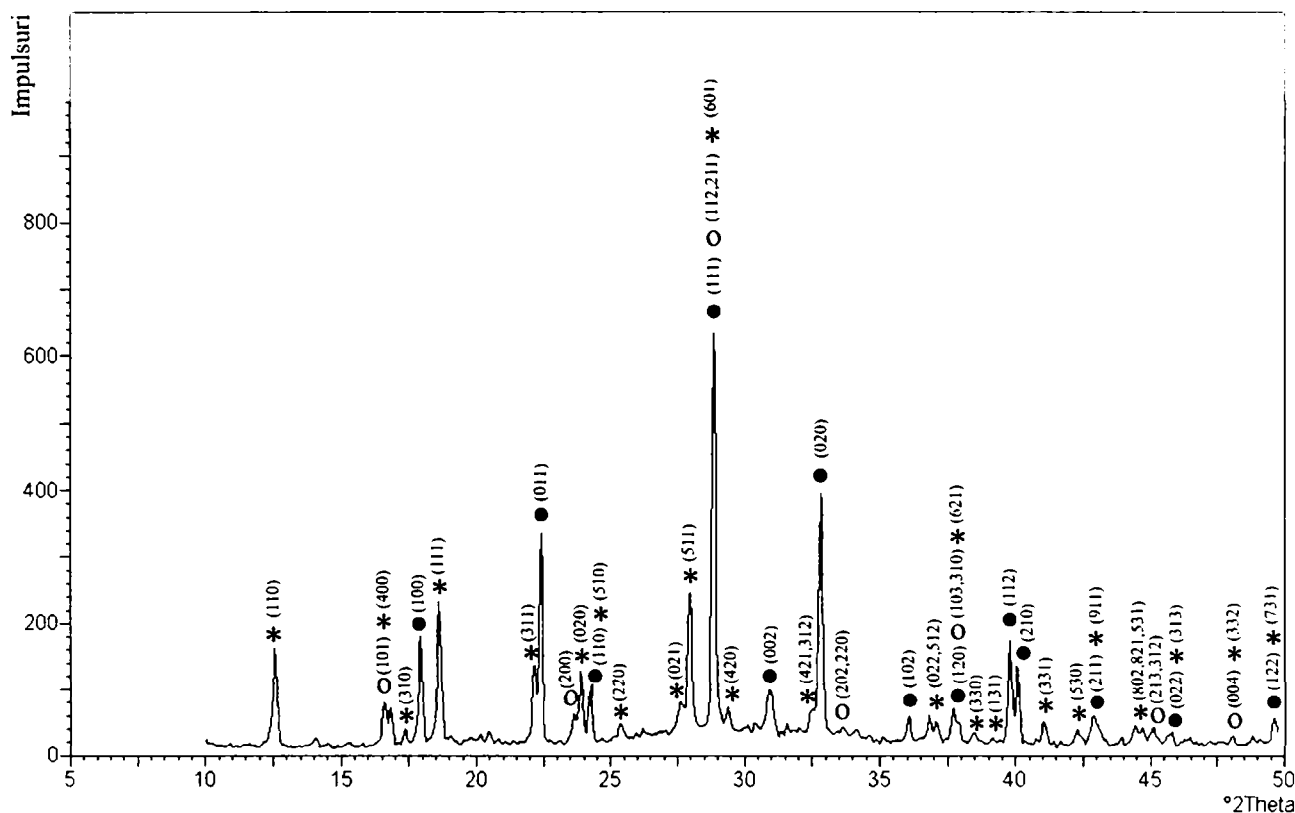


Figura IV.65. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn
 • NH_4NO_3 o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

În îngrășământul NP-Zn tratat la 80°C (IV.66) se constată prezența aceluiași faze cristaline ca în îngrășământul inițial. Intensitatea relativă a liniilor $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a scăzut iar cele mai puțin intense au și dispărut din spectru, deci transformarea acestei faze a început la o temperatură mai joasă decât în cazul îngrășământului NP simplu.

Din spectrul îngrășământului NP-Zn tratat la 120°C au dispărut liniile $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, deci până la această temperatură acesta s-a transformat, produșii fiind amorfii sau cvasicristalini (nu apar linii noi) – figura IV.67. Se constată că spre deosebire de îngrășământul NP, în îngrășământul NP-Zn transformarea $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s-a încheiat mult mai repede, la 120°C , adică la finalul celei de-a doua pierderi de masă.

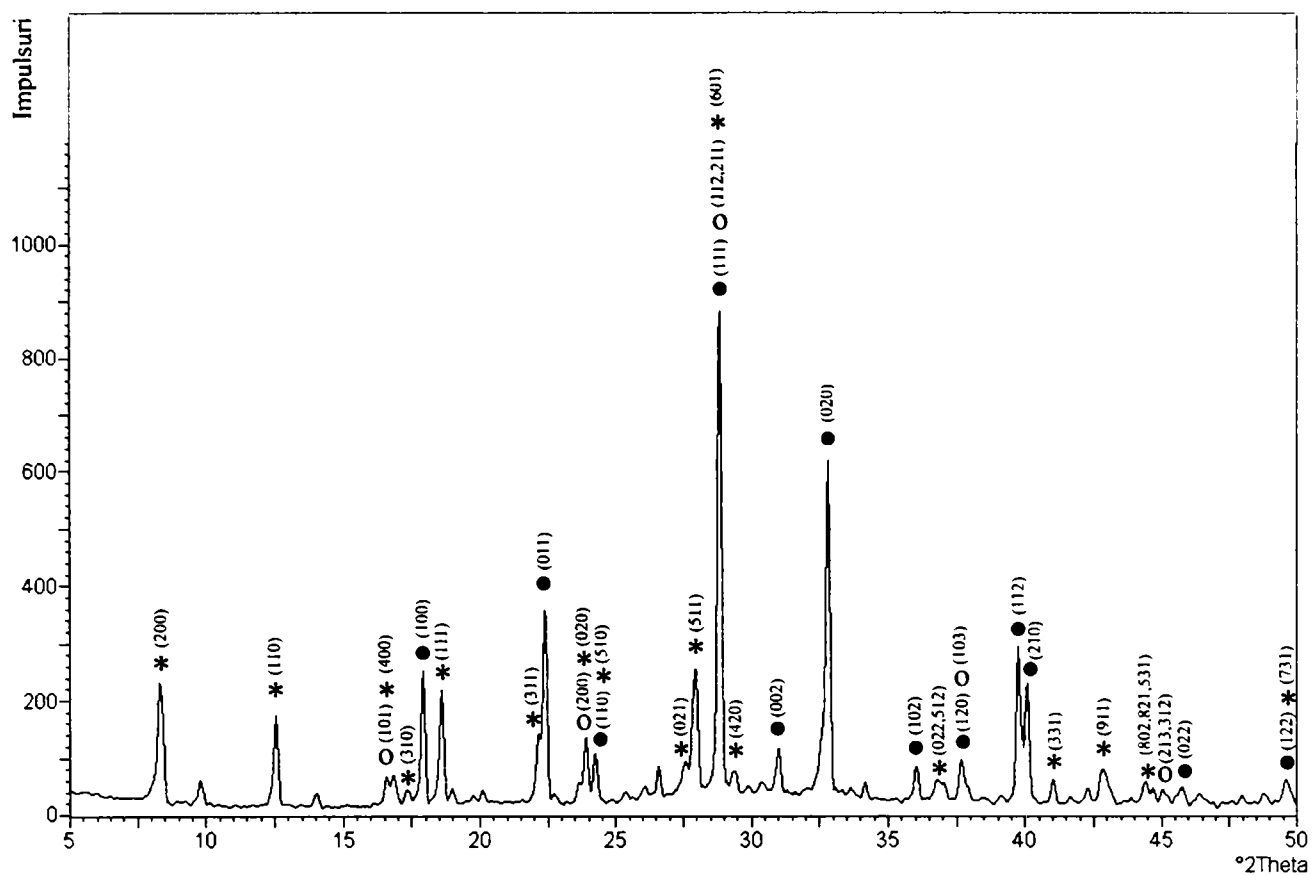


Figura IV.66. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn tratat la 80°C

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ * $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

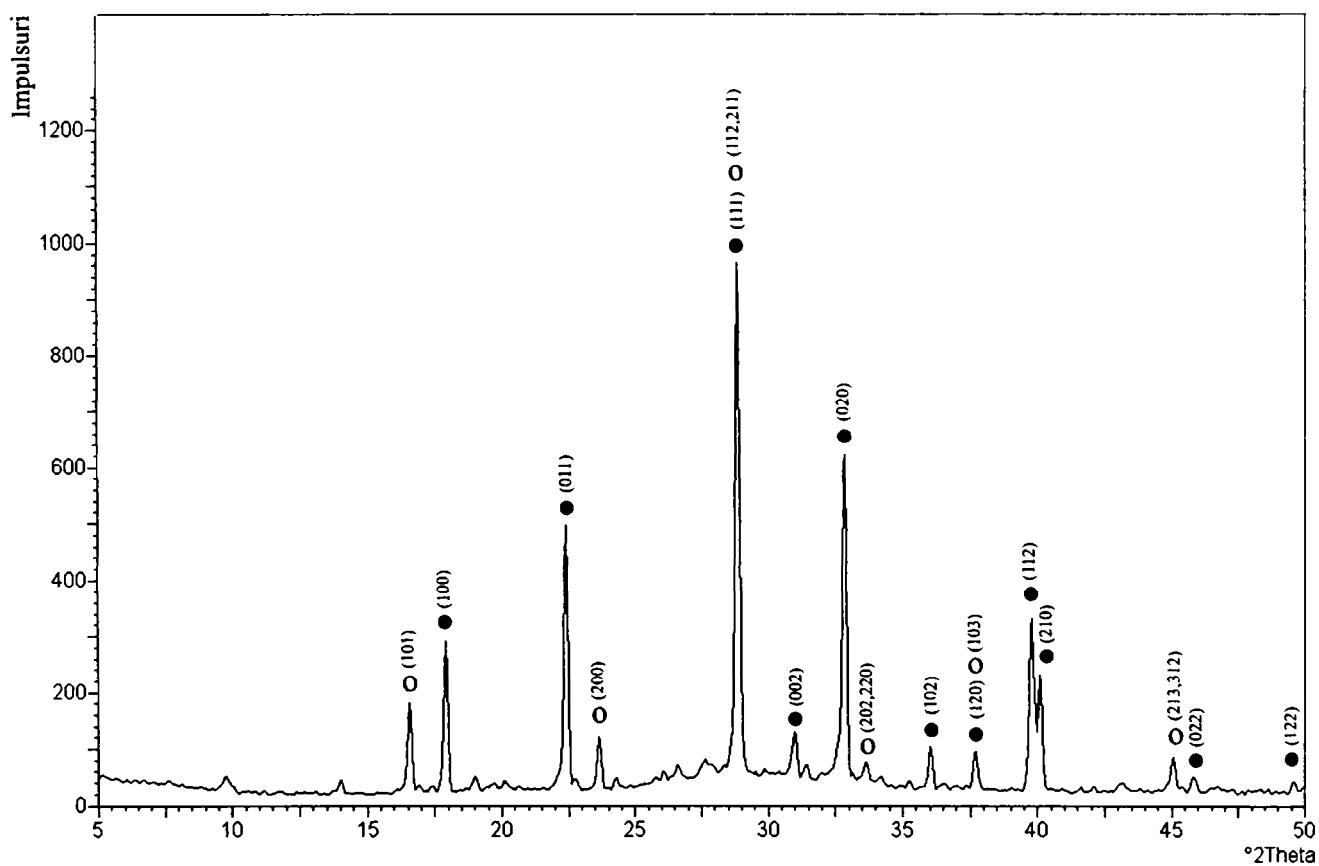


Figura IV.67. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn tratat la 120°C

● NH_4NO_3 ○ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

În spectrele îngrășământului NP-Zn tratat la 150°C (figura IV.68) și 180°C (figura IV.69) sunt prezente ca și la 120°C doar liniile NH₄NO₃ și NH₄H₂PO₄. La 150°C intensitatea acestora este doar ușor mai scăzută în comparație cu a celor din spectrul îngrășământului NP-Zn netratat termic (figura IV.65), deci aceste faze nu au suferit descompuneri majore până la această temperatură. La 180°C intensitatea liniilor a scăzut mai mult (în special a liniilor NH₄H₂PO₄), deci aceste faze au început să se descompună.

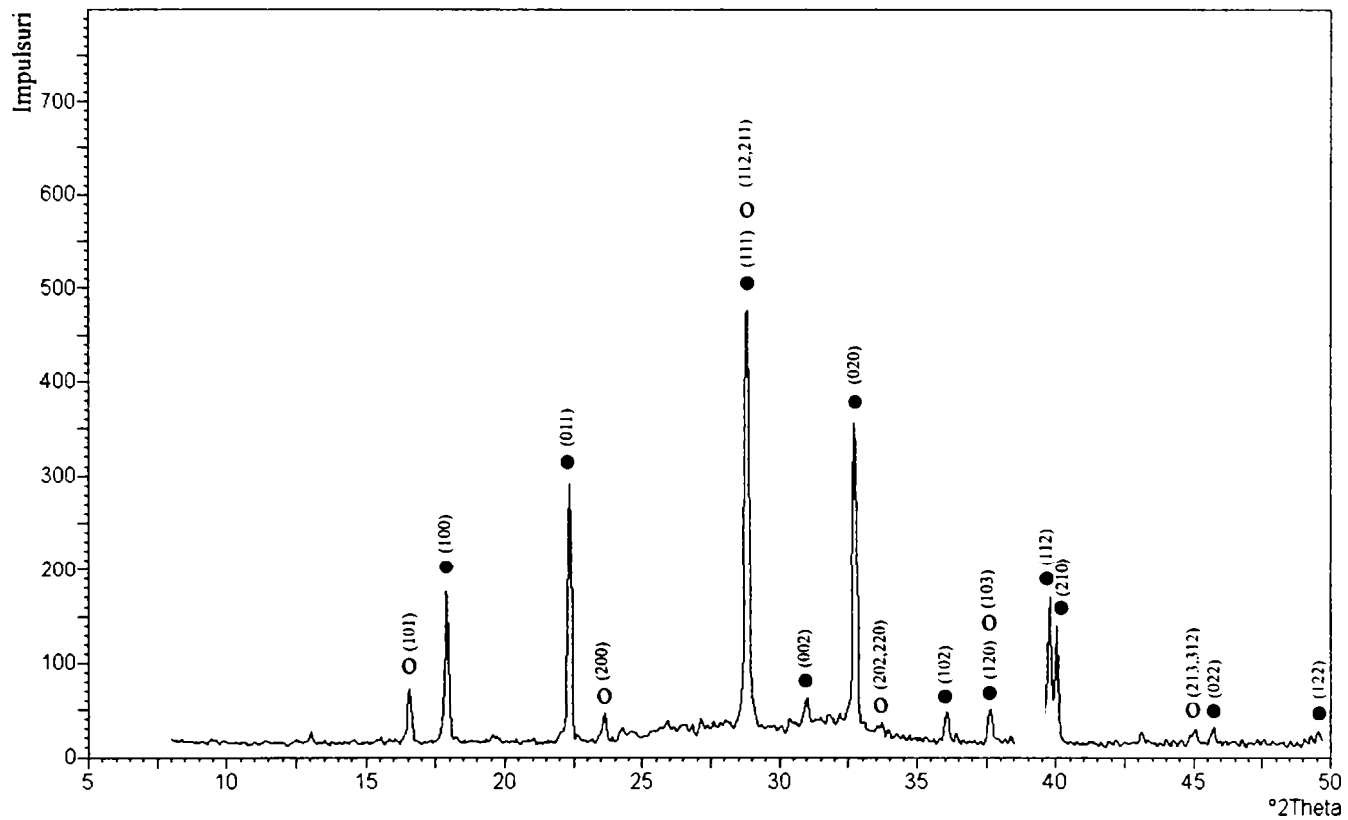


Figura IV.68. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn tratat la 150°C
 ● NH₄NO₃ ○ NH₄H₂PO₄

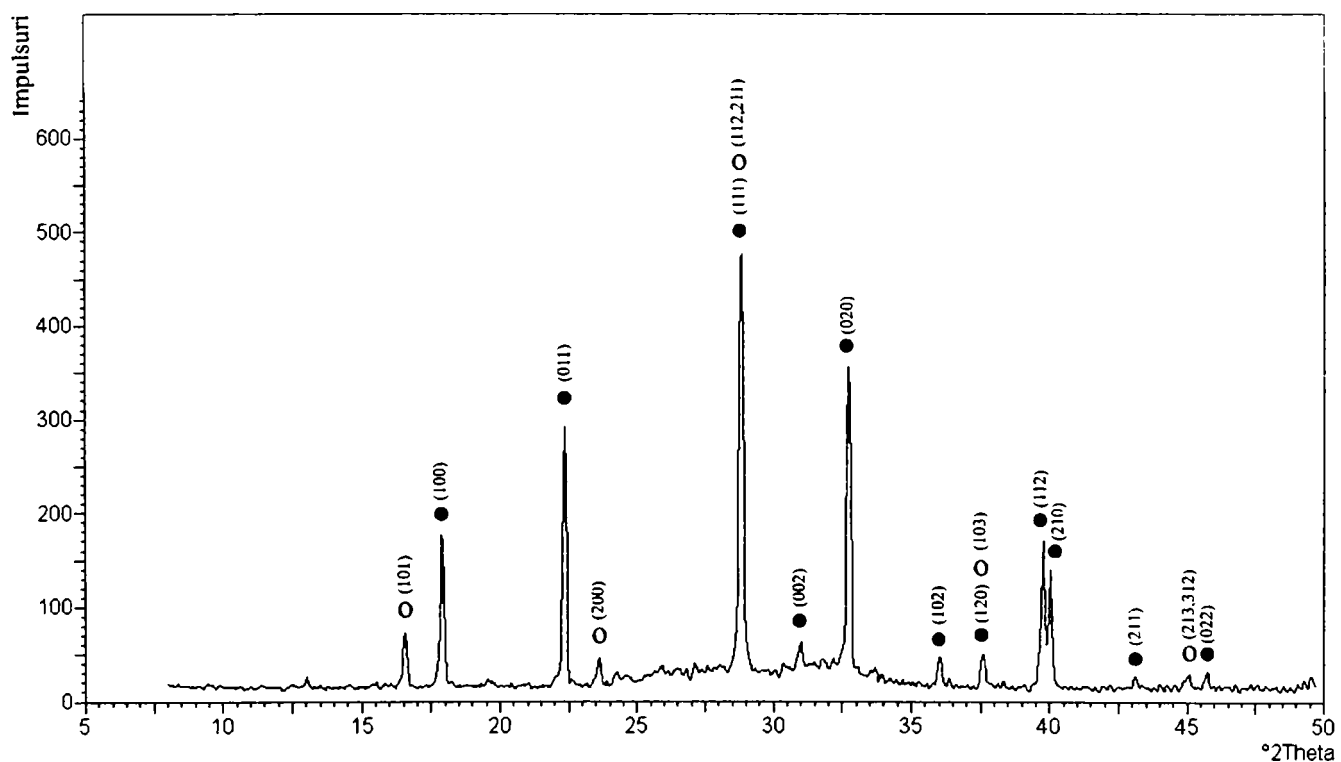


Figura IV.69. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn tratat la 180°C
 ● NH₄NO₃ ○ NH₄H₂PO₄

Îngrășământul NP-Zn tratat la 225°C conține componente amorf și o singură fază cristalină: NH_4NO_3 (figura IV.70), deci $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a suferit un proces de descompunere, produșii fiind amorf (la temperaturi mai mari de 150°C $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ începe să se descompună – figura IV.14).

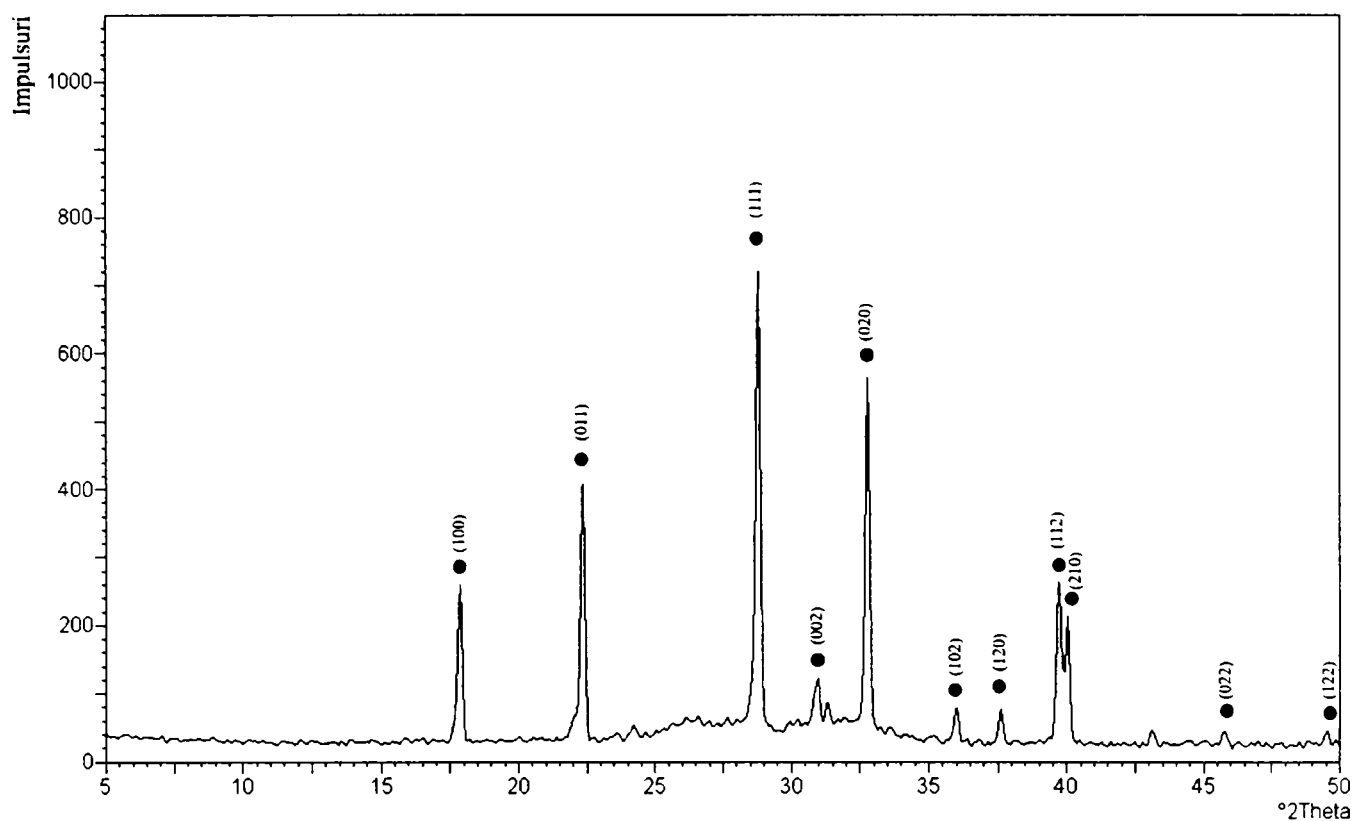


Figura IV.70. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn tratat la 225°C
• NH_4NO_3

Îngrășământul tratat la 350°C prezintă un spectru de difracție fără linii caracteristice, specific fazelor amorf sau cvasicristaline (figura IV.71).

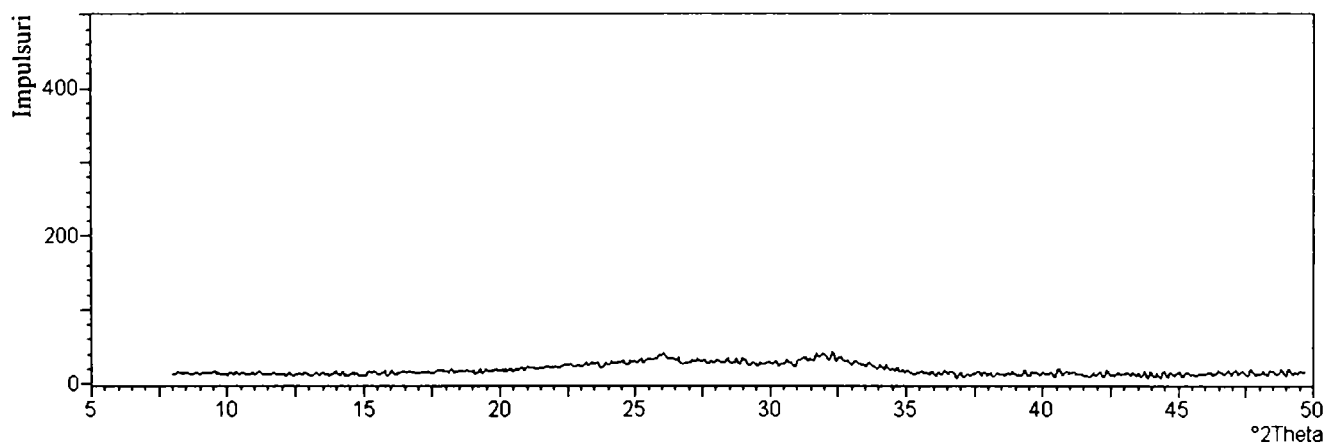


Figura IV.71. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn tratat la 350°C

La 600°C, pe lângă componente amorf, în îngrășământul NP-Zn apar noi faze cristaline: $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [158] și $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ [159] (figura IV.72).

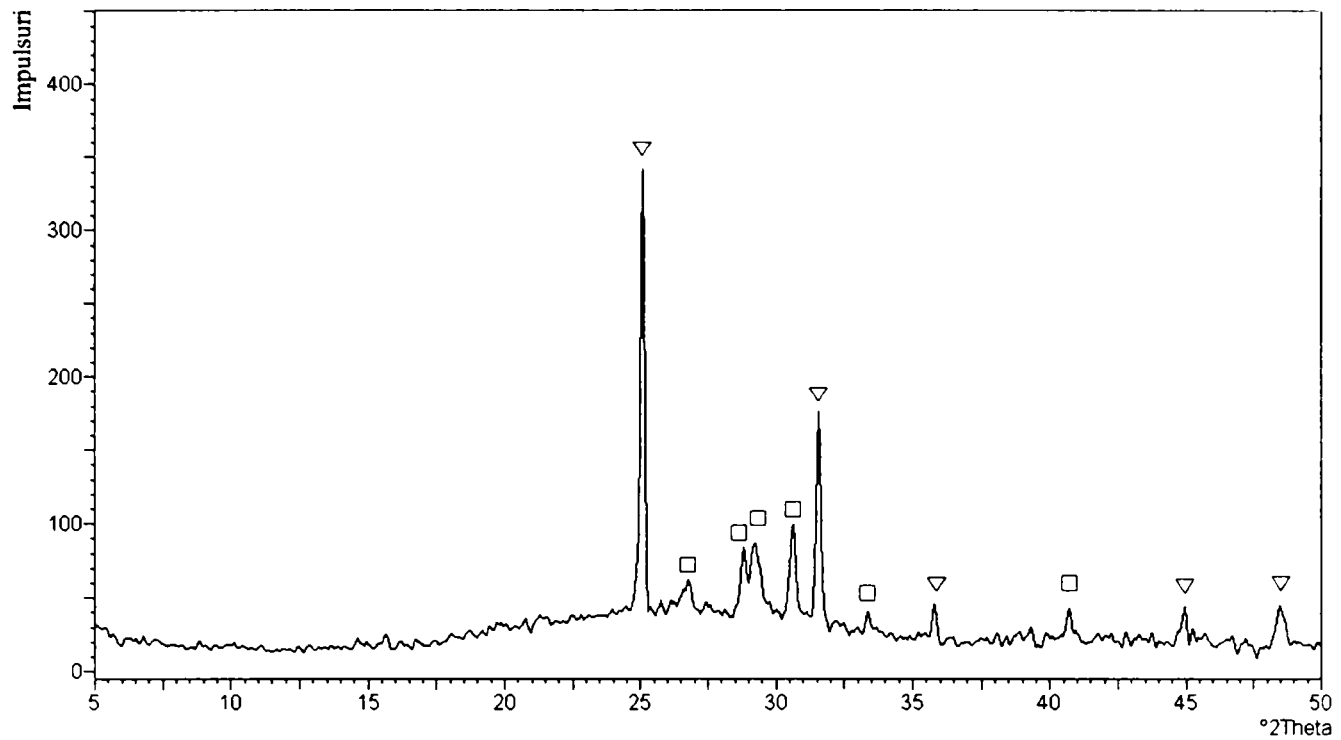


Figura IV.72. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn tratat la 600°C

□ $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ▽ $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Spectrul îngrășământului NP-Zn tratat la 800°C evidențiază prezența fazelor cristaline $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ [160] și $\beta\text{-(CaP}_2\text{O}_6)$ [161] (figura IV.73).

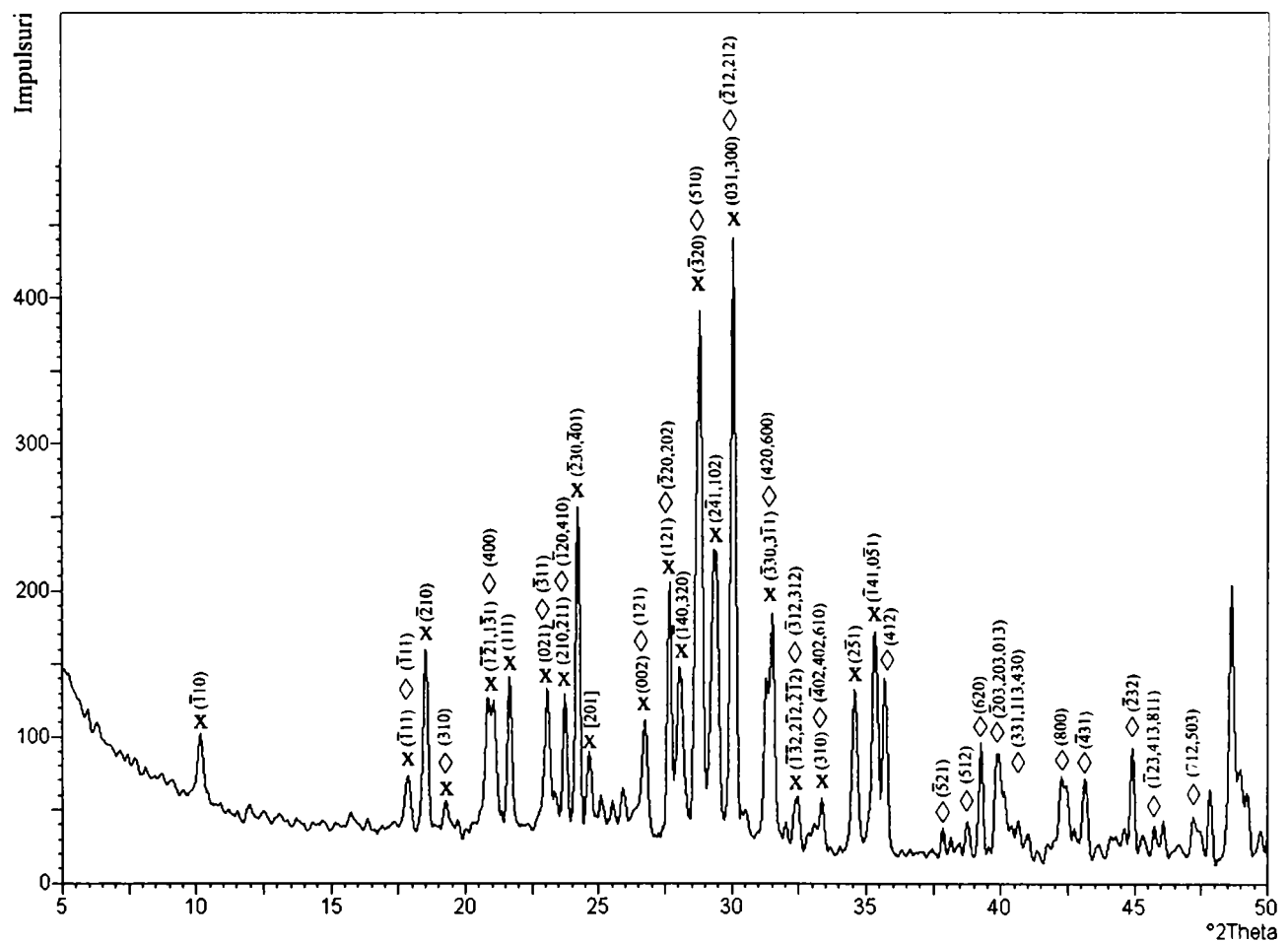


Figura IV.73. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP-Zn tratat la 800°C

x $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ ◇ $\beta\text{-(CaP}_2\text{O}_6)$

Deoarece comportamentul la încălzire al îngrășământului NP-Zn este diferit de cel al celorlalte îngrășăminte NP (adausul de zinc influențează comportamentul termic al azotatului de amoniu, capitolul IV.3.7), s-a înregistrat și spectrul de difracție de radiații X al NH_4NO_3 cu adaus de 1% zinc (sub formă de ZnCl_2) (figura IV.74). Majoritatea liniilor de difracție aparțin azotatului de amoniu. Datorită intensității prea mici, celelalte linii n-au putut fi atribuite. Deși adausul de ZnCl_2 influențează comportamentul termic al azotatului de amoniu, el nu contribuie la formarea unor faze noi care să poată fi identificate prin difracție de radiații X.

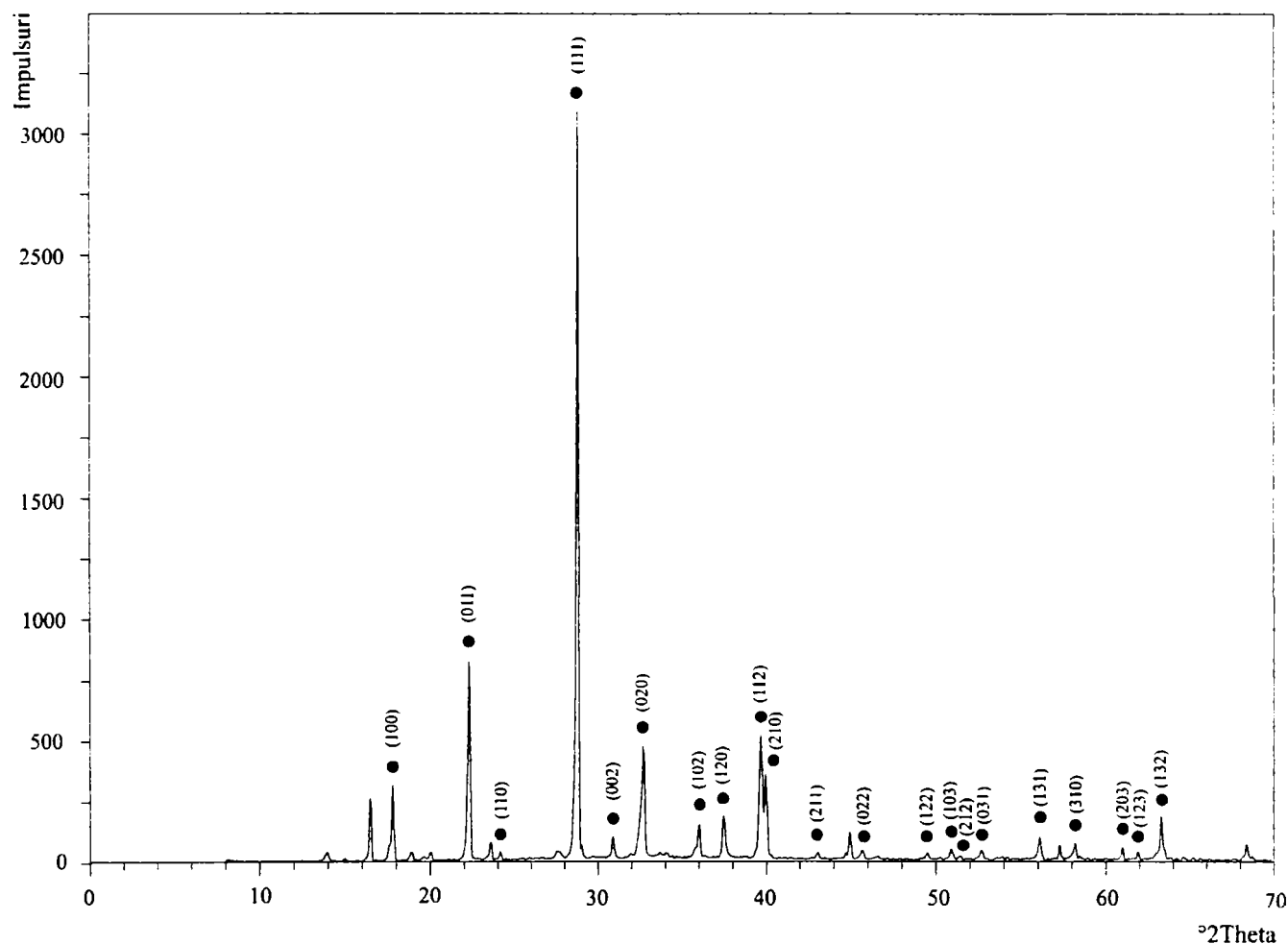


Figura IV.74. Spectrul de difracție de radiații X al probei $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{ZnCl}_2$
 • NH_4NO_3

Concluzie

Adausul de microelemente nu influențează fazele cristaline care apar în îngrășămintele inițiale și după tratamentul acestora la diferite temperaturi. Doar în cazul adausului de mangan se constată că în îngrășământul netratat termic fazele prezente sunt mai bine cristalizate.

IV.6. Studii prin microscopie electronică

IV.6.1. Studii asupra nitrofosfatului simplu [147]

În figura IV.75 sunt prezentate imagini ale îngreșământului NP preluate cu microscopul electronic cu baleiaj. Se observă conglomerate de cristale cu habitus slab tabular având dimensiuni de până la 10 μm .

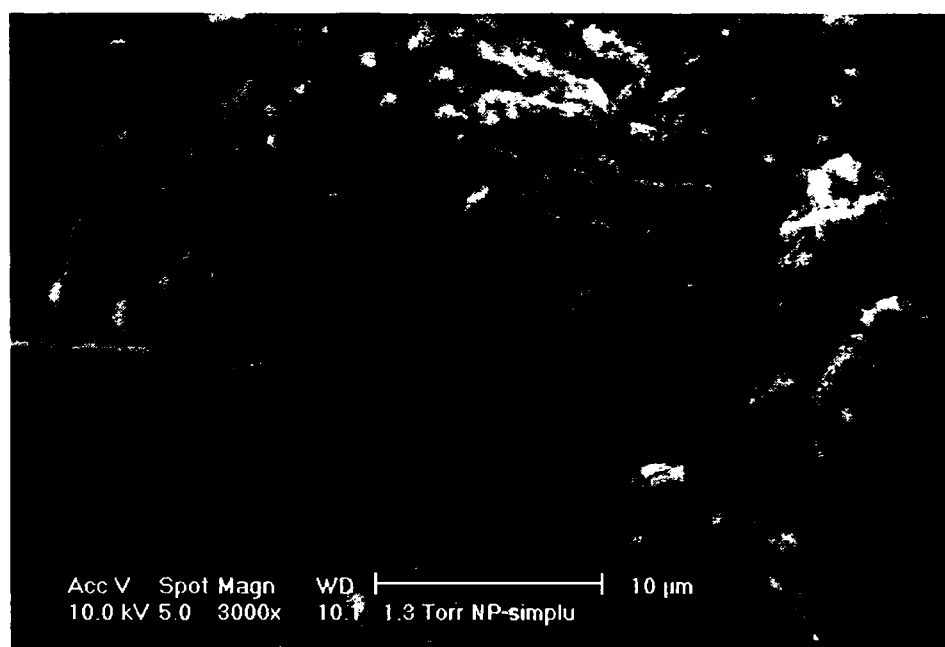
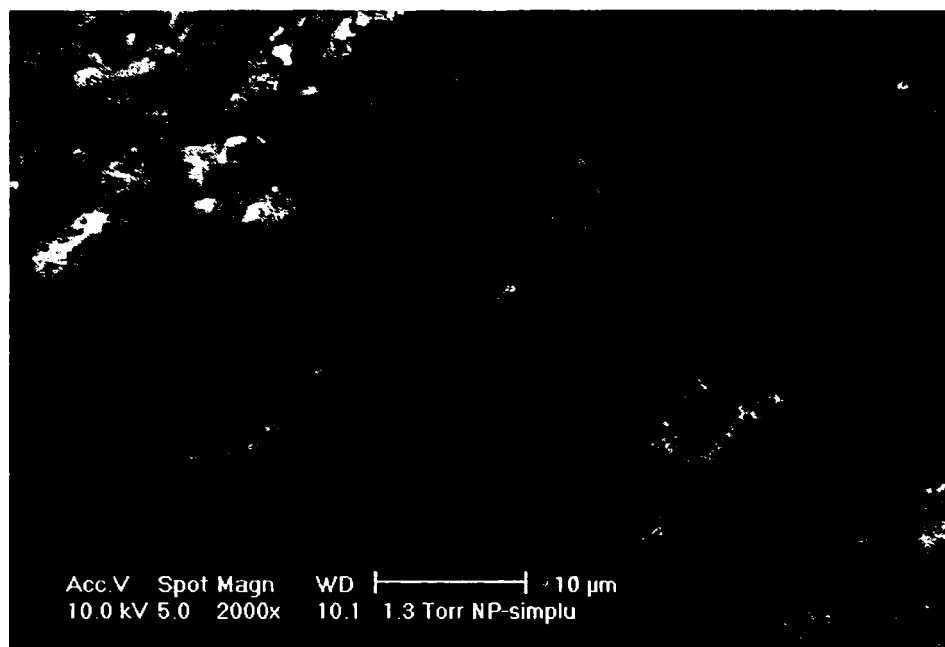


Figura IV.75. Imagini ale îngreșământului NP

IV.6.2. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de bor

În imaginile îngrășământului NP-B apar conglomerate de cristale ușor tabulare cu dimensiuni de până la 15 μm și cristale aciculare (columnare) cu dimensiuni de până la 15 μm (figura IV.76).

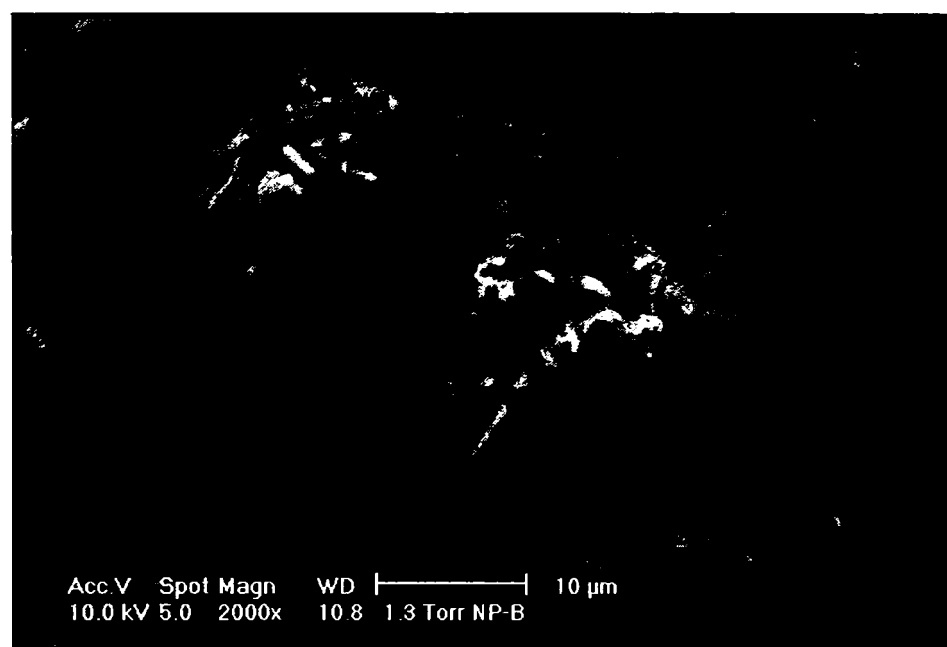
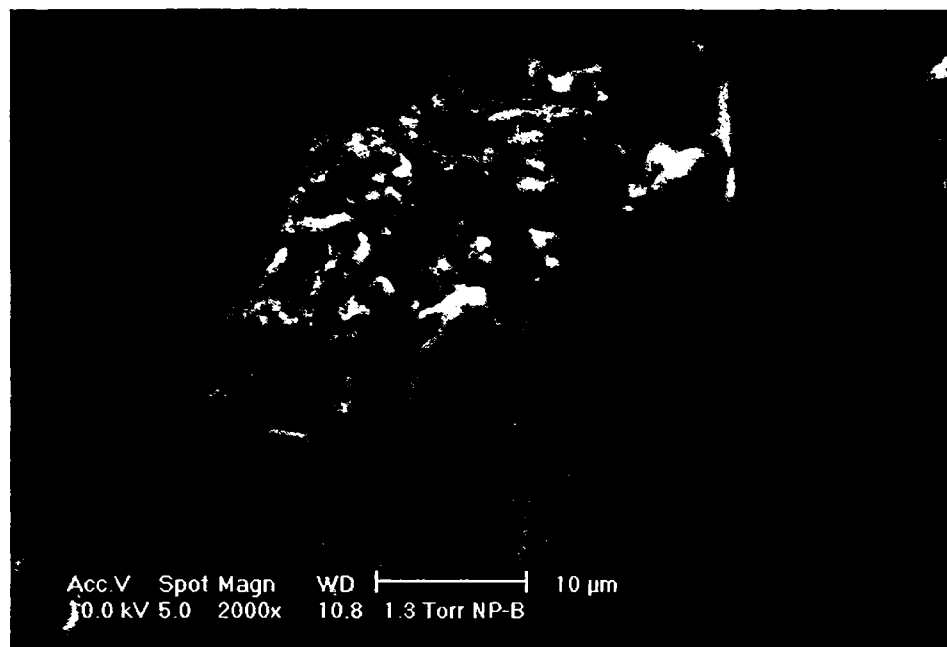


Figura IV.76. Imagini ale îngrășământului NP-B

IV.6.3. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cobalt

Imaginile îngreșământului NP-Co prezintă conglomerate de cristale ușor tabulare cu dimensiuni de până la 15 μm și cristale aciculare (columnare) cu dimensiuni de până la 25 μm (figura IV.77).

