

# **STUDII PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL PK CU MICROELEMENTE**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Elvira-Mihaela Ciopec**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

Prof. dr. ing. Aurel Iovi  
prof. dr. ing. Nicolae Doca  
C.S. I dr. ing. Cecilia Savii  
Conf. dr. ing. Petru Negrea

Ziua susținerii: 31.10.2007

UNIV. "POLITEHNICA"	
TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA UNIVERSITĂȚII	
Nr. volum	655.387
Dulap	Lit.

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2007

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

# Cuvânt înainte

Tema luată în studiu este de mare actualitate teoretică și practică. Ea vizează probleme legate de chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe cu microelemente, respectiv obținerea și caracterizarea pirofosfaților dubli, în vederea utilizării lor ca îngrășăminte de tipul PK cu microelemente.

Stadiul actual de dezvoltare a agriculturii impune o atenție deosebită folosirii microelementelor alături de îngrășămintele de bază (N,P,K), în vederea obținerii unor producții superioare cantitativ și calitativ. Prin urmare, îngrășămintele cu microelemente constituie azi un mijloc indispensabil pentru îmbunătățirea recoltelor, respectiv asigurarea necesarului de hrană pentru întreaga populație a globului. Ținând cont că o carență în microelemente se transmite prin lanțul trofic până la om, pot apare perturbații în unele procese biologice de mare importanță în ciclul vieții, cum sunt: procesele de oxido-reducere, controlul pH-ului inter și extracelular, hidroliză etc.

Pe baza studiilor efectuate s-a constatat că solul din țara noastră prezintă deficit în microelemente. Carența de microelemente poate fi diminuată temporar dacă ele se introduc în hrana animalelor și a omului. Deficitul în sol al microelementelor poate fi înlăturat pe termen mai lung prin folosirea îngrășămintelor cu microelemente lichide și solide.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului științific prof. dr. ing. Aurel Iovi, pentru competența cu care m-a îndrumat pe întreaga durată a stagiului meu doctoral și în perioada redactării tezei.

Multe mulțumiri familiei mele pentru înțelegerea și susținerea oferită pe întreg parcursul realizării acestei teze.

**Timisoara, octombrie 2007**

**Ing. Ciopec Elvira-Mihaela**

Ciopec, Elvira Mihaela

**Studii privind obținerea și caracterizarea îngrășămintelor de tipul PK cu microelemente**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 8, Editura Politehnica, 2007, 162 pagini, 74 figuri, 57 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-525-0

Cuvinte cheie:

îngrășăminte cu microelemente, pirofosfați, cupru, zinc, cobalt

Rezumat:

Lucrarea redă contribuțiile teoretice, practice și originale referitoare la stabilirea condițiilor optime ale proceselor de obținere a pirofosfaților dubli, formării unor produse ușor de decantat și filtrat, realizării unui grad maxim de separare a ionilor microelementelor și caracterizarea produselor obținute în vederea utilizării lor ca îngrășăminte de tipul PK cu microelemente, solide și lichide.

# CUPRINS

Introducere .....	8
<b>PARTEA I - STUDII PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL PK CU MICROELEMENTE .....</b>	<b>9</b>
<b>CAPITOLUL I - ROLUL ȘI IMPORTANȚA MICRO ȘI MACROELEMENTELOR PENTRU PLANTE .....</b>	<b>9</b>
1.1. Generalități .....	9
1.2. Rolul și importanța macroelementelor pentru plante .....	10
1.3. Rolul și importanța microelementelor pentru plante .....	12
1.4. Diagnosticarea problemelor nutriționale ale plantelor .....	13
<b>CAPITOLUL II - IMPORTANȚA PENTRU PLANTE A POTASIULUI DIN SOL .....</b>	<b>16</b>
2.1. Formele de potasiu din sol și dinamica lor .....	16
2.1.1. Potasiul nativ .....	17
2.1.2. Potasiul fixat .....	17
2.1.3. Potasiul schimbabil .....	18
2.1.4. Potasiul solubil .....	18
2.1.5. Potasiul legat organic .....	19
2.2. Echilibrul dinamic dintre diferitele forme de potasiu .....	19
2.3. Rolul potasiului pentru plante .....	21
<b>CAPITOLUL III -ROLUL ȘI IMPORTANȚA FOSFORULUI ȘI A PIROFOSFAȚILOR ÎN SOL .....</b>	<b>22</b>
3.1. Rolul și importanța fosforului în sol .....	22
3.1.1. Ciclul fosforului în sol .....	22
3.1.2. Soluțiile cu fosfor din sol .....	23
3.2. Rolul și importanța pirofosfaților în sol .....	25
3.3. Hidroliza pirofosfaților .....	26
3.3.1. Hidroliza pirofosfaților în soluție .....	26
3.3.2. Hidroliza pirofosfaților în sol .....	27
<b>CAPITOLUL IV - PIROFOSFAȚI ȘI SULFAȚI. PROPRIETĂȚI. OBȚINERE. UTILIZĂRI .....</b>	<b>29</b>
4.1. Anionul pirofosforic. Structură. Proprietăți .....	29
4.2. Obținerea pirofosfaților de potasiu .....	32
4.3. Obținerea pirofosfaților cu microelemente .....	34
4.3.1. Obținerea pirofosfaților de zinc .....	35
4.3.2. Obținerea pirofosfaților de cupru .....	38
4.3.3. Obținerea pirofosfaților de cobalt .....	40
4.3.4. Utilizările pirofosfaților .....	42
4.4. Sulfatul de zinc .....	43
4.4.1. Proprietăți .....	43
4.4.2. Obținerea sulfatului de zinc .....	44
4.4.2.1. Obținerea sulfatului de zinc din sulfură de zinc .....	44
4.4.2.2. Obținerea sulfatului de zinc din materiale ce conțin zinc și oxid de zinc .....	44
4.4.2.3. Obținerea sulfatului de zinc din oxid de zinc cu conținut de oxizi de cupru .....	45

4.4.2.4. Alte posibilități de obținere a sulfatului de zinc .....	46
4.4.3. Utilizările sulfatului de zinc.....	46
4.5. Sulfatul de cupru .....	47
4.5.1. Proprietăți .....	47
4.5.2. Obținerea sulfatului de cupru .....	48
4.5.2.1. Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic.....	48
4.5.2.2. Obținerea sulfatului de cupru din oxid de cupru.....	49
4.5.2.3. Obținerea sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a masei albe.....	50
4.5.2.4. Obținerea sulfatului de cupru prin sulfatizarea masei albe cu acid sulfuric.....	50
4.5.2.5. Obținerea sulfatului de cupru din malahit .....	51
4.5.2.6. Obținerea sulfatului de cupru din minereuri de cupru oxidice .....	51
4.5.2.7. Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile reziduale de la rafinarea cuprului .....	51
4.5.2.8. Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile de decapare .....	51
4.5.3. Utilizările sulfatului de cupru .....	52
4.6. Sulfatul de cobalt .....	52
4.6.1 Proprietăți .....	52
4.6. 2. Obținerea sulfatului de cobalt .....	53
4.6.3. Utilizările sulfatului de cobalt .....	53
<b>PARTEA A II-A CERCETĂRI EXPERIMENTALE .....</b>	<b>54</b>
<b>CAPITOLUL V – GENERALITĂȚI.....</b>	<b>54</b>
5.1. Generalități.....	54
5.2. Modul de lucru .....	54
<b>CAPITOLUL VI - STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DUBLI DE ZINC ȘI POTASIU .....</b>	<b>58</b>
6.1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție ..	58
6.1.1. Studii asupra pH-ului masei de reacție .....	58
6.1.2. Studii asupra pH-ului final al masei de reacție.....	63
6.1.3. Studii asupra conductanței .....	66
6.1.4. Studii asupra gradului de separare ( $\alpha$ ) al zincului din soluție .....	71
6.1.4.1.Raportul molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ .....	71
6.1.4.2.Concentrația inițială a soluțiilor .....	73
6.1.4.3.pH-ul masei de reacție.....	74
6.1.4.4.Temperatura .....	76
6.2. Studii asupra produselor solide separate.....	76
6.2.1. Studii asupra compoziției chimice .....	77
6.2.2. Studii spectroscopice FT-IR .....	79
6.2.3. Studii de difracție de raze X .....	80
6.2.4. Studii termice.....	81
6.3. Concluzii .....	82

<b>CAPITOLUL VII - STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DUBLI DE COBALT ȘI POTASIU .....</b>	<b>84</b>
7.1. Studii asupra procesului de separare a cobaltului din soluție .....	84
7.1.1. Studii asupra pH-ului masei de reacție .....	84
7.1.2. Studii asupra pH-ului final al masei de reacție .....	89
7.1.3. Studii asupra conductanței .....	92
7.1.4. Studii asupra gradului de separare ( $\alpha$ ) a cobaltului din soluție.....	97
7.1.4.1. Raportul molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .....	97
7.1.4.2. Concentrația inițială a soluțiilor .....	99
7.1.4.3. pH-ul masei de reacție .....	100
7.1.4.4. Temperatura .....	103
7.2. Studii asupra produselor solide separate .....	104
7.2.1. Studii asupra compoziției chimice .....	104
7.2.2. Studii spectroscopice FT-IR.....	106
7.2.3. Studii de difracție de raze X.....	107
7.2.4. Studii termice.....	108
7.3. Concluzii .....	109
<b>CAPITOLUL VIII - STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DUBLI DE CUPRU ȘI POTASIU .....</b>	<b>111</b>
8.1. Studii asupra procesului de separare a cuprului din soluție.....	111
8.1.1. Studii asupra pH-ului masei de reacție .....	111
8.1.2. Studii asupra pH-ului final al masei de reacție .....	116
8.1.3. Studii asupra conductanței .....	119
8.1.4. Variația gradului de separare ( $\alpha$ ) a cuprului din soluție .....	124
8.1.4.1. Raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .....	124
8.1.4.2. Concentrația inițială a soluțiilor .....	125
8.1.4.3. pH-ul masei de reacție .....	127
8.1.4.4. Temperatura .....	129
8.2. Studii asupra produselor solide separate .....	130
8.2.1. Studii asupra compoziției chimice. ....	130
8.2.2. Studii spectroscopice FT-IR.....	133
8.2.3. Studii de difracție de raze X.....	134
8.2.4. Studii termice.....	134
8.3. Concluzii .....	136
<b>CAPITOLUL IX - PROCESUL TEHNOLOGIC .....</b>	<b>138</b>
<b>CAPITOLUL X – CONCLUZII .....</b>	<b>140</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>151</b>

# INTRODUCERE

Stadiul actual de dezvoltare a agriculturii impune o atenție deosebită folosirii microelementelor alături de îngrășămintele de bază (N,P,K), în vederea obținerii unor producții superioare cantitativ și calitativ. Prin urmare, îngrășămintele cu microelemente constituie azi un mijloc indispensabil pentru îmbunătățirea recoltelor, respectiv asigurarea necesarului de hrană pentru întreaga populație a globului. Ținând cont că o carență în microelemente se transmite prin lanțul trofic până la om, pot apare perturbații în unele procese biologice de mare importanță în ciclul vieții, cum sunt: procesele de oxido-reducere, controlul pH-ului inter și extracelular, hidroliză etc [1].

Pe baza studiilor efectuate s-a constatat că solul din țara noastră prezintă deficit în microelemente. Carența de microelemente poate fi diminuată temporar dacă ele se introduc în hrana animalelor și a omului. Deficitul în sol al microelementelor poate fi înlăturat pe termen mai lung prin folosirea îngrășămintelor cu microelemente lichide și solide [1-4].

Prezența microelementelor în îngrășământ asigură o asimilare mai bună de către plante a macroelementelor [1-4].

Folosirea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente, prin administrare foliară, este mai eficientă din punct de vedere al asigurării cerințelor plantelor în microelemente, contribuind la obținerea unei producții cantitativ și mai ales calitativ superioare.

Modul de obtinere a îngrășămintelor cu microelemente este determinat de două aspecte importante: sursa de microelemente și forma de utilizare a lor (îngrășămintele primare cu microelemente sau îngrășămintele de bază cu microelemente).

Ca atare, prezenta lucrare redă contribuțiile teoretice și practice referitoare la stabilirea condițiilor optime ale proceselor de obținere a pirofosfaților dubli, formării unor produse ușor de decantat și filtrat, realizării unui grad maxim de separare a ionilor microelementelor și caracterizarea produselor obținute în vederea utilizării lor ca îngrășămintele de tipul PK cu microelemente, solide și lichide.



# **PARTEA I. STUDII PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL PK CU MICROELEMENTE**

## **CAPITOLUL I. ROLUL ȘI IMPORTANȚA MACRO ȘI MICROELEMENTELOR PENTRU PLANTE**

### ***1.1. Generalități***

Din analizele privind creșterile demografice, realizate de World Bank, reiese că populația globului este într-o continuă creștere, de la 6 bilioane în 1999 până la aproximativ 7 bilioane de locuitori în 2020. În aceste condiții, dacă nu ar fi fost știința, o mare parte a acestei populații ar fi murit de foame [5, 6].

Îngrășămintele chimice, respectiv îngrășămintele cu microelemente, constituie astăzi un mijloc indispensabil pentru mărirea recoltelor, în lupta pentru asigurarea hranei omenirii. Sectorul agricol folosește an de an, pe scară tot mai largă îngrășămintele, iar sectorul chimic este chemat să producă cantitativ și calitativ sortimentele cerute de îngrășămintele. Printre problemele deschise ale industriei noastre de îngrășămintele se află și obținerea unor îngrășămintele cu microelemente, adecvate nevoilor agriculturii țării noastre.

Este foarte greu de estimat cu exactitate contribuțiile fertilizatorilor minerali la creșterea producției agricole, din cauza interacțiunii multor factori (de exemplu: regiunea de pe glob, felul plantei, natura solului, necesarul de elemente nutritive, etc.) [6]. Totuși, din rezultatele a mii de determinări și experiențe realizate pe terenuri agricole, sub îndrumarea FAO, pe o perioadă de 25 ani în 40 țări, a demonstrat o creștere cu aproximativ 60% a recoltelor, prin utilizarea celor mai buni fertilizatori [5, 6].

În concluzie, utilizarea fertilizatorilor nu poate fi eliminată, deoarece este alegerea naturii. Important este să se utilizeze acele tehnologii și fertilizatori care să reușească să se adapteze nevoilor solului, respectiv plantei, prin asigurarea elementelor esențiale necesare creșterii și reproducerii acestora [5, 7, 8].

În compoziția plantelor intră un număr de 50-60 elemente, dintre care 17 (C, H, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Co, B, Cl) sunt considerate elemente de primă necesitate pentru creșterea și dezvoltarea lor normală [2, 9-12]. În funcție de cantitatea necesară, aceste elemente se pot clasifica în:

- **macroelemente**, împărțite la rândul lor în două categorii: *primare* (N, P, K) și *secundare* (Ca, Mg, S);
- **microelemente** (Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, Co, B, Cl) [4, 5, 9];

Plantele își asigură necesarul de elemente din:

- *aer*, carbonul și oxigenul asimilați sub formă de CO<sub>2</sub>;
- *apă*, hidrogenul și oxigenul;
- *sol, îngrășămintă chimică și îngrășământul natural*: azot (N), fosfor (P), potasiu (K), calciu (Ca), magneziu (Mg), sulf (S), fier (Fe), mangan (Mn), zinc (Zn), cupru (Cu), bor (B), molibden (Mo), cobalt (Co) și clor (Cl) [5, 9].

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

## **1.2. Rolul și importanța macroelementelor pentru plante**

Macroelementele primare sau secundare, sunt necesare în cantități mari pentru creșterea și dezvoltarea optimă a plantelor. Conținutul lor în plante poate ajunge până la 4- 6% [4, 13-15]. Aprovizionarea plantelor cu aceste macroelemente se realizează în general prin intermediul îngrășămintelor.

Macroelementele își au rolul și locul lor în viața plantelor, rol și loc prezentat în continuare pe scurt:

**Azotul** - este constituentul de bază al citoplasmei și al proteinelor, favorizând înmulțirea celulelor, formarea cloroplastelor, glucidelor etc. Azotul este factorul principal ce determină randamentul recoltelor [16,17].

**Fosforul** - este răspândit în întregul aparat vegetativ, dar mai ales în semințe și în țesuturile de creștere. El participă la edificarea arhitecturii moleculare a diferiților acizi nucleici, care în final definesc codul genetic. Fosforul se întâlnește în plantă atât sub formă minerală (fosfați de calciu, magneziu și alcalini) cât și sub formă organică (compuși organici cu acidul fosforic, obținuți prin esterificare sau prin reacții cu funcții aminice). Compușii organici joacă un rol important în reacțiile chimice care au loc în timpul fotosintezei, precum și de acumulator și transportor de energie necesară în procesele de metabolism, creștere și dezvoltare. [3, 16-18].

**Potasiul** - se găsește în celula vegetativă ca ion, el neintrând în compoziția principalilor constiuenți organici (glucide, lipide, protide). El are un rol important în menținerea echilibrului acido-bazic din celule. De asemenea potasiul este catalizator al funcționării a aproximativ 40 enzime ce joacă rol în procesele de sinteză și transport. Potasiul activează enzimele ce participă la formarea substanțelor cu greutate moleculară mare (proteine), din compuși cu greutate moleculară mică. O bună aprovizionare a plantei cu potasiu, reduce consumul de apă și sensibilizează absorbția energiei luminoase pentru sinteza compușilor organici primari, potasiul îndeplinind rolul de acceptor, colector, acumulator și transportor de electroni și energie. De asemenea, potasiul joacă un rol special în menținerea raportului cationi/anioni din celulă, raport care la rândul lui influențează metabolismul acizilor organici [4, 19,20].

Macroelementele secundare reprezintă 2-3% din masa plantei, intrând în compoziția unor aminoacizi. Importanța lor în lumea vegetală constă în:

**Sulfur** - este constituentul unor aminoacizi esențiali, având un rol important cu cel al azotului, deoarece favorizează înmulțirea celulelor, formarea cloroplastelor și glucidelor.

**Calciul** - dă rezistență țesuturilor și favorizează formarea și maturarea fructelor.

**Magneziul** - este unul din constituenții clorofilei de care este legat prin legături covalente, contribuind la producerea culorii verzi a clorofilei. Ionii de magneziu complexează cu acizii nucleici din interiorul celulelor și este implicat în transmiterea impulsurilor și în metabolismul carbohidraților [21].

### **1.3. Rolul și importanța microelementelor pentru plante**

Cantitatea de microelemente prezente în plante este de ordinul miligramelor/ Kilogram, raportată la substanța uscată. Microelementele joacă un rol important în dezvoltarea plantelor [22].

**Fierul** - participă la procesele de oxido-reducere din plante datorită capacității lui de a trece din formă feroasă în formă ferică și invers. Participă în procesul respirator, fiind component al unor fermenți respiratorii. Este activator în procesul de formare a clorofilei și a unor enzime.

**Manganul** - este necesar pentru dezvoltarea plantelor, el împreună cu zincul, cuprul și fierul activează procesul de formare al clorofilei, participă la procesul de asimilare a dioxidului de carbon și de oxido-reducere și respirație din plante și îmbunătățește asimilarea cuprului și magneziului [2, 21, 23]. Insuficiența manganului în nutriția plantelor provoacă încetinirea creșterii și a dezvoltării sistemului reticular.

**Borul** - are un rol important în procesul de creștere și dezvoltare al plantelor, deoarece influențează procesul de formare a organelor de reproducere, micșorează toxicitatea altor elemente din sol (cuprul) și stimulează activitatea diferitelor enzime (zaharoza, tirozinaza și pectaza). Borul permite o mai bună utilizare a calciului, participă la procesele de oxido-reducere, ia parte la metabolismul hidraților de carbon și la asimilarea dioxidului de carbon.

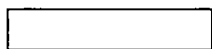
**Cuprul** - are rol important în metabolismul plantelor, în procesele de oxido-reducere, în sinteza clorofilei și în fructificare, sub influența lui mărindu-se conținutul de acid ascorbic. El intensifică procesele de sinteză a produșilor cu legături fosfatice – produse bogate în energie – precum și metabolismul glucidelor și cel energetic al plantelor. În interacțiune cu Mn, Fe, Co, participând la procesele biochimice de fixare a azotului atmosferic de către microorganisme. Sporește rezistența plantelor la secetă și împreună cu Mn, Zn, Mg, mărește rezistența plantelor la ger. Cuprul mărește rezistența plantelor la bolile provocate de ciuperci [2, 16, 24].

**Zincul** - joacă un rol important în procesele de oxido-reducere care au loc în organismul plantelor și animalelor. El este un component al unor enzime cu rol în respirație și în același timp activează alte enzime cu rol în transferul, transportul,

izolarea și transformarea substanțelor. O bună aprovizionare cu zinc mărește rezistența plantelor la secetă și ger. Insuficiența zincului împiedică procesele de creștere și fructificare a plantelor [2, 17, 21].

**Molibdenul** - este unul din elementele esențiale pentru metabolismul plantelor, intrând în alcătuirea unor enzime (hidrogenaza, catalaza, nitroreductaza). El participă la acumularea azotului și la reacțiile de oxido-reducere. Insuficiența molibdenului duce la cloroza și necroza frunzelor, reducând conținutul de acid ascorbic, uscarea frunzelor iar florile nu leagă.

**Cobaltul** - activează enzime care măresc intensitatea procesului de fotosinteză și cantitatea de amidon. De asemenea este și un component al vitaminei B<sub>12</sub>. Insuficiența cobaltului sau lipsa lui din plantele consumate de animale, provoacă anemie și tulburări ale metabolismului general [2, 23].



#### **1.4. Diagnosticarea problemelor nutriționale ale plantelor**

Diagnosticarea problemelor nutriționale la plante este foarte importantă deoarece, plantele aflate în stres nutrițional dau recolte reduse, iar calitatea acestora este net inferioară [9].

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

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

- semnele insuficienței pot apărea pe orice organ al plantei (frunze, tulpini, rădăcini, flori, semințe);
- apariția semnelor are loc la o insuficiență avansată;
- trebuie să se ia în considerare dacă semnele exterioare apar pe frunzele mai bătrâne (de la bază) sau pe cele tinere (din vârf);
- unele semne caracteristice apar și în alte cazuri, ca de exemplu: temperaturi scăzute, rănirea mecanică a plantei, atacuri de boli, insecte, exces de umiditate, aplicarea amendamentelor;
- semnele caracteristice apar pe organele exterioare și atunci când elementele nutritive se găsesc în exces;

- unele semne apar ca rezultat al insuficienței elementelor nutritive din fazele precedente de creștere și dezvoltare, ceea ce face ca uneori adăugarea de îngrășămintele să fie inefficientă [9, 10].

Simptomele nutriționale trebuie cunoscute pentru a le putea diferenția de altele care ar putea fi similare. Printre factorii responsabili de simptome similare cu cele de deficiență nutrițională, pot fi amintiți: toxicitatea nutrienților, boli cauzate de viruși, excesul de pesticide, salinitatea, excesul sau lipsa umidității, clima [9].

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

Multe dintre deficiențele elementelor, pot fi diagnosticate prin simptome apărute la nivelul frunzelor. Câteva dintre simptomele caracteristice nutriției sunt prezentate în tabelul 1.1 [2, 5, 9, 25, 26].

**Tabelul 1.1.** Simptome ale deficiențelor nutriționale la plante

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

Principalele deficiențe constatate la nivelul plantei, datorate carenței de fosfor, sunt [2, 5, 9, 11, 12, 25, 26]:

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

Excesul de fosfor stimulează creșterea rădăcinilor în detrimentul tulpinii.

O concentrație a solului de aproximativ  $10^{-4}$ M de fosfat, este considerată ca reprezentativă și suficientă pentru a asigura conținutul de fosfor necesar plantelor. Concentrația de  $10^{-6}$ M, este prea mică pentru a asigura necesarul de fosfor [2, 5, 9, 11, 12, 25, 26].

# CAPITOLUL II. IMPORTANȚA PENTRU PLANTE A POTASIULUI DIN SOL

## 2.1. Formele de potasiu din sol și dinamica lor

Potasiul din sol își are originea în roci. În urma procesului de dezagregare și alterare chimică, precum și sub acțiunea organismelor, potasiul este trecut din minerale primare în minerale secundare [19, 27, 28].

În soluri potasiul se găsește, atât sub forme greu solubile și greu accesibile plantelor, cât și sub forme ușor solubile în apă și accesibile. Raportul dintre aceste forme variază în funcție de natura mineralului argilos, procentul de argilă și pH.

Potasiul din soluri poate fi grupat în următoarele 5 categorii: potasiul nativ, potasiul fixat, potasiul schimbabil, potasiul solubil și potasiul legat organic.

Conținutul total de potasiu în solurile din România este cuprins în medie între 1,25 și 1,90% (1,5-2,3 %  $K_2O$ ) [4, 19].

Schematic dinamica potasiului în sol este prezentată în figura 2.1[29]:

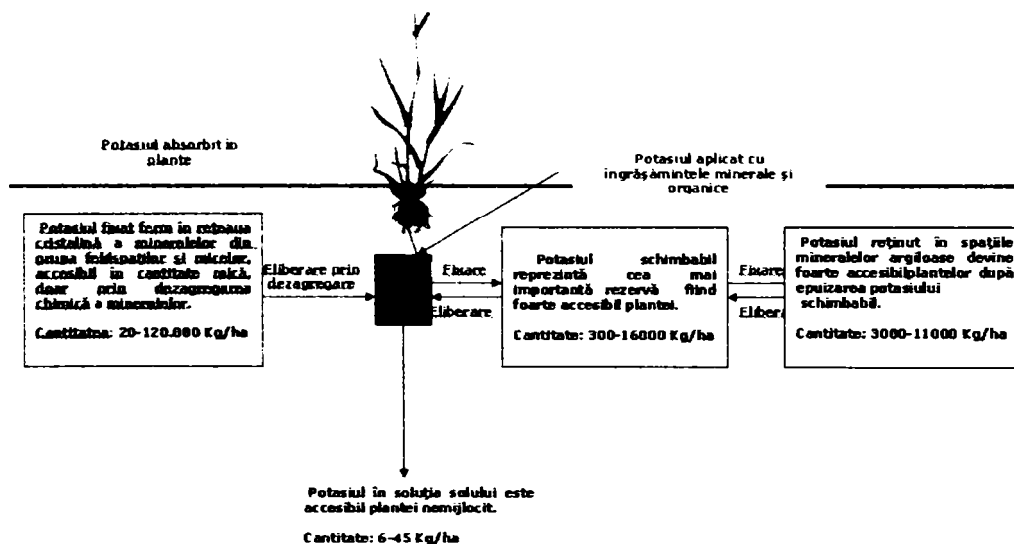


Figura 2.1. Dinamica potasiului în sol [29]



### 2.1.1. Potasiul nativ

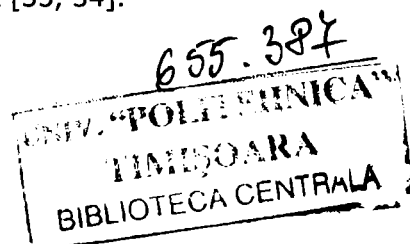
Potasiul nativ se găsește ca element de constituție în rețeaua mineralelor primare și secundare și reprezintă cea mai mare parte de potasiu din sol. Cea mai mare cantitate de potasiu este concentrată în aluminosilicați, dintre care un prim loc îl constituie feldspatul (ortoclaz)  $K_2Al_2Si_6O_{16}$  conținând 7-9%K, apoi mica neagră (biotit)  $K(Mg, Fe)_3((OH, Fe)_2(AlSi_3O_{10}))$  cu un conținut de 4,5-7%K; mica albă (muscovit) cu un conținut de 6-9%K și ilitul cu 7% K [4, 19].

Mineralele primare constituie o sursă neînsemnată de aprovizionare imediată cu potasiu. Eliberarea și fixarea potasiului este influențată de structura cristalină și morfologică a mineralelor. În urma proceselor de alterare a mineralelor primare, o parte din potasiu este reținut în rețeaua cristalină a silicaților secundari (minerale argiloase), o parte este absorbit în complexul argilo-humic, iar o parte este îndepărtat prin levigare. Capacitatea de reținere și fixare a potasiului depinde de natura mineralogică a argilei și raportul cantitativ în care se află. Cu cât procesul de alterare a mineralelor primare este mai avansat iau naștere mineralele secundare cu un conținut mai scăzut de potasiu în rețeaua cristalină (caolinit, haloisit), dar cu o capacitate mai mare de schimb cationic [4, 30, 31].

### 2.1.2. Potasiul fixat

Este forma de potasiu ce se găsește reținut în spațiile dintre două pachete de aluminosilicați ce alcătuiesc rețeaua cristalină a mineralelor argiloase, în porii zeoliților și a permuitiților. Această formă de potasiu reprezintă o importantă rezervă potențială de aprovizionare a plantelor cu acest ion, precum și o formă de tranziție între potasiul schimbabil și potasiul din rețeaua cristalină [32].

Fixarea și eliberarea potasiului din soluri se face printr-un proces dinamic și reversibil, controlat de tipul și dimensiunea particulelor minerale și secundare prezente în soluri. Procesul este de asemenea afectat de structura solului, pH-ul solului, temperatura, uscare și umectare, îngheț și dezgheț [33, 34].



---

### 2.1.3. Potasiu schimbabil

Potasiul schimbabil este potasiul reținut sub formă ionică de complex adsorbant și care poate fi ușor deplasat (prin schimb) cu soluții saline slabe. Prin urmare este vorba de ionii de potasiu ce se găsesc adsorbiți de coloizii solului, cantitativ reprezentând mai puțin de 1% din potasiul total al solurilor minerale [30].

Importanța potasiului schimbabil pentru plante se datorează faptului că poate trece cu ușurință în soluție prin schimb cu alți cationi. Potasiu poate fi adsorbit de perisorii radiculari prin schimb cu ionii de hidrogen care există permanent în stare adsorbită la suprafața rădăcinii.

Accesibilitatea potasiului schimbabil pentru plante depinde de însușirile fizico-chimice și fizice ale solurilor, de capacitatea de adsorbție, de saturarea cu potasiu, de compoziția și cantitatea ionilor însoțitori. Potasiul schimbabil este cu atât mai mobil cu cât este mai mică capacitatea de adsorbție a solului și cu cât este mai mare conținutul său în potasiu. Saturarea solului cu calciu micșorează mobilitatea potasiului.

### 2.1.4. Potasiul solubil

Este forma cea mai accesibilă pentru plante. Potasiul solubil este acel potasiu ce se găsește în sărurile solubile din soluția solului și cel care se găsește în soluție sub formă ionizabilă în echilibru cu ionii adsorbiți de complexul coloidal. Apariția potasiului solubil în apa este consecința unei serii de procese [16, 29, 35]:

- hidroliza mineralelor potasice;
- degradarea mineralelor de către rădăcinile plantelor;
- acțiunea asupra acestor minerale a acidului azotic acumulat de bacteriile de nitrificație și ai altor produși ai activității vitale a microorganismelor;
- înlocuirea potasiului schimbabil de către sărurile care ajung în sol cu îngrășămintele și de către produșii de secreție ai rădăcinilor.

### **2.1.5. Potasiul legat organic**

Este potasiul ce se găsește sub formă de ioni în sucul celular al resturilor organismelor superioare și ca ioni reținuți sub forme schimbabile de acidoizi organici, în complecși organominerali. De asemenea ca potasiu legat organic poate fi considerat și cel din corpul microorganismelor din sol.

Prin acțiunea microorganismelor din sol potasiul trece din formele organice în stare minerală. Comparativ cu alte elemente (N, P, S, Mg, Ca) nu se poate vorbi de imobilizarea potasiului sub forma unor compuși organici, ce se includ în materia organică.

Materia organică din sol intensifică adsorbția potasiului, influențând efectul îngrășămintelor minerale cu potasiu, care este mai mic pe solurile bogate în humus. Materia organică se transformă treptat în humus, ceea ce sporește și capacitatea de reținere prin schimb a cationilor și deci și a ionului de potasiu [4, 19].

### **2.2. Echilibrul dinamic dintre diferitele forme de potasiu**

Între formele de potasiu din sol se stabilește un anumit echilibru. Dacă se schimbă concentrația și activitatea unei forme, atunci are loc o mișcare de compensare reversibilă a tuturor formelor de potasiu până când se realizează un nou echilibru. Viteza de deplasare a echilibrului depinde de gradul de modificare a concentrației într-una din fazele sistemului, de abundența mineralelor cu potasiu, structura lor cristalină, gradul de alterare, umiditatea solului, pH, conținutul în argilă, capacitatea de tamponare a solului pentru potasiu [4, 19]. Eliberarea potasiului din forme neschimbabile pentru restabilirea echilibrului începe numai după ce forma schimbabilă atinge un "nivel minim". Eliberarea potasiului neschimbabil decurge mai rapid din mineralele secundare de tip biotit, vermiculit, decât din caolinit și clorit. Adăugarea de îngrășămintă duce la modificarea echilibrului; în acest caz va avea loc fixarea potasiului în forme schimbabile și blocarea eliberării lui din forme neschimbabile[ 29].

Echilibrul dintre potasiul liber din soluția solului și potasiul schimbabil prezintă importanță pentru aprecierea stării de aprovizionare în cursul perioadei de

vegetație, iar echilibrul dintre potasiul schimbabil și potasiul neschimbabil arată starea potențială de aprovizionare pe o perioadă mai lungă de timp.

Puterea tampon a solului față de potasiu, definită drept ușurința mai mare sau mai mică a ionilor de potasiu de a trece dintr-o formă în alta, determină o echilibrare a repartiției potasiului între diferitele forme.

De asemenea echilibrul dintre diferitele forme de potasiu este influențat și de retrogradarea (fixarea) potasiului, adică de trecerea din soluția solului sau din stare schimbabilă în stare neschimbabilă. Acest potasiu fixat poate fi eliberat, devenind accesibil pentru plante.

În urma a numeroase cercetări s-a determinat că principalii factori care influențează retrogradarea potasiului sunt [4, 19, 36]:

- pH-ul solului;
- alternanța umectării și uscării solului;
- natura mineralelor argiloase;
- prezența unor ioni însoțitori :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

**pH-ul solului.** Creșterea pH-ului duce la fixarea potasiului. Ca urmare a debazeificării, solurile acide sunt sărace în potasiu. Prin amendarea lor cu calciu, până la valori ale pH-ului  $>6$ , crește conținutul de potasiu din soluția solului ca urmare a schimbului cationic. Amendarea până la  $\text{pH} > 7,5$  duce la o descreștere a potasiului accesibil plantelor.

**Alternanța umectării și uscării solului.** Creșterea umidității duce la diluarea soluției solului, având loc o adsorbție mai intensă a cationilor divalenți și desorbția cationilor monovalenți. Ca urmare mobilitatea ionilor de potasiu crește față de cea a cationilor divalenți și se îmbunătățește nutriția plantelor cu potasiu. Totuși pe solurile cu exces de umiditate s-a constatat o aprovizionare slabă a plantelor cu potasiu. Explicația este pusă în legătură cu aerația slabă a solurilor din zona de răspândire a sistemului radicular [32].

În cazul uscării solului are loc o fixare mai accentuată a potasiului. Acestea se explică prin pierderea apei dintre pachetele de montmorilonit sau vermiculit, apropierea mai accentuată a acestora și imobilizarea potasiului în spațiile interlamelare. Potasiul fixat în condiții de umectare este mai solubil decât cel retrogradat în condiții de uscăciune.

**Natura mineralelor argiloase.** Fixarea potasiului în forme neschimbabile are loc prin trecerea potasiului în spațiul interlamelar al mineralelor și închiderea

lamelor rețelei cristaline a mineralului argilos. Cu cât solul are un conținut mai ridicat de argilă de tip deschis (illit), sau expandabil (montmorilonit, vermiculit, biotit), crește cantitatea de potasiu fixat [19, 37].

Prezența unor **ioni însoțitori în soluția solului ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ )** împreună cu un pH bazic duc la fixarea mai intensă a potasiului.

### **2.3. Rolul potasiului pentru plante**

Potasiul este un element indispensabil pentru viața plantelor. Are un rol multiplu, influența și de interacțiunea plantei cu solul și cu condițiile climatice, motiv pentru care este dificil să se descifreze cu ușurință mecanismul de acțiune specific. Potasiul se găsește în plante aproape exclusiv sub formă de ioni, fapt ce îi mărește puterea osmotică. Conținutul mediu al potasiului în planta este de 10mg/g [4, 19, 38].

Potasiul îndeplinește o serie de atribuții în plante și anume :

- are un rol însemnat în biosinteza, transportul și depozitarea glucidelor, în reglarea presiunii osmotice, deschiderea stomatelor și circulația apei în țesuturile plantelor;
- este un agent catalitic și un activator a peste 46 sisteme enzimatice, menținând un mediu ionic favorabil activității optice a enzimelor [4, 19];
- potasiul este unul din elementele principale care micșorează transpirația, mărește rezistența plantelor la ger și secetă, la atacul unor boli și dăunători;
- îmbunătățește calitatea produselor vegetale și durata lor de păstrare;
- influențează pozitiv formarea clorofilei;
- contribuie la menținerea stării coloidale a protoplasmei și la hidratarea sa;
- stimulează fotosinteza și biosinteza substanțelor proteice, respirația, reacțiile de fosforilare [32];
- potasiul are un rol multiplu și complex în menținerea funcțiilor normale a celulelor, în reglarea permeabilității membranei citoplasmice, în metabolismul azotului.

# CAPITOLUL III. ROLUL ȘI IMPORTANȚA FOSFORULUI ȘI A PIROFOSFAȚILOR ÎN SOL

## **3.1. Rolul și importanța fosforului în sol**

### **3.1.1. Ciclul fosforului în sol**

Fosforul în sol există în două forme: fosfor organic și fosfor anorganic. În majoritatea solurilor agricole 50-75% din fosforul total este anorganic. Conținutul total de fosfor din sol variază între 0,02-0,15% [15], respectiv 500-800 mg/Kg, în cazul solurilor fertile [10, 39-41].

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

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

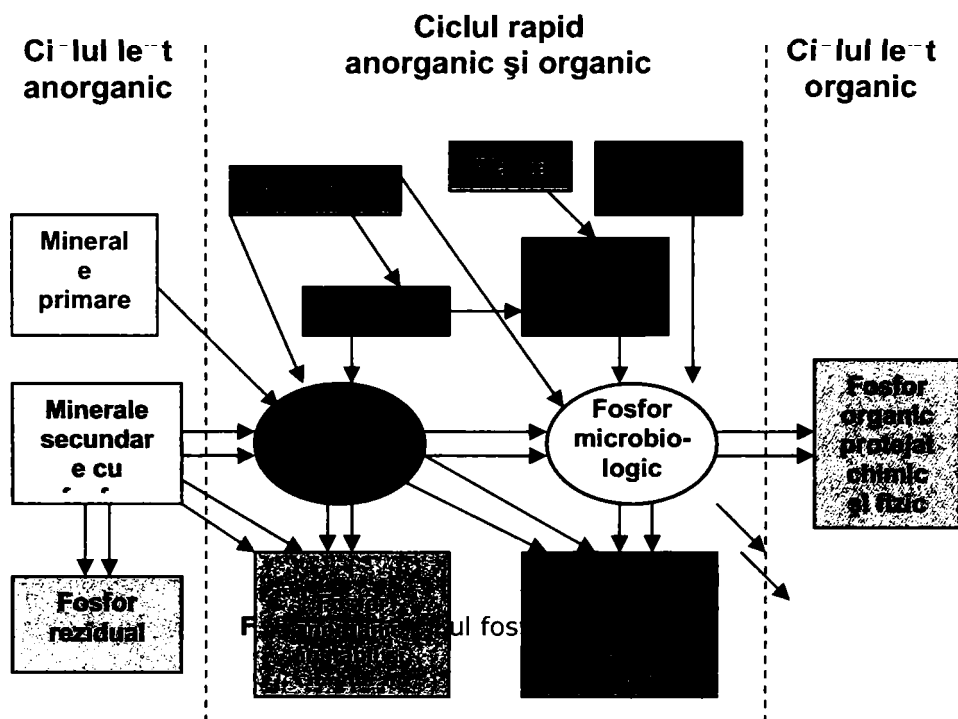
Odată aplicat, fosforul este fie asimilat de plante și microorganisme, fie încorporat în substanțele humice [10, 39-41].

Fosforul din sol poate fi clasificat în trei forme diferite:

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

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

Ciclul fosforului în sol este prezentat în figura 3.1 [39, 42].



### 3.1.2. Soluțiile cu fosfor din sol

În soluțiile existente în sol, ionul fosfat este în echilibru cu o anumită cantitate de fosfor anorganic instabil [10, 39-42].

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

Pentru a putea fi disponibil pentru plante, fosforul din forma de ortofosfat trebuie transformat în fosfor anorganic de către microorganismele din sol. Plantele trebuie să reacționeze cu microflora solului, pentru cantitățile mici de fosfor care sunt disponibile. Rădăcinile plantelor sunt capabile să absoarbă fosfatul chiar și din soluțiile solului slab concentrate. S-a demonstrat că concentrația de fosfor din

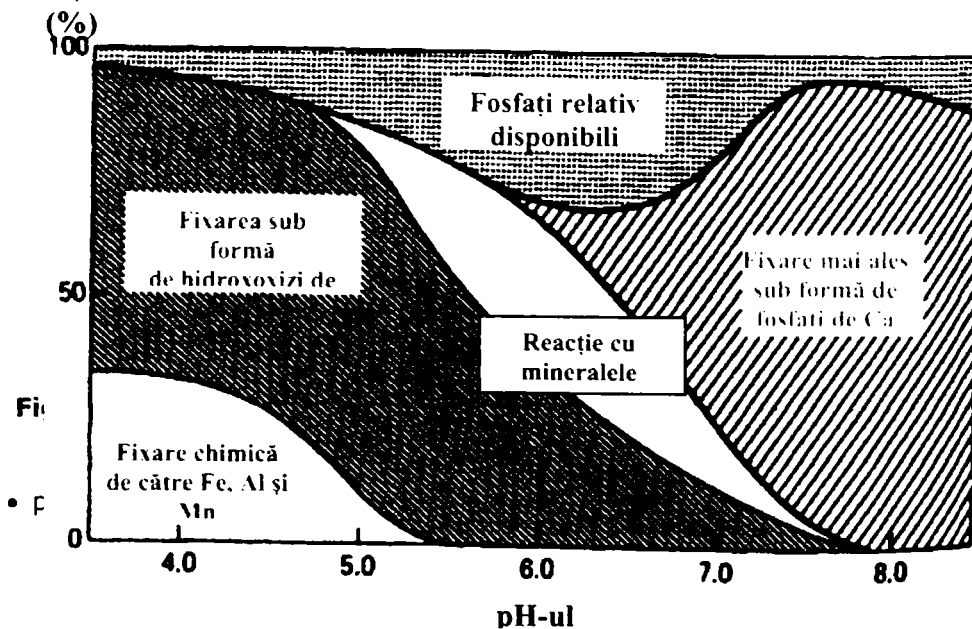
celulele rădăcinilor poate fi de 100 până la 1000 de ori mai mare decât în soluțiile din sol [39].

Studiile referitoare la mecanismul de eliberare al fosforului sub o formă ușor asimilabilă de către plante au demonstrat că acesta cuprinde un proces de adsorbție și un proces de desorbție. În urma procesului de adsorbție, ionii de fosfor sunt eliberați din soluțiile din sol de către compușii solului, care-i mențin la suprafață. Adsorbția poate fi, sau nu poate fi, urmată de o reacție de absorbție, în urma căreia fosforul se găsește într-o formă care nu poate fi utilizată de către plante [10, 39-42].

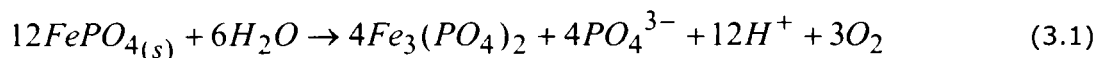
Desorbția este procesul prin care fosforul este din nou eliberat în soluțiile din sol urmând reacții chimice și biologice. Acest proces este puternic influențat de următorii factori:

- conținutul în materie organică a solului, care prin descompunere microbiană favorizează formarea  $\text{CO}_2$  ( sub forma acidului carbonic) care dizolvă anumiți compuși ai fosforului, precum apatitele. Fosforul anorganic mai poate fi eliberat de către enzime (numite fosfataze) din compușii organici cu fosfor [39];
- pH-ul solului [10, 39-42] (figura 3.2.).

### Distribuția în sol







### **3.2. Rolul și importanța pirofosfaților în sol**

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

Eficacitatea pirofosfaților, ca sursă de fosfor pentru plante, depinde de reacția acestuia cu constituenții solului, respectiv de gradul de distribuție al fosforului între cele două forme, orto și pirofosfați [39].

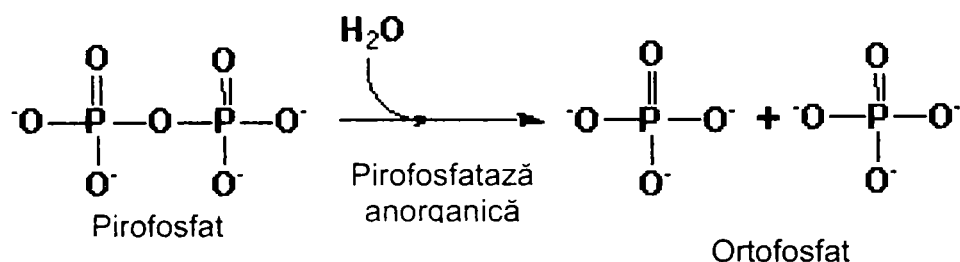
Cercetările în acest domeniu au demonstrat că pirofosfații, în ciuda solubilității lor în apă și a cantității mai mari de fosfor, nu sunt considerați a fi la fel de eficienți ca și ortofosfații în nutriția plantelor, înainte de hidroliză.

Studiile asupra acestui aspect au demonstrat că hidroliza pirofosfaților în sol este considerată o reacție complexă de natură chimică și biochimică. Această reacție poate fi intensificată de diferiți factori, cum sunt [43]:

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

Hidroliza pirofosfaților este catalizată de enzimele distribuite în floră, faună și sol numite pirofosfataze [43-46]. Pirofosfataza anorganică solubilă, catalizează hidroliza reversibilă a pirofosfatului în două molecule de ortofosfat (figura 3.3) și reprezintă factorul cheie care controlează nivelul intracelular al ionului pirofosforic. Pirofosfatul este un produs a peste 120 de reacții enzimatică. Catalizarea hidrolizei pirofosfatului de către pirofosfatază, asigură sinteza tuturor biopolimerilor celulari vitali. Similar cu unele enzime implicate în metabolismul fosfaților, pirofosfatazele

sunt enzime metal dependente. Dintre ionii de metale bivalente (precum ionii de  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) necesari pentru activitatea catalitică, ionul de  $Mg^{2+}$  are efectul cel mai puternic [47-55]. Activitatea acestor enzime descrește odată cu creșterea conținutului de  $CaCO_3$ , datorită legăturilor care se formează cu ionul de  $Mg^{2+}$  [43].



**Figura 3.3.** Schema mecanismului de hidroliză a pirofosfaților [43, 44]

### 3.3. Hidroliza pirofosfaților

#### 3.3.1. Hidroliza pirofosfaților în soluție

Numeroasele studii, au încercat să stabilească condițiile optime de hidroliză a pirofosfaților în soluție. Astfel s-a constatat că acest proces este foarte lent și doar 1% din pirofosfat hidrolizează după 240 zile, dacă se aplică doar soluții de pirofosfat de potasiu (care conține 1000  $\mu g.P/ml$  soluție) [43]. Viteza reacției de hidroliză crește în următoarele condiții:

- la adăugarea soluțiilor de  $CaCO_3$  (de 5%), efectul de accelerare al hidrolizei chimice (până la 3,77% pirofosfat hidrolizat) este datorat ionului de  $Ca^{2+}$ , care joacă un rol important, atât în hidroliza pirofosfatului, cât și a trimetafosfatului, reacție pe care o catalizează. Ca sursă de ioni de calciu, poate fi folosit varul comercial, care are și un conținut de ioni de  $Mg^{2+}$ , deosebit de necesar activării pirofosfatului din pirofosfataze [43];
- la adăugarea de acizi organici (în special acizii humici obținuți prin procedee de extracție din plante) soluțiilor de pirofosfați care conțin și  $CaCO_3$ , accelerarea vitezei de hidroliză (până la 6,27%) este datorată efectului asupra pH-ului și/sau prezenței enzimelor, de tipul pirofosfatazelor, care catalizează reacția de hidroliză. Se presupune că, în timpul acestui tratament, au loc ambele tipuri de hidroliză, chimică și biochimică [56];

- la adăugarea de ortofosfat (20% pirofosfat+80% ortofosfat), se obține maximum de hidroliză (28,23% pirofosfat hidrolizat), datorită accelerării hidrolizei chimice [44];
- prin ridicarea temperaturii de la 3-5°C la 35-45°C, creșterea procentului de pirofosfat hidrolizat este de la 4% la 11,96% [45];
- prin scăderea pH-ului de la 8,5 la 4,5, se obține o creștere a procentului de pirofosfat hidrolizat de la 2,7% la 15,4% [43].

### 3.3.2. Hidroliza pirofosfaților în sol

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

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

- solurile, cu o capacitate scăzută de fixare a fosforului, pot hidroliza o cantitate mai mare de pirofosfat, deoarece adsorbția și/sau precipitarea pirofosfatului, reduce foarte mult hidroliza catalizată a enzimelor [10, 43];
- o activitate optimă de pirofosfatază apare la un nivel de pH=7-8 [57]. Solurile alcaline, par a avea atât o fosfatază alcalină cât și una acidă, iar solurile acide prezintă doar o fosfatază acidă [10, 44];
- adăugarea unui amestec de pirofosfat cu ortofosfat în sol, a condus la scăderea vitezei de hidroliză, datorată acțiunii, se pare, de inhibare a reacției de hidroliză a pirofosfatului de către ortofosfat. Mecanismul de inhibare al ortofosfatului nu este încă cunoscut. S-a demonstrat însă, că în sol există o serie de ioni, precum  $\text{BO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  care au structuri similare cu cele ale ortofosfatului, comportându-se ca și inhibitori ai pirofosfatazei în soluri [10];
- dacă în sol se adaugă acizi organici împreună cu ortofosfat, viteza reacției de hidroliză crește. Acest lucru este datorat, fie creșterii activității enzimelor (pirofosfatazelor), fie acțiunii diferite a ionilor de pirofosfat, ortofosfat și organici în procesul de sorbție din soluțiile din sol, rezultând astfel o reducere a cantității de pirofosfat sorbit din cel aplicat [56];

- odată cu creșterea temperaturii de la 5°C la 45°C, se obține o accelerare a hidrolizei pirofosfatului, datorată intensificării activității enzimatice și microbiene [45];
- umiditatea solului, afectează foarte mult reacția de hidroliză. Astfel s-a constatat că hidroliza este mult mai rapidă în cazul solurilor inundate, decât în cazul în care solul prezintă o umiditate potențială de -33KPa [46]. Acest lucru se datorează schimbărilor fizico-chimice și microbiologice care au loc în aceste condiții. Schimbările includ creșteri de pH în solurile acide și creșterea solubilității manganului și fierului [43]. Mărirea solubilității metalelor poate duce la micșorarea sorbției polifosfaților liniari, lăsându-i totuși susceptibili pentru reacții de hidroliză [10, 43, 44].

# CAPITOLUL IV. PIROFOSFAȚI ȘI SULFAȚI

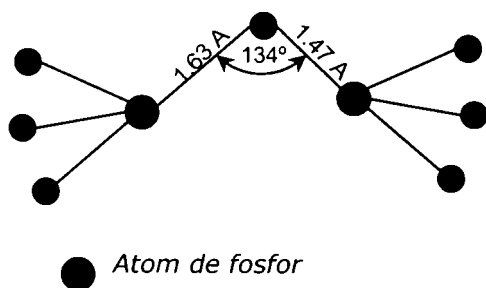
## PROPRIETĂȚI. OBȚINERE. UTILIZĂRI

### 4.1. Anionul pirofosforic. Structură. Proprietăți

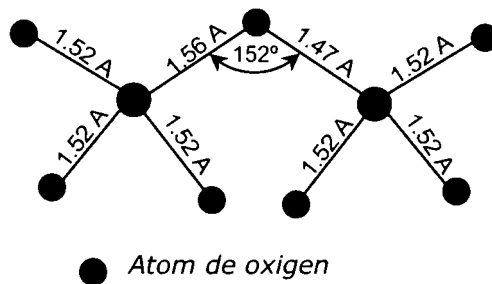
Anionul pirofosforic, este primul termen din seria polifosfaților liniari condensați, căruia îi corespunde formula generală  $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$ , unde  $n=2$  [12, 58-64].

Unitatea structurală de bază este un tetraedru regulat, al cărui centru este ocupat de un atom de fosfor tetracoordinat, prin legături de tip  $\sigma$ , la cei patru atomi de oxigen situați în vârfurile acestuia. Această dispunere corespunde hibridizării  $sp^3$  a atomului de fosfor, pentru legătura  $\sigma$ . Legăturile de tip  $\pi$ , de natură covalentă, ale structurii P-O-P, se formează prin suprapunerea orbitalilor 3d ai fosforului cu 2p ai oxigenului.[12, 59].

Structura anionului pirofosforic a fost stabilită, încă din 1935, prin studii de raze X și verificată prin spectre Ramann. Structurile atribuite sunt prezentate în figurile 4.1 și 4.2. [12].



**Figura 4.1.** Structura anionului  $P_2O_7^{4-}$   
după MacArthur și Beevens

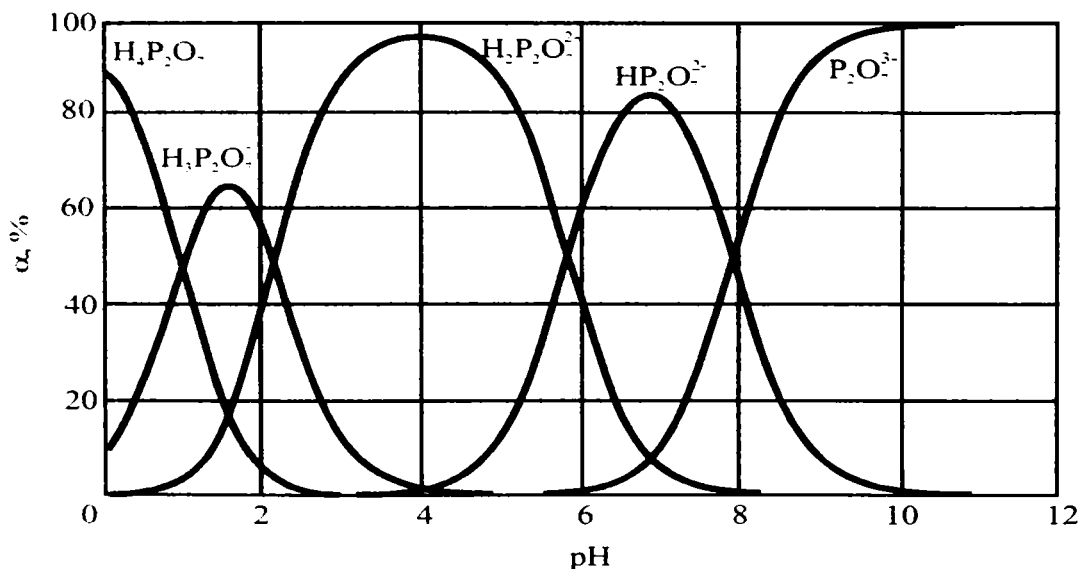


**Figura 4.2.** Structura anionului  $P_2O_7^{4-}$   
după Van Wazer

Pentru a se putea stabili structura pe care o au în soluție acidul pirofosforic și anionii  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$  și  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ , s-au efectuat o serie de calcule teoretice de orbitali moleculari bazate pe modelul de polarizare [65] și s-au utilizat metode de calcul ale chimiei cuantice bazate pe teoria câmpului auto-consistent [66, 67]. Din aceste modele rezultă că legătura P-O-P nu este liniară, iar unghiul corespunzător legăturii variază după cum urmează [64-68]:

- pentru acid [117-121,5°];
- pentru anionul  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$  [117-129,9°];
- pentru anionul  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  [109,5-148°];
- pentru anionul  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  [134-152°][59]

Dintre toți acizii polifosforici nu s-a reușit să se izoleze în starea de cristal decât acidul pirofosforic  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [65, 69]. Acesta este un acid tetrabazic, care este mai tare decât acidul ortofosforic [65, 69, 70]. Constantele de disociere acidă a acidului pirofosforic în funcție de tăria ionică, sunt prezentate în tabelul 4.1 [2, 12], iar distribuția speciilor acidului pirofosforic în funcție de pH, sunt prezentate în figura 4.3 [2, 12]. Din această distribuție se poate observa că la pH= 3-5 în soluție predomină anionul  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ , iar la pH= 6-7 în soluție predomină anionul  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ .

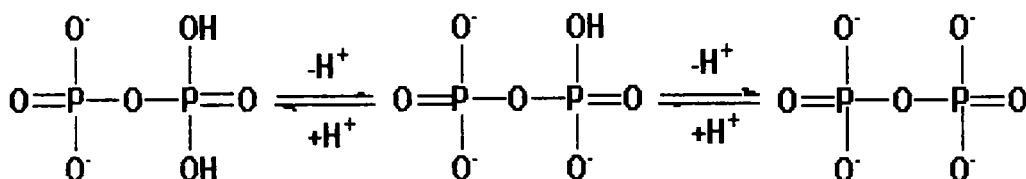


**Figura 4.3.** Distribuția speciilor acidului pirofosforic în funcție de pH [2, 12, 60].

**Tabelul 4.1.** Constantele de disociere acidă ale acidului pirofosforic [2, 12, 69-94].

Nr. crt.	Tăria ionică	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	Sursa bibliografică
1	0	-	-	-	9,5	[69]
	0,1	2,5	2,7	6,0	8,3	
	0,1	8,5	2,5	6,1	8,5	
	0,1	-	2,1	6,4	9,0	
	0,1	-	2,2	6,4	9,1	
	1,0	1,7	1,8	6,0	8,7	
	1,0	0,8	1,8	6,1	8,9	
	2,0	1,0	1,5	5,6	7,8	
2	1 (Me <sub>4</sub> NCl)	0,82	1,81	6,76	8,93	[71]
	0		2,64	6,13	9,42	
3	0 (18°C)	0,85	1,96	6,68	9,39	[72]
	0			6,57	9,62	
4	0	1,52	2,64	6,70	9,37	[73]
5	0,2			6,26	8,81	[74]
	0,2 (37°C)			6,33	8,92	
6	0	0,86	1,50	5,76	8,21	[75]
	1 (KCl)	0,46	1,18	5,31	7,69	
	3	0,59	1,24	5,38	7,28	
7	0,5 (Me <sub>4</sub> NCl)	1,38	1,88	5,97	8,46	[76]
8	0	0,85	1,49	5,77	8,46	[77]
9	0,5 (KCl)	1,38	1,89	5,59	7,63	[78]
	0,5 (NaCl)	1,38	1,89	5,54	7,45	
10	3 (NaCl)	0,70	1,35			[79]
11	0	1,52	2,36	6,60	9,25	[80]
12	0,25 (Me <sub>4</sub> NCl)	0,71	1,88	6,10	8,77	[81]
	0,25 (KCl)	0,68	1,65	5,83	8,06	
	0,25 (NaCl)	0,72	1,66	5,69	7,84	
	0	0,89	2,29	6,72	9,60	
13	0,44 (60°C)	1,0	2,0	5,6	9,4	[82]
14	0		2,28	6,70	9,37	[83]
15	0	1,0	1,5	5,8	8,2	[84]
16	0	0,97	2,27	6,54	9,29	[85]
17	1	1,7	1,75	5,98	8,74	[86]
18	0	0,97	2,12	5,84	8,01	[87]
19		0,8	1,8	6,1	8,9	[88]
20	0	0,85	1,96	6,54	8,46	[89]
21	0	- 0,44	2,64	6,76	9,41	[90]
22	0	1,09	2,33			[91]
23	0,1			6,02	8,36	[92]
24	0	0,70	2,19	6,80	9,59	[93]
25	0,2 (22°C)			5,76	8,04	[94]

Legăturile care există între anionii acidului pirofosforic sunt prezentate în figura 4.4.



**Figura 4.4.** Relațiile de legătură între anionii acidului pirofosforic [43].

La fierberea soluțiilor de acid pirofosforic, acesta se transformă în acid ortofosforic. Constanta de viteză a reacției de hidroliză, este calculată cu ajutorul ecuației reacției de ordinul I (relația 4.1), și este proporțională cu concentrația ionului pirofosforic ( $K_r \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ) [65, 69].

$$v = K_r \left[ P_2O_7^{4-} \right] \quad (4.1)$$

Viteza reacției de hidroliză poate fi mărită în prezența altor acizi [64, 69].

Sărurile acide ale acidului pirofosforic, de tipul  $Me_2H_2P_2O_7$ , se numesc pirofosfați și sunt ușor solubile în apă. Soluțiile lor prezintă o reacție slab acidă. Sărurile medii  $Me_4P_2O_7$ , sunt slab solubile, cu excepția sărurilor de sodiu și potasiu. Soluțiile lor dau o reacție slab alcalină [65, 69, 70].

## 4.2. Obținerea pirofosfaților de potasiu

La ora actuală se cunosc următorii pirofosfați de potasiu:  $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ ,  $K_4P_2O_7 \cdot 2H_2O$ ,  $K_4P_2O_7 \cdot H_2O$ ,  $K_4P_2O_7$ ,  $K_2H_2P_2O_7 \cdot H_2O$  și  $K_2H_2P_2O_7$  [95, 96].

Pirofosfatul tetrapotasic se obține prin deshidratarea fosfatului dipotasic:



La încălzirea fosfatului până la  $282^\circ\text{C}$  are loc formarea combinației  $2K_2HPO_4 \cdot K_4P_2O_7$ , care prin încălzire trece în continuare în  $K_4P_2O_7$  [1, 4, 95]. Deshidratarea fosfatului dipotasic începe la  $250^\circ\text{C}$  și se termină la  $410^\circ\text{C}$  [11]. În

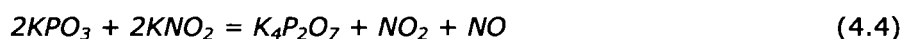
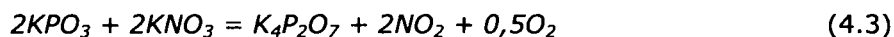


condiții industriale obținerea pirofosfatului de potasiu decurge în intervalul 400 – 700°C [6].

După un procedeu [1, 4, 95] fosfatul dipotasic trihidrat este deshidratat la 200-250°C și apoi calcinat la 500-550°C, când rezultă pirofosfatul tetrapotasic.

Pirofosfații hidratați se obțin prin cristalizare din soluțiile lor.

Prin încălzirea unui amestec de metafosfat de potasiu (sare Kurrol) și  $KNO_3$  sau  $KNO_2$ , la temperaturi mai mari de 550°C, se formează pirofosfatul de potasiu [97]:



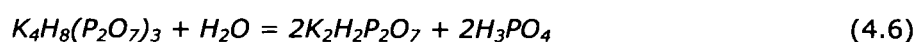
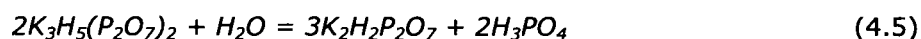
Pirofosfatul dipotasic poate fi obținut doar în atmosferă umedă, din fosfat monopotasic, în caz contrar transformându-se în metafosfat.

Metoda obișnuită de obținere a pirofosfatului dipotasic constă în cristalizarea lui din soluția apoasă, acidulată, de pirofosfat tetrapotasic. Astfel un randament bun în pirofosfat dipotasic se obține prin adăugarea acidului clorhidric la soluția de pirofosfat tetrapotasic până la  $pH \sim 4,5$ , urmată de depunerea pirofosfatului dipotasic.

Pentru obținerea pirofosfatului reactiv  $K_2H_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ , pirofosfatul se dizolvă la 67-70°C și soluția se filtrează pentru îndepărtarea impurităților. Soluția cu densitatea 1780-1790 Kg/m<sup>3</sup> se supune cristalizării prin răcire. Cristalele de pirofosfat se separă prin centrifugare, iar soluția mamă se recirculă în proces [98].

Pirofosfatul acid de potasiu se poate obține prin încălzirea la 220-240°C, timp de 75 minute, a unui amestec de  $KH_2PO_4$  și  $K_2H_2P_2O_7$  cristalizat. În absența pirofosfatului întotdeauna se formează metafosfat de potasiu [99].

Prin acțiunea soluției apoase de KOH (2,5 g/l) asupra soluției de acid pirofosforic (18 g/l) în alcool etilic rezultă  $K_3H_5(P_2O_7)_2$ , iar în alcool metilic  $K_4H_8(P_2O_7)_3$ . La 100°C, sub acțiunea vaporilor de apă, produșii reacționează [100] :



rezultând lichide vâscoase de pirofosfat dipotasic.

Pirofosfatul  $K_2H_2P_2O_7 \cdot H_2O$  cristalizează din soluțiile apoase la temperatura obișnuită, iar sarea anhidră poate fi obținută prin calcinare la  $155^\circ C$  [95].

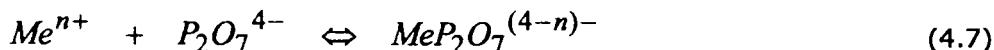
### 4.3. Obținerea pirofosfaților cu microelemente

Microelementele reacționează cu soluții apoase de pirofosfat, formând precipitate insolubile, care se dizolvă în exces de pirofosfat, cu formare de ioni complecși, microelement - pirofosfat . Acest lucru este posibil datorită capacității acidului pirofosforic de a sechestra ionii metalici în inele chelatice de 6 atomi, în care anionul pirofosfat este un ligand bidentat [12, 60, 101].

În acești complecși, hexacoordinarea metalului este cea mai importantă configurație pentru elementele blocului d ( $d^1- d^9$ ), căruia aparțin aceste microelemente [12, 60, 101]. Pentru fier (la starea de oxidare +3), este comună heptacoordinarea [101].

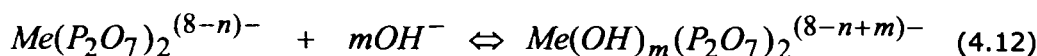
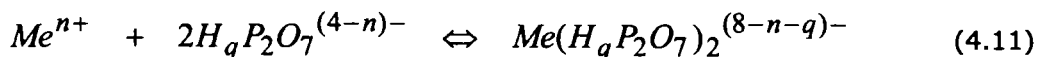
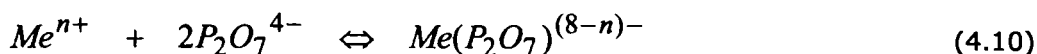
Microelementele formează, în funcție de raportul metal/ligand, doi anioni complecși [12, 101]:

- **anioni mono-pirofosfato-metalici**, la raport  $Me : L = 1 : 1$ , a căror formare este redată prin echilibrele din reacțiile 4.7-4.9:



unde  $q = 1, 2$

- **anioni bis-pirofosfato-metalici**, la raport  $Me : L = 1 : 2$ , care se formează conform echilibrelor din reacțiile 4.10-4.12:



unde  $q = 1, 2$

#### 4.3.1. Obținerea pirofosfaților de zinc

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

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

Pirofosfatul de zinc pentahidrat ( $Zn_2P_2O_7 \times 5H_2O$ ) [102 - 108], poate fi obținut prin precipitarea din soluții de concentrații 0,125M, la raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \geq 2:1$  și la pH situat în domeniul acid (  $pH = 4 - 5$  ) [102, 105]. În cazul în care, se modifică raportul de combinare al reactanților, iar pH-ul trece în domeniul bazic (raport 1:1 și  $pH = 9,5 - 12$  respectiv raport 1:2 și  $pH = 7,5 - 12$ ), din sistem precipită produsul amorf  $KZn_2(OH)P_2O_7 \times 3H_2O$  [103]. Literatura indică de asemenea obținerea acestui compus din soluțiile apoase de sulfat de zinc de 0,25M și pirofosfat de potasiu 0,5M, în raport  $K_4P_2O_7/ZnSO_4 = 0,5$ , la  $pH = 4,83$  și uscarea cristalelor obținute la temperatura camerei. Pirofosfatul anhidru  $Zn_2P_2O_7$ , se poate obține prin calcinarea pentahidratului la  $500^\circ C$ , timp de 30 minute [95]. În pirofosfat, zincul este hexacoordinat [71].

Dacă se utilizează ca materie primă soluții de pirofosfat de amoniu sau potasiu și săruri de zinc, se pot obține, în funcție de condițiile de reacție, o serie de pirofosfați dubli insolubili, în care raportul de combinare este de 3:2, 1:1 și 1:2 [12]. Acești compuși, precum și condițiile de obținere sunt prezentați în tabelul 4.2.

Datele din literatură indică faptul că, ionul de zinc formează cu anionul pirofosfat complecși cu raport de combinare  $Zn:L = 1:1$  și  $1:2$ . În tabelul 4.3 sunt prezentate constantele de formare, metoda de determinare și condițiile de formare pentru principalii complecși ai zincului [2, 12].

Studiile, privind procesul de cristalizare și purificare a fosfaților anhidrii în prezența unei faze gazoase, au permis stabilirea condițiilor optime de obținere a pirofosfatului de zinc anhidru de puritate avansată. Acesta poate fi obținut prin încălzire la temperaturi mai mari de  $900^\circ C$ , în creuzete de cuarț, utilizând ca substanțe de transport  $H_2$  (la presiunea de 0,2 atm măsurat la 298 K) sau  $NH_4Cl$  (în cantitate de 10 mg/creuzet) [110]. Indiferent de substanța de transport utilizată, în momentul în care se observă un transport chimic reversibil, are loc o transformare a fosfaților datorită unei reacții endoterme. În intervalul de temperatură  $920 - 820^\circ C$ ,

la o rată de transport  $\leq 10$  mg/h, se obțin cristale bine conturate de  $Zn_2P_2O_7$  [110, 111].

**Tabelul 4.2.** Producții obținute prin precipitare din soluții de concentrații bine determinate de pirofosfat de amoniu, potasiu și săruri de zinc.

Producții obținute		Condiții de reacție	
Pirofosfați de zinc-amoniu	Pirofosfați de zinc-potasiu	pH	Raport Zn : L
$(NH_4)_2Zn_3(P_2O_7)_2 \times 2H_2O$ [109-111]	$K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \times qH_2O$ $q=3[87, 89, 93], q=2,5[107]$	8,6 - 9,3	1:1 [107] <1:3 [105]
$(NH_4)_2ZnP_2O_7 \times H_2O$ [109-111]	$K_2ZnP_2O_7 \times 2H_2O$ [103, 105] $KHZnP_2O_7 \times 3H_2O$ [103]	8,9 - 9,5 2,1 - 2,4	<1:4[10 5] 1:1[107]
$(NH_4)_6Zn(P_2O_7)_2 \times 6H_2O$ [10 9]	$K_6Zn(P_2O_7)_2 \times 10H_2O$ [1 03, 105]	9,4 - 12, 0	<1:5
$(NH_4)_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \times 2H_2O$ [110-111]	$K_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \times 4H_2O$ [103]	1-2	1:1

Din cercetările privind descompunerea termică a fosfaților, respectiv cele referitoare la stabilitatea termică a fosfaților de zinc în sistemul ternar Zn/P/O [111, 112], rezultă că, la temperaturi de 650°C, se formează  $Zn_3(PO_4)_2$  [113],  $Zn_2P_2O_7$  [111]  $Zn(PO_3)_2$  [114] și  $ZnP_4O_{11}$  [115, 117].

**Tabelul 4.3.** Constantele de formare ale ionilor complecși ai zincului cu ionul pirofosfat.

Nr. crt.	Anionul complex	pK	Tăria ionică (temp.)	pH	Metoda de studiu	Sursa bibliografică
1	$ZnP_2O_7^{2-}$	6,45 7,36 8,5 9,11 4,3 6,43	0,2 (25°C) (40°C) (30°C) 0,5 (25°C)	3 - 9 < 8 8 7,5 - 9,6 10	Potenț. Potenț. Amperom. Potenț. Spect.; Pol.	[90] [111] [118] [119] [78] [120]
2	$ZnHP_2O_7^-$	4.49	0,2 (25°C)	3 - 6 10	Potenț. Spect.; Pol.	[111] [120]
3	$Zn(OH)P_2O_7$	4,4 5,63 3,7	(25°C) 0,2 (25°C) (40°C)	3 - 9 > 8 > 9,5 > 10,5	Potenț. Potenț. Electrodep. Electrodep.	[111] [118] [121] [122]
4	$Zn(P_2O_7)_2^{6-}$	6,48 3,0 7,7	0 (40°C) 0,5 (25°C)	9 - 10 7,5 - 9,6 7 - 10,5 < 9,5	Potenț. Potenț. Electrodep. Electrodep.	[118] [78] [121] [122]
5	$Zn(P_2O_7)_3^{10-}$		Soluție diluată	6,5 - 10		[123]

Pirofosfatul de zinc,  $Zn_2P_2O_7$ , mai poate fi obținut prin procedeul distilării prin evaporare a soluțiilor omogene de  $Zn(NO_3)_2$  și  $(NH_4)_2HPO_4$  (ca sursă de  $P_4O_{10}$ ) [116, 124]. În urma procesului se mai formează  $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $Zn(PO_3)_2$  și  $Zn_2P_4O_{12}$  [111]. Studiile au demonstrat că, pentru a obține o transformare completă, după pulverizare, este necesară menținerea amestecului la temperatura de 200 – 300°C, timp de 1-2 zile. Cristalizarea fosfaților stabili, necesită un tratament termic mai îndelungat [111].

Pirofosfatul dublu de zinc și potasiu,  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \times 3 H_2O$ , se poate obține prin cristalizarea din soluții de sulfat de zinc și pirofosfat de potasiu de concentrații 0,25M, la raport molar 1 și pH  $\approx$  8,2. Precipitatul se spală cu alcool, se usucă la temperatura camerei și apoi la 45°C timp de 4-5 ore [95].

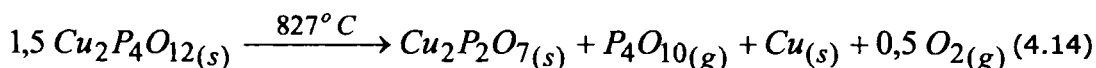
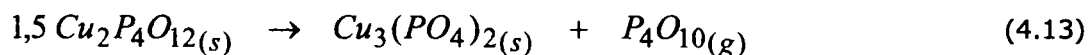
În urma studierii relațiilor care există în sistemul  $Na_2ZnP_2O_7 - Zn_2P_2O_7$ , s-a stabilit formarea unui compus intermediar  $Na_8Zn_6(P_2O_7)_5$ , caracteristic punctului de eutectic al acesteia [125]. Pirofosfatul dublu de zinc,  $Na_2ZnP_2O_7$  utilizat, este foarte bine caracterizat structural [126].

#### 4.3.2. Obținerea pirofosfatului de cupru

Datele din literatură arată că, în soluție, ionul de  $\text{Cu}^{2+}$ , formează cu anionul  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  un număr mare de complecși cu rapoarte molare de combinare 4:1, 2:1, 1:1, 2:3 și 1:2, în schimb compușii insolubili care se separă din sistem sunt doar cei în raport molar de combinare 2:1 și 3:2 [12]. În tabelul 4.4 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cuprului [2,12].

Pirofosfatul de cupru  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x \text{nH}_2\text{O}$  ( $n=0$ ,  $n=3$  [127],  $n=5$  [128]), poate fi obținut prin precipitare din soluții izomolare de  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , la raport molar  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{Cu}^{2+} = 0,05 - 0,55$  [129] și  $\text{pH} = 3,5 - 5,5$  [102, 127].

O altă metodă de obținere a pirofosfatului de cupru se bazează pe principiul efuziei al lui Knudsen [130]. În urma cercetărilor privind procesul de descompunere termică a ciclotetrafosfatului de cupru (II), la temperatura de 1100 K (evaporarea producându-se în camere de platină și la un curent ionic al lui  $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ , stabilit la 100), s-a ajuns la concluzia că procesul poate decurge conform reacțiilor 4.13 sau 4.14, în funcție de faza în care are loc procesul de dizolvare al cuprului în platină [130]:



Din analiza produșilor de reacție, obținuți prin procedeul distilării prin evaporare a soluțiilor omogene de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ca sursă de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ), s-au obținut, pe lângă  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , și următorii fosfați:  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  [131 - 135]. Studiile au demonstrat că, pentru a obține o transformare completă, după pulverizare, este necesară menținerea amestecului la temperatura de 200 - 300°C, timp de 1-2 zile. Cristalizarea fosfaților stabili, necesită un tratament termic mai îndelungat [111].

Studiile, privind procesul de cristalizare și purificare a fosfaților anhidrii în prezența unei faze gazoase, au permis stabilirea condițiilor optime de obținere a pirofosfatului de cupru anhidru de puritate avansată. Acesta poate fi obținut prin încălzire la temperaturi ridicate (1000°C), în creuzete de cuarț, utilizând ca substanță de transport iodul ( $\text{I}_2$ ) în amestec cu  $\text{CuP}_2$ . În momentul în care, se observă un

transport chimic reversibil, are loc o transformare a fosfaților datorită unei reacții endoterme.

**Tabelul 4.4.** Constante de formare pentru combinațiile complexe ale cuprului cu ionul Pirofosfat

Nr. crt	Ionul complex	pK	Tăria ionică (temp.)	pH	Metoda de studiu	Sursa bibliografică
1	$[Cu_4(P_2O_7)]^{4+}$		0; (25°C)	4	Heterom.	[136]
2	$Cu_2P_2O_7$		1; 0; (25°C)	7	Spectr.	[137] [136]
3	$[Cu(P_2O_7)]^{2-}$	4,2 9,07 5,56 6,02 4,98 7,91	1; (25°C) 0,1; (25°C) 0,5; (25°C) 0,2; (25°C)	5 - 7 < 8,6 8	Spect. Potenț. Spectr. Potenț. Ampero m. Potenț. Potenț	[137] [138] [139] [140] [119] [78] [77]
4	$[CuH(P_2O_7)]^-$	5,25 4,06 4,71	1; (25°C) 0,2; (25°C)	3,6 - 5,0 2 - 3 9	Pol. Spectr. Potenț. Spectr. Potenț.	[137] [137] [138] [141] [77]
5	$[CuH_2(P_2O_7)]$	3,31	1; (25°C)		Potenț.	[138]
6	$[Cu(OH)(P_2O_7)]$			> 10	Potenț.	[138]
7	$[Cu_2(P_2O_7)_3]^{8-}$		(25°C)		Heterom	[140]
8	$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$	7,3 2,3 4,58 3,9 7,3 4,21 3,45	1; (25°C) 0,1; (25°C) 0; (25°C) 0,5; (25°C) 0,2; (25°C)	> 7 8,5 7 - 9,5 3,5 - 6,5 7,5 - 9,6 10 7 - 10 8,5 - 9	Spectr. Pot. Cond Potenț. Potenț. Potenț. Potenț. Potenț. Spectr. RMN Electror ed.	[137] [140] [138] [140] [136] [142] [78] [77] [120] [143] [144]

9	$[CuH(P_2O_7)_2]^5$	6,76	1; (25°C)	8 - 10	Sch. ionic Potenț.	[145] [138]
10	$[CuH_2(P_2O_7)_2]$	5,78 3,87	1; (25°C) 0,2; (25°C)	2 - 3 4 - 5  acid	pectr. Sch. ionic Potenț. Potenț. Pol.	[137] [145] [138] [77] [120]
11	$[CuH_3(P_2O_7)_2]$	4,4	1; (25°C)	2 - 3	Potenț. Sch. ionic	[145] [138]
12	$[CuH_4(P_2O_7)_2]$	3,21	1; (25°C)		Potenț. Spectr. el.	[138] [146]
13	$[CuH_5(P_2O_7)_2]$			1	Sch. ionic	[145]

În intervalul de temperatură 1000 – 900°C, la o rată de transport  $\leq 10$  mg/h, se obțin cristale bine conturate de  $Cu_2P_2O_7$  [132 – 135, 147].

Din cercetările privind descompunerea termică a fosfaților de cupru în sistemul ternar Cu/P/O [132, 135], la 1000°C, rezultă caracterul nobil al acestui element manifestat prin evoluția liniilor de echilibru. Toți fosfații, inclusiv  $P_4O_{10}$ , se află în echilibrul termic cu cuprul elementar, iar în sistem pe lângă  $Cu_2P_2O_7$  se mai formează  $Cu_5O_2(PO_4)_2$  [148],  $Cu_4O(PO_4)_2$  [149]  $Cu_3(PO_4)_2$  [134],  $Cu_2P_4O_{12}$  [150],  $CuP_4O_{11}$  [151, 152].

Din categoria pirofosfaților dubli de cupru și potasiu au fost obținuți următorii compuși, utilizați ca pigmenți:  $K_6Cu(P_2O_7)_2 \times 16H_2O$  [126] (de culoare albastru închis);  $K_2Cu_3(P_2O_7)_2 \times 5H_2O$  (de culoare albastru deschis);  $K_2Cu_3(P_2O_7)_2 \times 3H_2O$  (albastru deschis) [95, 153].

#### 4.3.3. Obținerea pirofosfaților de cobalt

În cazul cobaltului, studiile efectuate în sistemul  $Co^{2+} - P_2O_7^{4-} - H_2O$ , au permis de complecși cu raportul molar de combinare 1:2 respectiv separarea unor compuși insolubili cu raportul de combinare 2:1, 3:2, 1:1 și 1:2 [2, 12, 154,155]. Tabelul 4.5. conține date referitoare la constantele de formare și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cobaltului cu ionul pirofosforic.



**Tabelul 4.5.** Constantele de formare pentru combinațiile complexe ale cobaltului cu ionul pirofosfat.

Nr. crt.	Anionul complex	pK	Tăria ionică (temp.)	pH	Metoda de lucru	Sursa bibliografică
1	$[Co_3(P_2O_7)_2]^{2-}$		(25°C)	7,5	Potenț.	[156]
2	$[Co(P_2O_7)]^{2-}$	7,36 6,53 6,70	0,1; (25°C) 0,2; (25°C) 0,5; (25°C)	7 -10 8	Potenț. Potenț. Potenț. Potenț.	[156] [157] [76] [78]
3	$[CoH(P_2O_7)]^{-}$	4,07 3,70	0,1; (25°C) 0,2; (25°C)		Potenț. Potenț.	[157] [76]
4	$[Co(P_2O_7)_2]^{6-}$	2,18 2,82 6,05	0,5; (25°C) 0,2; (25°C) 0,5; (25°C)	9,6	Spectr. Potenț. Potenț.	[158] [76] [78]

Pirofosfatul de cobalt  $Co_2P_2O_7 \times 5H_2O$ , poate fi obținut prin precipitare din soluții de concentrație 0,5M, la un raport molar de combinare  $P_2O_7^{4-} / Co^{2+}$  cuprins între 0,05 – 0,55. Dacă raportul este cuprins între 0,67 – 3, din sistem precipită pirofosfatul dublu  $K_2Co_3(P_2O_7)_2 \times 4H_2O$  [158].

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

- $K_2CoP_2O_7 \times 4H_2O$ , din soluții de concentrație 1,5M, la un raport de combinare 3 [159];
- $(NH_4)_2CoP_2O_7 \times 4 H_2O$ , din soluții de concentrație 1M, la un raport de combinare 1,5 [160];
- $Na_2Co(H_2P_2O_7)_2 \times H_2O$ , din soluții de  $Na_2H_2P_2O_7$  și săruri de cobalt de concentrații 0,2M [146].

Un procedeu indicat de literatura de specialitate [161] prin care se obține pirofosfatul de cobalt  $Co_2P_2O_7$ , se bazează pe tratarea termică a fosfatului de cobalt amoniu  $NH_4CoPO_4 \times 6 H_2O$ .

Un compus având formula  $HNaCoP_2O_7$ , a fost obținut prin metode hidrotermale la  $t = 250^\circ C$  și  $p = 100 \text{ atm}$  [162].