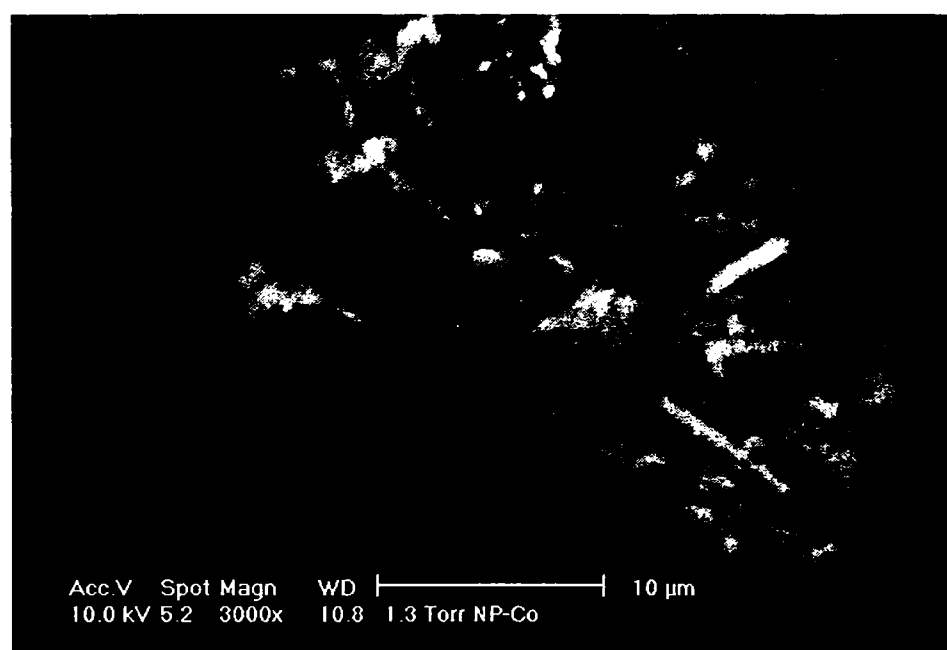
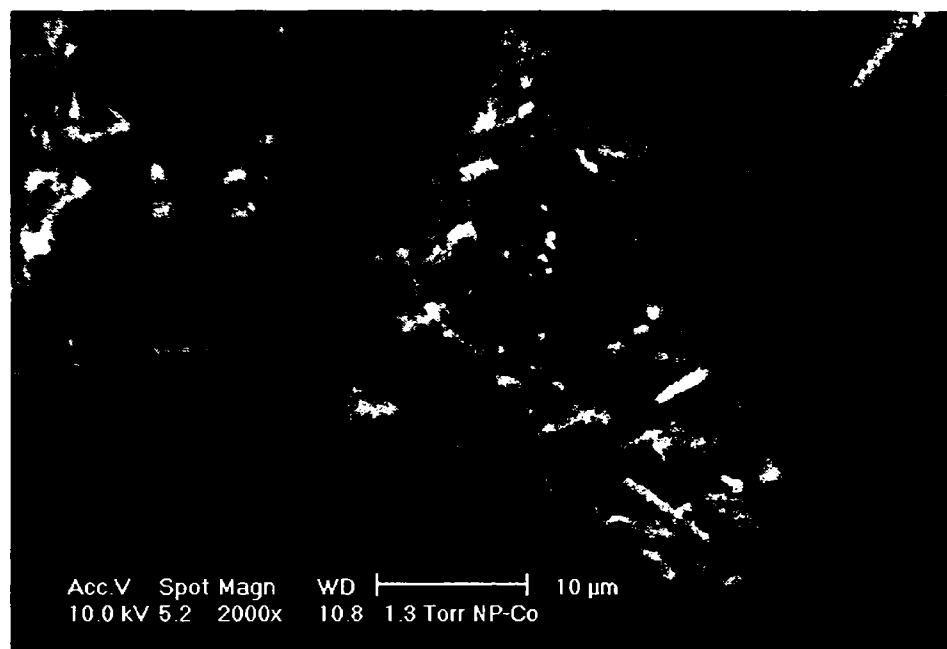


Figura IV.77. Imagini ale îngreșământului NP-Co

IV.6.4. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de cupru

În figura IV.78 sunt prezentate imagini ale îngrășământului NP-Cu. Se observă conglomerate de cristale predominant aciculare cu dimensiuni de până la 15 μm .

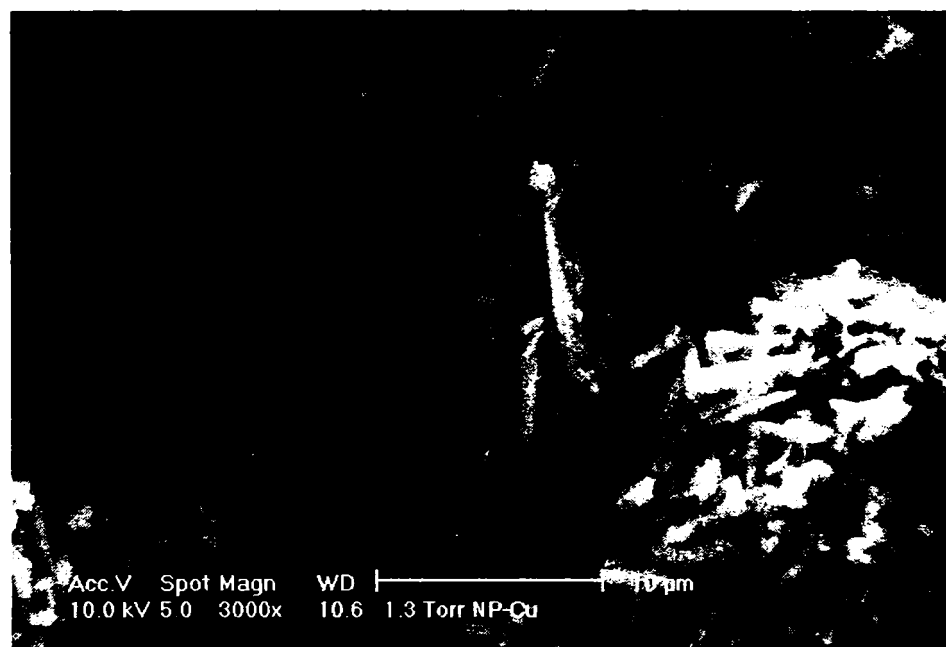


Figura IV.78. Imagini ale îngrășământului NP-Cu

IV.6.5. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de mangan

Imaginile îngrășământului NP-Mn (figura IV.79) evidențiază prezența unor conglomerate de cristale cu contururi neregulate.

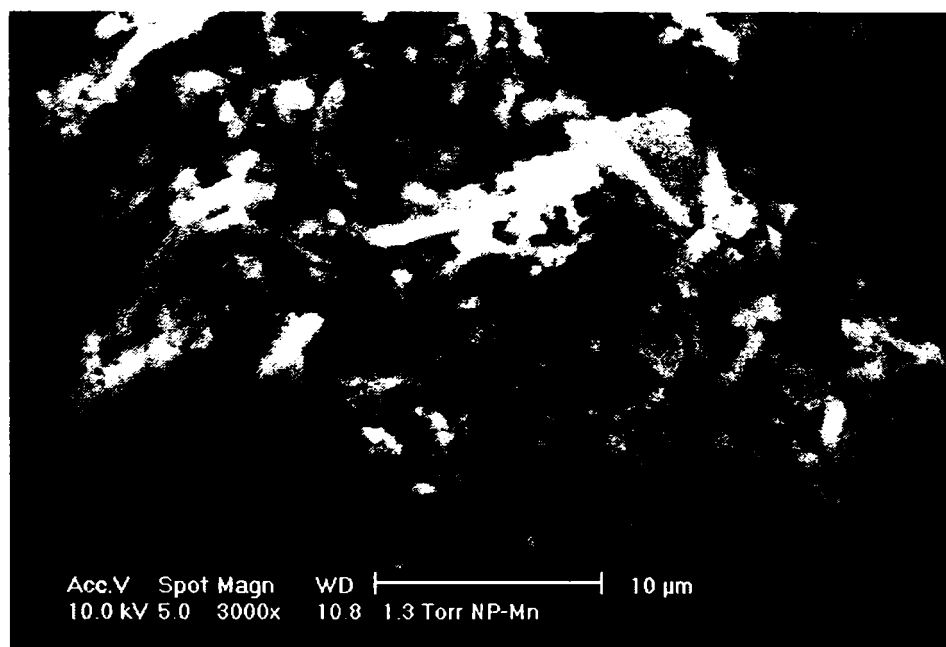
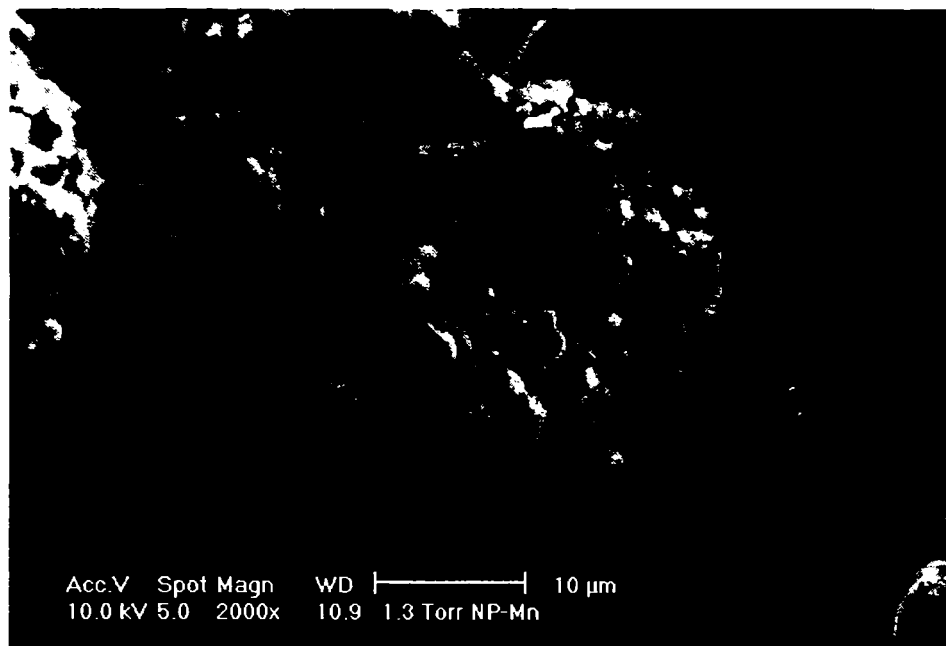


Figura IV.79. Imagini ale îngrășământului NP-Mn

IV.6.6. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de molibden

Îngrășământul NP-Mo prezintă conglomerate de cristale cu aspect fibros (figura IV.80).

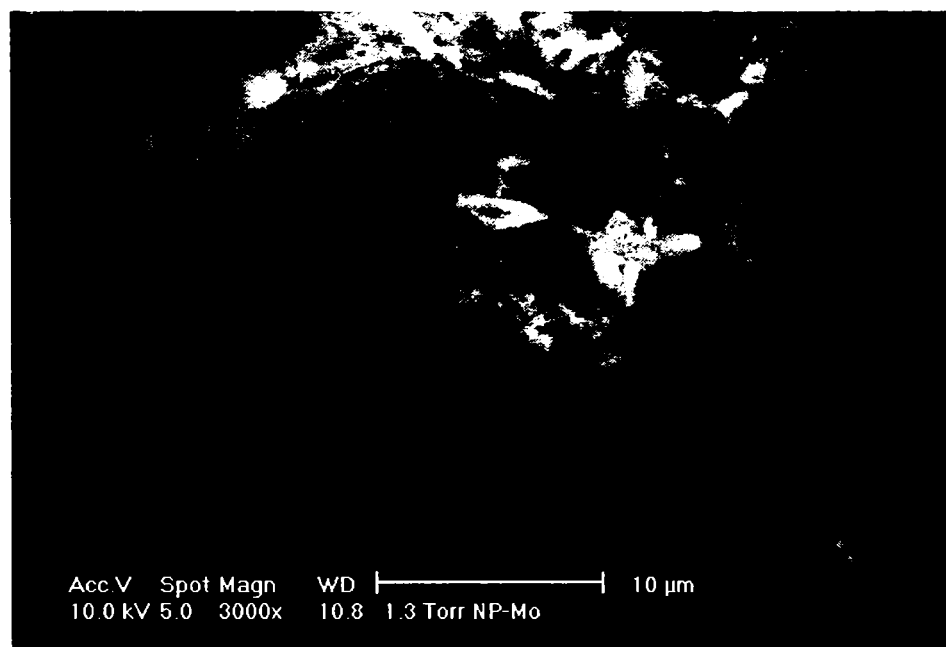
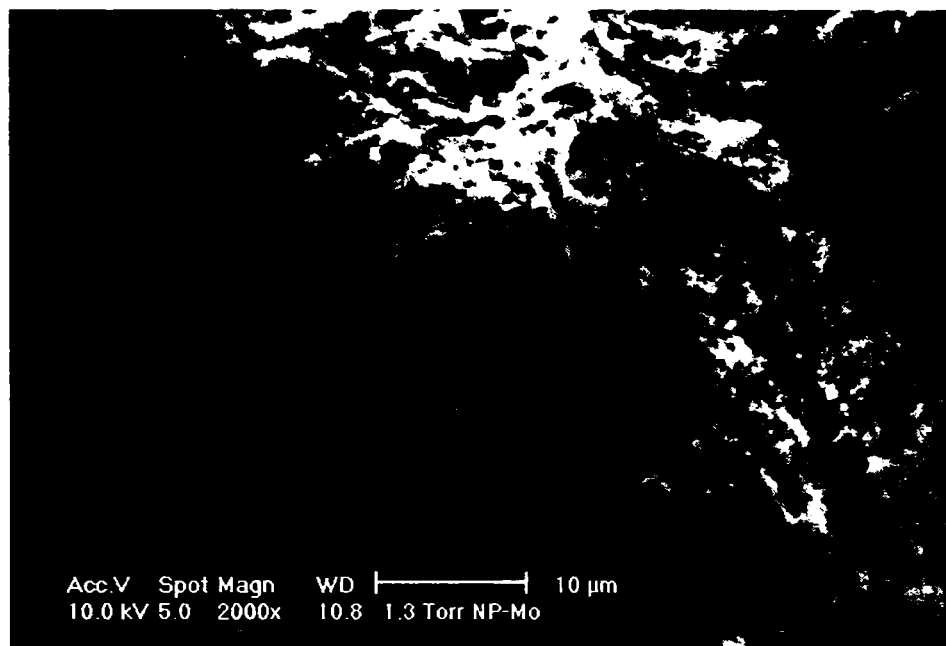


Figura IV.80. Imagini ale îngrășământului NP-Mo

IV.6.7. Studii asupra nitrofosfatului cu adaus de zinc [148]

În figura IV.81 sunt prezentate imagini ale îngrășământului NP-Zn. Îngrășământul netratat termic prezintă conglomerate de cristale aciculare și cristale cu aspect fibros. După tratament termic la 150°C, conglomeratele de cristale au formă nedefinită (figura IV.82).

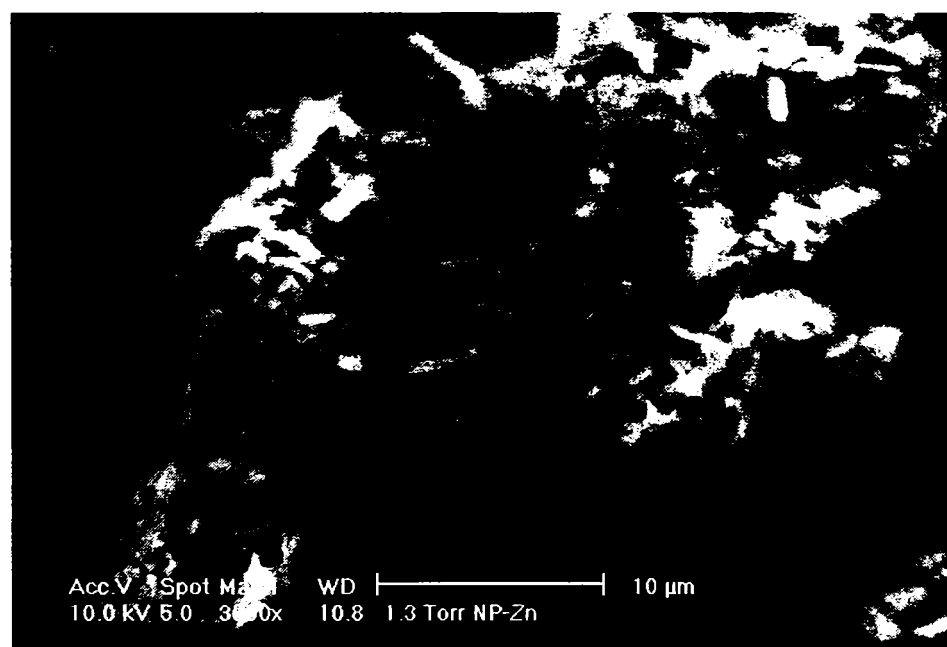
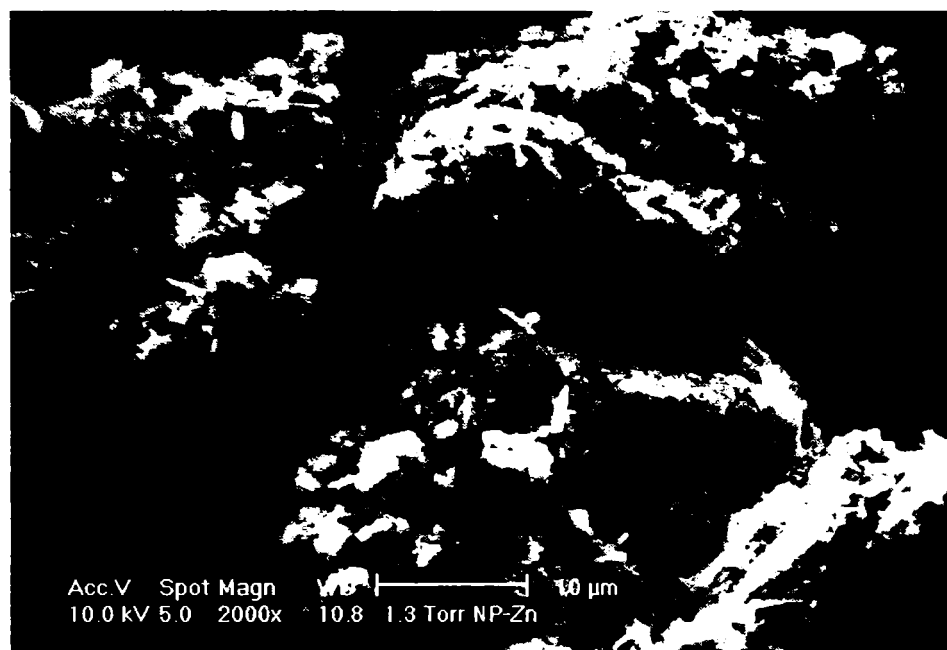


Figura IV.81. Imagini ale îngrășământului NP-Zn

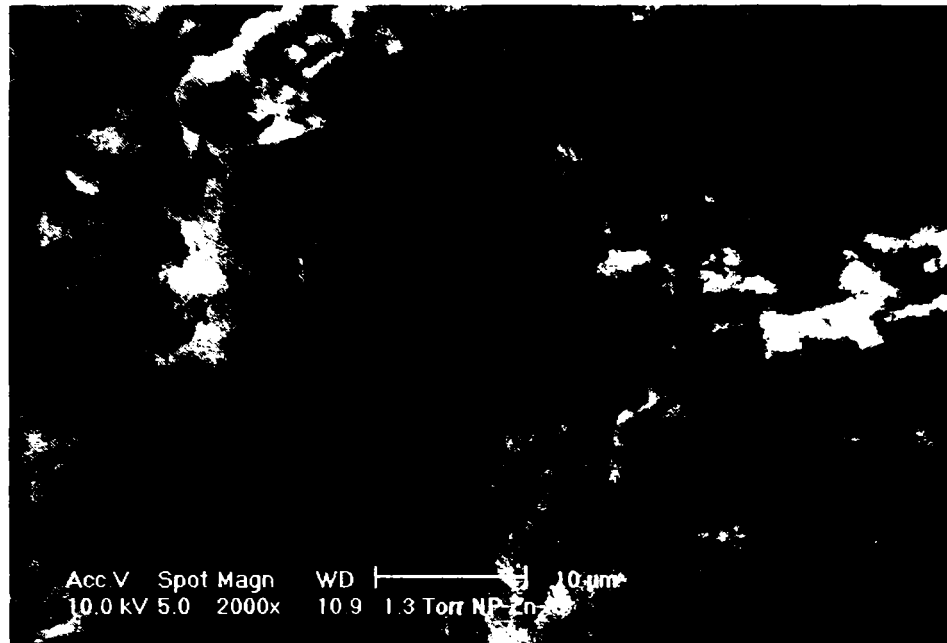


Figura IV.82. Imagine a îngrășământului NP-Zn după tratament termic la 150°C

Concluzie

Adausul de microelemente influențează forma și aspectul conglomeratelor de cristale (habitusul cristalin).

IV.7. Studii cinetice

Pentru îngrășămintele complexe de tip nitrofosfați, s-au efectuat studii cinetice asupra celui de-al patrulea proces cu pierdere de masă (capitolul IV.3).

IV.7.1. Studii cinetice în regim izoterm

Studii în regim izoterm au fost efectuate pentru îngrășămintele NP [162, 163], NP-B [164], NP-Co, NP-Cu și NP-Mo.

Cinetica proceselor de descompunere termică poate fi descrisă de ecuația de viteză:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (\text{IV.11})$$

în care: α este gradul de conversie;
 t – timpul;
 T – temperatura absolută, K;
 $f(\alpha)$ – modelul cinetic.

În figura IV.83 este exemplificată pentru îngrășământul NP variația gradului de conversie în funcție de timp, la trei temperaturi: 494, 507 și 517K.

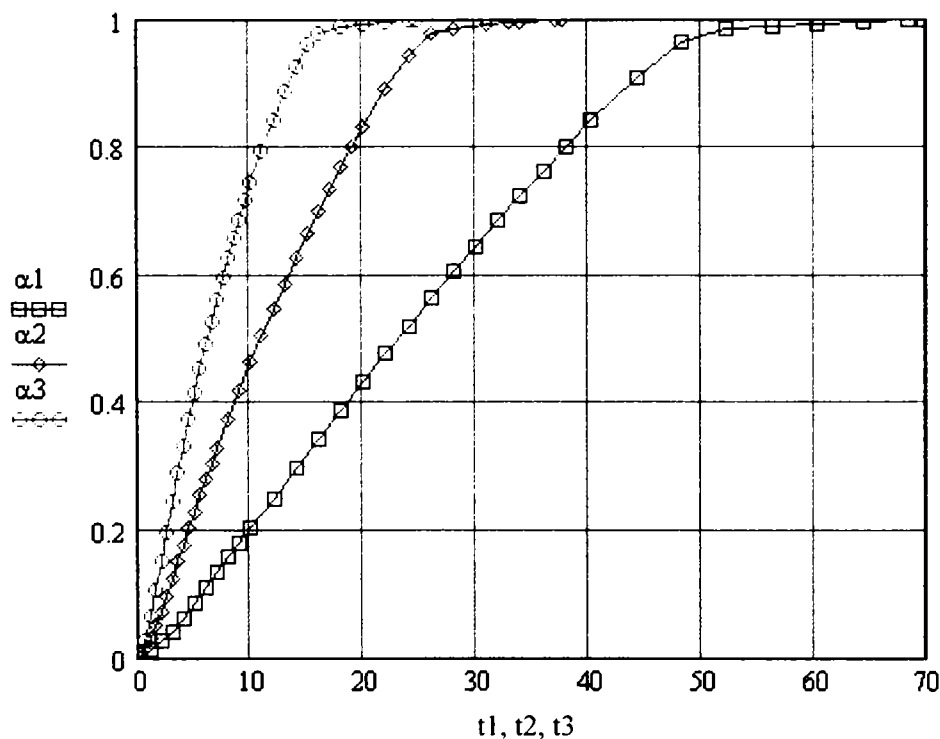


Figura IV.83. Variația gradului de conversie în funcție de timp pentru îngrășământul NP, la 494, 507 și 517K

După înlocuirea $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ în ecuația (IV.11) și logaritmare se obține:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k(T) + n \ln(1-\alpha) \quad (\text{IV.12})$$

Din reprezentarea grafică a membrului stâng al ecuației (IV.12) în funcție de $\ln(1-\alpha)$ (figura IV.84 – exemplificare pentru îngrășământul NP) se obțin valorile lui $\ln k(T)$ și n pentru fiecare temperatură. În tabelul IV.10 sunt prezentate valorile pentru $k(T)$ și n obținute din ecuația (IV.12).

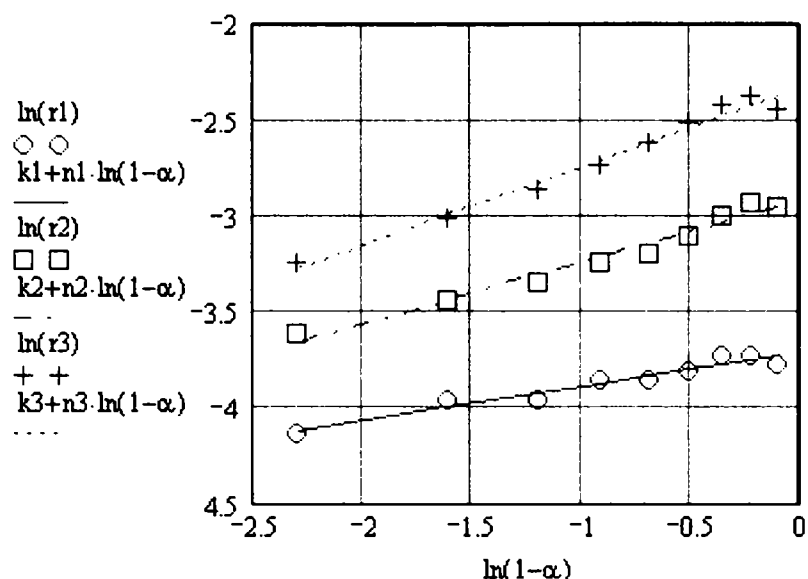


Figura IV.84. Reprezentarea grafică a $\ln(d\alpha/dt)$ în funcție de $\ln(1-\alpha)$, pentru îngrășământul NP

Tabelul IV.10. Parametrii Arrhenius evaluați din date izoterme conform ecuației (IV.12)

Îngrășământul	T (K)	$k(T), s^{-1}$	n
NP	494	0,0244	0,1782
	507	0,0537	0,3187
	517	0,0974	0,4117
NP-B	494	0,0291	0,2378
	509	0,0673	0,3217
	522	0,1588	0,3960
NP-Co	500	0,0377	0,2516
	509	0,0641	0,3165
	519	0,1093	0,3748
NP-Cu	494	0,0312	0,2607
	508	0,0641	0,3141
	522	0,1382	0,3633
NP-Mo	499	0,0367	0,2341
	509	0,0674	0,3359
	519	0,1206	0,3653

Variația ordinului de reacție cu temperatura indică faptul că procesul studiat este complex.

Reprezentarea Arrhenius corespunzătoare (figura IV.85 – exemplificare pentru îngrășământul NP) este practic liniară și conduce la valorile pentru energia de activare și factorul preexponențial prezentate în tabelul IV.11.

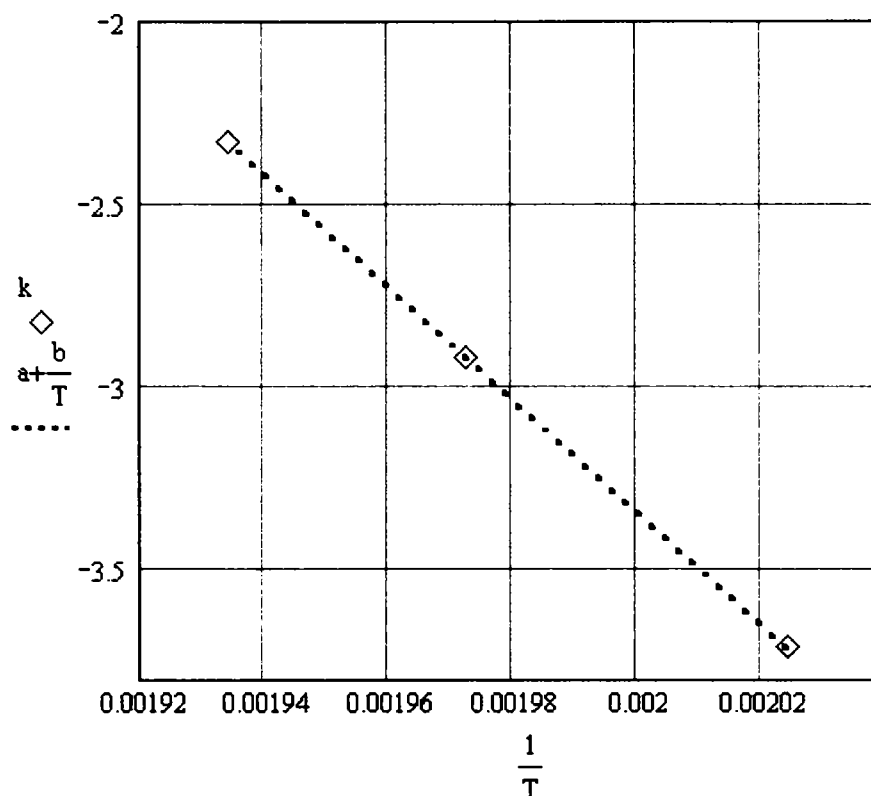


Figura IV.85. Reprezentarea grafică a valorilor $\ln(k/T)$ în funcție de $(1/T)$, în cazul îngrășământului NP

Tabelul IV.11. Energia de activare și factorul preexponențial obținute din reprezentarea Arrhenius (figura IV.85)

Îngrășământul	E, kJ/mol	A. min^{-1}	Coefficient de corelare
NP	127,76	$7,86 \cdot 10^{11}$	0,99998
NP-B	129,51	$1,40 \cdot 10^{12}$	0,998
NP-Co	120,78	$1,58 \cdot 10^{11}$	0,9998
NP-Cu	116,36	$5,97 \cdot 10^{10}$	0,9991
NP-Mo	129,00	$1,15 \cdot 10^{12}$	0,99994

Alternativ, se poate utiliza ecuația (IV.13), pentru un grad de conversie dat:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha} = \ln[A(1-\alpha)^n] - \frac{E}{RT} \quad (\text{IV.13})$$

În tabelul IV.12 sunt prezentate valorile energiei de activare obținute prin **metoda izoterm-izoconversională** descrisă de ecuația (IV.13). Variația cu conversia a energiei de activare astfel obținută este prezentată în figura IV.86 (pentru îngrășământul NP).

Tabelul IV.12. Valorile energiei de activare (în kJ/mol) obținute prin metoda izoterm-izoconversională (ecuația IV.13)

Îngrășământul	α	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
NP		123,28	125,16	120,79	120,00	114,57	104,01	101,22	87,23	82,35
NP-B		122,33	126,62	125,86	127,51	128,01	122,49	104,96	108,39	103,60
NP-Co		113,05	115,04	117,03	118,73	113,15	110,86	104,90	97,43	86,18
NP-Cu		109,67	112,34	117,10	114,76	111,41	110,09	108,49	105,48	94,21
NP-Mo		124,74	124,09	122,18	125,60	119,02	117,77	114,93	106,80	93,18

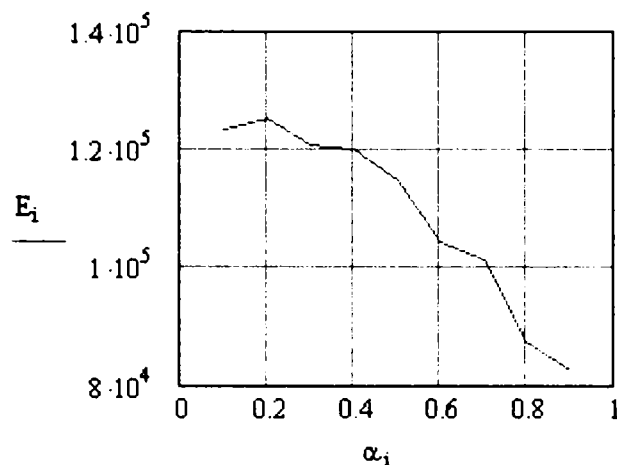


Figura IV.86. Variația energiei de activare (metoda izoterm-izoconversională) în funcție de conversie, pentru îngrășământul NP

După cum reiese din tabelul IV.12 și figura IV.86, energia de activare variază semnificativ cu creșterea gradului de conversie, ceea ce constituie un indiciu asupra complexității procesului. Totuși, acest efect nu ar fi fost observat dacă parametrii s-ar fi determinat doar pentru o valoare a gradului de conversie, după cum se procedează de obicei.

Variația ordinului de reacție în procesele complexe a fost observată de Sbirrazuolli și Vyazovkin când au corelat date experimentale izoterme cu modele de reacție $(1-\alpha)^n$ și $\alpha^m(1-\alpha)^n$ [135].

Estimarea **parametrilor efectului de compensare** pentru reacțiile a căror energie de activare depinde de gradul de conversie se poate face utilizând **metoda Budrugaec-Segal**, care se bazează pe următoarele presupuneri [130-132]:

1. E și A depind de gradul de conversie și nu depind de viteza de încălzire;
2. E și A sunt corelate prin efectul de compensare (CE):

$$\ln A = a \cdot E + b \quad (\text{IV.14})$$

3. Dependența lui E de gradul de conversie este dată de relația:

$$E = E_0 + E_1 \cdot \ln(1-\alpha) \quad (\text{IV.15})$$

în care E_0 și E_1 sunt constante (figura IV.87, în care s-a notat $\ln(1-\alpha) = Q$).

4. Funcția diferențială de conversie $f(\alpha)$ este de forma:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (\text{IV.16})$$

Din funcția diferențială de conversie (IV.16) rezultă că:

$$\ln[A \cdot f(\alpha)] = \ln A + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad (\text{IV.17})$$

și din valorile lui $[A \cdot f(\alpha)]$ și α pot fi obținute valorile lui $\ln A$ corespunzătoare diferitelor valori ale lui n . Reprezentarea grafică a lui $\ln A$ în funcție de E ar trebui să fie liniară, după cum cere existența efectului de compensare (ecuația IV.14). Valoarea corectă a lui n va fi cea care va furniza pentru dreapta $\ln A = f(E)$ coeficientul de corelare cel mai apropiat de valoarea 1,00.

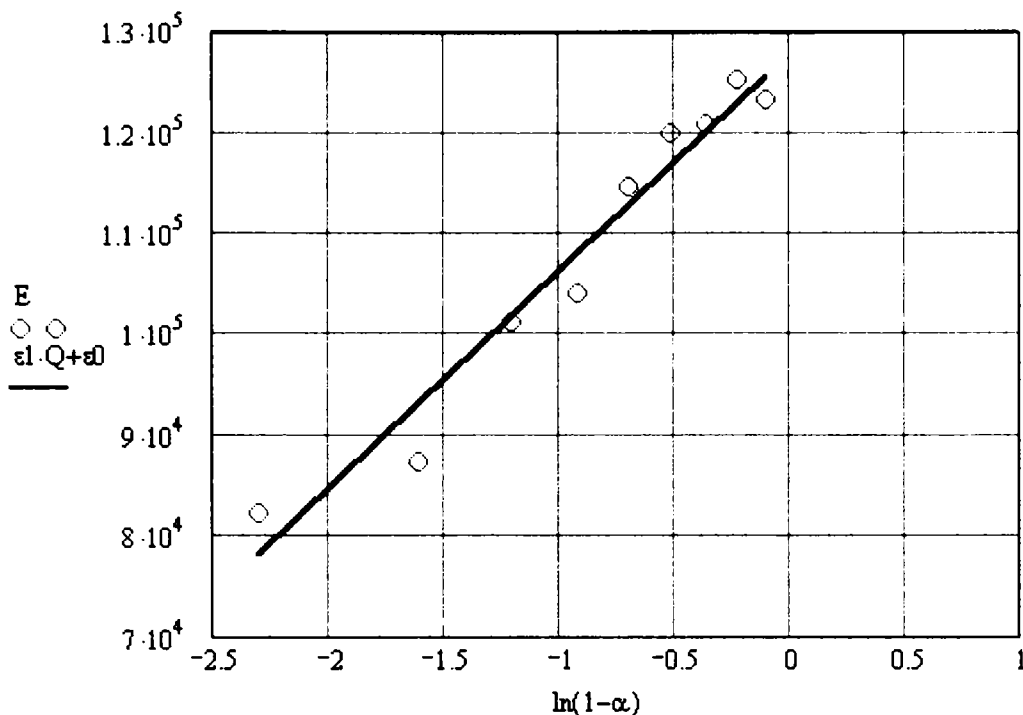


Figura IV.87. Energia de activare în funcție de $\ln(1-\alpha)$, pentru îngrășământul NP

Din ecuațiile (IV.14)-(IV.17) se obține:

$$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \left(b + a \cdot E_0 - \frac{E_0}{RT}\right) + \left(a \cdot E_1 - \frac{E_1}{RT} + n\right) \ln(1-\alpha) \quad (\text{IV.18})$$

Prin intermediul analizei cinetice prin metoda Budrugaec-Segal (ecuațiile IV.14-IV.18), au fost obținute datele prezentate în tabelul IV.13. Ordinul de reacție a fost testat pentru valori între 0,1 și 2,0, cu pas de 0,1.

Tabelul IV.13. Parametrii cinetici obținuți în conformitate cu ecuația (IV.18)

Îngrășământul	E_0 kJ/mol (ec. IV.15)	E_1 kJ/mol (ec. IV.15)	$a \cdot 10^4$ (mol/J) (ec. IV.14)	b (ec. IV.14)	n	coeficient de corelare
NP	127,76	21,61	2,425	-3,59	0,2	0,99997
NP-B	129,51	12,10	2,323	-2,10	0,4	0,9998
NP-Co	120,78	13,98	2,301	-2,00	0,4	0,99998
NP-Cu	116,36	8,04	2,373	-2,80	0,3	0,99993
NP-Mo	130,00	14,23	2,301	-1,92	0,4	0,99999

În figura IV.88 au fost reprezentate vitezele de reacție pentru îngrășământul NP (experimentale și calculate cu ecuația IV.18 și parametrii din tabelul IV.13) în funcție de gradul de conversie. Se observă o corelare bună între datele experimentale și cele calculate.

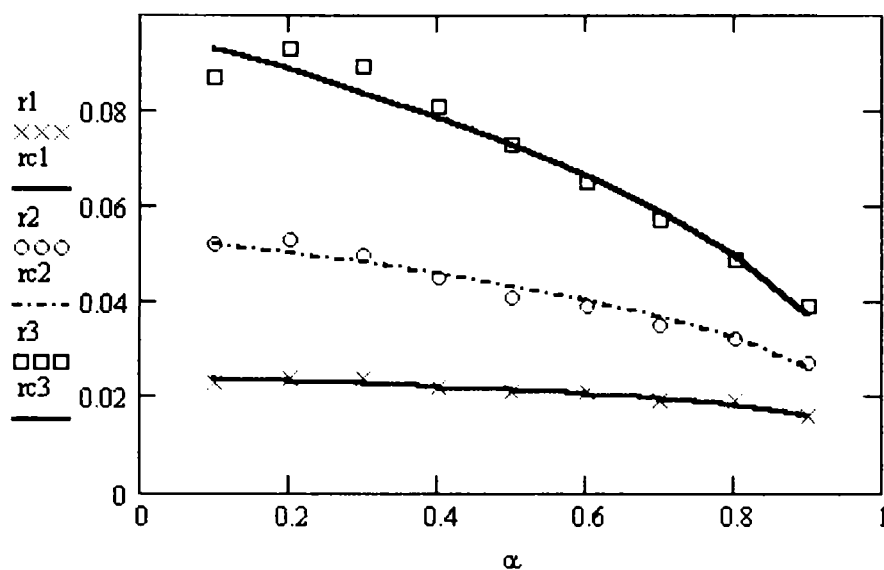


Figura IV.88. Vitezele de reacție (experimentale – puncte; calculate – linii) în funcție de conversie, pentru îngrășământul NP

IV.7.2. Studii cinetice în regim neizoterm [149,165-167]

Studii cinetice în regim neizoterm au fost efectuate pentru toate cele șapte probe de îngrășăminte NP (fără și cu adăugare de microelemente), utilizând date TG înregistrate cu cinci viteze de încălzire: 1, 3, 5, 7 și 10 K/min.

În figura IV.89 este reprezentat gradul de conversie în funcție de temperatura absolută, în cazul îngrășământului NP, pentru cele cinci viteze de încălzire.

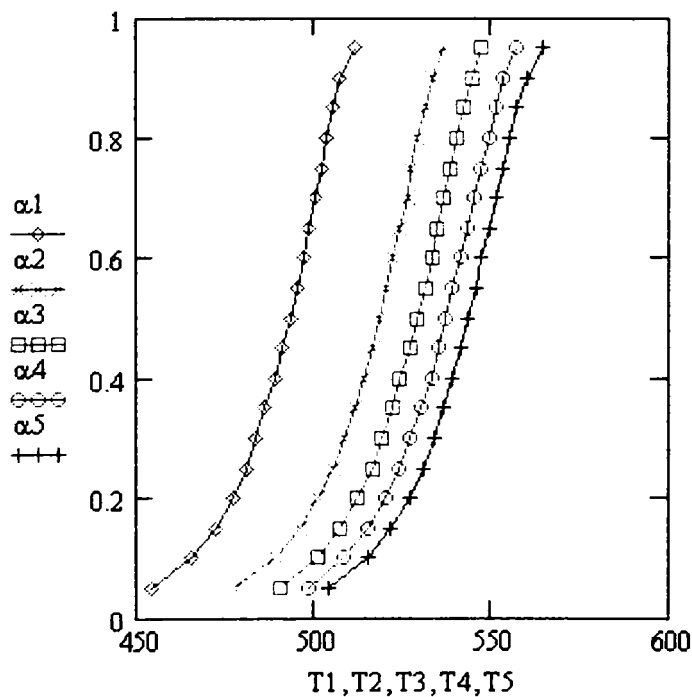


Figura IV.89. Gradul de conversie în funcție de T pentru îngrășământul NP (viteze de încălzire: 1, 3, 5, 7 și 10 K/min)

În figura IV.90 este reprezentată viteza de reacție în funcție de temperatura absolută în cazul îngrășământului NP, pentru cele cinci viteze de încălzire: 1, 3, 5, 7 și 10 K/min.

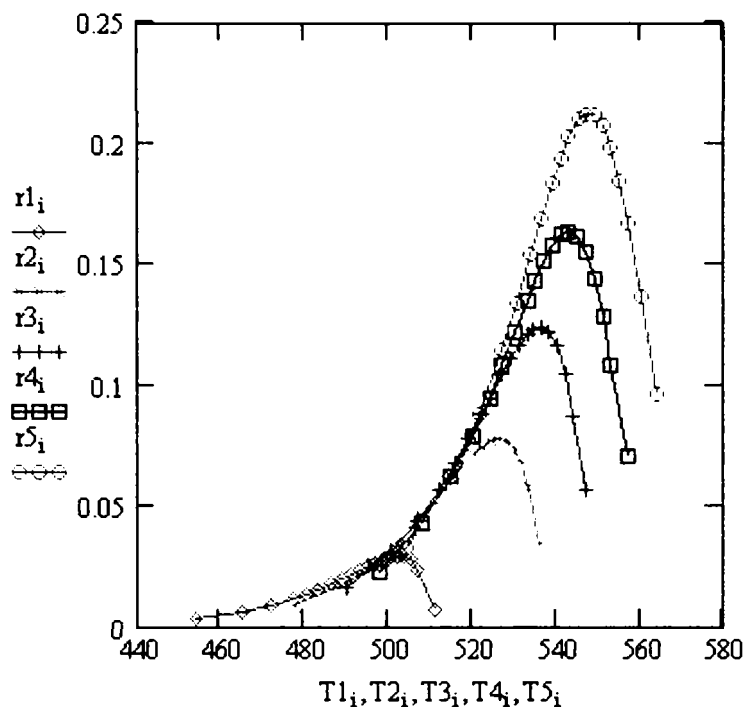


Figura IV.90. Viteza de reacție în funcție de T pentru îngrășământul NP (viteze de încălzire: 1, 3, 5, 7 și 10 K/min)

IV.7.2.1. Prelucrarea datelor TG utilizând metode izoconversionale

Din ecuația general acceptată a cineticii neizoterme [109]:

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{IV.19})$$

(în care β este viteza de încălzire iar T temperatura absolută) se obține ecuația corespunzătoare **metodei diferențiale izoconversionale Friedman** [95]:

$$\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (\text{IV.20})$$

Pentru $\alpha = ct$ și utilizând diferite viteze de încălzire, reprezentarea grafică a valorilor $\ln\left(\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right)$ în funcție de $(1/T)$ ar trebui să fie liniară. Din panta și ordonata la origine ale acestei drepte se obțin valorile energiei de activare (tabelul IV.14) și respectiv ale produsului $[A \cdot f(\alpha)]$.

Tabelul IV.14. Valorile energiei de activare (în kJ/mol) obținute prin metoda Friedman, pentru vitezele de încălzire 1, 3, 5, 7 și 10 K/min

α Îngrășământul	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
NP	89,50	95,00	96,01	96,29	95,59	93,41	89,03	82,72	78,84
NP-B	94,42	99,41	101,58	102,14	102,52	101,21	98,07	93,69	90,50
NP-Co	94,25	99,81	101,3	102,1	100,5	98,80	94,85	88,39	89,69
NP-Cu	80,81	90,66	92,54	92,92	92,33	90,91	88,74	83,40	84,15
NP-Mn	91,17	97,50	99,74	100,32	100,14	98,10	95,19	91,59	108,34
NP-Mo	93,15	98,49	99,88	100,38	99,81	98,14	94,22	88,92	87,85
NP-Zn et 1	74,40	78,37	78,37	78,39	77,34	75,57	75,37	76,23	80,76
NP-Zn et 2	91,69	94,47	95,87	95,77	95,56	94,00	90,97	87,28	79,38

Variația energiei de activare (metoda Friedman) în funcție de conversie, exemplificată pentru îngrășământul NP, este prezentată în figura IV.91.