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

amestecul de fosfor și iod), se obțin cristale bine conturate de  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [154, 163 - 165].

Din analiza produsilor de reacție, obținuți prin procedeul distilării prin evaporare în sistemul lichid-solid-gaz-gaz, a soluțiilor omogene de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ca sursă de  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ), s-au obținut, pe lângă  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , și următorii fosfați:  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  [166].

Din cercetările privind descompunerea termică a fosfaților, respectiv cele referitoare la stabilitatea termică a fosfaților de cobalt în sistemul ternar Co/P/O [111], rezultă că la temperaturi de  $900^\circ\text{C}$ , sub linia de echilibru quasi-binară  $\text{CoO}/\text{P}_4\text{O}_{10}$  se formează,  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [167 - 169] alături de  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  [170],  $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  [171] și  $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$  [172]. Din analizele röntgenografice ale fosfaților anhidri, rezultă că pirofosfatul de cobalt poate fi obținut în trei forme  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  -  $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [166, 167, 168].

#### 4.3.4 Utilizările pirofosfaților

Primele studii legate de utilizarea polifosfaților cu lanț scurt, incluzând pirofosfații, datează din 1916 [96, 173], și se referă la acțiunea acestora asupra proteinelor. Primele întreprinderi industriale încep să apară din 1920. Din 1940, apar primele utilizări comerciale ale polifosfaților, legate de utilizarea acestora sub forma unor proteine vegetale polifosfatice, în procesele de obținere a alimentelor [96, 174].

Pirofosfații de potasiu se utilizează în special ca ingredientii pentru detergenții lichizi [10], pentru obținerea unor electroliți de argintare, ca reactivi [95, 175], îngrășămintele etc.

#### Utilizările altor pirofosfați

- Pirofosfatul feric se utilizează ca agent de ignifugare și pigment [176]. De asemenea poate fi utilizat la obținerea unor catalizatori (de exemplu catalizatori care conțin  $\alpha$  - sau  $\beta$  -  $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 + \text{Fe}_2\text{PO}_3(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7$ , folosiți în procesul de dehidrogenare a acidului izobutiric) [177]
- Pirofosfatul de calciu alături de ortofosfatul de calciu, se utilizează mai ales în medicină, în procesele de calcifiere patologică a țesutului osos [178 -

- 183], respectiv, ca ingrediente ai pastelor de dinți cu utilizare specială ( pentru protecția cavității bucale sau controlul tartrului dentar). [6, 179].
- Pirofosfatul de cupru  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dizolvat în soluție de pirofosfat de potasiu, se utilizează în galvanoplastia circuitelor imprimate precum și în galvanoplastia generală, pe plastic etc.[6, 184]. Mai poate fi utilizat în procesele electrolitice, la obținerea de electroliți pe bază de pirofosfați de cupru (cele mai utilizate conținând  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) [184].
  - Pirofosfatul de zinc,  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , poate fi utilizat la obținerea sticlelor fosfatice din sistemul  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [185 - 189].

#### **4.4. Sulfatul de zinc**

##### **4.4.1. Proprietăți**

Sulfatul de de zinc cristalizează din soluții apoase în forma mai multor cristalohidrați, în funcție de condiții. În domeniul de temperatură  $-5,8^\circ\text{C} - 38,8^\circ\text{C}$  cristalizează  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  în forma unor cristale rombice, incolore, iar între  $7,6^\circ\text{C}$  și  $24,9^\circ\text{C}$  cristalizează forma metastabilă a heptahidratului. Cristalele de heptahidrat au densitatea  $1,97 \text{ g/cm}^3$ , sunt solubile în apă, au solubilitate redusă în alcool, se deshidratează complet la  $280^\circ\text{C}$  și se transformă, la temperaturi de peste  $770^\circ\text{C}$ , în oxid de zinc[2, 190].

Sulfatul de zinc hexahidrat  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , forma stabilă, cristalizează între  $38,8 - 70^\circ\text{C}$ , iar forma instabilă în intervalul  $11,4 - 38,8^\circ\text{C}$ , care la temperaturi sub  $11,4^\circ\text{C}$  trece ireversibil în forma monoclinică. La temperaturi mai mari de  $70^\circ\text{C}$ , din sistem cristalizează monohidratul  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Din soluțiile apoase, care nu conțin acid liber, uneori se depune o sare bazică  $3\text{ZnOH})_3 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [191].

Solubilitatea sulfatului de zinc în apă depinde de temperatură.

Sulfatul de zinc formează combinații complexe cu unele săruri:  $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{KCl}$ ,  $3\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnCl}_2$ .

#### 4.4.2. Obținerea sulfatului de zinc

##### 4.4.2.1. Obținerea sulfatului de zinc din sulfură de zinc [2, 192]

Sulfura de zinc reacționează cu acidul sulfuric:



Hydrogenul sulfurat se oxidează până la sulf:



La 160-200°C, gradul de transformare a sulfului în sulfat este de 97 %. La temperaturi mai mari acesta se micșorează datorită volatilizării  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , iar la temperaturi de peste 600°C, datorită reacției [4.17]:



Concentratul de sulfură de zinc (0,05 mm) se introduce în acid sulfuric în atmosferă de hidrogen sulfurat, la presiunea atmosferică sau sub presiune. Masa de reacție se filtrează, iar soluția se transformă în sulfat de zinc produs finit .

Suspensia apoasă de sulfură de zinc se poate transforma într-o soluție de sulfat de zinc prin oxidare cu oxigen, la 10 ata și 200°C, în autoclavă, în prezența sulfatului de cupru drept catalizator ( $\text{Cu}:\text{Zn} = 1:10$ ), timp de două ore, când gradul de transformare este de 98 %.

Procesul are loc conform reacțiilor:



##### 4.4.2.2. Obținerea sulfatului de zinc din materiale ce conțin zinc și oxid de zinc [2, 192, 193]

Materialele ce conțin zinc și oxid de zinc se tratează cu o soluție de 18 - 25 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Procesul decurge conform reacțiilor:



Pentru accelerarea procesului, se lucrează cu un exces de material cu zinc. La un conținut de 1 - 2 g/l acid sulfuric, soluția se separă și se prelucrează în produs finit, iar în reactor se introduce o nouă șarjă. Soluția separată conține 400-420 g/l sulfat de zinc și impurități: sulfat de fier, sulfat de cupru, sulfat de cadmiu, sulfat de nichel a căror cantitate depinde de natura materiei prime. Pentru obținerea sulfatului

de zinc soluția se supune unei purificări. Pentru eliminarea fierului, soluția se tratează cu un oxidant (hipoclorit de sodiu), când  $\text{Fe}^{2+}$  trece în  $\text{Fe}^{3+}$ , apoi cu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , când precipită  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Soluția se fierbe pentru descompunerea excesului de oxidant, se filtrează și se tratează cu praf de zinc, timp de 4 - 6 ore, când se separă celelalte impurități [194].

Soluția separată de șlam se supune unei noi purificări de fierul conținut în praful de zinc. Soluția obținută conține 300 - 350 g/l  $\text{ZnSO}_4$  și o cantitate oarecare de săruri bazice. Pentru a înlătura sărurile bazice, soluția se tratează cu acid sulfuric în cantitate corespunzătoare. Soluția se prelucrează apoi în produs finit.

Prelucrarea prafului de zinc de la obținerea metalelor neferoase (67 - 70 % Zn, 1 - 6% Sn, 7 - 10 % Pb și 0,6 % Cu) se face cu acid sulfuric, la 90°C și barbotare de aer[2, 193, 194].

Soluția filtrată se purifică de cupru cu praf de zinc, la 60 - 70°C. După separarea șlamului de cupru, soluția obținută conține 130 - 140 g/l  $\text{ZnSO}_4$  și se supune procesului de concentrare în două trepte, sub presiune (prima treaptă la 4 ata și 140°C, a doua treaptă la 2,5 ata și 120°C). Rezultă un precipitat de  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , care, răcit pe un cristalizor tambur, se transformă în  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  produs finit.

#### **4.4.2.3. Obținerea sulfatului de zinc din oxid de zinc cu conținut de oxizi de cupru**

Obținerea sulfatului de zinc din reziduuri ce conțin oxid de zinc și oxizi de cupru (35 - 45 %  $\text{ZnO}$ , până la 10 %  $\text{Cu}_2\text{O}$  și  $\text{CuO}$ , până la 20 %  $\text{SiO}_2$ ) se bazează pe trecerea celei mai mari părți de oxid de zinc în soluție, oxidul de cupru rămânând în fază solidă, ca rezultat al reacției finale [2, 191, 194]:



Procesul se realizează în două faze, respectiv în două reactoare. În primul reactor are loc formarea soluției finale de 45 - 47 %  $\text{ZnSO}_4$ , care se supune apoi cristalizării. În acest reactor se introduce soluția neutră, de 37 %, din al doilea reactor, care conține cupru, materia primă (reziduul), 40 - 80 % din cantitatea de acid sulfuric, necesară pentru sulfatizarea oxidului de zinc, oxidului de plumb și oxidului de calciu ( $\text{CuO}$ ,  $\text{FeO}$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rămân în formă de nămol). Precipitatul separat din primul reactor se tratează în al doilea reactor cu acid sulfuric, când se extrage restul de oxid de zinc și se dizolvă o cantitate oarecare din oxidul de cupru.

Temperatura optimă este de 70°C. Cea mai mare parte a cuprului din materia primă rămâne în nămolul din cel de-al doilea reactor. Acesta se filtrează și apoi se spală. Apele de spălare se recirculă în proces. Gradul de extragere a zincului este de 90 - 92,5 %.

#### **4.4.2.4. Alte posibilități de obținere a sulfatului de zinc**

Sulfatul de zinc  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  se poate obține prin metoda hidrometalurgică din praful separat din cuptoarele de topire a zincului, prelucrat cu acid sulfuric [2].

Zgura cu conținut de zinc se tratează cu acid sulfuric, la 50-90°C, iar din soluție se obține sulfatul de zinc.

Soluțiile reziduale cu conținut de zinc din industria galvanică se prelucrează cu aer și amoniac. Precipitatele formate se separă, iar din soluție se obține sulfatul de zinc.

Sulfatul de zinc pur ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ) se poate obține din apele reziduale ce conțin clorură de zinc, rezultate în procesul de clorometalizare a copolimerului granulat stiren-divinilbenzen.

Din soluțiile amoniacale reziduale zincul se extrage folosind ca agenți de extracție alilsalicilaldoxime sau acetofenoxime. Metoda este potrivită și pentru separarea zincului de cupru.

Sulfați bazici de zinc ( $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ) se obțin prin tratarea unei suspensii de ZnO cu o cantitate determinată de acid sulfuric sau cu o soluție de sulfat de zinc.

Sulfatul de zinc obținut prin diferite metode poate fi uscat în strat fluidizat.

Dintre compușii chimici care mai pot fi sursă de microelement cu zinc mai putem menționa: clorura de zinc, oxiclorigura de zinc, cloruri complexe de zinc și amoniac, carbonatul de zinc, carbonații bazici de zinc, azotatul de zinc, fosfații de zinc, fosfații de zinc-amoniu [2, 192, 193].

#### **4.4.3. Utilizările sulfatului de zinc**

Sulfatul de zinc precum și alți compuși chimici cu conținut de zinc pot fi folosiți ca sursă de microelement în vederea obținerii îngrășămintelor cu zinc.

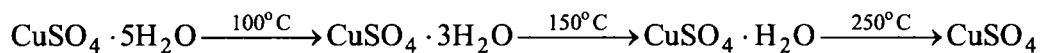
Sulfatul de zinc se întrebuițează în industria textilă, în galvanotehnică, la conservarea lemnului, la fabricarea pigmentilor anorganici (litoponul), în flotația minereurilor [2, 192, 193].

## 4.5. Sulfatul de cupru

### 4.5.1. Proprietăți

Sulfatul de cupru se prezintă în formă anhidră sau de cristalohidrați  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 3, 5, 6$  și  $7$ ) [2, 193].

Sulfatul de cupru pentahidrat  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  formează cristale asimetrice tetraedrice de culoare albastru deschis, de densitate  $2,29 \text{ g/cm}^3$ . Prin încălzire se topește și treptat pierde apa de cristalizare .



Sulfatul de cupru trihidrat  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  este o pulbere albastră cu densitatea  $3,66 \text{ g/cm}^3$ .

Sulfatul de cupru monohidrat  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  este o pulbere albă-verzuie cu densitatea  $3,2 \text{ g/cm}^3$ . Este avid de apă.

Sulfatul de cupru anhidru se prezintă în formă de prisme ortorombice, albe cu densitatea 3,6. Este puternic higroscopic. La  $819\text{-}860^\circ\text{C}$  se descompune după reacția:



iar la  $897\text{-}934^\circ\text{C}$  disociază total în  $\text{CoO}$  și  $\text{SO}_3$ .

Sulfatul de cupru formează săruri duble  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sulfați micști cu alți sulfați (de cobalt, de mangan, de zinc, de fier etc.) și sulfați bazici  $4\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $8\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $10\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 5$  și  $6$ ).

Sulfatul de cupru leagă diferite molecule de amoniac, care pot substitui toată apa.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  se obține prin acțiunea amoniacului gazos asupra sulfatului anhidru. Saturarea soluției de sulfat de cupru cu amoniac și evaporarea acestuia duce la obținerea produsului  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Solubilitatea sulfatului de cupru se micșorează în prezența acidului sulfuric [2].

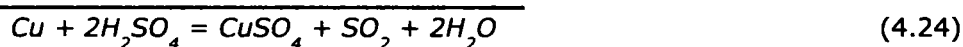
### 4.5.2. Obținerea sulfatului de cupru

Procesele de obținere a sulfatului de cupru diferă în funcție de sursele de cupru și de ionul sulfat. Ca sursă de cupru se pot folosi cupru metalic, oxid de cupru, minereuri, cenuși și soluții reziduale de sulfat de cupru. Sursa de sulfat o constituie acidul sulfuric, respectiv dioxidul de sulf sau sulfații [194, 195].

#### 4.5.2.1. Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic

##### - Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic și acid sulfuric

În absența oxidanților, cuprul nu se dizolvă în acid sulfuric diluat. El se dizolvă în acid sulfuric concentrat, la cald, conform reacțiilor:



când o parte din acidul sulfuric este redus la  $\text{SO}_2$ . Pentru a economisi acid sulfuric, procesul de dizolvare a cuprului în acid sulfuric are loc în prezența unor agenți oxidanți (oxigen din aer, oxigen, oxidanți în soluție:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) sau a unor sulfați [2, 192].

##### - Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic, acid sulfuric și aer

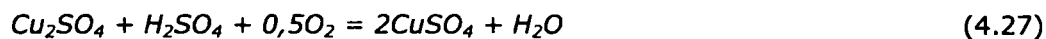
La interacțiunea granulelor din cupru cu acid sulfuric diluat, ce conține sulfat de cupru, în prezența aerului, oxigenul se dizolvă în acid, difuzează la suprafața cuprului și-l oxidează [2, 192]:



Oxidul cupros se dizolvă în acidul sulfuric:



Sulfatul cupros se oxidează ușor în sulfat cupric:



Ridicarea temperaturii accelerează reacțiile chimice, însă micșorează dizolvarea oxigenului și deci încetinește procesul de oxidare. Temperatura optimă a procesului este 80-85°C, când reacționează doar 25% din oxigenul introdus în proces.

Solubilitatea oxigenului scade odată cu creșterea concentrației sulfatului de cupru în soluție. Odată cu creșterea concentrației acidului sulfuric, solubilitatea



oxigenului se micșorează, însă se intensifică proprietățile oxidative ale soluției, astfel încât viteza de dizolvare a cuprului se micșorează puțin [2, 194, 195].

Prin urmare, pentru a obține un sulfat decupru de puritate bună este necesar ca soluțiile supuse cristalizării să conțină cât mai puțin sulfat feros (sub 40 g/l).

#### **- Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic, acid sulfuric și oxigen**

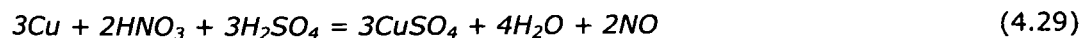
După alt procedeu sulfatul de cupru se obține prin dizolvarea cuprului în acid sulfuric în prezența oxigenului, a ionilor de fier și a adaosurilor ce formează complecși cu fierul trivalent (acid polifosforic). Raportul molar între acid și fier este de 3-3,5:1. Cuprul metalic se tratează cu o soluție ce conține ioni de cupru și sulfat, la temperaturi mai mari de 40°C. Soluția obținută se prelucrează cu oxigen. O parte din soluție se reintroduce la tratarea cuprului, iar cealaltă parte se prelucrează în produs finit [2].

#### **- Alte metode de obținere a sulfatului de cupru din cupru metalic:**

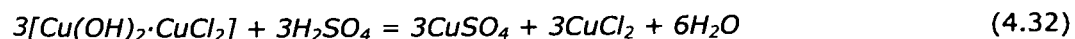
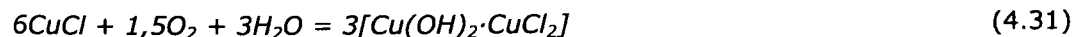
- metoda acidă ce utilizează soluție de acid sulfuric, sulfat de amoniu și aer:



- metoda acidă cu oxidant în soluție:



- metoda de oxidare a cuprului în mediu de clor:



Clorura de cupru regenerată se recirculă în proces.

#### **4.5.2.2. Obținerea sulfatului de cupru din oxid de cupru**

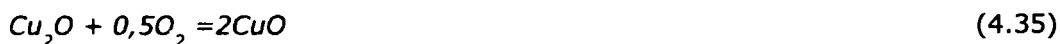
Prin prăjirea matei albe ( $\text{Cu}_2\text{S} + 10\% \text{Cu} + 0,5-3\% \text{Fe}$ ) se obține oxidul de cupru (87-90%  $\text{CuO}$  și 8-10%  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Acesta se prelucrează în sulfat de cupru prin tratare cu acid sulfuric sau bioxid de sulf [2, 193].

### 4.5.2.3. Obținerea sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a matei albe

Procesul de formare a sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a matei albe constă din mai multe reacții. O parte din sulfură se oxidează la sulfat [2, 193]:



Paralel au loc reacțiile:



Oxidul de cupru reacționează cu  $\text{SO}_2$  transformându-se în sulfat:



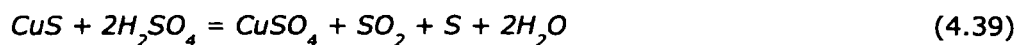
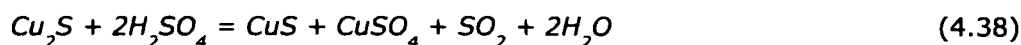
iar sulfura de cupru formată se oxidează în continuare. Pentru o bună sulfatizare este necesară o cantitate ridicată a oxigenului în faza gazoasă.

La adaos de  $\text{CuO}$ , gradul de trecere a  $\text{SO}_2$  în faza gazoasă se mărește și este, cu atât mai mare, cu cât temperatura este mai ridicată.

Gradul maxim de transformare a sulfurii în sulfat se realizează la 500-550°C și este cu atât mai ridicat cu cât adaosul de  $\text{CuO}$  este mai mare.

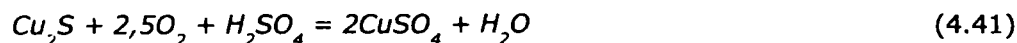
### 4.5.2.4. Obținerea sulfatului de cupru prin sulfatizarea matei albe cu acid sulfuric

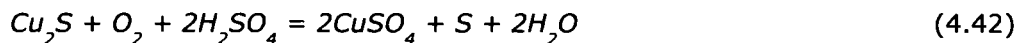
Sulfatizarea  $\text{Cu}_2\text{S}$  cu acid sulfuric, până la 300°C, decurge conform reacțiilor:



Randamentul cal mai ridicat se atinge la 200°C. La temperaturi mai mari, o parte din acidul sulfuric se evaporă, iar prin reacția  $\text{CuSO}_4$  cu  $\text{Cu}_2\text{S}$  se formează  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  și apoi  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

$\text{Cu}_2\text{S}$  se poate transforma în  $\text{CuSO}_4$  prin autoclavizarea matei albe în prezența acidului sulfuric diluat și a oxigenului:





Condițiile optime ale procesului sunt: presiunea oxigenului cca. 5 ata, concentrația acidului sulfuric 0,01 mol/l, temperatura 140°C [2, 192 – 195].

#### 4.5.2.5. Obținerea sulfatului de cupru din malachit

Prin prelucrarea în mediu apos a malachitului cu bioxid de sulf și oxigen se obține sulfatul de cupru.

#### 4.5.2.6. Obținerea sulfatului de cupru din minereuri de cupru oxidice

Oxidul de cupru conținut în unele minereuri se dizolvă ușor în acid sulfuric diluat. Minereul se tratează cu acid sulfuric de 10-15%, preîncălzit la 50-80°C. Raportul S : L = 1 : 3. Solubilizarea are loc la 60-70°C, timp de 30-40 minute, sub agitare.

Soluția obținută se purifică de impurități (Fe, Al etc.) prin tratare cu piatră de var. Soluția diluată de sulfat de cupru se concentrează și, prin cristalizare, se obține produsul finit.

#### 4.5.2.7. Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile reziduale de la rafinarea cuprului

Soluțiile de la rafinarea cuprului conțin 30-45 g Cu/l în formă de sulfat și cca. 200 g/l acid sulfuric liber. Aceste soluții se trec peste diferite materiale ce conțin cupru, la 70- 80°C, în prezența aerului. La un conținut de 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, după un timp de 12-24 ore, soluția se trimite la concentrare, când se separă parțial sărurile de fier și calciu. După separarea impurităților, soluția se răcește și din ea se separă sulfatul de cupru. Din soluția mămă se separă sulfatul de nichel.

#### 4.5.2.8. Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile de decapare

Procesul de obținere a sulfatului de cupru din soluțiile de decapare constă din [2] :

- oxidarea Cu<sup>+</sup> până la Cu<sup>2+</sup> cu o soluție de apă oxigenată;
- precipitarea oxizilor de cupru cu ajutorul soluției de hidroxizi ai metalelor alcaline;
- filtrarea oxizilor;

- interacțiunea oxizilor cu acid sulfuric în vederea obținerii sulfatului de cupru.

### 4.5.3. Utilizările sulfatului de cupru

Sulfatul de cupru precum și alți compuși chimici cu conținut de cupru pot fi folosiți ca sursă de microelemente în vederea obținerii îngrășămintelor cu cupru. Este folosit în agricultură ca fungicid pentru combaterea microorganismelor care atacă culturile agricole, mai ales pomii fructiferi și vița de vie. Sulfatul de cupru se utilizează drept electrolit în elementele galvanice, în galvanotehnică, la conservarea lemnului, la obținerea unor pigmenți minerali etc. [ 192, 193].

## 4.6. Sulfatul de cobalt

### 4.6.1 Proprietăți

Sulfatul de cobalt se prezintă în formă anhidră sau de cristalohidrați:  $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 2, 4, 5, 6$  și  $7$ ) [2, 195].

Sulfatul de cobalt anhidru se prezintă în formă de cristale hexagonale roz, cu densitatea  $3,66 \text{ g/cm}^3$ , care devin violetă la  $500^\circ\text{C}$  și se descompun prin încălzire la  $690 - 720^\circ\text{C}$ , transformându-se în  $\text{CoO}$  și  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Heptahidratul  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se prezintă în formă de cristale monoclinice de culoare roșie, cu densitatea  $1,889 \text{ g/cm}^3$ , care se topesc la  $96 - 98^\circ\text{C}$ . Sunt stabile în aer și ușor solubile în apă ( $36 \text{ g CoSO}_4 / 100 \text{ g H}_2\text{O}$ , la  $20^\circ\text{C}$  [2]). Solubilitatea în apă depinde de temperatură. Ea crește până la  $100^\circ\text{C}$  și apoi se micșorează.

Hexahidratul  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se prezintă în formă de cristale triclinice roșii, cu densitatea  $2,019 \text{ g/cm}^3$ .

Pentahidratul  $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se prezintă în formă de cristale triclinice roșii, cu densitatea  $2,134 \text{ g/cm}^3$ .

Tetrahidratul  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se prezintă în formă de cristale roz roșietice, cu densitatea  $2,368 \text{ g/cm}^3$ .

Dihidratul  $\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se prezintă în formă de cristale roz-roșietice, cu densitatea  $2,668 \text{ g/cm}^3$ .

Monohidratul  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se prezintă în formă de cristale roz, cu densitatea  $3,125 \text{ g/cm}^3$ .

---

Sulfatul de cobalt formează săruri duble:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (cristale roșii) și săruri bazice:  $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Cu amoniacul formează combinația complexă  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ , în formă de praf alb - roșietic.

#### **4.6. 2. Obținerea sulfatului de cobalt**

Hexahidratul se obține prin cristalizare la temperaturi mai mici de  $40,7^\circ\text{C}$ , din soluțiile rezultate prin dizolvarea oxidului sau a carbonatului de cobalt și acid sulfuric diluat.

La temperaturi de  $40 - 50^\circ\text{C}$ , din soluțiile apoase cristalizează sulfatul de cobalt hexahidrat [2, 193].

În prezența acidului sulfuric, din soluții cristalizează cristalohidrații inferiori.

La fierberea sulfatului de cobalt cu acid sulfuric concentrat se formează sulfatul anhidru în formă de praf roșu [8]. Prin deshidratarea heptahidratului până la  $270^\circ\text{C}$ , în atmosferă de azot, timp de 4 ore, se obține sulfatul anhidru.

Monohidratul se obține prin deshidratarea heptahidratului la  $71^\circ\text{C}$ .

#### **4.6.3. Utilizările sulfatului de cobalt**

Sulfatul de cobalt precum și alți compuși chimici cu conținut de cobalt pot fi folosiți ca sursă de microelemente în vederea obținerii îngrășămintelor cu cobalt, la obținerea unor pigmenți minerali, ca reactivi chimici [192, 194].

# PARTEA a II-a. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

## CAPITOLUL V. GENERALITĂȚI

### 5.1. Generalități

Pirofosfații dublii de metal și potasiu prezintă importanță atât ca și îngrășăminte primare de tipul PK cu microelemente (Zn, Co, Cu) [2, 95] ca și pigmenți cât și în alte scopuri.

Cercetările efectuate asupra procesului de obținere a pirofosfaților dubli de metal și potasiu din soluții, au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului, în vederea realizării unui grad maxim de separare a metalelor (Zn, Co, Cu) sub formă de pirofosfați de compoziție bine determinată.

În vederea obținerii acestor îngrășăminte s-au determinat condițiile optime ale procesului: pH-ul masei de reacție, raportul molar  $\text{Me}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (unde  $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ), concentrația reactanților și temperatura la care se obține un grad maxim de separare a ionilor metalici din soluții, sub formă de pirofosfați.

### 5.2. Modul de lucru

În studiu experimental s-au utilizat următorii reactivi pentru prepararea soluțiilor de concentrații bine determinate:

- **$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ;**
- **$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ .**

Dependența solubilității în apă, la diferite temperaturi, este prezentată în tabelul 5.1 [2, 195].

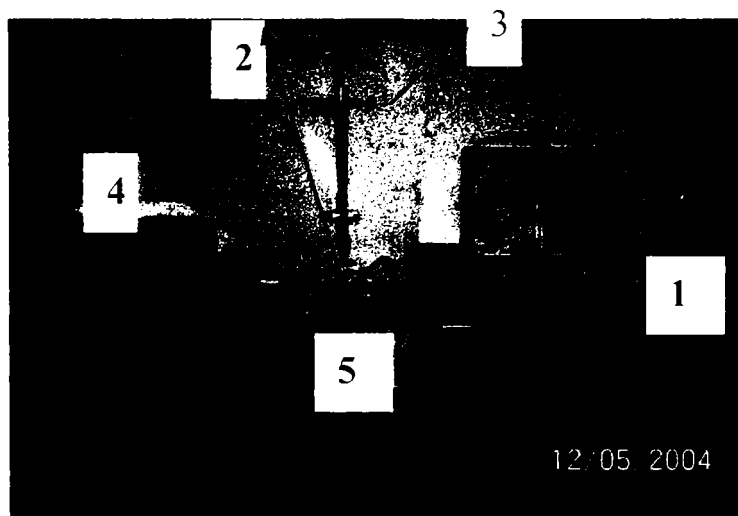
**Tabelul 5.1.** Dependența solubilității în apă a  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , de temperatura.

SOLUBILITATEA (g/100g H <sub>2</sub> O)				
Reactivi	Temperatura ( C )			
	30	60	80	100
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	61,3	76,5	66,7	60,5
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5	39,1	53,6	73,6
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	42,9	55	53,8	38,9

Pentru determinarea condițiilor optime de obținere a pirofosfaților dubli de metal și potasiu s-a lucrat la diferite rapoarte molare (  $\text{Me}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 0,5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1$ , unde  $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ), concentrații molare (0,075; 0,1; 0,15; 0,2) și temperaturi ( 25°C, 50°C, 75°C, 100°C).

În soluția de pirofosfat de potasiu de concentrație bine stabilită, aflată la temperatură dată, s-a adăugat, sub agitare continuă, soluțiile de sulfatați de metale, de diferite concentrații și la rapoarte molare bine determinate.

Instalația de laborator este prezentată în figura 5.1.



**Figura 5.1.** Instalația de lucru

1- termostat; 2- agitator magnetic; 3-biuretă ; 4- balanță; 5-pH-metru-conductometru.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul și conductanța electrică la diferite rapoarte molare  $Me^{2+} : P_2O_7^{4-}$ , concentrații molare și temperaturi.

Temperatura a fost menținută la valori constante, prin termostatare, pe toată durata procesului. La sfârșitul procesului, masa de reacție rezultată a fost supusă observației calitative din punct de vedere al aspectului, culorii, vitezei de sedimentare și decantare.

Produsul precipitat, separat din soluție prin filtrare la vid, a fost spălat, uscat la început la temperatura camerei și apoi la 80°C timp de 4-5 ore în etuvă [95].

În filtrat s-a determinat conținutul de metale, iar produsul solid a fost supus unui studiu complex care cuprinde: analiză chimică, difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) și analiză termică.

Pentru determinarea pH-ului masei de reacție și a conductanței electrice s-a utilizat un pH-metru-conductometru DENVER INSTRUMENT, Model 250 [196,197].

Conținutul de metale și potasiu a fost determinat cu ajutorul spectrofotometrului de absorbție atomică VARIAN SPECTRA AA 110 [196,197].

Analiza ionului pirofosforic s-a realizat spectrofotometric, prin metoda cu vanadomolibdat [198-200], folosind spectrofotometrul CARY 50 la lungimea de undă  $\lambda = 460$  nm.

Spectrele obținute prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) s-au înregistrat la un spectrofotometru Prestige-21 Shimadzu în intervalul de frecvență 4000-400  $cm^{-1}$ , folosind metoda pastilării cu KBr [196,197]. Pentru a putea stabili structura corectă a produselor solide obținute, datele obținute experimental, au fost comparate cu datele din literatură [201-209], privind benzile de absorbție a unităților structurale din moleculă (tabelul 5.2).

Spectrele de difracție de raze X în pulbere al pirofosfatului dublu de metal și potasiu au fost înregistrate cu un difractometru Bruker D8 Advance (radiație  $MoK_{\alpha}$ ) [196, 197].

Curbele TG și DTG au fost înregistrate cu o termobalanță Netzsch TG 209 [196,197, 210], în atmosferă dinamică (aer sintetic, debit 20 mL/min). Temperatura maximă de încălzire a fost de 1000°C cu o viteză de 5°C/min. Probele supuse analizei au fost de ~20 mg.



**Tabelul 5.2.** Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele IR.

<b>Gruparea</b>	<b>Domeniul de frecvență, [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Sursă bibliografică</b>
<b>P = O</b>	1140-1300, 1250-1300 (fosfați)	[201]
<b>O - P - O</b>	1190-1310	[201]
<b>PO<sub>2</sub></b>	1030-1100	[202]
<b>v<sub>as</sub> PO<sub>2</sub></b>	1215 (trifosfat), 1243-1252 (tetrafosfat), 1200-1300 (polifosfați)	[202]
<b>v<sub>s</sub> PO<sub>2</sub></b>	1112 (trifosfat), 1126 (tetrafosfat), 1100-1170 (polifosfați)	[203]
<b>v<sub>as</sub> POP</b>	915 (difosfat), 888-953 (trifosfat), 885-1020 (tetrafosfat), 850-1050 (polifosfați)	[204]
<b>v<sub>s</sub> POP</b>	730 (difosfat), 692-760 (trifosfat), 680-770 (tetrafosfat), 650-800 (polifosfați)	[205]
<b>δ PO<sub>2</sub></b>	537 (trifosfat), 534 (tetrafosfat), 500-600 (polifosfați)	[205]
<b>δ POP</b>	334 (difosfat), 319 (trifosfat), 300 (tetrafosfat), 250-350 (polifosfați)	[206]
<b>P - O - P</b>	750	[206]
<b>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup></b>	722 și 930	[207]
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	958-1200 (slab), 780-830 (intens), 650-700 (larg)	[207]
<b>PO<sub>4</sub></b>	530-580	[208]
<b>Me-OH</b>	1000, 580-1100	[208]
<b>P - OH</b>	v <sub>OH</sub> 2550-2700, 2100-2350 (mediu, larg); 2650-2700 (larg), v <sub>P-O</sub> 910-1040 (intens), 1230 (scurt), γ <sub>P-OH</sub> 900 (slab),	[209]

# **CAPITOLUL VI. STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBTINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DUBLI DE ZINC ȘI POTASIU**

## ***6.1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție***

Modul de lucru este același cu cel prezentat în capitolul V.

În cadrul cercetărilor experimentale privind obținerea pirofosfaților dubli de zinc și potasiu,

s-a observat că procesul este influențat de condițiile de lucru. În consecință pe tot parcursul procesului, odată cu modificarea acestora, s-a urmărit variația pH-ului masei de reacție, conductanței electrice și gradului de separare în funcție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură în vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului [211-224].

### **6.1.1. Studii asupra pH-ului masei de reacție**

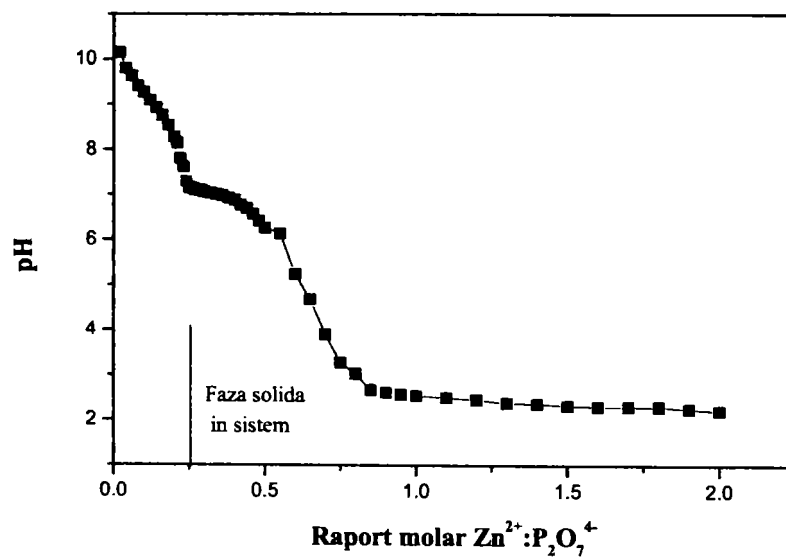
Cercetările experimentale au demonstrat ca există o strânsă legătură între pH-ul masei de reacție, raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură [212, 214].

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , utilizând soluții de diferite concentrații molare ale reactanților la temperatura de 25°C, sunt prezentate în tabelul 6.1, respectiv figurile 6.1 – 6.5.

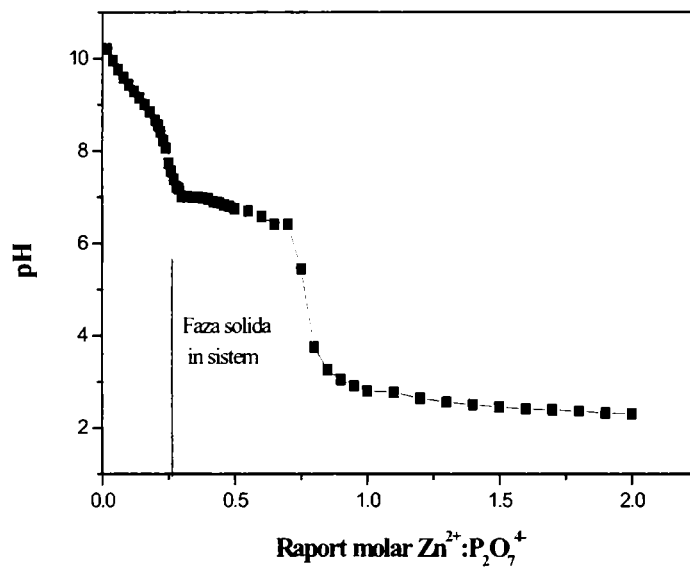
**Tabelul 6.1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$  la diferite concentrații ale soluțiilor, la temperatura constantă de 25 °C.

Nr. crt.	Raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$	Concentrația $ZnSO_4$ și $K_4P_2O_7$ , [mol/L]			
		0,075	0,1	0,15	0,2
		Valori ale pH-ului masei de reacție			
1	0,02	10,15	10,21	10,27	10,22
2	0,04	9,80	9,95	10,05	10,00
3	0,06	9,63	9,76	9,85	9,72
4	0,08	9,41	9,58	9,70	9,55
5	0,1	9,27	9,43	9,55	9,43
6	0,12	9,09	9,29	9,40	9,24
7	0,14	8,93	9,15	9,29	9,13
8	0,16	8,76	9,00	9,14	9,00
9	0,18	8,54	8,84	9,01	8,88
10	0,20	8,28	8,66	8,89	8,83
11	0,21	8,14	8,55	8,80	8,71
12	0,22	7,80	8,41	8,75	8,56
13	0,23	7,61	8,22	8,62	8,42
14	0,24	7,29	8,06	8,57	8,34
15	0,25	7,16	7,73	8,45	8,32
16	0,26	7,14	7,56	8,30	7,99
17	0,27	7,11	7,38	8,12	7,73
18	0,28	7,10	7,22	7,90	7,47
19	0,29	7,09	7,18	7,65	7,40
20	0,30	7,06	7,01	7,42	7,31
21	0,32	7,03	7,00	7,40	7,27
22	0,34	7,00	7,00	7,37	7,00
23	0,36	6,98	7,00	7,21	6,96
24	0,38	6,93	6,98	7,10	6,94
25	0,40	6,88	6,96	6,99	6,90
26	0,42	6,77	6,90	6,97	6,90
27	0,44	6,70	6,88	6,94	6,89
28	0,46	6,57	6,83	6,90	6,88
29	0,48	6,42	6,80	6,88	6,85
30	0,50	6,26	6,75	6,86	6,83
31	0,55	6,14	6,70	6,77	6,74
32	0,60	5,24	6,58	6,72	6,67
33	0,65	4,68	6,41	6,62	6,64
34	0,70	4,00	6,41	6,33	6,56
35	0,75	3,28	5,44	5,83	6,17
36	0,80	3,03	3,75	4,20	5,45
37	0,85	2,67	3,26	4,19	3,56
38	0,90	2,61	3,04	3,27	3,06

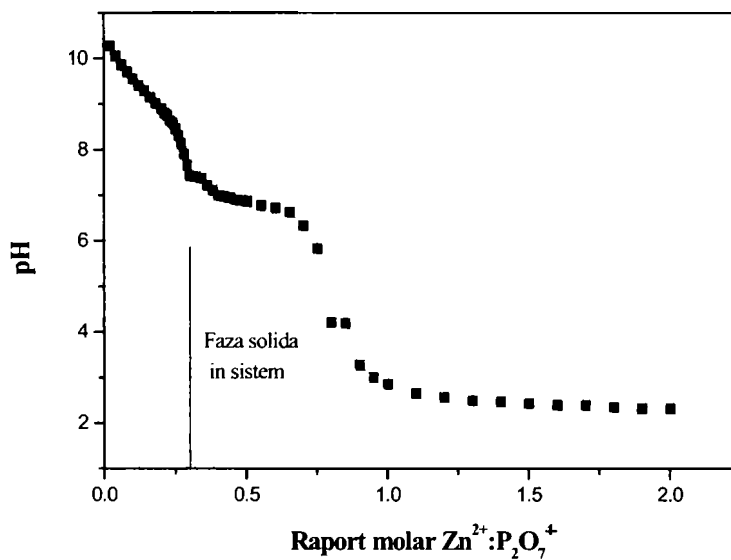
39	0,95	2,57	2,91	3,00	2,86
40	1,00	2,54	2,80	2,85	2,74
41	1,10	2,50	2,77	2,65	2,57
42	1,20	2,45	2,64	2,57	2,50
43	1,30	2,38	2,56	2,49	2,44
44	1,40	2,36	2,50	2,47	2,38
45	1,50	2,32	2,45	2,43	2,36
46	1,60	2,30	2,41	2,40	2,30
47	1,70	2,30	2,39	2,39	2,28
48	1,80	2,30	2,36	2,35	2,26
49	1,90	2,25	2,32	2,32	2,23
50	2,00	2,21	2,30	2,32	2,22



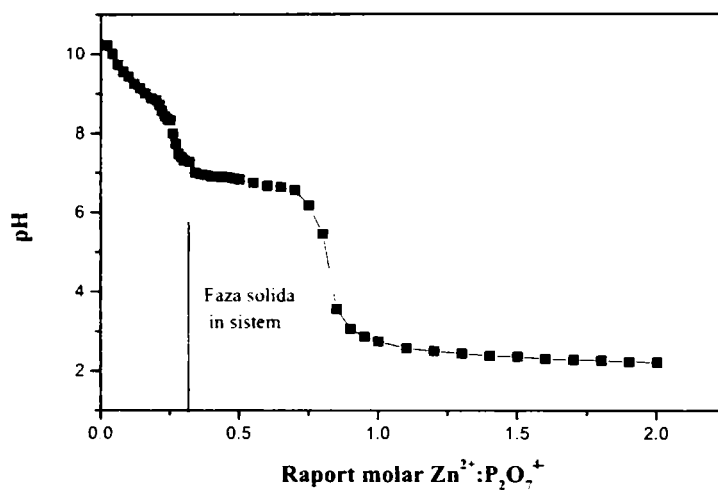
**Figura 6.1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la concentrație 0,075 M la 25°C.



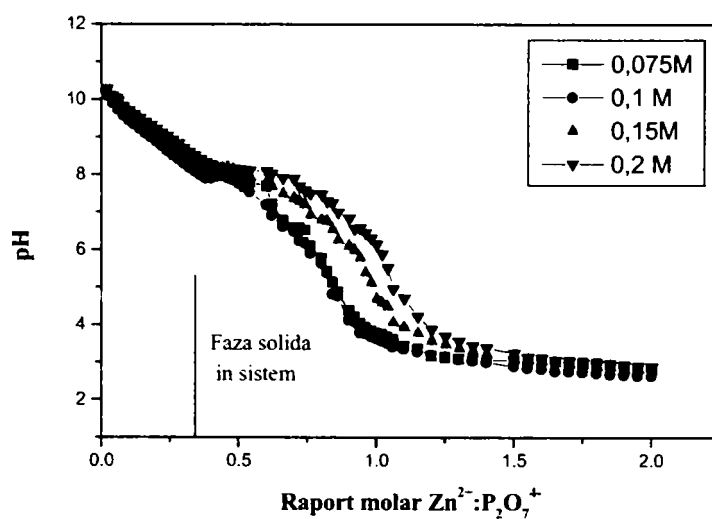
**Figura 6.2.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la concentrație 0,1 M la 25°C.



**Figura 6.3.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la concentrație 0,15 M la 25°C.



**Figura 6.4.** Dependenta pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la concentrație 0,2 M la 25°C.



**Figura 6.5.** Dependenta pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la diferite concentrații ale soluțiilor la 25°C.

Din datele experimentale se observă că există o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ . Se observă că alura curbei nu este influențată de concentrația inițială a soluțiilor. Curbele prezintă câte două

inflexiuni, una la raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,3$  și a doua la raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 1$ . Până la  $pH \sim 7,5$ ,  $pH$ -ului masei de reacție scade lent odată cu creșterea raportului  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ . În domeniul raportului  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,3 - 1$ ,  $pH$ -ul masei de reacție cunoaște o scădere semnificativă ( $pH \sim 7,5$  la  $pH \sim 3$ ). În domeniul de rapoarte  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} = 1:1-2:1$ ,  $pH$ -ul masei de reacție rămâne practic constant. La raport  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,55 : 1$  și  $pH \sim 6,5$ , în soluții apar precipitate, ușor de decantat, filtrat și spălat.

Ca atare,  $pH$ -ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de zinc și potasiu.

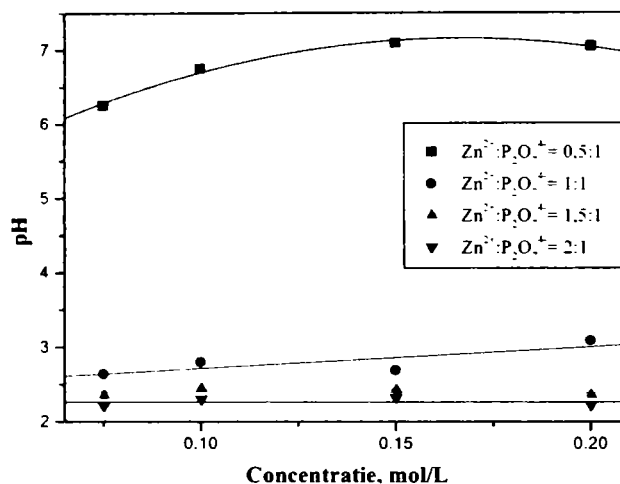
### 6.1.2. Studii asupra $pH$ -ului final al masei de reacție

Cercetările experimentale au demonstrat că există o strânsă legătură între  $pH$ -ul final al masei de reacție, raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$  și concentrația reactanților, la temperatură constantă ( $25^\circ C$ ).

Datele experimentale privind dependența  $pH$ -ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la temperatura de  $25^\circ C$  sunt prezentate în tabelul 6.2 și figura 6.6.

**Tabelul 6.2.** Dependența  $pH$ -ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților la diferite rapoarte molare la  $25^\circ C$ .

Concentrația $ZnSO_4$ și $K_4P_2O_7$ , [mol/L]	Raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$			
	0,5:1	1:1	1,5:1	2:1
	Valori ale $pH$ -ului final			
0,075	6,26	2,64	2,35	2,21
0,1	6,75	2,80	2,45	2,30
0,15	7,09	2,69	2,43	2,32
0,2	7,05	3,09	2,36	2,22



**Figura 6.6.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților la diferite rapoarte molare la 25°C.

Prelucrarea datelor cu ajutorul programului Origin 5.0, a permis să se stabilească expresiile matematice (tabelul 6.3) ale dependenței pH-ului final al masei de reacție de concentrația reactanților la diferite rapoarte molare  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ .

**Tabelul 6.3.** Expresiile matematice ale dependențelor pH-concentrație

Nr. crt.	Raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
1	0,5:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A=4,291; B_1=34,362; B_2=-103,1$	0,98849
2	1:1	$Y=A+BX$ $A=2,422; B=2,9152$	0,98503
3	1,5:1	$Y=A+BX$ $A=2,41; B=-0,1016$	0,99760
4	2:1	$Y=A+BX$ $A=2.26339; B=-0.00678$	0.99324

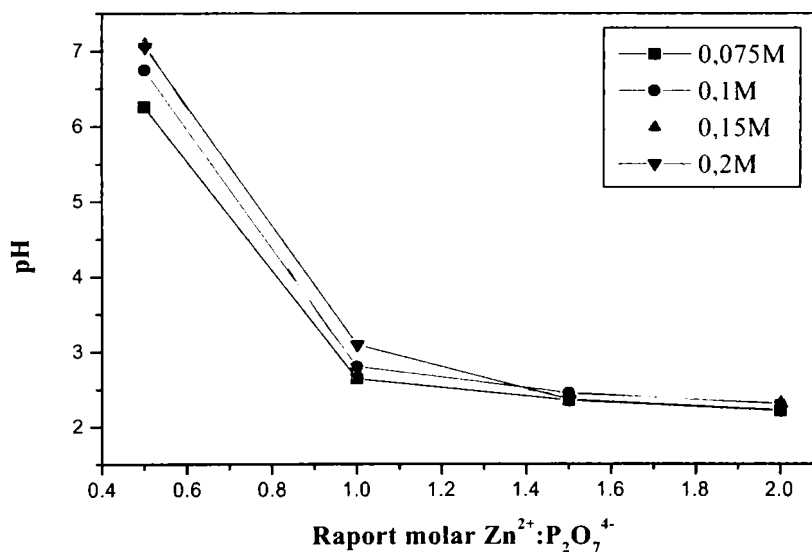
pH-ul final al masei de reacție depinde de concentrația inițială a reactanților, la același raport  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , el cunoscând o creștere nesemnificativă odată cu mărirea concentrației reactanților. La aceeași concentrație pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ .



Datele experimentale privind dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale reactanților și temperatura de 25°C, sunt redată în tabelul 6.4 și figura 6.7.

**Tabelul 6.4.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar , la diferite concentrații ale reactanților la 25°C.

Raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$	Concentrația $ZnSO_4$ și $K_4P_2O_7$ , [mol/L]			
	0,075	0,1	1,5:1	2:1
	Valori ale pH-ului final			
0,5:1	6,26	6,75	7,09	7,05
1:1	2,64	2,80	2,69	3,09
1,5:1	2,35	2,45	2,43	2,36
2:1	2,21	2,30	2,32	2,22



**Figura 6.7.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar, la diferite concentrații ale reactanților la 25°C.

Din aceste date rezultă că pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , este influențat puțin de concentrația inițială a soluției și scade brusc

până la raportul  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 1$ , după care practic tinde către o valoare constantă.

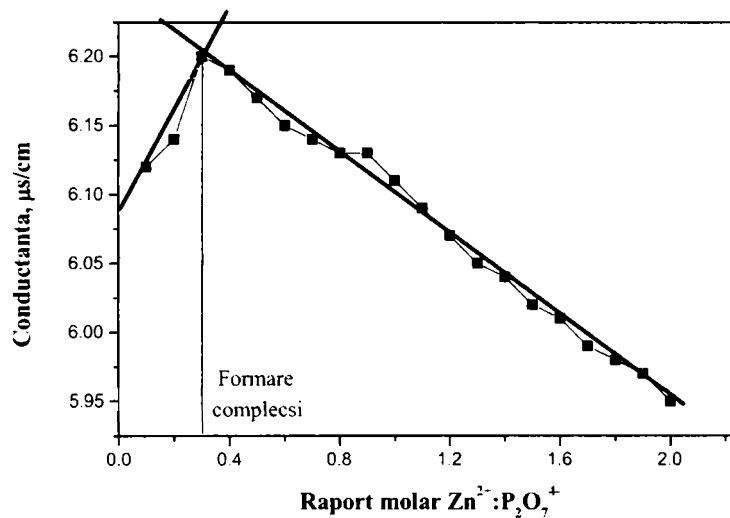
### 6.1.3. Studii asupra conductanței

Studiile au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a ionilor complecși microelement-pirofosfat în soluție [212].

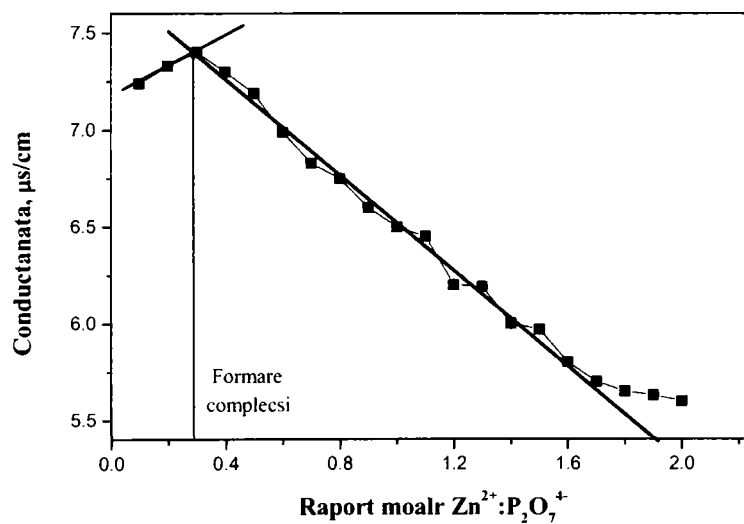
Datele experimentale privind dependența conductanței de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la temperatura de 25°C, sunt prezentate în tabelul 6.5 și figurile 6.8-6.11.

**Tabelul 6.5.** Dependența conductanței funcție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

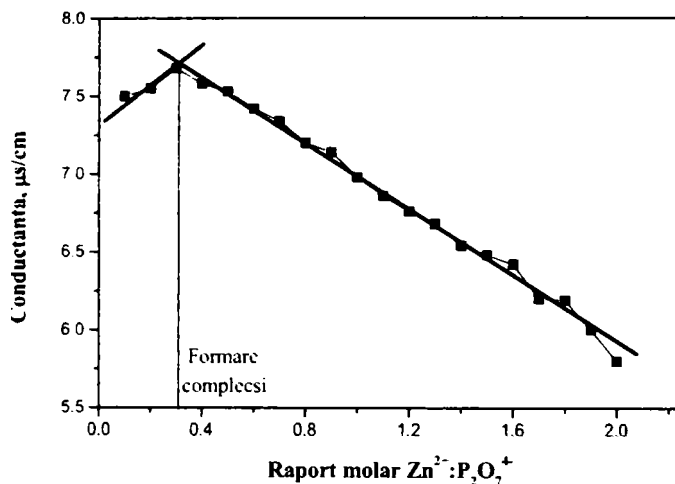
Nr. crt.	Raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$	Concentrația $ZnSO_4$ și $K_4P_2O_7$ , [mol/L]			
		0,075	0,1	0,15	0,2
		Conductanța, [ $\mu$ s/cm]			
1	0,1	6,12	7,24	7,50	7,88
2	0,2	6,14	7,33	7,55	7,90
3	0,3	6,20	7,40	7,68	8,02
4	0,4	6,19	7,30	7,58	8,16
5	0,5	6,17	7,19	7,53	8,05
6	0,6	6,15	6,99	7,42	7,98
7	0,7	6,14	6,83	7,34	7,86
8	0,8	6,13	6,75	7,20	7,82
9	0,9	6,13	6,60	7,14	7,78
10	1,0	6,11	6,50	6,98	7,69
11	1,1	6,09	6,45	6,86	7,68
12	1,2	6,07	6,20	6,76	7,55
13	1,3	6,05	6,19	6,68	7,46
14	1,4	6,04	6,00	6,54	7,38
15	1,5	6,02	5,97	6,48	7,24
16	1,6	6,01	5,80	6,42	7,16
17	1,7	5,99	5,70	6,20	7,13
18	1,8	5,98	5,65	6,19	6,96
19	1,9	5,97	5,63	6,00	6,88
20	2,0	5,95	5,6	5,80	6,80



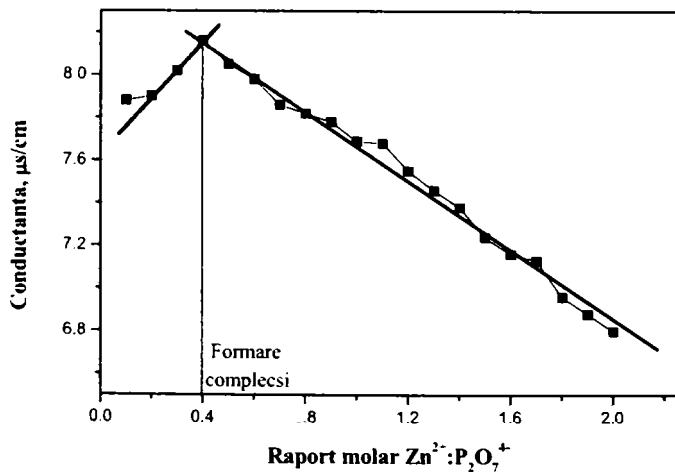
**Figura 6.8.** Dependența conductanței funcție de raportul molar, la concentrația de  $0,075\text{M}$  la  $25^\circ\text{C}$



**Figura 6.9.** Dependența conductanței funcție de raportul molar, la concentrația de  $0,1\text{M}$  la  $25^\circ\text{C}$



**Figura 6.10.** Dependența conductanței funcție de raportul molar, la concentrația de 0,15M la 25°C.

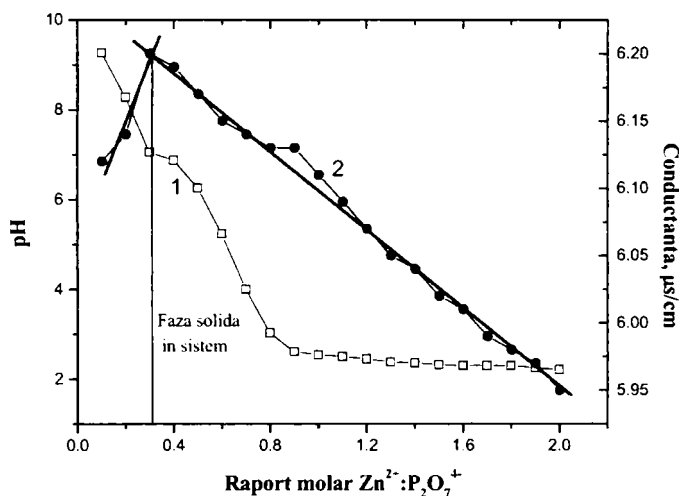


**Figura 6.11.** Dependența conductanței funcție de raportul molar, la concentrația de 0,2 M la 25°C.

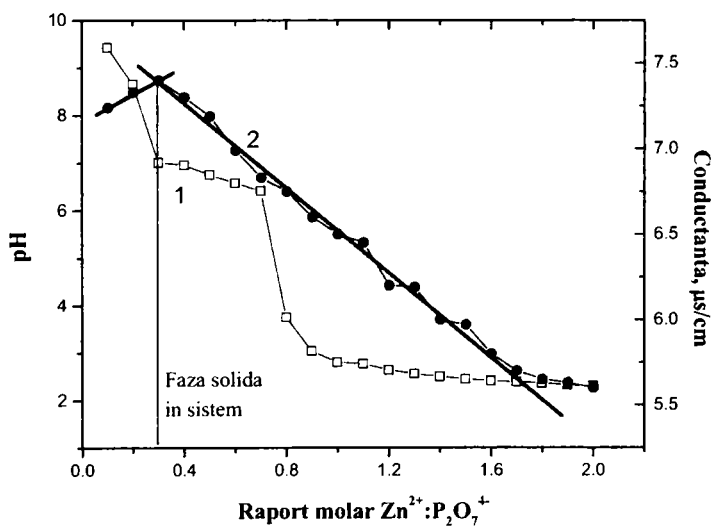
Cercetările experimentale au arătat că există o strânsă legătură între conductanță, raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$  și concentrația reactanților, la temperatura constantă de 25°C. Alura curbelor dependenței conductanței de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$  pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților este asemănătoare, și se observă că în toate cazurile are loc o schimbare a pantei ceea ce pune în evidență formarea unui complex sau a unui produs solid [157].

În concluzie, conductanța ne indică formarea unor ioni complecși solubili de tipul pirofosfaților.

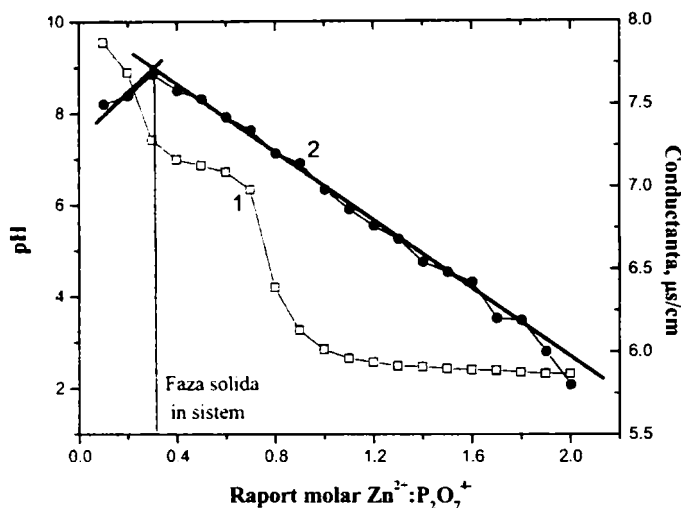
Prin urmare între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită (figurile 6.12 – 6.15).



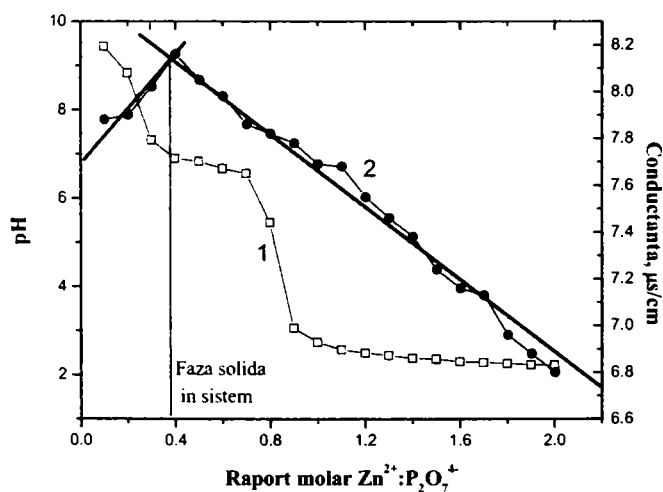
**Figura. 6.12.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar, la concentrația de 0,075M la 25°C.



**Figura. 6.13.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar, la concentrația de 0,1M la 25°C.



**Figura. 6.14.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar, la concentrația de 0,15 M la 25°C.



**Figura. 6.15.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar, la concentrația de 0,2 M la 25°C.

Din rezultatele obținute rezultă că dacă se urmărește obținerea îngrășămintelor complexe lichide este necesar să se lucreze în sistem, la valori mai mici ale raportului  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , decât cel corespunzător primei inflexiuni a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , respectiv corespunzător schimbării pantei conductanței de același raport.

### 6.1.4. Studii asupra gradului de separare ( $\alpha$ ) al zincului din soluție

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului de separare a zincului din soluții sub formă de pirofosfați s-a studiat dependența gradului de separare de parametrii procesului: raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților, pH-ului final al masei de reacție și a temperaturii [212, 216, 217, 219].

Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelele 6.6 - 6.11 și figurile 6.16 - 6.19.

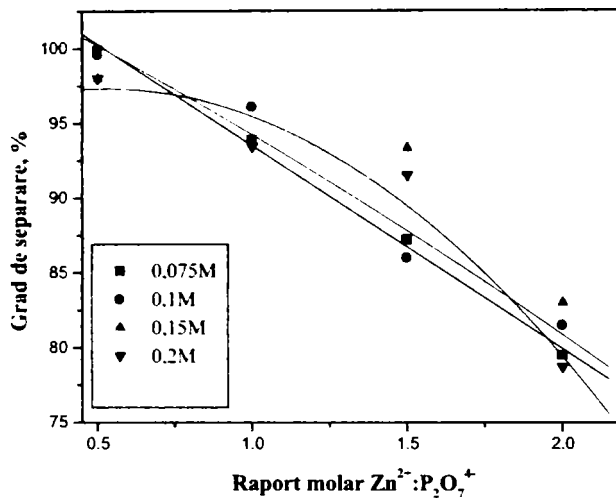
#### 6.1.4.1. Raportul molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$

Datele experimentale privind influența raportului molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$  asupra gradului de separarea zincului ( $\alpha$ ) din soluții, sunt redată în tabelul 6.6 și figura 6.16 [224].

**belul 6. 6.** Dependența gradului de separare a zincului din soluții de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

Raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$	Concentrația $ZnSO_4$ și $K_4P_2O_7$ , [mol/L]			
	0,075	0,1	0,15	0,2
	Grad de separare, [%]			
0,5:1	99,9	99,6	98,0	98,0
1:1	93,9	96,1	93,8	93,4
1,5:1	87,2	86,0	93,3	91,5
2:1	79,5	81,5	83,0	78,7

Datele experimentale din tabelul 6.6 au fost prelucrate cu ajutorul programului Origin 5.0 și prezentate în figura 6.16, iar expresiile matematice ale dependenței grad de separare de raportul molar, la diferite concentrații inițiale ale reactanților sunt redată în tabelul 6.7.



**Figura 6. 16.** Dependenta gradului de separare a zincului de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

**Tabelul 6.7.** Expresiile matematice ale dependențelor grad de separare -raport molar.

Nr. crt.	Concentrația $ZnSO_4$ și $K_4P_2O_7$ , [mol/L]	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
1	0,075	$Y=A+BX$ $A=107,1; B=-13,58$	0.99843
2	0,1	$Y = A + B1X + B2X^2$ $A=105.65; B1=-10.38; B2=-1$	0.98602
3	0,15	$Y = A + B1X + B2X^2$ $A=95.775; B1=6.15; B2=-6.1$	0.92526
4	0,2	$Y = A + B1X + B2X^2$ $A=95.1; B1=8.54; B2=-8.2$	0.95486

Din datele experimentale se constată că gradul de separare a zincului este influențat de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ . El scade odată cu mărirea raportului  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , nedepinzând de concentrația inițială a soluțiilor.

Prin urmare se consideră raportul optim  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}=0,5-1:1$ , raport cu care s-a lucrat în cercetările ulterioare.

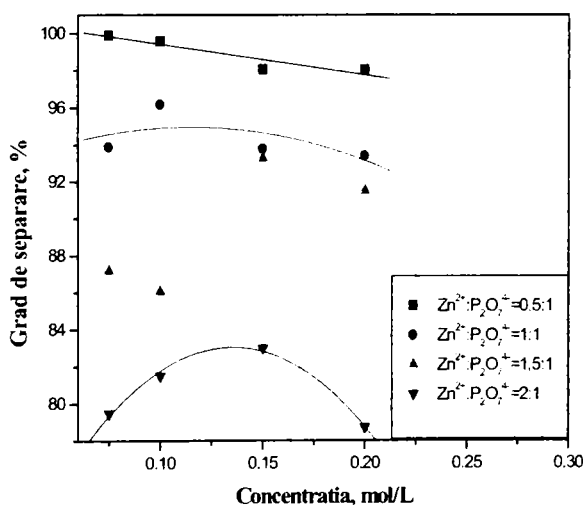


### 6.1.4.2. Concentrația inițială a soluțiilor

Datele experimentale privind influența concentrației inițiale a soluțiilor asupra gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) din soluții, la diferite rapoarte  $\text{Zn}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și la  $25^\circ\text{C}$ , sunt redată în tabelul 6.8. și figura 6.17.

**Tabelul 6. 8.** Dependența gradului de separare a zincului din soluții de concentrația inițială a soluțiilor la diferite rapoarte molare la  $25^\circ\text{C}$ .

Concentrația $\text{ZnSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]	Grad de separare, [%]			
	0,5:1	1:1	1,5:1	2:1
	Raport molar $\text{Zn}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$			
0,075	99,9	93,9	87,2	79,5
0,1	99,6	96,1	86,0	81,5
0,15	98,0	93,8	93,3	83,0
0,2	98,0	93,4	91,5	78,7



**Figura 6.17.** Dependența gradului de separare a zincului de concentrația inițială a soluțiilor, la diferite rapoarte molare la  $25^\circ\text{C}$ .

Prelucrarea acestor date cu ajutorul programului Origin 5.0, a permis să se stabilească expresiile matematice (tabelul 6.9) ale dependențelor gradului de separare de concentrația reactanților la diferite rapoarte molare  $\text{Zn}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

**Tabelul 6.9.** Expresiile matematice ale dependențelor grad de separare-concentrație.

Nr. crt.	Raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
1	0,5:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A=103,642; B_1=-58,93;$ $B_2=151,96$	0,9879
2	1:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A=91,78; B_1=275,37; B_2=-$ $1018,69$	0,9483
3	1,5:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A=73,83; B_1=202,4; B_2=-557,79$	0,9676
4	2:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A=64,43; B_1=275,38; B_2=-$ $1018,69$	0.9879

Din datele experimentale se observă că, gradul de separare a zincului este puțin influențat de concentrația inițială a soluțiilor. Din datele obținute se consideră concentrația optimă de 0,075M.

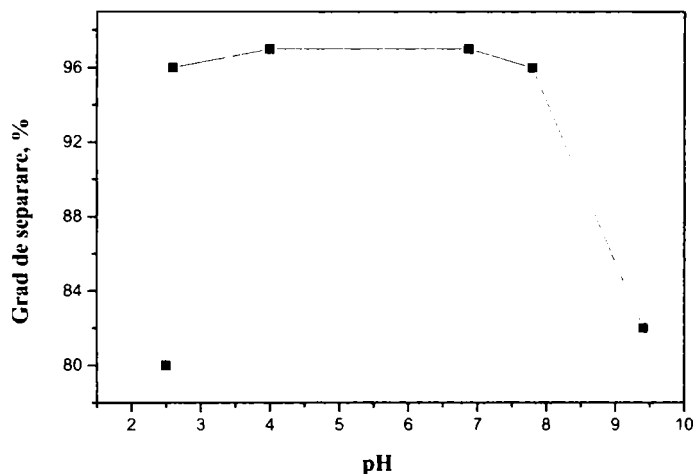
**În concluzie din datele prezentate putem spune că raportul optim este  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} = 0,5-1:1$  și concentrația de 0,075M.**

#### 6.1.4.3. pH-ul masei de reacție

Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție și diferite rapoarte molare, la concentrația de 0,075M, la temperatura de 25°C, este prezentată în tabelul 6.10 și figurile 6.18 și 6.19.

**Tabelul 6.10.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție la diferite rapoarte molare, la concentrația de 0,075M, la 25°C.

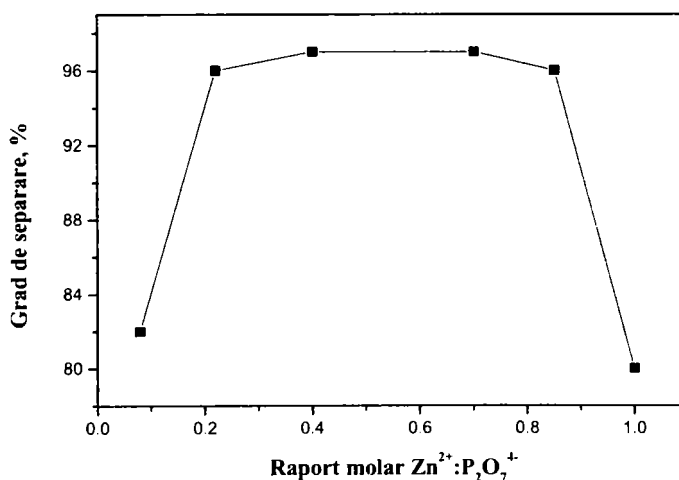
Nr. probă	Raport molar $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$	pH-ul	Grad de separare, [%]
1	0,08	9,4	82
2	0,22	7,8	96
3	0,4	6,8	97
4	0,7	4,0	97
5	0,85	2,6	96
6	1	2,5	80



**Figura 6.18.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare, la concentrația de 0,075M la 25°C.

Gradul de separare a zincului crește până la pH=2,6, rămâne practic constant la valoarea maximă între pH= 2,6-6,8, după care scade din nou. Gradul maxim de separare a zincului corespunde domeniului de pH= 2,6-6,8.

În concluzie, pentru a se obține grade maxime de separare a zincului din soluție, este necesar să se lucreze în domeniul de pH~ 4-7.



**Figura 6.19.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a zincului de raportul molar Zn<sup>2+</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, la diferite valori ale pH-lui la 25°C.

Din datele experimentale rezultă că gradul maxim de separare corespunde unui raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} = (0,4-0,7) : 1$ .

#### 6.1.4.4. Temperatura

Studiile privind dependențele gradului de separare ( $\alpha$ ) a zincului de temperatură s-au efectuat în condițiile optime stabilite anterior (pH-ul  $\text{optim} \sim 4-7$ , concentrația 0,075M și raportul  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} = 0,5:1$ ).

Datele experimentale asupra dependenței gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de temperatură, în condiții optime de pH, concentrație și raport molar, sunt redată în tabelul 6.11.

**Tabelul 6.11.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a zincului de temperatură, la raport molar  $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-} = 0,5:1$ , la concentrație 0,075 M și pH = 6,8.

Temperatura, [°C]	25	50	75	100
Grad de separare, [%]	99,9	99,9	99,9	99,9

Din aceste date rezultă că, în condiții optime de pH, gradul de separare a zincului nu este influențat practic de temperatură în limitele studiate. Din considerente economice temperatura ce poate fi folosită practic este de 25°C.

**În concluzie condițiile optime ale procesului, ce determină un grad maxim de separare a zincului ( $\alpha=99,9$ ), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, sunt: pH~ 4-7, raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} = 0,5:1$ , concentrația 0,075M și temperatura de 25°C.**

## 6.2. Studii asupra produselor solide separate

Produsele solide obținute au fost supuse unui studiu complex care cuprinde: analiza chimică, difracție de raze X, spectroscopie FT-IR, analiză termică.

### 6.2.1. Studii asupra compoziției chimice

Datele experimentale asupra compoziției chimice a produselor obținute în urma tratării soluțiilor de pirofosfat de potasiu cu soluții de sulfat de zinc, de concentrații inițiale bine determinate, la diferite rapoarte  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la temperatura de 25°C și un timp de agitare de 40-45 minute, sunt prezentate în tabelele 6.12– 6.16.

**Tabelul 6.12.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}$ , la concentrația inițială a reactanților 0,075M la 25°C.

Raport molar $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}$	pH	Conținut, [%]		
		$Zn^{2+}$	$K^+$	$P_2O_5$
0,5:1	6,2	23,3	7,4	52,0
1:1	2,6	26,2	3,6	45,9
1,5:1	2,3	24,0	6,0	51,9
2:1	2,2	25,8	1,5	47,4

**Tabelul 6.13.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților 0,1M la 25°C.

Raport molar $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}$	pH	Conținut, [%]		
		$Zn^{2+}$	$K^+$	$P_2O_5$
0,5:1	6,8	23,8	6,1	45,6
1:1	2,8	23,1	7,0	50,4
1,5:1	2,5	25,6	7,1	49,7
2:1	2,3	24,2	0,7	48,3

**Tabelul 6.14.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}$ , la concentrația inițială a reactanților 0,15M la 25°C.

Raport molar $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}$	pH	Conținut, [%]		
		$Zn^{2+}$	$K^+$	$P_2O_5$
0,5:1	7,0	22,7	7,8	51,4
1:1	2,7	25,0	3,4	47,6
1,5:1	2,4	19,8	6,4	52,5
2:1	2,3	23,7	5,8	50,1

**Tabelul 6.15.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-}$  la concentrația inițială a reactanților 0,2M la 25°C.

Raport molar $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-}$	pH	Conținut, [%]		
		$Zn^{2+}$	$K^+$	$P_2O_5$
<b>0,5:1</b>	7,0	21,5	7,7	51,2
<b>1:1</b>	3,0	23,3	7,5	51,4
<b>1,5:1</b>	2,4	23,4	6,7	50,0
<b>2:1</b>	2,2	23,6	4,8	49,4

Datele experimentale privind compoziția chimică a produselor solide, obținute la diferite valori ale pH-ului final al masei de reacție, în condiții optime ale procesului (concentrația 0,075M, raport molar  $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-} = 0,5 : 1$ ), la diferite temperaturi, sunt redată în tabelul 6.16.

**Tabelul 6.16.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite temperaturi, la raport molar  $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-} = 0,5:1$  și concentrația de 0,075M.

Temperatura, [°C]	pH	Conținut, [%]		
		$Zn^{2+}$	$K^+$	$P_2O_5$
<b>25</b>	6,3	23,3	7,4	51,9
<b>50</b>	6,9	19,0	6,4	52,3
<b>75</b>	6,6	19,4	7,6	50,9
<b>100</b>	7,0	18,3	5,1	50,9

Din datele experimentale rezultă că pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul inițial  $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-}$ , micșorându-se odată cu creșterea acestuia, iar compoziția produselor obținute este asemănătoare.

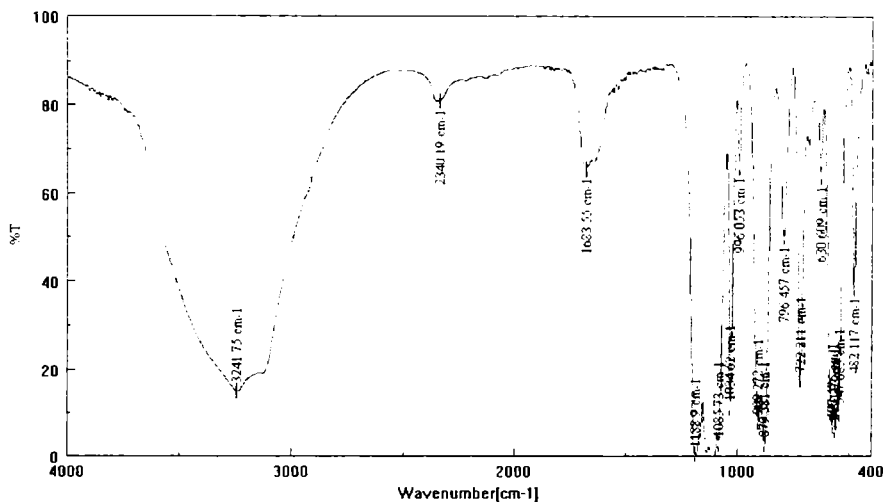
La aceeași concentrație inițială a soluției și raportul molar  $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-}$  dat pH-ul final al masei de reacție nu este influențat semnificativ de temperatură.

Conținutul de zinc variază între 19-27% , conținutul de potasiu între 0,5-8% și de  $P_2O_5$  este cuprins între 40-55% .

### 6.2.2. Studii spectroscopice FT-IR

Studiile FT-IR, au fost efectuate asupra produsului solid, obținut în condiții optime ale procesului: raport  $ZnSO_4 : K_4P_2O_7 = 0,5:1$ , concentrație 0,075M și temperatura de 25°C.

Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrele experimentale obținute (figura 6.20), sunt prezentate în tabelul 6.17 și sunt atribuite în conformitate cu datele din literatură (tabelul 5.2) [201-209].



**Figura 6.20.** Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}=0,5:1$ , la concentrația 0,075M la 25°C.

**Tabelul 6.17.** Domenii de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}=0,5:1$ , la concentrația de 0,075M la 25°C.

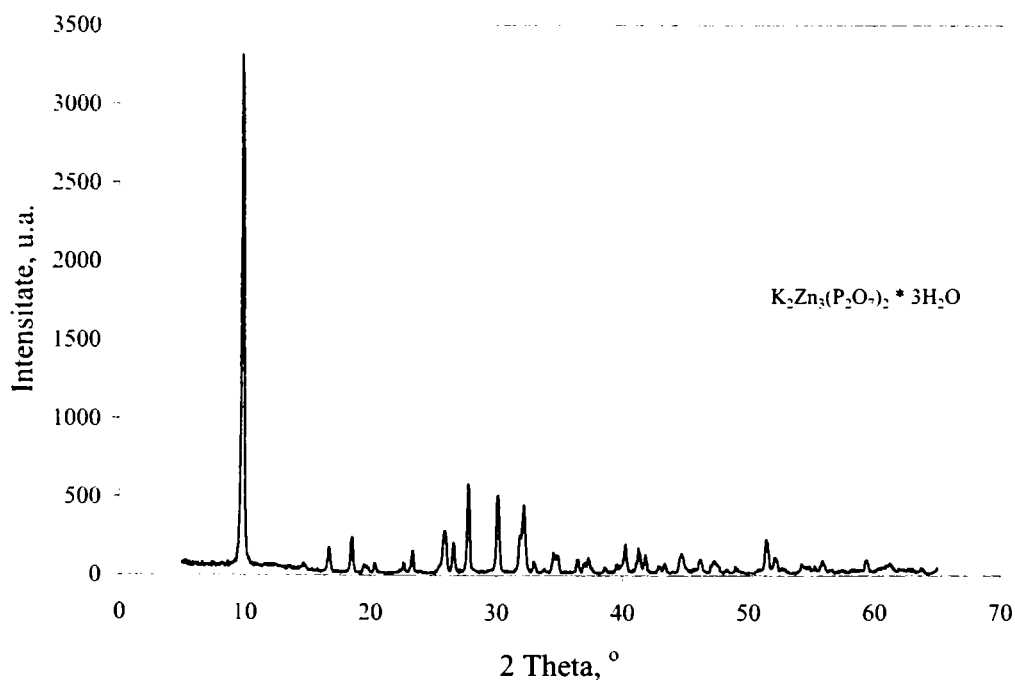
Gruparea	Domeniul de frecvență, [ $cm^{-1}$ ]
$\nu_s PO_2$	1128,9 (polifosfați)
$\delta PO_2$	534 (tetrafosfat), 580 (polifosfați)
$\nu PO_2$	1034,02, 1085,75
$\nu_{as} POP$	900, 272 (trifosfat), 996,03(polifosfați), 879 (polifosfați)
<b>Me - OH</b>	580, 1034,02
<b>P - OH</b>	2340,19
$\nu_s POP$	796,457 (polifosfați)
$P_2O_7^{4-}$	722,21

Spectrul FT-IR indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și polifosfați de zinc și potasiu.

### 6.2.3. Studii de difracție de raze X

Studiile de difracție de raze X au fost efectuate asupra produsului solid obținut în condiții optime ale procesului și anume: raport  $\text{ZnSO}_4:\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 0,5:1$ , la concentrație 0,075M și la temperatura de 25°C.

Difractograma obținută este prezentată în figura 6.21.



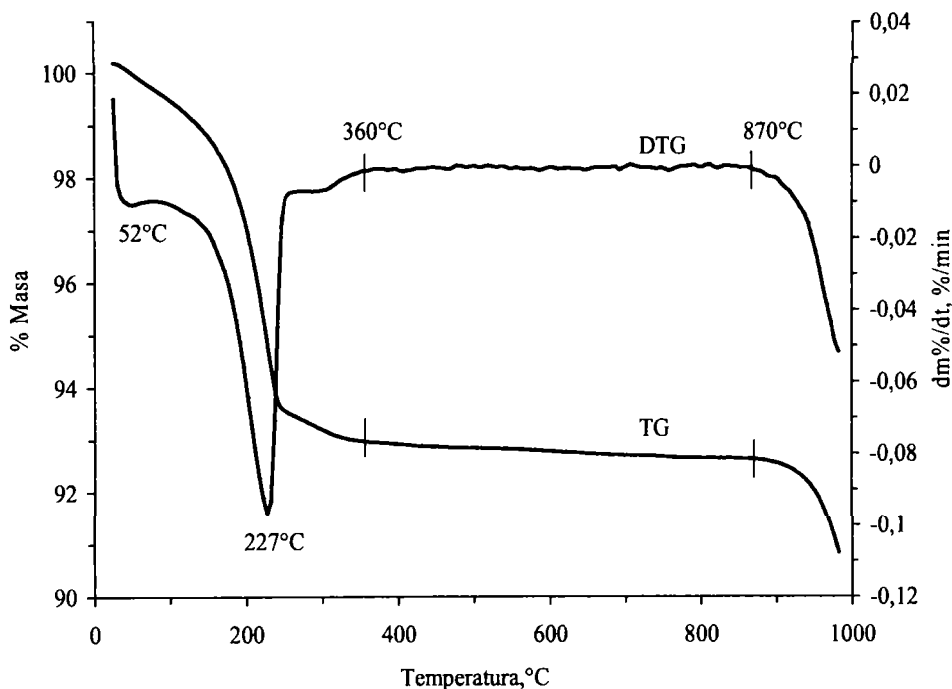
**Figura 6.21.** Difractograma de raze X a produsului solid obținut la raport molar  $\text{Zn}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 0,5:1$ , la concentrația 0,075M la 25°C.

Din analiza acesteia și compararea cu datele din literatură [225] rezultă că din sistem a cristalizat următorul compus  $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ .