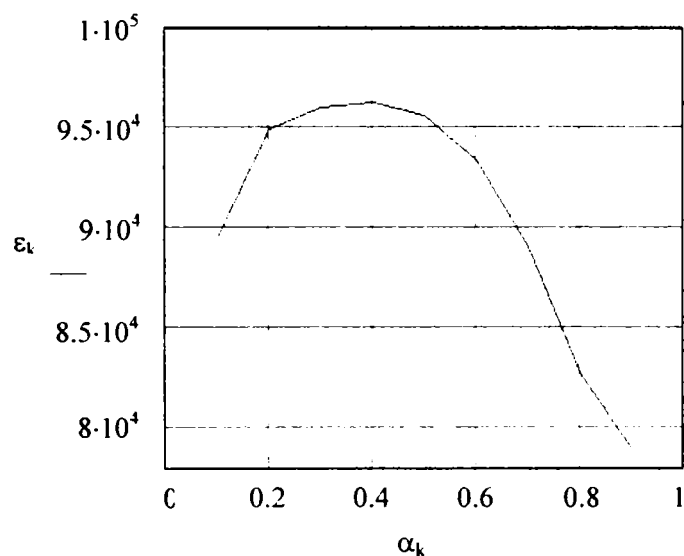


Figura IV.91. Variația energiei de activare (metoda Friedman) în funcție de conversie (pentru îngrășământul NP)

Deoarece energia de activare variază cu gradul de conversie (proces complex), pentru estimarea parametrilor cinetici în regim neizoterm a fost aplicată **metoda Budrugaec-Segal** descrisă anterior (ecuațiile IV.14-IV.18) [130-132,168,169].

Dependența lui E de gradul de conversie este prezentată în figura IV.92 iar parametrii cinetici obținuți sunt prezentați în tabelul IV.15. Ordinul de reacție a fost testat pentru valori între 0,1 și 2,0, cu pas de 0,1.

Tabelul IV.15. Parametrii cinetici obținuți în conformitate cu ecuația (IV.18)

Îngrășământul	E_0 kJ/mol (ec. IV.15)	E_1 kJ/mol (ec. IV.15)	$a \cdot 10^4$ (mol/J) (ec. IV.14)	b (ec. IV.14)	n	coeficient de corelare
NP	101,17	10,05	2,315	-2,322	0,4	0,9996
NP-B	105,73	6,64	2,393	-3,094	0,4	0,9993
NP-Co	107,20	10,8	2,289	-2,062	0,4	1,00
NP-Cu	95,19	5,45	2,350	-2,573	0,4	0,9975
NP-Mn	103,82	7,15	2,577	-5,003	0,2	0,99989
NP-Mo	103,72	7,48	2,332	-2,479	0,4	0,9994
NP-Zn et 1	79,62	3,67	2,655	-2,400	0,1	0,9883
NP-Zn et 2	99,31	7,82	2,437	-3,308	0,3	0,99997

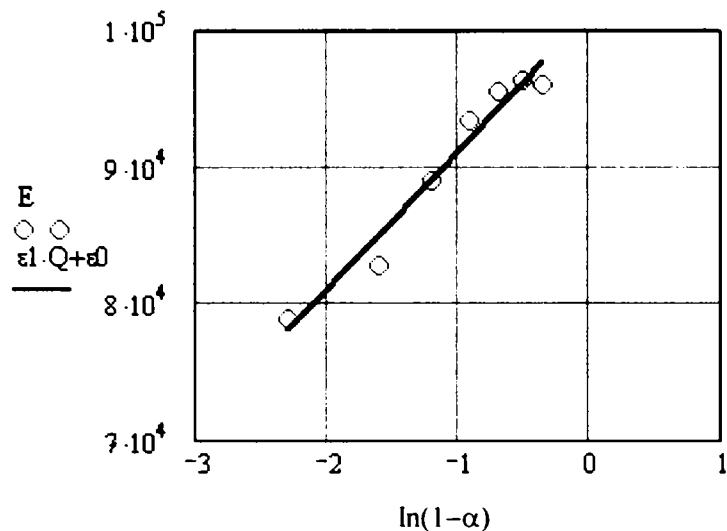


Figura IV.92. Energia de activare în funcție de $\ln(1-\alpha)$ (pentru îngrășământul NP)

În figura IV.93 au fost reprezentate vitezele de reacție (experimentale și calculate cu ecuația IV.18 și parametrii din tabelul IV.15) în funcție de gradul de conversie. Se observă o corelare bună între datele experimentale și cele calculate.

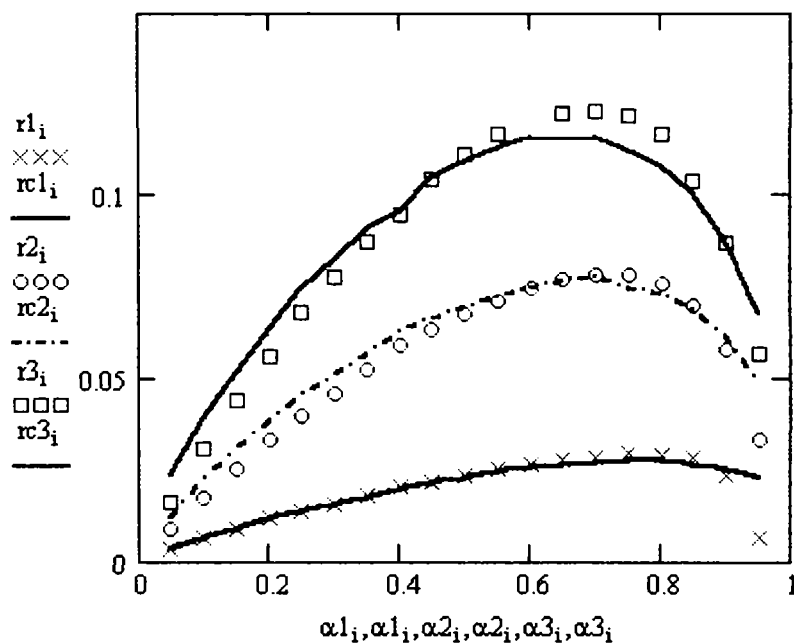


Figura IV.93. Vitezele de reacție (experimentale – puncte; calculate – linii) în funcție de conversie (pentru îngrășământul NP)

IV.7.2.2. Prelucrarea datelor TG utilizând metoda NPK [170]

Datele TG obținute cu cinci viteze de încălzire au fost interpolate cu funcții logistice și apoi derivate numeric. Cu valorile α , $\beta \cdot \frac{d\alpha}{dt}$ și T astfel de terminate, s-a utilizat metoda NPK [116-119], ce se bazează pe ipoteza că:

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dt} = g(\alpha) \cdot f(T) \quad (IV.21)$$

Folosind o interpolare multiliniară s-a trasat suprafața vitezelor de reacție în spațiul tridimensional $(\alpha, T, \beta \cdot \frac{d\alpha}{dt})$ (figura IV.94). Utilizând funcția de interpolare astfel determinată s-a obținut matricea A.

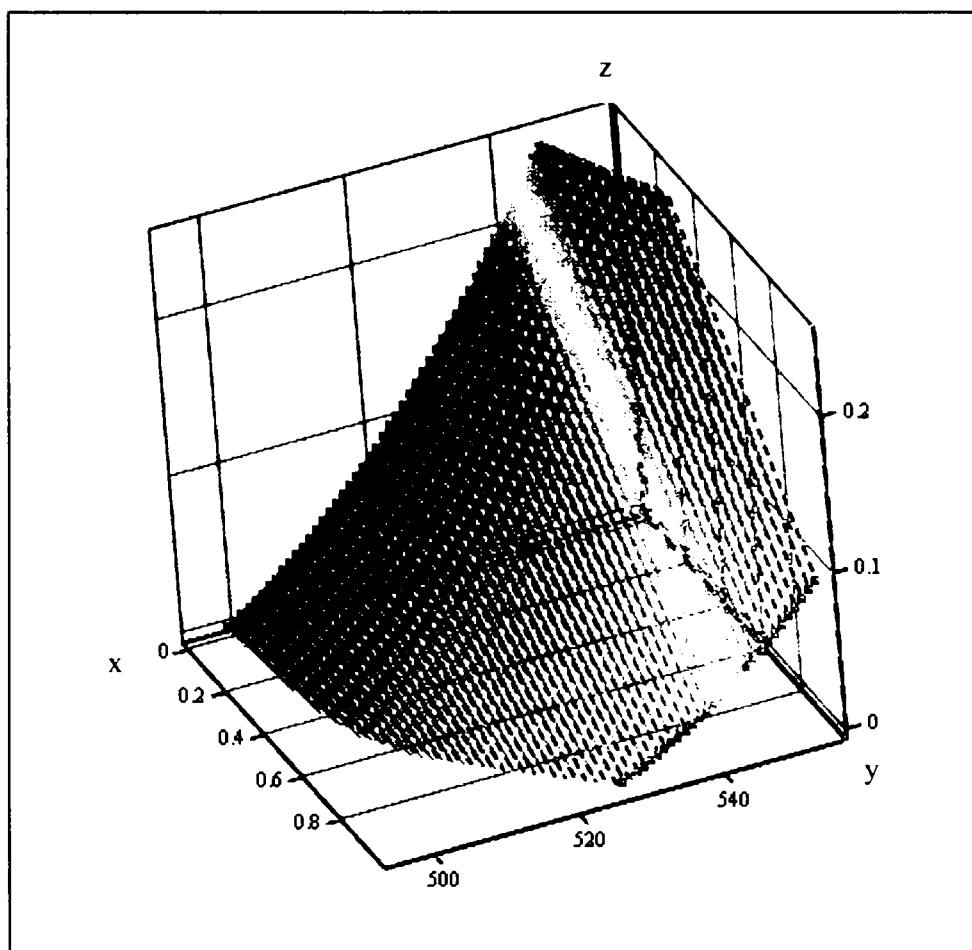


Figura IV.94. Suprafața vitezelor de reacție pentru îngrășământul NP, obținută pentru viteze de încălzire de 1, 3, 5, 7 și 10 K/min
 α – pe intervalul 0,1-0,9 (axa Oy)
 T – pe intervalul 500-560K (axa Ox)
 viteza de reacție – pe intervalul 0-0,25 (axa Oz)

În cazul îngrășământului NP, matricea vitezelor de reacție este:

$$A = \begin{pmatrix} 0.014 & 0.03 & 0.049 & 0.073 & 0.101 & 0.133 & 0.169 & 0.209 & 0.253 \\ 0.027 & 0.04 & 0.057 & 0.079 & 0.104 & 0.134 & 0.167 & 0.204 & 0.246 \\ 0.036 & 0.046 & 0.061 & 0.08 & 0.103 & 0.13 & 0.161 & 0.196 & 0.235 \\ 0.041 & 0.049 & 0.062 & 0.078 & 0.099 & 0.123 & 0.152 & 0.185 & 0.221 \\ 0.042 & 0.048 & 0.058 & 0.073 & 0.091 & 0.113 & 0.139 & 0.169 & 0.203 \\ 0.04 & 0.044 & 0.051 & 0.063 & 0.079 & 0.099 & 0.122 & 0.15 & 0.182 \\ 0.034 & 0.035 & 0.041 & 0.05 & 0.063 & 0.081 & 0.102 & 0.127 & 0.157 \\ 0.025 & 0.023 & 0.026 & 0.033 & 0.044 & 0.059 & 0.078 & 0.101 & 0.128 \\ 0.011 & 7.621 \times 10^{-3} & 8.044 \times 10^{-3} & 0.012 & 0.021 & 0.033 & 0.05 & 0.07 & 0.095 \end{pmatrix}$$

A este matricea vitezelor de reacție pe intervalul de conversie α de la x_0 la x_8 și intervalul de temperatură T de la y_0 la y_8 . Folosind algoritmul SVD (singular value decomposition) se obține:

$$A = U \cdot (\text{diag } s) \cdot V^T \quad (\text{IV.22})$$

Vectorul s conține în ordine descrescătoare valorile proprii ale matricii A . Ponderea componentelor principale este dată de relația:

$$\lambda_i = \frac{s_i}{\sum s} \quad (\text{IV.23})$$

Atribuind vectorului u_0 valorile primei coloane a matricii U , iar vectorului v_0 valorile primei coloane a matricii V , se pot fița funcțiile $g(\alpha)$ respectiv $f(T)$. Astfel se pot obține funcția de conversie și parametrii cinetici în cazul în care doar s_0 are o valoare semnificativă în raport cu restul valorilor vectorului s (proces simplu). Dacă și următoarea valoare a vectorului s , s_1 , are o pondere semnificativă, se poate spune că procesul studiat este complex, fiind compus din două reacții succesive sau paralele. În cazul proceselor complexe, funcția de conversie și parametrii cinetici pentru al doilea proces se pot obține prin fitarea vectorilor u_1 respectiv v_1 , cărora le-au fost atribuite valorile coloanei a doua a matricilor U respectiv V . În acest caz, matricea A va fi dată de suma matricilor A_0 și A_1 :

$$A = A_0 + A_1 = u_0 \cdot s_0 \cdot v_0^T + u_1 \cdot s_1 \cdot v_1^T \quad (\text{IV.24})$$

Vectorii u_0 și u_1 se pot fița cu funcții de tip ordin de reacție sau cu funcții corespunzătoare diferitelor modele caracteristice descompunerii termice a solidelor (tabelul III.1), iar vectorii v_0 și v_1 se pot fița cu ecuația Arrhenius sau cu alte forme ale dependenței de temperatură a constantei de viteză (tabelul III.2).

Variația în funcție de conversie a vectorilor normalizați u_1' – pentru procesul principal și u_2' – pentru procesul secundar este prezentată în figura IV.95.

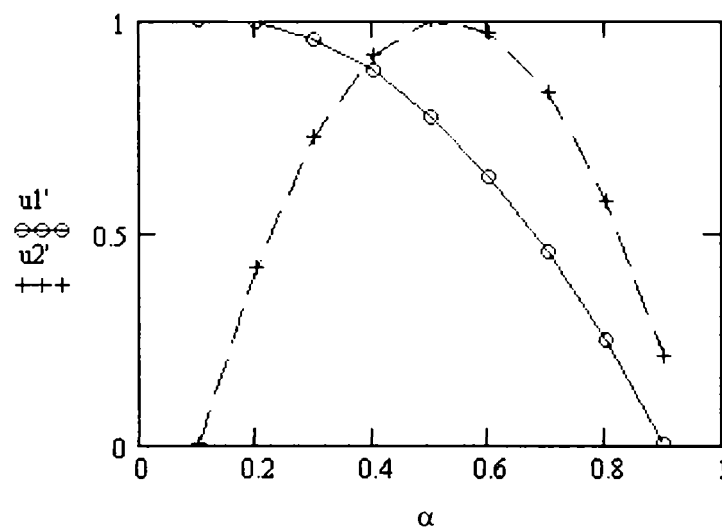


Figura IV.95. Vectorii normalizați u_1' și u_2' în funcție de conversie, pentru îngrășământul NP

În figura IV.96 este prezentată variația cu temperatura absolută a vectorilor v_1 – pentru procesul principal și v_2 – pentru procesul secundar.

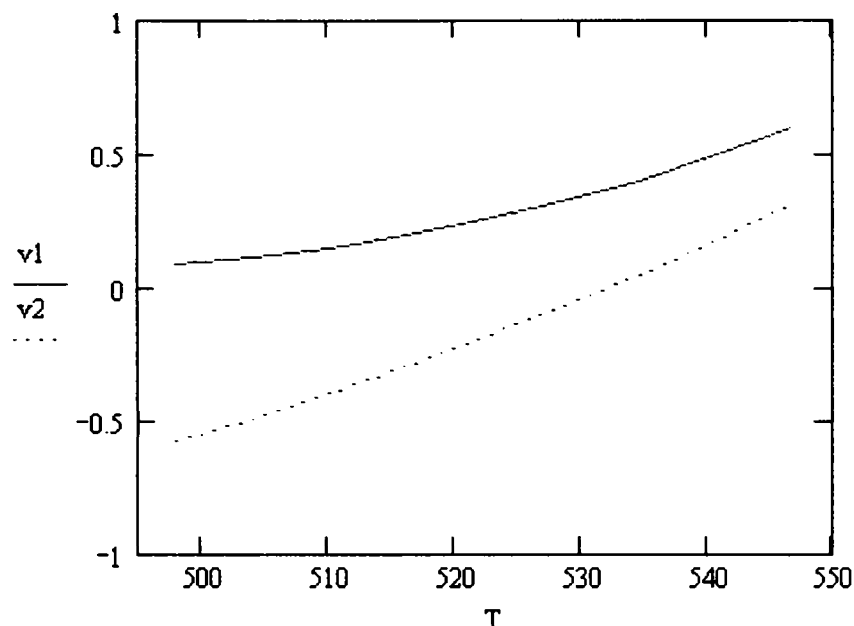


Figura IV.96. Vectorii v_1 și v_2 în funcție de temperatura absolută, pentru îngrășământul NP

Utilizând procedura descrisă și ecuația Šesták-Berggren $g(\alpha) = \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n$ pentru vectorul u și funcția Arrhenius pentru vectorul v , pentru procesul studiat au fost obținuți parametrii prezentați în tabelele IV.16 și IV.17.

Tabelul IV.16. Parametrii cinetici pentru procesul principal

Îngrășământul	λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
NP	92,6	89,67	$2,27 \cdot 10^8$	2	1
NP-B	92,8	93,65	$5,42 \cdot 10^8$	3/2	2/3
NP-Co	93,0	92,78	$4,57 \cdot 10^8$	2	2/3
NP-Cu	92,8	85,26	$8,63 \cdot 10^7$	3/2	2/3
NP-Mn	86,3	73,79	$7,91 \cdot 10^6$	3/2	2/3
NP-Mo	93,6	89,06	$1,81 \cdot 10^8$	2	2/3
NP-Zn et 1	92,6	72,62	$4,59 \cdot 10^7$	3/2	1
NP-Zn et 2	97,9	58,3	$5,82 \cdot 10^4$	2/3	0

Tabelul IV.17. Parametrii cinetici pentru procesul secundar

Îngrășământul	λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
NP	4,6	371,4	$1,07 \cdot 10^{35}$	1	1
NP-B	5,0	355,0	$3,45 \cdot 10^{36}$	1	1
NP-Co	4,4	989,6	$2,78 \cdot 10^{94}$	1	1
NP-Cu	5,1	534,8	$6,71 \cdot 10^{50}$	1	1
NP-Mn	9,2	261,9	$5,56 \cdot 10^{24}$	1	3/2
NP-Mo	4,6	656,3	$1,63 \cdot 10^{62}$	1	1
NP-Zn et 1	6,5	399,9	$1,60 \cdot 10^{43}$	1	1
NP-Zn et 2	2,1	346,4	$6,89 \cdot 10^{29}$	0	2

Se constată că pe lângă procesul principal și cel secundar mai are loc și un al treilea proces, cu pondere mai mică, mai puțin în cazul îngrășământului NP-Zn, în etapa a doua a procesului (tabelul IV.18).

Tabelul IV.18. Ponderea celui de-al treilea proces

Îngrășământul	NP	NP-B	NP-Co	NP-Cu	NP-Mn	NP-Mo	NP-Zn-et1	NP-Zn-et2
λ (%)	2,8	2,2	2,6	2,1	4,5	1,8	0,9	0

Comparând datele obținute pentru îngrășămintele cu comportament termic asemănător (cele la care pierderea principală de masă, a patra, are loc într-o singură etapă), se observă că valorile acestora sunt apropiate, excepție făcând îngrășământul cu adaus de mangan. În cazul îngrășământului NP-Mn, procesul principal are o energie de activare mai mică și o pondere mai scăzută, dar nu s-a modificat mecanismul. În schimb au crescut ponderile celui de-al doilea și al treilea proces. În cazul procesului secundar a scăzut energia de activare și s-a modificat și mecanismul. Deoarece ponderea celui de-al treilea proces a devenit semnificativă, s-au determinat parametrii cinetici și în acest caz (tabelul IV.19).

Tabelul IV.19. Parametrii cinetici pentru al treilea proces

Îngrășământul	λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
NP-Mn	4,5	125,1	$1,42 \cdot 10^{13}$	3/2	2/3

Concluzii

- Utilizând experimente la trei temperaturi diferite, am observat variația ordinului de reacție cu temperatura, ceea ce indică un proces complex. Deși **reprezentarea Arrhenius** a lui $\ln k$ în funcție de $(1/T)$ este practic liniară, cu un coeficient de corelare foarte apropiat de 1, atunci când s-a aplicat **metoda izoterm-izoconversională**, s-a constatat că energia de activare variază semnificativ în domeniul de conversie 0,1 – 0,9. Utilizând **metoda Budrugeac-Segal** pentru procese a căror energie de activare depinde de gradul de conversie, au fost evaluați parametrii efectului de compensare, cu ajutorul cărora a fost obținută o simulare foarte bună a vitezelor de reacție experimentale.
- Rezultatele obținute prin **metoda izoconversională diferențială Friedman** au arătat de asemenea variația energiei de activare cu conversia, ceea ce înseamnă că procesul studiat este complex și este necesară utilizarea unor metode adecvate pentru procese complexe. A fost aplicată **metoda Budrugeac-Segal** și utilizând parametrii efectului de compensare astfel determinați s-a obținut o concordanță bună între vitezele de reacție calculate și cele experimentale.
Din analiza datelor obținute prin această metodă se constată că adausul de mangan determină modificarea mecanismului procesului (în cazul îngrășământului NP-Mn ordinul de reacție este 0,2 iar la celelalte îngrășăminte este 0,4).
- Analiza cinetică a procesului prin metoda NPK a dus la concluzia că acesta este de fapt format din trei procese care contribuie cu ponderi diferite la pierderea totală de masă. Aceasta confirmă presupunerea făcută pe baza analizei curbelor termice ale îngrășămintelor NP și ale componentilor puri (capitolul IV.3.1), potrivit căreia a patra pierdere de masă a îngrășământului NP se datorează în principal descompunerii NH_4NO_3 (procesul principal pentru care $\lambda = 92,6\%$) dar se suprapun și transformări ale altor componente ale probei (procesele cu $\lambda = 4,6$ respectiv 2,8%). În cazul îngrășământului cu adaus de zinc, în etapa 1 se suprapun trei procese, iar în etapa 2 – două procese. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici. Valorile parametrilor cinetici obținute pentru îngrășămintele cu adaus de microelemente (B, Co, Cu, Mo) sunt apropiate de cele ale îngrășământului NP. Excepție face îngrășământul NP-Mn, pentru care s-au obținut valori diferite.

IV.8. Concluzii

IV.8.1. Comportamentul termic al îngrășământului de tip nitrofosfat simplu

La încălzire cu viteză constantă, în aer, până la 1000°C îngrășământul complex de tip nitrofosfat (NP) studiat are un comportament complex, suferind următoarele transformări:

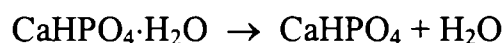
Pierderea de masă I se datorează pierderii umidității. În spectrul RX al îngrășământului tratat la 80°C (capitolul IV.5.1, figura IV.53) se constată prezența aceluiași faze cristaline ca și în spectrul îngrășământului inițial (figura IV.52).

Pierderile de masă II și III sunt datorate descompunerii unor componente aflate în proporții mici în îngrășământ, printre care $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identificată prin difracție de radiații X, ale cărei linii sunt mai puțin intense la temperatura corespunzătoare finalului pierderii II (figura IV.54) și dispar din spectrul RX la temperatura corespunzătoare finalului pierderii III (figura IV.55).

$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ poate fi scris și ca: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Din figura IV.11 se observă că $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ începe să se descompună la temperatura corespunzătoare începutului celei de a II-a pierderi de masă pentru îngrășământul NP (80°C); această descompunere se încheie la temperatura corespunzătoare finalului celei de-a III-a pierderi de masă (158°C):



În acest interval de temperatură începe deshidratarea $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

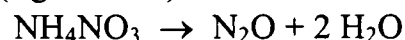


Aceste transformări explică dispariția liniilor $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ din spectrul îngrășământului tratat la 158°C (figura IV.55).

Deoarece în spectru nu apar linii noi, înseamnă că produșii rezultați în urma acestor transformări (CaHPO_4) sunt amorfii. Despre cristalinitatea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ format prin descompunerea $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ nu se pot trage concluzii, deoarece el exista și în proba inițială.

Din figura IV.8 se constată că până la temperatura corespunzătoare finalului celei de-a III-a pierderi de masă (158°C) NH_4NO_3 nu se descompune. Din figura IV.14 se observă că aproximativ la temperatura corespunzătoare mijlocului pierderii de masă III începe și descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, dar acesta suferă pierderi de masă relativ mici până la 158°C. Acestea sunt confirmate de prezența liniilor NH_4NO_3 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ în spectrul RX al îngrășământului tratat la 158°C (figura IV.55). O altă confirmare o constituie faptul că spectrul IR al îngrășământului tratat la 158°C (capitolul IV.4.1, figura IV.41) este similar cu cel al îngrășământului netratat termic (figura IV.40).

Pierderea de masă IV se datorează în principal NH_4NO_3 care se descompune total în acest interval (figura IV.8):



Se suprapune descompunerea parțială a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (figura IV.14, reacțiile (IV.3) – (IV.7)), existent în probă și rezultat din descompunerea $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ într-o etapă anterioară și continuă deshidratarea $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aceste transformări sunt confirmate de faptul că în spectrul îngrășământului NP tratat la 225°C mai sunt prezente doar liniile NH_4NO_3 , dar intensitatea acestora a scăzut (figura IV.56). Liniile $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ au dispărut deoarece la temperaturi mai mari de 160°C acesta începe să se descompună, produșii rezultați fiind amorfii (figura IV.14). În spectru apar linii ale unei faze noi, posibil $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dar acestea sunt prea slabe pentru a putea permite o identificare certă. Deși datele de literatură indică faptul că acest proces se desfășoară la temperaturi mai mari (400-500°C), este posibil ca o parte din CaHPO_4 odată format să se descompună:

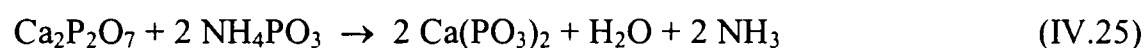


Reziduul de la temperatura corespunzătoare finalului celei de a IV-a pierderi de masă (350°C) este amorf (figura IV.57). Din spectrul IR au dispărut benzile caracteristice NH_4NO_3 ; mai sunt prezente benzi caracteristice NH_4^+ dar intensitatea acestora a scăzut mult; au apărut benzi noi, caracteristice pirofosfaților (figura IV.42), ceea ce confirmă descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ conform reacțiilor (IV.3) – (IV.7).

Analiza cinetică a procesului prin metoda NPK a dus la concluzia că acesta este de fapt format din trei procese care contribuie cu ponderi diferite la pierderea totală de masă. Aceasta confirmă presupunerea făcută pe baza analizei curbelor termice ale îngrășământului NP și ale componentilor puri (capitolul IV.3.1), potrivit căreia a IV-a pierdere de masă a îngrășământului NP se datorează în principal descompunerii NH_4NO_3 (procesul principal pentru care $\lambda = 92,6\%$), dar se suprapun și transformări ale altor componente ale probei (procesele cu $\lambda = 4,6$ respectiv $2,8\%$). Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici (capitolul IV.7.2.2).

Pierderea de masă V se datorează descompunerii în continuare a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (reacțiile IV.3 – IV.7), care suferă pierderi de masă relativ mici în acest interval (figurile IV.12 – IV.14). Se suprapune descompunerea CaHPO_4 la $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Au loc de asemenea reacții între produșii formați până în acest moment:



Faptul că această reacție are loc este confirmat de prezența în spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului NP tratat la 600°C a liniilor fazelor cristaline $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ și $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (figura IV.58).

Din studiul comportamentului termic al $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (figurile IV.10 și IV.13) se constată că la temperaturi mai mari de 600°C NH_4PO_3 trece în P_2O_5 (reacția IV.8), care sublimază și are loc o pierdere de masă importantă. În cazul îngrășământului NP nu au loc pierderi de masă la temperaturi mai mari de 600°C, deci reacția (IV.8) nu are loc, deoarece NH_4PO_3 participă la reacția (IV.25).

La încălzirea îngrășământului la temperaturi mai mari, are loc condensarea fosfaților formați, la 800°C fiind prezente în probă fazele cristaline $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_9$ și $\beta\text{-(CaP}_2\text{O}_6)$ (figura IV.59). Proba tratată la 1000°C a sinterizat și nu a putut fi dezlipită de pe suport, ca urmare a formării unor sticle fosfatice.

Efectele endoterme evidențiate pe curba DTA se datorează:

40°C – tranziția IV → III a NH_4NO_3 ;

85°C – tranziția III → II a NH_4NO_3 ;

120°C – tranziția II → I a NH_4NO_3 și a II-a pierdere de masă;

140°C – topirea NH_4NO_3 ;

235°C – asociat cu pierderea de masă III;

290°C – datorat descompunerii probei – a IV-a pierdere de masă;

550°C – corespunzător ultimei pierderi de masă și cristalizării produșilor.

IV.8.2. Comportamentul termic al îngrășămintelor de tip nitrofosfat cu adaus de microelemente: B, Co, Cu, Mn, Mo

Adausul din aceste microelemente în proporțiile studiate nu modifică comportamentul termic al îngrășământului de tip nitrofosfat și stabilitatea termică a acestuia. Au loc aceleași transformări în aceleași intervale de temperatură, pierderile de masă fiind comparabile (capitolul IV.3).

Analiza cinetică a descompunerii acestor îngrășăminte prin metoda NPK a dus la concluzia că și în cazul lor la cea de-a IV-a pierdere de masă contribuie în proporții diferite trei procese (proporțiile fiind apropiate de cele găsite în cazul îngrășământului NP). Pentru

procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici. S-a constatat că doar adausul de mangan modifică ponderile proceselor și parametrii cinetici ai acestora (capitolul IV.7.2.2).

Spectrele IR ale îngrășămintelor cu adaus de microelemente sunt asemănătoare cu cele ale îngrășământului NP-simplu, prezentând aceleași frecvențe caracteristice constituenților principali (capitolul IV.4).

Adausul microelementelor B, Co, Cu, Mo nu influențează fazele cristaline existente în îngrășămintele inițiale și după tratamentul termic la diferite temperaturi și nici cristalinitatea acestora. În cazul adausului de mangan în îngrășământul inițial sunt prezente aceleași faze cristaline, dar intensitatea liniilor de difracție este dublă comparativ cu celelalte îngrășăminte studiate (capitolul IV.5).

Adausul de microelemente influențează habitusul cristalin (capitolul IV.6).

IV.8.3. Comportamentul termic al îngrășământului de tip nitrofosfat cu adaus de zinc

Adausul de zinc modifică comportamentul termic al îngrășământului NP și scade stabilitatea termică a acestuia. La încălzirea îngrășământului NP-Zn au loc în principiu aceleași transformări ca în cazul îngrășământului NP fără adaus de microelemente (și al celorlalte îngrășăminte NP) dar unele dintre aceste transformări se desfășoară în alte intervale de temperatură. În continuare acestea sunt prezentate comparativ cu celelalte îngrășăminte NP.

Pierderea de masă I are loc tot până la 80°C și se datorează în principal pierderii de umiditate. Compușii cristalini prezenți în îngrășământul inițial (figura IV.65), NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sunt prezenți și la 80°C (figura IV.66). Deoarece intensitatea relativă a liniilor $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este mai mică în îngrășământul NP-Zn tratat la această temperatură, înseamnă că transformarea acestui compus a început mai repede decât în cazul îngrășământului NP-simplu. În plus, la îngrășământul NP-Zn prima pierdere de masă este mai mare (4,1% față de 2,7%). În concluzie, această pierdere de masă se datorează pierderii de umiditate și transformării unei părți din $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A II-a pierdere de masă se termină mai repede, la 120°C; la această temperatură în spectrul de difracție de radiații X se constată prezența liniilor NH_4NO_3 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (figura IV.67). Faptul că liniile $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nu mai apar în spectru indică faptul că transformarea acestui compus s-a încheiat la această temperatură, produșii fiind amorfi (nu apar linii noi).

A III-a pierdere de masă se termină de asemenea mai repede, la 150°C; îngrășământul pierde masă lent (de fapt pe curba DTG nu apare un pic – figura IV.32) și la sfârșitul etapei în difractogramă (figura IV.68) sunt prezente liniile acelorași faze cristaline: NH_4NO_3 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; intensitatea liniilor a scăzut ușor față de 120°C.

A IV-a pierdere de masă se datorează în principal descompunerii NH_4NO_3 care începe mai devreme, la 150°C și are loc în două etape; pierderea de masă în prima etapă crește iar în cea de-a doua scade odată cu creșterea conținutului în zinc. La 180°C în spectrul RX apar încă liniile NH_4NO_3 și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, dar intensitatea acestora a scăzut (figura IV.69), iar la 225°C în spectru mai apar doar liniile NH_4NO_3 (figura IV.70). Reziduul de la 350°C, temperatură corespunzătoare finalului acestei pierderi, este amorf (figura IV.71). Din spectrul IR au dispărut benzile caracteristice NH_4NO_3 ; mai sunt prezente benzi caracteristice NH_4^+ dar intensitatea acestora a scăzut mult; au apărut benzi noi, caracteristice pirofosfaților (figura IV.51).

Analiza cinetică a procesului prin metoda NPK a dus la concluzia că acesta este de fapt format din trei procese în etapa 1 și două procese în etapa 2, care contribuie în proporții diferite la pierderea totală de masă. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici (capitolul IV.7.2.2).

La încălzire în continuare, îngrășământul NP-Zn mai suferă o a V-a pierdere de masă, relativ mai mică. Ca și în cazul îngrășământului NP-simplu, la sfârșitul acesteia, la 600°C, în îngrășământ sunt prezente fazele cristaline γ -Ca₂P₂O₇ și Ca(PO₃)₂ (figura IV.72). La 800°C sunt prezente de asemenea fazele cristaline Ca₄P₆O₉ și β -(CaP₂O₆) (figura IV.73). Îngrășământul tratat la 1000°C a sinterizat și nu a putut fi dezlipit de pe suport.

Efectele termice evidențiate pe curba DTA se datorează:

45°C – tranziția IV → III a NH₄NO₃;

75°C – tranziția III → II a NH₄NO₃;

110°C – tranziția II → I a NH₄NO₃ și a II-a pierdere de masă;

135°C – topirea NH₄NO₃;

165°C – asociat cu pierderea de masă III;

215°C – datorat descompunerii probei – pierderea de masă IV, etapa 1;

265°C (endoterm) și 275°C (exoterm) – pierderea de masă IV, etapa 2;

455°C – corespunzător ultimei pierderi de masă și cristalizării produșilor.

Îngrășământul NP cu adaus de zinc este singurul îngrășământ NP studiat la care pierderea majoritară de masă, datorată în principal descompunerii NH₄NO₃, are loc în două etape și este însoțită și de un efect termic exoterm pe lângă efecte endoterme (capitolul IV.3).

Spectrele IR ale îngrășământului NP-Zn inițial și după tratamente termice sunt asemănătoare cu cele ale îngrășământului NP-simplu, prezentând aceleași frecvențe caracteristice constituenților principali (capitolul IV.4).

Adausul de zinc nu influențează fazele cristaline existente în îngrășământul inițial și după tratamentul termic la diferite temperaturi și nici cristalinitatea acestora (capitolul IV.5).

Adausul de zinc influențează habitusul cristalin (capitolul IV.6).

V. STUDII ASUPRA COMPORTAMENTULUI TERMIC AL UNOR FOSFAȚI DE METAL-AMONIU

V.1. Fosfat de mangan-amoniu

V.1.1. Modul de lucru

Îngrășămintele studiate au fost obținute prin amestecarea unor volume egale de soluție de $MnSO_4$ 1 mol/L și $(NH_4)_2HPO_4$ 1 mol/L, fără și cu neutralizare cu amoniac [37].

Îngrășământul FMnA-1 s-a obținut prin adăugarea soluției de $(NH_4)_2HPO_4$ peste soluția de $MnSO_4$; masa de reacție are $pH = 4,0$; s-a agitat timp de o oră la $60^\circ C$. Se formează un precipitat microcristalin care se decantează și se spală ușor.

Îngrășământul FMnA-2 a fost obținut prin neutralizarea masei de reacție obținute ca în cazul îngrășământului FMnA-1, cu soluție de NH_3 25% adăugată în picături, sub agitare, până la un raport $NH_3 : Mn^{2+} = 1,05$ ($pH = 6,8$). S-a continuat agitarea timp de o oră la $25^\circ C$.

În cazul îngrășământului FMnA-3, neutralizarea masei de reacție cu soluție de NH_3 25% s-a făcut până la un raport $NH_3 : Mn^{2+} = 0,99$ ($pH = 6,6$) și s-a continuat agitarea timp de o oră la $40^\circ C$.

Pentru măsurarea pH -ului s-a utilizat un pH -metru Denver 250.

Neutralizarea cu amoniac a masei de reacție determină formarea unor precipitate ușor decantabile, respectiv ușor de filtrat și spălat.

Precipitatele obținute au fost filtrate, spălate și uscate la $\sim 80^\circ C$, timp de 24 de ore.

Datele privind obținerea îngrășămintelor sunt sistematizate în tabelul V.1.

Tabelul V.1. Condițiile procesului de obținerea a fosfaților de mangan-amoniu

Îngrășământul	Raport $NH_3 : Mn^{2+}$	pH	Temperatura, $^\circ C$ / Timp, min	Aspect
FMnA-1	0	4,0	60/60	pulbere roz pal
FMnA-2	1,05	6,8	25/60	pulbere roz pal
FMnA-3	0,99	6,6	40/60	pulbere roz pal

Conținutul în fosfor (total) a fost determinat spectrofotometric prin metoda cu vanadomolibdat [136]. Absorbanta soluțiilor a fost determinată cu un spectrofotometru Cary 50, la lungimea de undă de 420 nm.

Conținutul în azot amoniacal a fost determinat prin metoda titrimetrică [137-139].

Conținutul în mangan a fost determinat prin spectrofotometric [171].

Derivatogramele (curbele termoanalitice TG – DTG – DTA) au fost înregistrate pe un derivatograf de tip C construit de MOM Budapesta; determinările au fost efectuate utilizând programe liniare de încălzire, în atmosferă statică (aer), în intervalul de temperatură 20-1000°C.

Curbele TG și DTG au fost înregistrate și utilizând o balanță termică Perkin-Elmer TGA7 controlată de un computer cu ajutorul căruia se face și achiziția de date. Determinările au fost efectuate în atmosferă dinamică controlată (aer sintetic, 10 mL/min) în intervalul de temperatură 25-800°C, utilizând programe de încălzire liniare și probe cu masa de ~60 mg.

Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat JASCO FT/IR-430, în pastile de KBr. Au fost înregistrate spectrele îngrășămintelor inițiale și după tratamentul termic al acestora la diferite temperaturi corespunzătoare transformărilor evidențiate de curbele TG și DTG (viteza de încălzire 5°C/min).

Spectrele de difracție de radiații X în pulbere au fost înregistrate cu un difractometru PHILIPS 'XPERT PW 3020 utilizând radiație CuK_α . Au fost înregistrate spectrele pentru îngrășămintele inițiale (netratate termic) și după tratamentul termic al acestora la diferite temperaturi corespunzătoare transformărilor evidențiate de curbele TG și DTG (viteza de încălzire 5°C/min).

Tratamentele termice au fost efectuate într-un cuptor cu precizia de măsurare a temperaturii de $\pm 1^\circ\text{C}$. Probele au fost încălzite cu 5°C/min până la temperatura dorită, la care au fost menținute timp de 2 ore; spectrele au fost înregistrate după răcire la temperatura ambiantă.

Imaginile îngrășămintelor au fost obținute cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj PHILIPS ESEM XL 30.

V.1.2. Studii asupra compoziției chimice

Compoziția chimică a îngrășămintelor studiate este prezentată în tabelul V.2.

Tabelul V.2. Compoziția chimică a îngrășămintelor

Îngrășământul	Mn (%)	N (%)	P_2O_5 (%)
FMnA-1	36,92	-	38,21
FMnA-2	26,57	8,56	35,67
FMnA-3	26,71	7,89	35,79

V.1.3. Studii prin analiză termică [172]

Îngrășământul FMnA-1

Curbele TG și DTG ale îngrășământului FMnA-1 (viteza de încălzire 5°C/min) sunt prezentate în figura V.1.

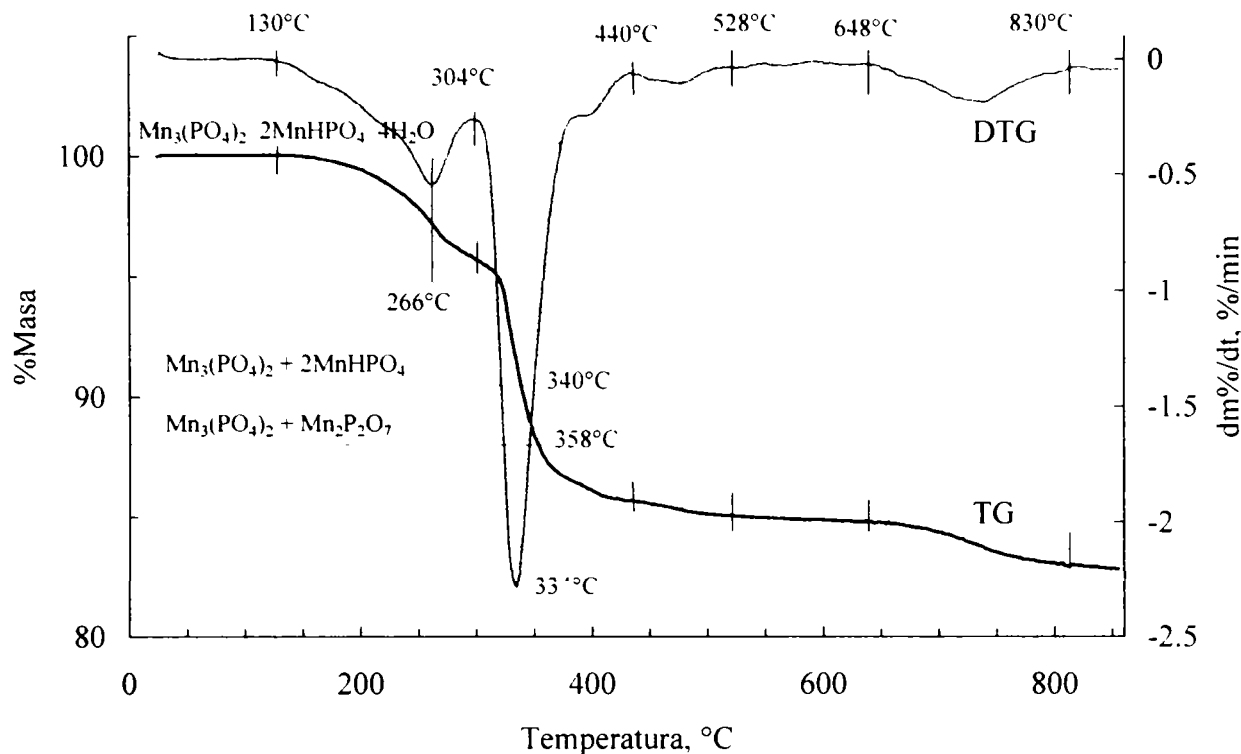


Figura V.1. Curbele TG și DTG ale îngrășământului FMnA-1

La încălzire neizotermă cu viteză constantă de 5°C/min până la 850°C, îngrășământul FMnA-1 suferă două transformări cu pierdere de masă:

- prima transformare are loc în trei etape:

I. între 130-304°C cu viteză maximă la 266°C, pierdere de 4,4%;

II. între 304-440°C cu viteză maximă la 334°C, pierdere 9,9%;

III. între 440-528°C cu pierdere de 0,7%;

- a doua transformare are loc într-o singură etapă între 648-830°C, cu pierdere de 1,8%.

În spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-1 (capitolul V.1.5, figura V.9) se constată prezența fazei cristaline unice: $\text{Mn}_5(\text{PO}_4)_2[\text{PO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Acest compus poate fi scris și ca: $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{MnHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Teoretic, la încălzire, acesta ar putea suferi următoarele transformări:

- deshidratare:



- descompunerea MnHPO_4 cu formarea pirofosfatului:



Pierderea teoretică de masă calculată pentru reacția (V.1) este de 9,89% (reziduu 90,11%), căreia pe curba TG îi corespunde temperatura de 340°C. Pierderii a încă unui mol de apă (de constituție) în reacția (V.2) (pierdere 2,47%) îi corespunde pe curba TG temperatura de 358°C. Faptul că la aceste temperaturi procesul de descompunere nu este încă încheiat și până la 800°C proba mai pierde ~4,6%, duce la concluzia că este posibil ca proba să mai conțină și componente amorfe (nu apar ca faze cristaline în spectrul de difracție de radiații X) care suferă și ei transformări cu pierdere de masă, sau că $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ și $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ suferă alte transformări la încălzire în continuare. Reacțiile de descompunere (V.1) și (V.2)

sunt confirmate de prezența liniilor $Mn_3(PO_4)_2$ și $Mn_2P_2O_7$, atât în spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-1 la $550^\circ C$ (figura V.10), cât și în cel la $850^\circ C$ (figura V.11); la $850^\circ C$ aceste faze sunt mai bine cristalizate. În spectrul îngrășământului tratat la $850^\circ C$ apar linii noi dar care sunt prea slabe pentru a permite identificarea fazei căreia le aparțin. Etapele teoretice de transformare sunt prezentate în tabelul V.3 și figura V.1.