### 6.2.4. Studii termice

Studiul termic a fost realizat pentru produsul  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \cdot 3H_2O$ , obținut în condiții optime (raport  $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-} = 0,5:1$ , la concentrație 0,075M și 25°C) și este prezentat în figura 6.22.



**Figura 6.22.** Studiul termic al produsului obținut la raport molar  $Zn^{2+} : P_2O_7^{4-} = 0,5:1$ , la concentrație 0,075M la 25°C.

În figură este prezentat comportamentul termic al pirofosfatului dublu de zinc și potasiu trihidrat [216].

La încălzire cu viteză constantă de 5°C/min, în intervalul de temperatură 25-360°C, proba suferă o pierdere de masă de 7,22% în două etape: prima cu viteză maximă la 52°C datorată (probabil) pierderii de umiditate, iar cea de-a doua cu viteză maximă la 227°C datorată probabil pierderii apei de cristalizare. Până la 870°C masa probei rămâne practic constantă. La 870°C începe un alt proces însoțit

de pierdere de masă care se datorează probabil descompunerii pirofosfatului până la metafosfați, care continuă și la 982°C, când reziduul este de 90,83%.

### 6.3. Concluzii

În timpul cercetărilor experimentale privind obținerea pirofosfaților dubli de zinc și potasiu, s-a observat că acest proces este influențat de condițiile de lucru. În acest sens s-a urmărit variația pH-ului masei de reacție, conductanței electrice și a gradului de separare în funcție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură.

S-a urmărit stabilirea condițiilor optime în vederea obținerii unor produse ușor de decantat și filtrat, realizării unui grad maxim de separare a ionilor de zinc. S-a realizat caracterizarea produselor obținute în vederea utilizării lor ca îngrășăminte de tipul PK cu microelemente.

S-a demonstrat ca există o strânsă legătură între pH-ul masei de reacție, raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură. La raport  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,55 : 1$  și  $pH \sim 6,5$ , în soluții apar precipitate, se formează o fază solidă, sub formă de precipitate ușor de decantat, filtrat și spălat.

Ca atare putem spune că, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de zinc și potasiu.

Din studiul asupra pH-ului final al masei de reacție a rezultat că depinde de raportul  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$  și este influențat puțin de concentrația inițială a soluției și de temperatură.

Studiile asupra conductanței au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a ionilor complecși microelement-pirofosfat în soluție. S-a observat că schimbarea pantei conductanței are loc la raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,3 - 0,4$ , ceea ce pune în evidență formarea unui complex sau a unui produs solid în sistem.

S-a observat că între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită și anume: dacă se urmărește obținerea îngrășămintelor complexe lichide este necesar să se lucreze în sistem la valori mai mici ale raportului  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , decât cel corespunzător primei inflexiuni a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , respectiv corespunzător schimbării pantei conductanței de același raport.

Cercetările experimentale, privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a zincului din soluții, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de zinc și potasiu și anume: raportul molar  $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}=0,5-1:1$ , concentrația de 0,075M ,  $pH \sim 4-7$  și temperatura de 25°C.

Din datele experimentale rezultă că pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul inițial  $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}$ , micșorându-se odată cu creșterea acestuia, iar compoziția produselor obținute este asemănătoare.

La aceeași concentrație inițială a soluției și raportul molar  $Zn^{2+}: P_2O_7^{4-}$  dat pH-ul final al masei de reacție nu este influențat semnificativ de temperatură.

Din compoziția chimică a rezultat că conținutul de ion de zinc variază între 19-27% , de ioni de potasiu între 0,5-8% și de  $P_2O_5$  este cuprins între 40-55% .

Spectrele rezultate din studiile FT-IR ne indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și polifosfați de zinc și potasiu.

Studiile röntgenografice au fost efectuate asupra produsului solid obținut în condiții optime ale procesului și anume: raport  $ZnSO_4:K_4P_2O_7= 0,5:1$ , concentrație 0,075M și temperatura de 25°C. Din analiza acesteia și compararea cu datele din literatură rezultă că din sistem a cristalizat următorul compus  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \times 3 H_2O$ .

În analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a studiat comportamentul termic al pirofosfatului dublu de zinc și potasiu trihidrat.

Studiile efectuate ne-au permis să stabilim condițiile optime pentru obținerea îngrășămintelor solide și lichide de tipul PK-Zn, respectiv a pirofosfaților de zinc-potasiu ce pot fi utilizați în alte scopuri.

# **CAPITOLUL VII. STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DUBLI DE COBALT ȘI POTASIU**

## ***7.1. Studii asupra procesului de separare a cobaltului din soluție***

Modul de lucru este același cu cel prezentat în capitolul V.

În timpul cercetărilor experimentale privind obținerea pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu, s-a observat că acest proces este influențat de condițiile de lucru. În consecință pe parcursul procesului, odată cu modificarea acestora, s-a urmărit variației pH-ului masei de reacție, conductanței electrice și a gradului de separare de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația reactanților și temperatură, pentru stabilirea condițiilor optime [219, 226, 227].

### **7.1.1. Studii asupra pH-ului masei de reacție**

Cercetările experimentale au demonstrat ca există o strânsă legătură între pH-ul masei de reacție, raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură [226].

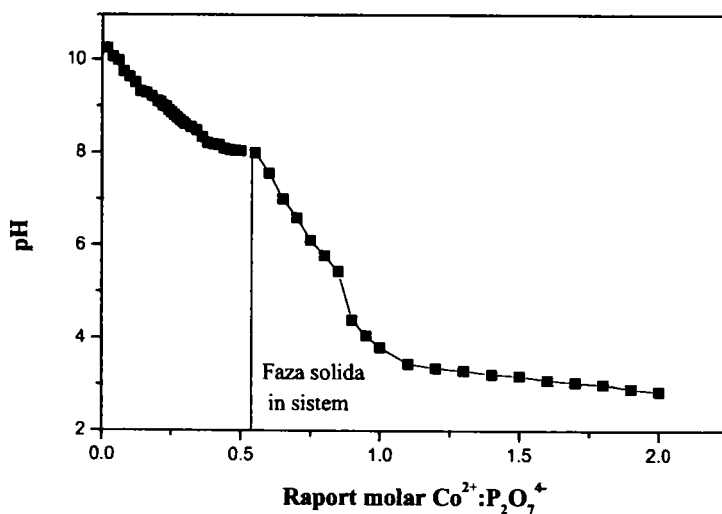
Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{Co}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , utilizând soluții de diferite concentrații molare ale reactanților și la temperatura de 25°C, sunt prezentate în tabelul 7.1, respectiv figurile 7.1.-7.5

**Tabelul 7.1.** Dependența pH-ului masei de reacție funcție de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații ale soluțiilor la temperatură constantă de 25°C.

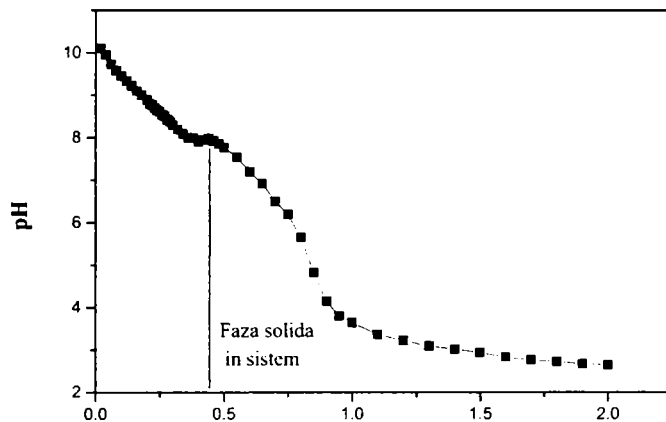
Nr. crt.	Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Concentrația $\text{CoSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]			
		0,075	0,1	0,15	0,2
		Valori ale pH-ului masei de reacție			
1	0,02	10,25	10,10	10,17	10,27
2	0,04	10,07	9,95	9,98	10,10
3	0,06	9,98	9,73	9,82	9,95
4	0,08	9,75	9,58	9,67	9,81
5	0,1	9,63	9,45	9,56	9,70
6	0,12	9,51	9,33	9,45	9,59
7	0,14	9,32	9,22	9,36	9,50
8	0,16	9,29	9,10	9,25	9,39
9	0,18	9,21	9,00	9,15	9,30
10	0,2	9,11	8,89	9,05	9,21
11	0,21	9,09	8,80	9,00	9,19
12	0,22	9,01	8,77	8,95	9,11
13	0,23	8,99	8,70	8,90	9,08
14	0,24	8,91	8,64	8,85	9,02
15	0,25	8,86	8,61	8,80	8,99
16	0,26	8,81	8,53	8,75	8,92
17	0,27	8,75	8,50	8,70	8,86
18	0,28	8,70	8,42	8,63	8,82
19	0,29	8,65	8,38	8,60	8,79
20	0,3	8,61	8,30	8,53	8,70
21	0,32	8,55	8,19	8,43	8,60
22	0,34	8,48	8,09	8,34	8,50
23	0,36	8,33	8,00	8,30	8,41
24	0,38	8,21	7,99	8,24	8,33
25	0,4	8,18	7,90	8,16	8,26
26	0,42	8,16	7,95	8,14	8,21
27	0,44	8,09	7,98	8,24	8,17
28	0,46	8,06	7,92	8,20	8,17
29	0,48	8,04	7,86	8,16	8,16
30	0,5	8,03	7,77	8,08	8,15
31	0,55	8,00	7,54	7,95	8,11
32	0,6	7,55	7,20	7,80	8,10
33	0,65	7,00	6,92	7,64	8,03
34	0,7	6,60	6,50	7,38	7,89
35	0,75	6,11	6,19	7,21	7,69
36	0,8	5,78	5,65	6,81	7,48
37	0,85	5,43	4,83	6,55	7,25

**Tabelul 7.1.** Continuare

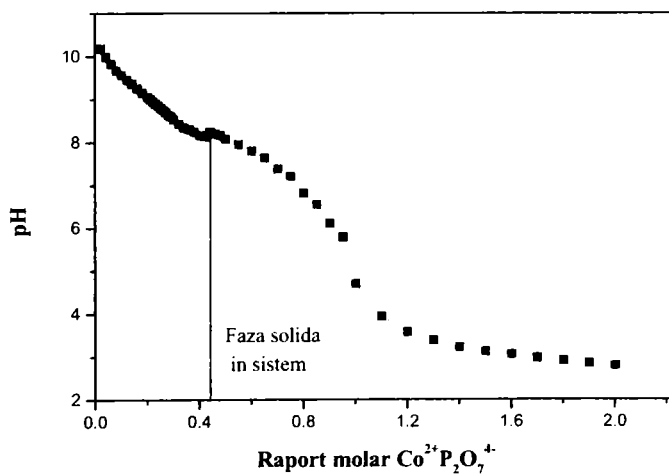
38	0,90	4,39	4,14	6,11	6,84
39	0,95	4,05	3,80	5,79	6,56
40	1	3,80	3,64	4,70	6,14
41	1,1	3,44	3,36	3,94	4,71
42	1,2	3,35	3,22	3,58	3,90
43	1,3	3,29	3,09	3,38	3,60
44	1,4	3,22	3,01	3,22	3,40
45	1,5	3,18	2,93	3,12	3,25
46	1,6	3,09	2,83	3,05	3,12
47	1,7	3,04	2,76	2,97	3,05
48	1,8	3,00	2,72	2,91	2,98
49	1,9	2,90	2,67	2,84	2,92
50	2	2,84	2,64	2,79	2,88



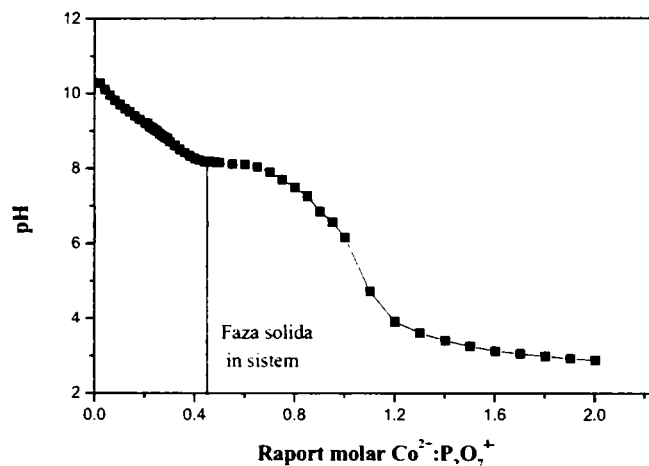
**Figura 7.1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrație 0,075 M la 25°C.



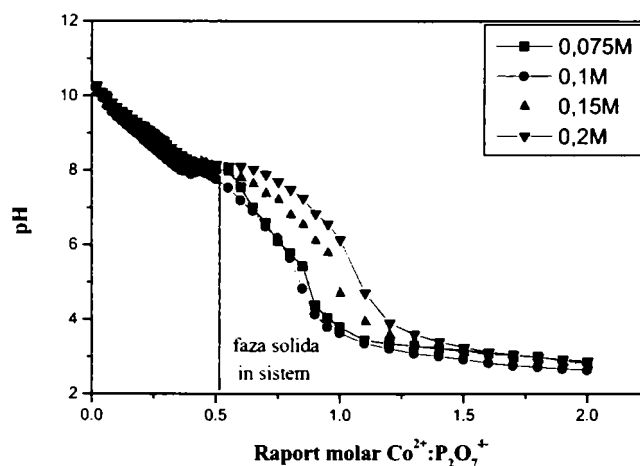
**Figura 7.2.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrație 0,1 M la 25°C.



**Figura 7.3.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrație 0,15 M la 25°C.



**Figura 7.4.** Dependenta pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrație 0,2 M la 25°C.



**Figura 7.5.** Dependenta pH-ului masei de reacție în funcție de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații ale soluțiilor la 25°C.

Din datele experimentale se observă că există o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și că alura curbei nu este influențată de concentrația soluțiilor.

Curbele prezintă două inflexiuni, una la o valoare a raportului molar de  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,45-0,5$  și a doua la o valoare a raportului molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 1$ . În



domeniul de rapoarte  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1 - 2:1$ , pH-ul masei de reacție rămâne practic constant. La raport  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,5 : 1$  și  $\text{pH} \sim 8$ , în soluții apar precipitate ușor de decantat, filtrat și spălat.

pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu.

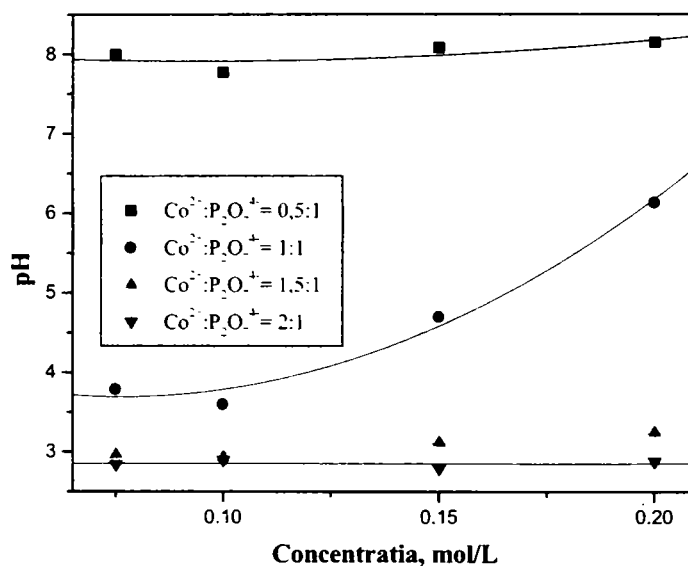
### 7.1.2. Studii asupra pH-ului final al masei de reacție

Cercetările experimentale au demonstrat că există o strânsă legătură între pH-ul final al masei de reacție, raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și concentrația reactanților, la temperatură constantă de 25°C [226, 227].

Datele experimentale privind dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la temperatura de 25°C sunt prezentate în tabelul 7.2 și figura 7.6.

**Tabelul 7.2.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare la 25°C.

Concentrația $\text{CoSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [mol/L]	Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$			
	0,5:1	1:1	1,5:1	2:1
	Valori ale pH-ului final			
0,075	8,03	3,80	3,18	2,84
0,1	7,77	3,64	2,93	2,64
0,15	8,08	4,70	3,12	2,79
0,2	8,15	6,14	3,25	2,88



**Figura 7.6.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare la 25°C.

Prelucrarea datelor cu ajutorul programului Origin 5.0, a permis să se stabilească expresiile funcțiilor matematice (tabelul 7.3.) ale dependenței pH-ului final al masei de reacție de concentrația reactanților la diferite rapoarte molare  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

**Tabelul 7.3.** Expresiile funcțiilor matematice ale dependențelor pH-concentrație.

Nr. crt.	Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
1	0,5:1	$y_0 + Ae^{(x/t)}$ $y_0 = 7,87365$ , $A = 0,05519$ , $t = 0,0671$	-
2	1:1	$Y = A + B_1X + B_2X^2$ $A = 4,623$ ; $B_1 = -24,54$ ; $B_2 = 161,567$	0,98503
3	1,5:1	$Y = A + BX$ $A = 2,735$ ; $B = 2,528$	0,98198
4	2:1	$Y = A + BX$ $A = 2,853$ ; $B = -0,00678$	0,99515

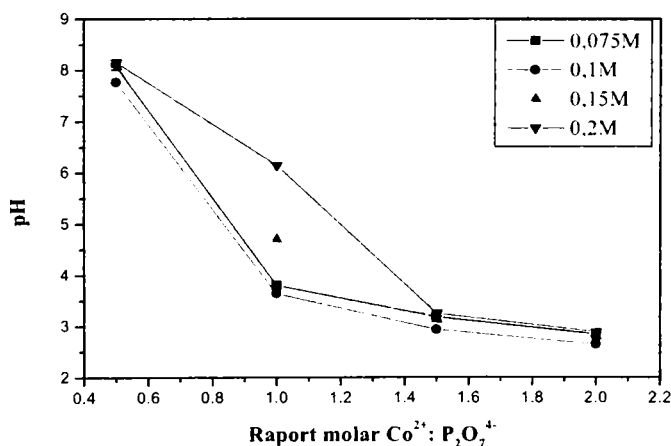
pH-ul final al masei de reacție depinde de concentrația inițială a reactanților, la același raport  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , el cunoscând o creștere nesemnificativă odată cu mărirea concentrației reactanților.

Se observă că pH-ul final al masei de reacție scade odată cu creșterea raportului molar la aceeași concentrație.

Datele experimentale privind dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale reactanților și temperatura de 25°C, sunt redată în tabelul 7.4 și figura 7.7.

**Tabelul 7.4.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar, la diferite concentrații ale reactanților la 25°C.

Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Concentrația $\text{CoSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]			
	0,075	0,1	1,5:1	2:1
	Valori ale pH-ului final			
0,5:1	8,03	7,77	8,08	8,15
1:1	3,80	3,64	4,70	6,14
1,5:1	3,18	2,93	3,12	3,25
2:1	2,84	2,64	2,79	2,88



**Figura 7.7.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar, la diferite concentrații ale reactanților la 25°C.

Din aceste date rezultă că pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , este influențat puțin de concentrația inițială a soluției și scade brusc până la raportul  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}\sim 1$ , după care practic tinde către o valoare constantă.

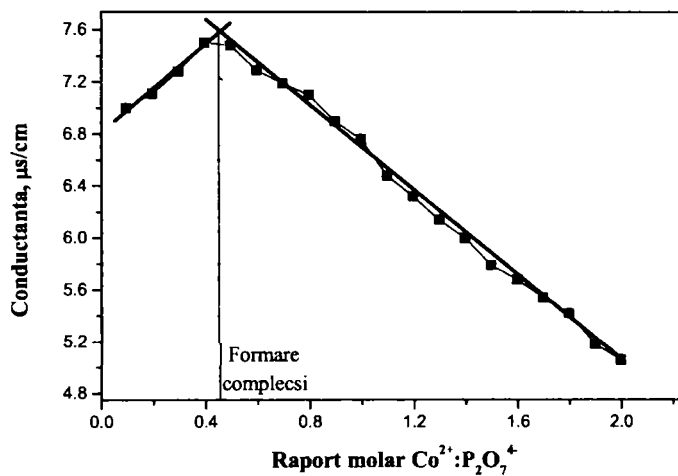
### 7.1.3. Studii asupra conductanței

Studiile au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a ionilor complecși microelement-pirofosfat în soluție.

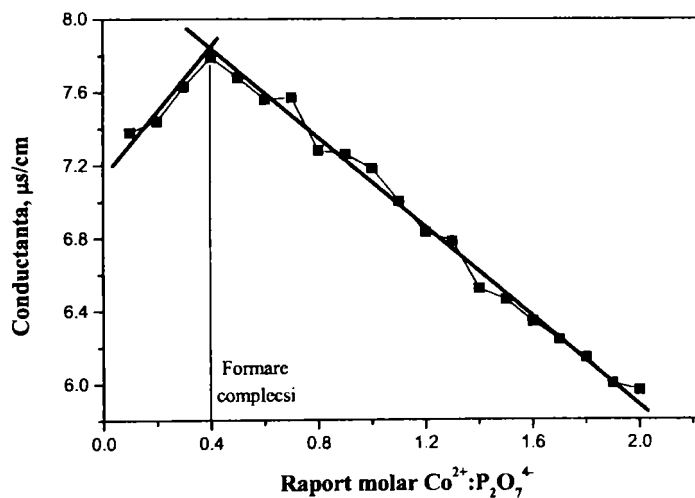
Datele experimentale privind dependența conductanței de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale reactanților și la temperatura de 25°C, sunt prezentate în tabelul 7.5 și figurile 7.8-7.11.

**Tabelul 7.5.** Dependența conductanței de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

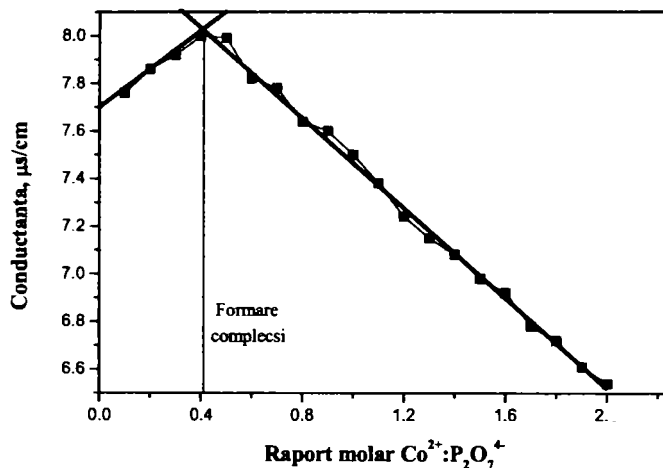
Nr. crt.	Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Concentrația $\text{CoSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]			
		0,075	0,1	0,15	0,2
		Conductanța, [ $\mu\text{s}/\text{cm}$ ]			
1	0,1	7,00	7,38	7,76	7,72
2	0,2	7,11	7,44	7,86	7,80
3	0,3	7,28	7,63	7,92	7,89
4	0,4	7,50	7,79	8,00	8,02
5	0,5	7,48	7,68	7,99	8,00
6	0,6	7,29	7,56	7,82	7,84
7	0,7	7,19	7,57	7,78	7,82
8	0,8	7,10	7,28	7,64	7,72
9	0,9	6,90	7,26	7,60	7,60
10	1,0	6,76	7,18	7,50	7,46
11	1,1	6,48	7,00	7,38	7,40
12	1,2	6,32	6,83	7,24	7,28
13	1,3	6,14	6,78	7,15	7,18
14	1,4	6,00	6,52	7,08	7,10
15	1,5	5,79	6,46	6,98	6,99
16	1,6	5,68	6,34	6,92	6,96
17	1,7	5,54	6,24	6,78	6,80
18	1,8	5,42	6,14	6,72	6,74
19	1,9	5,18	6,00	6,61	6,64
20	2,0	5,06	5,96	6,54	6,58



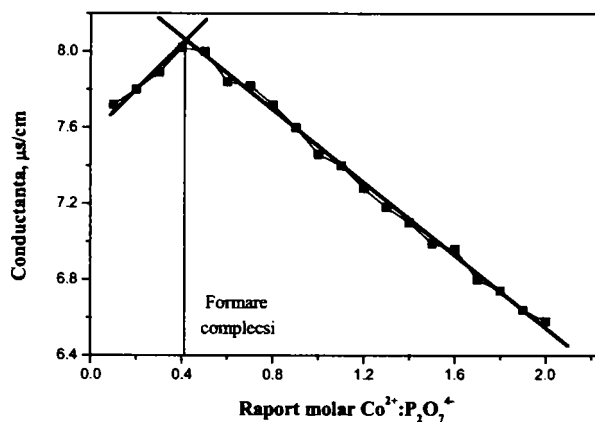
**Figura 7.8.** Dependența conductanței de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrația de  $0,075\text{M}$  la  $25^\circ\text{C}$ .



**Figura 7.9.** Dependența conductanței de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrația de  $0,1\text{M}$  la  $25^\circ\text{C}$ .



**Figura 7.10.** Dependența conductanței de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrația de 0,15 M la 25°C.



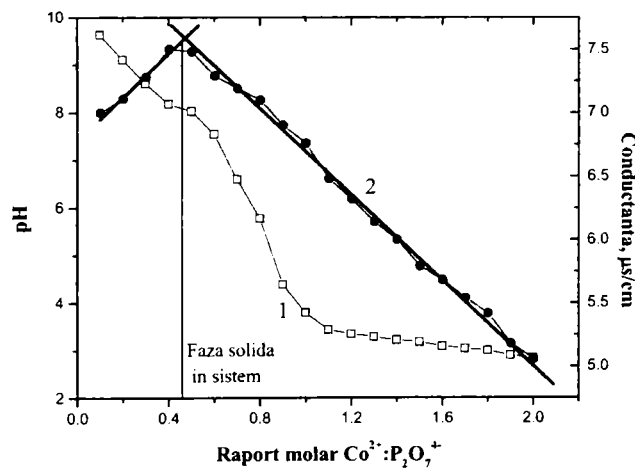
**Figura 7.11.** Dependența conductanței de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrația de 0,2 M la 25°C.

Cercetările experimentale au arătat că există o strânsă legătură între conductanță, raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și concentrația reactanților la temperatură constantă de 25°C. Alura curbelor dependenței conductanței de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților, este asemănătoare. Ea prezintă o inflexiune bine definită, pentru toate concentrațiile într-un domeniu al

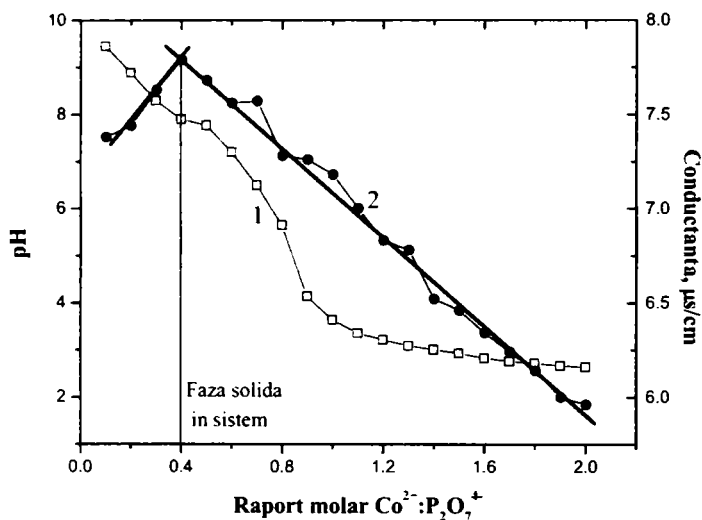
raportului molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,4-0,45$ . Peste această valoare a raportului dat, în sistem apare fază solidă.

În concluzie, conductanța ne indică formarea în sistem a unor ioni complecși solubili.

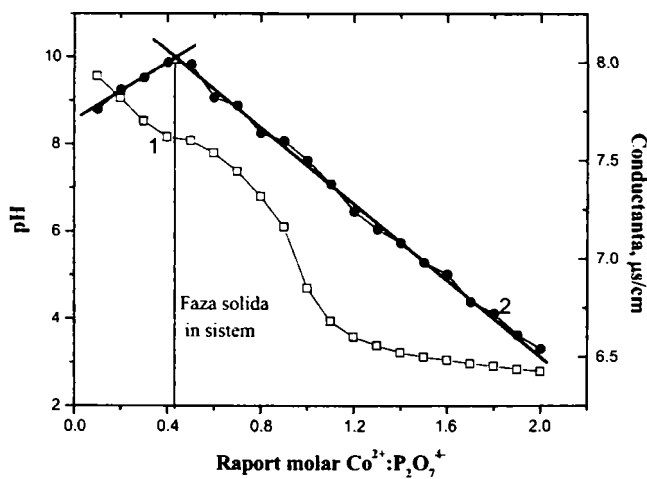
Prin urmare, se observă că, între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită și anume: inflexiunea de pe curba pH-ului corespunde aproximativ cu schimbarea pantei pe curba conductanței. Se observă că, inflexiunea pe curba pH-ului, respectiv schimbarea pantei pe cea a conductanței electrice are loc la un raport molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,45$  (figurile 7.12 – 7.15), ceea ce pune în evidență formarea unui complex, dacă soluția este limpede sau formarea unui produs solid dacă din sistem se separă fază solidă [157].



**Figura. 7.12.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar la concentrația de 0,075 M la 25°C.

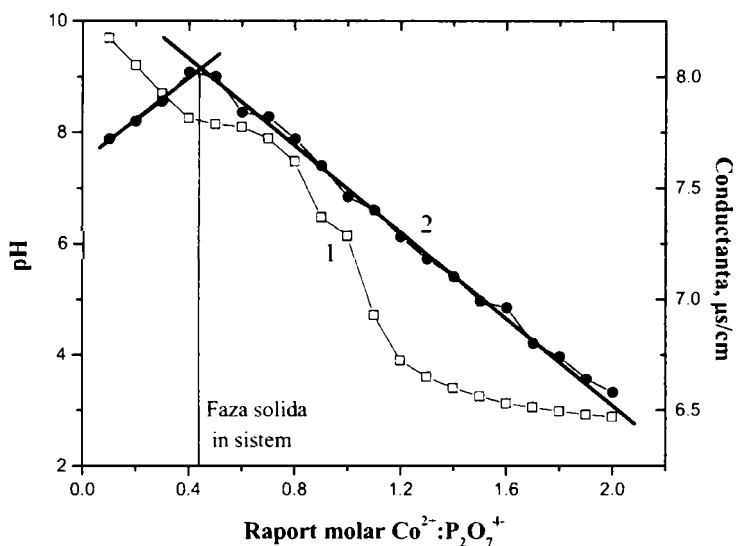


**Figura. 7.13.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar la concentrația de 0,1 M la 25°C.



**Figura. 7.14.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar la concentrația de 0, 15 M la 25°C.





**Figura. 7.15.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar la concentrația de 0,2 M la 25°C.

#### 7.1.4. Studii asupra gradului de separare ( $\alpha$ ) a cobaltului din soluție

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului de separare a cobaltului din soluții sub formă de pirofosfați s-a studiat dependența gradului de separare de parametrii procesului: raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților, pH-ului final al masei de reacție și a temperaturii [226, 227].

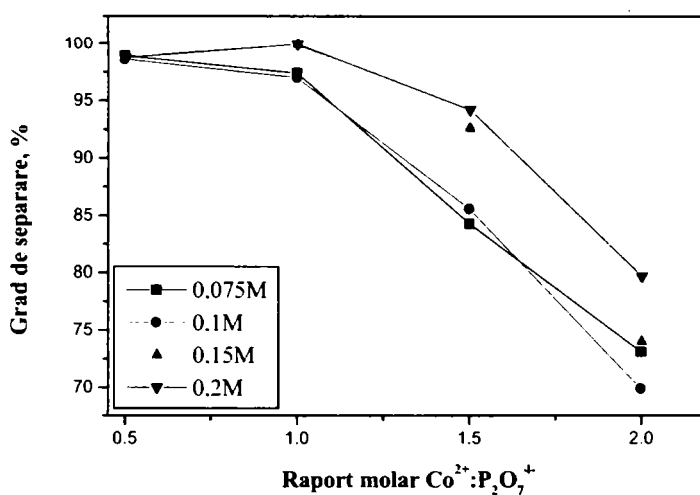
Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelele 7.6- 7.11 și figurile 7.16- 7.19.

##### 7.1.4.1. Raportul molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Datele experimentale privind influența raportului molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  asupra gradului de separare a cobaltului ( $\alpha$ ) din soluții, sunt redade în tabelul 7.6 și figura 7.16.

**Tabelul 7. 6.** Dependența gradului de separare a cobaltului de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Concentrația $\text{CoSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]			
	0,075	0,1	0,15	0,2
	Grad de separare, [%]			
0,5:1	98,9	98,6	98,9	98,8
1:1	97,4	97,0	99,9	99,9
1,5:1	84,3	85,6	92,6	94,2
2:1	73,1	69,9	74,0	79,7

**Figura 7. 16.** Dependența gradului de separare a cobaltului de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

Din datele experimentale rezultă că gradul de separare a cobaltului este influențat de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

Gradul maxim de separare a cobaltului din soluție ( $\alpha = 99,9\%$ ) se obține la raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$  și la o concentrație a soluțiilor inițiale de 0,15M și 0,2M.

Prin urmare se consideră raportul optim  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , raport cu care s-a lucrat în cercetările ulterioare.

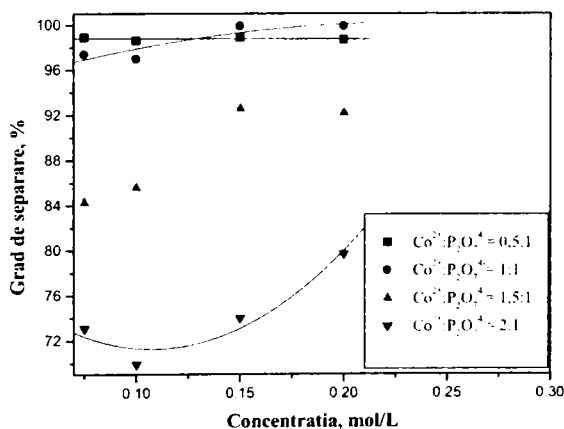
### 7.1.4.2. Concentrația inițială a soluțiilor

Datele experimentale privind influența concentrației inițiale a soluțiilor asupra gradului de separare a cobaltului ( $\alpha$ ) din soluții, la diferite rapoarte  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , sunt redată în tabelul 7.7 și figura 7.17.

**Tabelul 7.7.** Dependența gradului de separare a cobaltului din soluții de concentrația inițială a soluțiilor, la diferite rapoarte molare la  $25^\circ\text{C}$ .

Concentrația $\text{CoSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]	Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$			
	0,5:1	1:1	1,5:1	2:1
	Grad de separare, [%]			
0,075	98,9	97,4	84,3	73,1
0,1	98,6	97,0	85,6	69,9
0,15	98,9	99,9	92,6	74,0
0,2	98,7	99,9	94,2	79,7

Datele experimentale din tabelul 7.7 au fost prelucrate cu ajutorul programului Origin 5.0 și prezentate în figura 7.17, iar expresiile funcțiilor matematice ale dependenței grad de separare de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare sunt redată în tabelul 7.8.



**Figura 7.17.** Dependența gradului de separare a cobaltului din soluții de concentrația inițială a soluțiilor, la diferite rapoarte molare la  $25^\circ\text{C}$ .

**Tabelul 7.8.** Expresiile matematice ale dependențelor grad de separare-concentrație.

Nr. crt.	Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
1	0,5:1	$Y=A+BX$ $A=5,755; B=0,514$	0,99905
2	1:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A=5,582; B_1= 3,465; B_2=-0,99$	0,99585
3	1,5:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A= 5,605; B_1=0,742; B_2=-0,14$	0,98133
4	2:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A= 83,23; B_1=-222,32;$ $B_2=1030,35$	0,9804

Din datele experimentale se observa că, gradul de separare a cobaltului din soluții este influențat de concentrația inițială a soluțiilor. Gradul maxim de separare al cobaltului se obține la concentrația de 0,15M.

**În concluzie din datele prezentate mai sus putem spune că raportul optim este  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}= 1:1$ , și concentrația de 0,15 M. Din aceste considerente, în continuare, studiul a fost realizat la acest raport și la această concentrație a soluției inițiale.**

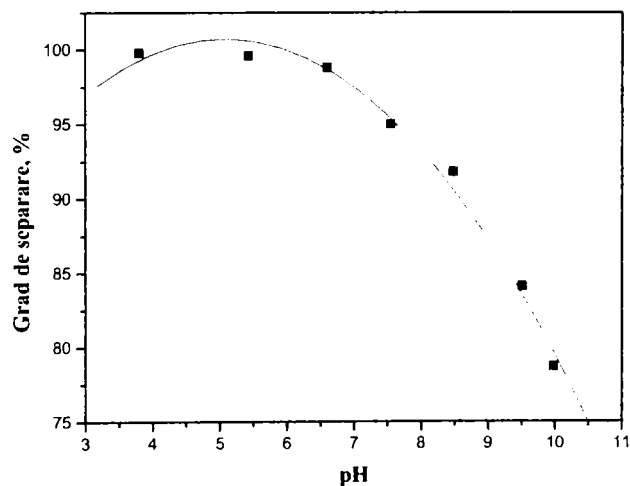
#### 7.1.4.3. pH-ul masei de reacție

Dependența gradului de separare a cobaltului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție și diferite rapoarte molare, la concentrația de 0,15 M , la temperatura de 25°C este prezentată în tabelul 7.9 și figurile 7.18 și 7.19.

**Tabelul 7.9.** Dependența gradului de separare a cobaltului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție la diferite raporte molare, la concentrația de 0,15M la 25°C.

Nr. probă	Raport molar $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pH	Grad de separare, [%]
1	0,04	9,98	78,7
2	0,12	9,51	84,1
3	0,34	8,48	91,8
4	0,60	7,55	95,0
5	0,70	6,60	98,8
6	0,85	5,43	99,6
7	1,00	3,80	99,8

Datele experimentale din tabelul 7.9 au fost prelucrate cu ajutorul programului Origin 5.0 și prezentate în figura 7.18, iar expresiile funcțiilor matematice ale dependenței grad de separare de pH-ul masei de reacție, sunt redate în tabelul 7.10.

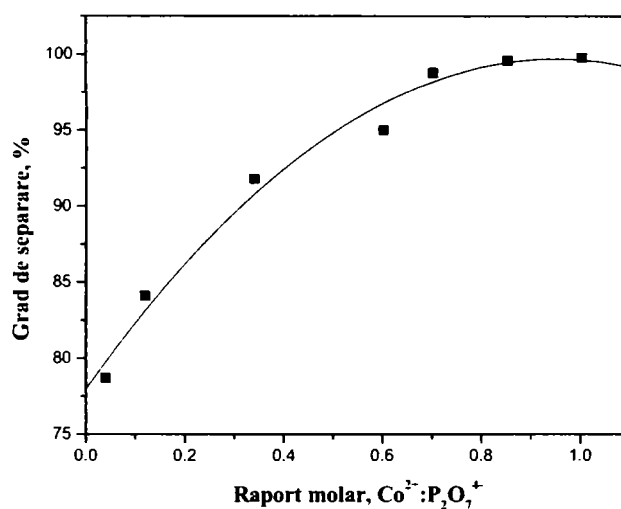


**Figura 7.18.** Dependența gradului de separare a cobaltului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție la diferite raporte molare, la concentrația de 0,15M la 25°C.

**Tabelul 7.10.** Expresia matematică a dependenței grad de separare-pH.

Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A= 78,153; B_1=8,89; B_2=-0,875$	0,98978

Gradul de separare a cobaltului scade, odată cu creșterea pH-ului masei de reacție. În domeniul de pH= 3,8 – 6,6, gradul de separare a cobaltului este aproximativ constant, având valoare maximă ( $\alpha \sim 99\%$ ), după care scade brusc. În concluzie pentru a se obține grade maxime de separare a cobaltului din soluție, se lucrează în domeniul de pH~ 3,8-6,6.



**Figura 7.19.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a cobaltului de raportul molar  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , la diferite valori ale pH-ului la 25°C.

Datele experimentale din tabelul 7.9 au fost prelucrate cu ajutorul programului Origin 5.0 și prezentate în figura 7.19, iar expresiile funcțiilor matematice ale dependenței grad de separare de raportul molar  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , sunt redată în tabelul 7.11.

**Tabelul 7.11.** Expresia matematică a dependenței grad de separare-raport molar.

Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A= 77.96; B_1=45,9; B_2=-24,21$	0,98372

Se observă că, gradul maxim de separare corespunde unui raport molar  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-}=(0,7-1) : 1$ .

#### 7.1.4.4. Temperatura

Studiile privind dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a cobaltului de temperatură s-au efectuat în condițiile optime stabilite anterior ( pH-ul<sub>optim</sub> ~ 3,8-6,6, concentrația 0,15M și raportul  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-} = 1:1$ ) [226].

Datele experimentale asupra dependenței gradului de separare a cobaltului ( $\alpha$ ) de temperatură, în condiții optime de pH, concentrație și raport molar sunt redate în tabelul 7.12.

**Tabelul 7.12.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a cobaltului de temperatură la raport molar  $Co^{2+} : P_2O_7^{4-} = 1:1$  la concentrație 0,15 M și pH = 6,6.

Temperatura, [°C]	25	50	75	100
Grad de separare, [%]	99,9	93,7	94,4	93,9

Din aceste date, se observă că temperatura influențează foarte puțin gradul de separare a cobaltului. La 25°C se obține gradul maxim de separare  $\alpha=99,9\%$ , ceea ce constituie un avantaj și din punct de vedere economic.

**Condițiile optime ale procesului ce determină un grad maxim de separare a cobaltului ( $\alpha=99,9$ ), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat sunt: pH ~ 3,8 – 6,6, raport molar  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-}= 1:1$ , concentrația 0,15M și temperatura de 25°C.**

## 7.2. Studii asupra produselor solide separate

Produsele solide obținute au fost supuse unui studiu complex care cuprinde: analiză chimică, difracție de raze X, spectroscopie FT-IR, analiză termică.