Tabelul V.3. Pierderile de masă teoretice și temperaturile corespunzătoare acestora

Reacția	Pierdere teoretică	Temperatura corespunzătoare pierderii teoretice, $^\circ C$
(V.1)	9.89% - apă de cristalizare	340
(V.2)	2.47% - apă structurală	358
(V.1)+(V.2)	12.36%	358

În concluzie, descompunerea termică a îngrășământului FMnA-1 este un proces complex: au loc mai multe reacții, cu produși finali diferiți, dintre care au fost identificați $Mn_3(PO_4)_2$ și $Mn_2P_2O_7$.

Îngrășământul FMnA-2

În figura V.2 sunt prezentate curbele TG și DTG ale îngrășământului FMnA-2 înregistrate cu viteza de încălzire de $5^\circ C/min$.

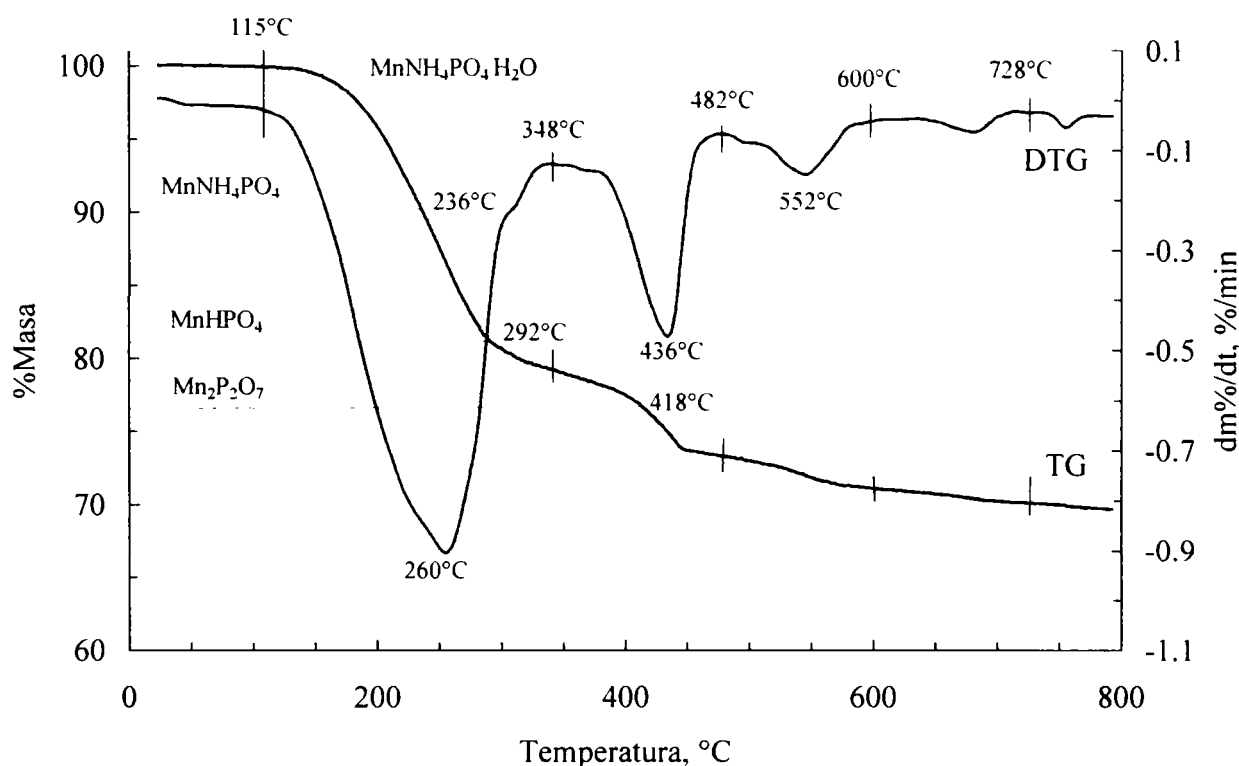


Figura V.2. Curbele TG și DTG ale îngrășământului FMnA-2

După cum se observă din figura V.2, la încălzire neizotermă cu viteză constantă de $5^\circ C/min$ până la $800^\circ C$, îngrășământul FMnA-2 suferă o transformare cu pierdere de masă în patru etape:

- I. între $115-348^\circ C$ cu viteză maximă la $260^\circ C$, pierdere de 20,9%;
 - II. între $348-482^\circ C$ cu viteză maximă la $436^\circ C$, pierdere de 5,8%;
 - III. între $482-600^\circ C$ cu viteză maximă la $552^\circ C$, pierdere de 2,2%;
 - IV. între $600-728^\circ C$, pierdere de 1,0%.
- La $730^\circ C$ reziduu este de 70,1%.

În figura V.3 este prezentată derivatograma îngrășământului FMnA-2. Aceasta a fost înregistrată cu următoarele condiții de operare: masa probei – 100 mg, viteza de încălzire – 10°C/min, creuzet cilindric din platină, atmosferă – aer static, substanță de referință pentru DTA – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

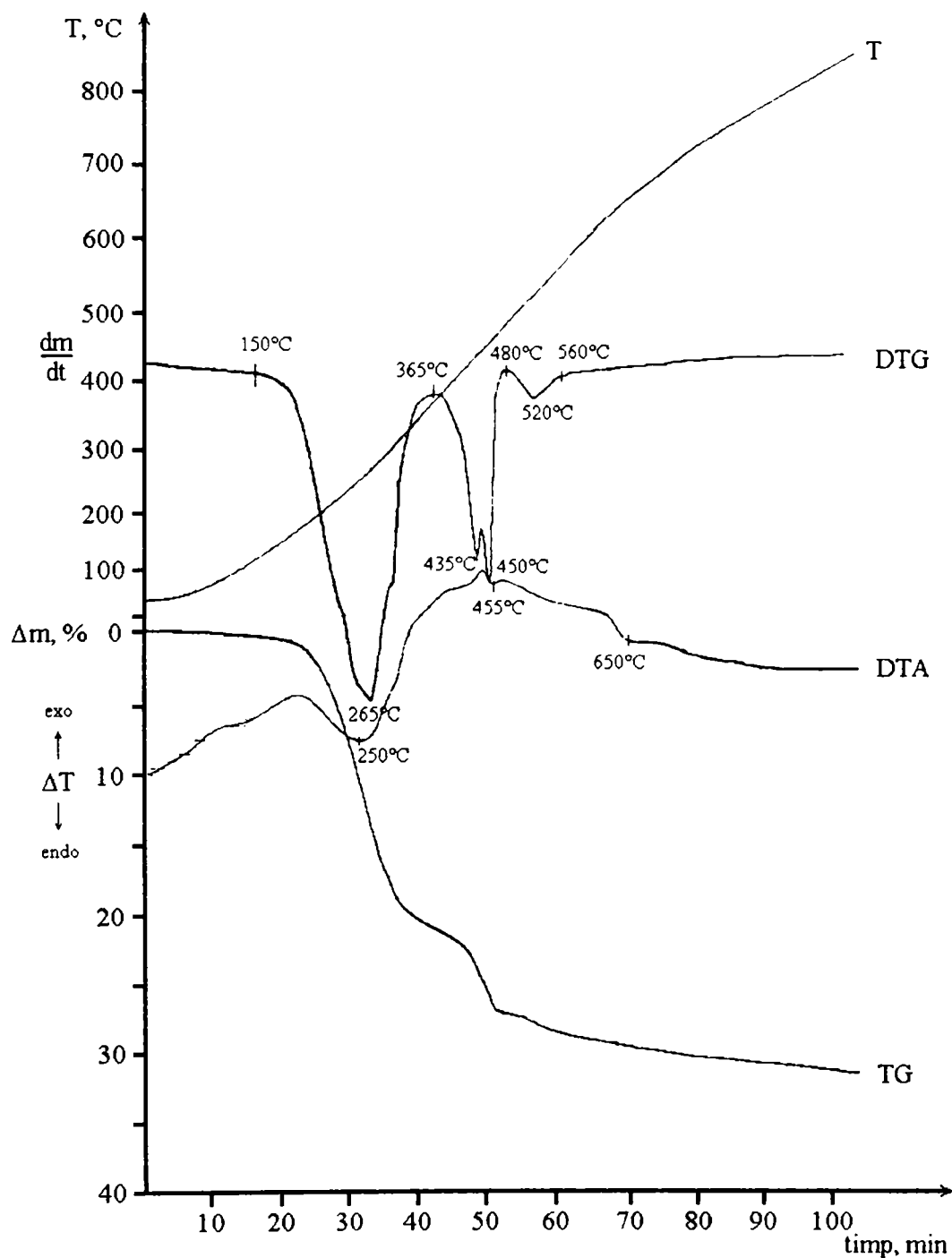


Figura V.3. Derivatograma îngrășământului FMnA-2

Îngrășământul FMnA-2 este stabil termic până la 150°C.

Între 150 și 365°C, îngrășământul suferă o pierdere de masă de 21,5% într-o singură etapă, cu viteză maximă la 265°C, însoțită de efect termic endoterm (250°C).

Următoarea pierdere de masă este de 6,5% și are loc între 365 și 480°C, în două etape, cu viteze maxime la 435 și 450°C; este însoțită de efect termic exoterm la 445°C, urmat imediat de unul endoterm (455°C). Aceste efecte termice se datorează atât proceselor de descompunere care au loc, cât și cristalizării produșilor formați (îngrășământul FMnA-3 tratat la 300°C este amorf, iar la 450°C se evidențiază prezența unei faze cristaline – capitolul V.1.5, figurile V.16 și V.17).

Între 480 și 560°C îngrășământul mai pierde 1%. La încălzire în continuare, îngrășământul pierde masă continuu dar lent, reziduul la 800°C fiind de 68%. La 650°C pe curba DTA se evidențiază încă un efect endoterm.

Îngrășământul FMnA-3

Curbele TG și DTG ale îngrășământului FMnA-3 înregistrate cu viteza de încălzire de 5°C/min sunt prezentate în figura V.4.

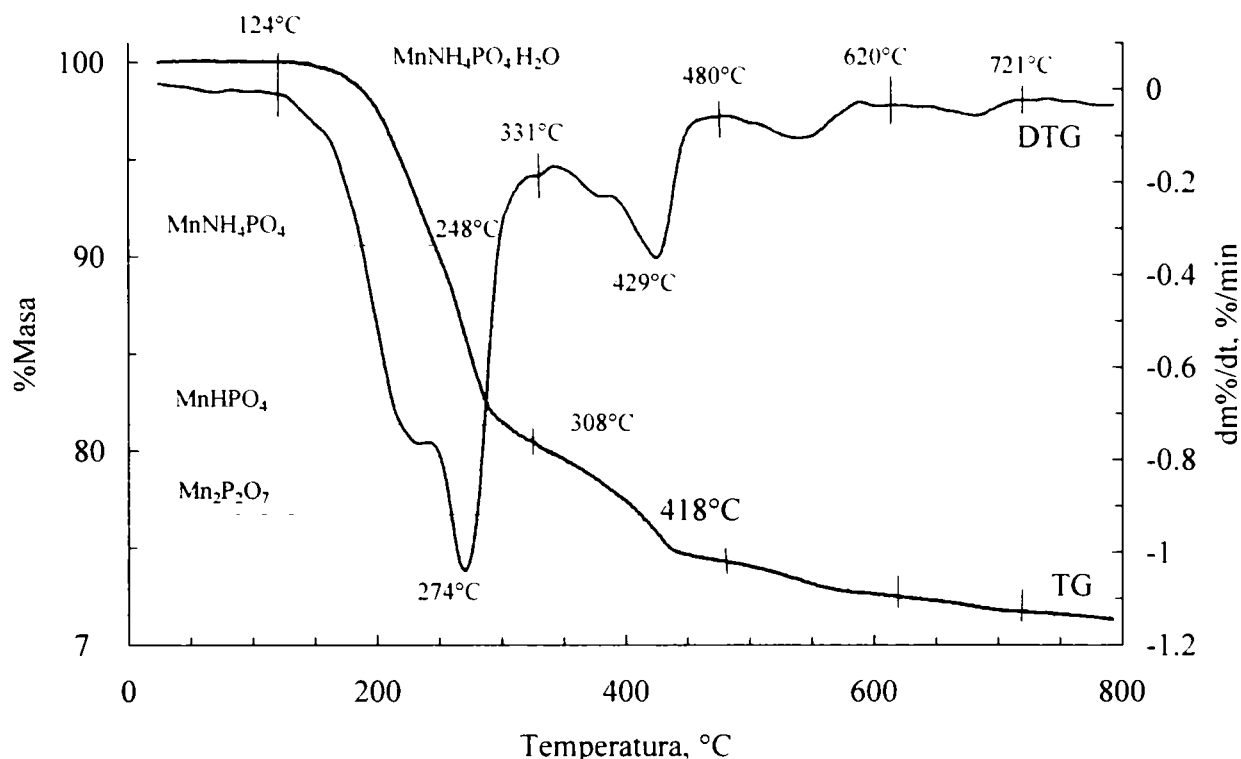


Figura V.4. Curbele TG și DTG ale îngrășământului FMnA-3

La încălzire neizotermă cu viteză constantă de 5°C/min până la 800°C, îngrășământul FMnA-3 suferă o transformare cu pierdere de masă în patru etape:

I. între 124-331°C cu viteză maximă la 274°C și pierdere de 19,8%;

II. între 331-480°C cu viteză maximă la 429°C, pierdere de 5,9%;

III. între 480-620°C, pierdere 1,9%;

IV. între 620-721°C, pierdere 0,7%.

La 720°C, reziduul este de 71,7%.

Comportamentul la încălzire al îngrășămintelor FMnA-2 și FMnA-3 este asemănător (dar diferit de cel al îngrășământului FMnA-1) iar pierderea totală și reziduul final sunt apropiate de cele corespunzătoare transformării $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Acest comportament asemănător era de așteptat deoarece îngrășămintele FMnA-2 și FMnA-3 au compoziții identice; în îngrășământul FMnA-3 $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este doar mai bine cristalizat (linii mai intense în spectrul de difracție de radiații X – capitolul V.1.5, figurile V.12 și V.14; cristale de dimensiuni mai mari – capitolul V.1.6, figurile V.22 și V.23), datorită temperaturii mai ridicate din timpul procesului de obținere (tabelul V.1).

Descompunerea termică a $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este asociată cu următoarele reacții:

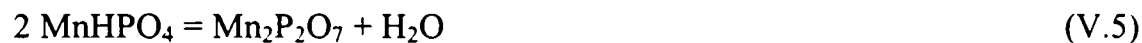
- deshidratarea hidratului cristalin:



- îndepărtarea amoniacului din sarea anhidră formată:



- eliminarea apei structurale asociată cu condensarea anionică, urmată de cristalizarea pirofosfatului format:



În tabelul V.4 sunt prezentate etapele teoretice de transformare corespunzătoare reacțiilor (V.3) – (V.5), pierderile teoretice și temperaturile care le corespund, citite de pe curbele TG.

Tabelul V.4. Pierderile de masă teoretice și temperaturile corespunzătoare acestora

Reacția	Pierdere teoretică	Temperatura corespunzătoare pierderii teoretice, °C	
		FMnA-2	FMnA-3
(V.3)	9,69% - apă de cristalizare	236	248
(V.4)	9,16% - amoniac	292	308
(V.5)	4,84% - apă structurală	418	418

Descompunerea îngrășămintelor FMNA-2 și FMNA-3 are loc în mai multe etape care nu corespund celor teoretice. De exemplu în prima etapă îngrășământul FMnA-2 pierde 20,9% iar îngrășământul FMnA-3 pierde 19,8%, ceea ce dovedește faptul că pe lângă apa de cristalizare (pierdere teoretică 9,69%) are loc și eliminarea amoniacului (9,16%) și chiar a unei părți din apa structurală, deci reacțiile (V.3) – (V.5) se suprapun.

În cazul îngrășământului FMnA-3, pe curba DTG se observă un umăr la 249°C, temperatură care corespunde deshidratării teoretice. În cazul acestei probe etapele de deshidratare și eliminare de amoniac pot fi totuși distinse. Distincția se face mai ușor în cazul curbelor termice înregistrate cu viteze de încălzire mai mici – figura V.5 – 3°C/min.

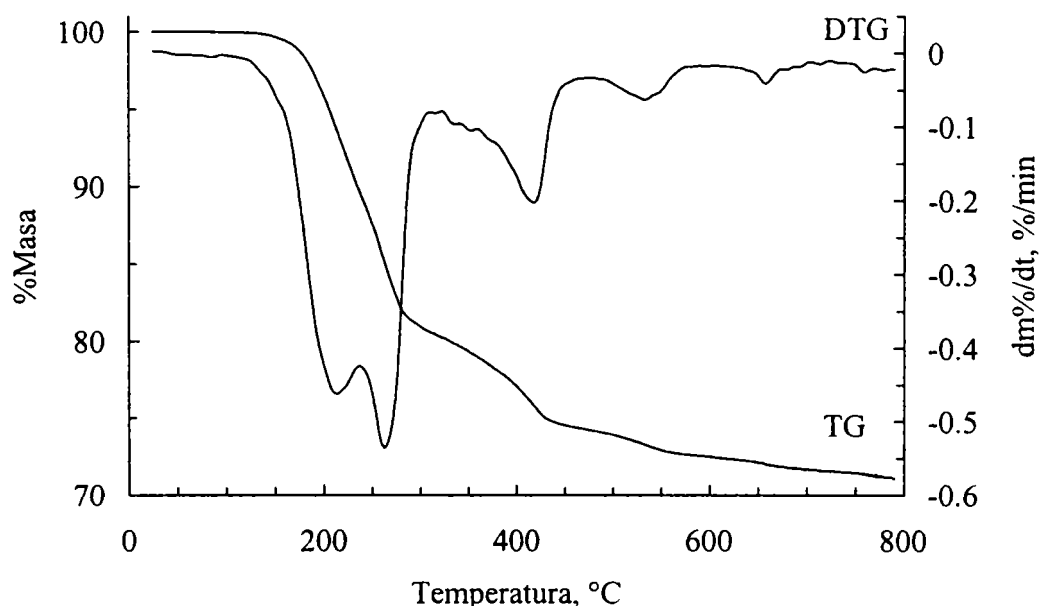


Figura V.5. Curbele TG și DTG ale îngrășământului FMnA-3

Spectrele de difracție de radiații X confirmă aceste transformări. În cazul îngrășământului FMnA-3, la 180°C $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este încă prezent dar intensitatea liniilor a scăzut deoarece a început să sufere transformări (figura V.15). La 300°C îngrășământul ar trebui să fie constituit din MnHPO_4 , dar prezența acestei faze nu a fost pusă în evidență. Îngrășământul FMnA-3 tratat la 300°C prezintă un spectru de difracție fără linii caracteristice, specific fazelor amorfe sau cvasicristaline (figura V.16). Zona mai înaltă din spectru plasată în jur de $2\theta = 29^\circ$ arată un început de ordonare a compusului $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, deci formarea sa a început deja. La 450, 600, 800 și 1000°C, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ este unica fază cristalină ale cărei linii sunt prezente în spectre (figurile V.17 – V.20).

Și în cazul îngrășământului FMnA-2, la 600°C este prezentă faza cristalină $Mn_2P_2O_7$ (figura V.13). În spectrul IR apar benzi caracteristice pirofosfaților (cap. V.1.4, figura V.8).

Îngrășămintele FMnA-2 și FMnA-3 mai suferă până la 800°C pierderi relativ mici de masă, care sunt probabil datorate transformării (condensării) în continuare a $Mn_2P_2O_7$. Totuși, în spectrul de difracție al îngrășământului FMnA-3 tratat la 800 și 1000°C nu a fost pusă în evidență formarea unor faze noi (figurile V.19 și V.20).

Pentru îngrășământul FMnA-3 au fost înregistrate curbele TG și DTG cu cinci viteze de încălzire. În figura V.6 sunt prezentate curbele TG iar în tabelul V.5 pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc, pentru diferite viteze de încălzire.

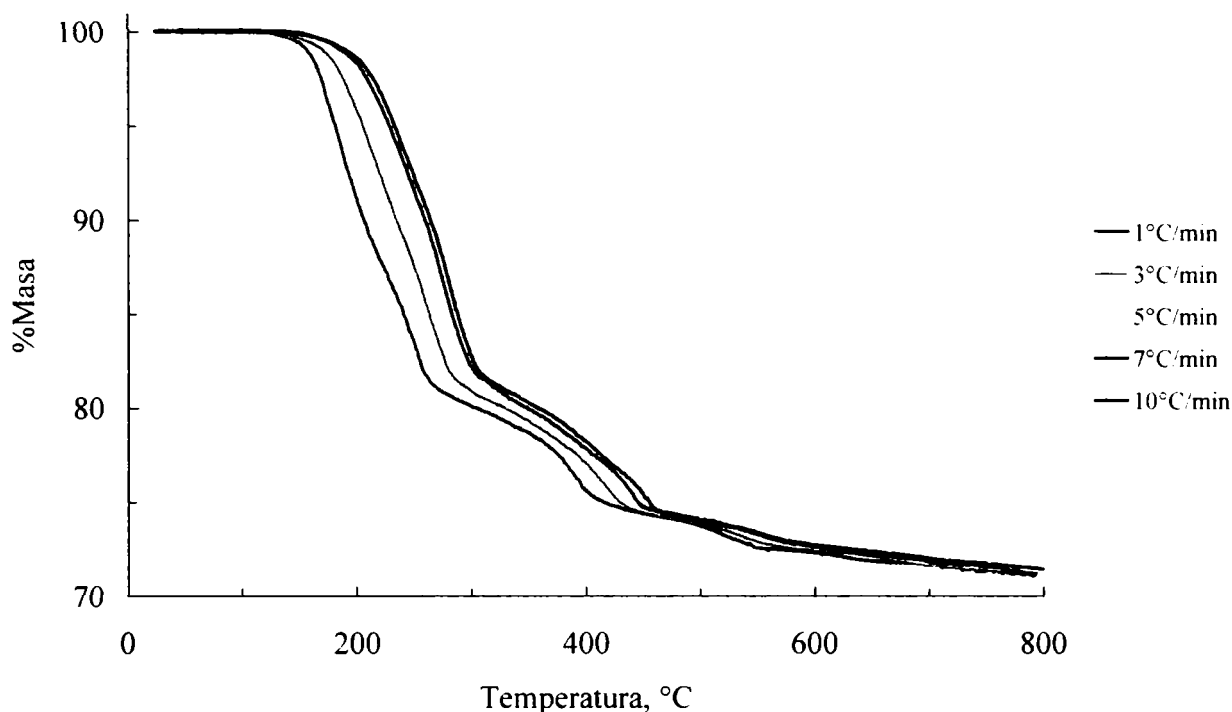


Figura V.6. Curbele TG ale îngrășământului FMnA-3 înregistrate cu cinci viteze de încălzire

Tabelul V.5. Pierderile de masă suferite de îngrășământul FMnA-3 și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_1 %	Δm_2 %	Δm_3 %	Δm_4 %	Δm_{tot} %	Reziduu %
1	19,88 105-300°C	5,84 300-460°C	1,87 460-580°C	0,74 580-700°C	28,33 105-700°C	71,67
3	19,69 110-320°C	6,01 320-470°C	1,85 470-611°C	0,79 611-710°C	28,34 110-710°C	71,66
5	19,79 124-331°C	5,93 331-480°C	1,86 480-620°C	0,74 620-721°C	28,31 124-721°C	71,69
7	19,92 130-346°C	5,91 346-491°C	1,85 491-635°C	0,66 635-740°C	28,34 130-740°C	71,66
10	19,85 135-356°C	6,02 356-495°C	1,69 495-649°C	0,74 649-763°C	28,29 135-763°C	71,71
Valoarea medie	19,83±0,04	5,94±0,03	1,86±0,01	0,73±0,02	28,32±0,01	71,68±0,01

Datele TG pentru cele cinci viteze de încălzire au fost înregistrate în vederea efectuării de studii cinetice asupra procesului de descompunere termică a îngrășământului FMnA-3, în regim neizoterm (capitolul V.1.7).

V.1.4. Studii prin spectroscopie IR

În figura V.7 este prezentat spectrul IR al îngrășământului FMnA-2. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4^+ (cm^{-1}): 3114 s ($\nu_{\text{N-H}}$), 3030 s, 1464 i și 1438 i ($\delta_{\text{N-H}}$) și fosfaților (PO_4^{3-}): 1040 i ($\nu_{\text{P=O}}$), 958 i ($\nu_{\text{P-O(H)}}$), 942 u ($\gamma_{\text{P-OH}}$), 561 i. În spectru apar și frecvențe caracteristice apei de cristalizare: 3426 i (ν_{OH}), 1637 m (δ_{OH}) [150-154].

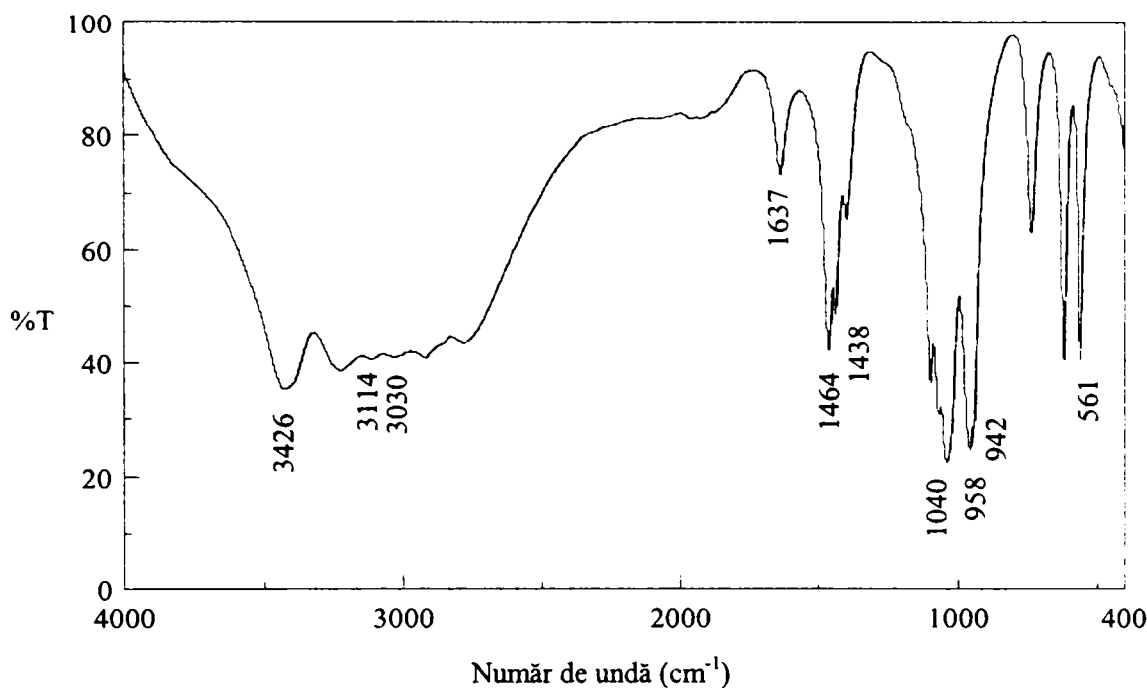


Figura V.7. Spectrul IR al îngrășământului FMnA-2

În figura V.8 este prezentat spectrul IR al îngrășământului FMnA-2 tratat la 600°C. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice fosfaților (cm^{-1}): 1094 i ($\nu_{\text{P=O}}$), 949 i ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$), 569 i. Mai sunt prezente benzi caracteristice apei dar intensitatea acestora a scăzut mult: 3444 l,m (ν_{OH}), 1635 s (δ_{OH}). În spectru nu mai apar frecvențele caracteristice NH_4^+ . În spectru a apărut o bandă caracteristică pirofosfaților: 719 s ($\nu_{\text{P-O-P}}$).

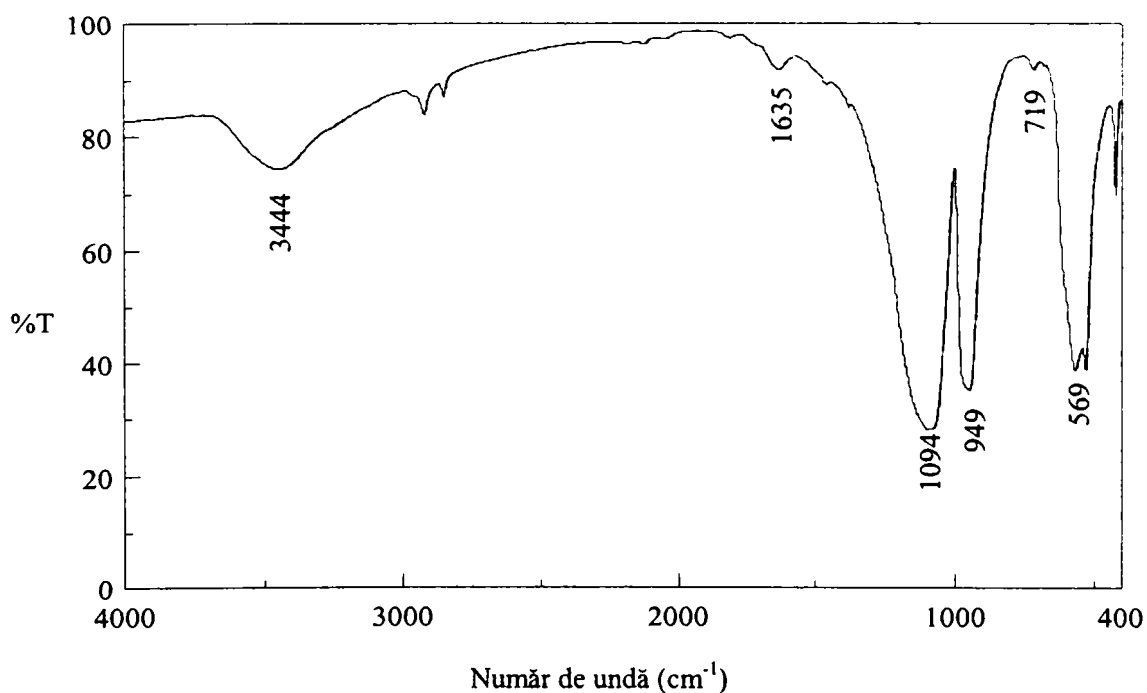


Figura V.8. Spectrul IR al îngrășământului FMnA-2 tratat la 600°C

V.1.5. Studii prin difracție de radiații X [172]

Îngrășământul FMnA-1

Din spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-1 se constată că în aceasta este prezentă faza cristalină unică $Mn_5(PO_4)_2[PO_3(OH)]_2 \cdot 4H_2O$ (monoclinic) [173] (figura V.9).

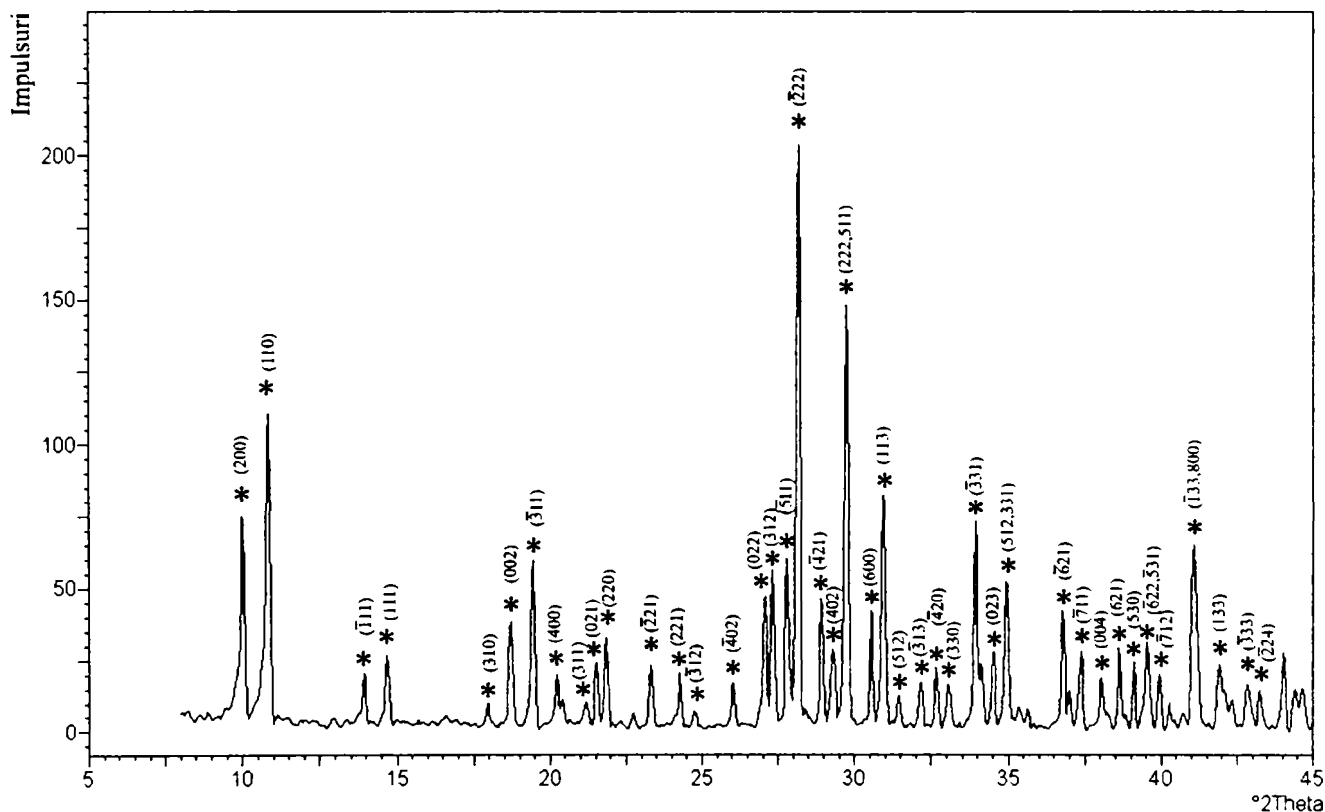


Figura V.9. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-1
* $Mn_5(PO_4)_2[PO_3(OH)]_2 \cdot 4H_2O$

Spectrele îngrășământului FMnA-1 tratat termic la 550°C și la 850°C evidențiază prezența fazelor cristaline $Mn_2P_2O_7$ (monoclinic) [174] și $Mn_3(PO_4)_2$ (monoclinic) [175] (figurile V.10 și V.11); la 850°C acestea sunt mai bine cristalizate. În spectre apar și linii de difracție care nu aparțin acestor faze, ceea ce indică faptul că proba a suferit și alte transformări la încălzire; aceste linii sunt prea slabe pentru a permite identificarea fazelor cărora le aparțin.

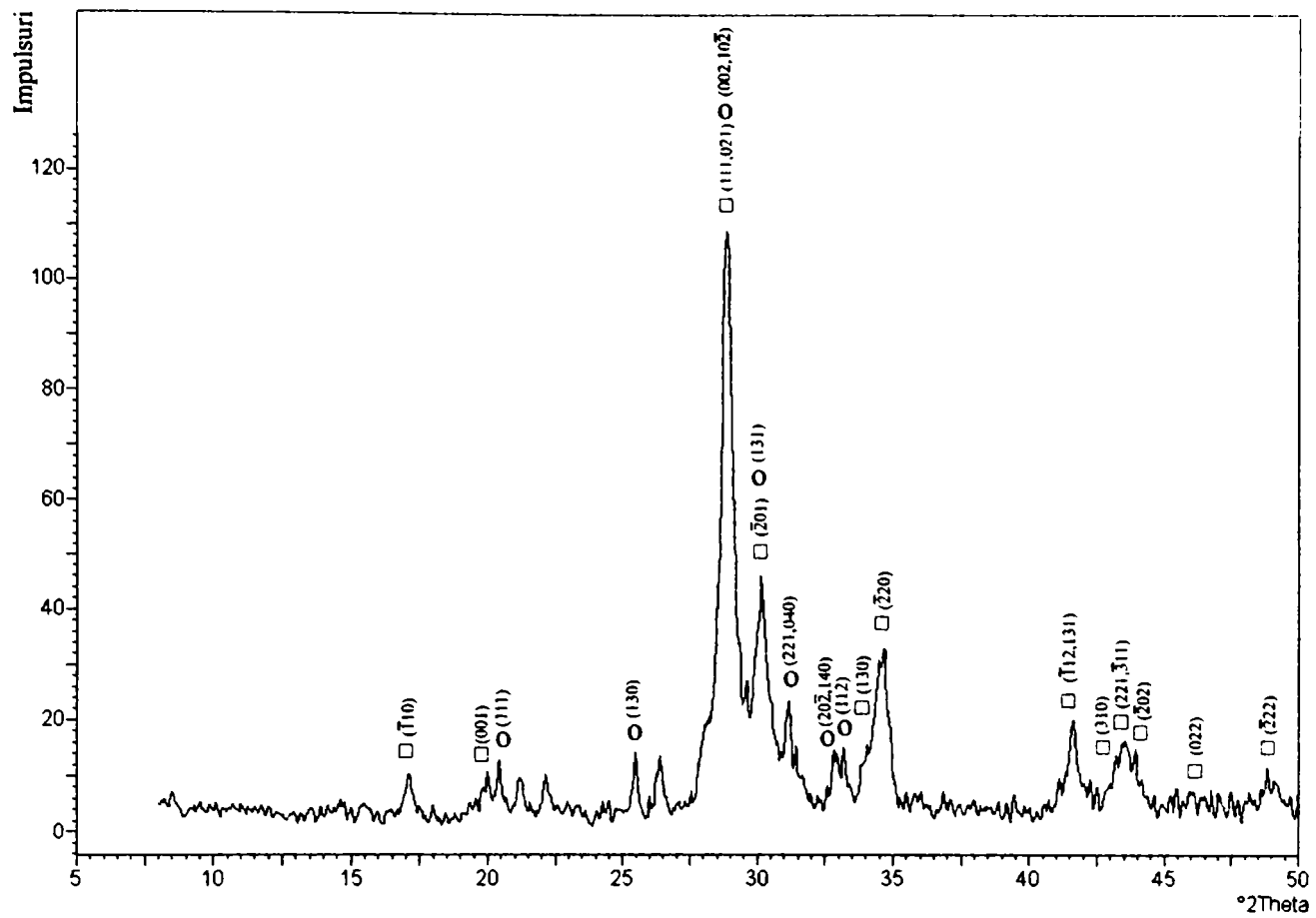


Figura V.10. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-1 tratat la 550°C
 □ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ○ $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$

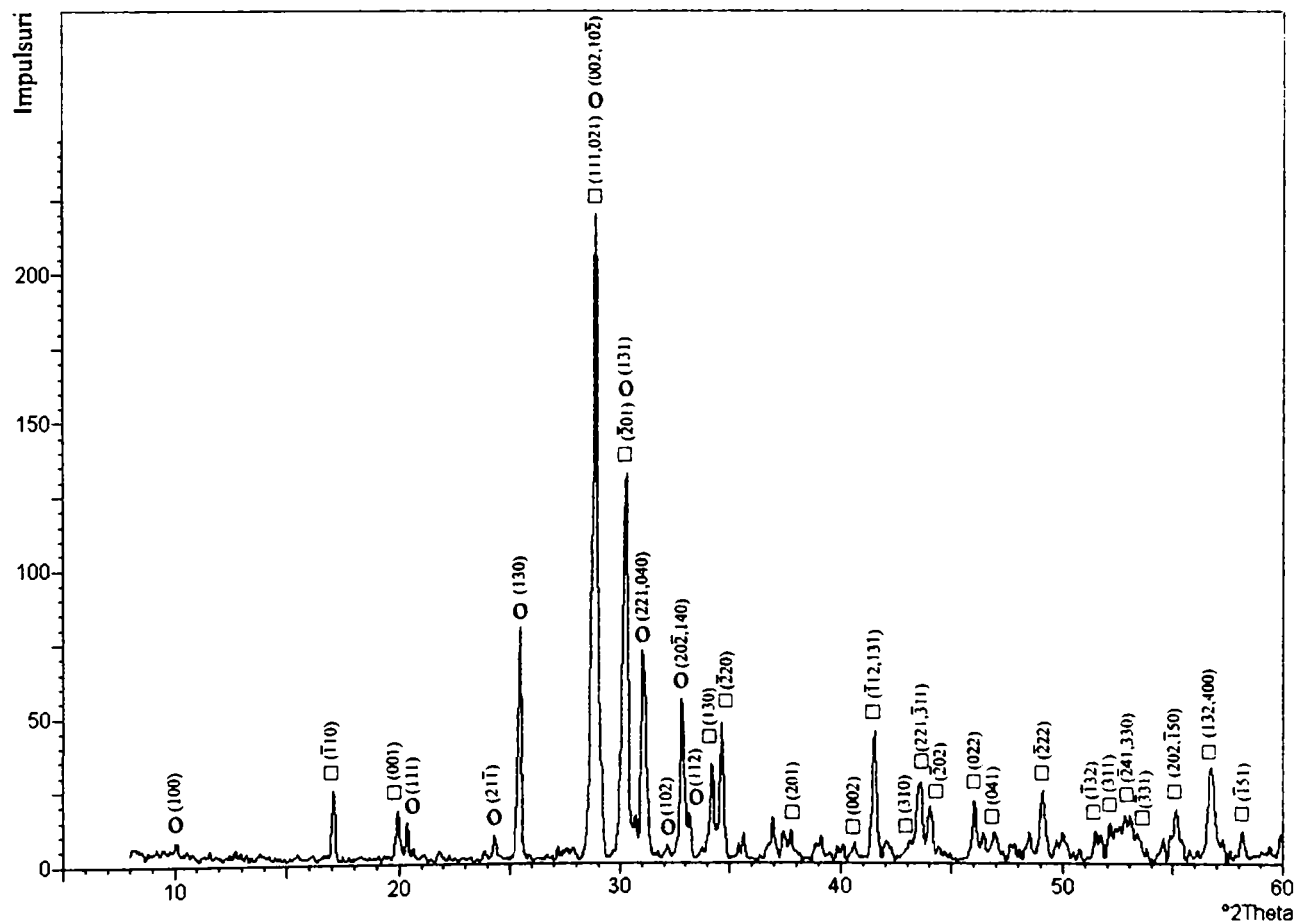


Figura V.11. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-1 tratat la 850°C
 □ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ○ $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$

Îngrășământul FMnA-2

În spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-2 sunt prezente liniile fazei cristaline $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ortorombic) [176] (figura V.12).

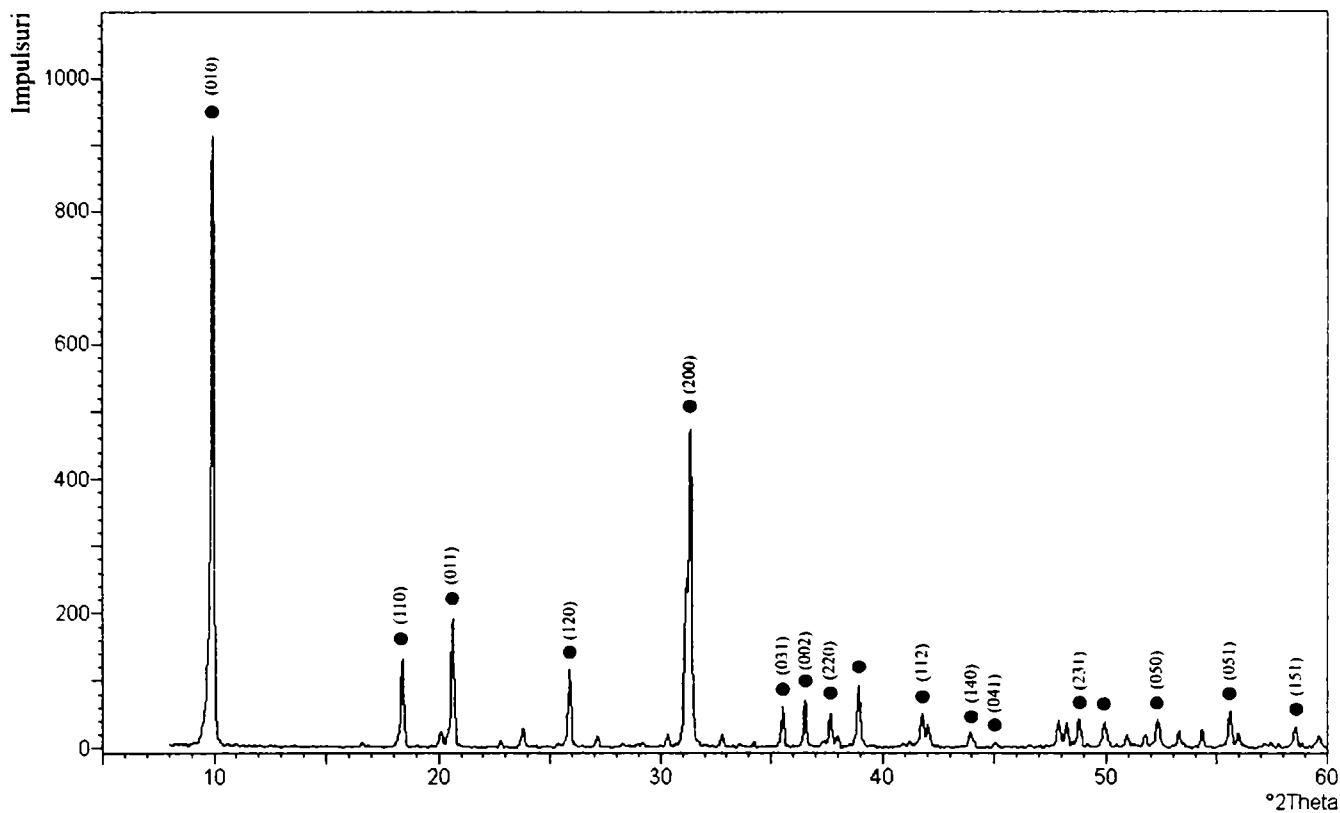


Figura V.12. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-2
● $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

În spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-2 tratat la 600°C sunt prezente liniile fazei cristaline unice $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (monoclinic, roz pal) [174] (figura V.13).

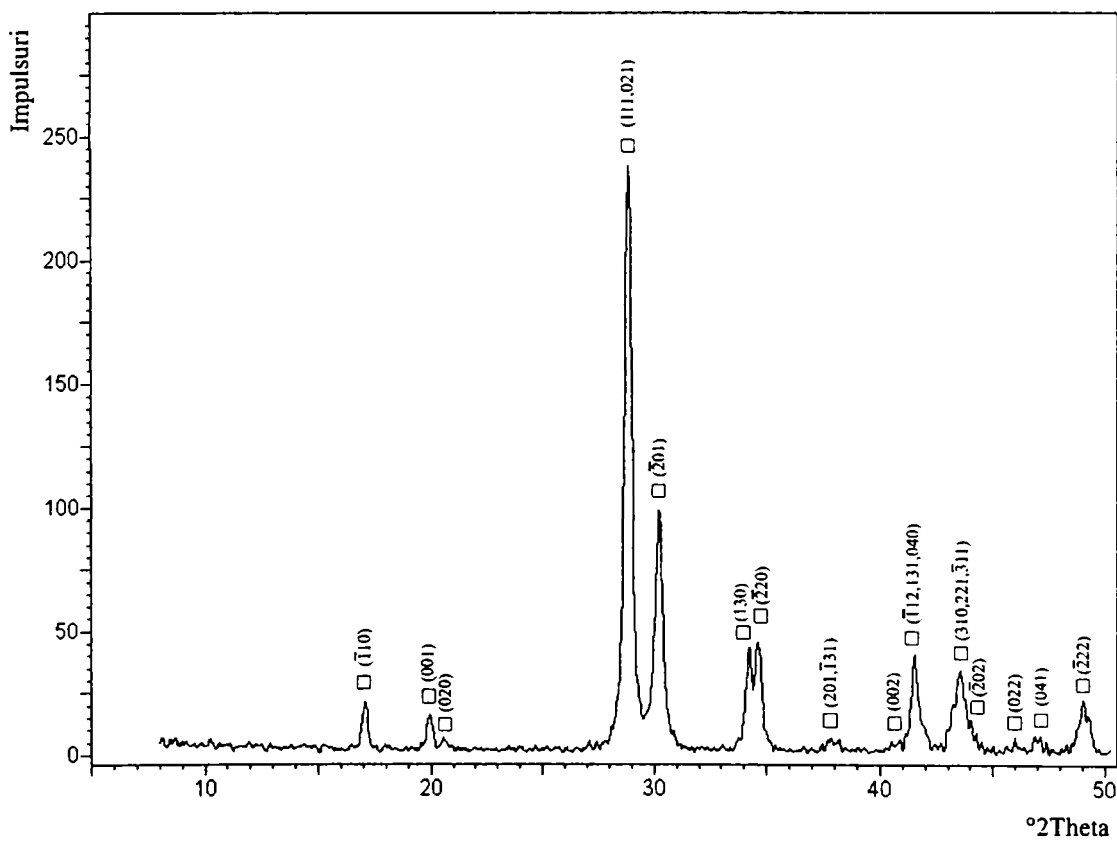


Figura V.13. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-2 tratat la 600°C
□ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Îngrășământul FMnA-3

Ca și în cazul îngrășământului FMnA-2, în spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-3 sunt prezente liniile fazei cristaline $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ortorombic) [176] (figura V.14). Îngrășământul FMnA-3 este mai bine cristalizat datorită temperaturii mai ridicate din timpul procesului de obținere (liniile sunt ușor mai intense).

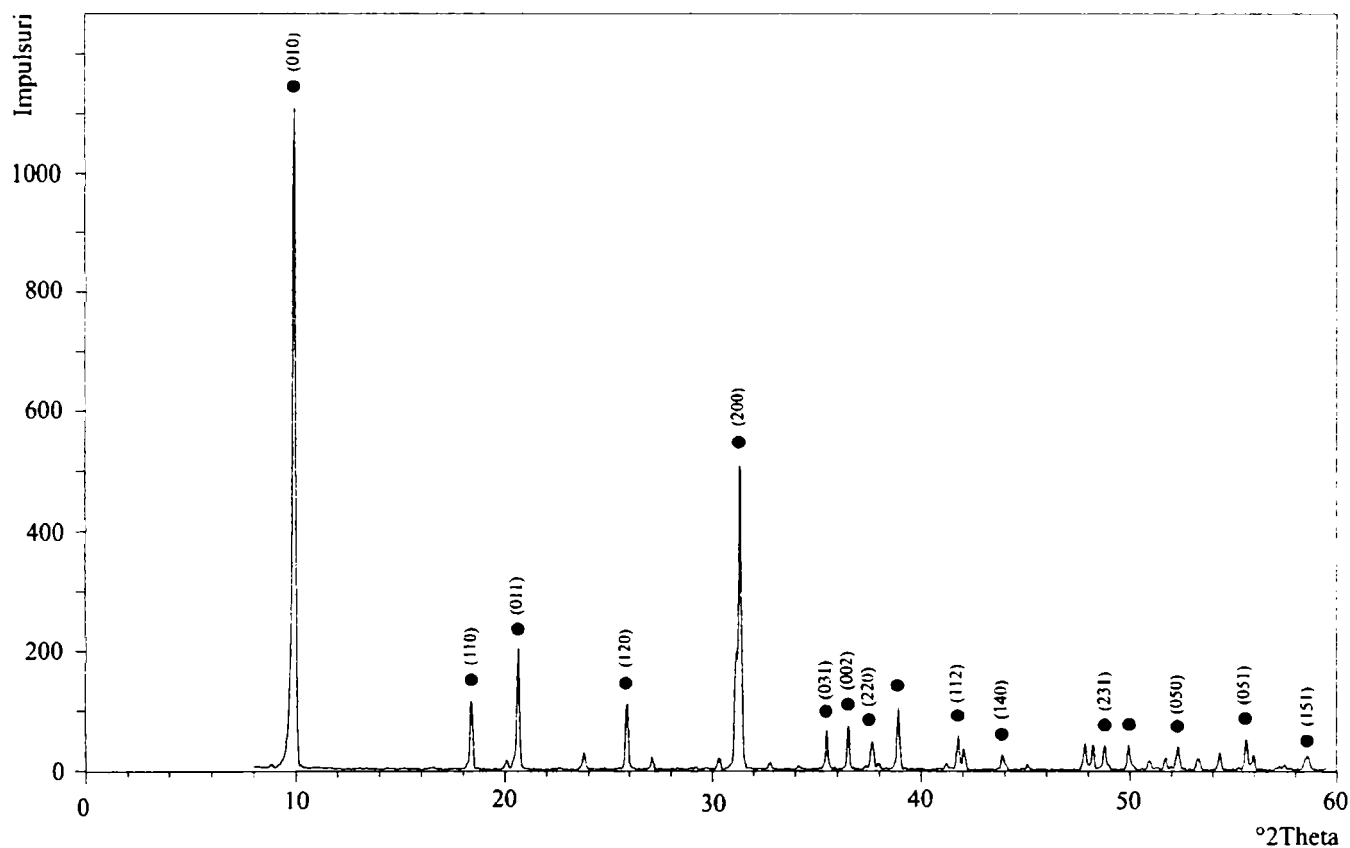


Figura V.14. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-3
• $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Îngrășământul FMnA-3 a fost tratat termic la diferite temperaturi corespunzătoare transformărilor evidențiate de curbele termice.

Spectrul îngrășământului FMnA-3 tratat la 180°C evidențiază prezența fazei cristaline $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [176]; intensitatea liniilor a scăzut față de îngrășământul inițial, ca urmare a începerii procesului de transformare (deshidratare) (figura V.15).

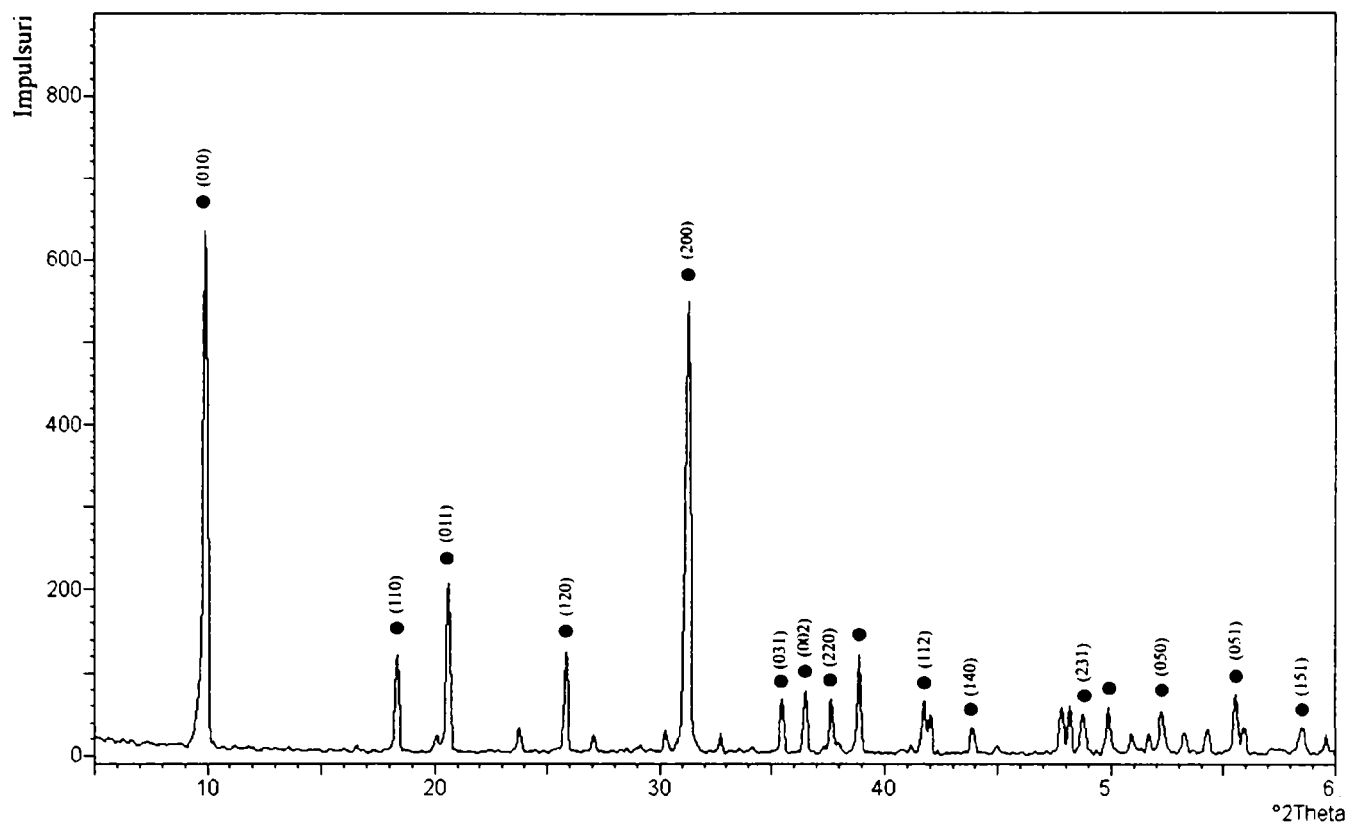


Figura V.15. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-3 tratat la 180°C
• $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Îngrășământul FMnA-3 tratat la 300°C prezintă un spectru de difracție fără linii caracteristice, specific fazelor amorfe sau cvasicristaline (figura V.16). Zona mai înaltă din spectru, plasată în jur de $2\theta = 29^\circ$, arată un început de ordonare a compusului $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

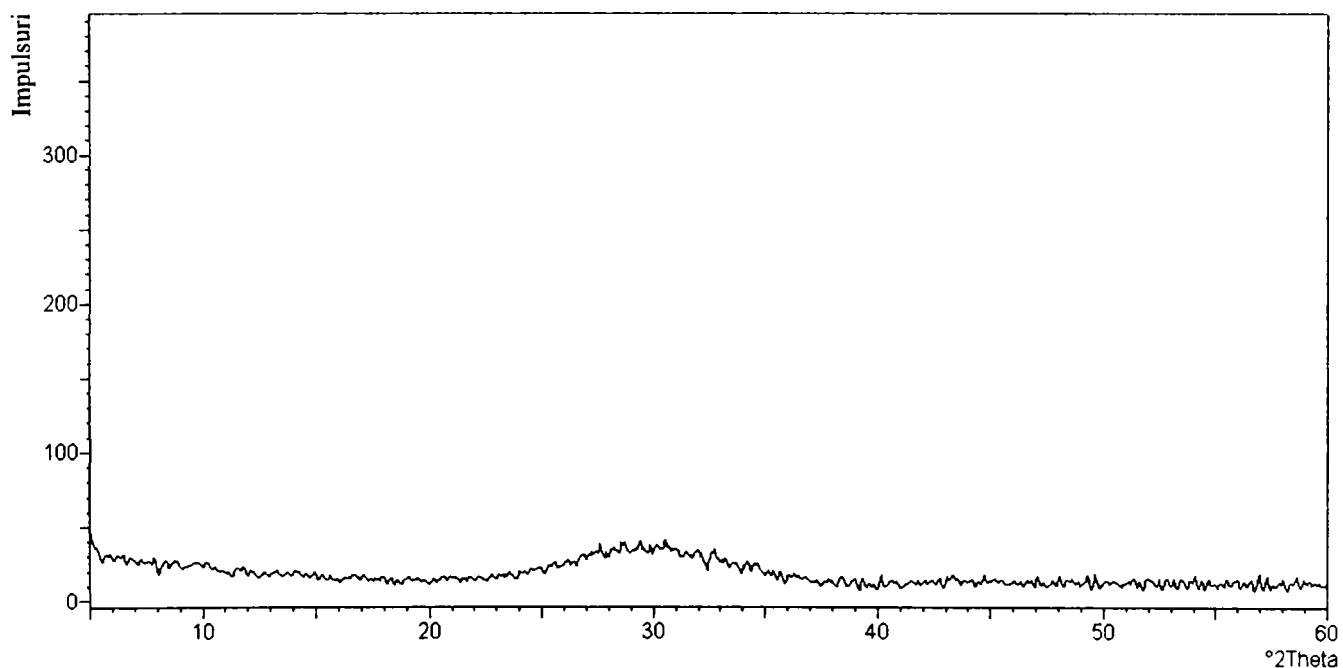


Figura V.16. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-3 tratat la 300°C

În spectrul îngrășământului FMnA-3 tratat la 450°C sunt prezente liniile fazei cristaline $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [174] (figura V.17).

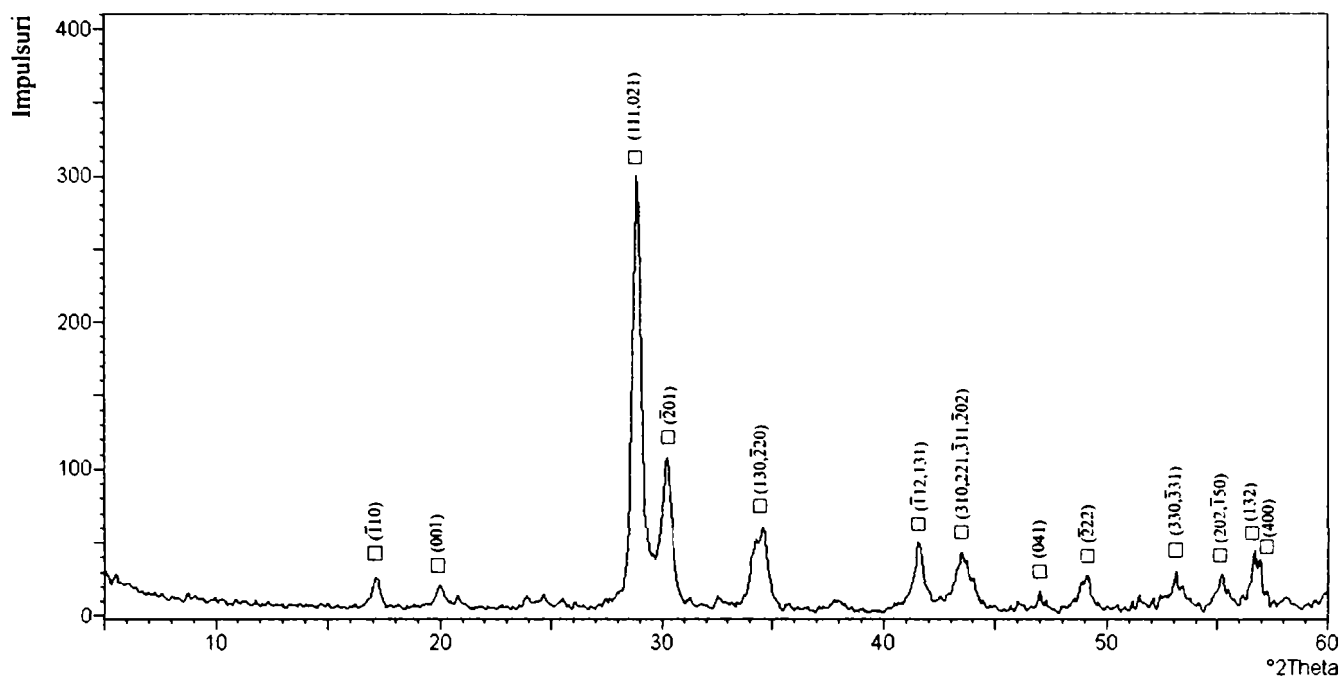


Figura V.17. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-3 tratat la 450°C
□ $Mn_2P_2O_7$

Ca și la 450°C, în spectrul îngrășământului FMnA-3 tratat la 600°C sunt prezente liniile fazei cristaline $Mn_2P_2O_7$ [174] (figura V.18); la 600°C aceasta este mai bine cristalizată.

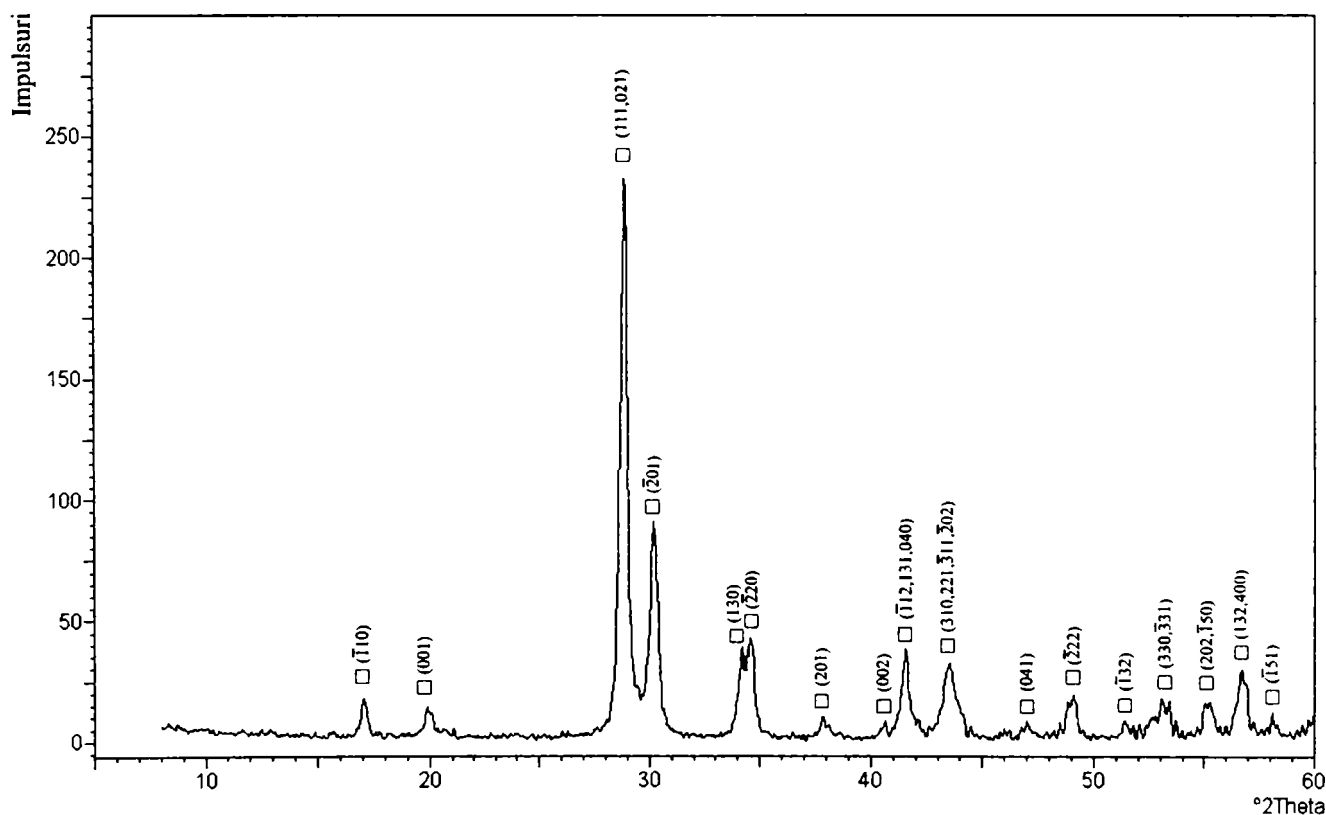


Figura V.18. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-3 tratat la 600°C
□ $Mn_2P_2O_7$

În spectrele îngrășământului FMnA-3 tratat la 800°C și 1000°C sunt prezente de asemenea liniile fazei cristaline $Mn_2P_2O_7$ [174] (figurile V.19, V.20); aceasta este mai bine cristalizată decât la 600°C.

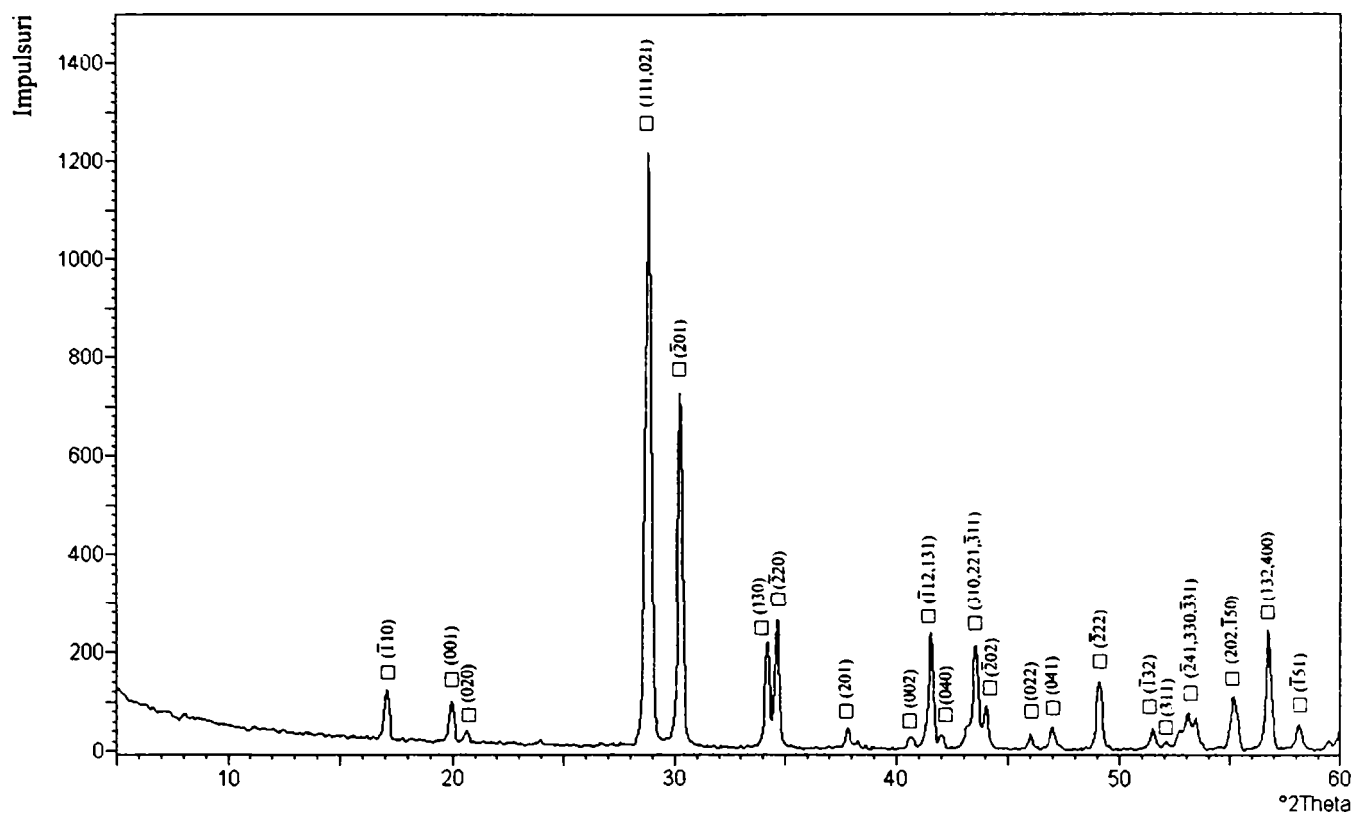


Figura V.19. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-3 tratat la 800°C
 \square $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

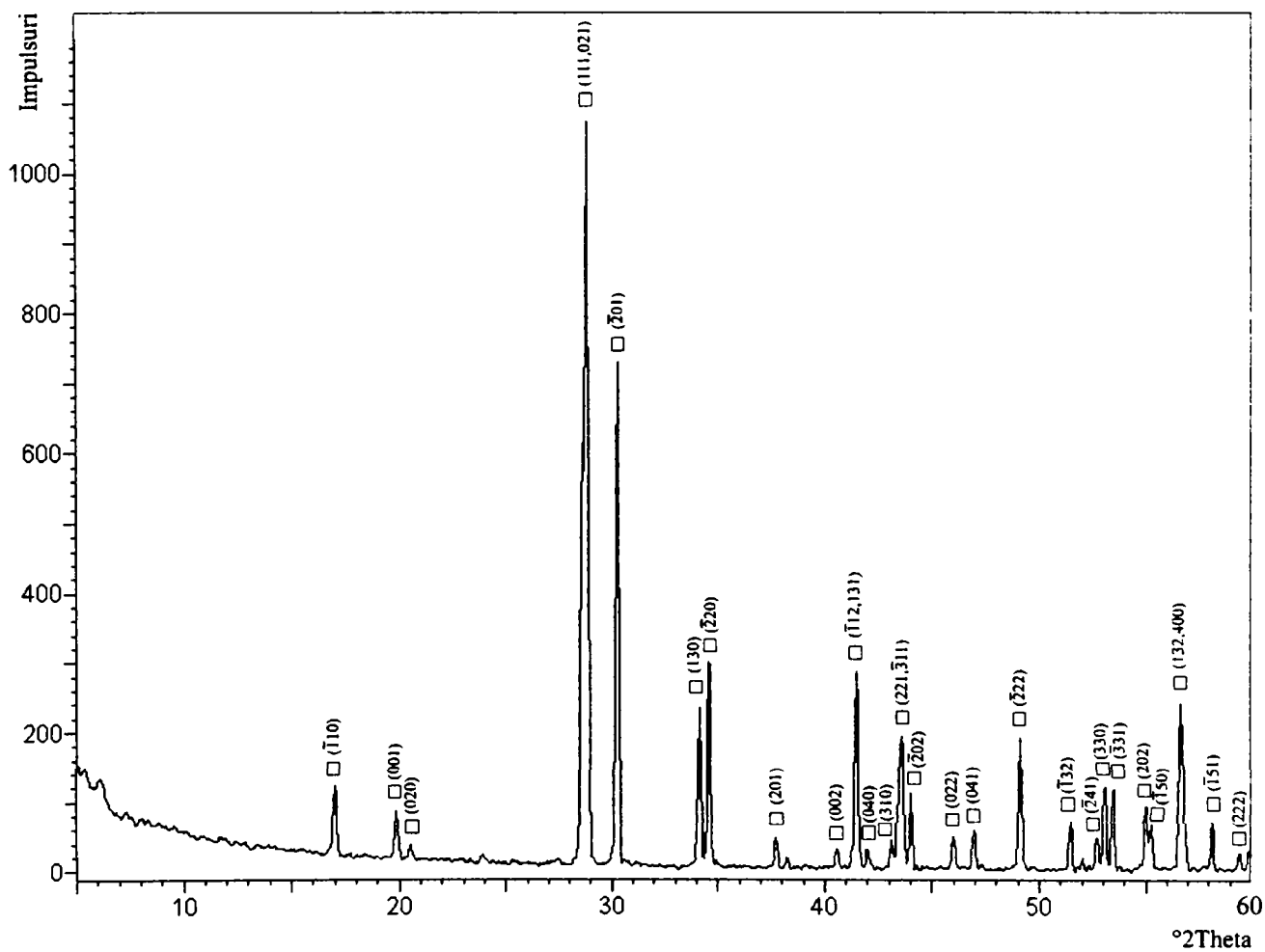


Figura V.20. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FMnA-3 tratat la 1000°C
 \square $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

V.1.6. Studii prin microscopie electronică [172]

Îngrășământul FMnA-1

Imaginile îngrășământului FMnA-1 preluate cu microscopul electronic evidențiază cristale prismatice monoclinice cu fețe bazale pinacoidale, cu dimensiuni de până la 10 μm (figura V.21).

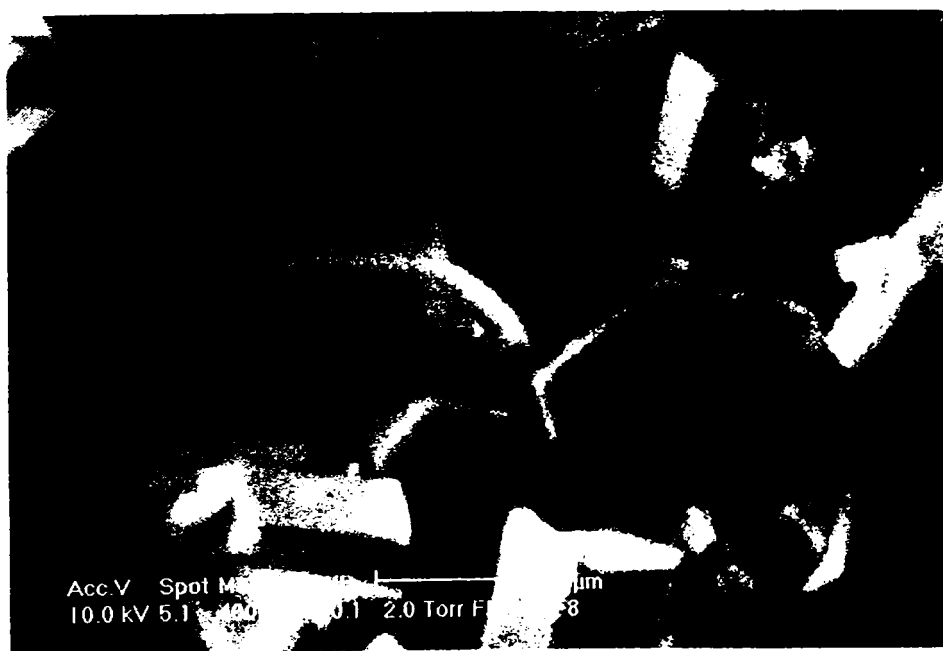


Figura V.21. Imagini ale îngrășământului FMnA-1

Îngrășământul FMnA-2

În imaginile îngrășământului FMnA-2 se observă agregate de cristale columnare cu dimensiuni mai mici de 3 μm (figura V.22).

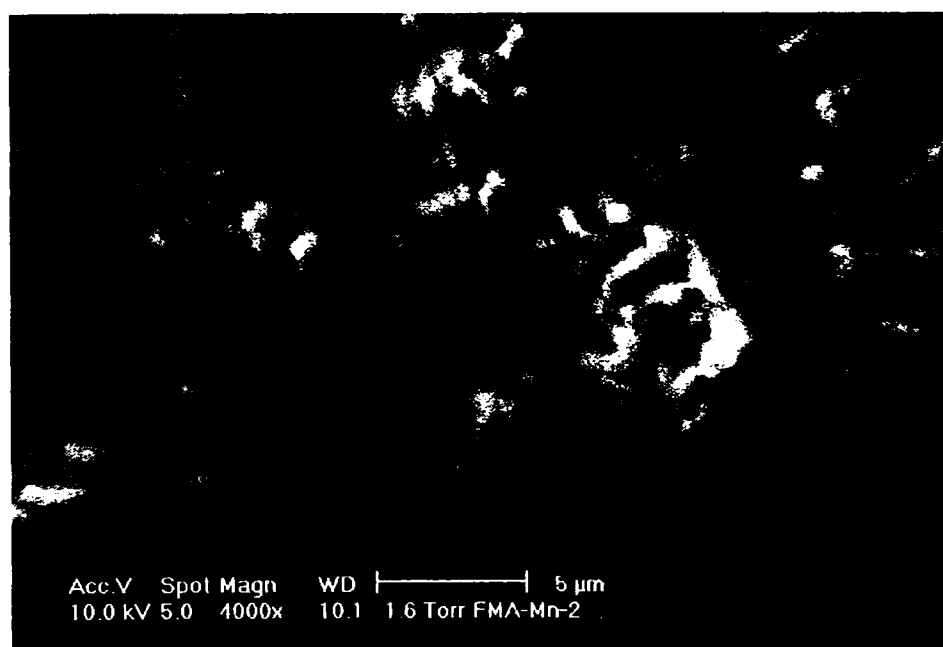
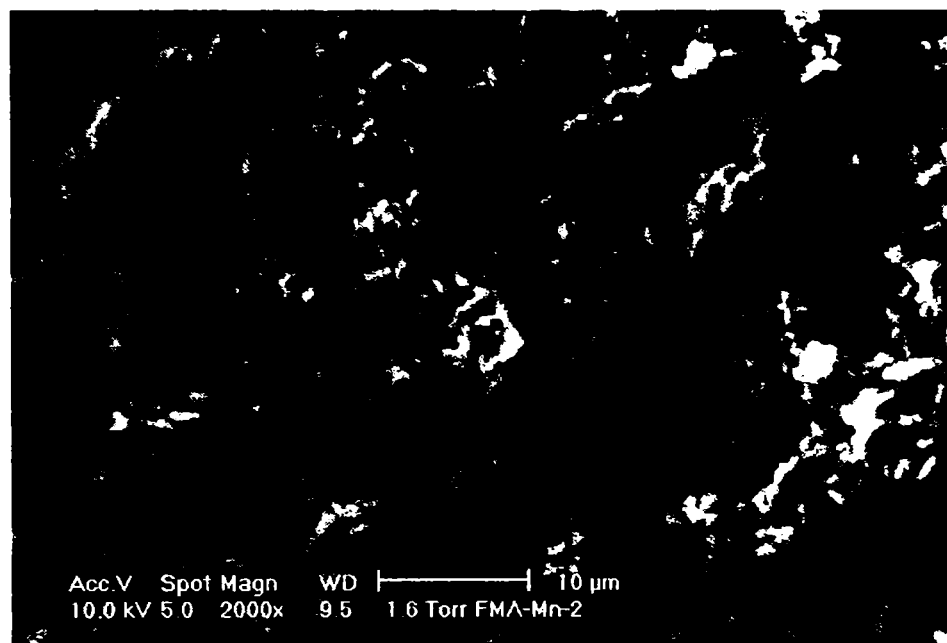


Figura V.22. Imagini ale îngrășământului FMnA-2

Îngrășământul FMnA-3

Îngrășământul FMnA-3 prezintă ca și FMnA-2 agregate de cristale columnare dar cu dimensiuni mai mari, de până la 15 μm (figura V.23). După tratament termic la 600°C, cristalele au dimensiuni mult mai mici, de până la 5 μm (figura V.24).

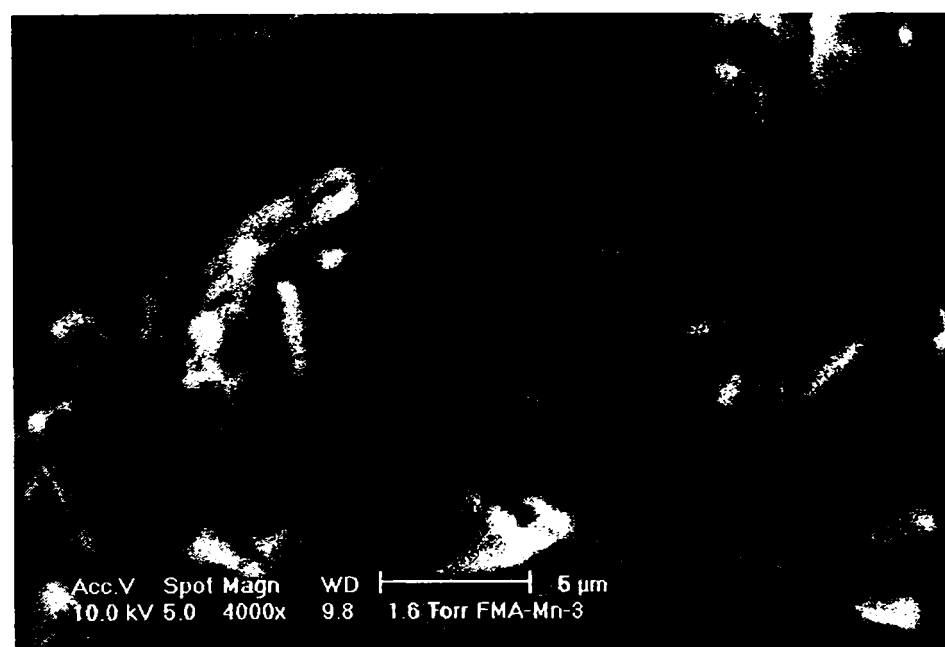


Figura V.23. Imagini ale îngrășământului FMnA-3

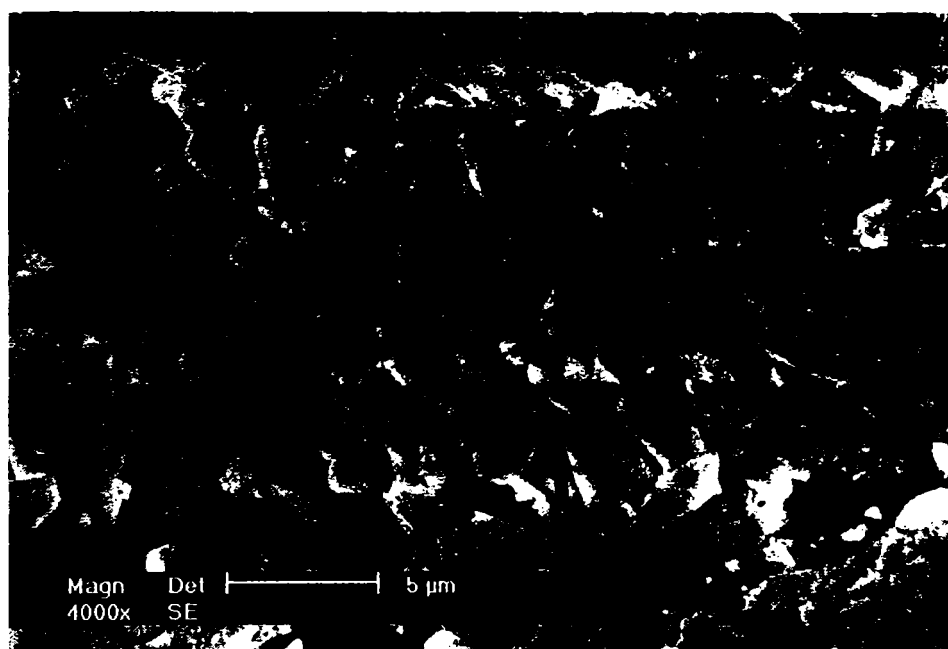
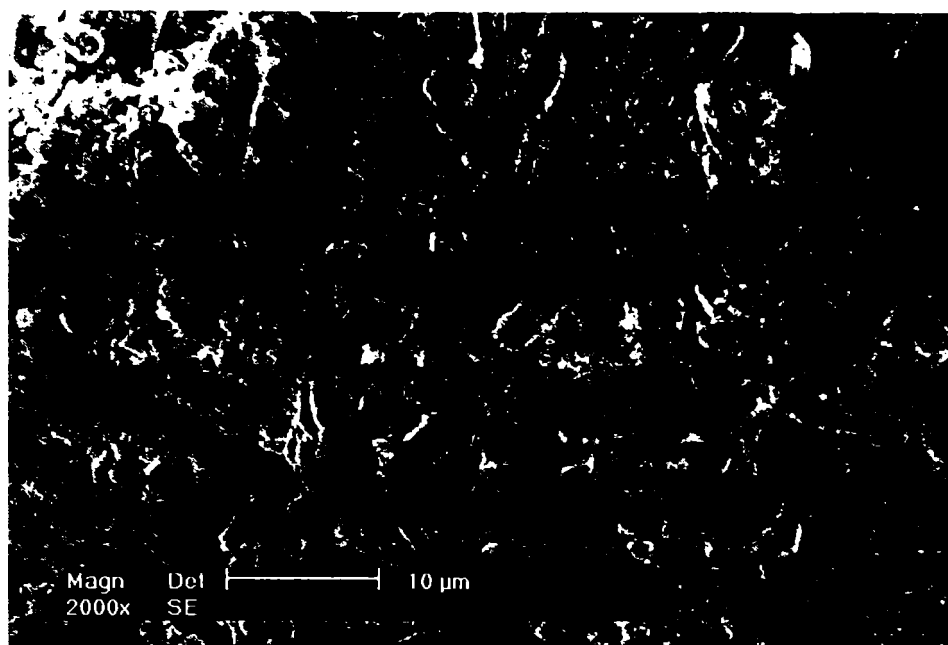


Figura V.24. Imagini ale îngrășământului FMnA-3 după tratament termic la 600°C

Concluzie

Imaginile obținute prin microscopie electronică confirmă diferența dintre compoziția îngrășământului FMnA-1 și cea a îngrășămintelor FMnA-2 și FMnA-3.

V.1.7. Studii cinetice în regim neizoterm

Au fost studiate primele trei etape de descompunere cu pierdere de masă în cazul îngrășământului FMnA-3. Datele TG înregistrate cu cinci viteze de încălzire: 1, 3, 5, 7 și 10 K/min au fost prelucrate utilizând metoda NPK (descrisă în capitolul IV.7.2.2).

Etapa 1

Prin prelucrarea datelor TG obținute cu cinci viteze de încălzire utilizând metoda NPK s-a trasat suprafața vitezelor de reacție în spațiul tridimensional $(\alpha, T, \beta \cdot \frac{d\alpha}{dt})$ (figura V.25).

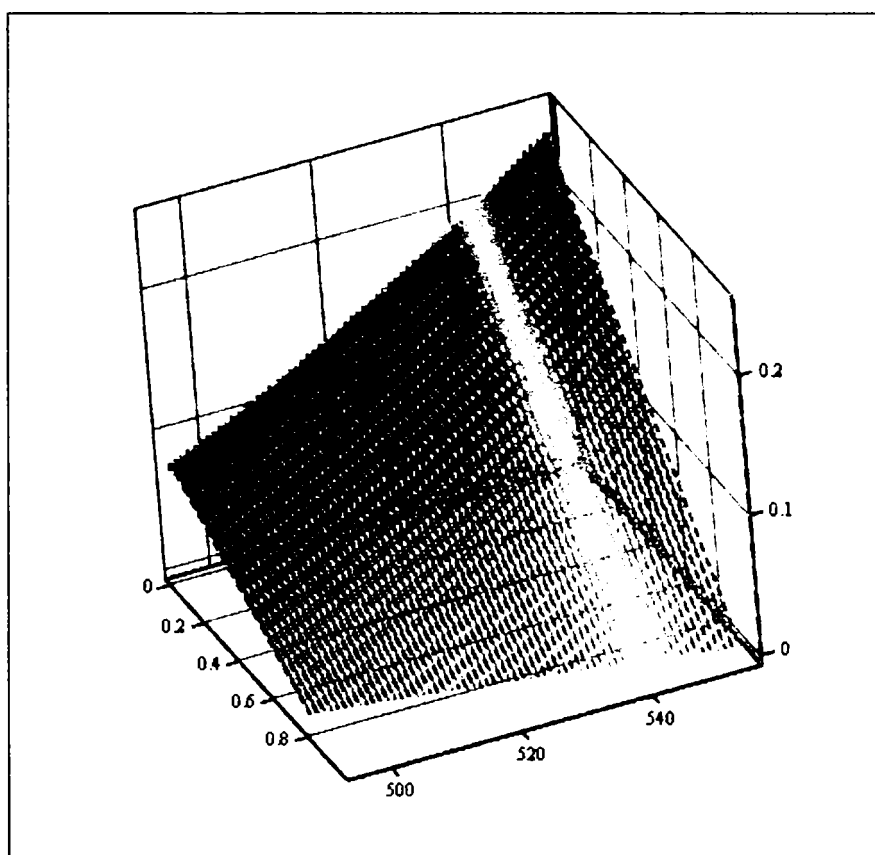
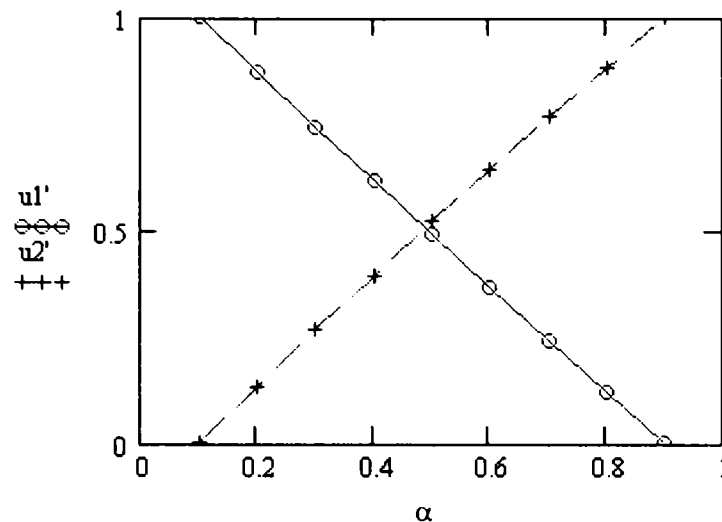
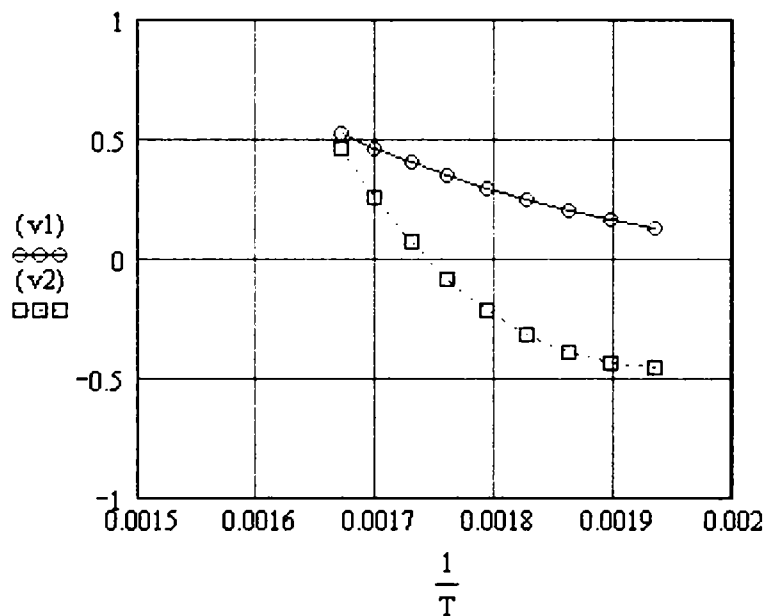


Figura V.25. Suprafața vitezelor de reacție pentru etapa 1 de descompunere termică a îngrășământului FMnA-3

Variația în funcție de conversie a vectorilor normalizați u_1' – pentru procesul principal și u_2' – pentru procesul secundar este prezentată în figura V.26.