### 7.2.1. Studii asupra compoziției chimice

Din cercetările experimentale, s-a constatat că la concentrația de 0,075M și 0,1M, la toate rapoartele molare studiate, se obține o masă de reacție tulbură, vâscoasă, aspect gelatinos, foarte stabilă în timp, de culoare ciclamen care prezintă precipitat coloidal nefiltrabil. Acest lucru nu a permis obținerea unor precipitate ușor filtrabile, care să poată fi supuse analizelor complexe. Întreaga cantitate de cobalt a rămas în masa de reacție, sub forma unor compuși coloidali foarte stabili în timp [76, 78, 95].

Datele experimentale asupra compoziției chimice a produselor obținute în urma tratării soluțiilor de pirofosfat de potasiu cu soluții de sulfat de cobalt, de concentrații inițiale bine determinate, la diferite rapoarte molare, la temperatura de 25°C și un timp de agitare de 40-45 minute, sunt prezentate în tabele 7.13– 7.15.

**Tabelul 7.13.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  la concentrația inițială a reactanților 0,15M la 25°C.

Raport $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pH	Conținut, [%]		
		$\text{Co}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
0,5:1	8,08	16,1	11,0	53,9
1:1	4,7	15,8	10,8	47,9
1,5:1	3,1	24,6	2,7	46,4
2:1	2,8	24,3	1,9	46,0



**Tabelul 7.14.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  la concentrația inițială a reactanților 0,2M , la 25°C.

Raport $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pH	Conținut, [%]		
		$\text{Co}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
<b>0,5:1</b>	8,1	25,1	10,3	49,0
<b>1:1</b>	6,1	26,4	9,4	49,1
<b>1,5:1</b>	3,3	26,3	2,6	47,3
<b>2:1</b>	2,9	25,0	2,0	46,9

Datele experimentale privind compoziția chimică a produselor solide, obținute la diferite valori ale pH-ului final al masei de reacție, în condiții optime ale procesului (concentrația 0,15M, raport molar  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1 : 1$ ), la diferite temperaturi, sunt redată în tabelul 7.15 [226].

**Tabelul 7.15.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție la diferite temperaturi la raport molar  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1 : 1$  și concentrația de 0,15M.

Temperatura, [°C]	pH	Conținut, [%]		
		$\text{Co}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
<b>25</b>	4,7	15,8	10,8	47,9
<b>50</b>	2,8	33,9	7,4	49,2
<b>75</b>	2,6	26,3	10,7	55,0
<b>100</b>	2,5	21,6	10,7	50,4

Din datele experimentale rezultă că pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul inițial  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , micșorându-se odată cu creșterea acestuia, iar compoziția produselor obținute este asemănătoare.

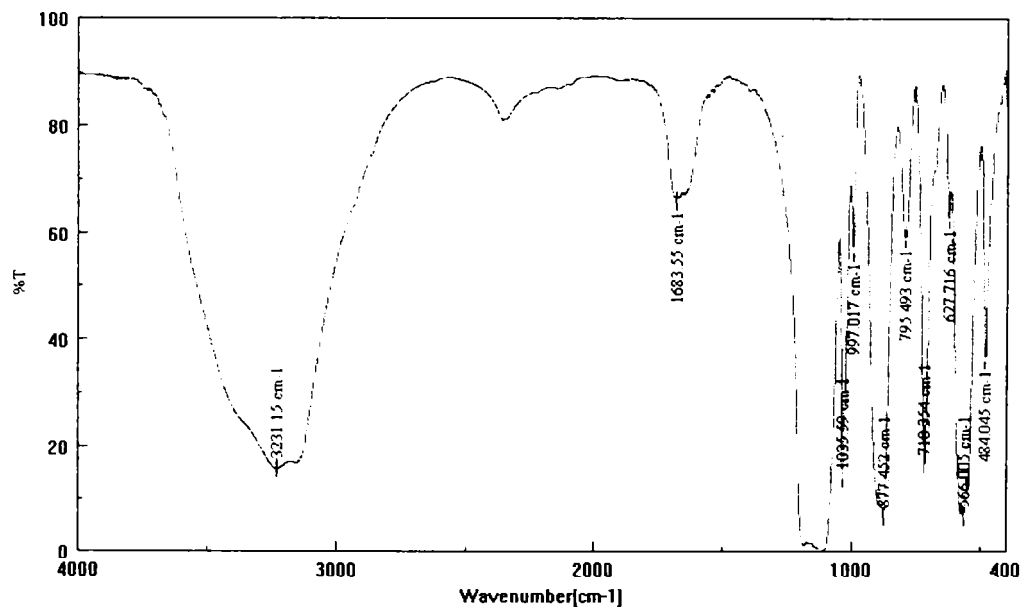
La aceeași concentrație inițială a soluției și raportul molar  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  dat pH-ul final al masei de reacție nu este influențat semnificativ de temperatură.

Conținutul de cobalt variază între 15-27% , de potasiu între 2-11% și de  $\text{P}_2\text{O}_5$  este cuprins între 46-55% .

### 7.2.2. Studii spectroscopice FT-IR

Studiile FT-IR, au fost efectuate asupra produsului solid obținut în condiții optime ale procesului și anume: raport  $\text{CoSO}_4 : \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 1:1$ , concentrație 0,15M și temperatura de 25°C.

Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrele experimentale obținute (figura 7.20), sunt prezentate în tabelul 7.16 și sunt atribuite în conformitate cu datele din literatură (tabelul 5.2)[201-209].



**Figura 7.20.** Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=1:1$ , la concentrația 0,15M la 25°C.

**Tabelul 7.16.** Domenii de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$  la concentrația de 0,15M la 25°C.

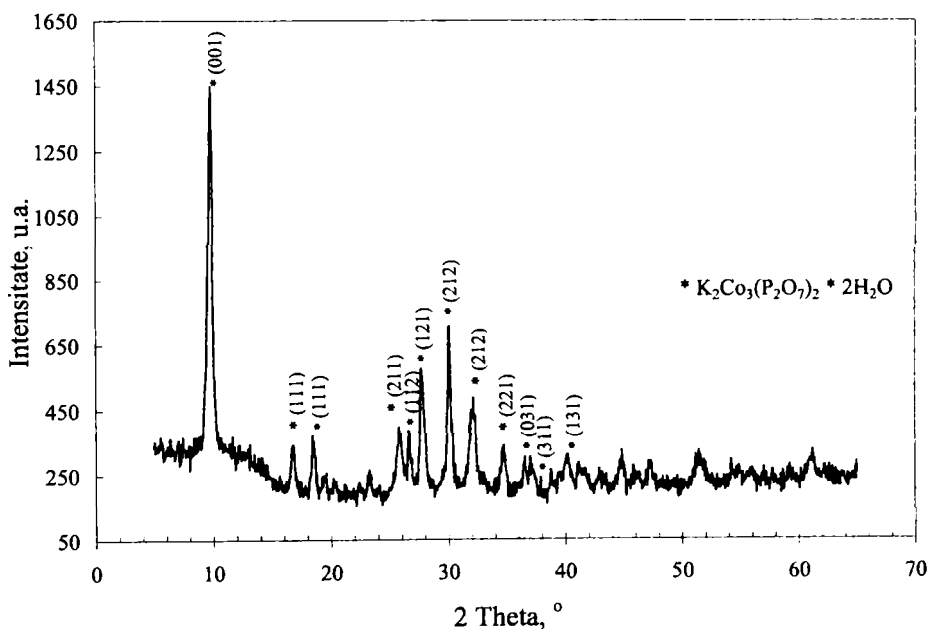
Gruparea	Domeniul de frecvență, [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{PO}_2$	1035,59
$v_{\text{as}} \text{POP}$	997,017; 877,452; 718,354 (polifosfați)
$v_{\text{s}} \text{POP}$	795,493 (polifosfați)
$\delta \text{PO}_2$	566,05 (polifosfați)
Me-OH	627,716

Datele experimentale ne indică faptul că produsul solid obținut este format dintr-un amestec de pirofosfați bazici, datorită identificării grupării Me-OH și polifosfați de cobalt și potasiu.

### 7.2.3. Studii de difracție de raze X

Studiile de difracție de raze X au fost efectuate asupra produsului solid obținut în condiții optime ale procesului și anume: raport  $\text{CoSO}_4 : \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 1:1$ , concentrație 0,15M și temperatura de 25°C [226].

Difractograma de raze X obținută este prezentată în figura 7.21.

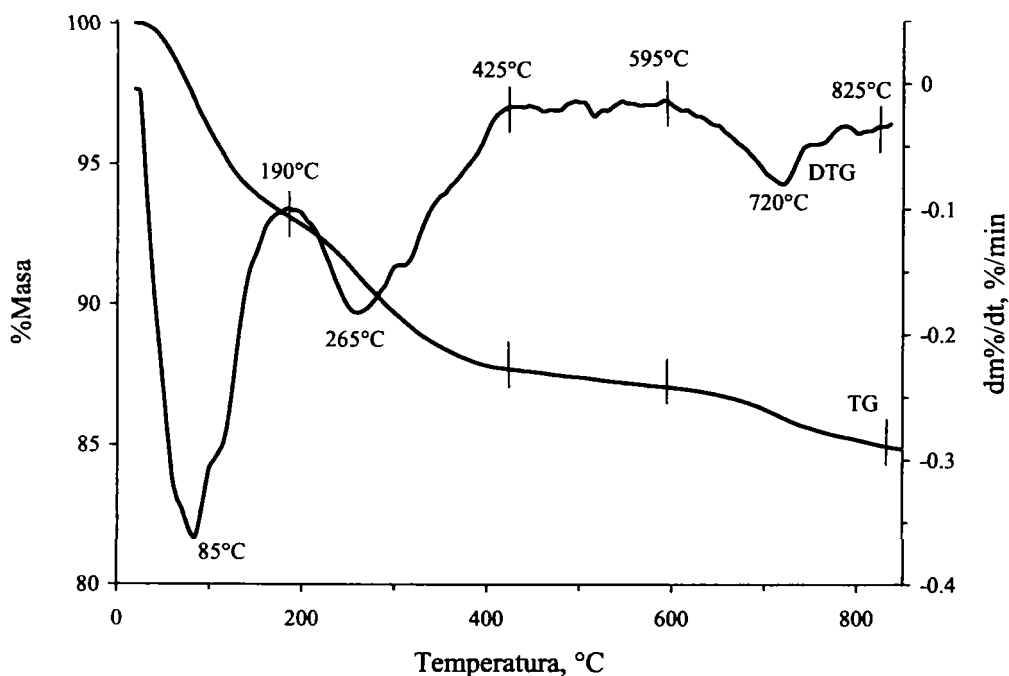


**Figura 7.21.** Difractograma de raze X a produsului solid obținut la raport  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , la concentrația 0,15 M la 25°C.

Din analiza acestuia și compararea cu datele din literatură [228], rezultă că din sistem a cristalizat compusul:  $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 7.2.4. Studii termice

Studiul termic a fost realizat pentru produsul  $K_2Co_3(P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$ , obținut în condiții optime (raport  $Co^{2+} : P_2O_7^{4-} = 1:1$ , concentrație 0,15M, 25°C) și este prezentat în figura 7.22 [226].



**Figura 7.22.** Studiul termic al produsului obținut la raport molar  $Co^{2+} : P_2O_7^{4-} = 1:1$  la concentrație 0,15M la 25°C.

În figură este prezentat comportamentul termic al pirofosfatului dublu de cobalt și potasiu dihidrat. La încălzire neizotermă cu o viteză constantă de 5°C/min până la 850°C, proba suferă două procese însoțite de pierdere de masă. Primul proces are loc între 30 și 425°C în două etape: I – între 30 și 190°C cu viteză maximă la 85°C și o pierdere de masă de 6,93%; II – între 190 și 425°C, cu viteză maximă la 265°C și o pierdere de masă de 5,34%. În acest prim proces, proba pierde ~12,3%, probabil datorită pierderii umidității și apei de cristalizare. În domeniul de temperatură 425-595°C masa probei rămâne practic constantă. Cel de-al doilea proces are loc între 595 și 825°C, cu viteză maximă la 720°C și o pierdere

de masă de 2,10%, probabil descompunerii pirofosfaților în metafosfați. La 850°C reziduul este de 84,87%.

### **7.3. Concluzii**

În timpul cercetărilor experimentale privind obținerea pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu, s-a observat că acest proces este influențat de condițiile de lucru. În acest sens s-a urmărit variația pH-ului masei de reacție, conductanței electrice și a gradului de separare în funcție de raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură.

S-a urmărit stabilirea condițiilor optime în vederea obținerii unor produse ușor de decantat și filtrat, realizării unui grad maxim de separare a ionilor de cobalt din soluții și caracterizarea produselor obținute în vederea utilizării lor ca îngrășăminte de tipul PK cu microelemente.

Între pH-ul masei de reacție, raportul molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură există o strânsă legătură. La raport  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,5 : 1$  și  $\text{pH} \sim 8$ , în soluții apar precipitate ușor de decantat, filtrat și spălat.

În concluzie putem spune că, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu.

Deasemenea s-a arătat că, pH-ul final al masei de reacție depinde de concentrația inițială a reactanților la același raport  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , el cunoscând o creștere nesemnificativă odată cu mărirea concentrației reactanților și scade odată cu creșterea raportului molar la aceeași concentrație.

Studiile asupra conductanței au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a complecșilor microelement-pirofosfat în soluție.

Între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită și anume: inflexiunea de pe curba pH-ului corespunde aproximativ cu schimbarea pantei pe curba conductanței. Se observă că, inflexiunea pe curba pH-ului, respectiv schimbarea pantei pe cea a conductanței electrice are loc la un raport molar  $\text{Co}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,45$ , ceea ce pune în evidență formarea unui complex, dacă soluția este limpede sau formarea unui produs solid dacă din sistem se separă fază solidă.

Cercetările experimentale, privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a cobaltului din soluții, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu și anume: raportul

molar  $\text{Co}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , concentrația de 0,15 M,  $\text{pH} \sim 3,8-6,6$  și temperatura de 25°C.

La concentrația de 0,075M și 0,1M, se obține o masă de reacție tulbure, vâscoasă, aspect gelatinos, foarte stabilă în timp, de culoare ciclamen care prezintă precipitat coloidal nefiltrabil și deci întreaga cantitate de cobalt a rămas în masa de reacție, sub forma unor compuși coloidali foarte stabili în timp. Aceste soluții pot fi folosite ca și îngrășămintele lichide în suspensie.

Din compoziția chimică se observă că conținutul de ion de cobalt variază între 15-27% , de ioni de potasiu între 2-11% și de  $\text{P}_2\text{O}_5$  este cuprins între 46-55% .

Spectrele rezultate din studiile FT-IR ne indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și polifosfați de cobalt..

S-au efectuat studii de difracție de raze X asupra produsului solid obținut în condiții optime ale procesului și anume: raport molar  $\text{CoSO}_4 : \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 1:1$ , concentrație 0,15M și temperatura de 25°C. Din analiza acestora și compararea cu datele din literatură rezultă că din sistem a cristalizat, următorul compus  $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Prin analiza termică s-a studiat comportamentul termic al pirofosfatului dublu de cobalt și potasiu dihidrat.

Studiile efectuate ne-au permis să stabilim condițiile optime pentru obținerea îngrășămintelor solide și lichide de tipul PK-Co, respectiv a pirofosfaților de cobalt-potasiu ce pot fi utilizați în alte scopuri.

# CAPITOLUL VIII. STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE DIN SOLUȚII A PIROFOSFAȚILOR DUBLI DE CUPRU ȘI POTASIU

## ***8.1. Studii asupra procesului de separare a cuprului din soluție***

Modul de lucru este același cu cel prezentat în capitolul V.

În timpul cercetărilor de laborator privind obținerea pirofosfaților dubli de cupru și potasiu, s-a observat că acest proces este influențat foarte mult de condițiile de lucru. În consecință în timpul procesului, odată cu modificarea acestora, s-a urmărit variația pH-ului masei de reacție, a conductanței electrice și a gradului de separare functie de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația reactanților și temperatură, pentru stabilirea condițiilor optime [212, 218, 219, 221, 226, 227].

### **8.1.1. Studii asupra pH-ului masei de reacție**

Cercetările experimentale au demonstrat ca există o strânsă legătură între pH-ul masei de reacție, raport molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură [229].

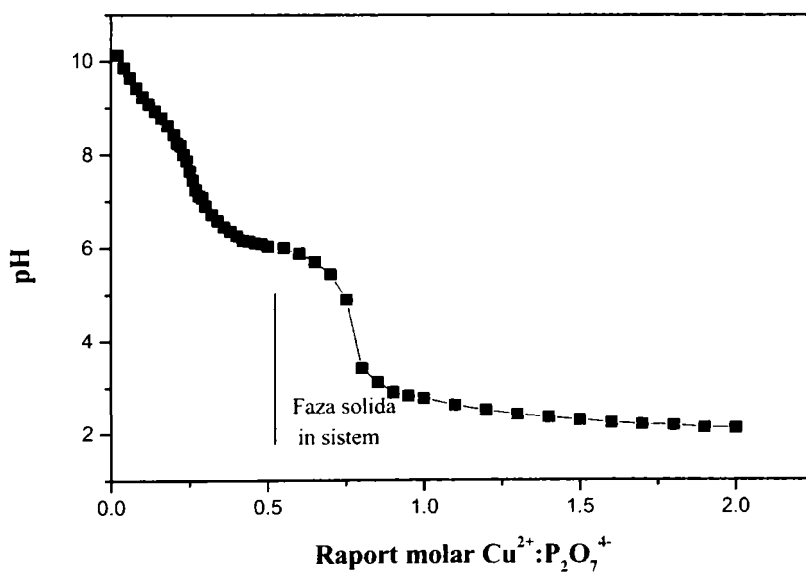
Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{Cu}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , utilizând soluții de diferite concentrații molare ale reactanților la temperatura de 25°C, sunt prezentate în tabelul 8.1, respectiv figurile 8.1.- 8.5.

**Tabelul 8.1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații ale soluțiilor și 25°C.

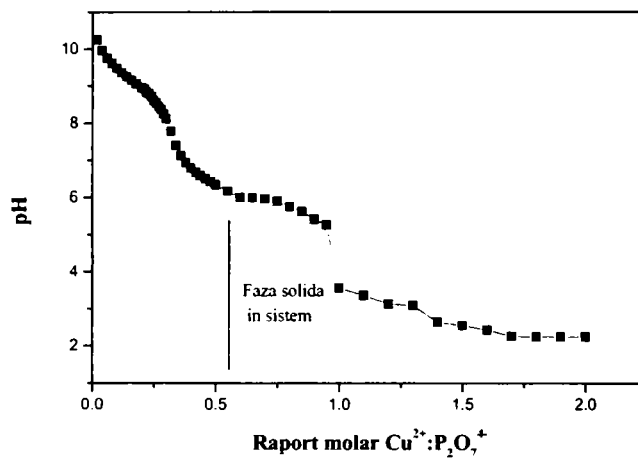
Nr. crt.	Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Concentrația $\text{CuSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]			
		0,075	0,1	0,15	0,2
		Valori ale pH-ului masei de reacție			
1	0,02	10,13	10,25	10,25	10,12
2	0,04	9,86	9,96	9,99	9,94
3	0,06	9,64	9,76	9,87	9,80
4	0,08	9,42	9,61	9,73	9,68
5	0,10	9,23	9,48	9,62	9,56
6	0,12	9,08	9,36	9,52	9,46
7	0,14	8,93	9,26	9,42	9,37
8	0,16	8,78	9,16	9,33	9,26
9	0,18	8,62	9,06	9,25	9,17
10	0,20	8,43	8,96	9,16	9,07
11	0,21	8,24	8,93	9,11	9,00
12	0,22	8,19	8,84	9,07	8,96
13	0,23	8,00	8,80	8,99	8,92
14	0,24	7,87	8,72	8,96	8,86
15	0,25	7,65	8,61	8,89	8,82
16	0,26	7,46	8,55	8,85	8,75
17	0,27	7,25	8,45	8,77	8,70
18	0,28	7,12	8,37	8,72	8,62
19	0,29	7,08	8,25	8,60	8,58
20	0,30	6,90	8,12	8,56	8,45
21	0,32	6,72	7,78	8,38	8,24
22	0,34	6,58	7,40	8,12	7,98
23	0,36	6,45	7,12	7,75	7,57
24	0,38	6,36	6,93	7,45	7,25
25	0,40	6,26	6,79	7,19	7,03
26	0,42	6,16	6,67	7,00	6,88
27	0,44	6,14	6,58	6,85	6,77
28	0,46	6,10	6,50	6,75	6,76
29	0,48	6,08	6,42	6,67	6,75
30	0,50	6,03	6,34	6,54	6,70
31	0,55	6,00	6,17	6,38	6,56
32	0,60	5,88	6,00	6,22	6,40
33	0,65	5,70	5,99	6,22	6,36
34	0,70	5,43	5,96	6,18	6,35
35	0,75	4,89	5,90	6,14	6,30



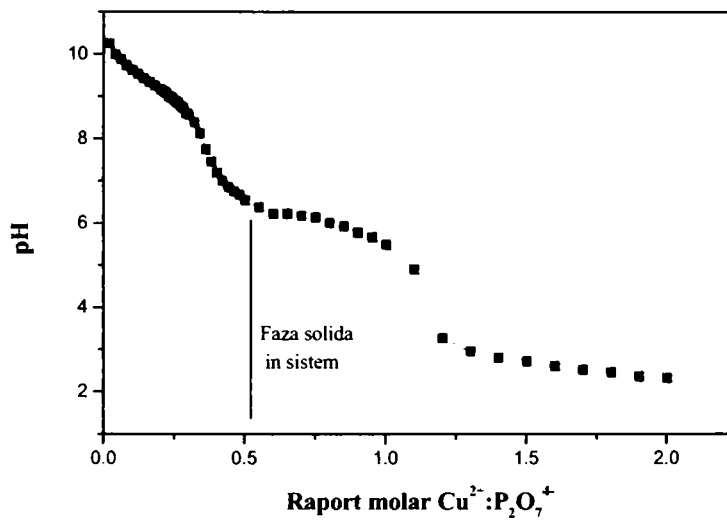
38	0,90	2,90	5,41	5,78	6,01
39	0,95	2,82	5,26	5,67	5,89
40	1,00	2,77	3,56	5,49	4,80
41	1,10	2,62	3,36	4,90	3,49
42	1,20	2,51	3,13	3,27	3,00
43	1,30	2,42	3,09	2,96	2,73
44	1,40	2,36	2,64	2,81	2,62
45	1,50	2,30	2,55	2,72	2,59
46	1,60	2,24	2,43	2,61	2,55
47	1,70	2,20	2,26	2,52	2,46
48	1,80	2,18	2,25	2,46	2,40
49	1,90	2,13	2,25	2,36	2,33
50	2,00	2,12	2,25	2,32	2,28



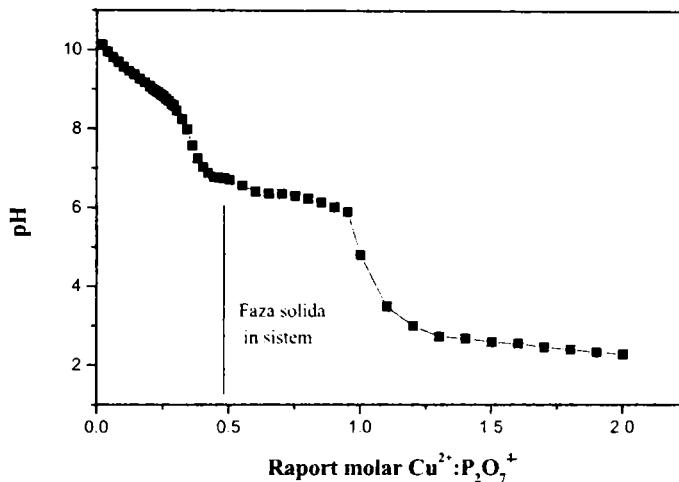
**Figura 8.1.** Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrație 0,075 M la  $25^\circ\text{C}$ .



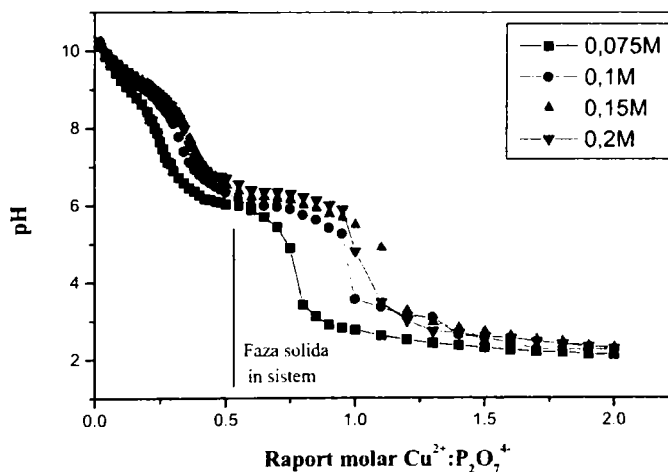
**Figura 8.2.** Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrație 0,1 M la 25°C.



**Figura 8.3.** Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrație 0,15 M la 25°C.



**Figura 8.4.** Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrație 0,2 M la 25°C.



**Figura 8.5.** Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

Din datele experimentale se observă că există o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Se observă că pH-ul masei de reacție prezintă aceeași alură în cazul tuturor concentrațiilor studiate și nu este influențat de aceasta.

Curbele prezintă două inflexiuni, una la o valoare a raportului molar de  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,5$  și a doua la o valoare a raportului molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 1$ . Până la  $\text{pH} \sim 6,5$ , pH-ului masei de reacție scade lent odată cu creșterea raportului  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . În domeniul raportului  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,5 - 1$ , pH-ul masei de reacție prezintă o scădere semnificativă ( $\text{pH} \sim 6,5$  la  $\text{pH} \sim 3$ ). În domeniul de rapoarte  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1 - 2:1$ , pH-ul masei de reacție rămâne practic constant. La raport  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,55 : 1$  și  $\text{pH} \sim 5,5-6$ , în soluții apar precipitate ușor de decantat, filtrat și spălat.

Prin urmare putem spune că, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu.

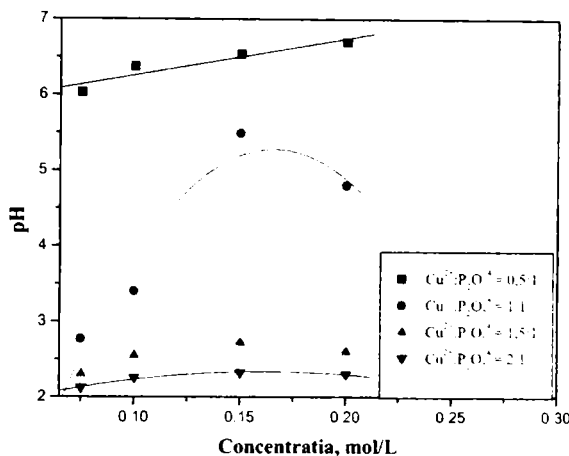
### 8.1.2. Studii asupra pH-ului final al masei de reacție

Cercetările experimentale au demonstrat că există o strânsă legătură între pH-ul final al masei de reacție, raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și concentrația reactanților, la temperatură constantă ( $25^\circ\text{C}$ ).

Datele experimentale privind dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  sunt prezentate în tabelul 8.2 și figura 8.6.

**Tabelul 8.2.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare la  $25^\circ\text{C}$ .

Concentrația $\text{CuSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]	Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$			
	0,5:1	1:1	1,5:1	2:1
	Valori ale pH-ului final			
0,075	6,03	2,77	2,30	2,12
0,1	6,37	3,40	2,55	2,25
0,15	6,54	5,49	2,72	2,32
0,2	6,70	4,8	2,60	2,30



**Figura 8.6.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților la diferite rapoarte molare la 25°C.

Datele au fost prelucrate cu ajutorul programului Origin 5.0, program care a permis să se stabilească expresiile funcțiilor matematice (tabelul 8.3.) ale dependențelor pH-ului final al masei de reacție de concentrația reactanților la diferite rapoarte molare  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

**Tabelul 8.3.** Expresiile matematice ale dependențelor pH-concentrație.

Nr. crt.	Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
1	0,5:1	$Y=A+BX$ $A=5,77; B=4,88$	0,98304
2	1:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A=-3,875; B_1=110,48; B_2=-333,34$	0,96701
3	1,5:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A= 1.137; B_1=20.614; B_2=-66.592$	0,99457
4	2:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A= 1.62; B_1=8,854; B_2=-27,357$	0,97515

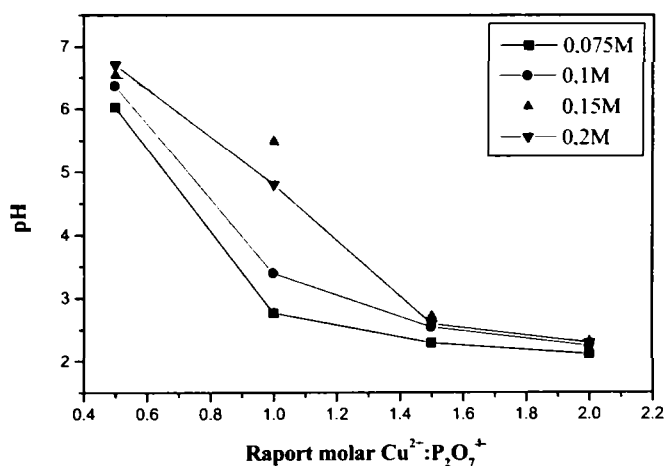
pH-ul final al masei de reacție depinde de concentrația inițială a reactanților la același raport  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , el cunoscând o creștere nesemnificativă odată cu mărirea

concentrației reactanților. Se observă că pH-ul final al masei de reacție scade odată cu creșterea raportului molar, la aceeași concentrație.

Datele experimentale privind dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale reactanților și temperatura de 25°C, sunt redată în tabelul 8.4 și figura 8.7.

**Tabelul 8.4.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar, la diferite concentrații ale reactanților la 25°C.

Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Concentrația $\text{CuSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]			
	0,075	0,1	1,5:1	2:1
	Valori ale pH-ului final			
0,5:1	6,03	6,37	6,54	6,70
1:1	2,77	3,40	5,49	4,80
1,5:1	2,30	2,55	2,72	2,60
2:1	2,12	2,25	2,32	2,30



**Figura 8.7.** Dependența pH-ului final al masei de reacție de raportul molar, la diferite concentrații ale reactanților la 25°C.

Din aceste date rezultă că pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , scăzând odată cu creșterea acestuia și este influențat puțin de concentrația inițială a soluțiilor.

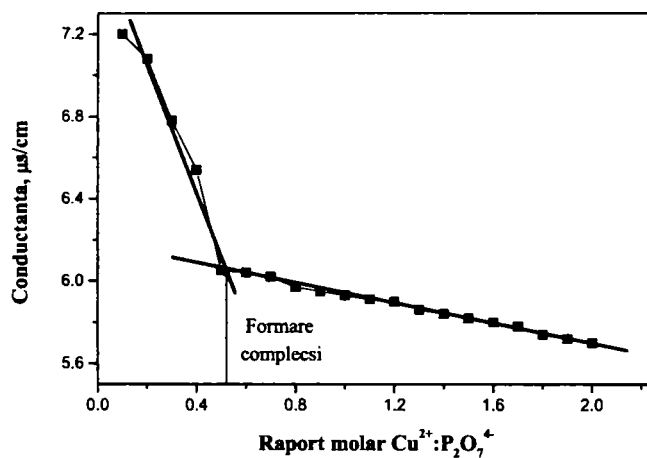
### 8.1.3. Studii asupra conductanței

Studiile au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a complexilor microelement-pirofosfat în soluție.

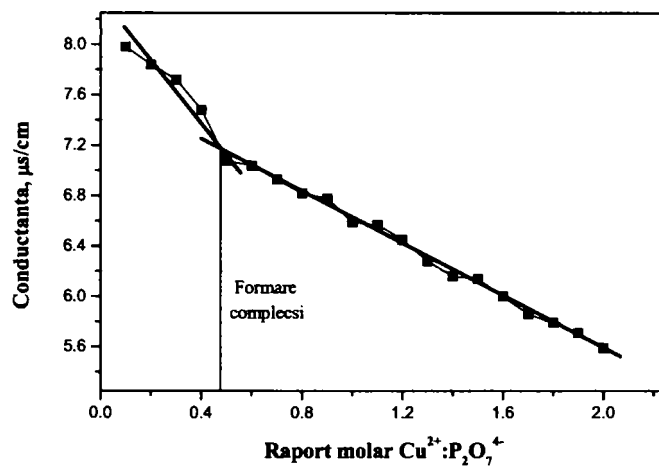
Datele experimentale privind dependența conductanței de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale reactanților și temperatura de 25°C, sunt prezentate în tabelul 8.5 și figurile 8.8-8.11.

**Tabelul 8.5.** Dependența conductanței, de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

Nr. crt.	Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Concentrația $\text{CuSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]			
		0,075	0,1	0,15	0,2
		Conductanță, [ $\mu\text{s}/\text{cm}$ ]			
1	0,1	7,20	7,98	8,08	7,40
2	0,2	7,08	7,84	7,99	7,20
3	0,3	6,78	7,72	7,78	6,76
4	0,4	6,54	7,48	7,52	6,28
5	0,5	6,05	7,08	7,22	6,05
6	0,6	6,04	7,04	7,06	6,03
7	0,7	6,02	6,93	6,70	6,02
8	0,8	5,97	6,82	6,68	5,99
9	0,9	5,95	6,78	6,51	5,96
10	1,0	5,93	6,59	6,49	5,92
11	1,1	5,91	6,57	6,45	5,90
12	1,2	5,90	6,45	6,38	5,88
13	1,3	5,86	6,28	6,28	5,85
14	1,4	5,84	6,16	6,16	5,84
15	1,5	5,82	6,14	6,14	5,81
16	1,6	5,80	6,00	6,02	5,79
17	1,7	5,78	5,86	5,98	5,78
18	1,8	5,74	5,79	5,89	5,74
19	1,9	5,72	5,71	5,88	5,68
20	2,0	5,70	5,59	5,86	5,66

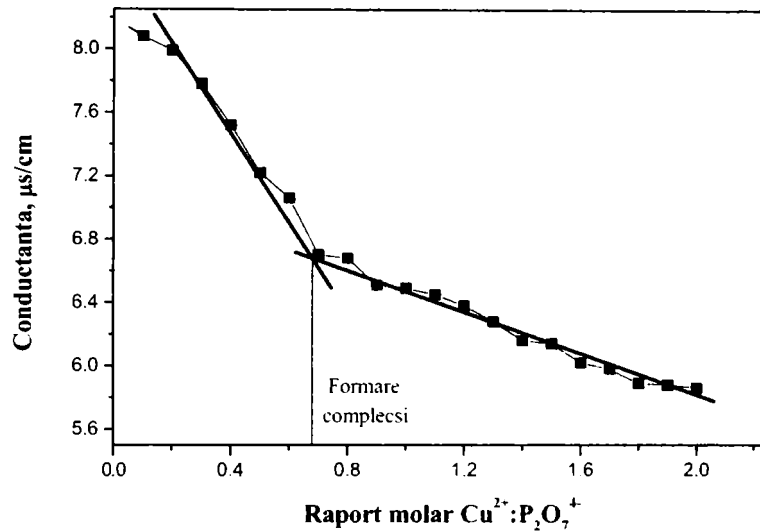


**Figura 8.8.** Dependența conductanței, de raportul molar Cu<sup>2+</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, la concentrația de 0,075M la 25°C.

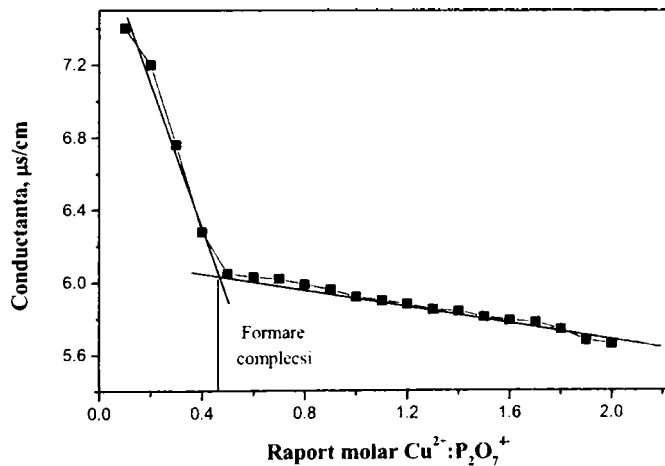


**Figura 8.9.** Dependența conductanței, de raportul molar Cu<sup>2+</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, la concentrația de 0,1 M la 25°C.





**Figura 8.10.** Dependența conductanței, de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrația de 0,15 M la 25°C.

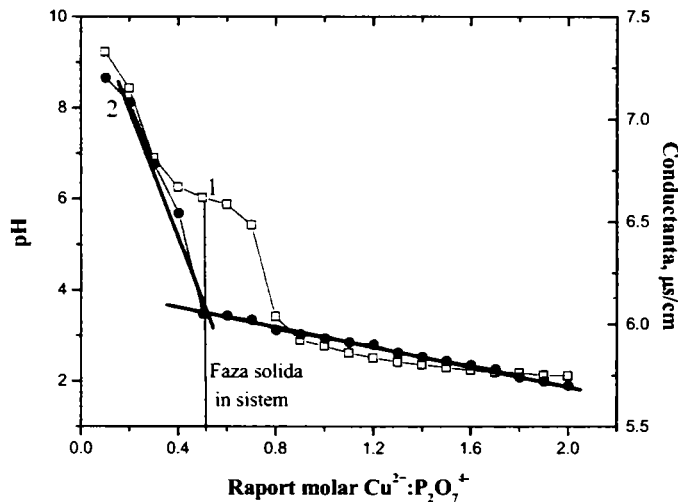


**Figura 8.11.** Dependența conductanței, de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la concentrația de 0,2 M la 25°C.

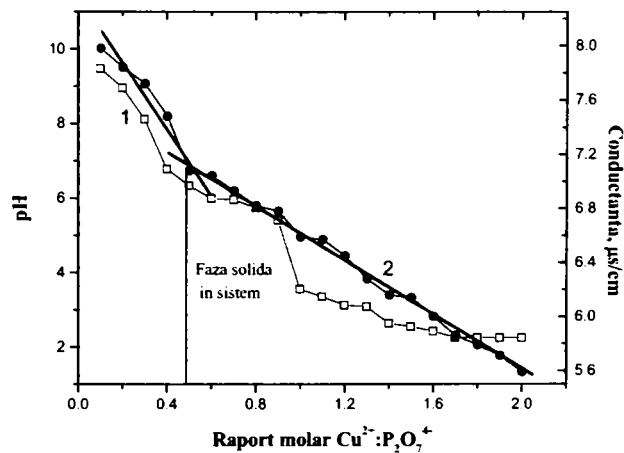
Cercetările experimentale au arătat că există o strânsă legătură între conductanță, raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și concentrația reactanților, la temperatură constantă de 25°C. Alura curbelor dependenței conductanței de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților este asemănătoare.

Ea prezintă o inflexiune, pentru toate concentrațiile într-un domeniu al raportului molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,4-0,6$ . Peste această valoare a raportului, în sistem apare fază solidă [157].

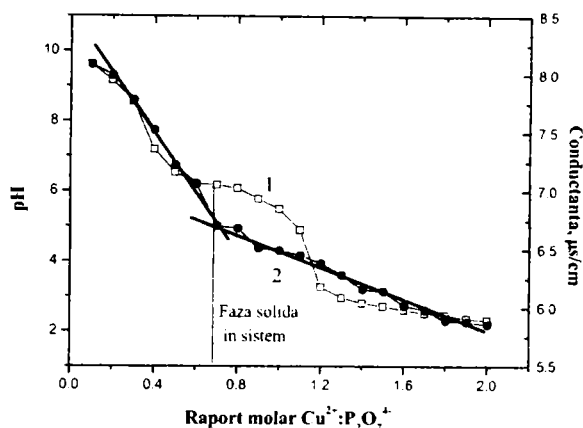
Prin urmare între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită (figurile 8.12 – 8.15).



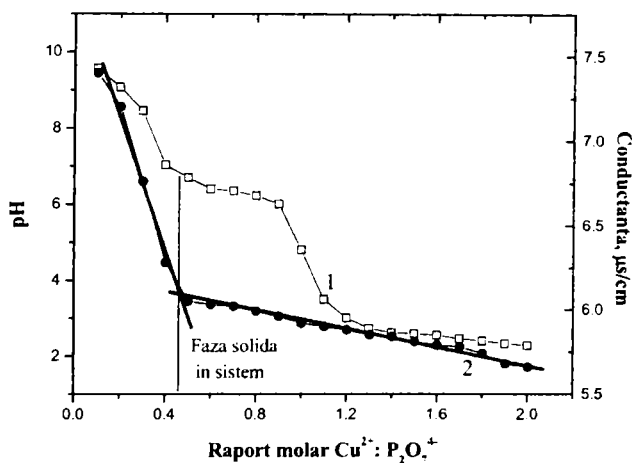
**Figura. 8.12.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar, la concentrația de 0,075 M la 25°C.



**Figura. 8.13.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar, la concentrația de 0,1 M la 25°C.



**Figura. 8.14.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar, la concentrația de 0,15 M la 25°C.



**Figura. 8.15.** Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar, la concentrația de 0,2 M la 25°C.

Din rezultatele obținute rezultă că dacă se urmărește obținerea îngrășămintelor complexe lichide este necesar să se lucreze în sistem la valori mai mici ale raportului  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  decât cel corespunzător primei inflexiuni a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , respectiv corespunzător schimbării pantei conductanței de același raport.

### 8.1.4. Studii asupra gradului de separare ( $\alpha$ ) a cuprului din soluție

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului de separare a cuprului din soluții sub formă de pirofosfați s-a studiat dependența gradului de separare de parametrii procesului: raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților, pH-ului final al masei de reacție și a temperaturii [229].