Figura V.26. Vectorii normalizați u_1' și u_2' în funcție de conversie

În figura V.27 este prezentată variația cu temperatura absolută a vectorilor v_1 – pentru procesul principal și v_2 – pentru procesul secundar.

Figura V.27. Vectorii v_1 și v_2 în funcție de temperatura absolută

Utilizând procedura descrisă și ecuația Šesták-Berggren $g(\alpha) = \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n$ pentru vectorul u și funcția Arrhenius pentru vectorul v , pentru procesul studiat au fost obținuți parametrii prezentați în tabelele V.6 și V.7.

Tabelul V.6. Parametrii cinetici pentru procesul principal – etapa 1

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
93,2	43,7	$3,52 \cdot 10^3$	1	0

Tabelul V.7. Parametrii cinetici pentru procesul secundar – etapa 1

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
6,8	272,2	$2,87 \cdot 10^{23}$	0	1

Etapa 2

Prin prelucrarea în același mod a datelor TG corespunzătoare celei de-a doua etape de descompunere a îngrășământului FMnA-3, s-au obținut suprafața vitezelor de reacție prezentată în figura V.28 și parametrii din tabelele V.8 și V.9.

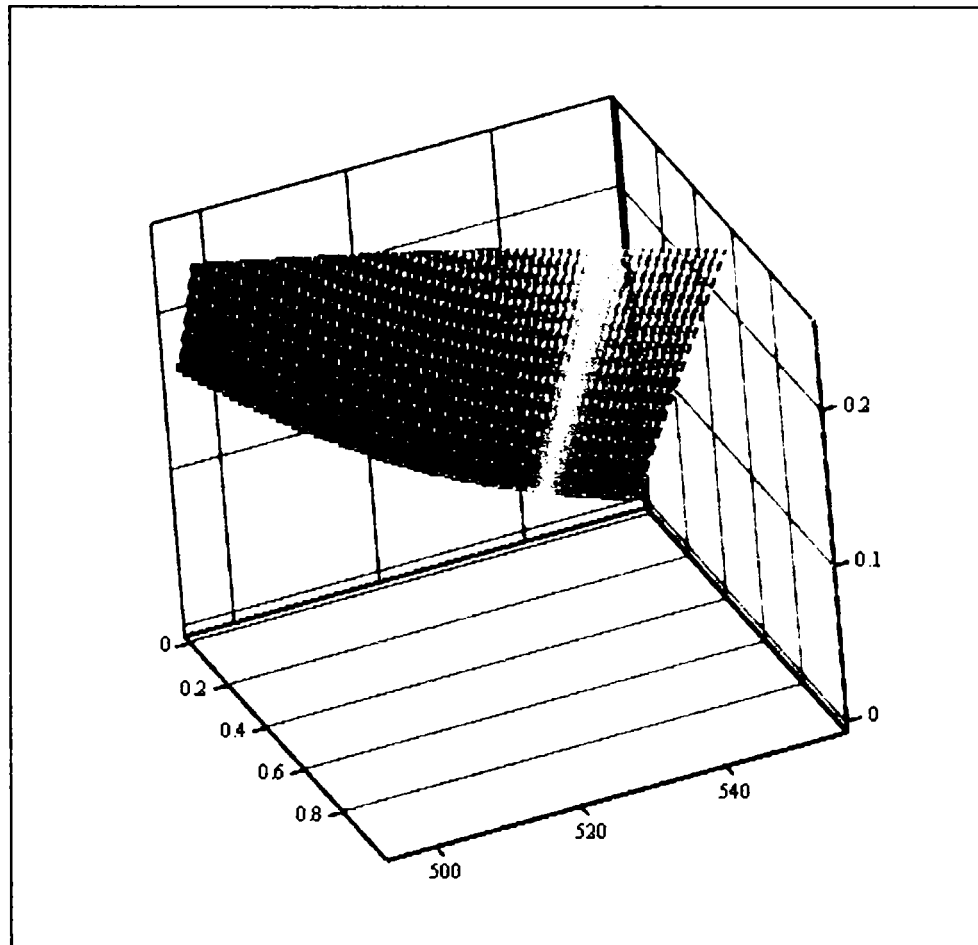


Figura V.28. Suprafața vitezelor de reacție pentru etapa 2 de descompunere termică a îngrășământului FMnA-3

Tabelul V.8. Parametrii cinetici pentru procesul principal – etapa 2

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
94,3	73,67	$4,36 \cdot 10^4$	3/2	0

Tabelul V.9. Parametrii cinetici pentru procesul secundar – etapa 2

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
5,6	436,2	$6,99 \cdot 10^{28}$	0	1/2

Etapa 3

Prin prelucrarea datelor TG corespunzătoare celei de-a treia etape de descompunere a îngrășământului FMnA-3, s-au obținut suprafața vitezelor de reacție prezentată în figura V.29 și parametrii din tabelele V.10 și V.11.

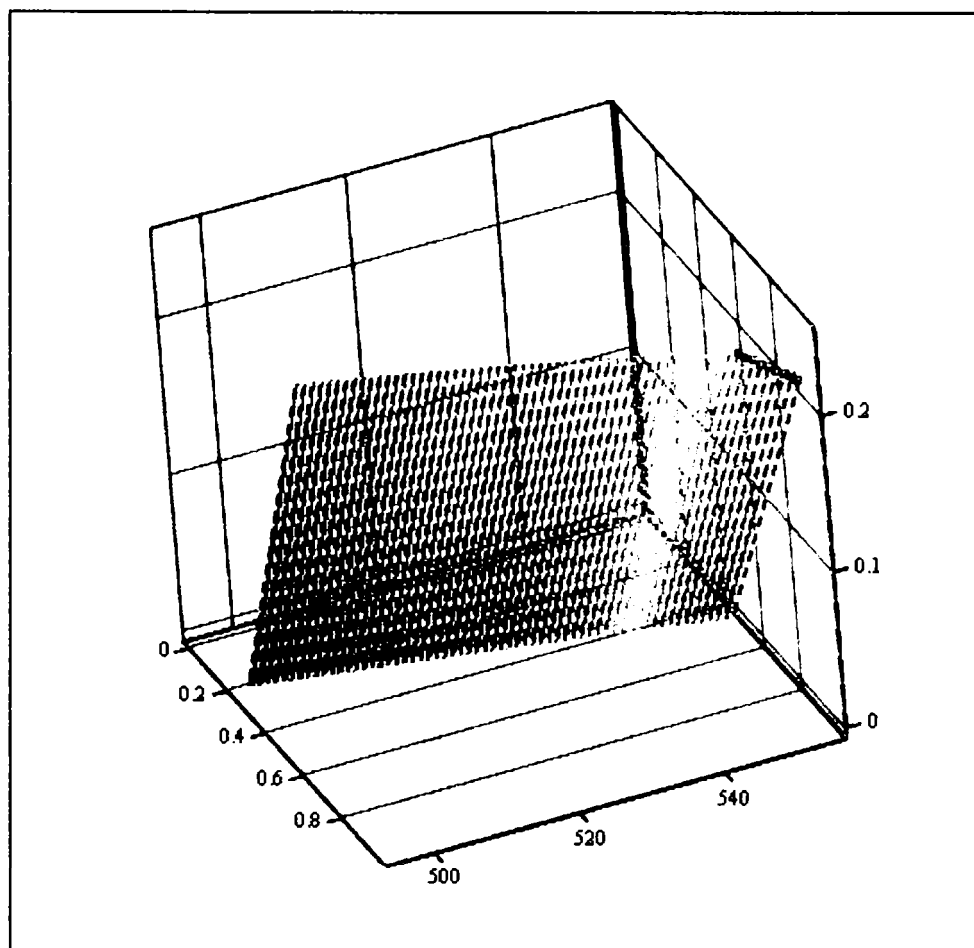


Figura V.29. Suprafața vitezelor de reacție pentru etapa 3 de descompunere termică a îngrășământului FMnA-3

Tabelul V.10. Parametrii cinetici pentru procesul principal – etapa 3

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
97,5	66,37	$1,86 \cdot 10^3$	1	0

Tabelul V.11. Parametrii cinetici pentru procesul secundar – etapa 3

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
2,5	740,9	$2,32 \cdot 10^{40}$	0	1

Concluzie

Se constată că în fiecare etapă de pierdere de masă au loc de fapt câte două procese cu ponderi diferite, ceea ce confirmă faptul că reacțiile redată prin ecuațiile (V.3) – (V.5) se suprapun. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici.

V.2. Fosfat de cobalt amoniu

V.2.1. Modul de lucru

Îngrășămintele studiate au fost obținute prin amestecarea unor volume egale de soluție de CoCl_2 1 mol/L și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 mol/L, fără și cu neutralizare cu amoniac [90].

Îngrășământul FCoA-1 s-a obținut prin adăugarea soluției de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ peste soluția de CoCl_2 ; masa de reacție obținută are $\text{pH} = 5,0$; s-a continuat agitarea timp de o oră la 25°C .

Îngrășământul FCoA-2 a fost obținut prin neutralizarea masei de reacție obținute ca în cazul îngrășământului FCoA-1, cu soluție de NH_3 25% adăugată în picături, sub agitare, până la un raport $\text{NH}_3 : \text{Co}^{2+} = 1,0$ ($\text{pH} = 6,8$). S-a continuat agitarea timp de o oră la 25°C .

În cazul îngrășământului FCoA-3, neutralizarea masei de reacție cu soluție de NH_3 25% s-a făcut până la un raport $\text{NH}_3 : \text{Co}^{2+} = 1,0$ ($\text{pH} = 6,8$) și s-a continuat agitarea timp de o oră la 60°C .

Pentru măsurarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru Denver 250.

Neutralizarea cu amoniac a masei de reacție determină formarea unor precipitate ușor decantabile, respectiv ușor de filtrat și spălat.

Precipitatele obținute au fost filtrate, spălate și uscate la $\sim 80^\circ\text{C}$, timp de 24 de ore.

Datele privind obținerea îngrășămintelor sunt sistematizate în tabelul V.12.

Tabelul V.12. Condițiile procesului de obținerea a fosfaților de cobalt-amoniu

Îngrășământul	Raport $\text{NH}_3 : \text{Co}^{2+}$	pH	Temperatura, $^\circ\text{C}$ / Timp, min	Aspect
FCoA-1	0	5,0	25/60	pulbere violet pal
FCoA-2	1,0	6,8	25/60	pulbere violet intens, sidefată, cu densitate mică
FCoA-3	1,0	6,8	60/60	pulbere violet intens, sidefată, cu densitate mică

Conținutul în cobalt a fost determinat spectrofotometric [145] utilizând un spectrofotometru Cary 50.

Determinările experimentale au fost efectuate în modul descris în capitolul V.1.1.

V.2.2. Studii asupra compoziției chimice

Compoziția chimică a îngrășămintelor studiate este prezentată în tabelul V.13.

Tabelul V.13. Compoziția chimică a îngrășămintelor

Îngrășământul	Co (%)	N (%)	P_2O_5 (%)
FCoA-1	33,92	-	28,87
FCoA-2	30,24	7,45	38,15
FCoA-3	30,71	7,95	36,78

V.2.3. Studii prin analiză termică [177]

Îngrășământul FCoA-1

Curbele TG și DTG ale îngrășământului FCoA-1 (viteza de încălzire 5°C/min) sunt prezentate în figura V.30.

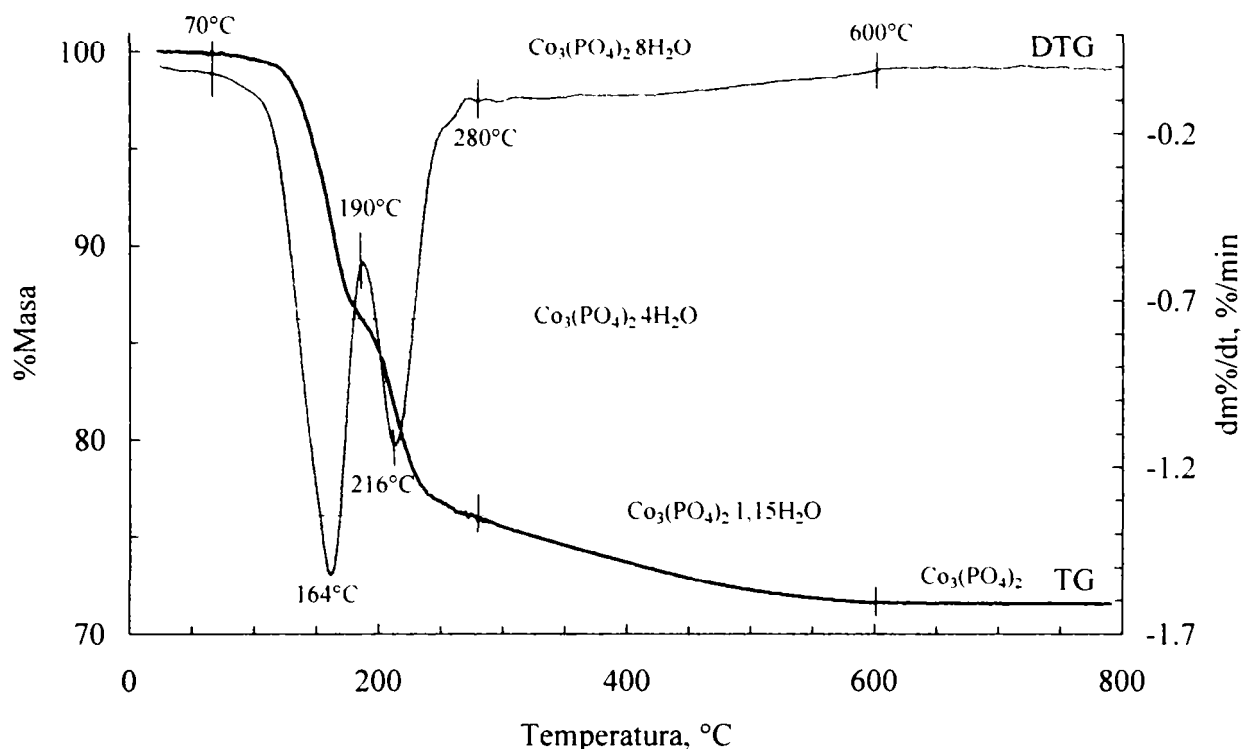
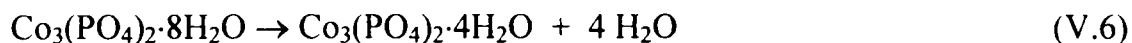


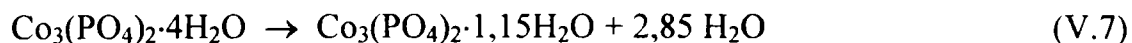
Figura V.30. Curbele TG și DTG ale îngrășământului FCoA-1

După cum se observă din figura V.30, la încălzire cu viteză constantă de 5°C/min îngrășământul FCoA-1 (constituit din $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – capitolul V.2.5, figura V.37) suferă o pierdere de masă în 3 etape:

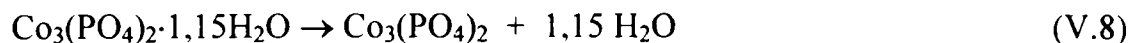
I. între 70-190°C cu viteză maximă la 164°C, pierdere de 13,9% care corespunde la 4 moli de apă de cristalizare:



II. între 190-280°C cu viteză maximă la 216°C, pierdere de 10,1% care corespunde la 2,85 moli de apă de cristalizare:



III. între 280-600°C, pierdere de 4,3% corespunzând la 1,15 moli de apă de cristalizare:



Pierdere totală de 28,3% corespunde deshidratării $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (pulbere violet pal) la $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (pulbere violet închis intens). Spectrul de difracție de radiații X al probei FCoA-1 tratată la 600°C confirmă prezența fazei cristaline unice $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (capitolul V.2.5, figura V.38).

Îngrășământul FCoA-2

În figura V.31 sunt prezentate curbele TG și DTG ale îngrășământului FCoA-2 înregistrate cu viteza de încălzire de 5°C/min.

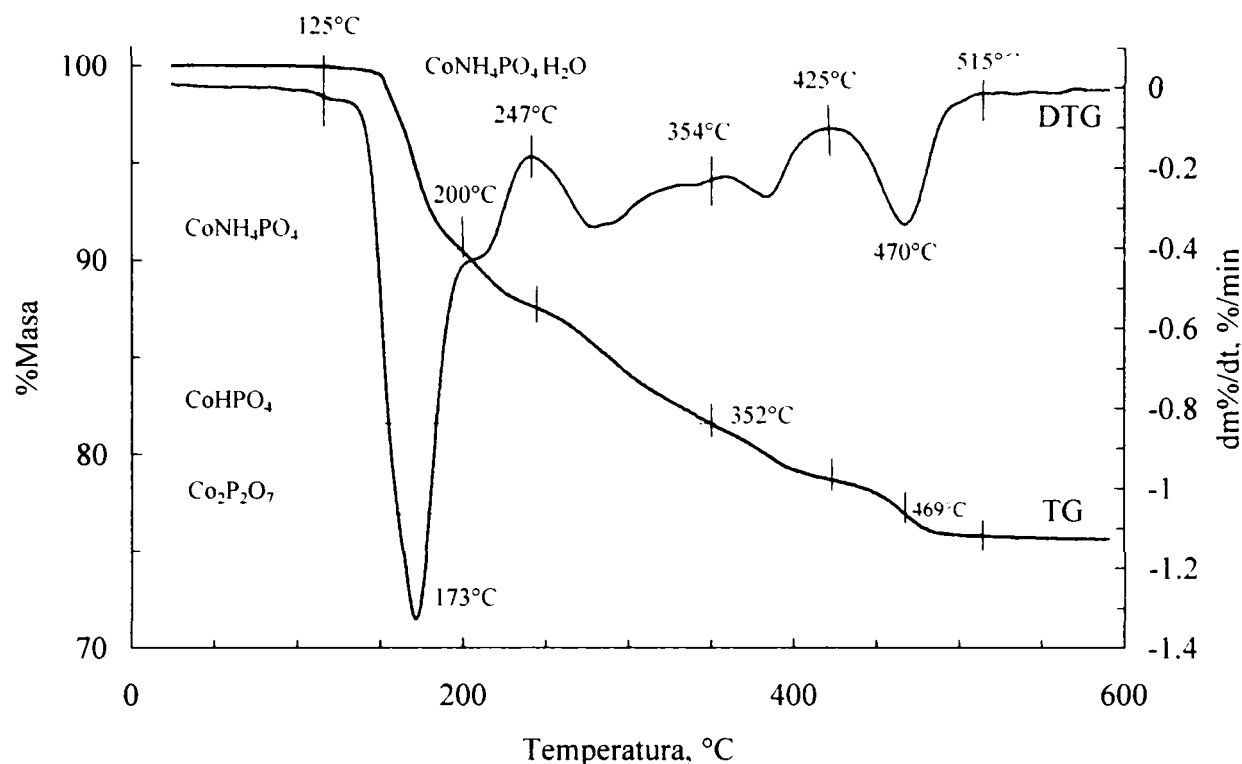


Figura V.31. Curbele TG și DTG ale îngrășământului FCoA-2

La încălzire neizotermă cu viteză constantă de 5°C/min până la 600°C, îngrășământul FCoA-2 suferă o transformare cu pierdere de masă în patru etape:

- I. între 125-247°C cu viteză maximă la 173°C, pierdere de 12,4%;
 - II. între 247-354°C, pierdere de 6,2%;
 - III. între 354-425°C, pierdere de 2,7%;
 - IV. între 425-515°C cu viteză maximă la 470°C, pierdere de 2,8%.
- Reziduu este de 75,9%.

Pentru îngrășământului FCoA-2 au fost înregistrate curbele TG și DTG cu cinci viteze de încălzire. În figura V.32 sunt prezentate curbele TG iar în tabelul V.14 pierderile de masă și intervalele de temperatură în care ele au loc, pentru diferite viteze de încălzire.

Datele TG pentru cele cinci viteze de încălzire au fost înregistrate în vederea efectuării de studii cinetice asupra procesului de descompunere termică a îngrășământului FCoA-2, în regim neizoterm (capitolul V.2.7).

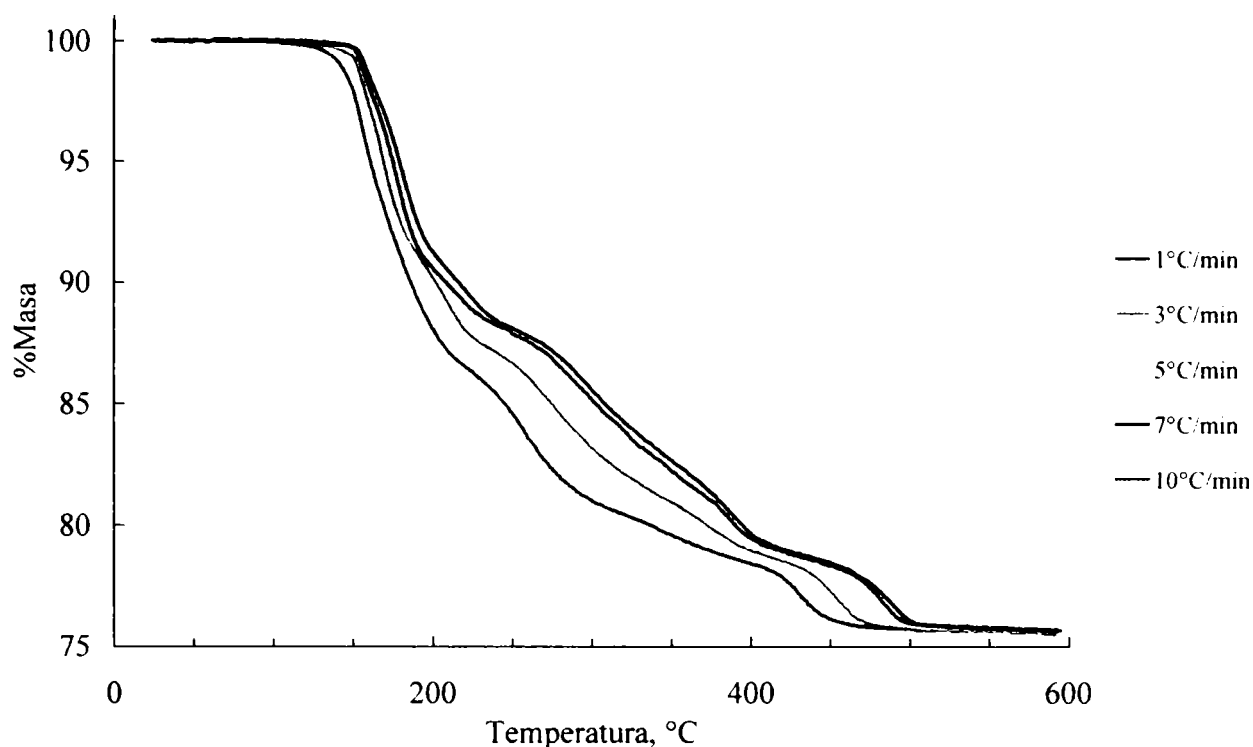


Figura V.32. Curbele TG ale îngrășământului FCoA-2 înregistrate cu cinci viteze de încălzire

Tabelul V.14. Pierderile de masă suferite de îngrășământul FCoA-2 și intervalele în care au loc, pentru diferite viteze de încălzire

Viteza de încălzire, °C/min	Δm_1 %	Δm_2 %	Δm_3 %	Δm_4 %	Δm_{tot} %	Reziduu %
1	13,48 110-222°C	5,98 222-320°C	2,04 320-400°C	2,68 400-490°C	24,18 110-490°C	75,73
3	12,62 120-235°C	6,11 235-342°C	2,57 342-415°C	2,92 415-500°C	24,29 120-500°C	75,71
5	12,22 125-247°C	6,25 247-354°C	2,76 354-425°C	2,88 425-515°C	24,10 125-515°C	75,78
7	11,80 135-245°C	6,44 245-360°C	3,04 360-434°C	2,80 434-520°C	24,08 135-520°C	75,84
10	11,87 144-254°C	6,12 254-360°C	3,17 360-437°C	2,89 437-528°C	24,06 144-528°C	75,82
Valoarea medie	12,4±0,3	6,18±0,08	2,7±0,2	2,83±0,04	24,14±0,04	75,78±0,03

În figura V.33 este prezentată derivatograma îngrășământului FCoA-2. Aceasta a fost înregistrată cu următoarele condiții de operare: masa probei – 100 mg, viteza de încălzire – 10°C/min, creuzet cilindric din platină, atmosferă – aer static, substanță de referință pentru DTA – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La încălzire cu viteză constantă până la aproximativ 800°C, îngrășământului este stabil termic până la 100°C, după care suferă o pierdere de masă în patru etape:

- I. între 100-245°C cu viteză maximă la 175°C și un umăr la 160°C, pierdere de masă de 12,5%, însoțită de efect termic endoterm cu maxim la 180°C;
- II. 245-345°C cu viteză maximă la 290°C, pierdere de masă de 6,5%, efect endoterm la 290°C;
- III. 345-420°C cu viteză maximă la 380°C, pierdere 3,5%, efect endoterm la 370°C;
- IV. 420-500°C cu viteză maximă la 475°C, pierdere de 2,5%, efect endoterm la 455°C.
- La 500°C reziduul este de 75%.

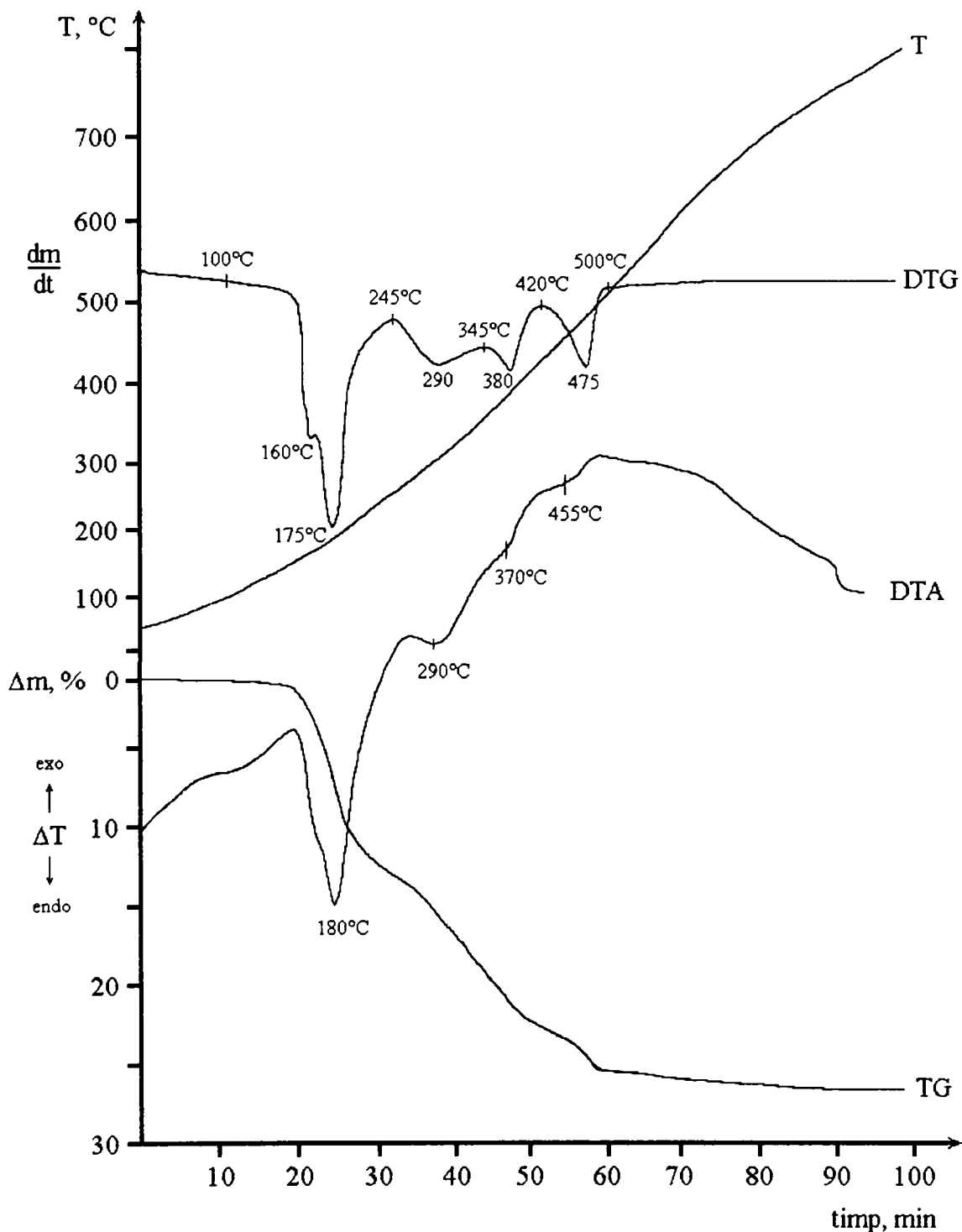


Figura V.33. Derivatogramă îngrășământului FCoA-2

Îngrășământul FCoA-3

Curbele TG și DTG ale îngrășământului FCoA-3 înregistrate cu viteza de încălzire de 5°C/min sunt prezentate în figura V.34.

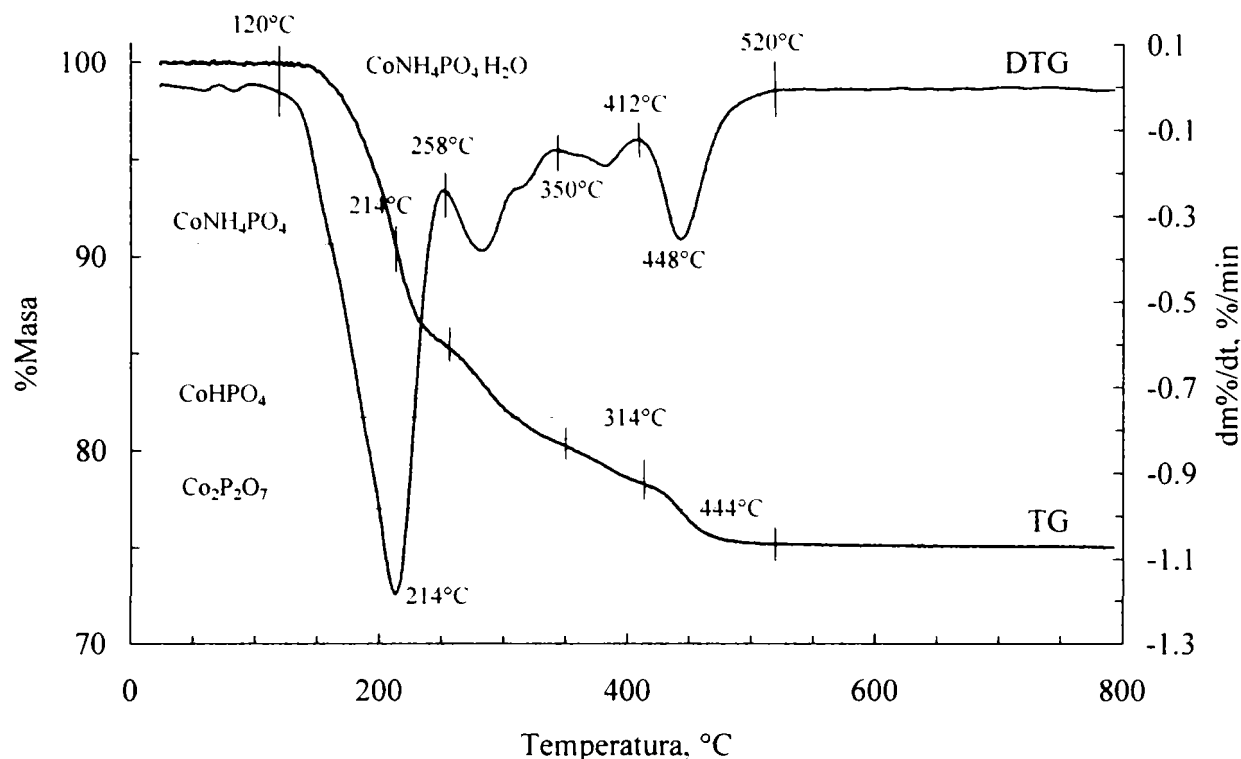


Figura V.34. Curbele TG și DTG ale îngrășământului FCoA-3

La încălzire neizotermă cu viteză constantă de 5°C/min până la 800°C, îngrășământul FCoA-3 suferă o transformare cu pierdere de masă în patru etape:

- I. între 120-258°C cu viteză maximă la 214°C, pierdere de 14,7%;
- II. între 258-350°C, pierdere de 5,0%;
- III. între 350-412°C, pierdere de 1,9%;
- IV. între 412-520°C cu viteză maximă la 448°C, pierdere de 3,2%.

Reziduul este de 75,2%.

Comportamentul la încălzire al îngrășămintelor FCoA-2 și FCoA-3 este asemănător (dar diferit de cel al îngrășământului FCoA-1), iar pierderea totală și reziduul final sunt apropiate de cele corespunzătoare transformării $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Comportamentul asemănător era de așteptat deoarece îngrășămintele FCoA-2 și FCoA-3 au compoziții identice; în îngrășământul FCoA-3 $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este doar mai bine cristalizat (linii mai intense în spectrul de difracție de radiații X – capitolul V.2.5, figurile V.39 și V.40; cristale de dimensiuni mai mari – capitolul V.2.6, figurile V.49 și V.50) datorită temperaturii mai ridicate din timpul procesului de obținere (tabelul V.12).

Descompunerea termică a $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este asociată cu următoarele reacții:

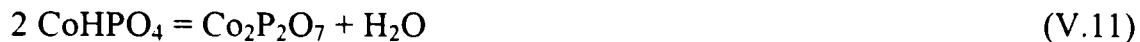
- deshidratarea hidratului cristalin:



- îndepărtarea amoniacului din sarea anhidră formată:



- eliminarea apei structurale asociată cu condensarea anionică, urmată de cristalizarea pirofosfatului format:



În tabelul V.15 sunt prezentate etapele teoretice de transformare corespunzătoare reacțiilor (V.9) – (V.11), pierderile teoretice și temperaturile care le corespund, citite de pe curbele TG.

Tabelul V.5. Pierderile de masă teoretice și temperaturile corespunzătoare

Reacția	Pierdere teoretică	Temperatura corespunzătoare pierderii teoretice, °C	
		FCoA-2	FCoA-3
(V.9)	9,5% - apă de cristalizare	200	214
(V.10)	9,0% - amoniac	352	314
(V.11)	4,7% - apă structurală	469	444

Descompunerea are loc în mai multe etape care nu corespund celor teoretice. De exemplu în prima etapă îngrășământul FCoA-2 pierde 12,4% iar FCoA-3 pierde 14,7%, ceea ce dovedește faptul că pe lângă apa de cristalizare (pierdere teoretică 9,5%) are loc și eliminarea unei părți din amoniac, deci etapele de descompunere se suprapun.

Spectrele de difracție de radiații X ale probelor confirmă aceste transformări. În cazul îngrășământului FCoA-3, la 150°C $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este încă prezent, dar intensitatea liniilor a scăzut deoarece a început să sufere transformări (figura V.42). La 250°C mai sunt prezente linii ale $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura V.43), deși deshidratarea acestuia ar fi trebuit să fie încheiată la 214°C. La această temperatură îngrășământul ar trebui să fie constituit din CoHPO_4 , dar prezența acestei faze nu a fost pusă în evidență. Îngrășământul FMnA-3 tratat la 350°C prezintă un spectru de difracție fără linii caracteristice, specific fazelor amorfe sau cvasicristaline (figura V.44). Zona mai înaltă din spectru plasată în jur de $2\theta = 29^\circ$ arată un început de ordonare a compusului $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. La 600°C, 800°C și 1000°C $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ este unica fază cristalină ale cărei linii sunt prezente în spectre (figurile V.45 – V.47).

Și în cazul îngrășământului FCoA-2 tratat la 600°C este prezentă faza cristalină $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (figura V.40) iar în spectrul IR apar frecvențe caracteristice pirofosfaților (capitolul V.2.4, figura V.36).

În cazul îngrășământului FCoA-2 totuși, la temperatura corespunzătoare sfârșitului deshidratării (200°C) curba DTG prezintă un “umăr” care indică începerea altui proces, eliminarea amoniacului. O parte din acesta se elimină până la 247°C iar restul până la 352°C, temperatură care corespunde teoretic formării CoHPO_4 , dar și sfârșitului celei de a doua etape de descompunere a îngrășământului. În acest caz etapele de descompunere corespund parțial celor teoretice. În cazul îngrășământului FCoA-3 aceste aspecte nu au fost sesizate și procesele de descompunere se suprapun, deoarece eliminarea produșilor volatili din probă are loc mai dificil datorită stabilității mai mari a rețelei cristaline (îngrășământul FCoA-3 este mai bine cristalizat).

V.2.4. Studii prin spectroscopie IR

În figura V.35 este prezentat spectrul IR al îngrășământului FCoA-2. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice NH_4^+ (cm^{-1}): 3106 s ($\nu_{\text{N-H}}$), 3050 s, 1468 i și 1430 i ($\delta_{\text{N-H}}$) și fosfaților (PO_4^{3-}): 1049 i ($\nu_{\text{P=O}}$), 936 i ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$), 561 i. În spectru apar și frecvențe caracteristice apei de cristalizare: 3406 i (ν_{OH}), 1664 m (δ_{OH}) [150-154].

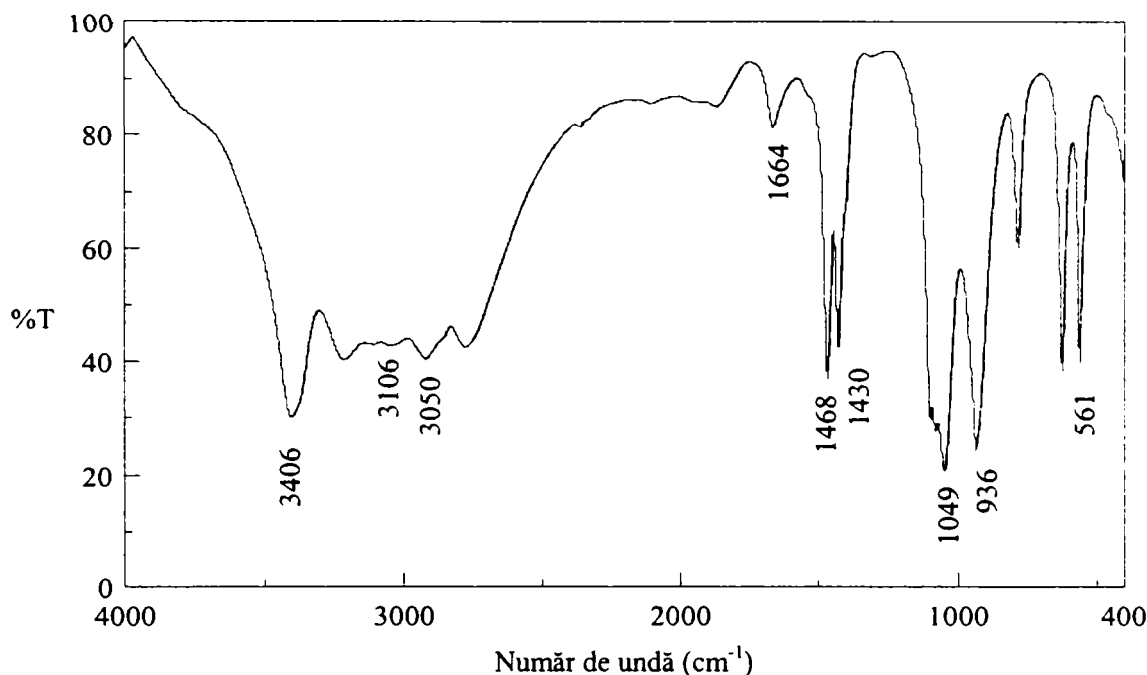


Figura V.35. Spectrul IR al îngrășământului FCoA-2

În figura V.36 este prezentat spectrul IR al îngrășământului FMnA-2 tratat la 600°C. Spectrul prezintă frecvențele caracteristice fosfaților (cm^{-1}): 1062 i ($\nu_{\text{P=O}}$), 984 i ($\nu_{\text{P-O(H)}}$, $\gamma_{\text{P-OH}}$), 568 i. Mai sunt prezente benzi caracteristice apei dar intensitatea acestora a scăzut mult: 3442 l,m (ν_{OH}), 1630 s (δ_{OH}). În spectru nu mai apar frecvențele caracteristice NH_4^+ . În spectru a apărut o bandă caracteristică pirofosfaților: 732 s ($\nu_{\text{P-O-P}}$).

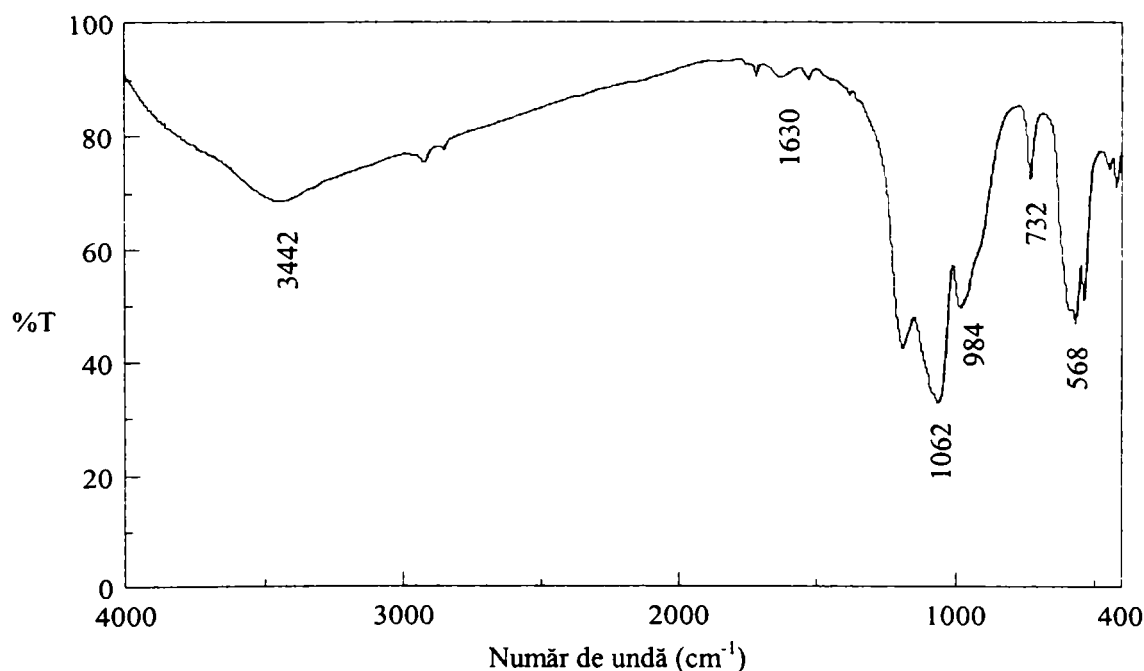


Figura V.36. Spectrul IR al îngrășământului FCoA-2 tratat la 600°C

V.2.5. Studii prin difracție de radiații X [177]

Îngrășământul FCoA-1

Din spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-1 se constată că în acesta este prezentă faza cristalină unică $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (monoclinic) [178] (figura V.37).

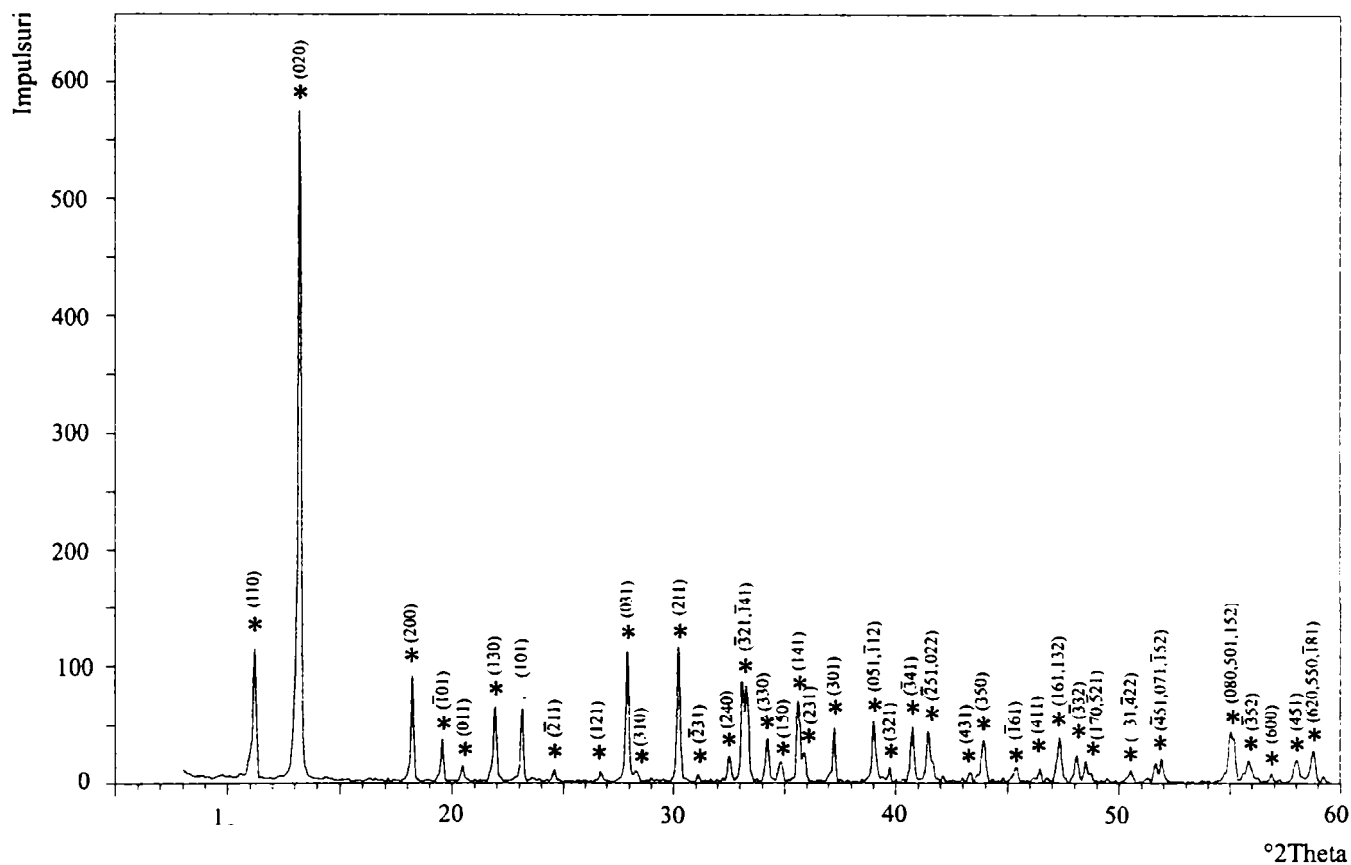


Figura V.37. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-1
* $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Spectrul îngrășământului FCoA-1 tratat termic la 600°C evidențiază prezența fazei cristaline unice $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ (monoclinic) [179] (figura V.38).

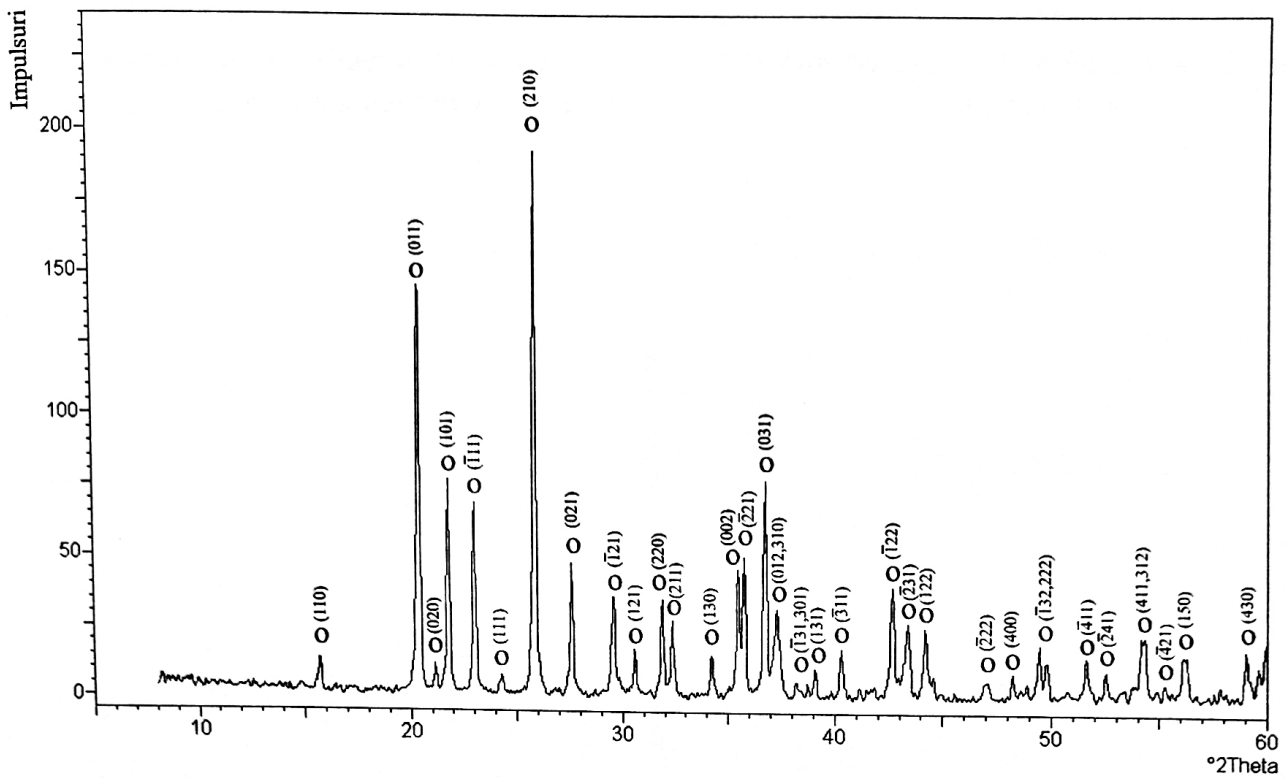


Figura V.38. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-1 tratat la 600°C
o $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Îngrășământul FCoA-2

În spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-2 sunt prezente liniile fazei cristaline unice $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ortorombic) [180] (figura V.39).

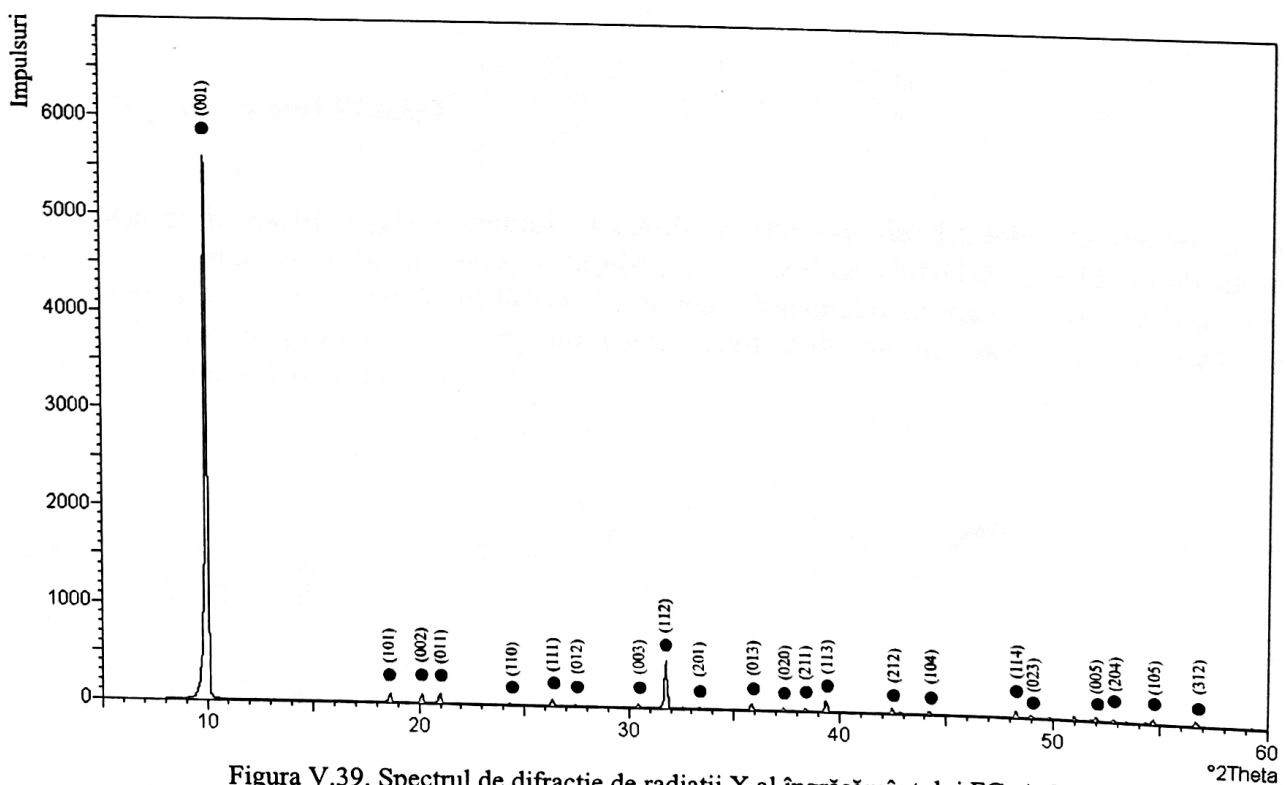


Figura V.39. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-2
• $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

În spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-2 tratat la 600°C sunt prezente liniile fazei cristaline unice α -Co₂P₂O₇ (monoclinic) [181] (figura V.40).

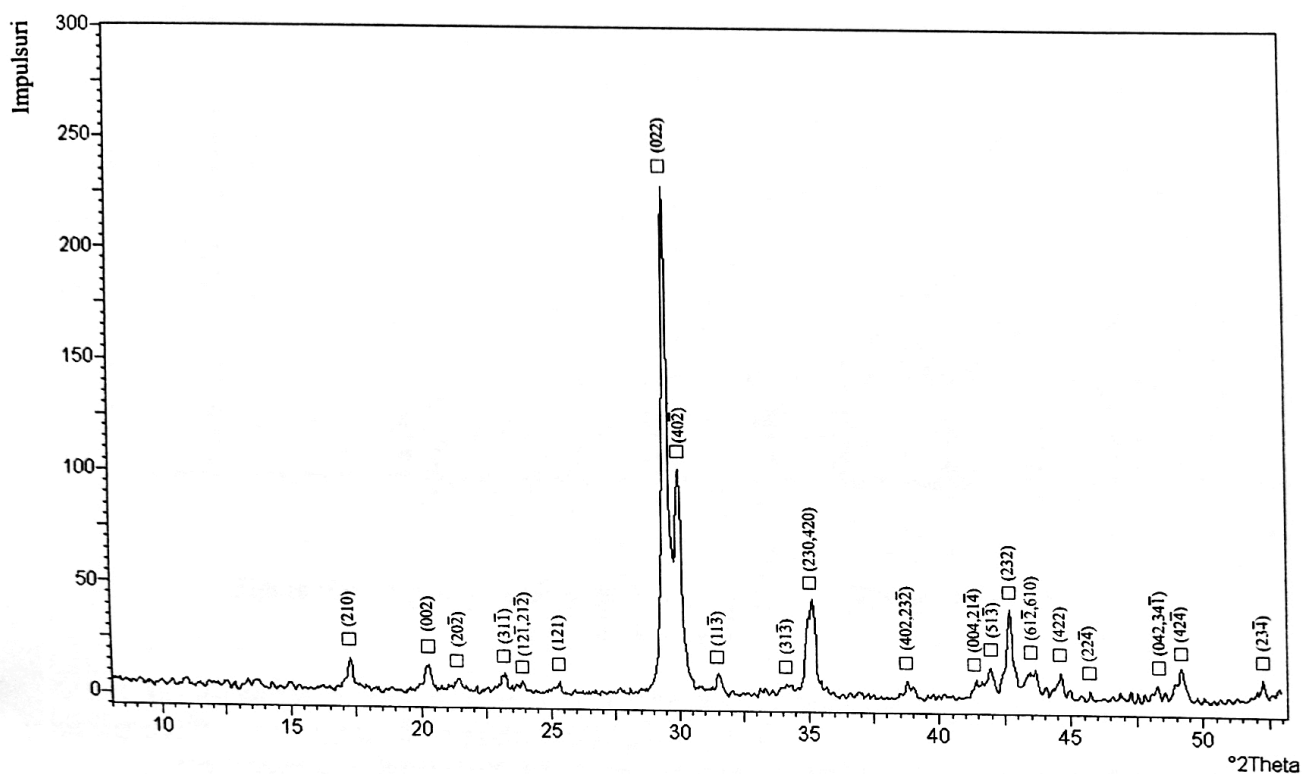


Figura V.40. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-2 tratat la 600°C
□ α -Co₂P₂O₇

Îngrășământul FCoA-3

Ca și în cazul îngrășământului FCoA-2, în spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-3 sunt prezente liniile fazei cristaline CoNH₄PO₄·H₂O (ortorombic) [180] (figura V.41). Îngrășământul FCoA-3 este mai bine cristalizat datorită temperaturii mai ridicate din timpul procesului de obținere (liniile sunt mult mai intense; cristalele sunt mai mari – capitolul V.2.6, figurile V.49 și V.50).

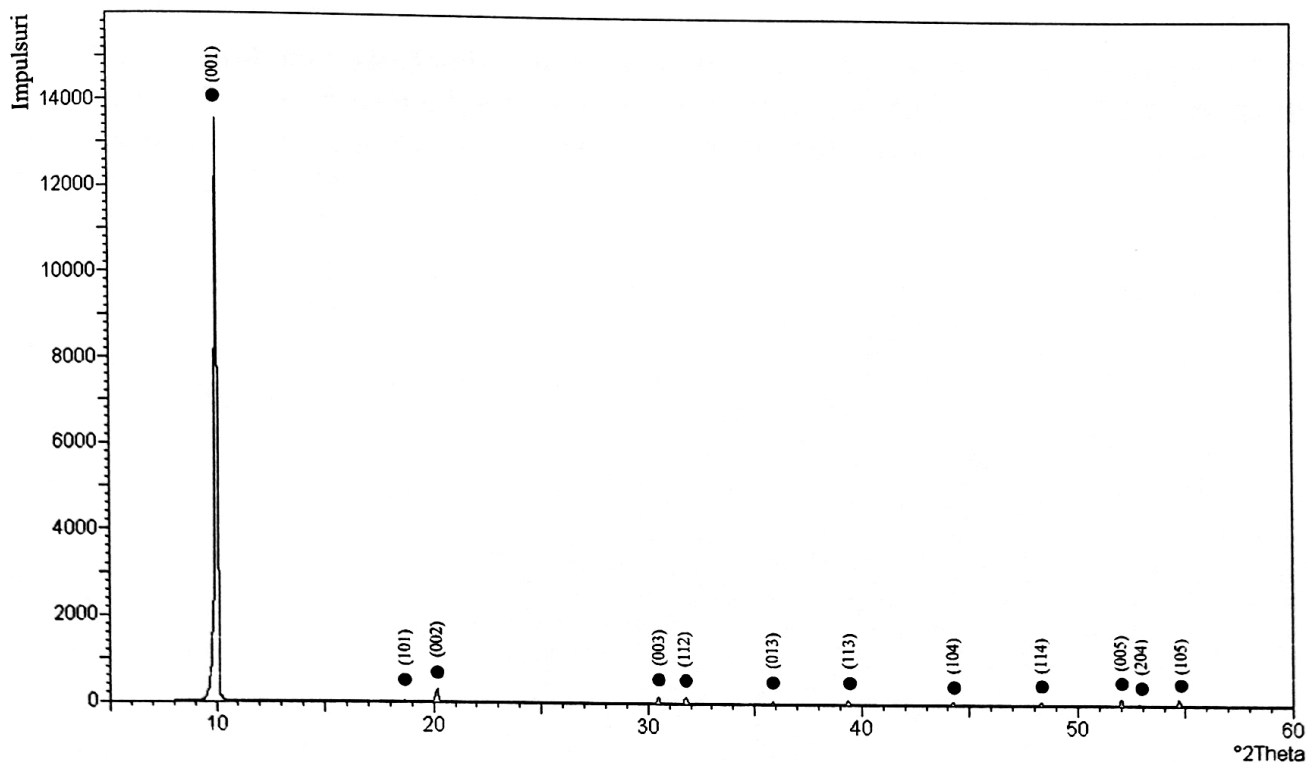


Figura V.41. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-3
• $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Îngrășământul FCoA-3 a fost tratată termic la diferite temperaturi corespunzătoare transformărilor evidențiate de curbele termice.

Spectrul îngrășământului FCoA-3 tratat la 150°C evidențiază prezența fazei cristaline $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [180]; intensitatea liniilor a scăzut față de proba inițială, ca urmare a începerii procesului de transformare (deshidratare) (figura V.42).

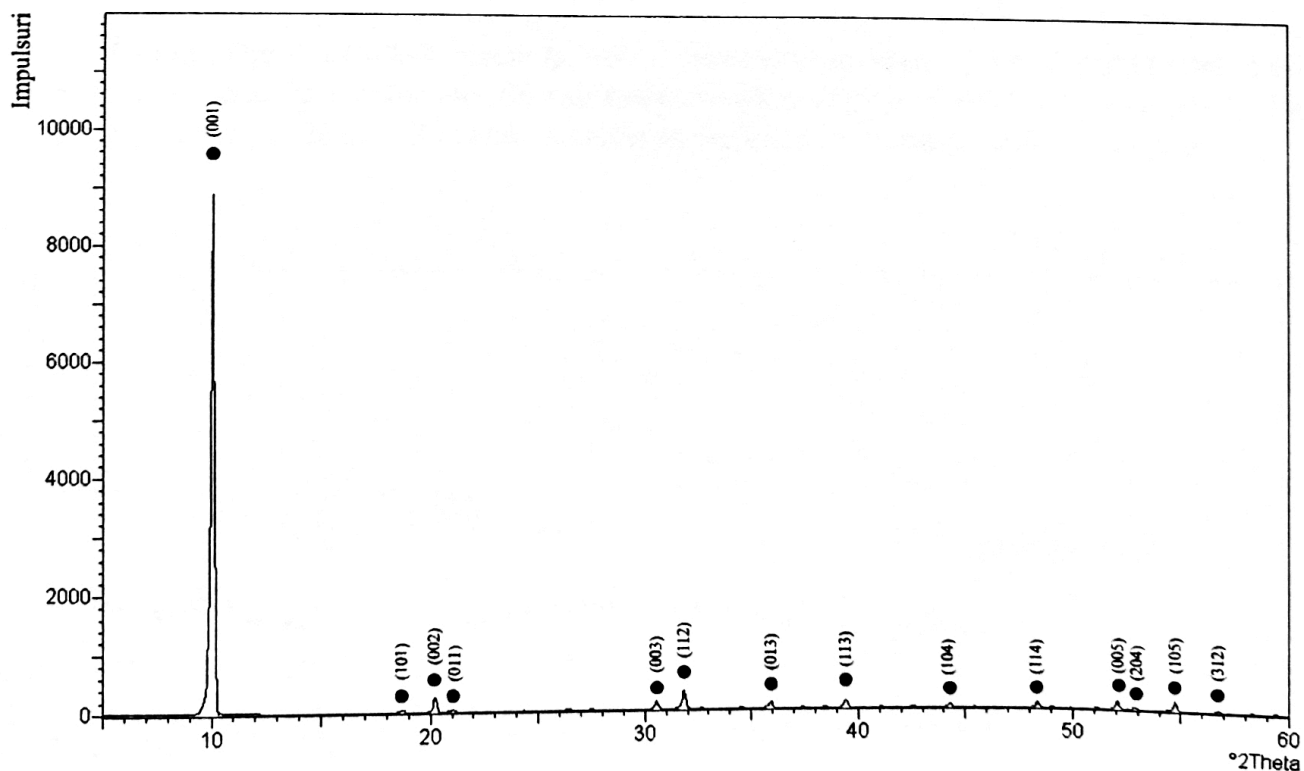


Figura V.42. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-3 tratat la 150°C
• $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

În spectrul îngrășământului tratat la 250°C mai este vizibilă doar linia de 100% caracteristică fazei $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [180] dar intensitatea acesteia a scăzut foarte mult; nu apar linii ale unor faze noi, deci $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s-a transformat aproape complet iar produșii sunt amorfii (figura V.43).

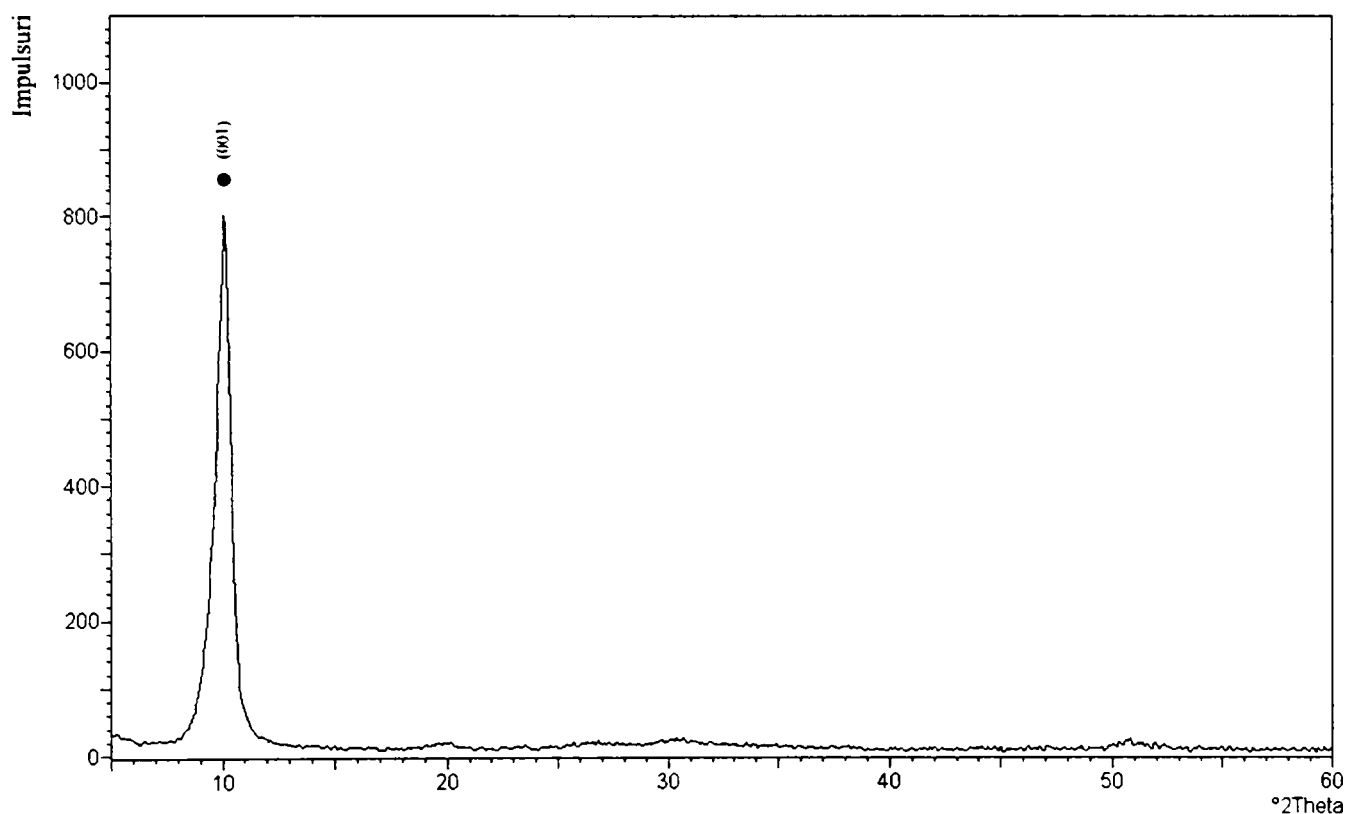


Figura V.43. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-3 tratat la 250°C
• $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Îngrășământul FCoA-3 tratat la 350°C prezintă un spectru de difracție fără linii caracteristice, specific fazelor amorfă sau cvasicristaline (figura V.44). Zona mai înaltă din spectru plasată în jur de $2\theta = 29^\circ$ arată un început de ordonare a compusului $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

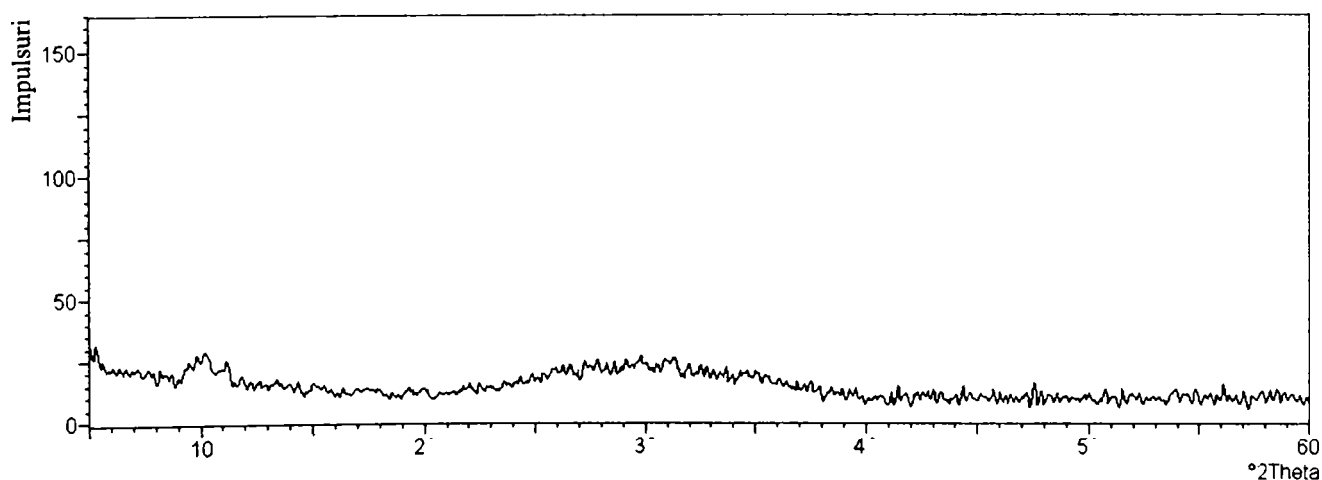


Figura V.44. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-3 tratat la 350°C

În spectrul îngreșământului FCoA-3 tratat la 600°C sunt prezente liniile fazei cristaline α -Co₂P₂O₇ (monoclinic) [181] (figura V.45).

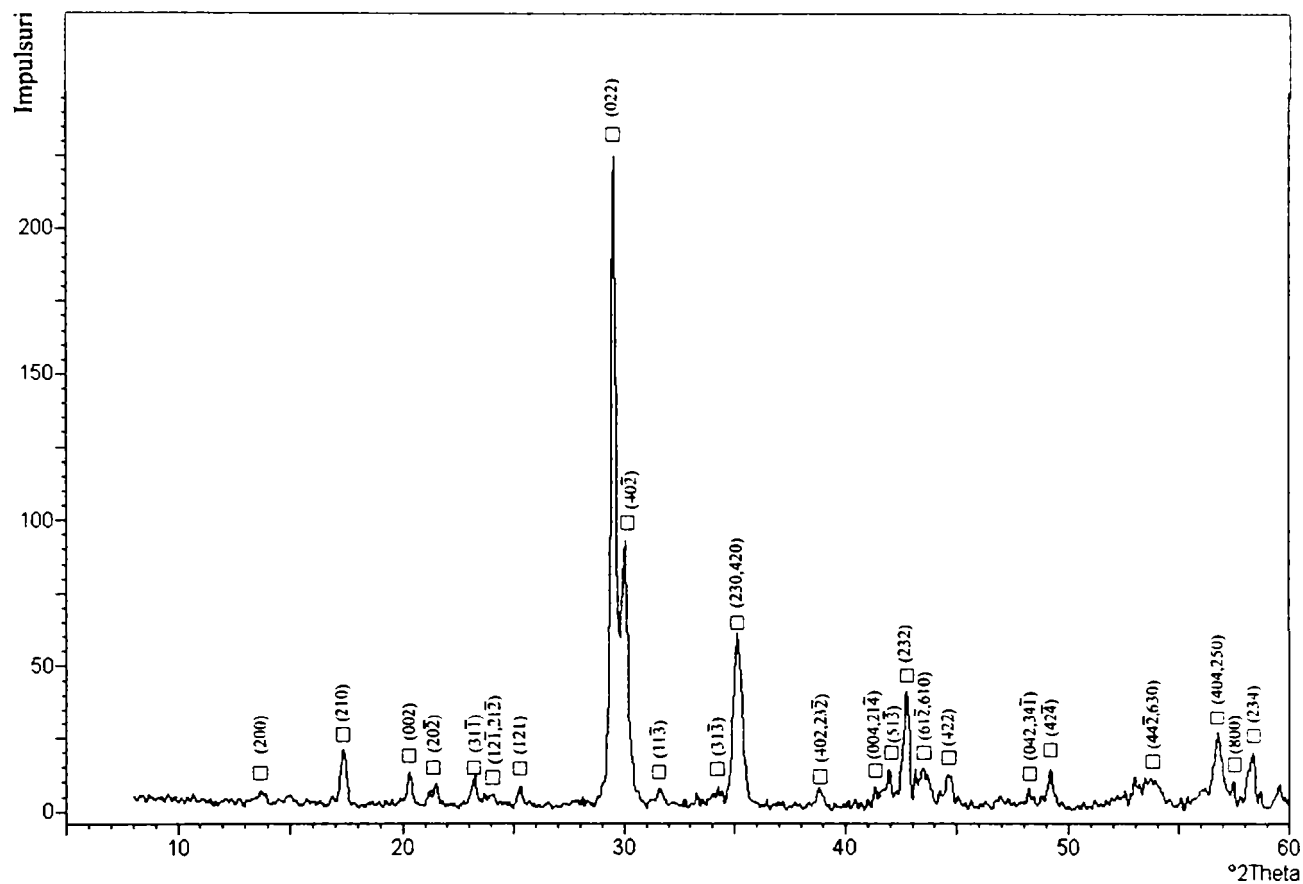


Figura V.45. Spectrul de difracție de radiații X al îngreșământului FCoA-3 tratat la 600°C
□ α -Co₂P₂O₇

În spectrul îngreșământului FCoA-3 tratat la 800°C sunt prezente de asemenea liniile fazei cristaline α -Co₂P₂O₇ (monoclinic) [181] (figura V.46); aceasta este mai bine cristalizată.

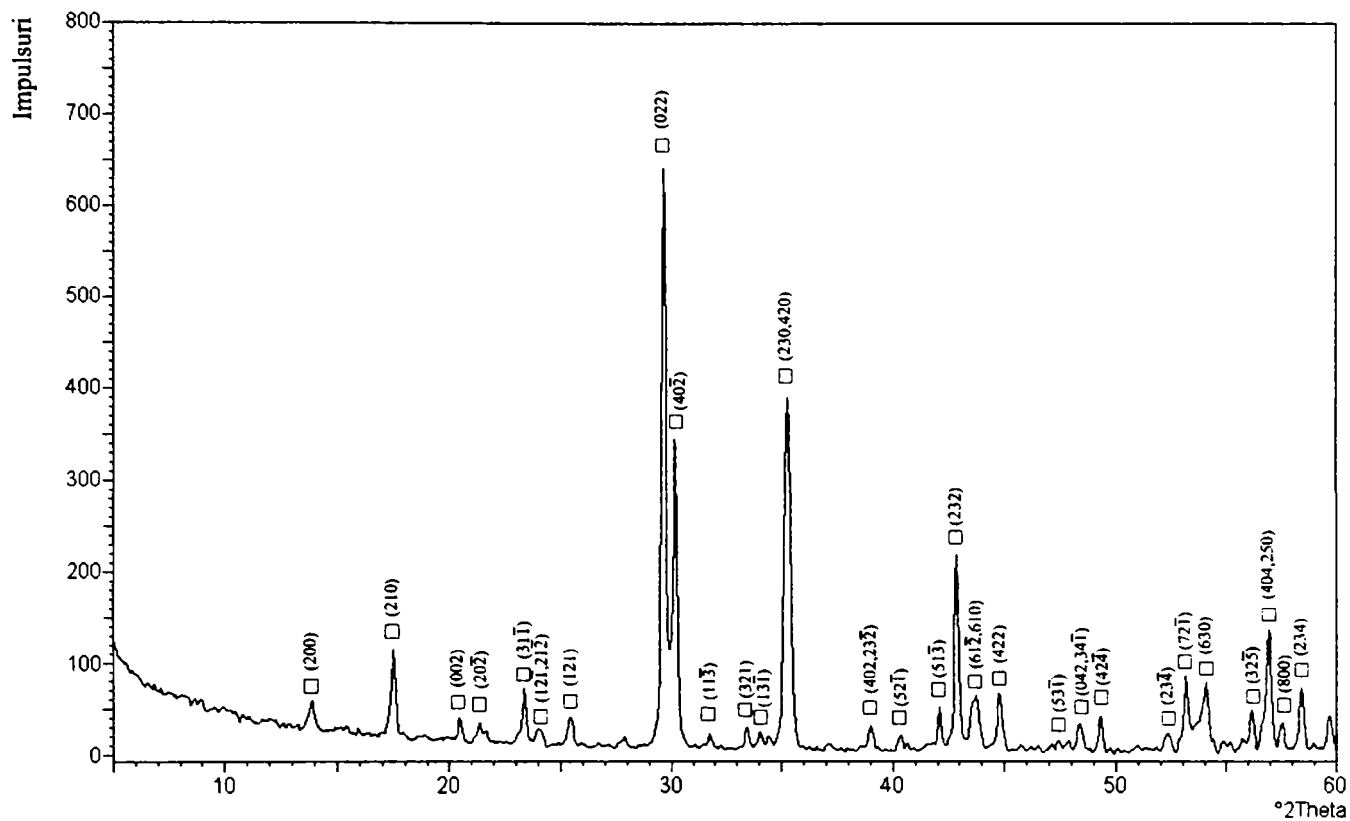


Figura V.46. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-3 tratat la 800°C
□ $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

La 1000°C faza cristalină $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [181] (figura V.47) este mai bine cristalizată decât la 800°C.

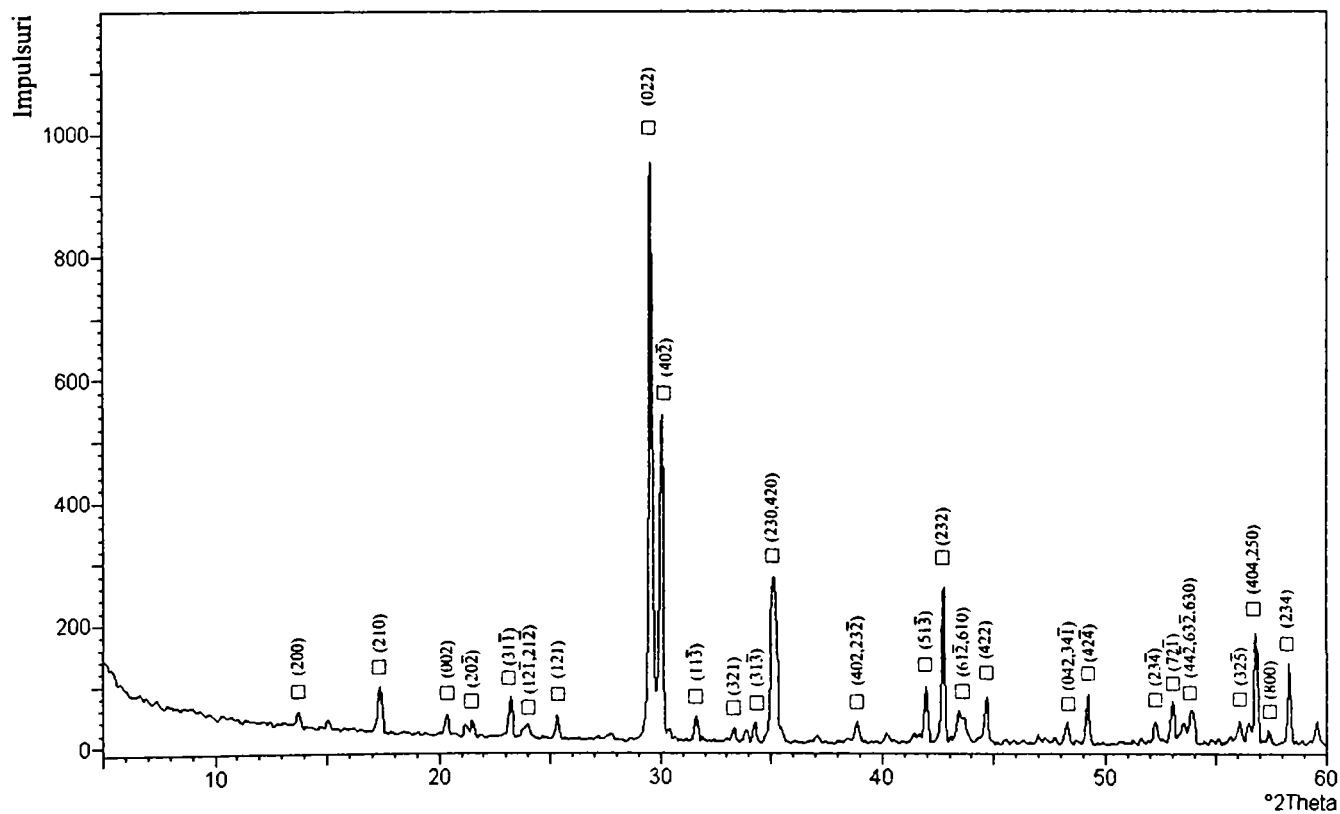


Figura V.47. Spectrul de difracție de radiații X al îngrășământului FCoA-3 tratat la 1000°C
□ $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

V.2.6. Studii prin microscopie electronică [177]

Îngrășământul FCoA-1

În imaginile îngrășământului FCoA-1 se observă agregate de cristale solzoase cu dimensiuni de 2-3 μm (figura V.48).

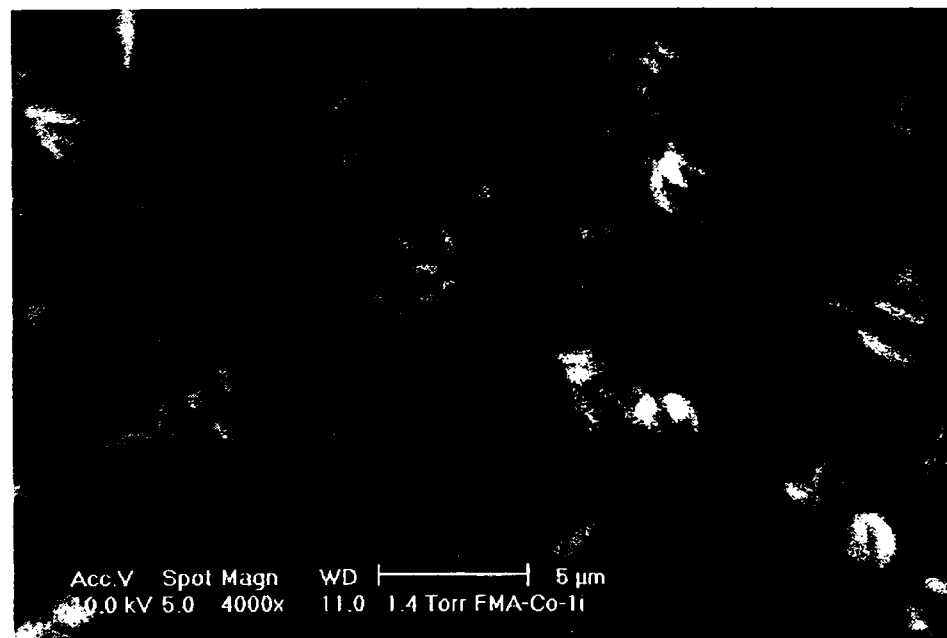
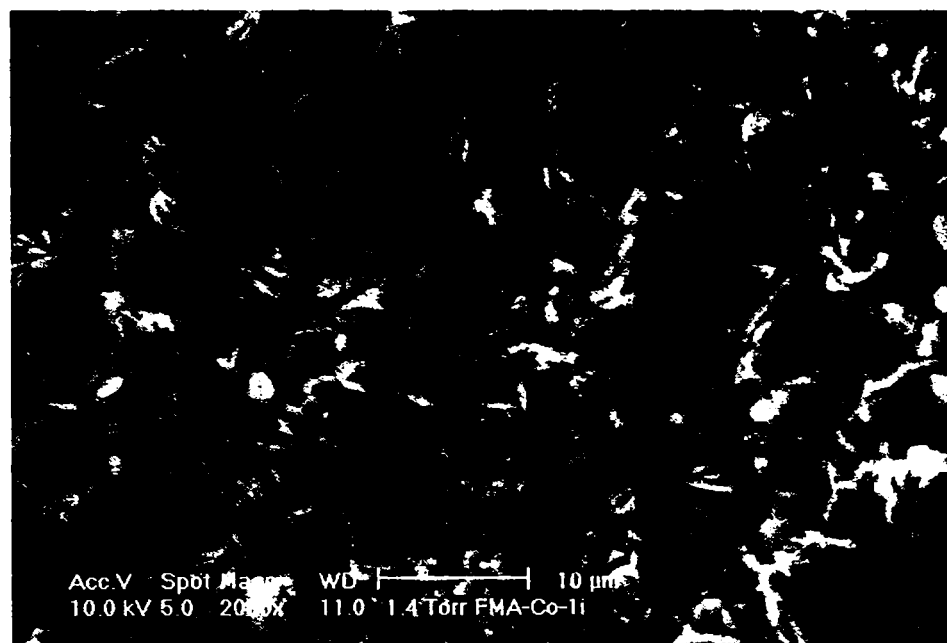


Figura V.48. Imagini ale îngrășământului FCoA-1

Îngrășământul FCoA-2

În cazul îngrășământului FCoA-2 se observă agregate de cristale tabulare transparente cu dimensiuni de până la 10 μm (figura V.49).



Figura V.49. Imagini ale îngrășământului FCoA-2

Îngrășământul FCoA-3

Cristalele prezente în îngrășământul FCoA-3 sunt tot tabulare și transparente, dar de dimensiuni mai mari (până la 35-40 μm , figura V.50). În urma tratamentului termic, acestea își păstrează forma și transparența, dar sunt mai fărâmițate (dimensiuni de până la 15 μm , figura V.51).



Figura V.50. Imagini ale îngrășământului FCoA-3

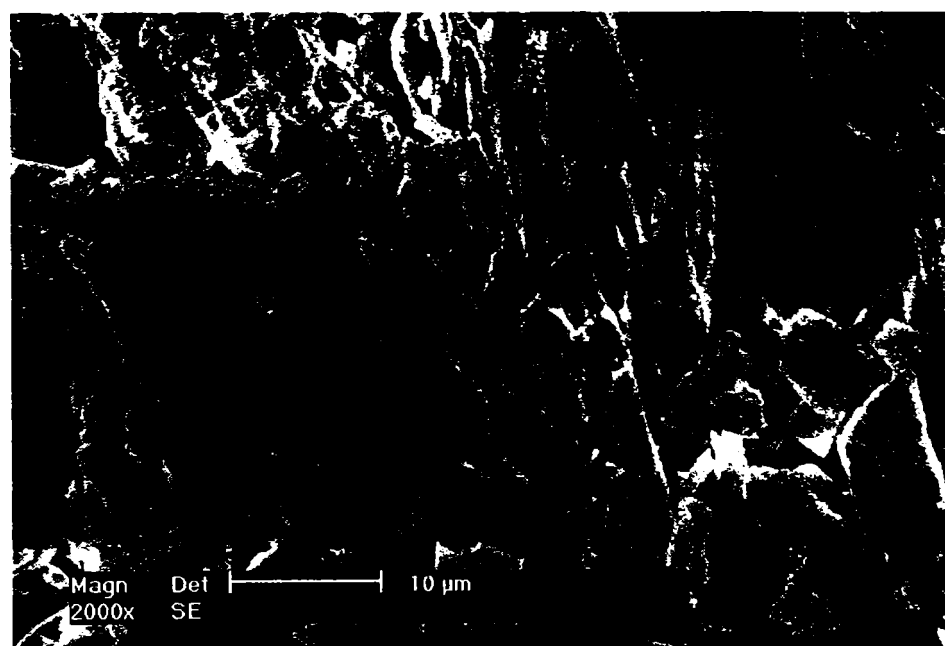
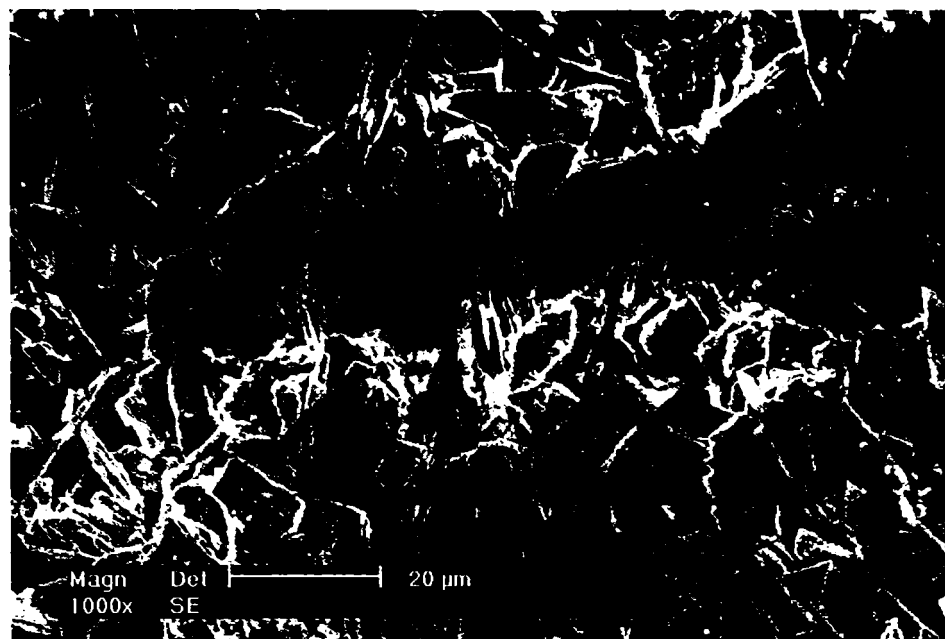


Figura V.51. Imagini ale îngrășământului FCoA-3 tratat termic la 600°C

Concluzie

Imaginile obținute prin microscopie electronică confirmă diferența dintre compoziția îngrășământului FCoA-1 și cea a îngrășămintelor FCoA-2 și FCoA-3.