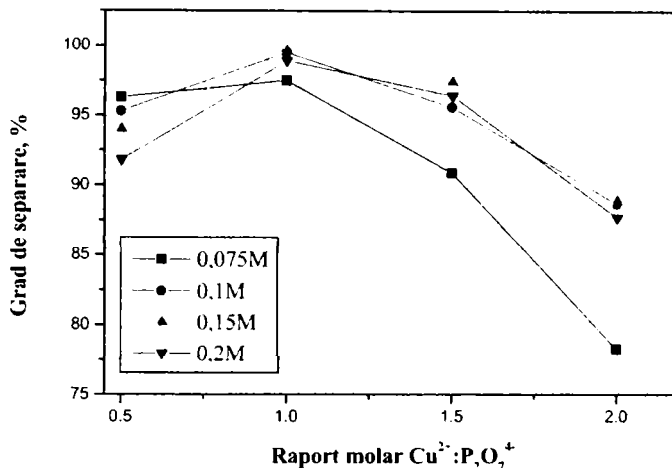
Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelele 8.6- 8.11 și figurile 8.16- 8.19.

#### 8.1.4.1. Raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Datele experimentale privind influența raportului molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  asupra gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) din soluții, sunt redată în tabelul 8.6 și figura 8.16.

**Tabelul 8. 6.** Dependența gradului de separare a cuprului de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la 25°C.

Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Grad de separare, [%]			
	0,075	0,1	0,15	0,2
	Concentrația $\text{CuSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]			
0,5:1	96,3	95,3	94,0	91,8
1:1	97,5	99,5	99,6	98,9
1,5:1	90,9	95,6	97,4	96,5
2:1	78,3	88,7	88,9	87,7



**Figura 8.16.** Dependența gradului de separare a cuprului de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor la  $25^\circ\text{C}$ .

Din dependența gradului de separare a cuprului de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite concentrații inițiale ale soluțiilor și temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , se constată că, gradul de separare a cuprului este influențat de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .

Gradul maxim de separare a cuprului din soluție ( $\alpha = 99\%$ ) se obține la raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$  și la o concentrație a soluțiilor inițiale de 0,1M și 0,15M.

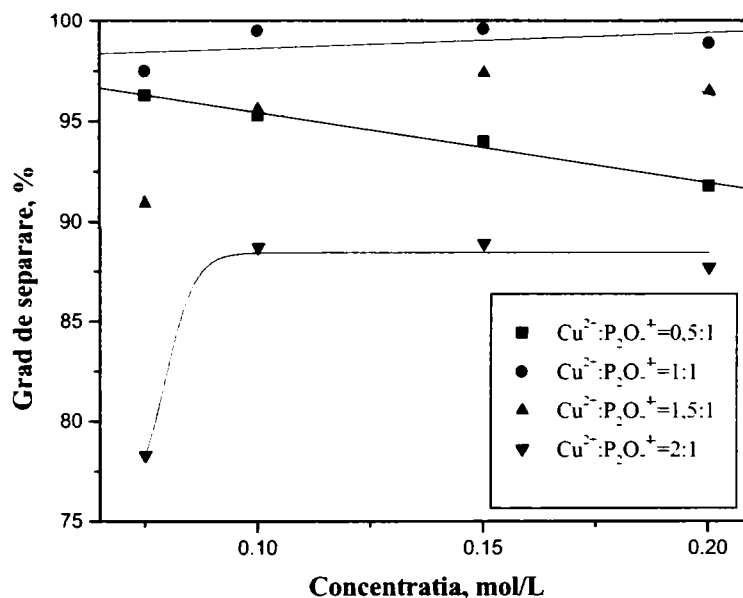
Prin urmare se consideră raportul optim  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , raport cu care s-a lucrat în cercetările ulterioare.

#### 8.1.4.2. Concentrația inițială a soluțiilor

Datele experimentale privind influența concentrației inițiale a soluțiilor asupra gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) din soluții, la diferite rapoarte  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , sunt redate în tabelul 8.7 și figura 8.17.

**Tabelul 8. 7.** Dependența gradului de separare a cuprului din soluții de concentrația inițială a soluțiilor, la diferite rapoarte molare și 25°C.

Concentrația $\text{CuSO}_4$ și $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , [mol/L]	Grad de separare, [%]			
	0,5:1	1:1	1,5:1	2:1
	Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$			
0,075	96,3	97,5	90,9	78,3
0,1	95,3	99,5	95,6	88,7
0,15	94,0	99,6	97,4	88,9
0,2	91,8	98,9	96,5	87,7

**Figura 8.17.** Dependența gradului de separare a cuprului de concentrația inițială a soluțiilor, la diferite rapoarte molare la 25°C.

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul programului Origin 5.0, iar expresiile matematice ale dependenței grad de separare de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare, sunt redate în tabelul 8.8.

**Tabelul 8.8.** Expresiile funcțiilor matematice ale dependențelor grad de separare-concentrație.

Nr. crt.	Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
1	0,5:1	$Y=A+BX$ $A=98,923; B=-34,847$	0,99401
2	1:1	$Y=A+BX$ $A=93,3; B=-32,847$	0,99701
3	1,5:1	$Y=A+B_1X+B_2X^2$ $A=73,87; B_1=305,5; B_2=-965,82$	0,9803
4	2:1	Model: Boltzman $A_1=75.71509$ $A_2=88.44026$ $x_0=0.07941$ $dx=0.00322$	-

Din datele experimentale se observa că, gradul de separare a cuprului din soluții este influențat de concentrația inițială a soluțiilor.

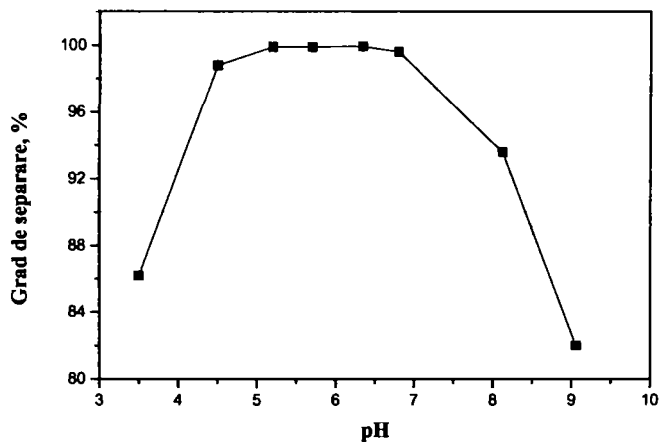
**În concluzie din datele prezentate mai sus putem spune că raportul optim al reactanților este  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$  și concentrația de 0,1 M. Din aceste considerente, în continuare, studiul a fost realizat la acest raport și la această concentrație inițială a soluțiilor.**

#### 8.1.4.3. pH-ul masei de reacție

Dependența gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție și la diferite rapoarte molare, la concentrația de 0,1 M și temperatura de 25°C, este prezentată în tabelul 8.9 și figurile 8.18 și 8.19.

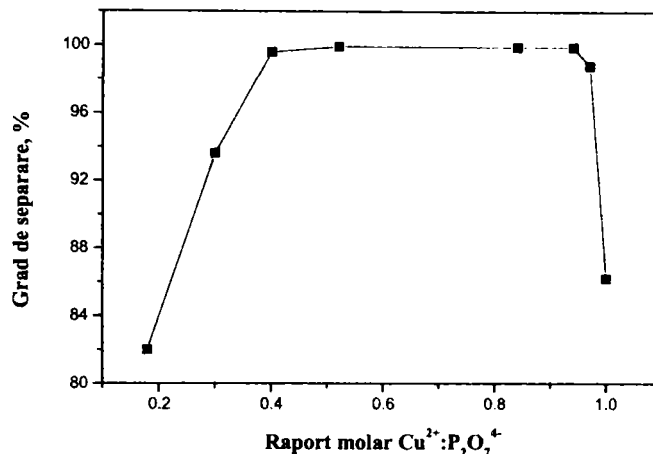
**Tabelul 8.9.** Dependența gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare, la concentrația de 0,1M la 25°C.

Nr. probă	Raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pH	Grad de separare, [%]
1	0,18	9,06	82,0
2	0,30	8,12	93,6
3	0,40	6,34	99,6
4	0,52	6,18	99,9
5	0,84	5,70	99,9
6	0,94	5,20	99,9
7	0,97	4,50	98,8
8	1,00	3,50	86,2



**Figura 8.18.** Dependența gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare, la concentrația de 0,1M la 25°C.





**Figura 8.19.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a cuprului de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , la diferite valori ale pH-ului la 25°C.

Până la  $\text{pH} = 4,5$ , gradul de separare a cuprului din soluție crește brusc. La  $\text{pH} = 4,5-6,3$ , gradul de separare atinge valoare maximă ( $\alpha=99,9\%$ ). La  $\text{pH}>6,3$  gradul de separare se micșorează brusc.

Se poate considera că valoarea optimă a pH-ului masei de reacție este  $\text{pH}=4,5-6$ , condiții ce determină formarea unui precipitat, ușor de decantat, spălat și filtrat.

Se observă că gradul maxim de separare corespunde unui raport molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = (0,5-0,9) : 1$ .

#### 8.1.4.4. Temperatura

Studiile privind dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a cuprului de temperatură s-au efectuat în condițiile optime stabilite anterior ( $\text{pH-}u_{\text{optim}}\sim 4,5-6$ , concentrația 0,1M și raportul  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ ) [229].

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) de temperatură, în condiții optime de pH, concentrație și raport molar, sunt redate în tabelul 8.10.

**Tabelul 8.10.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a cuprului de temperatură, la raport molar  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , la concentrație 0,1 M și  $\text{pH} = 6$ .

Temperatura, [°C]	25	50	75	100
Grad de separare, [%]	99,5	98,1	97,0	97,1

Din tabelul 8.10. se observă că temperatura influențează foarte puțin gradul de separare a cuprului. La 25°C se obține gradul maxim de separare  $\alpha=99,5\%$ , ceea ce constituie un avantaj și din punct de vedere economic.

**Condițiile optime ale procesului ce determină un grad maxim de separare a cuprului ( $\alpha=99,5$ ), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat sunt:  $\text{pH}\sim 4,5 - 6$ , raport molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , concentrația 0,1 M și temperatura de 25°C.**

## 8.2. Studii asupra produselor solide separate

Produsele solide obținute au fost supuse unui studiu complex care cuprinde: analiză chimică, difracție de raze x, spectroscopie FT-IR și analiză termică.

### 8.2.1. Studii asupra compoziției chimice

Datele experimentale asupra compoziției chimice a produselor obținute în urma tratării soluțiilor de pirofosfat de potasiu cu soluții de sulfat de cupru, de concentrații inițiale bine determinate, la diferite rapoarte molare, temperatura de 25°C și un timp de agitare de 40-45 minute, sunt prezentate în tabele 8.11– 8.14.

**Tabelul 8.11.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților 0,075M la 25°C.

Raport $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pH	Conținut (%)		
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
0,5:1	6,0	masă de reacție limpede, de culoare albastru deschis, nu prezintă precipitat		
1:1	2,7	31,0	1,80	40,9
1,5:1	2,3	29,0	1,43	45,3
2:1	2,1	28,8	1,00	42,2

**Tabelul 8.12.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților 0,1M la 25°C.

Raport $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pH	Conținut (%)		
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
<b>0,5:1</b>	6,3	masă de reacție limpede, de culoare albastru deschis, nu prezintă precipitat		
<b>1:1</b>	3,4	26,2	2,8	49,3
<b>1,5:1</b>	2,6	27,4	2,44	42,4
<b>2:1</b>	2,3	27,7	1,70	38,8

**Tabelul 8.13.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților 0,15M la 25°C.

Raport $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pH	Conținut (%)		
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
<b>0,5:1</b>	6,5	masă de reacție limpede, de culoare albastru deschis, nu prezintă precipitat		
<b>1:1</b>	5,5	25,0	9,74	43,0
<b>1,5:1</b>	2,7	27,0	2,70	47,8
<b>2:1</b>	2,3	27,2	1,53	45,4

**Tabelul 8.14.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite rapoarte molare  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților 0,2M la 25°C.

Raport $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	pH	Conținut (%)		
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
<b>0,5:1</b>	6,5	masă de reacție limpede, de culoare albastru deschis, nu prezintă precipitat		
<b>1:1</b>	5,5	22,8	12,0	33,0
<b>1,5:1</b>	2,7	25,0	3,42	42,2
<b>2:1</b>	2,3	24,0	2,68	45,6

Datele experimentale privind compoziția chimică a produselor solide, obținute la diferite valori ale pH-ului final al masei de reacție, în condițiile optime ale procesului (raport molar  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1 : 1$ , concentrația 0,1M) și la diferite temperaturi, sunt redate în tabelul 8.15.

**Tabelul 8.15.** Compoziția chimică a produselor obținute în funcție de pH-ul final al masei de reacție, la diferite temperaturi, la raport molar  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1 : 1$  și concentrația de 0,1M.

Temperatura, °C	pH	Conținut (%)		
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
25	3,4	26,2	2,8	49,3
50	2,7	31,4	4,4	29,9
75	2,5	25,6	6,45	32,4
100	2,5	22,5	11,7	34,5

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

Conținutul de potasiu scade odată cu creșterea raportului molar, respectiv crește odată cu creșterea concentrației inițiale a reactanților.

La rapoartele molare  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=1:1, 1,5:1, 2:1$ , la toate concentrațiile studiate, produsele solide se caracterizează printr-un conținut în cupru cuprins între 22-31%, de  $\text{P}_2\text{O}_5$  între 33 – 47%, iar cel de potasiu între 1 – 12%.

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

La raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}= 0,5:1$ , la toate concentrațiile inițiale ale reactanților, se obține o masă de reacție limpede, de culoare albastră, ceea ce indică faptul că, ionul metalic este menținut în soluție sub forma unui complex stabil de către anionul pirofosforic, probabil de forma  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$  și/sau  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{6-}$  [95].

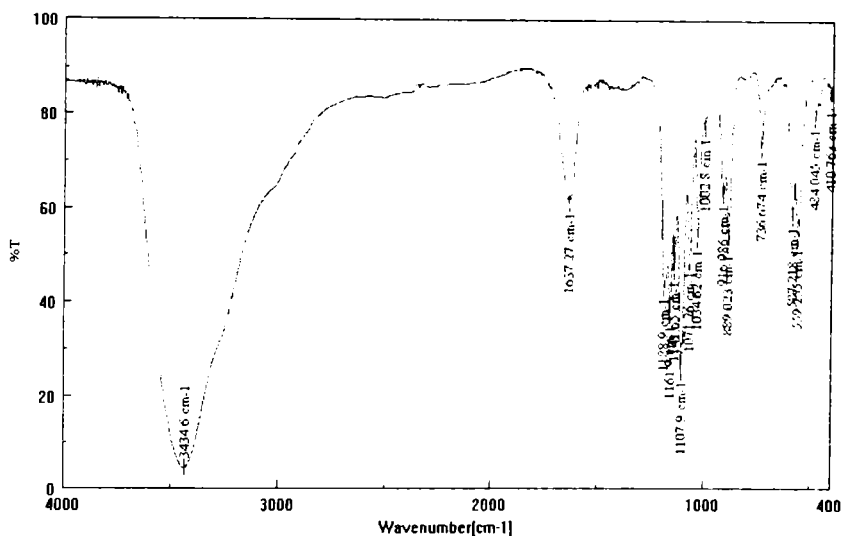
Ținând cont de rapoartele de combinare  $\text{Cu}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1- 1,5$  respectiv  $\text{K}^+/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,1 - 1$ , calculate pe baza compoziției chimice, s-a putut stabili că produsele

solide obținute sunt formate, probabil dintr-un amestec de pirofosfați și fosfați dublii de cupru și potasiu, de forma:  $K_2Cu_3(P_2O_7)_2 \times nH_2O$ ,  $KCuHP_2O_7 \times nH_2O$  [95].

### 8.2.2. Studii spectroscopice FT-IR

Studiile spectroscopice FT-IR, au fost efectuate asupra produsului solid obținut în condiții optime ale procesului și anume: raport  $CuSO_4:K_4P_2O_7=1:1$ , concentrație 0,1M și temperatura de 25°C [229].

În figura 8.20 este prezentat spectrul FT-IR al produsului solid obținut în condițiile optime ale procesului.



**Figura 8.20.** Spectrul FT-IR al produsului solid obținut la raport  $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-}=1:1$ , la concentrația 0,1M la 25°C.

**Tabelul 8.15.** Domenii de frecvență a benzilor caracteristice din spectrele FT-IR pentru produsul obținut la raport  $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-}=1:1$ , la concentrația de 0,1M la 25°C.

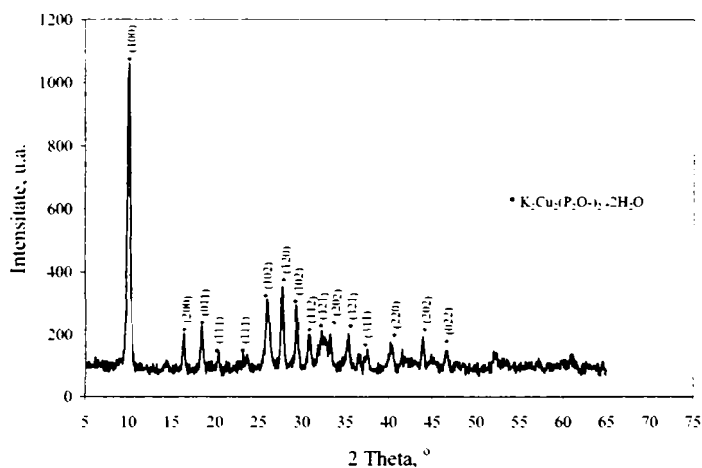
Gruparea	Domeniul de frecvență, $\nu$ ( $cm^{-1}$ )
<b>P = O</b>	1161,91
<b><math>\delta PO_2</math></b>	587,218 (polifosfat); 559,255 (polifosfat);
<b><math>\nu_{as}</math> POP</b>	916,986 (polifosfat); 889,023 (tetrafosfat);
<b>Me - OH</b>	1002,8
<b><math>\nu_s</math> POP</b>	736,674 (tetrafosfat);
<b><math>\nu_s</math> <math>PO_2</math></b>	1107,9 (polifosfați);
<b><math>PO_2</math></b>	1071,26; 1034,62;

Spectrul FT-IR ne indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și polifosfați de cupru și potasiu.

### 8.2.3. Studii de difracție de raze X

Studiile de difracție de raze X au fost efectuate asupra produsului solid obținut în condiții optime ale procesului (raport  $\text{CuSO}_4 : \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 1:1$ , concentrație 0,1M și temperatura de 25°C).

Difractograma de raze X obținută este prezentată în figura 8.21.

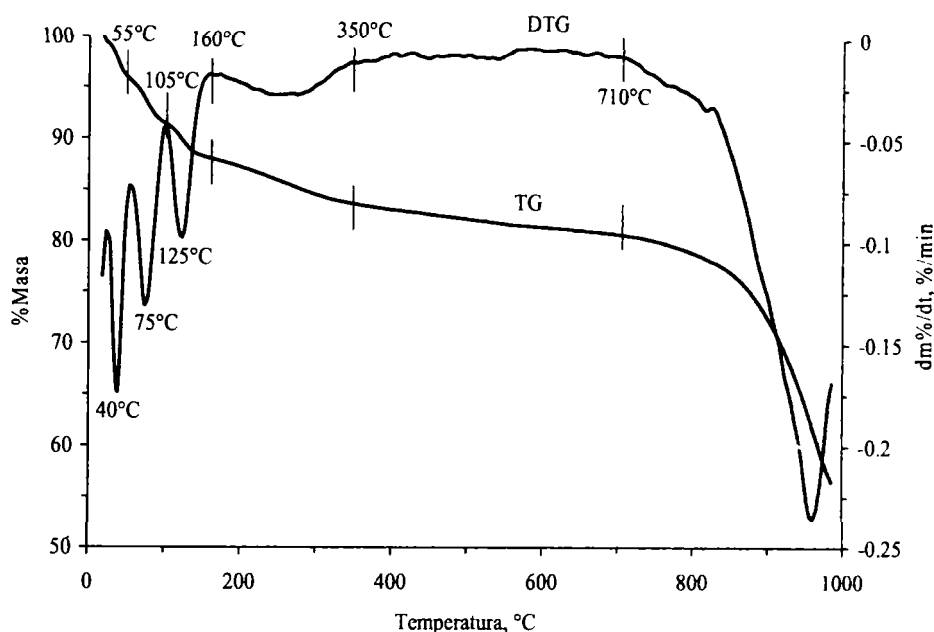


**Figura 8.21.** Difractograma de raze X produsului solid obținut la raport  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , la concentrația 0,1 M la 25°C.

Din analiza acestuia și compararea cu datele din literatură [231], rezultă că din sistem a cristalizat compusul:  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 8.2.4. Studii termice

Studiul termic a fost realizat pentru produsul  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , obținut în condiții optime (raport  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , concentrație 0,1M,  $\text{pH} \sim 5,5$  și 25°C) și sunt prezentate în figura 8.22 [229].



**Figura 8.22.** Studiul termic al produsului, obținut în condiții optime la raport  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$ , la concentrație 0,1M la 25°C.

În figură este prezentat comportamentul termic al pirofosfatului dublu de cupru și potasiu dihidrat. La încălzire neizotermă cu o viteză constantă de 5°C/min până la 1000°C, proba suferă două procese însoțite de pierdere de masă. Primul proces are loc între 30 și 350°C în patru etape: I – între 30 și 55°C cu viteză maximă la 40°C și o pierdere de masă de 4,25% (pierderea umidității); II – între 55 și 105°C, cu viteză maximă la 75°C și o pierdere de masă de 4,43%; III – între 105°C și 160°C cu viteză maximă la 125°C și o pierdere de masă de 3,23%; IV – între 160 și 350°C cu o pierdere de masă de 4,38%. În acest prim proces, până la 350°C, proba pierde ~16,3%, probabil datorită pierderii umidității și apei de cristalizare. În domeniul de temperatură 350°C-710°C, proba pierde încet alte 2,99% probabil transformării pirofosfaților până la metafosfați. În al doilea proces pierderea de masă începe la 710°C și continuă până la 985°C, unde reziduuul este de 56,53%.

### **8.3. Concluzii**

În timpul cercetărilor experimentale privind obținerea pirofosfaților dubli de cupru și potasiu, s-a observat că acest proces este influențat de condițiile de lucru. În acest sens s-a urmărit variația pH-ului masei de reacție, conductanței electrice și a gradului de separare de raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură.

S-a urmărit stabilirea condițiilor optime în vederea obținerii unor produse ușor de decantat și filtrat, realizării unui grad maxim de separare a ionilor de cobalt din soluții și caracterizarea produselor obținute.

Între pH-ul masei de reacție, raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură există o strânsă legătură. La raport  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,55 : 1$  și  $\text{pH} \sim 5,5-6$ , în soluții apar precipitate, se formează o fază solidă, ușor de decantat, filtrat și spălat.

În concluzie, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu.

pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și este influențat puțin de concentrația inițială a soluțiilor.

Studiile asupra conductanței au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a ionilor complecși microelement-pirofosfat în soluție.

Între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită și anume: inflexiunea de pe curba pH-ului corespunde aproximativ cu schimbarea pantei pe curba conductanței. Se observă că, inflexiunea pe curba pH-ului, respectiv schimbarea pantei pe cea a conductanței electrice are loc la un raport molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,4-0,6$ , ceea ce pune în evidență formarea unui complex, dacă soluția este limpede sau formarea unui produs solid dacă din sistem se separă fază solidă.

Cercetările experimentale, privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a cuprului din soluții, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu și anume: raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=1:1$ , concentrația de 0,1 M,  $\text{pH} \sim 4,5-6$  și temperatura de 25°C.

La rapoartele molare  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=1:1, 1,5:1, 2:1$ , la toate concentrațiile studiate, produsele solide se caracterizează printr-un conținut în cupru cuprins între 22-31%, de  $\text{P}_2\text{O}_5$  între 33 – 47%, iar cel de potasiu între 1 – 12%.



Dacă se dorește să se obțină îngrășăminte lichide, probabil de forma:  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$  și/sau  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{6-}$ , se lucrează la un raport molar  $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 0,5:1$ , deoarece la acest raport se obține o masă de reacție limpede, de culoare albastră.

Din analiza chimică, ținând cont de rapoartele de combinare  $\text{Cu}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_5$ , respectiv  $\text{K}^+/\text{P}_2\text{O}_5$ , calculate pe baza compoziției chimice, s-a putut stabili că produsele solide obținute sunt formate, probabil dintr-un amestec de pirofosfați și fosfați dubli de cupru și potasiu, de forma:  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCuHP}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$ .

Spectrele rezultate din studiile FT-IR ne indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și polifosfați de cupru.

Studiile de difracție de raze X au fost efectuate asupra produsului solid obținut în condiții optime ale procesului și anume: raport molar  $\text{CuSO}_4:\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 1:1$ , concentrație 0,1M și temperatura de 25°C. Din analiza acestuia și compararea cu datele din literatură rezultă că din sistem a cristalizat, următorul compus  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Prin analiza termică s-a studiat comportamentul termic al pirofosfatului dublu de cobalt și potasiu dihidrat.

Studiile efectuate ne-au permis să stabilim condițiile optime pentru obținerea îngrășămintelor solide și lichide de tipul PK-Cu, respectiv a pirofosfaților de cupru-potasiu ce pot fi utilizați în alte scopuri.

## CAPITOLUL IX. PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor obținute se propune procesul tehnologic de obținere a îngrășămintelor primare solide și lichide cu microelemente de tipul polifosfaților, prin prelucrarea soluțiilor de pirofosfat de potasiu cu soluții de săruri ( $\text{MeSO}_4$ , unde  $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ) (figura 9.1).

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

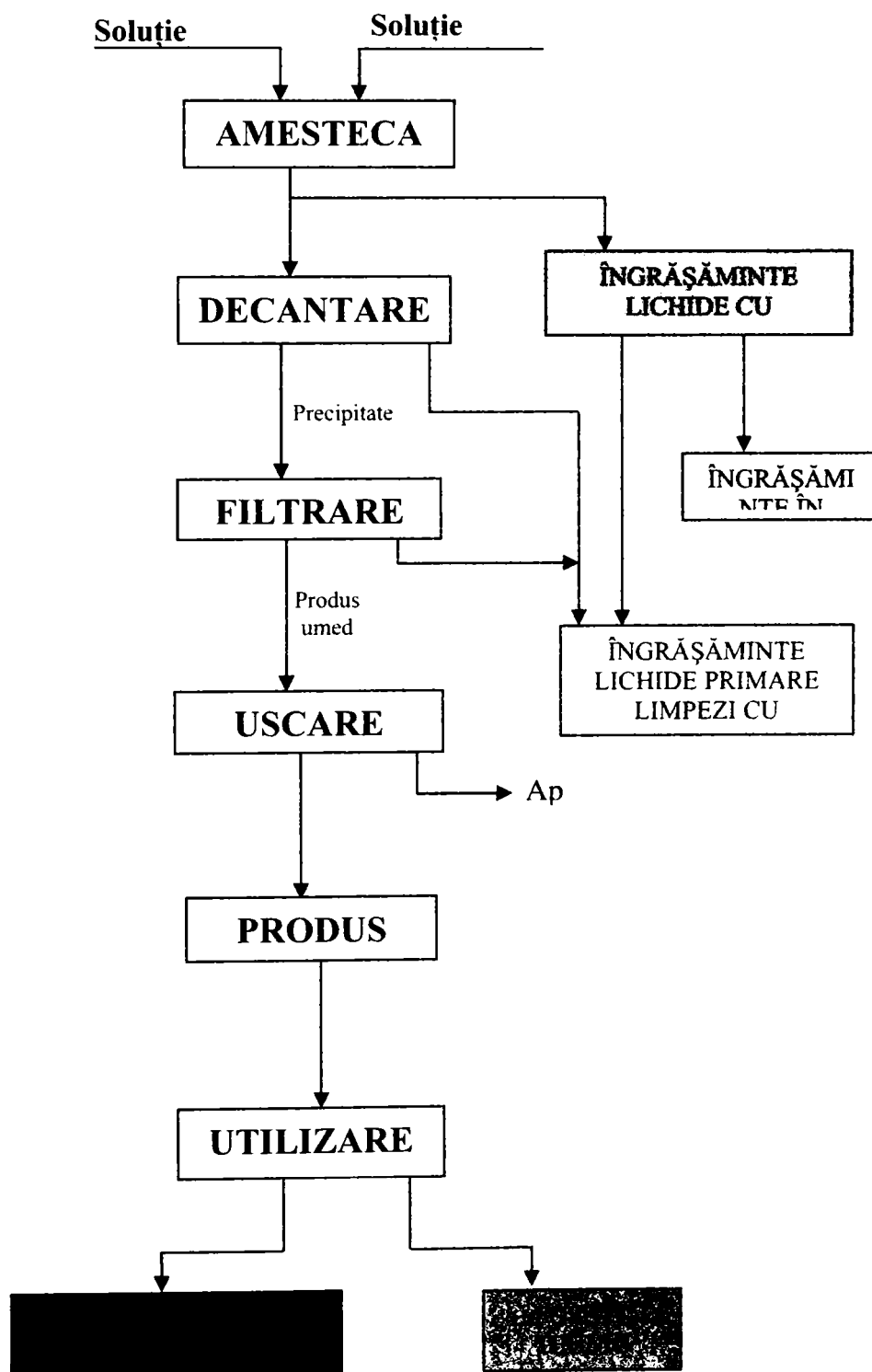
Masa de reacție omogenizată se încălzește până la temperatura optimă a procesului.

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

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

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

Acest proces tehnologic nepoluant, asigură o recuperare avansată a cationilor ( $\text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ), din soluțiile reziduale industriale și valorificarea lor sub forma unor produși valoroși de tipul pirofosfaților. Procesul asigură în același timp și o protecție corespunzătoare a mediului înconjurător.



**Figura 9.1.** Fluxul tehnologic al procesului de obținere a pirofosfaților cu microelemente

# CONCLUZII FINALE

Creșterea explozivă a populației globului impune ca o prioritate găsirea de metode noi și eficiente, care să poată asigura necesarul de hrană, corespunzător atât cantitativ, cât și calitativ. Una din metodele care și-a dovedit eficacitatea o constituie utilizarea îngrășămintelor cu microelemente. Îngrășămintele furnizează plantelor substanțele nutritive sub formă de microelemente necesare, care sunt insuficiente sau lipsesc din sol.

Aceste microelemente sunt: bor, clor, cobalt, cupru, fier, mangan, molibden și zinc.

Utilizarea îngrășămintelor cu microelemente contribuie la obținerea unor recolte superioare. Microelementele au un rol important în procesele de antagonism al ionilor, în cele de oxido-reducere și biocatalitice. Sunt constituenți ai unor enzime active în metabolismul plantelor. În prezența lor, se îmbunătățesc condițiile de asimilare a îngrășămintelor chimice, asigurând astfel necesarul de elemente de bază azot, fosfor și potasiu.

În partea introductivă a tezei s-a realizat o evaluare sintetică a literaturii științifice din ultimii 30 de ani, privind rolul și importanța fosforului, potasiului, a micro și macroelementelor pentru plante precum și metodele de obținere a pirofosfaților și sulfaților de zinc, cobalt și cupru.

Pirofosfații dubli de metal și potasiu prezintă importanță ca și îngrășămintele primare de tipul PK cu microelemente, ca și pigmenți și în alte scopuri.

Pirofosfatul de cupru dizolvat în soluție de pirofosfat de potasiu, se utilizează în galvanoplastia circuitelor imprimate precum și în galvanoplastia generală. Mai poate fi utilizat în procesele electrolitice, la obținerea de electroliți pe bază de pirofosfați de cupru.

Pirofosfatul de zinc poate fi utilizat la obținerea sticlelor fosfatice.

Efectele pirofosfaților ca sursă de potasiu îndeplinește o serie de atribuții în plante și anume :

- are un rol însemnat în biosinteza, transportul și depozitarea glucidelor, în reglarea presiunii osmotice și circulația apei în țesuturile plantelor ;
- este un agent catalitic și un activator a peste 46 sisteme enzimatice, menținând un mediu ionic favorabil activității optice a enzimelor;
- potasiul este unul din elementele principale care micșorează transpirația, mărește rezistența plantelor la ger și secetă, la atacul unor boli și dăunători;
- îmbunătățește calitatea produselor vegetale și durata lor de păstrare;
- influențează pozitiv formarea clorofilei;
- contribuie la menținerea stării coloidale a protoplasmei și la hidratarea sa;
- stimulează fotosinteza și biosinteza substanțelor proteice;
- potasiul are un rol multiplu și complex în menținerea funcțiunilor normale a celulelor, în reglarea permeabilității membranei citoplasmice, în metabolismul azotului.

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

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

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

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

Zincul sub formă de microelement din îngrășăminte se asimilează în plante sub formă de  $Zn^{2+}$ . Are un rol important în activarea sintezei triptofanului și în sinteza aminoacizilor, a amidonului, și a proteinelor. Participă la procesele de oxidoreducere și mărește rezistența plantelor la secetă și ger.

Zincul participă la sinteza clorofilei și influențează pozitiv fotosinteza și schimbul hidraților de carbon în plantă. Duce la mărirea cantității de proteine în plante.

Zincul influențează pozitiv sinteza vitaminelor din grupa B, vitaminelor C și P, conținutul de zahăr, amidonul, azotul asimilabil și acizi organici. Acest fapt ne indică rolul fiziologic polifuncțional pe care îl are zincul în plantă.

Zincul are un rol important în formarea aminoacizilor aromatici, în sinteza și încorporarea în proteine și în molecula de ARN.

Insuficiența zincului împiedică procesele de creștere și fructificare a plantelor.

Sulfatul de zinc precum și alți compuși chimici cu conținut de zinc pot fi folosiți ca sursă de microelement în vederea obținerii îngrășămintelor cu zinc.

Sulfatul de zinc se întrebuițează în industria textilă, în galvanotehnică, la conservarea lemnului, la fabricarea pigmentilor anorganici, în flotația minereurilor.

Cobaltul ca sursa de microelement în îngrășăminte prezintă o deosebită importanță, atât pentru plante, cât și pentru animale. El este necesar în special pentru anumite culturi. Furajele, ca și plantele de pe pășuni, trebuie să conțină o anumită cantitate de cobalt.

Plantele asimilează cobaltul sub formă de  $\text{Co}^{2+}$ . Cobaltul activează unele enzime, intensifică fotosinteza și mărește conținutul de amidon. Este un component al vitaminei  $\text{B}_{12}$ . Lipsa cobaltului din hrana animalelor provoacă anemie și tulburări ale metabolismului general. În cazul unui deficit de cobalt, acesta se poate aplica foliar sau ca adaus la hrana animalelor.

Unele săruri ale cobaltului divalent se folosesc ca îngrășăminte primare cu microelementul cobalt. Sulfatul de cobalt se folosește și ca adaus la hrana animalelor.

Sulfatul de cobalt precum și alți compuși chimici cu conținut de cobalt pot fi folosiți ca sursă de microelemente în vederea obținerii îngrășămintelor cu cobalt, la obținerea unor pigmenți minerali, ca reactivi chimici.

Cuprul sub formă de microelement este asimilat de plante sub formă de  $\text{Cu}^{2+}$ . Sporește rezistența plantelor la secetă și la bolile provocate de ciuperci și împreună cu manganul, zincul, magneziul mărește rezistența plantelor la ger. Participă în procesele de oxido-reducere, de respirație, în sinteza clorofilei, în procesele de organogeneză și la fructificare.

---

Insuficiența cuprului determină o întârziere a creșterii plantelor și o scădere accentuată a fructificării.

Sulfatul de cupru precum și alți compuși chimici cu conținut de cupru pot fi folosiți ca sursă de microelemente în vederea obținerii îngrășămintelor cu cupru. Este folosit în agricultură ca fungicid pentru combaterea microorganismelor care atacă culturile agricole, mai ales pomii fructiferi și vița de vie. Sulfatul de cupru se utilizează drept electrolit în elementele galvanice, în galvanotehnică, la conservarea lemnului, la obținerea unor pigmenți minerali.

Cercetările efectuate redau contribuțiile teoretice, practice și originale referitoare la stabilirea condițiilor optime ale proceselor de obținere a pirofosfaților dubli de zinc și potasiu, cobalt și potasiu respectiv cupru și potasiu, formării unor produse ușor de decantat, filtrat și spălat, realizării unui grad maxim de separare a ionilor metalici și caracterizarea produselor obținute în vederea utilizării lor ca îngrășăminte de tipul PK cu microelemente, solide și lichide, precum și utilizării acestora în alte scopuri.

Obiectivul tezei de doctorat a fost realizat în etape, regăsite și în structura sa. În cele ce urmează ne propunem să redăm sub forma unor concluzii generale principalele componente, idei, rezultate și contribuții ale tezei.

Capitolele 5-9 corespund contribuțiilor originale ale tezei și cuprind o succesiune de etape regăsite în lucrări publicate (19 lucrări din care 3 în reviste cu factor de impact) la simpozioane științifice naționale și internaționale, în volumele unor manifestări și în reviste de specialitate.

În partea introductivă a capitolului 5 s-au prezentat generalități referitoare la rolul și importanța îngrășămintelor de tipul PK cu microelemente, la utilizarea acestora în alte scopuri cât și modul de lucru.

Obiectivele urmărite au fost stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de zinc, cobalt sau cupru și potasiu, iar în acest sens s-a urmărit: pH-ul masei de reacție, raportul molar  $\text{Me}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (unde  $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  sau  $\text{Cu}^{2+}$ ), concentrația inițială a soluțiilor și temperatura la care se obține un grad maxim de separare a ionilor metalici din soluție sub formă de pirofosfați.

Pentru studiu s-au utilizat următorii reactivi:  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  sau  $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ .

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului s-a lucrat:

- la diferite rapoarte molare  $Me^{2+}:P_2O_7^{4-} = 0,5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1$  ( unde  $Me^{2+}=Zn^{2+}, Co^{2+}$  sau  $Cu^{2+}$ ),
- concentrații molare (0,075; 0,1; 0,15; 0,2) și
- temperaturi ( 25°C, 50°C, 75°C, 100°C).

În soluția de pirofosfat de potasiu de concentrație bine stabilită, aflată la temperatură dată, s-a adăugat, sub agitare continuă, soluțiile de sulfați de metale, de diferite concentrații și la rapoarte molare bine determinate. Temperatura a fost menținută la valori constante prin termostatare pe toată durata procesului. La finalul procesului masa de reacție rezultată a fost supusă observației calitative din punct de vedere al aspectului, culorii, vitezei de sedimentare și decantare.

Produsul precipitat, separat din soluție prin filtrare la vid, a fost spălat, uscat la început la temperatura camerei și apoi la 80°C timp de 4-5 ore în etuvă.

În filtrat s-a determinat conținutul de metale, iar produsul solid a fost supus unui studiu complex care cuprinde: analiză chimică, difracție de raze X cu un difractometru Bruker D8 Advance (radiație  $MoK_{\alpha}$ ), spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) cu un spectrofotometru Prestige-21 Shimadzu în intervalul de frecvență  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , folosind metoda pastilării cu KBr și analiză termică, utilizând o termobalanță Netzsch TG 209, în atmosferă dinamică (aer sintetic, debit 20 mL/min, temperatura maximă de încălzire a fost de 1000°C cu o viteză de 5°C/min, iar probele supuse analizei au fost de ~20 mg).

Capitolele 6-8 cuprind:

- Studii privind procesul de obținere din soluții a pirofosfaților dubli de zinc și potasiu,
  - Studii privind procesul de obținere din soluții a pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu,
  - Studii privind procesul de obținere din soluții a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu.
- *Studii privind procesul de obținere din soluții a pirofosfaților dubli de zinc și potasiu*

Procesul privind obținerea pirofosfaților dubli de zinc și potasiu, este influențat de condițiile de lucru. În acest sens s-a urmărit variația pH-ului masei de



reacție, conductanței electrice și a gradului de separare în funcție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură.

S-a demonstrat ca există o strânsă legătură între pH-ul masei de reacție, raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură, iar la raport  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,55 : 1$  și  $pH \sim 6,5$ , în soluții apar precipitate; ca atare putem spune că, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de zinc și potasiu.

Din studiul asupra pH-ului final al masei de reacție a rezultat că acesta depinde de raportul  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , micșorându-se odată cu creșterea acestuia și este influențat nesemnificativ de concentrația inițială a soluției și de temperatură.

Studiile asupra conductanței au demonstrat că schimbarea pantei conductanței are loc la raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,3 - 0,4$ , ceea ce pune în evidență formarea unui complex sau a unui produs solid în sistem.

De asemenea între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită și anume: inflexiunea de pe curba pH-ului corespunde aproximativ cu schimbarea pantei pe curba conductanței la un raport molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,35$ , ceea ce pune în evidență formarea unui complex, dacă soluția este limpede sau formarea unui produs solid dacă din sistem se separă fază solidă .

Deci, dacă se urmărește obținerea îngrășămintelor complexe lichide este necesar să se lucreze în sistem la valori mai mici ale raportului  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , decât cel corespunzător primei inflexiuni a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , respectiv corespunzător schimbării pantei conductanței de același raport.

Influența diferiților parametri asupra gradului de separare a zincului din soluții, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de zinc și potasiu și anume: raportul molar  $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} = 0,5-1:1$ , concentrația de 0,075M,  $pH \sim 4-7$  și temperatura de 25°C.

În urma analizei chimice s-a stabilit conținutul de ion de zinc, care variază între 19-27%, conținutul de ioni de potasiu între 0,5-8% și conținutul de  $P_2O_5$  este între 40-55%.

Studiile spectroscopice FT-IR efectuate asupra produsului solid obținut în condiții optime ( $Zn^{2+}:P_2O_7^{4-} = 0,5:1$ , concentrația de 0,075M și temperatura de 25°C) ne indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și polifosfați de zinc și potasiu, iar din studiile de difracție de raze X

în urma comparării cu datele din literatură, se observă că din sistem a cristalizat următorul compus  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \times 3 H_2O$ .

Prin analiza termică s-a urmărit comportamentul termic al pirofosfatului dublu de zinc și potasiu trihidrat. Proba suferă o pierdere de masă în două etape: prima etapă corespunde pierderii apei de cristalizare și a umidității, iar în a doua etapă se presupune că au loc descompuneri ale pirofosfaților în metafosfați.

- *Studii privind procesul de obținere din soluții a pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu*

Procesul privind obținerea pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu este influențat de condițiile de lucru. În acest sens s-a urmărit, de asemenea, variația pH-ului masei de reacție, conductanței electrice și a gradului de separare în funcție de raportul molar  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură.