V.2.7. Studii cinetice în regim neizoterm

Au fost studiate cele patru etape de descompunere cu pierdere de masă în cazul îngrășământului FCoA-2. Datele TG înregistrate cu cinci viteze de încălzire: 1, 3, 5, 7 și 10 K/min au fost prelucrate utilizând metoda NPK (descrisă în capitolul IV.7.2.2).

Etapa 1

Prin prelucrarea datelor TG corespunzătoare primei etape de descompunere a îngrășământului FCoA-2, s-au obținut suprafața vitezelor de reacție prezentată în figura V.52 și parametrii din tabelele V.16 și V.17.

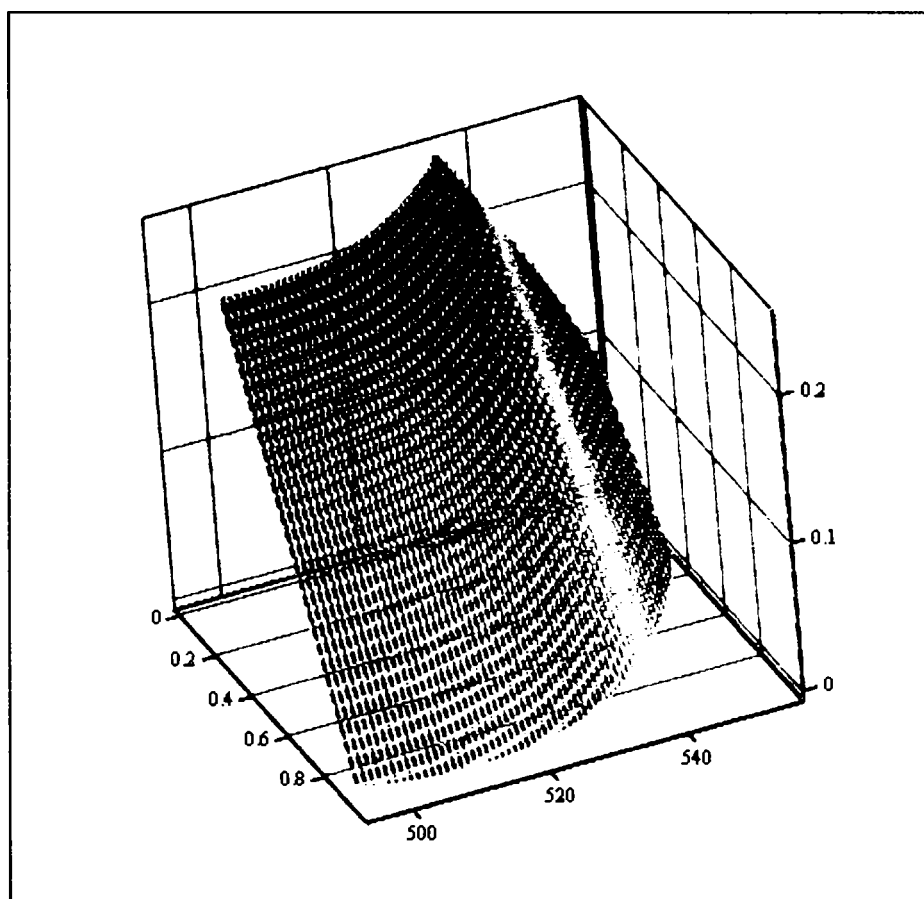


Figura V.52. Suprafața vitezelor de reacție pentru etapa 1 de descompunere termică a îngrășământului FCoA-2

Tabelul V.16. Parametrii cinetici pentru procesul principal – etapa 1

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
96,1	13,88	10,30	1/3	0

Tabelul V.17. Parametrii cinetici pentru procesul secundar – etapa 1

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
2,8	93,39	$1,55 \cdot 10^9$	0	3/2

În această etapă de descompunere mai are loc și un al treilea proces, cu pondere de 1,1%.

Etapa 2

Prin prelucrarea în același mod a datelor TG corespunzătoare celei de-a doua etape de descompunere a îngrășământului FCoA-2, s-au obținut suprafața vitezelor de reacție prezentată în figura V.53 și parametrii din tabelele V.18 și V.19.

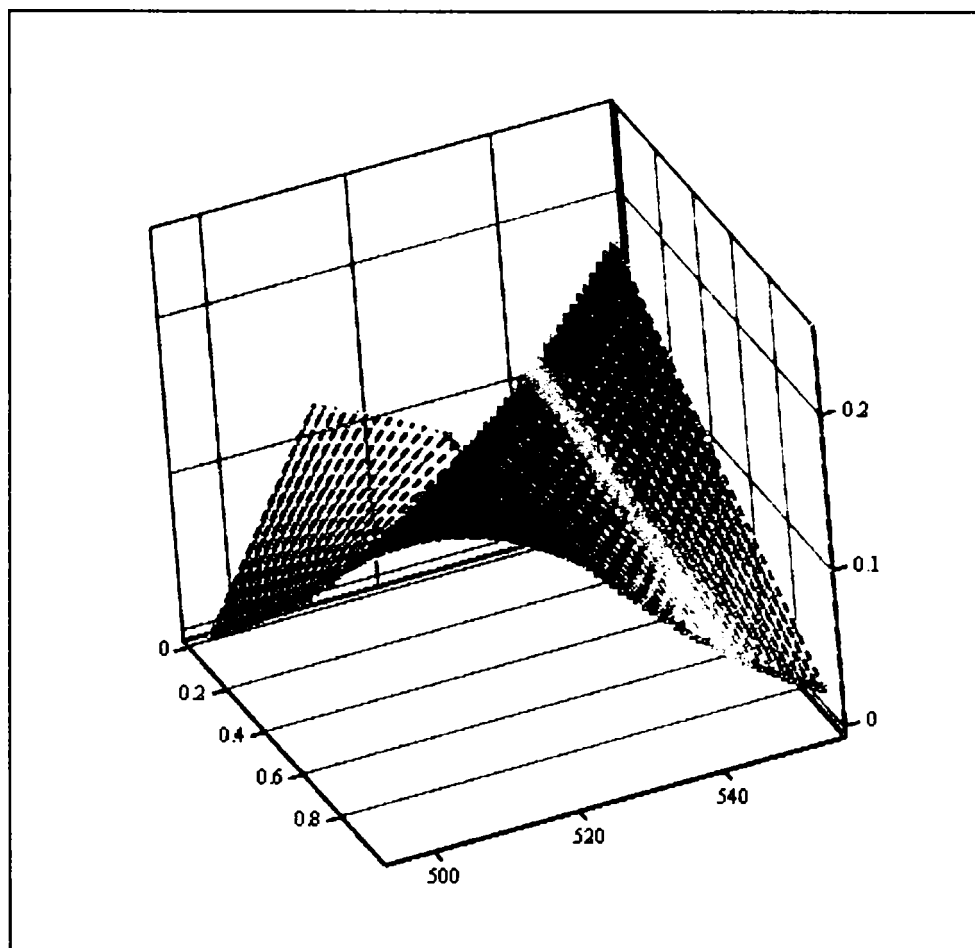


Figura V.53. Suprafața vitezelor de reacție pentru etapa 2 de descompunere termică a îngrășământului FCoA-2

Tabelul V.18. Parametrii cinetici pentru procesul principal – etapa 2

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
94,3	60,29	$2,92 \cdot 10^4$	3/2	0

Tabelul V.19. Parametrii cinetici pentru procesul secundar – etapa 2

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
5,6	366,1	$2,82 \cdot 10^{28}$	0	1/2

Etapa 3

Prin prelucrarea datelor TG corespunzătoare celei de-a treia etape de descompunere a îngrășământului FCoA-2, s-au obținut suprafața vitezelor de reacție prezentată în figura V.54 și parametrii din tabelele V.20 și V.21.

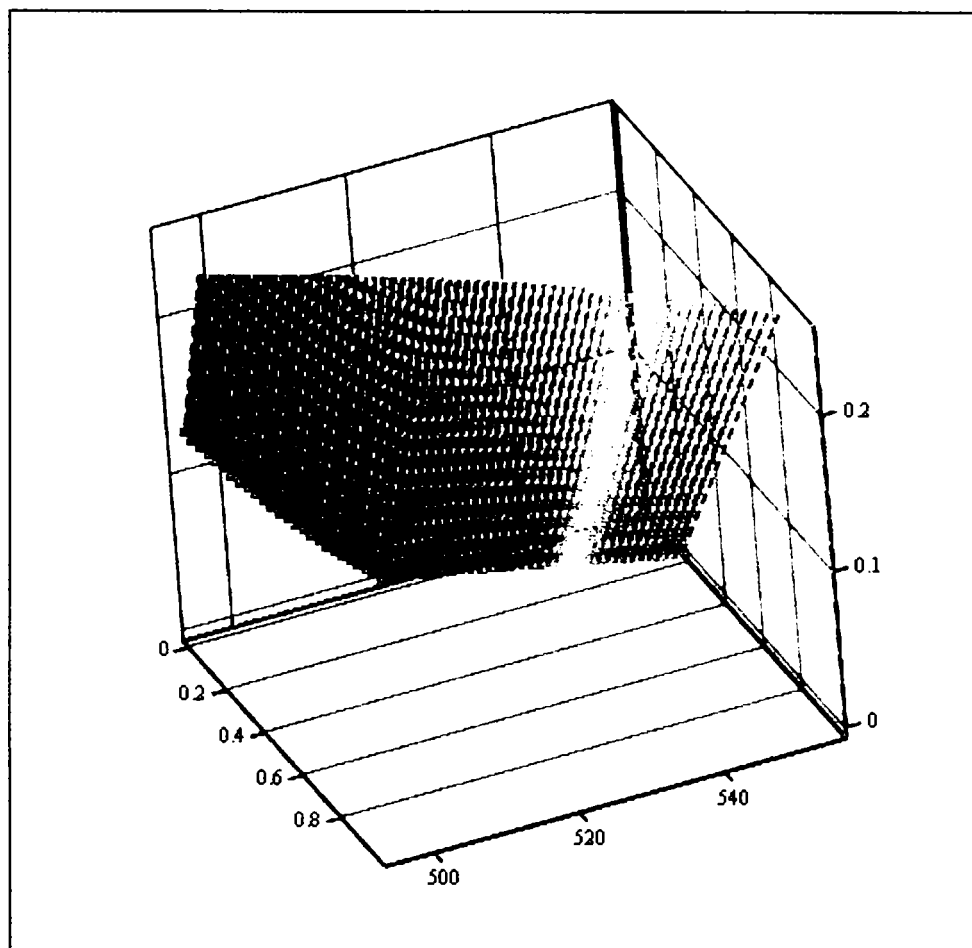


Figura V.54. Suprafața vitezelor de reacție pentru etapa 3 de descompunere termică a îngrășământului FCoA-2

Tabelul V.20. Parametrii cinetici pentru procesul principal – etapa 3

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
97,0	65,78	$1,10 \cdot 10^4$	1	0

Tabelul V.21. Parametrii cinetici pentru procesul secundar – etapa 3

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
3,0	417,9	$1,66 \cdot 10^{28}$	0	1

Etapa 4

Prin prelucrarea datelor TG corespunzătoare celei de-a patra etape de descompunere a îngrășământului FCoA-2, s-au obținut suprafața vitezelor de reacție prezentată în figura V.55 și parametrii din tabelele V.22 și V.23.

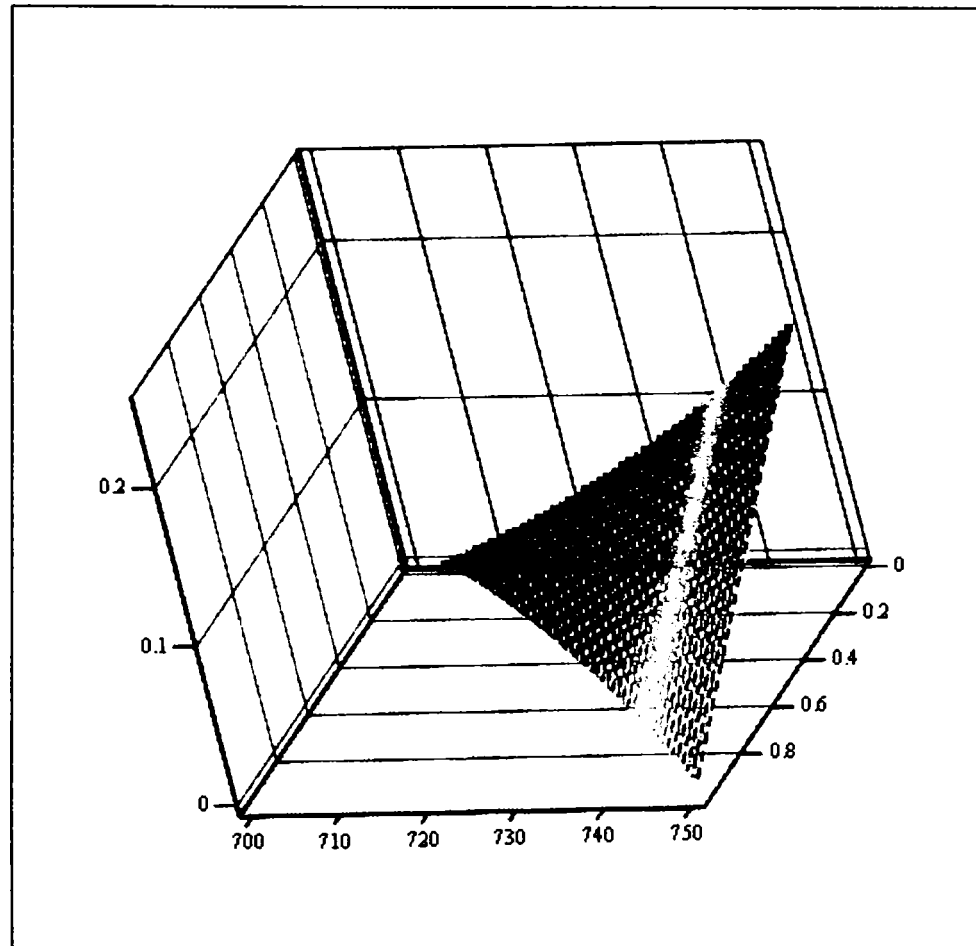


Figura V.55. Suprafața vitezelor de reacție pentru etapa 4 de descompunere termică a îngrășământului FCoA-2

Tabelul V.22. Parametrii cinetici pentru procesul principal – etapa 4

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
98,8	70,67	$8,41 \cdot 10^3$	3/2	2/3

Tabelul V.23. Parametrii cinetici pentru procesul secundar – etapa 4

λ (%)	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	n	m
1,2	473.2	$2,70 \cdot 10^{28}$	0	3

Concluzie

Se constată că în fiecare etapă de pierdere de masă au loc de fapt câte două procese cu ponderi diferite (în prima etapă chiar trei procese), ceea ce confirmă faptul că reacțiile rediate prin ecuațiile (V.9) – (V.11) se suprapun. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici.

V.3. Concluzii

Produsele obținute prin tratarea soluțiilor de MnSO_4 respectiv CoCl_2 cu soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, fără și cu adaus de amoniac, au fost investigate prin analiză termică, difracție de radiații X, spectroscopie IR și microscopie electronică.

Produsele obținute **fără adaus de amoniac** au fost identificate ca fiind $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{MnHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Descompunerea termică a $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{MnHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ este un proces complex; au loc mai multe reacții, cu produși finali diferiți, dintre care au fost identificați $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ și $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Prin tratamentul termic al acestui produs nu este posibilă obținerea numai a $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, acesta fiind în amestec cu $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

La încălzire, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ pierde apa de cristalizare în mai multe etape, până la $\sim 600^\circ\text{C}$, trecând în $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Produsele obținute **după adaus de amoniac** au fost identificate ca fiind $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Îngrășămintele obținute la temperaturi mai ridicate sunt mai bine cristalizate.

$\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sunt stabile termic până la $\sim 110^\circ\text{C}$. La încălzire în continuare, procesele de deshidratare, eliminare a amoniacului și eliminare a apei de constituție se suprapun și în consecință îndepărtarea completă a balastului de apă de cristalizare nu este posibilă fără pierderi parțiale de amoniac. Complexitatea comportamentului termic al acestor îngrășăminte a fost confirmată prin analiză termică, difracție de radiații X și studiul cinetic al proceselor de descompunere termică. Analiza cinetică prin metoda NPK a stabilit că în fiecare etapă de descompunere au de fapt loc două sau chiar trei procese cu ponderi diferite. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici.

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ respectiv $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pot fi obținuți prin tratamentul termic al $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ la $\sim 600^\circ\text{C}$.

VI. CONCLUZII FINALE

Tema studiată în cadrul acestei lucrări este de mare actualitate teoretică și practică. Ea vizează o problemă deosebit de importantă în tehnologia îngrășămintelor, comportamentul termic al îngrășămintelor complexe de tipul NP cu microelemente, respectiv stabilirea condițiilor optime pentru obținerea unor îngrășăminte de calitate superioară.

În procesul de fabricare a îngrășămintelor de tip **nitrofosfat**, în special în faza de granulare, este necesar controlul riguros al temperaturii, întrucât depășirea temperaturii până la care îngrășământul este stabil termic conduce la pierderi masive de azot.

Ca urmare, este necesar să se cunoască temperatura până la care aceste îngrășăminte sunt stabile și influența pe care adăusul de microelemente o are asupra acestei temperaturi.

În cazul **fosfaților de metal-amoniu**, prezintă interes din punct de vedere tehnologic investigarea posibilității de îndepărtare a apei de cristalizare fără pierderi de amoniac și obținerea pirofosfaților solubili utilizați la prepararea îngrășămintelor lichide.

În lucrare sunt prezentate studii asupra proceselor care au loc la încălzirea nitrofosfaților (fără și cu adăus de microelemente) și a fosfaților de mangan-amoniu și de cobalt-amoniu. În vederea clarificării proceselor care au loc în timpul încălzirii îngrășămintelor, acestea au fost supuse unui studiu complex: analiză chimică, analiză termică, spectroscopie IR, difracție de radiații X, microscopie electronică.

Comportamentul termic al îngrășămintelor de tip nitrofosfat este complex. La încălzire cu viteză constantă în aer, **nitrofosfatul simplu** suferă până la aproximativ 160°C trei pierderi de masă relativ mici, datorate pierderii umidității și descompunerii unor componente aflate în proporții mici în îngrășământ, printre care $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Între 160 și 270°C are loc pierderea principală de masă, datorată descompunerii componentului majoritar, NH_4NO_3 ; se suprapune descompunerea parțială a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și continuă deshidratarea $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Datele TG pentru acest proces au fost utilizate pentru studii cinetice în regim neizoterm și izoterm.

Prin studiu cinetic în regim izoterm la trei temperaturi diferite, s-a observat variația ordinului de reacție cu temperatura, ceea ce indică un proces complex. Deși reprezentarea Arrhenius a lui $\ln k$ în funcție de $(1/T)$ este practic liniară, cu un coeficient de corelare foarte apropiat de 1, atunci când s-a aplicat metoda izoterm-izoconversională, s-a constatat că energia de activare variază semnificativ în domeniul de conversie 0,1 – 0,9. Utilizând metoda Budrugaec-Segal pentru procese a căror energie de activare depinde de gradul de conversie, au fost evaluați parametrii efectului de compensare, cu ajutorul cărora a fost obținută o simulare foarte bună a vitezelor de reacție experimentale.

Studiile cinetice în regim neizoterm utilizând metoda izoconversională diferențială Friedman au arătat de asemenea variația energiei de activare cu conversia, ceea ce înseamnă că procesul studiat este complex și este necesară utilizarea unor metode adecvate pentru procese complexe. A fost aplicată metoda Budrugaec-Segal și utilizând parametrii efectului de compensare astfel determinați s-a obținut o concordanță bună între vitezele de reacție calculate și cele experimentale. Analiza cinetică a procesului prin metoda NPK a dus la concluzia că acesta este de fapt format din trei procese care contribuie cu ponderi diferite la pierderea totală de masă. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici.

La încălzirea în continuare a nitrofosfatului simplu continuă descompunerea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și CaHPO_4 trece în $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Au loc de asemenea reacții între produșii formați până în acest moment. La încălzirea îngrășământului la temperaturi mai mari, are loc condensarea fosfaților formați, până la obținerea la 1000°C a unor sticle fosfatice.

Pe curba DTA a nitrofosfatului se evidențiază efecte termice datorate transformărilor însoțite de pierderi de masă, dar sunt prezente și efectele datorate tranzițiilor cristaline ale NH_4NO_3 , componentul majoritar. Prin urmare, curba DTA poate fi utilizată ca o "amprentă" a acestui tip de îngrășământ.

Adausul microelementelor B, Co, Cu, Mn, Mo în proporțiile studiate nu modifică comportamentul termic al îngrășământului de tip nitrofosfat și stabilitatea termică a acestuia. Au loc aceleași transformări în aceleași intervale de temperatură, pierderile de masă fiind comparabile.

Analiza cinetică a descompunerii acestor îngrășăminte a dus la obținerea de rezultate apropiate de cele găsite în cazul nitrofosfatului simplu. Analiza prin metoda NPK a dus la concluzia că și în cazul lor la cea de-a IV-a pierdere de masă contribuie cu ponderi diferite trei procese (ponderile fiind apropiate de cele găsite în cazul îngrășământului NP). Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici. S-a constatat că doar adausul de mangan modifică ponderile proceselor și parametrii cinetici ai acestora.

Adausul de zinc modifică comportamentul termic al îngrășământului NP și scade stabilitatea termică a acestuia. La încălzirea îngrășământului NP-Zn au loc în principiu aceleași transformări ca în cazul îngrășământului NP fără adaus de microelemente (și al celorlalte îngrășăminte NP) dar transformările se desfășoară la temperaturi mai joase cu aproximativ 10°C decât în cazul celorlalte îngrășăminte NP.

Principala deosebire față de ceilalți nitrofosfați studiați este aceea că în cazul celui cu adaus de zinc, principala pierdere de masă datorată descompunerii NH_4NO_3 începe mai devreme, la 150°C și are loc în două etape; pierderea de masă în prima etapă crește iar în cea de-a doua scade odată cu creșterea conținutului în zinc. Pe curba DTA această descompunere este însoțită și de un efect termic exoterm pe lângă efecte endoterme.

Analiza cinetică a procesului prin metoda NPK a dus la concluzia că acesta este de fapt format din trei procese în etapa 1 și două procese în etapa 2, care contribuie cu ponderi diferite la pierderea totală de masă. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici.

Spectrele IR ale îngrășămintelor cu adaus de microelemente sunt asemănătoare cu cele ale îngrășământului NP-simplu, prezentând aceleași frecvențe caracteristice constituenților principali.

Adausul microelementelor B, Co, Cu, Mo, Zn nu influențează fazele cristaline existente în îngrășămintele inițiale și după tratamentul termic la diferite temperaturi și nici cristalinitatea acestora. În cazul **adausului de mangan**, în îngrășământul inițial sunt prezente aceleași faze cristaline, dar intensitatea liniilor de difracție este dublă comparativ cu celelalte îngrășăminte studiate.

Adausul de microelemente influențează habitusul cristalin.

Produsul obținut prin tratarea soluției de MnSO_4 cu soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ fără adaus de amoniac a fost identificat ca fiind $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{MnHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Descompunerea termică a acestui compus este un proces complex; au loc mai multe reacții, cu produși finali diferiți, dintre care au fost identificați $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ și $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Prin urmare, în urma tratamentul termic al acestui produs nu este posibilă obținerea numai a $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, acesta fiind în amestec cu $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Produsele obținute după **adaus de amoniac** au fost identificate ca fiind $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Îngrășământul obținut la temperatură mai ridicată (40°C) este mai bine cristalizat.

$\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este stabil termic până la $\sim 110^\circ\text{C}$. La încălzire în continuare, procesele de deshidratare, eliminare a amoniacului și eliminare a apei de constituție se suprapun și în consecință îndepărtarea completă a balastului de apă de cristalizare nu este posibilă fără pierderi parțiale de amoniac. Complexitatea comportamentului termic al acestor îngrășăminte a fost confirmată prin analiză termică, difracție de radiații X și studiul cinetic al proceselor de descompunere termică. Analiza cinetică prin metoda NPK a stabilit că în fiecare dintre cele trei etape de descompunere au de fapt loc două procese cu ponderi diferite. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici.

$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ poate fi obținut prin tratamentul termic al $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ la $\sim 600^\circ\text{C}$.

Produsul obținut prin tratarea soluției de CoCl_2 cu soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ fără adaus de amoniac a fost identificat ca fiind $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La încălzire, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ pierde apa de cristalizare în mai multe etape, până la $\sim 600^\circ\text{C}$, trecând în $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Produsele obținute după **adaus de amoniac** au fost identificate ca fiind $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Îngrășământul obținut la temperatură mai ridicată (60°C) este mai bine cristalizat.

$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este stabil termic până la $\sim 110^\circ\text{C}$. La încălzire în continuare, îngrășământul prezintă un comportament termic complex, caracterizat prin suprapunerea proceselor de deshidratare, eliminare a amoniacului și eliminare a apei de constituție. În consecință îndepărtarea completă a balastului de apă de cristalizare nu este posibilă fără pierderi parțiale de amoniac. Analiza cinetică prin metoda NPK a stabilit că în fiecare dintre cele patru etape de descompunere au de fapt loc două (în prima etapă chiar trei) procese cu ponderi diferite. Pentru procesul principal și cel secundar au fost determinate expresiile funcțiilor de conversie și parametrii cinetici.

$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ poate fi obținut prin tratamentul termic al $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ la $\sim 600^\circ\text{C}$.

Bibliografie

1. J. Bettle, N.D. Jespersen, *Thermochim. Acta* **17** (1976) 17.
2. G. van der Plaats, J. Simmelink, *Thermochim. Acta* **85** (1985) 335.
3. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, "Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe", Ed. "Politehnica", Timișoara, 1999.
4. T.N. Galkova, B. Pacewska, V.V. Samuskevich, J. Pysiak, N.V. Shulga, *J. Therm. Anal. Cal.* **60** (2000) 1019.
5. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, "Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente", Ed. "Politehnica", Timișoara, 2000.
6. A. Iovi, "Tehnologia îngrășămintelor minerale", Ed. Didactică. și Pedagogică, București, 1977.
7. V.F. Carmișov, "Himicescaia pererabotca fosforitov", Izd. Himia, Moscva, 1983.
8. A.L. Golidinov, B.A. Copîlev, "Complecsnaia azotnochislotnaia pererabotca fosfatnovo sîria", Izd. Himia, Leningrad, 1982.
9. O.S. Novicova, M.B. Blinova, ș.a., *J. pricl. him.* **56** (1983) 1628.
10. M.R. Agarwal, *Fert. News* **32** (1987) 21.
11. A. Iovi, C. Haiduc, G. Pârlea, M. Pârlea, Memoriile secției științifice ale Acad. R.S.R., seria IV, tom. III, nr. 2, (1980) 67.
12. A. Iovi, C. Haiduc, G. Pârlea, M. Pârlea, *Bul. șt. tehn. I.P. Timișoara*, Ser. chim. **26(40)** (1981) 31.
13. A. Iovi, V. Urdea, C. Haiduc, G. Pârlea, *Rev. Chim.* **28** (1977) 127.
14. A. Iovi, V. Urdea, G. Pârlea, C. Haiduc, *Bul. șt. tehn. I.P. Timișoara*, Ser. chim. **22(36)** (1977) 319.
15. A. Iovi, V. Urdea, C. Haiduc, G. Pârlea, M. Pârlea, *Bul. șt. tehn. I.P. Timișoara*, Ser. chim. **25(39)** (1980) 11.
16. A. Iovi, "Tehnologia fosfaților tehnici", Lit. I.P. Timișoara, 1986.
17. L.I. Evdochina, A.V. Cononov, ș.a., *J. pricl. him.* **56** (1983) 1685.
18. A. Iovi, V. Urdea, G. Pârlea, C. Haiduc, *Rev. chim.* **28** (1977) 856.
19. A. Iovi, V. Urdea, C. Haiduc, G. Pârlea, *Bul. șt. tehn. I.P. Timișoara*, Ser. chim. **24(38)** (1979) 38.
20. B.V. Rasadin, I.V. Tehanscaia, V.V. Cuznețova, M.P. Sorokina, *J. pricl. him.* **56** (1983) 972.
21. I.M. Cuvșinicov, ș.a., *R. J. H.*, 16 L (1988) 211.
22. M.E. Pozin, V.I. Mihailov, V.A. Vasilieva, H.V. Relina, *J. pricl. him.* **59** (1988) 240.
23. A. Iovi, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)* **41(55)** (1996) 149.
24. A. Nimară, A. Iovi, C. Mateescu, E. Princz, L. Martony, *Rev. chim.* **44** (1993) 738.
25. A. Nimară, I. Drăgan, A. Iovi, V. Urdea, ș.a., *Rev. chim.* **38** (1987) 30.
26. A. Iovi, A. Nimară, V. Urdea, ș.a., *Rev. chim.* **35** (1984) 39.
27. A. Iovi, A. Nimară, V. Urdea, C. Haiduc, *Bul. șt. tehn. I.P. Timișoara*, Ser. chim. **33(47)** (1988) 23.
28. I.I. Pochereba, V.A. Zilin, *Him. selsc. hoz.* **4** (1986) 70.
29. I.J. Martredt, R.Y. Gilkas, *Dev. Plant Soil Sci.* **56** (1993) 33.
30. M.M. Poliacov, V.V. Tșachanscaia, ș.a. *J.V.H.O.I.* **36** (1991) 223.
31. A. Iovi, C. Haiduc, G. Pârlea, M. Pârlea, A. Nimară, *Bul. șt. tehn. I.P. Timișoara*, Ser. chim. **25(39)** (1980) 17.
32. A. Iovi, A. Nimară, V. Urdea, *Bul. șt. tehn. I.P. Timișoara*, Ser. chim. **31(45)** (1986) 19.
33. P.A. Mannonova, ș.a., *R. J. H.* **9 L** (1989) 124.
34. Mannonova, P.A. ș.a., *R. J. H.* **11 L** (1989) 180.
35. B.F. Fediugchin, ș.a., Pat. sovietic, 1527225, 07.12.1989.

36. C. Iovi, "Studii asupra proceselor de obținere a îngrășămintelor complexe primare cu microelemente de tipul fosfaților de metal-amoniu" (rezumatul tezei de doctorat), Lit. Univ. "Politehnica" Timișoara, 1995.
37. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chem. Bull. Techn. Univ. (Timișoara)* **38 (52)** (1993) 13.
38. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, Zilele Academice Timișene, Ed. A V-a, 22-24 mai 1997, Centrul de multiplicare Univ. "Politehnica" Timișoara, 1997, 255.
39. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)* **42(56)** (1997) 51.
40. P. Negrea, C. Iovi, A. Iovi, Zilele Academice timișene, Ed. a V-a 22-24 mai 1997, Centrul de multiplicare, Univ. "Politehnica", Timișoara, 1997, 269.
41. A. Iovi, A. Nimară, V. Urdea, C. Iovi, *Chem. Bull. Techn. Univ. (Timișoara)* **36 (50)** (1991) 159.
42. A. Iovi, C. Iovi, *Rev. chim.* **44** (1993) 648.
43. A. Iovi, A. Nimară, P. Negrea, C. Iovi, *Chem. Bull. Techn. Univ. (Timișoara)* **37 (51)** (1992) 10.
44. V.M. Lapteev, A.F. Vorobiev, ș.a., Pat. URSS, nr. 1527148, 07.12.1989.
45. C. Iovi, A. Iovi, *Chem. Bull. Tech. Univ. (Timișoara)* **39(53)** (1994) 97.
46. C. Iovi, A. Iovi, Zilele Academice Timișene, vol. I, Ed. Mirton, Timișoara, mai 1995, 57.
47. Z. Taraev, V.C. Cachimova, *Uzb. him. J.* **2** (1986) 61.
48. Z. Taraev, V.C. Cachimova, S. Tuctaev, *Uzb. him. J.* **4** (1985) 45.
49. Y. Pelovski, *J. Therm. Anal. Cal.* **60** (2000) 53.
50. G. Rasulić, S. Jovanović, L. Milanović, D. Petković, *J. Therm. Anal.* **32** (1987) 661.
51. C. Giavarini, *Ana.l Cal.* **3** (1974) 671.
52. P. Pacák, M. Skokánek, *J. Therm. Anal.* **39** (1993) 551.
53. T. Flóra, M. Menyhárt, Proceedings of the IIIrd Analytical Chemical Conference, vol. 2, Budapesta, 24-29 Aug. 1970, 363.
54. T. Flóra, M. Menyhárt, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **69** (1971) 145.
55. T. Flóra, M. Menyhárt, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **69** (1971) 301.
56. A. Negrea, C. Băbăiță, C. Muntean, Al IV-lea Simpozion Internațional „Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară”, Timișoara, 14-15 nov. 2002, CD-ROM, 53.
57. K. Kostyrko, M. Skoczylas, A. Klee, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **68** (1985) 788.
58. M.T. Pyne, G. Strathdee, L.D. Hansen, *Thermochim. Acta* **273** (1996) 277.
59. M. Marraha, J.C. Heughebaert, M. Heughebaert, *Analisis* **20** (1992) 605.
60. A.N. Virkar, S.N. Misra, N. Sharma, H.S. Ray, A. Paul, *Thermochim. Acta* **111** (1987) 135.
61. I. Dombalov, Y. Pelovski, V. Petkova, *J. Therm. Anal. Cal.* **56** (1999) 87.
62. I. Dombalov, Y. Pelovski, A. Toneva, A. Minevska, I. Gruncharov, *J. Therm. Anal.* **36** (1990) 2061.
63. I. Dombalov, A. Toneva, I. Gruncharov, E. Kashchieva, Y. Pelovski, *Thermochim. Acta* **148** (1989) 479.
64. L. Filipescu, „Proprietățile fizico-mecanice ale îngrășămintelor granulate”, editată de Ministerul Industriei Chimice, 1985.
65. L. Erdey, S. Gál and G. Liptay, *Talanta* **11** (1964) 913.
66. G. Liptay, "Atlas of Thermoanalytical Curves", Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1973.
67. I. Konkoly Thege, *Thermochim. Acta* **60** (1983) 149.
68. W.D. Halstead, *J. Appl. Chem.* **20** (1970) 129.
69. G. Rasulić, S. Jovanović, L. Milanović, *J. Therm. Anal.* **30** (1985) 65.
70. R.R. Sowell, M.M. Karnowski, L.C. Walters, *J. Therm. Anal.* **3** (1971) 119.
71. K. Tynsuaadu, L. Viisimaa, *J. Therm. Anal.* **37** (1991) 927.
72. J. Šesták, „Thermophysical Properties of Solids”, Elsevier, Amsterdam, 1984.
73. O.A. Juopperi, *Thermochim. Acta* **9** (1974) 353.
74. E. Jóna, T. Šramko, D. Nagy, *J. Therm. Anal.* **27** (1983) 37.

75. H. Langfelderova, P. Ambrovič, *Thermochim. Acta* **56** (1982) 385.
76. I. Konkoly-Thege, *J. Therm. Anal.* **12** (1977) 197.
77. I. Dellien, *Thermochim. Acta* **55** (1982) 181.
78. E.J. Griffith, *J. Chem. Eng. Data* **8** (1963) 22.
79. R.N. Brown, A.C. McLaren, *Proc. Royal Soc. London, Ser. A*, **266** (1962) 329.
80. K. Heide, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **344** (1966) 241.
81. C.C. Stephenson, D.R. Bentz, D.A. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2161.
82. P.N. Simoes, L.M. Pedroso, A.A. Portugal, J.L. Campos, *Thermochim. Acta* **319** (1998) 55.
83. N. Koga, H. Tanaka, *Thermochim. Acta* **209** (1992) 127.
84. D. Dollimore, *Thermochim. Acta* **203** (1992) 7.
85. J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta* **3** (1971) 1.
86. M.C. Nobrega Machado, L. Magalhães Nunes, C. Davidson Pinheiro, J. Caetano Machado, A. Gouveia Souza, *Thermochim. Acta* **328** (1999) 201.
87. F. Paulik, J. Paulik, Proceedings of the IIIrd Analytical Chemical Conference, vol. 2, Budapest, 24-29 Aug. 1970, 225.
88. P. Marik, E. Buzágh, J. Inczedy, J. Paulik, L. Erdey, Proceedings of the IIIrd Analytical Chemical Conference, vol. 2, Budapest, 24-29 Aug. 1970, 235.
89. F. Paulik, J. Paulik, Proceedings of the IIIrd Analytical Chemical Conference, vol. 2, Budapest, 24-29 Aug. 1970, 231.
90. P. Negrea, A. Iovi, C. Iovi, R. Radoveț, *Chem. Bull. Techn. Univ. (Timișoara)* **45** (59) (2000) 52.
91. E. Segal, D. Fătu, D., "Introducere în cinetica neizotermă", Ed. Academiei, București, 1983.
92. E.M. Brown, "Introduction to Thermal Analysis – techniques and applications", Ed. Chapman and Hall, New York, 1988.
93. J.P. Elder, *Thermochim. Acta* **318** (1998) 229.
94. S. Vyazovkin, C.A. Wight, *Thermochim. Acta* **340-341** (1999) 53.
95. P. Budrugaac, E. Segal, *Intern. J. Chem. Kinetics* **33** (2001) 564.
96. M. Reading, D. Dollimore, R. Whitehead, *J. Therm. Anal.* **37** (1991) 2165.
97. C. Popescu, *Thermochim. Acta* **285** (1996) 309.
98. J. Málek, J. Šesták, F. Roquerol, J.M. Criado, A. Ortega, *J. Therm. Anal.* **38** (1992) 71.
99. G. E. Zhang, X. T. Li, S. J. Tian, J. H. Li, J. Y. Wang, X. D. Lou, Q. T. Cheng, *J. Therm. Anal. Cal.* **54** (1998) 947.
100. S. Li, L. Liu, H. Jiang, D. Liu, S. Chen, Z. Yang, *J. Therm. Anal. Cal.* **55** (1999) 233.
101. P. A. Lorenzo-Luis, E. R. Castellón, J. J. Jiménez, P. Gili, *J. Therm. Anal. Cal.* **55** (1999) 779.
102. W.H. Hemminger, H.K. Cammenga, "Methoden der Thermischen Analyse", Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1989.
103. G. Niac, E. Schönberger, "Chimie fizică", vol. 3, Ed. Tehnică, București, 1970.
104. J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Ser. A*, **70A** (1966) 487.
105. A.W. Coats, J.P. Redfern, *Nature* **201** (1964) 68.
105. V.M. Gorbachev, *J. Therm. Anal.* **8** (1975) 349.
107. Flynn, J.H., *Thermochim. Acta* **300** (1997) 83.
108. E.S. Freeman, B. Carroll, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 394.
109. M.E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, A. Burnham, J. Opfermann, R. Strey, H.L. Anderson, A. Kemmler, R. Keuleers, J. Janssens, H.O. Desseyn, C.-R. Li, T. B. Tang, B. Roduit, J. Malek, T. Mitsuhashi, *Thermochim. Acta* **355** (2000) 125.
110. J.H. Flynn, L.A. Wall, *Polym. Lett.* **4** (1966) 323.
111. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* **2** (1970) 301.
112. C.-R. Li, T.B. Tang, *J. Therm. Anal.* **49** (1997) 1243.

113. C.-R. Li, T.B. Tang, *Thermochim. Acta* **325** (1999) 43.
114. S. Vyazovkin, *Thermochim. Acta* **355** (2000) 155.
115. P. Budrugaec, *J. Therm. Anal. Cal.* **68** (2002) 131.
116. R. Serra, R. Nomen, J. Sempere, *J. Therm. Anal. Cal.* **52** (1998) 933.
117. R. Serra, J. Sempere, R. Nomen, *Thermochim. Acta* **316** (1998) 37.
118. J. Sempere, R. Nomen, R. Serra, *J. Therm. Anal. Cal.* **56** (1999) 843.
119. J. Sempere, R. Nomen, R. Serra, MEDICTA 99, Patras, Greece, 1999.
120. P. Budrugaec, A. Petre, E. Segal, *J. Therm. Anal.* **47** (1996) 123.
121. T. Ozawa, *J. Therm. Anal. Cal.* **60** (2000) 887.
122. E. Segal, E. Urbanovici, C. Popescu, *Thermochim. Acta* **274** (1996) 173.
123. E. Urbanovici, C. Popescu, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **61** (2001) 209.
124. C. Popescu, E. Urbanovici, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **58** (1999) 677.
125. C. Popescu, E. Urbanovici, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **56** (1999) 851.
126. P. Budrugaec, D. Homentcovschi, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **63** (2001) 457.
127. P. Budrugaec, D. Homentcovschi, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **63** (2001) 465.
128. P. Budrugaec, D. Homentcovschi, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **66** (2001) 557.
129. J. Zsakó, *J. Thermal Anal.* **46** (1996) 1845.
130. P. Budrugaec, E. Segal, *Thermochim. Acta* **260** (1995) 75.
131. P. Budrugaec, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **56** (1999) 835.
132. P. Budrugaec, C. Popescu, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **64** (2001) 821.
133. P. Budrugaec, E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* **53** (1998) 269.
134. J.R. McCallum, J. Tanner, *Nature* **225** (1970) 1127.
135. N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, S. Vyazovkin, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **54** (2000) 53-60.
136. AOAC 958.01, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", editor Kenneth Helrich, ediția a 15-a, Arlington, SUA, 1990, 12.
137. AOAC 920.03, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", editor Kenneth Helrich, ediția a 15-a, Arlington, SUA, 1990, 19.
138. D. Oprescu, V. Chiriac, M. Stoia, **C. Muntean**, "Analiza chimică titrimetrică", Ed. "Politehnica", Timișoara, 2001.
139. D. Oprescu, M. Ștefănescu, M. Stoia, **C. Muntean**, "Analiză chimică cantitativă. Principii și aplicații", Ed. "Politehnica", Timișoara, 2002.
140. AOAC 892.01, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", editor Kenneth Helrich, ediția a 15-a, Arlington, SUA, 1990, 19.
141. AOAC 975.01, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", editor Kenneth Helrich, ediția a 15-a, Arlington, SUA, 1990, 31.
142. AOAC 972.03, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", editor Kenneth Helrich, ediția a 15-a, Arlington, SUA, 1990, 33.
143. AOAC 975.02, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", editor Kenneth Helrich, ediția a 15-a, Arlington, SUA, 1990, 35.
144. AOAC 982.01, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", editor Kenneth Helrich, ediția a 15-a, Arlington, SUA, 1990, 29.
145. AOAC 965.11, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", editor Kenneth Helrich, ediția a 15-a, Arlington, SUA, 1990, 30.
146. **C. Muntean**, A. Iovi, M. Ștefănescu, P. Negrea, Zilele Academice Timișene, 24-25 mai 2001, 95.
147. **C. Muntean**, W. Brandl, A. Iovi, P. Negrea, *Rev. Chim.*, sub tipar.
148. **C. Muntean**, A. Iovi, P. Negrea, M. Ștefănescu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, Ser. Chem. **47(61)** (2002) 7.
149. **C. Muntean**, T. Vlase, G. Vlase, N. Doca, The Ist International Conference of the Moldavian Chemical Society, "Achievements and perspectives of modern chemistry", Chișinău, Moldova, 6-8 octombrie 2003, volum rezumate, 94.

150. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrell, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Fifth Edition, John Wiley&Sons Inc., New York, 1995.
151. J.R. Ferraro, K. Krishnan, "Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Industrial and Laboratory Chemical Analysis", Academic Press Inc., New York, 1990.
152. D.R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", ediția 76, CRC Press, New York, 1995-1996.
153. E.C. Victoria, F.D. Gnanam, *Trends Biomater. Artif. Organs* **16(1)** (2002) 12.
154. J.L. Arias, M.B. Mayor, F.J. Garcia-Sanz, J. Pou, B. Leon, M. Perez-Amor, J.C. Knowles, *J. Mater. Science: Materials in Medicine* **8** (1997) 873.
155. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 08-0452.
156. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 37-1479.
157. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 45-1411.
158. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 17-0499.
159. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 03-0348.
160. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 15-0177.
161. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 11-0039.
162. **C. Muntean**, T. Vlase, G. Vlase, P. Negrea, *Annals West Univ. Timisoara, Ser. Chem.* **12(3)** (2003) 331.
163. **C. Muntean**, T. Vlase, G. Vlase, P. Negrea, 11th Physical Chemistry Conference with International Participation ROMPHYSICHEM 11, Timișoara, 2-5 sept. 2003, 29.
164. **C. Muntean**, T. Vlase, G. Vlase, A. Chiriac, *Annals West Univ. Timisoara, Ser. Chem.* **12(2)** (2003) sub tipar.
165. **C. Muntean**, T. Vlase, G. Vlase, A. Iovi, *Annals West Univ. Timisoara, Ser. Chem.* **12(3)** (2003) 325.
166. **C. Muntean**, T. Vlase, G. Vlase, A. Iovi, *Annals West Univ. Timisoara, Ser. Chem.* **12(2)** (2003) sub tipar.
167. **C. Muntean**, T. Vlase, G. Vlase, A. Iovi, 11th Physical Chemistry Conference with International Participation ROMPHYSICHEM 11, Timișoara, 2-5 sept. 2003, 17.
168. T. Vlase, G. Vlase, M. Doca, N. Doca, *J. Therm. Anal. Cal.* **72** (2003) 597.
169. T. Vlase, G. Vlase, A. Chiriac, N. Doca, *J. Therm. Anal. Cal.* **72** (2003) 839.
170. T.V. Vlase, Teză de doctorat "Studiul fizico-chimic al formării și descompunerii termice a unor precursori", Timișoara, 2003.
171. I. Lupu, F. Grigorescu, L. Lupu, "Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini", Ed. Tehnică, București, 1986.
172. **C. Muntean**, D. Toma, C. Iovi, A. Iovi, P. Negrea, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, Ser. Chem. **47(61)** (2002) 1.
173. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 34-0146.
174. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 29-0891.
175. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 40-0112.
176. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 03-0027.
177. **C. Muntean**, G. Mărginean, A. Iovi, P. Negrea, *Rev. Chim.*, **1** (2004) sub tipar.
178. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 33-0432.
179. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 13-503.
180. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 21-0793.
181. Fișă JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 34-1378.