Între pH-ul masei de reacție, raportul molar  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură există o strânsă legătură, astfel la raport  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,5:1$ ,  $pH \sim 8$  și temperatura de  $25^\circ C$ , în soluții apar precipitate ușor de decantat, filtrat și spălat.

Și în acest caz putem spune că, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu, astfel, pH-ul final al masei de reacție depinde de concentrația inițială a reactanților la același raport  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , el cunoscând o creștere nesemnificativă odată cu mărirea concentrației reactanților și scade odată cu creșterea raportului molar la aceeași concentrație.

Studiile asupra conductanței au stabilit condițiile optime de apariție a complexilor microelement-pirofosfat în soluție, adică inflexiunea de pe curba pH-ului corespunde aproximativ cu schimbarea pantei pe curba conductanței, observându-se că are loc la un raport molar  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,45$ , ceea ce pune în evidență formarea unui complex.

În concluzie, influența diferiților factori asupra gradului de separare a cobaltului din soluții, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cobalt și potasiu și anume: raportul molar  $Co^{2+}:P_2O_7^{4-} = 1:1$ , concentrația de  $0,15 M$ ,  $pH \sim 3,8-6,6$  și temperatura de  $25^\circ C$ .

La concentrațiile de 0,075M și 0,1M, se obține o masă de reacție turbure, vâscoasă, aspect gelatinos, foarte stabilă în timp, de culoare ciclamen care prezintă precipitat coloidal nefiltrabil și deci întreaga cantitate de cobalt a rămas în masa de reacție, sub forma unor compuși coloidali stabili în timp. Aceste soluții pot fi folosite ca și îngrășăminte lichide în suspensie.

În urma analizei chimice s-a stabilit conținutul de ion de cobalt, care variază între 15-27%, conținutul de ioni de potasiu între 2-11% și conținutul de  $P_2O_5$  este între 46-55%, iar studiile spectroscopice FT-IR ne indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și polifosfați de cobalt.

Prin studii de difracție de raze X asupra produsului solid obținut în condiții optime și compararea cu datele din literatură rezultă că din sistem a cristalizat, următorul compus  $K_2CO_3(P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$ , iar prin analiza termică s-a studiat comportamentul termic al pirofosfatului dublu de cobalt și potasiu dihidrat. Proba suferă o pierdere de masă în două etape: prima etapă corespunde pierderii apei de cristalizare și a umidității, iar în a doua etapă se presupune că au loc descompuneri ale pirofosfaților în metafosfați

• *Studii privind procesul de obținere din soluții a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu*

Procesul privind obținerea pirofosfaților dubli de cupru și potasiu, este influențat de condițiile de lucru, astfel s-a urmărit stabilirea condițiilor optime în vederea obținerii unor produse ușor de decantat și filtrat.

Între pH-ul masei de reacție, raportul molar  $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , concentrația inițială a reactanților și temperatură există o strânsă legătură, astfel la raport  $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-} \sim 0,55 : 1$  și  $pH \sim 5,5-6$ , în soluții apar precipitate.

Deci, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu și depinde de raportul  $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-}$  și de concentrația inițială a soluțiilor.

Studiile asupra conductanței au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a ionilor complecși microelement-pirofosfat în soluție, astfel apariția unei inflexiuni pe curba pH-ului, respectiv schimbarea pantei pe ceea a conductanței electrice are

loc la un raport molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} \sim 0,4-0,6$ , ceea ce pune în evidență formarea complexului.

Influența diferiților parametri asupra gradului de separare a cuprului din soluții, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu și anume raportul molar  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=1:1$ , concentrația de 0,1 M,  $\text{pH} \sim 4,5-6$  și temperatura de 25°C.

La rapoartele molare  $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=1:1, 1,5:1, 2:1$ , la toate concentrațiile studiate, produsele solide se caracterizează printr-un conținut de cupru între 22-31%, conținut de  $\text{P}_2\text{O}_5$  între 33-47%, iar conținutul de potasiu între 1-12%.

Din analiza chimică, ținând cont de rapoartele de combinare  $\text{Cu}^{2+}/\text{P}_2\text{O}_5$ , respectiv  $\text{K}^+/\text{P}_2\text{O}_5$ , calculate pe baza compoziției chimice, s-a putut stabili că produsele solide obținute sunt formate, probabil dintr-un amestec de pirofosfați și fosfați dubli de cupru și potasiu, de forma:  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCuHP}_2\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$ .

La raportul molar  $\text{Cu}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}=0,5:1$ , la toate concentrațiile molare studiate, nu se formează precipitat formându-se o masă de reacție limpede de culoare albastră.

Studiile spectroscopice FT-IR ne indică formarea unui amestec de pirofosfați bazici (datorită identificării grupării Me-OH) și polifosfați de cupru, iar studiile de difracție de raze X ne indică următorul compus  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Prin analiza termică s-a studiat comportamentul termic al pirofosfatului dublu de cobalt și potasiu dihidrat, proba suferind o pierdere de masă în două etape: prima etapă corespunde pierderii apei de cristalizare și a umidității, iar în a doua etapă se presupune că au loc descompuneri ale pirofosfaților în metafosfați.

În capitolul 9 este prezentat procesul tehnologic obținut pe baza datelor experimentale.

Pe baza datelor obținute am propus un proces tehnologic de obținere a îngrășămintelor primare solide și lichide cu microelemente de tipul polifosfaților, prin prelucrarea soluțiilor de pirofosfat de potasiu cu soluții de săruri ( $\text{MeSO}_4$ , unde  $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$  sau  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Astfel, soluțiile de pirofosfat de potasiu și sulfat de metal, de concentrații bine determinate, se amestecă masa de reacție omogenizată se încălzește până la temperatura optimă a procesului, obținând direct îngrășămintele lichide cu microelemente de tipul: îngrășămintelor lichide primare limpezi cu microelemente sau îngrășămintelor lichide cu microelemente în suspensie.

După un timp de reacție determinat, masa de reacție este supusă unui proces de decantare. Faza lichidă limpede se separă, iar precipitatul se supune procesului de filtrare. Soluția obținută de la decantare și filtrare se stochează într-un rezervor și poate fi utilizată ca și îngrășăminte lichide cu microelemente, iar produsul umed rezultat la filtrare este supus uscării. Produsul uscat constituie îngrășământul primar cu microelemente de tipul pirofosfaților. Acesta poate fi utilizat ca atare sau sub formă de fosfat tehnic.

Acest proces tehnologic nepoluant, asigură o recuperare avansată a cationilor din soluțiile reziduale industriale și valorificarea lor sub forma unor produși valoroși de tipul pirofosfaților. Procesul asigură în același timp și o protecție corespunzătoare a mediului înconjurător.

-//-

În urma cercetărilor experimentale se pot trage următoarele concluzii:

1. S-a observat că acest proces este influențat de condițiile de lucru.
2. Există o strânsă legătură între pH-ul masei de reacție, raportul molar  $Me^{2+}:P_2O_7^{4-}$  concentrația inițială a reactanților și temperatură.

Ca urmare putem spune că, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a pirofosfaților dubli de metal și potasiu.

pH-ul final al masei de reacție depinde de raportul molar  $Me^{2+}:P_2O_7^{4-}$  de concentrație inițială a soluției și de temperatură.

3. Studiile asupra conductanței au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a complexilor microelement-pirofosfat în soluție.

4. S-a observat că între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită, astfel, dacă se urmărește obținerea îngrășămintelor complexe lichide este necesar să se lucreze în sistem la valori mai mici ale raportului  $Me^{2+}:P_2O_7^{4-}$  decât cel corespunzător primei inflexiuni a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar  $Me^{2+}:P_2O_7^{4-}$ , respectiv corespunzător schimbării pantei conductanței de același raport.

5. Cercetările experimentale, privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a ionilor metalici din soluții, au permis stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de metal și potasiu și anume: raportul molar, concentrația inițială a soluțiilor, pH-ul și temperatura.

6. S-au efectuat analiza chimică, difracție de raze X, spectroscopie FT-IR și analiză termică.

7. S-a propus procesul tehnologic de obținere a îngrășămintelor primare solide și lichide cu microelemente de tipul polifosfaților, prin prelucrarea soluțiilor de pirofosfat de potasiu cu soluții de săruri. Schema propusă este valabilă pentru fiecare din combinațiile Me-K-P care se sintetizează pe rând.

Procesul tehnologic propus prezintă originalitate prin faptul că există posibilitatea obținerii simultane a îngrășămintelor solide cât și lichide, dar alegându-se condițiile optime.

-//-

Având în vedere rolul microelementelor în creșterea plantelor, ne propunem, în perspectivă obținerea unor îngrășăminte complexe de tipul pirofosfaților cu microelementele Zn, Co și Cu. Acest deziderat, are la bază studiile experimentale efectuate în vederea obținerii combinațiilor Me-K-P sintetizate individual, conform tabelului 10.1.

**Tabelul 10.1.** Parametri optimi ai procesului de obținere a pirofosfaților dubli de metal (Me= Cu, Zn și Co) și potasiu la temperatura de 25°C.

Raportul optim al reactanților	Concentrația reactanților [mol/L]	pH-ul masei de reacție	Compoziția chimică, [%]		
			Me <sup>2+</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sup>+</sup>
Cu <sup>2+</sup> :P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> = 1:1	0,1	4,5 - 6	22-31	33-47	1 - 12
Zn <sup>2+</sup> :P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> = (0,5-1):1	0,075	4,0 - 7	19-27	40-55	0,5-8
Co <sup>2+</sup> :P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> = 1:1	0,15	3,8-6,6	15-27	46-55	2-11

Din aceste date se observă o strânsă legătură între condițiile optime stabilite pentru obținerea celor trei produse studiate. Astfel, se poate stabili un domeniu comun pentru raportul molar Me<sup>2+</sup>:P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, concentrația inițială a reactanților, pH-ul masei de reacție, temperatura și compoziția.

Deasemenea, se propune studierea comportamentului asupra creșterii plantelor, atât a îngrășămintelor sintetizate individual, cât și a îngrășământului care conține toate cele trei microelemente.

Ca o concluzie generală, teza de doctorat susține atât din punct de vedere al unor aspecte fundamentale, cât și printr-o serie de cercetări efectuate, că metodele propuse și studiate de obținere a îngrășămintelor de tipul PK cu microelemente prezintă disponibilități în vederea obținerii pe scară largă a acestora și aplicării lor practice.

# BIBLIOGRAFIE

1. Iovi, A., Corina Iovi, Negrea, P., *Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe*, Editura Politehnica, Timișoara, 1999;
2. Iovi, A., Corina Iovi, Negrea, P., *Tehnologii ecologice-Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente*, Editura Politehnica, Timișoara, 2000;
3. Davidescu, D., Borlan, Z., Davidescu, V., Hera, C., *Chimizarea agriculturii. II. Fosforul în agricultură*, Editura Academiei Române, 1974;
4. Davidescu, D., Davidescu, V., *Chimizarea agriculturii. IV. Potasiul în agricultură*, Editura Academiei Române, 1979;
5. x x x *Fertilizers and their use*, Food and Agriculture Organization of the United Nations International Fertilizer Industry Association, Rome, 2000;
6. Chandrasekaran, A. *Phosphorus Chemistry: Uses-* University of Massachusetts, AMHERT, USA, 2003;
7. Penas, E.J., Sander, D.H., *Using Phosphorus fertilizers efectively*, Published by Cooperative Extension, Institute of Agriculture and Natural Resources University of Nebraska Lincoln, NebGuide, 1993;
8. Mallario, Antonio P., Borges, Rogerio,, *Soil Science Society of America Journal*, 70(2), 2006, 702,
9. x x x *Crop Nutrition*, Academics, Undergraduate Course, Hawaii, 2000;
10. Davidescu, D., Davidescu, V., *Agrochimia*, Ed. Did. Ped., București, 1969;
11. Corina Iovi, *Studii asupra proceselor de obținere a îngrășămintelor complexe primare cu microelemente de tipul fosfaților de metal-amoniu*, Teză de doctorat, Timișoara, 1995;
12. Mateescu, C., *Contribuții la studiul proceselor de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente*, Teză de doctorat, Timișoara, 1997;
13. Duffy, B.K., Defago, G., *Publication of the American Society for Horticultural Science*, 34(2) , 1999, 287;
14. Diego A. Moreno, Gemma Villora and Luis Romero, *Publication of the American Society for Horticultural Science*, 97( 2), 2003, 121;

15. Li Youjun, Xiong Ying, Chen Mingcan, Luo Bingshan, , Chinese Journal of Applied Ecology, 2006,1196;
16. Pederson, G., Brink, E., Timothy, E., Agronomy Journal, 94( 4), 2002, 895;
17. Bronson, K.F., Trostle, C.L., Schubert, A.M., Booker, J.D., Communications in Soil Science and Plant Analysis, 35(8), 2004, 1095;
18. Saleque, A., Naher, U., Islam, A., Pathan, A. B., Hossain, T., Meisner, C.A., Soil Science Society of America Journal, 68( 5), 2004, 1635;
19. Radulov, I., Goian, M., *Potasiul în agricultură și nutriție*, Editura Solness, Timișoara, 2004;
20. Blessington, H.T., Reed, D., HortScience, 39(6), 2004, 1441;
21. Huszcza, C., Zawartka, L., Communications in Soil Science and Plant Analysis, 34, 2003, 2553;
22. Anand P. Gupta, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2005, 325;
23. Li, Z., McLaren, R.G., Metherell, A.K., New Zealand Journal of Agricultural Research, 47 (1,) , 2004, 33;
24. Eduardo Cyrino de Oliveira-Fihlo, Renato Matos Lopes, Francisco Jose, Chemosphere, 2004, 364;
25. Ross H. Mc Kenzie, Kryzanowski, L., Food and Rural Development, February 3, 1996;
26. Davidescu, D., Davidescu, V., Lăcătușu, R., *Microelementele în agricultură*, Ed.Academiei, București, 1988;
27. Borlan, Z., *Potasiul, nutrient indisponsabil pentru producția și calitatea legumelor*, International Potash Institute, Basel Elveția, 2001;
28. Andres, E., Proceedings of 22<sup>nd</sup> Colloquium, Int., 1990, 291;
29. Borlan, Z., Andres, E., Glas, K., *Potasiul element nutritiv pentru sporirea recoltelor și a calității acestora*, International Potash Institute, Basel Elveția, p. 6-10, p. 12-16, 1997;
30. Prokoshev, V.V., Sokolova, T.A., *Development of K fertilizer recommendations*, IPI Berna, 1990, 99;
31. Kusmina, N.A., *Proceedings on Plant nutrition for sustainable food production and envirovment*, IFC, Basel, Elveția, 2000, 97;



32. Lixandru, Gh., Calancea, L., Marin, N., Caramete, C., Goian, M., Borlan, Z., Hera, C., Răuță, C., *Agrochimie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1990;
33. Goulding, K.W.T., *Potassium fixation and release*, Potash Review, 3, 1990, 5;
34. Goulding, K.W.T., Loveland P.J., *The classification and mapping of potassium reserves in soil of England and Wales*, Journal of Soil Science, 37, 1986, 555;
35. Bar, A., Banin, A., Chen, Y., 2<sup>nd</sup> Working Session of the 20<sup>th</sup> IPI Colloquium, Potash Review, 5, 1990, 5;
36. Syers, J.K., *Soil and plant potassium in agriculture*, Proceeding, 411, The International Fertilizer Society York, UK, 199, 832;
37. Johnston, A.E., *Potassium fertilization to maintain a K balance under various farming systems*, IPI Berna, 1990;
38. Neamțu, G., Câmpeanu, Gh., Socaciu, C., *Biochimie vegetală*, Editura Didactică și Pedagogică R.A. București, 1995;
39. Anna Aurell, Examensarbete- Sveriges Lantbruksuniversitet, Institutionen för markvetenskap, avd. för växtnäringslära, 2000;
40. Al-Kanani, T., MacKenzie, Can.J.Soil Sci., 71, 1991, 327;
41. Anghinoni, I., Baligar, V.C., Wright, R.J., Commun.Soil Sci. Plant Anal., 27(9-10), 1996, 2033;
42. Radu, O., Wohl, A., *Fosforul*, Ed.Științifică, București, 1967;
43. Fiaz Ahmead, Whiliam Ian Kelso, Journal of Research (science), Bahanddin Zakariya University, Multan, Pakistan, 12(2), December 2001, 130;
44. Dick, R.P., Tabatabai, M.A., Soil Science, 142(2), 1986, 132;
45. Hons, F.M., Stewart, W.M., Hossner, L.R., Soil Science, 25, 1986, 242;
46. Hossner, L.R., Phillips, D.P., Soil Sci.Soc.Am.Proc., 35, 1971, 379;
47. Avaeva, S.M., Vorobyeva, N.N., Kurilova, S.A., Nazarova, T.I., Polyakov, K.M., Rodina, E.V., Samygina, V.R., Russian Fondation for Basic Research (grands 97-04-50031 and . 96-15-97969);
48. Kankare, J., Salminen, T., Lahti, R., Cooperman, B.S., Baykov, A.A., Goldman, A., Biochemistry, 35, 1996, 4670;
49. Avaeva, S.M., Vorobyeva, N.N., Kurilova, S.A., Nazarova, T.I., Sklyankina, V.A. Oganessyan, V.Yu., Harutyunyan, E.H., Biochemistry (Moscow), 63, 1998, 592;

50. Fraichard, A., Trossat, C., Perotti, E., Pugin, A., *Biochimie*, 78, 1996, 259;
51. Hughes, M.N., *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, Mir, Moscow, 1983;
52. Cowan, J.A., *The Biological Chemistry of Magnesium*, VCH Publishers, Inc., New York, 1995;
53. Avaeva, S.M., Rodina, E.V., Kurilova, S.A., Nazarova, T.I., Vorobyeva, N.N., *FEBS Lett.*, 392, 1996, 91;
54. Avaeva, S.M., Rodina, E.V., Vorobyeva, N.N., Kurilova, S.A., Nazarova, T.I., Sklyankina, V.A., Oganessyan, V.Yu., Samigyna, V.R., Harutyunyan, E.H., *Biochemistry (Moscow)*, 63, 1998, 671;
55. McCarthy, W.J., Smith, D.M.A., Adamowicz, L., Saint-Martin, H., Ortega Blake, I., *J.Am.Chem.Soc.*, 120, 1998, 6113;
56. Tabatabai, M.A., Dick, W.A., *Soil Biologz and Biochemistrz*, 11, 1979, 655;
57. Dick, W.A., Tabatabai, M.A., *Soil Biol.Biochem.*, 10, 1978, 59;
58. Grzmil, B., *Industrial & Engineerig Chemistry Research*, 36(12), 1997, 5282;
59. Nicoleta Vâlceanu, *Contribuții la studiul complexșilor pirofosfato-uranilici*, Teză de Doctorat, Timișoara, 1971;
60. Robert H. Perry, Dan W.Green, *Perey's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw – Hill, 1997;
61. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., *Chimie anorganică*, Ed.Tehnică, București, 1998;
62. Constantinescu, G.C., Roșca, I., Negoiu, N., *Chimie anorganică*, vol.I., Ed.Tehnică, București, 1986;
63. Ligia Stoica, Irina Constantinescu ș.a., *Chimie generală și analize tehnice*, Ed. Did. Ped., București, 1991;
64. Glinka, N., *Chimie Generală*, vol.II, Ed.Mir, Moscova, 1981;
65. Stillinger, F.H., Webwer, T.A., David, C.W., *J.Chem.Phys*, 76(6), 1982, 3131;
66. Ewing, C.S., Van Wazer, J.R., *J.Arner.Chem.Soc.*, 110(1), 1988, 79;
67. Buyong Ma., Cynnthia, M., Schaefer, H.F., *J.Phys.Chem.*, 98, 1994, 8216;
68. Taylor, M.G., Simkiss, K., Leslie, M., *J.Chem.Soc.,Feraday Trans.*, 90(4), 1994, 641;
69. Jdanov, Ju.F., *Himija i Tehnologhija Polifosfatov*, Moscva, 1979;
70. Nenițescu, C.D., *Chimie generală*, Ed. Did. Ped., București, 1970;
71. Pascard, R., Chaunac, M., Grison, E., *Bill.Soc.Chim.Fr.*,(2), 1971, 429;

72. Eduards, O.W., Farr, T.D., Dunn, L.R., Hatfield, J.D., *J.Chem.Eng.Data*, 8(1), 1973, 24;
73. Silber, H., Welmer, P., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37(4), 1975, 1025;
74. Bailar, J.C., Emeleus, H.J., Nyholm, R., Trotman, A.F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol.II, Pergarnon Press.Oxford, New York, 1975;
75. Lurie, Iu.Iu., *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir., Moscova, 1975;
76. Melardi, M.R., Ferroni, G., Galea, J., *Rev.Chim.Miner.*, 16(1), 1979, 19;
77. Melardi, M.R., Ferroni, G., Galea, J., *Rev.Chim.Miner.*, 16(3), 1979, 223;
78. Delannoi, A., Hennion, J., Bavay, J.C., Nicole, J., *C.R.Acad.Sci.Paris, Ser.C.*, 289(15), 1979, 401;
79. Kolditz, L., *Anorganische Chemie*, Teil 1, VEB Deutcher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1980;
80. Delannoy, A., Nicole, J., Hennion, J., *Anal.Chim.Acta*, 134, 1982, 341;
81. Talknev, A.I., Vinocurov, I.A., Kravtsov, V.I., *Vestn. Leningrad. Univ., Fiz.,Khim.*, (2), 1984, 70;
82. Taylor, M.G., Simkiss, K., Leslie, M., *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.*, 90(4), 1994, 641;
83. Lambert,S.N., Watters, J.J., *J.Amer.Chem.Soc.*, 79(17), 1957, 4262;
84. Osterheld, R.K., *J.Phys.Chem*, 62, 1958, 1133;
85. Nasanen, R., *Suomen Kemistilehti*, 33B, 1960; cf.*Chem.Abstr.*,55, 1961, 72a;
86. Remy, H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Band I.,Leipzig 1960;
87. Kolthoff, I.M., Elving, P.J., *Treatise on Anal.Chem.,Part II., Analytical Chemistry of the elements*, Intersci.,Publ.NY, London, 5, 1961;
88. Irani R.R., Callis, C.F., *J.Phys.Chem*, 65(6), 1961, 934;
89. Emeleus, H.J., Sharpe, A.G., *Advances in Inorg. Chem. and Radiochemical*, Acad.Press.Inc.New York, 4, 1962;
90. Meites, L., *Handbook of analytical Chemistry*, McGraw Hill Book Comp.Inc.,Ny, Toronto, London, 1963;
91. Irani, R.R., Taulli, T.A., *J.Inorg.Nucl.Chem*, 28(4), 1966, 1011;
92. Blackburn, T.A., *Echilibrium- a Chemistry of Solution*, Holt, Rinehart and Winston Inc.,1969;
93. Vasiliev, V.P., Aleksandrova, S.A., Cochergina, L.A., *Zh.Neorg.Khim*, 15(12),1970, 3185;

94. Vasiliev, V.P., Aleksandrova, S.A., Cochergina, L.A., Zh.Neorg.Khim, 15(7),1970, 1751;
95. Iovi, A., Iovi, C., *Tehnologii Ecologice. Chimia și Tehnologia Fosfaților Tehnici*, Editura Politehnica, Timișoara, 2004;
96. x x x *Tetrapotassium Pyrophosphate processing*, Compiled by Organic Materials Review Institute for the USDA National Organic Program July 29, 2002;
97. Remziye, S.A., *Bull. Soc. Chim. France*, nr. 9-10, 2642, 1973;
98. Postnicov, N.N., *Termicescaia fosfornaia chislota, solii I udobrenia na eio asnove*, Izd. Himia, Moscva, 1976;
99. x x x Pat. SUA, 2943915, 15.07.1960;
100. Brun, G., *Cr. Sci.*, 266(12), 1968, 918;
101. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., *Inorganic Chemistry*, W.H.Freeman & Company, New York, 1990;
102. Richther, H., Doellin, R., Moeller, D., Brevet Ger. (East) 74771, 20.07.1970;
103. Selivanova, N.M., Morozova, N.Zu., Selivanova, G.A., Zh.Neorg.Khim., 23(5), 1978, 1206;
104. Selivanova, N.M., Morozova, N.Zu., Selivanova, A., *Iyv.Vyshh. Uchebn.Zaved., Khim.Tekhnol.*, 21(3), 1978, 311;
105. Morozova, N.Yu., Selivanova, N.M., Khozhainova, T.I., Zh.Neorg.Khim., 23(2), 1978, 341;
106. Nirsha, B.M., Homutova, T.V., Fakaev, A.A., Agre, V.M., Zhadanov, B.V., Zh.Neorg.Khim., 25(2), 1980, 391;
107. Kokhanovskii, V.V., Zh.Neorg.Khim., 40(1), 1995, 173;
108. Vinogradova, L.I., Maksimyuk, E.A., Tekster, E.N., Jarv, Z., Zh.Neorg.Khim.(Leningrad), 46(10), 1973, 2229;
109. McCullough, J., Hatfield, J.D., *J.Chem.Eng.Data*, 17(3), 1972, 344;
110. Flora, T., *Nehezveg Yip.Kut.Intey.Kozl.*,13, 1982, 169; cf.*Chem.Abstr.*,98, 1983,100127;
111. Flora, T., *Thermochim Acta*, 76 (1-2), 1984, 1;
112. Blum, M., *Teil der geplanten Dissertation*, JLU Gießen, 1999;
113. Stephens, J.S., Calvo, C., *Canad.J.Chem.*, 45, 1967, 2303;
114. Averbuch-Pouchot, M.T., Durif, A., *Z.Kristallogr.*, 201, 1992, 69;

115. Baez-Dolle, C., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., Z. Kristallogr., 203, 1993, 282;
116. Weil, M., Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen, 1998;
117. Salegue, M.A., Abedin, M.J., Panaullah, G.M., Bhuiyan, N.I., Communications in Soil Science and Plant Analysis, 29, 1998, 2905;
118. Bek, R.Zu., Abduraimov, E.E., Zhukov, B.D., Borodikhina, L., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, (4), 1976, 20;
119. Karweik, D.H., Huber, C.O., Anal. Chem., 50(8), 1986, 1209;
120. Lee, J.K., Kwon, L.M., Korean J. Chem. Eng., 6(1), 1989; cf. Chem. Abstr., 110, 1989, 211542;
121. Abduraimov, E.E., Bek, R.Yu., Zhukov, B.D., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, (4), 1976, 27;
122. Abduraimov, E.E., Bek, R.Yu., Teor. Tekhnol. Zashch. Svoistva Gal'vanicheskikh Pokrytii, 21, 1981; cf. Chem. Abstr., 97, 1982, 171189;
123. Nozaki, T., Yamamoto, Z., Mise, M., Kobayashi, S., Kutsuna, K., Yamashita, H., Bunseki Kagaku, 36(6), 1987; cf. Chem. Abstr., 107, 1987, 84364;
124. Rühl, H., Glaum, R., JLU Gießen, 1994, unveröffentlicht.;
125. Grebenschikov, R.G., Mikirticheva, G.A., Shitova, V.I., Petrova, M.A., Novikova, A.S., Kuchaeva, S.K., Grabovenko, L.U., J. Mater. Research, 10(8), 1996, 2017;
126. Durif, A., *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, 1995;
127. Bhatgadde, L.G., Mahapatra, S., Def. Sci. J., 38(2), 1988, 119; cf. Chem. Abstr., 110, 1989, 143496;
128. Watanabe, M., Onoda, S., J. Mater. Sci., 25(5), 1990, 2389;
129. Kokhanovskii, V.V., Zemtsova, Z.N., Vesti Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim. Nauk, 5, 1981, 5;
130. Lopatin, S.I., Sarsenbaev, K.T., Jurnal Obscei Himii, 8, 1993, 1704;
131. Weil, M., Glaum, R., Acta Cryst. C53, 1997, 1001;
132. Özalp, D., Dissertation, JLU Gießen, 1993 ;
133. Trappe, O., Diplomarbeit, JLU Gießen, 1994;
134. Forsyth, J.B., Wilkinson, C., Paster, S., Efferberger, H., J. Physics C2, 1990, 1609;
135. Efferberger, H., J. Cryst. Growth 3, 4, 1995, 5013;

136. Radovici, O., Vass, C., Rev.Roum.Chim.,18(7) , 1973, 110;
137. Watters, J.I., Aaron, A., J.Amer.Chem.Soc., 75(3), 1953, 611;
138. Schupp, O.E., Sturroch, P.E., Watters, Ji., Inorg.Chem., 2, 1963, 106;
139. Nebel, M.L., Boltz, D.F., Anal Chem., 36(1), 1964, 144;
140. Ramamorthy, S., Manning, P.G., J.Inorg.Nucl.Chem., 35(4), 1973, 1279;
141. Vladimirskaia, N.T., Chepelevetskii, M.L., Tr. Nauch. – Issled. Udobr. Insectofungits, 1(209), 1968, 121; cf.Chem.Aabstr., 74, 1971, 119519;
142. Sevciuk, A., Enaleva, L.Ia., Litvinov, R.P., Ref.Zh.Khim.,17B, 1975, 234;
143. Olive, L., Oakes, J., Rockliffe, J.W.,Smith, E.G., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82(10), 1986, 3149;
144. Kondratiev, V.V., Kravtsov, V.I., *Electrokhimiya*, 30(11), 1994, 1301;
145. Heitner-Wirguin, C., Kenedy, J., J. Inorg. Nucl. Chem.,22, 1961, 253;
146. Sharma, C.L., Singh, A.K., Singh, M.P., J. Indian. Chem.Soc., 53(10), 1976, 1060;
147. Glaum, R., Dissertation, JLU Gießen, 1990;
148. Brunel-Laügt, M., Guitel, J.-C., Acta Cryst. B33, 1997, 3465;
149. Brunel-Laügt, M., Durif, A., Guitel, J.-C., Solid State Chem., 25, 1978, 39;
150. Laügt, M., Guitel, J.C., Tordjman, I., Bassi, G., Acta Cryst.,B28, 1972, 201;
151. Glaum, R. Weil, M., Özalp, D., Z. Anorg.allg. Chem.,28, 1996;
152. Olbertz, A., Stachel, D., Svoboda, I., Fuess, H., Z. Krystallogr., 211, 1996, 551;
153. Corbridge D.E.C.,*Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 2000;
154. Glaum, R., Walter-Peter, M., Özalp, D., Gruehn, R., Z.anorg.allg.Chem., 601, 1991, 145;
155. Etheredge-Shiou-Jyh Hwu, K.M.S., Inorg. Chem. , 34, 1995, 495;
156. Angenault, J., Couturier, J.C., Quarton, M., Robert, F., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, 1995, 335;
157. Ammar, I.A., Saad, A., Electrochim Acta, 16(3), 1971, 383;
158. Hammers, G.G., Morell, M.L., J. Amer. Chem. Soc., 86(7), 1964, 1497;
159. Kohlanovskii, V.V., Zh. Neorg. Khim., 32(6), 1987, 1420;
160. Kakhanovskii, V.V., Prodan, E.A., Zh. Neorg. Khim., 34(10), 1989, 2476;
161. Zemtsova, Z.N., Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Khim., 25(1), 1989, 103;

162. Müller, G.- O., *Quantitativ- Anorganisches Praktikum*, Bd.III, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1978;
163. Glaum, R., Weil, M., Özalp, D., *Z.anorg.allg.Chem.*, 623, 1997, 1839;
164. Byrappa, K., Dutt, B.V., *J.Mater. Sci.*, 29(24), 1994, 6468;
165. Schmidt, Anette, Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen, 1998;
166. Schmidt, Anita, Teil der geplanten Dissertation, JLU Gießen, 1998;
167. Nord, A.G., Stefanidis, T., *Acta Chem. Scand. A37*, 1983, 715;
168. Forsyth, J.B., Wilkinson, C., Paster, S., Wanklyn, B.M., *J. Phys. Cond. Matt.*, 1, 1989, 169;
169. El Belghitti, A., *Acta Cryst.*, C50, 1994, 482;
170. Schmidt, A., Glaum, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621, 1995, 1693;
171. Kobashi, D., Kohara, S., Yamakawa, J., Kawahara, A., *Acta Cryst.*, C53, 1997, 1523;
172. Nord, A.G., *Cryst. Struct. Comm.*, 11, 1982, 1467;
173. x x x EPA- Inert Ingredients List 4B (USEPA), 1995;
174. x x x Phosphorus & Potasiu, Issue No 216, July- August, 1998;
175. x x x *Inorganic components of detergents. Builders and other additives*, Detergent Chemistry: Builders & Additives, Kiwi Web- Chemistry & New Zealand, 2001, 1-4;
176. Anastasiu, S., Jelescu, E., *Deterganți și alți agenți de suprafață*, Ed.Tehnică București, 1986;
177. Robert J. Thiel, Ph.D., N.M.D., *ANMA*, 6(3), 2002;
178. Angenault, J., Couturier, J.C., Quarton, M., Robert, F., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 30, 1996, 320;
179. Epple, M., Dorozhkin, S.V., *Angewandte Chemie Int.*, 41, 2002, 3130;
180. Donald J.White, PhD, Robert W. Gerlach, DDS, MPH, *Journal of Contemporary Dental Practice*, 1(4), Fall Issue, 2000;
181. Eliot, J.C., *Structure and Chemistry of the apatites and the calcium orthophosphates*, Amsterdam, Elsevier, 1994;
182. Van Waser, J.R., *Phosphorus and its compounds*, New York: Interscience Publishers, Inc., 1968;
183. Hunter, D., Ross, D.S., *Science*, 251, 1991, 1056;
184. Caroli, S., Baccaloni, E., *Acta.Chim.Hung.*, 28(4-5), 1991, 507;

185. Sigrid Volk, SurTec GmbH, 23.02.2002, 3;
186. Ushakov, V.M., Borisova, N.V., Shultz, M.M., Glass Physics and Chemistry, Inhaltsverzeichnis des Heftes 3, 2001;
187. Ushakov V.M., Borisova N.V. și Shultz M.M., Glass Physics and Chemistry, 27(3), 2001, 259;
188. x x x *Wath are Phosphates*, Phosphate Forum of the Americas, American Chemistry Council, 2000;
189. Zang, V., Van Eldek, R., Inorg. Chem., 29(9), 1990, 1705;
190. x x x *Fertilizer International*, 278, 1998, 36;
191. Constantinescu, G.C., Negoiu, M., Roșca, I., Constantinescu, C.G., *Chimie Anorganică Preparativă*, Editura Unipress, București, 1995;
192. Burtică, G., *Săruri anorganice*, Editura Politehnica, Timoșoara, 2002;
193. Pode, R., Iovi, A., *Tehnologii Ecologice. Tehnologii de valorificare a deșeurilor anorganice*, Editura Politehnica, Timișoara, 2002;
194. Szep, Al., Leonte, C., Ivanciuc, M., *Tehnologia sărurilor anorganice*, Lit. Univ. „Gh. Asachi”, Iași, 1994;
195. Löbel, M., *Îndreptarul tehnicianului chimist*, Ed. Tehnică, București, 1960;
196. Erno Pungor, *A practical Guide to Instrumental Analysis*, CRC Press, New York, 1995;
197. Donald J. Pietrzyk, Clyde W. Frank, *Chimie Analitică*, Ed. Tehnică, București, 1989;
198. x x x *Phosphorus in water, Photometric Method, First Action*, AOAC Oficial Method 973.55, 1973;
199. Lupu, L., Grigorescu, F., *Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini*, Ed. Tehnică, București, 1986;
200. Babko, A.K., Pilipenko, A.T., *Photometric Analysis. Methods of determining non-metals*, Mir Publishers, Moscow, 1974;
201. David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics – 76<sup>th</sup> Edition*, CRC Press New York, 1995-1996;
202. John R. Ferraro, Krishnan, K., *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press, Inc., New York, 1990;
203. Cross, A.D., *Introduction to practical Infra-Red Spectroscopy*, Butterworths, 1962;



204. Nakanishi, K., *Infrared Absorbption Spectroscopy*, Nankondo Company Limited, Tokyo, 1962;
205. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrell, T.C.: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, Jon Wiley & Sons Inc., New York, 1995;
206. Holly Sandor, Sohar Pal, *Infravörösspektroszkopia*, Muszoki Könyvkiado, Budapesta, 1968;
207. Caroline Victoria, E., Gnanam, F.D., *Trends Biomater, Artif.Organs.*, 16(1), 2002, 12;
208. Arias, J.L., Mayor, M.B., Garcia-Sanz, F.J., Pou, J., Leon, B., Perez-Amor, M., Knowles, J.C., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 1997, 873;
209. Pliusmina, I.I., *Infrakrasnie spectrî mineralov*, Moskva, 1977;
210. Dumitru, N.Tudor, *Analiza termică a mineralelor*, Ed.Tehnică, București, 1972;
211. L. Lupa, P. Negrea, A. Iovi, **M. Ciopec**, M. Motoc, *Revista de Chimie(București)*, 58(10), 2007, (sub tipar);
212. **M. Ciopec**, A. Iovi, P. Negrea, L. Lupa, G. Mosoarca, R. Ghiga, *Chem. Bull. „Politehnica” Univ. (Timișoara)*, 51(65), (1-2), 2006, 51;
213. L. Lupa, P. Negrea, A. Iovi, **M. Ciopec**, G. Mosoarca, *Chem. Bull. „Politehnica” Univ. (Timișoara)*, Vol. 51(65), (1-2), 2006, 71;
214. **M. Ciopec**, P. Negrea, A. Iovi, *The XIII Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Szeged, 2006, 110;
215. L. Lupa, P. Negrea, A. Iovi, **M. Ciopec**, A. Negrea, C. Muntean, G. Mosoarca, *microCAD 2007, International Scientific Conference*, 22-23 March, 2007, 77;
216. L. Lupa, **M. Ciopec**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, R. Ghiga, *ZINC CROPS*, 24-26 May 2007, Istanbul, Turkey, CD;
217. L. Lupa, P. Negrea, A. Iovi, A. Negrea, **M. Ciopec**, G. Mosoarca, *ZINC CROPS*, 24-26 May 2007, Istanbul, Turkey, CD;
218. R. Ghiga, A. Iovi, C. Muntean, P. Negrea, **M. Ciopec**, G. Mosoarca, *Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences*, 6-8 June, Lozenec, Bulgaria, vol. 3, 2007, 205;
219. **M. Ciopec**, A. Iovi, A. Negrea, L. Lupa, G. Mosoarca, R. Ghiga, *3rd International Conference on Life Cycle Management*, Zurich, 27-29 August, 2007, CD;

220. L. Lupa, P. Negrea, A. Iovi, **M. Ciopec**, C. Muntean, *3rd International Conference on Life Cycle Management*, Zurich, 27-29 August, 2007, CD;
221. **M. Ciopec**, C. Băbăiță, P. Negrea, *Al V-lea Simpozion Internațional România-Serbia-Ungaria, "Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară"*, 6-7 Noiembrie, Timișoara, 2003, CD;
222. L. Teuca, **M. Ciopec**, *Al VI-lea Simpozion Internațional „Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară”*, 14 – 15 Noiembrie 2004, CD;
223. **M. Ciopec**, L. Teuca, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, *Al VI-lea Simpozion Internațional „Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară”*, 14 – 15 Noiembrie, 2004, CD;
224. L. Lupa, P. Negrea, **M. Ciopec**, M. Motoc, V. Micoară, *Simpozionul Național „Protecția Mediului în Contextul Integrării Europene”*, 5 Iunie 2007-Ziua Mondială a Mediului, CD;
225. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 31-1139;
226. **M. Ciopec**, A. Iovi, C. Muntean, A. Negrea, L. Lupa, M. Motoc, *Revista de Chimie (București)*, 58( 8), 2007, 725;
227. **M. Ciopec**, C. Băbăiță, P. Negrea, *Al V-lea Simpozion Internațional România-Serbia-Ungaria, "Tinerii și Cercetarea Multidisciplinară"*, 6-7 Noiembrie, Timișoara, 2003, CD;
228. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 80-1172;
229. **M. Ciopec**, A. Iovi, P. Negrea, M. Stoia, L. Lupa, G. Mosoarca, *Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences*, 6-8 June, Lozenec, Bulgaria, vol. 3, 2007, 188;
230. A. Negrea, L. Lupa, **M. Ciopec**, M. Motoc, *Simpozionul Național „ Protecția Mediului în Contextul Integrării Europene”*, 5 Iunie 2007-Ziua Mondială a Mediului, CD;
231. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 70-0006
232. A. Negrea, V. Pode, C. Muntean, L. Lupa, **M. Ciopec**, *Revista de Chimie (București)*, 58(10), 2007, 999

**Titluri recent publicate în colecția „TEZE DE DOCTORAT”  
seria 4: Inginerie Chimică**

---

1. **Svetlana Cacig** – *Posibilitatea utilizării extractelor vegetale ca ingrediente naturali pentru medicamente, cosmetice și alimente, ISBN 978-973-625-428-4, (2007);*
2. **Narcis Mihai Duțeanu** – *Studii asupra performanțelor pilelor de combustie metanol/aer (oxigen) și borohidruură/aer (oxigen) echipate cu electrolit polimer solid, ISBN 978-973-625-437-6, (2007);*
3. **Adina-Elena Căta** – *Contribuții la studiul proceselor de absorbție-desorbție însoțite de reacție chimică, ISBN 978-973-625-403-1, (2007);*
4. **Gheorghe Radu Emil Mărieș** – *Contribuții la studiul unor caracteristici fizice ale polimerilor, utilizabili în articole sportive de performanță, prin metode termice, ISBN 978-973-625-453-6, (2007);*
5. **Mihaela Bragea** – *Contribuții la modelarea și simularea fenomenului de disponibilitate la migrația în mediu a elementelor radioactive din deșeurile industriei uranifere, ISBN 978-973-625-462-8, (2007);*
6. **Gerlinde Grandtner** – *Contribuții la studiul sintezei și caracterizării unor oligomeri și polimeri pe bază de inulină, ISBN 978-973-625-500-7, (2007);*
7. **Lavinia Afrodita Lupa** – *Studii privind recuperarea și valorificarea zincului din deșeuri provenite din procesul de zincare termică, ISBN 978-973-625-548-9, (2007).*



EDITURA POLITEHNICA